

Fe 和 Co 对 Ni_2MnGa 合金(110)马氏体孪晶界面 电子结构的影响*

万见峰^{1)†} 费燕琼²⁾ 王健农¹⁾

1) 上海交通大学材料科学与工程学院, 上海 200030)

2) 上海交通大学机器人研究所, 上海 200030)

(2005 年 7 月 27 日收到, 2005 年 9 月 29 日收到修改稿)

利用密度泛函理论研究了 Fe、Co 两种合金元素对 Ni_2MnGa 合金(110)马氏体孪晶界面电子结构的影响. 分别从界面能、偏聚能、磁矩、键序和电子态密度等角度对合金元素在界面处的掺杂效应进行了分析和比较. 计算结果表明, 在对界面的钉扎作用上, Co 的界面掺杂效应较 Fe 的掺杂效应强. 对于界面磁性的影响, Fe 掺杂对界面磁结构的作用比 Co 掺杂显著.

关键词: 密度泛函理论, 孪晶界面, 掺杂效应, 马氏体

PACC: 7115M, 7300, 6170T, 7520E

1. 引 言

Heusler 合金 Ni_2MnGa 作为一种新型的磁性形状记忆材料, 除具有热弹性马氏体相变诱发形状记忆效应外, 还具有磁场诱发应变的形状记忆效应, 而且其磁控形状记忆效应的响应频率接近压电陶瓷, 输出应变和应力接近温控形状记忆合金, 极具工程应用前景^[1]. Murray 等^[2]利用磁场诱导马氏体孪晶界面的移动, 在室温就获得 6% 的应变输出. Sozinov 等^[3]通过合金成分设计得到具有 7M 马氏体结构的孪晶, 在小于 1T 的磁场中获得的输出应变高达 9.5%. Chopra 等^[4]则直接观察到磁场下孪晶边界的移动. 磁场诱导马氏体孪晶界面的移动是大应变和大应力输出的根本原因, 而磁场下界面两侧马氏体的 Zeeman 能差异为界面移动提供了足够的能量. 一些实验结果表明, 应力和磁场均可以导致马氏体变体的再取向, 这种变体的取向变化主要是通过孪晶界面的运动来实现的, 所以孪晶界面在 Ni_2MnGa 合金中具有重要的作用.

合金元素对 Ni_2MnGa 合金的结构相变、记忆效

应和磁性均会产生影响. Cherechukin 等^[5]研究了 Fe 元素对磁场下合金热弹马氏体相变和磁相变的影响, 发现相变应变最大为 4%. Koho 等^[6]研究了不同 Fe 含量对 Ni-Mn-Ga 合金相变产物的晶体结构、相变特征温度和磁记忆特性等的作用规律, 并在 $\text{Ni}_{49.9}\text{Mn}_{28.3}\text{Ga}_{20.1}\text{Fe}_{1.2}$ 合金中获得了 5.5% 的相变应变. 对 $\text{Ni}_{2.16}\text{Fe}_{0.04}\text{Mn}_{0.80}\text{Ga}$ 合金进行磁场下的热循环发现, 相变应变在热循环中逐步增加了^[7]. Liang 等^[8]研究了热循环对 Ni-Mn-Ga 合金的相变应变的影响. Khovailo 等^[9]利用 DSC 和磁性测量研究了 Fe 和 Co 掺杂对 Ni_2MnGa 合金相变温度的影响, 认为掺杂后合金的电子浓度变化是影响相变温度的主要原因. Enkovaara 等^[10]研究了富 Mn 的 Ni_2MnGa 合金中 Mn 元素的钉扎效应. 但这些研究都没有涉及合金元素对孪晶界面的影响.

目前一些研究主要集中在对 Ni_2MnGa 合金的母相及各种马氏体变体的电子结构进行理论计算, 很少涉及马氏体界面. 我们利用密度泛函理论(DFT)对 Ni_2MnGa 合金(110)和(011)界面的电子结构进行了分析, 得到了有价值的结论^[11]. 本文主要考虑合金元素 Fe 和 Co 对(110)孪晶界面的掺杂效应.

* 国家自然科学基金(批准号 50301011)资助的课题.

