

Heusler 合金 Pd₂CrAl 四方变形、磁性及弹性常数的第一性原理计算

赵 昆¹⁾²⁾ 张 坤¹⁾²⁾ 王家佳¹⁾²⁾ 于 金^{1)2)†} 吴三械³⁾

1)(东南大学材料科学与工程学院,南京 211189)

2)(东南大学江苏省先进金属材料高技术研究重点实验室,南京 211189)

3)(南京大学化学化工学院,南京 210093)

(2010年12月30日收到;2011年8月2日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的投影缀加波方法研究了 Heusler 合金 Pd₂CrAl 的四方变形、磁性和弹性常数. 四方变形中, Pd₂CrAl 在 $c/a \approx 1.20$ 处出现总能的局域最小值, 对应一个稳定的马氏体. Pd₂CrAl 的 L₂₁ 结构和四方结构的单胞总磁矩分别为 $3.825\mu_B$ 和 $3.512\mu_B$. 在这两种结构中 Cr 原子均是 Pd₂CrAl 总磁矩的主要贡献者, Pd 和 Cr 原子间存在很强的杂化作用, Cr 的 3d 电子的 t_{2g} 和 e_g 两个亚能带是 Pd₂CrAl 磁性的主要来源. 弹性常数的计算结果显示, Pd₂CrAl 的 L₂₁ 结构和四方结构的弹性常数均满足相应结构的稳定性判据.

关键词: Heusler 合金, 四方变形, 磁性, 弹性常数

PACS: 71.20.-b, 71.20.Lp, 31.15.E-

1. 引言

Heusler 等^[1]于 1903 年研究合金 Cu₂MnAl 时发现, 尽管 Cu, Mn 及 Al 都不是铁磁元素, 但 Cu₂MnAl 表现出铁磁性. 于是这类具有 2:1:1 的化学计量比^[2]、面心立方 (fcc) 结构、三元金属间化合物 X₂YZ^[3] 被统称为 Heusler 合金, 其中 X 和 Y 为过渡族元素, Z 为主族元素.

Heusler 合金因其独特的磁性、半金属性、磁性形状记忆效应^[4] 而成为备受关注的一类功能材料. Heusler 合金的磁性可用于控制设备^[5], 如传感器和制动器. 铁磁性的 Heusler 合金 Ni₂MnGa 存在马氏体相^[6], 具有磁性形状记忆特性, 它比普通的形状记忆合金具有更快的响应, 又比一般的磁致伸缩材料有更大的应力响应, 因而其应用前景广阔.

虽然 Cu, Co 和 Ni 基 Heusler 合金的研究已有大量报道, 但是 Pd 基 Heusler 合金的研究则较少, 且多集中在超导方面^[7-9], 因为 Pd 基 Heusler 合金比其他种类的 Heusler 合金存在较高的超导临界温度. 因此, 研究 Pd 基 Heusler 合金的磁性和弹性常

数, 探究其是否存在类似 Ni₂MnGa 的四方变形, 都具有普遍的意义. 本文利用基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理计算 Pd 基 Heusler 合金 Pd₂CrAl 的四方变形、磁性和弹性常数.

2. 模型与计算方法

常温下, Pd₂CrAl 为 fcc 的 L₂₁ 结构 ($Fm\bar{3}m$), 它由四个相互贯通的 fcc 次晶格组成, 其中两个由 Pd 原子等价地占据, Cr 和 Al 所在的次晶格则组成一个简单立方体. Pd 原子的位置为 (0.25, 0.25, 0.25) 和 (0.75, 0.75, 0.75), Cr 和 Al 原子则分别占据 (0, 0, 0) 和 (0.5, 0.5, 0.5) 位置, 如图 1 (a) 所示. 为了研究四方变形的结构, 本文还考虑了 Pd₂CrAl 的四方结构, 如图 1 (b) 所示.

本文的计算利用基于 DFT 的 Abinit 软件^[10], 采用经相对论校正的投影缀加波^[11] (PAW) 方法, 四方变形、磁性和弹性常数的计算均采用自旋极化方式. PAW 方法精度高于普通的赝势方法, 且计算时间少于全电子方法. 电子交换关联势选择广义梯度近似, 截断能选取 600 eV, K 点网格为 $18 \times 18 \times 18$, 收敛精度为 1.0×10^{-8} eV.

