

Ga₂ 基 Heusler 合金 Ga₂XCr ($X = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$) 的四方畸变、电子结构、磁性及声子谱的第一性原理计算

陈家华 刘恩克 李勇 祁欣 刘国栋 罗鸿志 王文洪 吴光恒

First-principles investigations on tetragonal distortion, electronic structure, magnetism, and phonon dispersion of Ga₂XCr ($X = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$) Heusler alloys

Chen Jia-Hua Liu En-Ke Li Yong Qi Xin Liu Guo-Dong Luo Hong-Zhi Wang Wen-Hong Wu Guang-Heng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 077104 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.077104

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.077104>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I7>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

N, Fe, La 三掺杂锐钛矿型 TiO₂ 能带调节的理论及实验研究

Theoretical and experimental studies on N, Fe, La co-doped anatase TiO₂ band adjustment

物理学报.2015, 64(1): 017101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.017101>

立方相 Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃ 和 K_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃ 的电子结构和结构不稳定性的第一性原理比较研究

Electronic structures and phase instabilities of cubic Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃ and K_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃: a first-principles comparative study

物理学报.2014, 63(16): 167101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.167101>

CuHg₂Ti 型 Ti₂Cr 基合金的电子结构、能隙起源和磁性研究

Electronic structures, band-gap origins and magnetisms of Ti₂Cr-based alloys with CuHg₂Ti-type structure

物理学报.2014, 63(10): 107103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.107103>

P 掺杂硅纳米管电子结构与光学性质的研究

The electronic structure and optical properties of P-doped silicon nanotubes

物理学报.2014, 63(6): 067102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.067102>

正交多铁性材料 DyMnO₃ 的磁性质研究

Magnetic properties of multiferroic material DyMnO₃ in orthorhombic structure

物理学报.2013, 62(22): 227101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.227101>

Ga₂ 基 Heusler 合金 Ga₂XCr ($X = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$) 的四方畸变、电子结构、磁性及声子谱的第一性原理计算*

陈家华¹⁾²⁾ 刘恩克^{2)†} 李勇²⁾³⁾ 祁欣^{1)‡} 刘国栋³⁾
罗鸿志³⁾ 王文洪²⁾ 吴光恒²⁾

1) (北京化工大学理学院, 北京 100029)

2) (中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室, 北京 100190)

3) (河北工业大学材料学院, 天津 300130)

(2014年5月3日收到; 2014年11月3日收到修改稿)

运用基于密度泛函理论的第一性原理的方法, 对 Ga₂ 基 Heusler 合金 Ga₂XCr ($X = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$) 的四方畸变、电子结构、磁性及声子谱特性进行了系统的研究. 结果表明, 在保持体积不变的四方畸变中, 五种合金的磁矩主要由 Cr 元素提供; Ga₂FeCr, Ga₂CoCr 和 Ga₂CuCr 保持稳定的立方相, 而在 Ga₂MnCr 和 Ga₂NiCr 中观察到能量更低的四方相, 且其能量最低点对应的 c/a 分别位于 1.28 和 1.11 处, 而对应的能量差 ΔE 分别为 -8.26 meV 和 -6.14 meV. 电子结构显示, Ga₂MnCr 和 Ga₂NiCr 的费米能级附近存在尖锐的电子态密度峰, 导致 3d 电子能级杂化向宽能量范围扩展, 以消除体系的高能量不稳态, 这个过程导致结构转变的发生. 基于适度的畸变度和能量差, 本文认为 Ga₂MnCr 有存在铁磁马氏体相变的可能, 其声学支虚频的出现, 也进一步表明体系有声子模软化的行为.

关键词: Heusler 合金, 铁磁马氏体相变, 第一性原理计算

PACS: 71.20.-b, 81.30.Kf, 75.50.Cc

DOI: 10.7498/aps.64.077104

1 引言

近年来, 铁磁形状记忆合金 (ferromagnetic shape memory alloys, FSMAs) 在磁场的作用下表现出丰富的物理性质如磁场诱发应变^[1]、磁场驱动形状记忆效应^[2]、磁熵变^[3]、磁电阻^[4]、霍尔效应^[5]和交换偏置^[6]等而备受关注. 这些优异的物理性质使 FSMAs 在许多技术领域中如磁驱动器^[7,8]、传感器^[9]、磁制冷^[10]等具有潜在的应用价值. 因此, 寻找和开发新的铁磁形状记忆合金成为当前重要的研究内容.

目前已报道的 Heusler 型 FSMAs 主要是 Ni₂, Mn₂, Co₂ 和 Fe₂ 基体系如 Ni₂MnGa^[11], Ni-Mn-X ($X = \text{In, Sn 和 Sb}$)^[12], Ni₂FeGa^[13], Mn₂NiGa^[14], Co-Ni-Ga(Al)^[15,16], Co₂Cr (Ga, Si)^[17] 和 Fe₂MnGa^[18,19], 其正分化学式是 X₂YZ 或 Y₂XZ (X, Y 是过渡族元素, Z 是主族元素). 在这些 FSMAs 体系中, 主族元素 Z 的组成成分通常不大于 25%. 事实上, Heusler 合金还存在另外一种 Z₂ 基 (Z₂XY) 的类别, 如 Ga₂MnCo^[20] 和 Al₂MnCo^[21]. 最近 Barman 等的计算和实验研究表明, Ga₂MnNi 具有马氏体相变而成为一种新的 Z₂ 基 Heusler 型 FSMA^[22], 马氏体相变温度和居

* 国家自然科学基金 (批准号: 51301195, 51275029) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ekliu@iphy.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: qixin@mail.buct.edu.cn

里温度分别是 780 K 和 330 K, 四方结构马氏体相的 $c/a = 0.84$. 这些实验结果为寻找新的 Z_2 基 FSMA 提供了重要的启示.