† E-mail: jfwan@sjtu.edu.cn

2. 孪晶界面结构模型及计算方法

基于密度泛函理论,利用第一原理赝势平面波方法,交换关联能函数采用广义梯度近似 GGA,赝势取倒易空间表征中的 PBE 超软赝势(ultrasoft-potential)^[12].平面波的能量截断值为 200eV, k 点空间为 0.05\AA^{-1} , k 点网格数取 $2 \times 2 \times 2$,快速 Fourier 网格数取为 $30 \times 30 \times 30$,计算全部在倒易空间中进行,能量自恰计算精度为 $2 \times 10^{-6}\text{eV}$,几何优化计算中的能量计算精度为 $2 \times 10^{-5}\text{eV}$,力常数精度为 0.05eV/atom .马氏体的点阵常数为 $a = b = 5.90\text{\AA}$, $c = 5.54\text{\AA}$ ^[13].孪晶界面的构造方法可参考文献[14],(110)孪晶界面结构如图 1 所示,纯净界面超胞包含 9 层共 82 个原子.掺杂原子 Fe 或 Co 被置于界面的中心位置,分别计算掺杂界面和纯净界面的电子结构,并进行对比以考虑掺杂原子对界面的影响,包括界面能、原子平均磁矩、界面电子态等.

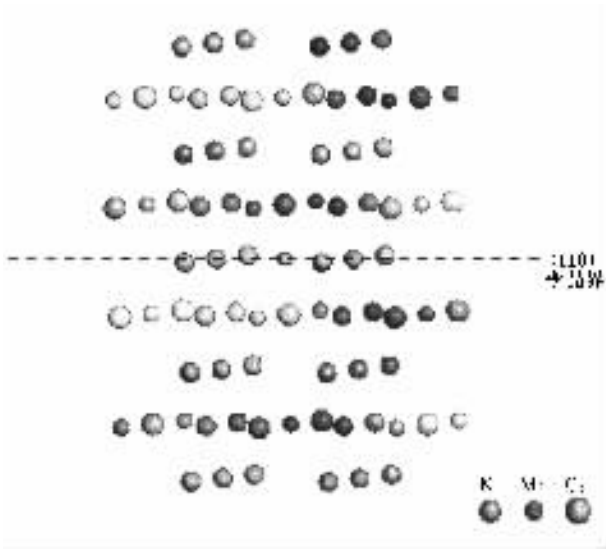


图 1 (110)马氏体孪晶界面结构示意图

3. 结果及讨论

3.1. 界面能和偏聚能

掺杂界面能和合金元素的偏聚能可根据以下公式进行计算^[14]:

$$E_{\text{TB}}^i = \frac{1}{S} [E(N+i, \text{TB}) - E(N+i)], \quad (1)$$

$$\Delta E_{\text{TB}}^i = \frac{1}{S} [E(N+i, \text{TB}) + E(N)]$$

$$- [E(N+i) + E(N, \text{TB})], \quad (2)$$

其中 $E(N+i, \text{TB})$ 和 $E(N+i)$ 是有合金元素钉扎的界面和体材料的总能, S 是界面面积.根据上述公式我们计算了 Fe 和 Co 两种元素偏聚(110)马氏体孪晶的界面能和偏聚能,计算结果如表 1 所示.可以看出,几何结构优化后界面能和偏聚能均降低了,表明原子弛豫使结构的稳定性增加了,这是一个能量降低的过程.对于界面,掺杂后界面的能量增加了,其变化与合金元素密切相关;同 Fe 元素相比,Co 对界面的钉扎效应更大.计算结果表明,Co 在(110)晶界的偏聚能比 Fe 的偏聚能大,即 Co 易偏聚,这对于进行合金设计具有一定的指导作用.对 Ni_2MnGa 合金,磁场推动马氏体孪晶界面的移动可以获得大的应变输出,所以从能量的角度考虑,在相同的磁场下,Fe 掺杂的界面更容易被移动,这有利于提高磁控器件的响应速度.

表 1 (110)马氏体孪晶界面能和合金元素的偏聚能

(110)晶界	(110)晶界面能(J/m^2)		偏聚能/eV	
	优化前	优化后	优化前	优化后
Fe 掺杂	8.56	5.82	-12.5	-2.4
Co 掺杂	10.3	6.74	-15.1	-3.8

3.2. 磁矩

磁场下驱动孪晶界面移动的能量来源于界面两侧 Zeeman 能差异,因此界面处各原子的磁矩在定量计算这种能量差异时具有重要的作用.李等^[15]研究了 Ni_2MnGa 合金中变体的磁畴,但界面处的磁畴并不清楚.由于计算中无法得到各原子磁矩的矢量图,所以不能直观地得到界面处磁畴的分布,只能得到平均原子磁矩的大小.实验和计算结果均表明,在 Ni_2MnGa 合金中,磁性主要来自于 Mn 原子,而 Ga 对合金磁性的贡献最小^[16],在界面处 Ga 的作用也是如此.我们计算了(110)马氏体孪晶界面处各原子的平均磁矩,如表 2 所示.我们可以看出,无论是否进行几何结构优化,界面的磁性依旧主要来自于 Mn 原子,其次是 Ni 和 Ga.重要的是掺杂后 Mn 原子的磁矩均增加了,相比而言,Fe 掺杂对原子磁性的影响更大,而 Ni 和 Ga 的原子磁矩由于 Fe 或 Co 的掺杂降低了,但降低的幅度小于 Mn 原子磁矩的增幅.