† 通讯联系人. E-mail: yujin@seu.edu.cn

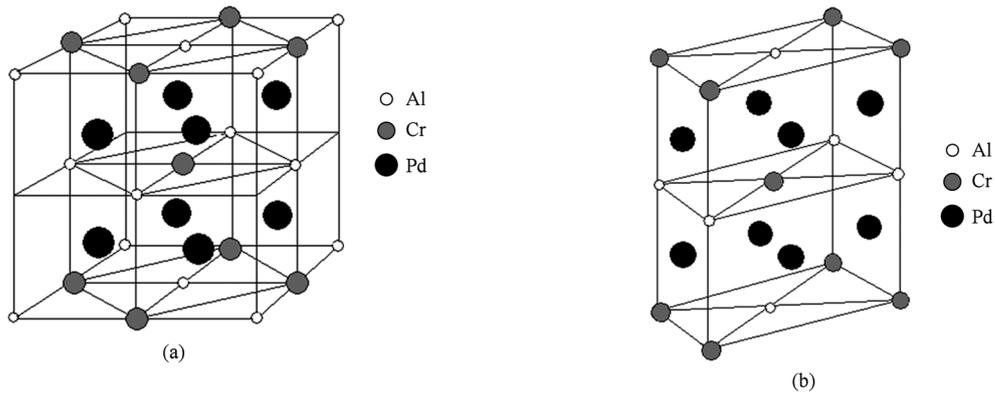


图1 Pd₂CrAl 的结构 (a) L₂₁ 结构, (b) 四方结构

3. 结果及讨论

3.1. 晶格常数和体积模量

Pd₂CrAl 晶胞的体积优化采用自旋极化方式, 以确定基态能量, 进而获得基态的体积(晶格常数)和体积模量 B . 体积模量 B 定义为

$$B = -\frac{\partial P}{\partial V} = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}, \quad (1)$$

式中 E 为基态的总能, P 和 V 为压强和体积. 体积优化是计算 Pd₂CrAl 不同体积时的总能. 根据下列 Birch-Murnaghan 状态方程^[12] 可确定体积与总能之间的关系:

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0 B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\}, \quad (2)$$

式中 E_0 为基态总能, V_0 为基态体积, B_0 和 B'_0 分别为体积模量和零压时体积模量对压强的导数. 根据(2)式, 得到 Pd₂CrAl 的 L₂₁ 结构的体积模量为 130.630 GPa, 晶格常数 $a = b = c = 0.6127$ nm, 与实验值^[13] 误差仅为 0.08%. 同时, 计算得到 Pd₂CrAl 的四方结构的晶格常数 $a = b = 0.4083$ nm, $c = 0.6987$ nm.

3.2. 四方变形

L₂₁ 结构的 Heusler 合金相变有四方变形或正交变形两种方式. EBP 方法^[14,15] 是国内外研究 L₂₁ 结构的 Heusler 合金四方变形的成熟做法. 本文对

优化后的 Pd₂CrAl 的 L₂₁ 结构施加四方变形, 变形过程中保持体积不变.

四方变形的总能差(相对 L₂₁ 结构)随 c/a 变化的关系如图 2 所示. 在 $c/a = 1$ 和 $c/a \approx 1.20$ 处均出现了总能的局部极小值, 前者较浅, 而后者较深, 并且 $c/a \approx 1.20$ 处结构的总能比 L₂₁ 相低 11 meV 左右, 预示了此处存在一个稳定的马氏体相; 而当 $c/a < 1$ 时并未发现有总能极小值出现. Pd₂CrAl 四方变形的能量变化特征类似铁磁形状记忆特性的 Heusler 合金 Ni₂MnGa^[16]. Ni₂MnGa 的四方变形在 $c/a = 1.26$ 处出现非调制(NM)四方结构的马氏体相^[17], 这种结构转变被认为可以在磁场作用下提供多达 20% 的应变.

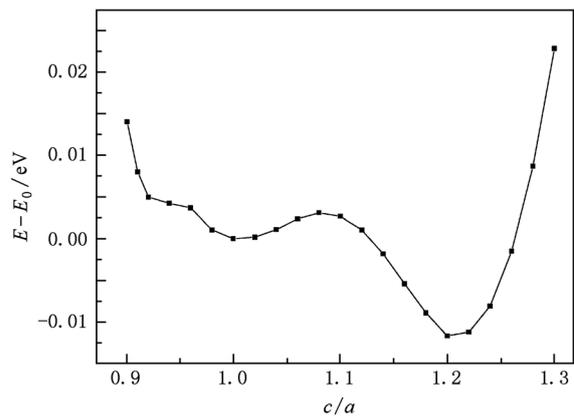


图2 Pd₂CrAl 体积不变时的总能差(相对于 L₂₁ 结构)与 c/a 的关系

Pd₂CrAl 四方变形过程中总磁矩随着 c/a 的变化如图 3 所示. Pd₂CrAl 在 $c/a = 1$ 处的总磁矩并未像 Ni₂MnGa 一样出现局域最小值, 而是局域极大