本文运用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 计算了 Z_2 基 Heusler 合金 Ga_2XCr ($X = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$) 的四方畸变、电子结构、磁性及声子谱. 计算结果表明, Ga_2XCr ($X = Fe, Co, Cu$) 的立方相 ($c/a = 1$) 是稳定态且不随 c/a 的变化而变化, 因此 Ga_2XCr ($X = Fe, Co, Cu$) 不存在马氏体相变. 而在四方畸变过程中 Ga_2MnCr 和 Ga_2NiCr 分别在 $c/a = 1.28, c/a = 1.1$ 处存在一个稳定的四方相; 其能量差 ΔE (四方相与立方相之间的能量差) 分别为 -8.26 meV 和 -6.14 meV. 此外, 声子谱计算结果进一步表明, Ga_2MnCr 的声子谱存在虚频, 有声子模软化的行为.

2 计算方法和模型

本文中的 Ga_2XCr ($X = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$) 的所有计算都是采用 DFT 理论的平面波基组的总能软赝势方法 CASTEP^[23] (cambridge sequential total energy package) 模块计算. 交换关联能采用 Ceperlev 和 Alder 所提出来的局域密度近似 (LDA), 它是将密度相同的均匀电子气的交换泛函看做对应的非均匀系统的近似值, 可以得到较好的效果. 原子核和电子间的相互作用采用超软赝势来描述, 平面波截止能量为 500 eV, 总能和态密度的布里渊区 k 点网格为 $15 \times 15 \times 15$, 自治迭代收敛精度为 1×10^{-6} eV/atom.

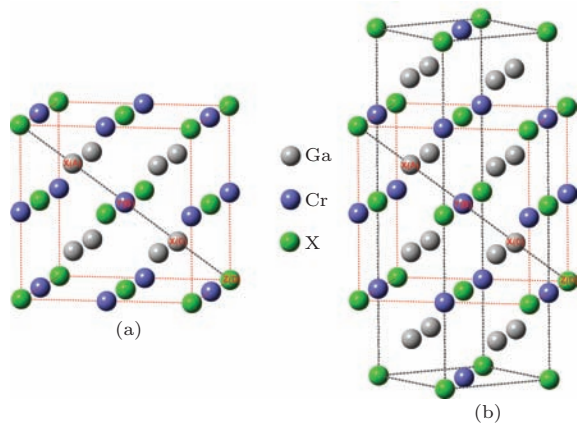


图1 (a) Ga_2XCr 的 L_{21} 结构; (b) Ga_2XCr 的四方畸变结构

对于 Ga_2XCr ($X = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$), 根据 Heusler 合金的价电子数占位规则^[24], Ga 占

$A(0, 0, 0)$ 和 $C(1/2, 1/2, 1/2)$ 位, Cr 占 $B(1/4, 1/4, 1/4)$ 位, X 占 $D(3/4, 3/4, 3/4)$ 位, 形成高有序的 L_{21} 面心点阵结构 Ga_2XCr ($X = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$), 它的计算结构模型如图 1 (a) 所示, 其化学式为 Z_2XY 此外在晶格常数优化中还考虑了反 Heusler 合金的 Hg_2CuTi 型结构, 其中 Ga 占 $A(0, 0, 0)$ 和 $B(1/4, 1/4, 1/4)$ 位, 价电子数多的 X 原子占 $C(1/2, 1/2, 1/2)$ 位, 价电子数较少的 Cr 原子倾向于占 $D(3/4, 3/4, 3/4)$ 位. 计算 Ga_2XCr 四方畸变的过程如图 1 (b) 所示. 根据 Heusler 合金马氏体相变前后体积变化不大的特点^[25-31], 计算中保持晶格的体积不变沿 c 轴方向拉伸或压缩.

3 结果及讨论

3.1 晶格常数和磁矩

为了获得 Ga_2XCr ($X = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$) 基态 (0 K) 的平衡晶格常数, 分别对 Ga_2XCr 的 L_{21} 和 Hg_2CuTi 结构的铁磁态 (FM)、顺磁态 (PM) 和反铁磁态 (AFM) 进行了晶格优化, 优化结果如图 2 所示. 从图 2 的曲线可知, Ga_2XCr ($X = Mn, Fe, Co, Cu$) L_{21} 结构的铁磁态的能量最低, 说明 Ga_2XCr 的稳定态结构均为铁磁态的 L_{21} 结构; 而 Ga_2NiCr L_{21} 结构的亚铁磁态的能量最低, 表明 Ga_2XCr 的稳定态结构均为亚铁磁态的 L_{21} 结构. 在基于 CASTEP 模块的计算中, 除了 Ga_2MnCr 之外, 在 Ga_2XCr ($X = Fe, Co, Cu$) 体系中即使我们在计算初始设置中把原子之间的磁结构设置为反平行 (AFM) 态, 但最终也得到了 FM 的计算结果, 即程序自动寻找到了能量最低的 FM 态, 这间接说明了 Ga_2XCr 体系中铁磁态比反铁磁态的能量更低; 而在 Ga_2NiCr 中 AFM 态和 FM 态的计算得出的磁结构则均为反平行 (亚铁磁, FIM) 态, 说明 Ga_2NiCr L_{21} 结构的亚铁磁态的能量最低. 计算结果和前人报道的 Ga_2MnCo ^[20,32], Al_2MnCo ^[21] 和 Ga_2MnNi ^[22] 的结构一致, 都是高有序的 L_{21} 结构, 表明我们的计算是合理的.

表1 L_{21} 型 Ga_2XCr 立方相的晶格常数、总磁矩及原子的磁矩

Ga_2XCr	晶格常数 $a/\text{\AA}$	$M_{\text{总}}$ $/\mu_B$	M_X $/\mu_B$	M_{Cr} $/\mu_B$	M_{Ga} $/\mu_B$
Ga_2MnCr	5.8179	4.12	1.56	2.34	0.08
Ga_2FeCr	5.7581	3.09	0.48	2.44	0.08
Ga_2CoCr	5.8158	2.94	0.20	2.58	0.08
Ga_2NiCr	5.8225	2.42	-0.04	2.36	0.06
Ga_2CuCr	5.9444	3.11	0.06	2.86	0.10

表 1 为计算得出来的 Ga_2XCr 的平衡晶格常数、总磁矩和各个原子的自旋磁矩. 从表 1 中可看出, 在 Ga_2XCr ($X = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$) 的总磁矩中, Cr 原子对总磁矩的贡献最大, Mn 原子对总磁矩也有较大贡献, Co 和 Fe 原子只提供很小的磁矩, 而 Ga 和 X 原子 (Ni, Cu) 的磁矩几乎为零. Heusler 合金的磁性质是由它的晶体结构所决定. 如图 1(a) 所示, 在 Ga_2XCr 晶体中, 与 Cr 原子

最近邻的是 8 个 Ga 原子, 次近邻的是 6 个 Mn 原子, 而 Cr 原子之间的间隔为第三近邻. Cr 原子之间的磁耦合作用是通过 Mn 和 Ga 提供的巡游电子来实现的 [27], 这与 Ni_2MnGa 中的情形是相似的. 从表 1 还可知, Ga_2CrCu 的晶格常数最大而 Ga_2CrFe 的晶格常数最小, Ga_2CrCo 的晶格常数为 5.8158 \AA 和 Ga_2MnCo [32] 的实验晶格常数 5.84 \AA 很接近, 这进一步说明本研究中计算的合理性.