3.3. 键序

键序是表示原子间结合强度的一种有效量度.

表 2 (110)马氏体孪晶界面处各原子的平均磁矩

(110) 晶界	掺杂前的平均原子磁矩(μ_B)		Fe 掺杂后的平均原子磁矩(μ_B)		Co 掺杂后的平均原子磁矩(μ_B)	
	优化前	优化后	优化前	优化后	优化前	优化后
Ni	0.43	0.57	0.46	0.395	0.44	0.381
Mn	3.229	3.08	3.230	3.461	3.224	3.306
Ga	0.01	0.0225	0.065	-0.0325	-0.004	-0.008
Fe			4.11	2.66		
Co					3.53	2.11

根据密立根占据数分析,键序定义为

$$BO(l-m) = \sum_n \sum_{\alpha\beta} N_n c_{nl} c_{n\beta m} \int \psi_{\alpha l}^*(r) \psi_{\beta m}(r) dr, \quad (3)$$

其中 c_{nl} 和 $c_{n\beta m}$ 表示原子轨道线形组合重叠的系数, $\int \psi_{\alpha l}^*(r) \psi_{\beta m}(r) dr$ 表示 α 和 β 原子轨道间的重叠积分^[17]. 为了进一步说明(110)界面处原子间的结合强度,我们选择掺杂原子与界面处最近邻异类原子间的键序作为代表来进行分析,计算结果如表3所示.从表中可以看出,掺杂原子与Ni原子间的键序最大,这主要是由于Ni离掺杂原子最近, BO_{Fe-Ni} 和 BO_{Co-Ni} 的均为正值,表明这两种原子间主要形成共价键,而其他的键序为负值,以反键轨道为主,即以金属键相结合.而且,几何结构优化后, $BO_{Co-Ni} > BO_{Fe-Ni}$, $|BO_{Co-Mn}| > |BO_{Fe-Mn}|$, $|BO_{Co-Ga}| > |BO_{Fe-Ga}|$ 表明在(110)晶界中,Co同周围原子的结合强度比Fe要强,由此也可以间接说明Co的掺杂效应比Fe要明显.

表 3 (110)马氏体孪晶界面处原子间的键序

键序(bond order)	未优化	优化后
BO_{Fe-Ni}	0.04	0.19
BO_{Fe-Mn}	0.01	-0.03
BO_{Fe-Ga}	-0.19	-0.06
BO_{Co-Ni}	0.03	0.25
BO_{Co-Mn}	0.01	-0.06
BO_{Co-Ga}	0.07	-0.08

3.4. 总态密度和自旋态密度

图2(a)是几何结构优化后纯净界面和两种掺杂界面的总态密度(total density of state, TDOS).从图中可以看出,在费米能级(E_F)处,纯净界面的TDOS依次大于Fe掺杂、Co掺杂的界面.而 E_F 处的TDOS大小与结构的稳定性密切相关,TDOS越大的结构越易失稳,这和界面能量的计算结果一致,Co掺杂的界面结构相对而言是最稳定的,要推动此类界面所需要的能量也最大.图2(b)是这3种界面结构经几何优化后的自旋态密度(spin density of state, SDOS).SDOS与体系的磁性特征密切相关,特别是