值;总磁矩在 $c/a \approx 1.18$ 附近出现一个局域最大值,对应着 Pd_2CrAl 在 $c/a > 1$ 处存在的一个稳定的马氏体相,之所以不是在 $c/a \approx 1.20$ 处,可能与四方变形保持体积不变有关. 比较 Pd 和 Cr 原子局域磁矩随 c/a 的变化发现: Pd 和 Cr 原子的局域磁矩变化

和总磁矩的变化相似,即 Pd_2CrAl 的总磁矩随 c/a 的变化主要来自 Pd 和 Cr 原子的共同作用. Cr 原子的局域磁矩在 $c/a > 1$ 处存在一个局域极大值,而 Pd 原子的局域磁矩和总磁矩在 $c/a > 1$ 处均存在一个最大值.

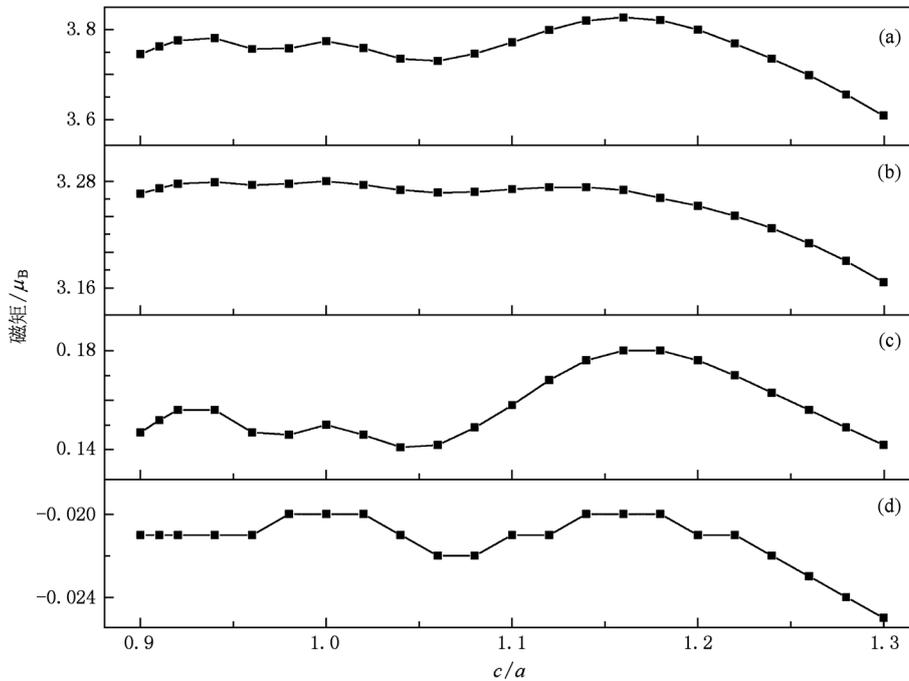


图3 Pd_2CrAl 的磁矩随 c/a 的变化 (a) Pd_2CrAl 的总磁矩, (b) Cr 原子的局域磁矩, (c) Pd 原子的局域磁矩, (d) Al 原子的局域磁矩

3.3. 磁性

Pd_2CrAl 的 $L2_1$ 结构和 NM 四方结构的磁矩计算结果列于表 1.

表 1 Pd_2CrAl 的总磁矩和各原子的局域磁矩 (单位为 μ_B)

	Pd	Cr	Al	总磁矩
$L2_1$ 结构	0.142	3.326	-0.020	3.825
NM 结构	0.187	3.148	-0.011	3.512

从表 1 可知,无论是 $L2_1$ 结构还是 NM 四方结构, Pd_2CrAl 均呈铁磁有序. $L2_1$ 结构中,单胞总磁矩为 $3.825\mu_B$, Pd, Cr 和 Al 的原子局域磁矩分别为 $0.142\mu_B$, $3.326\mu_B$ 和 $-0.020\mu_B$; NM 四方结构中,单胞总磁矩为 $3.512\mu_B$, Pd, Cr 和 Al 的原子局域磁矩分别为 $0.187\mu_B$, $3.148\mu_B$ 和 $-0.011\mu_B$. 在两种结构中, Cr 原子均是 Pd_2CrAl 的总磁矩的主要贡献者, Pd 原子的磁矩都较小,而 Al 原子对总磁矩的贡献可以忽略.