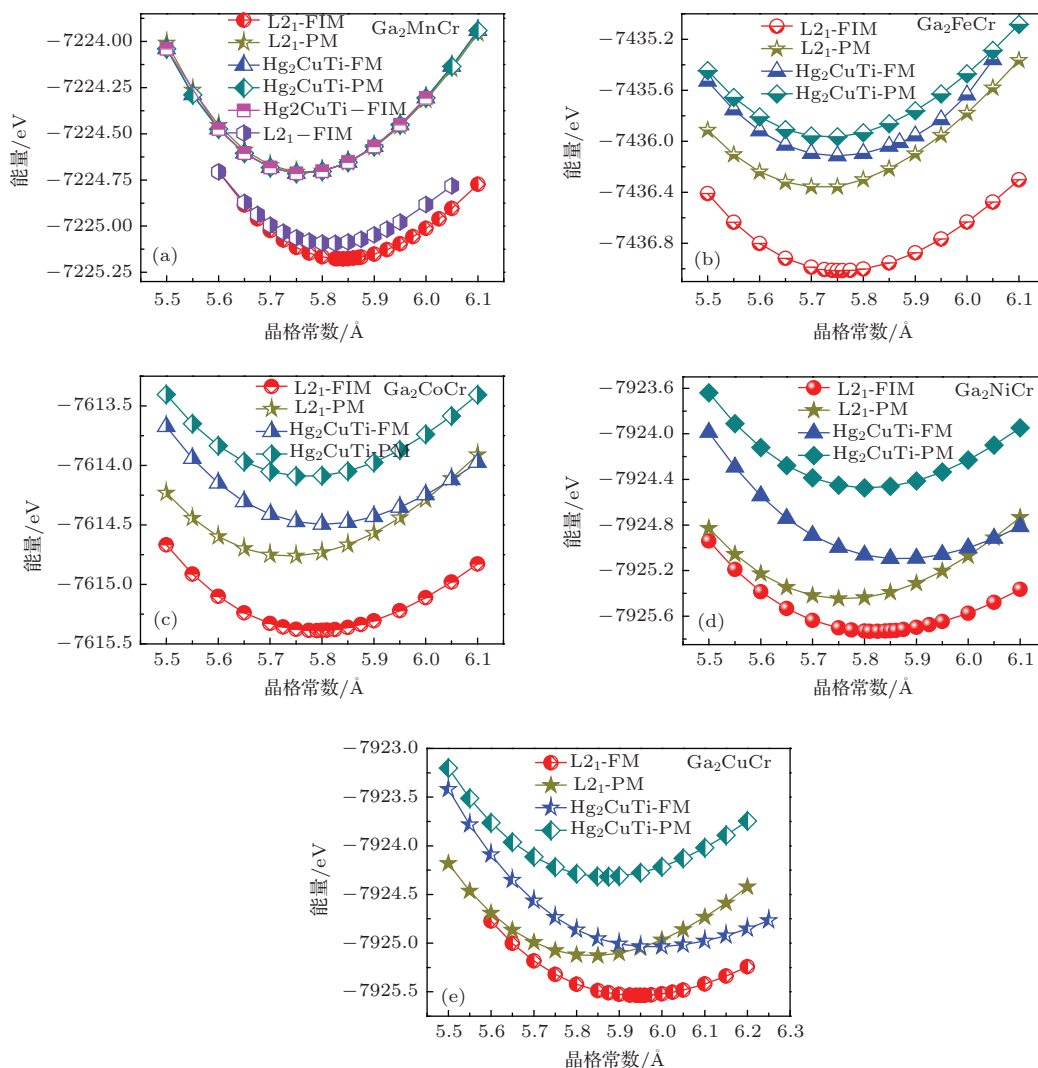


图2 Ga_2XCr ($X = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$) 的 $L2_1$ 和 Hg_2CuTi 两种结构分别在铁磁态 FM、无磁态 PM 和反铁磁态 AFM 条件下晶格常数的优化 (a) Ga_2MnCr 的晶格常数优化; (b) Ga_2FeCr 的晶格常数优化; (c) Ga_2CoCr 的晶格常数优化; (d) Ga_2NiCr 的晶格常数优化; (e) Ga_2CuCr 的晶格常数优化

3.2 四方畸变

图 3 为 Ga_2XCr ($X = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$) 在恒体积畸变情况下计算的总能差 ΔE 随 c/a (畸变度) 的变化曲线. 从图 3(a) 中可看出, Ga_2XCr ($X = \text{Fe, Co, Cu}$) 随着 c/a 的变化, 总能差 ΔE 最小值始终保持在 $c/a = 1$ 处, 说明立方相是稳定态.

图 3(a) 也清晰显示 Ga_2CuCr 在 $1.20 < c/a < 1.50$ 范围中出现能量最小值, 但仍比立方相 ($c/a = 1$) 能量高, 这只是在畸变过程中出现的局部亚稳态. 由此可知, Ga_2XCr ($X = \text{Fe, Co, Cu}$) 的立方相 ($c/a = 1$) 是稳定态, 所以在 Ga_2XCr ($X = \text{Fe, Co, Cu}$) 体系中不能发生马氏体相变.