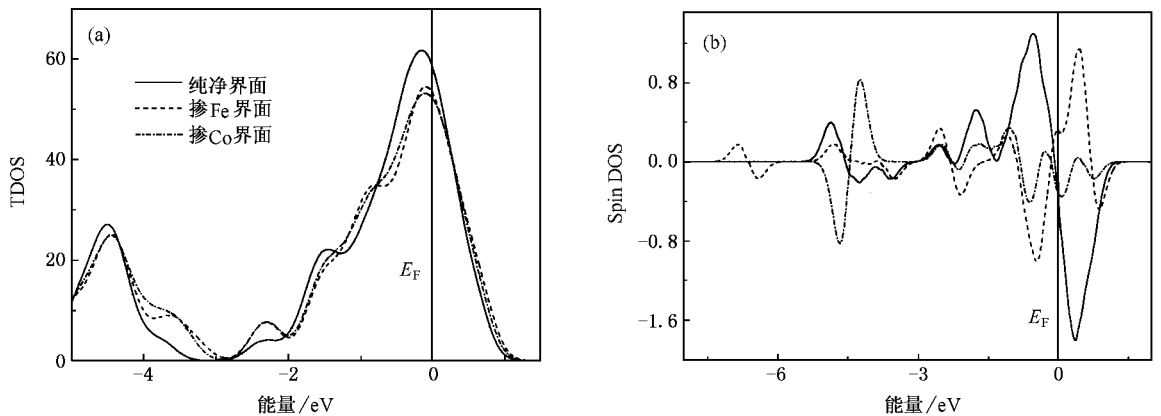


图 2 纯净界面和两种掺杂界面的总态密度(a),自旋态密度(b)

在 E_F 处的 SDOS 大小. Co 掺杂后, 界面在 E_F 处的 SDOS 有所增加, 但依旧为负值, 而 Fe 掺杂却使界面的 SDOS 由负值变为正值, 这表明 Fe 掺杂对界面磁结构的影响总体上大于 Co.

3.5. 分态密度

以上的计算结果表明, 掺杂原子对(110)马氏体

孪晶界面区中 Mn 原子的影响最大. 图 3 给出了几何优化后纯净界面和掺杂界面中 Mn 原子 3d, 4s 和 4p 轨道的电子态密度. 对于过渡金属, 原子的磁矩主要来自于 3d 轨道中未成对的电子. 从图 3 可以看出, Fe 掺杂对界面区 Mn 原子价电子轨道的影响最大, 特别是 3d 轨道的局域态密度相对纯净界面的有明显的改变, 这同前面的磁矩计算结果一致.