3.4. 态密度

Pd_2CrAl 的 $L2_1$ 结构和 NM 四方结构的态密度如图 4 所示. 图 4(a), (c), (e) 分别为 $L2_1$ 结构的总态密度、Pd 和 Cr 原子的分波态密度及 Cr 原子的 3d 电子的分波态密度;图 4(b), (d), (f) 则是 NM 四方结构总态密度、Pd 和 Cr 原子的分波态密度及 Cr 原子的 3d 电子的分波态密度. 从图 4 可以看出, NM 四方结构的总态密度、Pd 和 Cr 原子的分波态密度、Cr 的 3d 电子的分波态密度的峰值均小于 $L2_1$ 结构相应态密度的峰值.

Pd_2CrAl 表现出较强的自旋极化,总态密度的自旋向上和自旋向下部分在费米面附近的差别尤为明显,如图 4(a), (b) 所示. 自旋向上态中,费米面以下 1 eV 附近出现峰值;自旋向下态中,态密度峰值出现在费米面以上 2 eV 附近. Pd 和 Cr 原子的态密度位于费米面附近的峰值有部分的重叠,表明 Pd 和 Cr 原子间存在较强的杂化作用,如图 4(c), (d)

所示. $L2_1$ 结构和 NM 四方结构中, Cr 原子的态密度是 Pd_2CrAl 总态密度差异的主要来源, 而 Pd 原子的自旋向上和自旋向下态密度的对称性较高, 对总磁矩的贡献有限. 因此, Cr 原子是 Pd_2CrAl 磁性的主要来源.

图 4(e), (f) 显示, Cr 原子态密度主要分裂为

3d 电子的 e_g 态和 t_{2g} 态, 两者的自旋向上和自旋向下态密度的主峰值分别位于费米能级两侧, 且 t_{2g} 态的峰值均强于 e_g 态. 由此得出, 因与 Pd 原子发生杂化作用, Cr 原子的 3d 电子分裂为 t_{2g} 和 e_g 两个亚能带, 而 t_{2g} 和 e_g 态在费米面附近分布的差异正是 Pd_2CrAl 磁性的主要来源.