综合前人的实验结果分析可知, Heusler 合金

体系要发生马氏体相变需满足两个条件: i) 具备充足的驱动力 ΔE (四方马氏体相与立方母相之间的能量差) 可以克服相变过程中产生的阻力; ii) 适当的畸变度, c/a 的大小通常为 1.2—1.3^[33]. 图 3 (b) 为 Ga_2MnCr , Ga_2NiCr 和 Ni_2MnGa 的驱动力随畸变度变化的曲线, 其中 Ni_2MnGa 的数据来自于 Sahariah 的计算结果^[34]. 图 3 (b) 可知, Ga_2NiCr 的能量差 ΔE 随着 c/a 的变化在 1.11 处出现一个能量最小值. Ga_2NiCr 的驱动力为 $\Delta E = -6.14 \text{ meV}$ 与 Ni_2MnGa 的 $\Delta E (-7.26 \text{ meV})$ 相当, 但相比 Ni_2MnGa ($c/a = 1.22$), 其畸变度 $c/a = 1.11$ 偏小. 而前人基于第一性原理计算 Ni_2MnGa ^[34], Mn_2NiGa ^[35] 和 Ni_2FeGa ^[34] 的能量最小值对应的 c/a 值分别为 1.22, 1.23 和 1.33. 其中, 对于 Ni_2MnGa ^[36], 随着温度的降低, 该体系发生马氏体相变, 由立方 L_{21} 相转变为 L_{10} 四方相,

其四方相的晶格常数为 $a = b = 5.47 \text{ \AA}$, $c = 6.60 \text{ \AA}$, $c/a = 1.207$. 计算结果都与实验测量结果相符合, 且 c/a 均落入 1.2—1.3 的相变范围内. 由此, 可以推断 Ga_2NiCr 体系 $c/a = 1.11$ 的畸变度难以发生马氏体相变, 虽然在该体系中存在结构失稳的倾向.

相比 Ga_2NiCr 只有一个能量最小值, Ga_2MnCr 的能量差 ΔE 随着 c/a 的变化分别在 $c/a = 1.11, 1.28$ 处出现两个能量最小值. 其中在 $c/a = 1.11$ 处是 Ga_2MnCr 在畸变过程中的一个亚稳态; 而在 $c/a = 1.28$ 处的能量更低, 所以 Ga_2MnCr 倾向于在 $c/a = 1.28$ 处达到稳定态, 对应的驱动力为 $\Delta E = -8.26 \text{ meV}$ 比 Ni_2MnGa 的 $\Delta E (-7.26 \text{ meV})$ 还大. 综上分析可知, Ga_2MnCr 拥有足够大的驱动力和适当的畸变度, 满足发生马氏体相变的两个条件, 因此可推断 Ga_2MnCr 体系中有可能存在马氏体相变.

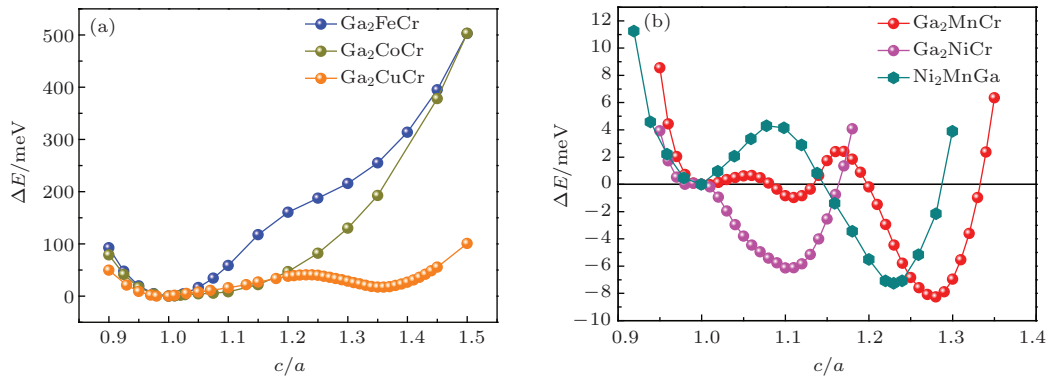


图 3 (网刊彩色) (a) Ga_2XCr ($X = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}$) 的总能量差 ΔE 与 c/a 的关系; (b) Ga_2XCr ($X = \text{Mn}, \text{Ni}$) 和 Ni_2MnGa 的总能量差 ΔE 与 c/a 的关系

3.3 Ga_2NiCr 和 Ga_2MnCr 态密度对四方畸变的响应

我们知道, 费米能级附近的电子结构也会敏感地影响相稳定性^[37]. 如果体系的费米能级附近存在尖锐的电子态密度峰, 体系将处于高能的状态而不稳定. Ni_2MnGa 已有的第一性原理计算表明, 其相变的驱动力主要来自于 Jahn-Teller 畸变^[38] 和费米面颈缩^[39,40]. 因此, 深入地理解相变过程中电子结构的变化行为对于材料的设计和材料的性能特性有很大的帮助. 在本研究四方畸变的过程中, 伴随着 c 轴的拉伸或压缩, 晶格内的原子间距会发生改变, 原子之间的杂化也会发生改变, 从而导致电子的态密度分布也发生变化. 图 4 (a) 和 (b) 所示分别是 Ga_2MnCr 和 Ga_2NiCr 在四方畸变的过

程中立方相和四方相的总态密度及各个原子的分态密度. 由图 4 (a) 可看出, 立方相 Ga_2MnCr 的总态密度在自旋向下方向的费米能级附近有两个峰, 其中一个位于费米能级下方 -0.29 eV 处, 另一个位于费米能级上方 0.16 eV 处. 由图 4 (a) 立方相中的分态密度分布可知, 这两个峰主要来源于 Mn 原子和 Cr 原子的 3d 电子之间强烈的 d-d 杂化. 随着 c/a 的变化, 这两个峰发生变化, 最终在 $c/a = 1.28$ 的四方相趋于平坦. 我们知道, 奥氏体相和马氏体相之间的能量差 ΔE 与它们之间的态密度分布的演变之间存在对应关系, 这点在 $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$ ^[40] 体系的理论和实验研究中都得到了验证. 相应地, Ga_2MnCr 体系的总能也随之降低. 另外, 立方相 Ga_2MnCr 自旋向上的总态密度在位于费米能级上方 1.01 eV 处有一个主峰, 畸变后往高能区域移动