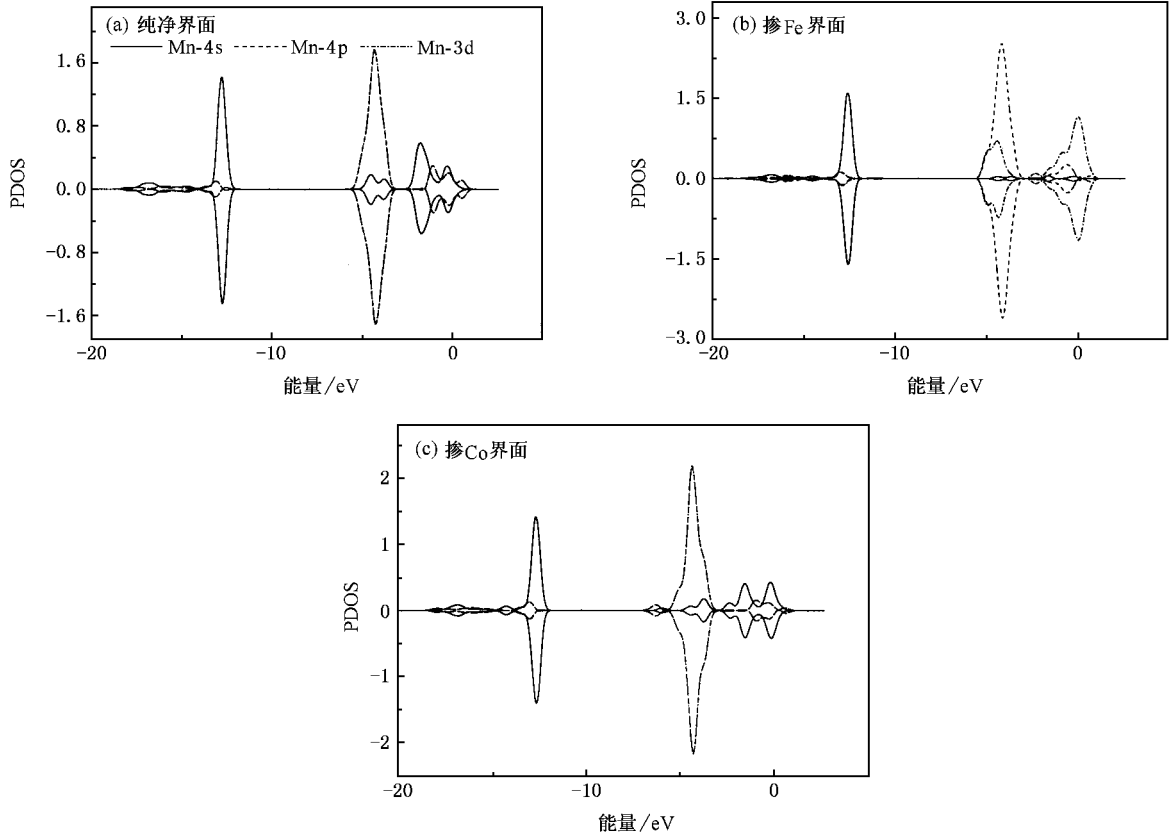


图 3 纯净界面和掺杂界面中 Mn 原子 3d, 4s 和 4p 轨道的电子态密度

4. 结 论

利用密度泛函理论我们计算了 Ni_2MnGa 合金中 Fe 和 Co 两种合金元素对(110)马氏体孪晶界面的

掺杂效应. 计算结果表明, 对于界面能和界面钉扎效应, Co 的掺杂效应比 Fe 掺杂强, 主要归因于原子间的结合强度以及界面能的增加; 对于界面磁性, Fe 掺杂对此界面磁结构的影响比 Co 掺杂明显, 这主要是由于界面区 Mn 原子的磁矩变化比较大.

- [1] Ullakko K, Huang J K, Kantner C *et al* 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 1966
- [2] Murray S J, Marioni M, Allen S M *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 886
- [3] Sozinov A, Likhachev A A, Lanska N *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 1746

- [4] Chopra D, Ji C H, Kokorin V V 2000 *Phys. Rev. B* **61** R14913
- [5] Cherechukin A A, Dikshtein I E, Ermakova D I *et al* 2001 *Phys. Lett. A* **291** 175
- [6] Koho K, Soderberg O, Lanska N *et al* 2004 *Mater. Sci. Eng. A* **378** 384
- [7] Cherechukina A A, Khovailo V V, Kopusov R V *et al* 2003 *J.*

- Mag. Magn. Mater.* **258** – **259** 523
- [8] Liang T , Jiang C B , Xu H B 2005 *Acta Phys Sin.* **54** 1722 (in Chinese) [梁 婷、蒋成保、徐惠彬 2005 物理学报 **54** 1722]
- [9] Khovailo V V , Abe T , Koledov V V *et al* 2003 *Mater. Trans.* **44** 2509
- [10] Enkovaara J , Heczko O , Ayuela A *et al* 2003 *Phys. Rev. B* **67** 212405
- [11] Wan J F , Fei Y Q , Wang J N *Phys Mater , Sci.* (in review)
- [12] Payne M C , Teter M P , Alan D C *et al* 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
- Segall M D , Lindan P L D , Probert M J *et al* 2002 *J. Phys. : Condens. Matter.* **14** 2717
- [13] Martynov V V , Kokorin V V 1992 *J. Phys. III France* **2** 739
- [14] Yang R , Zhao D L , Wang Y M *et al* 2001 *Acta Mater.* **49** 1079
- [15] Li Y X , Meng F B , Liu H Y *et al* 2003 *Acta Phys Sin.* **52** 672 (in Chinese) [李养贤、孟凡斌、刘何燕等 2003 物理学报 **52** 672]
- [16] Ayuela A , Enkovaara J , Nieminen R M 2002 *J. Phys. : Condens. Matter.* **14** 5325
- [17] Wang C Y , An F , Gu B L *et al* 1988 *Phys. Rev. B* **38** 3905

Effect of Fe and Co on the electronic structure of (110) martensite twin boundary in Ni₂MnGa alloy^{*}

Wan Jian-Feng^{1)†} Fei Yan-Qiong²⁾ Wang Jian-Nong¹⁾

1 *✉ School of Materials Science and Engineering , Shanghai Jiaotong University , Shanghai 200030 ,China)*

2 *✉ Research Institute of Robotics , Shanghai Jiaotong University , Shanghai 200030 ,China)*

(Received 27 July 2005 ; revised manuscript received 29 September 2005)

Abstract

Effect of iron and cobalt on the electronic structure of (110) martensite twin boundary in Ni₂MnGa alloy have been investigated by using density functional theory (DFT) , including twin boundary energy , segregation energy , magnetic moment , bond order and electronic density of states . The calculation results demonstrated that cobalt has a stronger doping effect on the twin interface than iron , and has less influence on the magnetic property of the twin boundary than the latter .

Keywords : density functional theory , twin interface , doping effect , martensite

PACC : 7115M , 7300 , 6170T , 7520E

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No.50301011) .

[†] E-mail : jfwan@sjtu.edu.cn