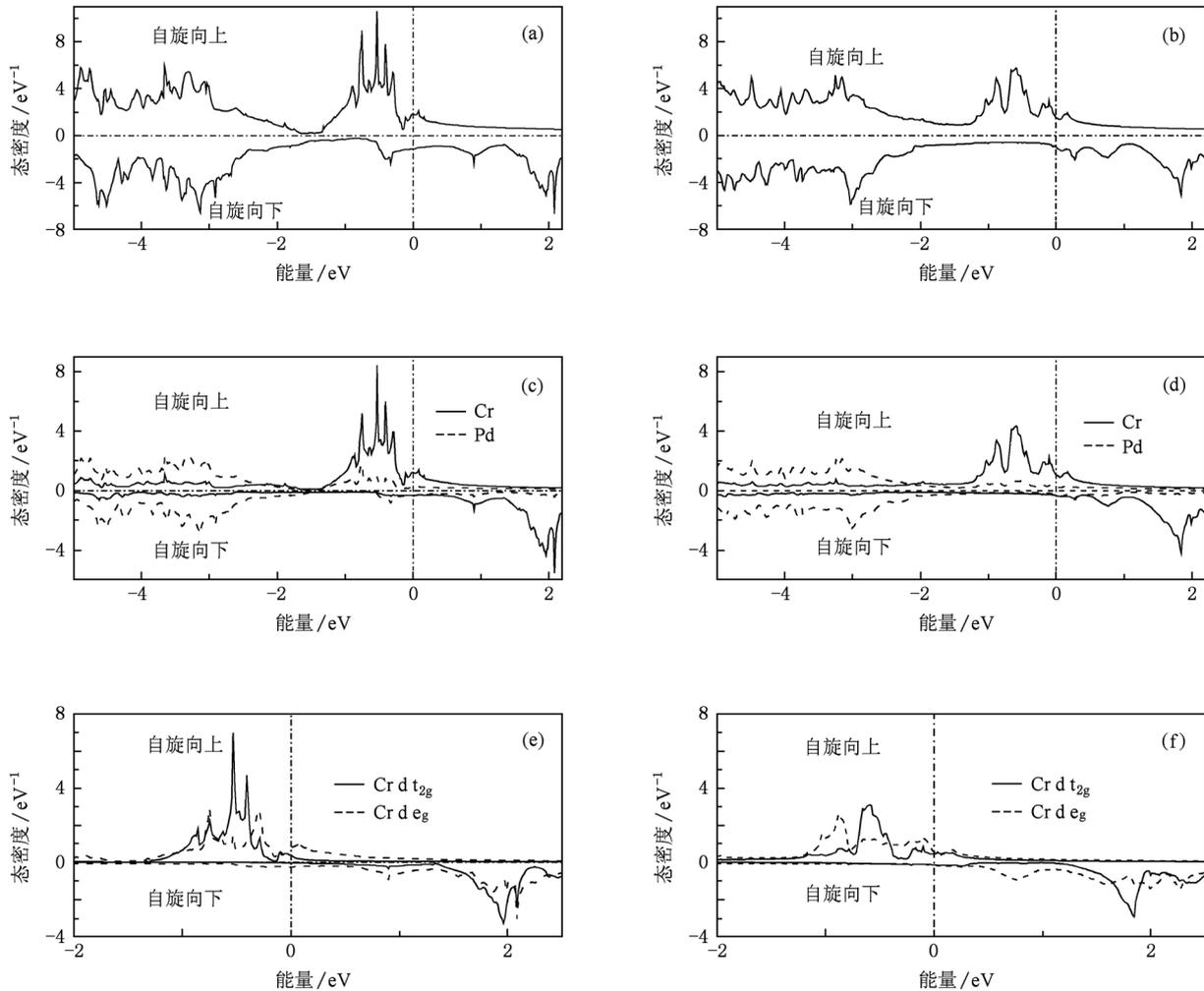


图 4 Pd_2CrAl 的态密度 (a) $L2_1$ 结构的总态密度, (b) 四方结构的总态密度, (c) $L2_1$ 结构的 Pd 和 Cr 原子的分波态密度, (d) 四方结构的 Pd 和 Cr 原子的分波态密度, (e) $L2_1$ 结构的 Cr 原子 3d 电子的分波态密度, (f) 四方结构的 Cr 原子 3d 电子的分波态密度

3.5. 弹性常数

本文采用能量法^[18]计算了 Pd_2CrAl 的 $L2_1$ 结构和 NM 四方结构的弹性常数. Pd_2CrAl 的 $L2_1$ 结构属于立方相, 存在三个独立的弹性常数 C_{11} , C_{12} 和 C_{44} , 计算采用的是文献[19]中介绍的变形矩阵. $L2_1$ 结构的弹性常数分别为 $C_{11} = 144.76$ GPa, $C_{12} = 122.66$ GPa, $C_{44} = 108.27$ GPa, 符合立方晶体的稳定性判据^[20], 即 $C_{11} > |C_{12}|$, $C_{11} + 2C_{12} > 0$, $C_{44} > 0$.

Pd_2CrAl 的 NM 四方结构包含六个独立的弹性常数, 分别为 C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} 和 C_{66} . 根据文献[5]中 Ni_2MnGa 的 NM 四方结构的弹性常数的计算方法, 本文得到 Pd_2CrAl 的 NM 四方结构的弹性常数, $C_{11} = 228.622$ GPa, $C_{12} = 85.852$ GPa, $C_{13} = 174.980$ GPa, $C_{33} = 238.226$ GPa, $C_{44} = 107.985$ GPa, $C_{66} = 55.455$ GPa. Pd_2CrAl 的 NM 四方结构的弹性常数满足四方结构的稳定性判据^[21], 即 $C_{11} > |C_{12}|$, $(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{66} > 0$.