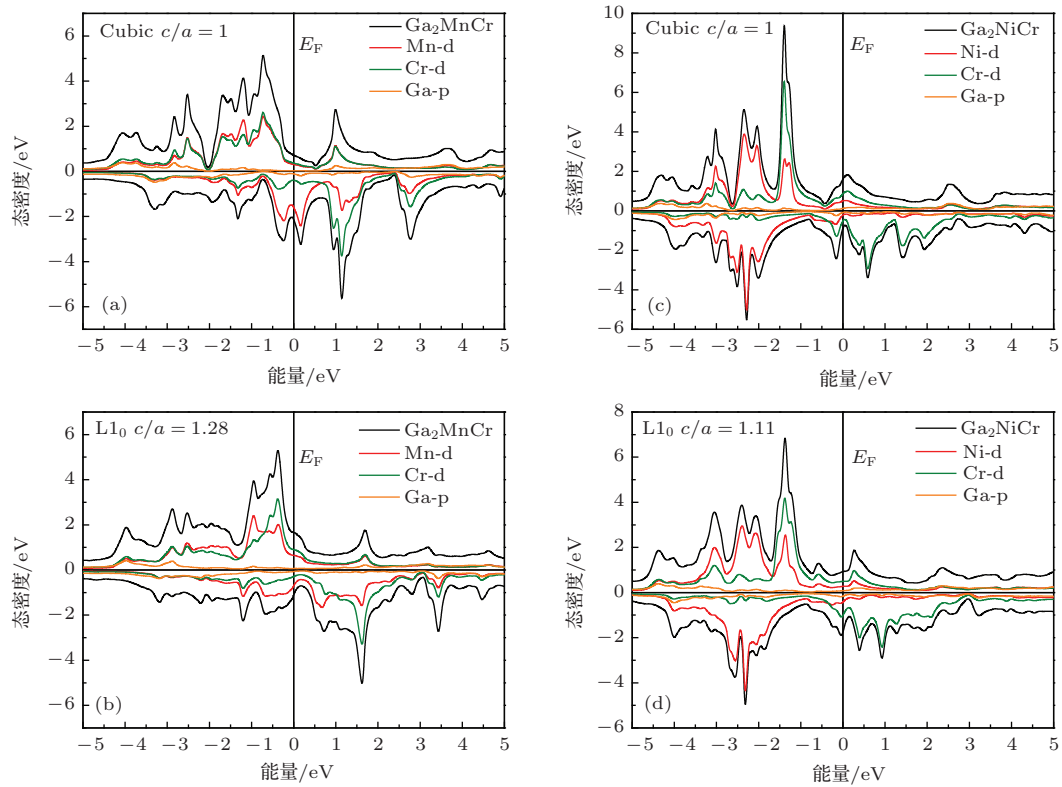


图4 (网刊彩色) (a), (b) Ga_2MnCr 在立方相 $c/a = 1$ 和四方相 $c/a = 1.28$ 时的总态密度和分态密度; (c), (d) Ga_2NiCr 在立方相 $c/a = 1$ 和四方相 $c/a = 1.11$ 时的总态密度和分态密度

至 1.70 eV (四方相 $c/a = 1.28$) 处, 同时峰的强度减弱. 峰强度减弱主要是 Mn 原子和 Cr 原子之间的 d 带在更宽能量范围内杂化所致. 由图 4(a) 可知, 畸变过程中 Ga_2MnCr 态密度的重新分布主要来源于在四方畸变过程中 Mn-Cr 原子的间距减小从而使它们之间的 d-d 杂化强度增强.

由图 4(c) 可知, 立方相 Ga_2NiCr 自旋向上的总态密度在位于费米能级上方 0.11 eV 处有个尖峰. 由图 4(c) 立方相中的分态密度分布可知, 该峰主要来源于 Ni 原子和 Cr 原子的 3d 电子之间强烈的 d-d 杂化. 随着 c/a 的变化, 这个峰倾向于发生劈裂, 最终在 $c/a = 1.1$ 的四方相劈裂为两个峰如图 4(d) 所示, 其中一个位于费米能级上方 0.27 eV 处, 另一个位于费米能级下方 -0.58 eV 处. 这说明在更宽的能量范围内, Ga_2NiCr 的 Ni 原子和 Cr 原子的 3d 电子之间的 d-d 杂化可增强立方相的稳定性. 相应地, Ga_2NiCr 体系的总能也随之降低. 此外, 立方相 Ga_2NiCr 自旋向下的总态密度在费米能级下方 -0.17 eV 处也存在一个主峰, 这峰主要也是来源于 Ni-Cr 的 3d 电子之间强烈的 d-d 杂化, 畸变后往高能区域移动至 -0.05 eV (四方相 $c/a = 1.11$) 处, 同时峰的强度也有微小的减弱. 综上分析可知, Ga_2NiCr 的立方结构为亚稳相, 然而其畸变度仅为

$c/a = 1.11$ 没有满足相变所需的畸变度 (1.2—1.3). 因此, Ga_2NiCr 体系中不存在马氏体相变.

3.4 Ga_2NiCr 和 Ga_2MnCr 磁性对四方畸变的响应

由 Ga_2NiCr 和 Ga_2MnCr 态密度的分析可知, 在四方畸变的过程中由于晶格内的原子间距发生改变, 原子之间的杂化强度会发生变化从而改变它们的态密度, 而态密度的改变将导致体系磁矩的变化. 图 5(a), (b) 所示分别是 Ga_2MnCr 的总磁矩及原子磁矩与 c/a 的关系, Ga_2NiCr 的总磁矩及原子磁矩与 c/a 的关系. 从图 5(a1) 可知, Ga_2MnCr 在马氏体附近 $c/a = 1.25$ 处总磁矩最大, 磁矩的增大与 Mn 和 Cr 原子的磁矩有关. Ga_2MnCr 的总磁矩在 $0.95 < c/a < 1.13$ 范围内曲线的变化趋势是先保持不变然后逐渐降低, 在 $c/a = 1.2$ 处有最小值 $4.09 \mu_B$, 表明微小的畸变不会显著改变体系中原子的自旋极化分布. 由图 5(a2) 可知, $0.95 < c/a < 1.13$ 磁矩的变化主要由 Cr 原子的磁矩主导. 在 $1.13 < c/a < 1.35$ 范围内 Ga_2MnCr 的总磁矩先增加在 $c/a = 1.25$ 处总磁矩有最大值 $4.22 \mu_B$ 然后逐渐降低, 而四方相能量最低 ($c/a = 1.28$) 时, 磁矩为 $4.21 \mu_B$. 由图 5(a3) 可

知 $1.13 < c/a < 1.25$ 磁矩的增加主要是由 Mn 原子的磁矩变化主导的, 而 $1.25 < c/a < 1.35$ 总磁矩的下降是由 Cr 原子的磁矩变化趋势而决定的. 在四方畸变的过程中原子的磁矩变化与其态密度的变化是一致的. 由图 4(a) 可知立方相 Cr 原子的分态密度在自旋向上方向能量为 -0.74 eV 和 1.01 eV 处有两个峰, 畸变之后在四方相中它们分别位于 0.38 eV 和 1.7 eV 处, 如图 4(b) 所示; 类似地, Cr 原子的分态密度在自旋向下方向 1.15 eV 和 2.78 eV 处有两个峰, 畸变之后它们也往高能级移动. 这表明在畸变过程中 Cr 原子的 3d 电子往高能级移动从而使自旋向上和向下之间的电子分布差减小, 因此 Cr 原子的磁矩随着畸变呈基本不变(略有减小)的趋势. 从图 4(a) 中我们可知立方相 Mn 的态密度在

自旋向下方向能量为 -0.29 eV 和 0.16 eV 处的峰畸变时会发生劈裂最终趋于平坦, 从而使电子在自旋向下方向的分布发生改变; 而立方相 Mn 的态密度在自旋向上方向的峰在畸变中都往高能级区域移动. Mn 的态密度的变化趋势表明 Mn 原子自旋向上和向下之间的 3d 电子分布差增大, 所以在畸变中 Mn 磁矩程逐渐上升的趋势. 在畸变的过程中, Ga_2MnCr 中 Cr 和 Mn 原子的磁矩分别呈一减一增的变化趋势, 最终导致 Ga_2MnCr 的总磁矩在 $c/a = 1.15$ 处有最小值 ($4.09 \mu_B$). 此外, Ga_2MnCr 中 Cr 和 Mn 原子的磁矩分别呈一减一增的变化趋势也表明电子由 Mn 原子向 Cr 原子转移. 综上分析可知, 在畸变过程中 Ga_2MnCr 的总磁矩变化不明显, 四方相的磁矩比立方相的磁矩大 2.18%.

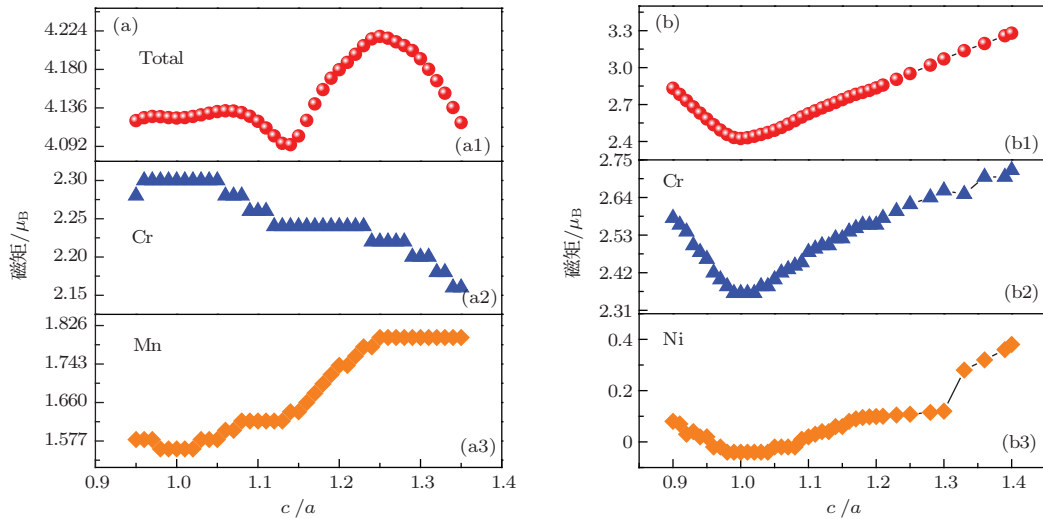


图 5 (a) Ga_2MnCr 的总磁矩及原子磁矩与 c/a 的关系, (a1) 总磁矩与 c/a 的关系, (a2) Cr 磁矩与 c/a 的关系, (a3) Mn 磁矩与 c/a 的关系; (b) Ga_2NiCr 的总磁矩及原子磁矩与 c/a 的关系, (b1) 总磁矩与 c/a 的关系, (b2) Cr 磁矩与 c/a 的关系, (b3) Ni 磁矩与 c/a 的关系

Ga_2NiCr 的磁矩变化与 Ga_2MnCr 相比, 其变化趋势较简单. 由图 5(b1) 可知, 在 $c/a < 1$ 范围内(压缩 c 轴), Ga_2NiCr 的总磁矩随着 c/a 值的增大是单调递减的, 在 $c/a = 1$ 立方相 Ga_2NiCr 的磁矩最小 $2.41 \mu_B$; 当 $c/a > 1$ (拉伸 c 轴) 时, Ga_2NiCr 的磁矩随着 c/a 的增大单调递增, 在四方相能量最低点 $c/a = 1.11$ 处磁矩为 $2.62 \mu_B$. 由图 5(b2) 可知, Cr 原子磁矩随 c/a 的变化趋势与总磁矩的变化趋势相似, 这说明在四方畸变过程中, Cr 原子的磁矩变化决定了 Ga_2NiCr 总磁矩的变化. 此外, Ni 原子磁矩随 c/a 的变化与总磁矩和 Cr 原子磁矩的趋势是一致的. 由图 5(b2) 可知 Ga_2NiCr 体系中的 Cr 原子磁矩 ($c/a > 1$) 的变化趋势是单调递增的, 而在 Ga_2MnCr 体系中 Cr 原子磁矩 ($c/a > 1$) 却呈逐渐

递减的趋势. 从图 4(c) 可知立方相 Cr 的分态密度在自旋向上方向能量为 -1.40 eV 处的峰在畸变中其强度会减低, 同时费米能级处的峰往高能级移动; Cr 的分态密度在自旋向下方向费米能级附近的峰也往高能区域移动. 在畸变的过程中, Cr 原子分态密度的变化使得其自旋向上和自旋向下之间的 3d 电子分布差增大, 因此 Cr 磁矩 ($c/a > 1$) 的变化趋势是单调递增的, 且在 $c/a = 1$ 处有最小值. 由以上分析可知, Ga_2NiCr 四方相的总磁矩比立方相的总磁矩大 8.71%.