4. 结 论

利用基于 DFT 的第一性原理 Abinit 软件研究了 Heusler 合金 Pd₂CrAl 的四方变形、磁性和弹性常数。由四方变形的计算发现, Pd₂CrAl 的变形能量曲线与 Ni₂MnGa 能量曲线的特征相似, 在 $c/a \approx 1.20$ 处存在

一个稳定的马氏体相, 且变形中总磁矩的变化主要来源于 Pd 原子的贡献。L2₁ 结构和四方结构的 Pd₂CrAl 都表现出较强的磁性, Cr 原子 3d 电子的 t_{2g} 和 e_g 两个亚能带是 Pd₂CrAl 磁性的主要来源。Pd₂CrAl 的 L2₁ 结构和四方结构的弹性常数均满足各自结构的稳定性判据。

- [1] Heusler F, Starck W, Haupt E 1903 *Verb. Dtsch. Phys. Ges.* **5** 219
- [2] Fecher G H, Felser C 2007 *J. Phys. D* **40** 1582
- [3] Zhang W, Qian Z N, Sui Y, Liu Y Q, Su W H, Zhang M, Liu Z H, Liu G D, Wu G H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4879 (in Chinese) [张 炜、千正男、隋 郁、刘玉强、苏文辉、张铭、柳祝红、刘国栋、吴光恒 2005 物理学报 **54** 4879]
- [4] Luo L J, Zhong C G, Jiang X F, Fang J H, Jiang Q 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 521 (in Chinese) [罗礼进、仲崇贵、江学范、方靖淮、蒋 青 2010 物理学报 **59** 521]
- [5] Ozdemir K S, Uludog A M, Karama I, Cagin T 2008 *Phys. Stat. Sol. A* **205** 1026
- [6] Martynov V V 1995 *J. Phys. Coll.* **5** 91
- [7] Wernick J H, Hull G W, Bernardini J E, Waszczak J V 1983 *Mater. Lett.* **2** 90
- [8] Kierstead H A, Dunlap B D, Malik S K, Umarji A M, Shenoy G 1985 *Phys. Rev. B* **32** 135
- [9] Shelton R N, Hausermann-Berg L S, Johnson M J, Klavins P, Yang H D 1986 *Phys. Rev. B* **34** 199
- [10] Gonze X, Beuken J M, Caracas R 2002 *Comput. Mater. Sci.* **25** 478
- [11] Torrent M, Jollet F, Bottin F 2008 *Comput. Mater. Sci.* **42** 337
- [12] Gillessen M 2009 *Ph. D. Dissertation* (Aachen: Aachen University)
- [13] Francis B 1947 *Phys. Rev.* **71** 809
- [14] Bain E C 1924 *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.* **70** 25
- [15] Alippi P, Marcus P M, Scheffler M 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 3892
- [16] Martynov V V, Kokorin V V 1992 *J. Phys.* **2** 739
- [17] Pons J, Chernenko V A, Santamarta R, Cesari E 2000 *Acta Mater.* **48** 3027
- [18] Mehl M J, Osburn J E, Papaconstantopoulos D A, Klein B M 1990 *Phys. Rev. B* **41** 10311
- [19] Rached H, Rached D, Khenata R, Reshak A H, Rabah M 2009 *Phys. Stat. Sol. B* **246** 1580
- [20] Wallace D C 1972 *Thermodynamics of Crystals* (New York: John Wiley & Sons) p39
- [21] Jona F, Marcus P M 2001 *Phys. Rev. B* **63** 094113

A first principles study on tetragonal distortion, magnetic property and elastic constants of Pd₂CrAl Heusler alloy

Zhao Kun¹⁾²⁾ Zhang Kun¹⁾²⁾ Wang Jia-Jia¹⁾²⁾ Yu Jin^{1)2)†} Wu San-Xie³⁾

1) (School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China)

2) (Key Laboratory of Advanced Metallic Materials of Jiangsu Province, Southeast University, Nanjing 211189, China)

3) (School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(Received 30 December 2010; revised manuscript received 2 August 2011)

Abstract

Tetragonal distortion, magnetism and elastic constants of Pd₂CrAl Heusler alloy are calculated by first principles based on the density function theory with projector augmented wave pseudopotential. Analysis of tetragonal distortion shows that there is a local minimum total energy at $c/a \approx 1.20$, which corresponds to a stable martensitic phase. The magnetic moments of formula unit cells for L2₁ and tetragonal structure are $3.825\mu_B$ and $3.512\mu_B$, respectively. There is very strong hybridization between Pd and Cr, and magnetism originates mainly from the 3d-t_{2g} and 3d-e_g subbands of Cr atom in the two structures. Elastic constants of both L2₁ and tetragonal structure of Pd₂CrAl satisfy their stability conditions, respectively.

Keywords: Heusler alloy, tetragonal deformation, magnetic property, elastic constants

PACS: 71.20.-b, 71.20.Lp, 31.15.E-

† Corresponding author. E-mail: yujin@seu.edu.cn