3.5 Ga_2MnCr 和 Ga_2FeCr 的声子振动谱

具有马氏体相变的 Heusler 合金的立方母相结构是非稳态, 四方畸变会降低体系的能量, 这

表明四方相是体系的最终稳定态. 可以通过计算体系的声子谱来描述Heusler合金的结构是否稳定, 如果声子谱出现虚频则说明体系是非稳态^[41,42]. 事实上, 在Heusler合金中 $L2_1$ 相的结构不稳定与费米面颈缩有密切的关系^[25], 而费米面颈缩也可导致体系的声学谱发生软化. 为了作比较, 我们分别计算了具有潜在相变的 Ga_2MnCr 和无相变的 Ga_2FeCr 两个代表体系的声子振动谱, 如图6(a)和(b)所示. 由图6(a)可知, 横波振动沿着 $L \rightarrow W$, $X \rightarrow W$ 和 $X \rightarrow G$ 方向出现虚频, 这表明 Ga_2MnCr 的 $L2_1$ 结构是非稳态, 会发生晶格

的软化, 这与计算所得四方畸变使 Ga_2MnCr 的能量降低相一致. 声子软化的情形在Heusler合金 Ni_2MnX ($X = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Ge}$)^[43]中也观察到 $L2_1$ 结构的 Ni_2MnX 声子谱的声学支横波在 $[110]$ 方向上都出现虚频, 即声子模发生软化. 综上分析可知, $L2_1$ 结构的 Ga_2MnCr 是非稳态, 其声子振动谱存在虚频, 因此 Ga_2MnCr 有可能存在四方畸变的马氏体相变. 而在图6(b)中 Ga_2FeCr 的声子谱不存在虚频, 说明 Ga_2FeCr 在 $L2_1$ 结构的状态下是稳定的, 不存在马氏体相变.

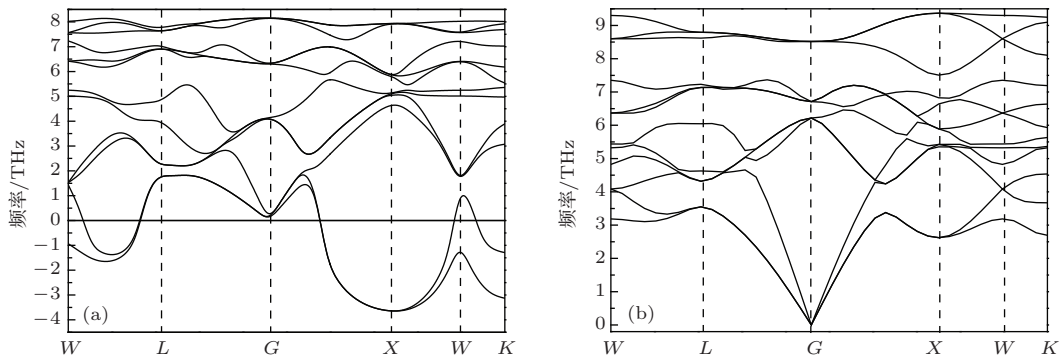


图6 $L2_1$ 结构的 Ga_2MnCr (a)和 Ga_2FeCr (b)的声子振动谱.

4 结 论

运用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 采用CASTEP模块对 $L2_1$ 型Heusler合金 Ga_2XCr ($X = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$)的晶体结构、四方畸变、磁性、电子结构、声子谱等进行了计算. 通过计算结果分析可得出以下结论: 在四方畸变中, 1) Ga_2XCr ($X = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}$)的立方相($c/a = 1$)是稳定态, 不存在马氏体相变; 2) 对于 Ga_2MnCr 和 Ga_2NiCr , 二者分别在 $c/a = 1.28$ 和 1.11 处存在一个稳定的四方相, 其能量差 ΔE 分别为 -8.26 meV和 -6.14 meV; 3) Ga_2MnCr 总磁矩由Cr原子和Mn原子共同提供, 而 Ga_2NiCr 总磁矩的主要贡献者为Cr原子, 在四方畸变过程中, 二者的磁矩分别增加了2.18%和8.71%; 4) Ga_2MnCr 的声子谱存在虚频, 表明 Ga_2MnCr 是非稳态, 存在马氏体相变的可能.

参考文献

- [1] Wu G H, Yu C H, Meng L Q, Chen J L, Yang F M, Qi S R, Zhan W S, Wang Z, Zheng Y F, Zhao L C 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 2990
- [2] Kainuma R, Imano Y, Ito W, Sutou Y, Morito H, Okamoto S, Kitakami O, Oikawa K, Fujita A, Kanomata T, Ishida K 2006 *Nature* **439** 957
- [3] Hu F X, Shen B G, Sun J R, Wu G H 2001 *Phys. Rev. B* **64** 132412
- [4] Yu S Y, Liu Z H, Liu G D, Chen J L, Cao Z X, Wu G H, Zhang B, Zhang X X 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 162503
- [5] Dubenko I, Pathak A K, Stadler S, Ali N, Kovarskii Y, Prudnikov V N, Perov N S, Granovsky A B 2009 *Phys. Rev. B* **80** 092408
- [6] Ma L, Wang W H, Lu J B, Li J Q, Zhen C M, Hou D L, Wu G H 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 182507
- [7] Karaca H E, Karaman I, Basaran B, Ren Y, Chumlyakov Y I, Maier H J 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 983
- [8] Chmielus M, Zhang X X, Witherspoon C, Dunand D C, Mullner P 2009 *Nat. Mater.* **8** 863
- [9] Sarawate N, Dapino M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 121923
- [10] Manosa L, Gonzalez-Alonso D, Planes A, Bonnot E, Barrio M, Tamarit J L, Aksoy S, Acet M 2010 *Nat. Mater.* **9** 478
- [11] Webster P J, Ziebeck K R A, Town S L, Peak M S 1984 *Philos. Mag. B* **49** 295
- [12] Sutou Y, Imano Y, Koeda N, Omori T, Kainuma R, Ishida K, Oikawa K 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 4358

- [13] Liu Z H, Zhang M, Cui Y T, Zhou Y Q, Wang W H, Wu G H, Zhang X X, Xiao G 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 424
- [14] Liu G, Chen J, Liu Z, Dai X, Wu G, Zhang B, Zhang X 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 262504
- [15] Oikawa K, Ota T, Gejima F, Ohmori T, Kainuma R, Ishida K 2001 *Mater. Trans.* **42** 2472
- [16] Wuttig M, Li J, Craciunescu C 2001 *Scr. Mater.* **44** 2393
- [17] Xu X, Omori T, Nagasako M, Okubo A, Umetsu R Y, Kanomata T, Ishida K, Kainuma R 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 164104
- [18] Jenkins C, Scholl A, Kainuma R, Elmers H J, Omori T 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 032401
- [19] Zhu W, Liu E K, Feng L, Tang X D, Chen J L, Wu G H, Liu Z H, Meng F B, Luo H Z 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 222512
- [20] Shiraishi H, Sugamura M, Hori T 1987 *J. Magn. Magn. Mater.* **70** 230
- [21] Shiraishi H, Hori T, Yamaguchi Y 1992 *J. Magn. Magn. Mater.* **104–107, Part 3** 2040
- [22] Barman S R, Chakrabarti A, Singh S, Banik S, Bhardwaj S, Paulose P L, Chalke B A, Panda A K, Mitra A, Awasthi A M 2008 *Phys. Rev. B* **78** 134406
- [23] Clark S J, Segall M D, Pickard C J, Hasnip P J, Probert M I J, Refson K, Payne M C 2009 *Z. Kristallogr.* **220** 567
- [24] Niculescu V, Burch T, Raj K, Budnick J 1977 *J. Magn. Magn. Mater.* **5** 60
- [25] Zayak A, Entel P, Rabe K, Adeagbo W, Acet M 2005 *Phys. Rev. B* **72** 054113
- [26] Luo L J, Zhong C G, Dong Z C, Fang J H, Zhou P X, Jiang X F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 8037 (in Chinese) [罗礼进, 仲崇贵, 董正超, 方靖淮, 周朋霞, 江学范 2010 物理学报 **59** 8037]
- [27] 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]
- [28] Luo L J, Zhong C G, Fang J H, Zhao Y L, Zhou P X, Jiang X F 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 127502 (in Chinese) [罗礼进, 仲崇贵, 赵永林, 方靖淮, 周朋霞, 江学范 2011 物理学报 **60** 127502]
- [29] Luo L J, Zhong C G, Dong Z C, Fang J H, Zhou P X, Jiang X F 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 207503 (in Chinese) [罗礼进, 仲崇贵, 董正超, 方靖淮, 周朋霞, 江学范 2012 物理学报 **61** 207503]
- [30] Luo H Z, Jia P Z, Liu G D, Meng F B, Liu H Y, Liu E K, Wang W H, Wu G H 2013 *Solid State Commun.* **170** 44
- [31] Luo H Z, Meng F B, Liu G D, Liu H Y, Jia P Z, Liu E K, Wang W H, Wu G H 2013 *Intermetallics* **38** 139
- [32] Li G J, Liu E K, Zhang Y J, Du Y, Zhang H W, Wang W H, Wu G H 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 103903
- [33] Winterlik J, Chadov S, Gupta A, Alijani V, Gasi T, Filsinger K, Balke B, Fecher G H, Jenkins C A, Casper F, Kubler J, Liu G D, Gao L, Parkin S S, Felser C 2012 *Adv. Mater.* **24** 6283
- [34] Sahariah M B, Ghosh S, Singh C S, Gowtham S, Pandey R 2013 *J. Phys.: Condens. Matter* **25** 025502
- [35] Felser C, Alijani V, Winterlik J, Chadov S, Nayak A K 2013 *IEEE Trans. Magn.* **49** 682
- [36] Sozinov A, Likhachev A A, Lanska N, Ullakko K 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 1746
- [37] Lin W, Xu J H, Freeman A J 1992 *Phys. Rev. B* **45** 10863
- [38] S. I. Shinpei Fujii, Setsuro Asano 1989 *J. Phys. Soc. Jpn.* **58** 3657
- [39] Opeil C P, Mihaila B, Schulze R K, Mañosa L, Planes A, Hults W L, Fisher R A, Riseborough P S, Littlewood P B, Smith J L, Lashley J C 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 165703
- [40] Ye M, Kimura A, Miura Y, Shirai M, Cui Y T, Shimada K, Namatame H, Taniguchi M, Ueda S, Kobayashi K, Kainuma R, Shishido T, Fukushima K, Kanomata T 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 176401
- [41] Stuhr U, Vorderwisch P, Kokorin V V 2000 *J. Phys.: Condens. Matter* **12** 7541
- [42] Zayak A T, Adeagbo W A, Entel P, Rabe K M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 111903
- [43] Zayak A T, Entel P, Rabe K M, Adeagbo W A, Acet M 2005 *Phys. Rev. B* **72** 054113

First-principles investigations on tetragonal distortion, electronic structure, magnetism, and phonon dispersion of Ga_2XCr ($X = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$) Heusler alloys*

Chen Jia-Hua¹⁾²⁾ Liu En-Ke^{2)†} Li Yong²⁾³⁾ Qi Xin^{1)‡} Liu Guo-Dong³⁾
Luo Hong-Zhi³⁾ Wang Wen-Hong²⁾ Wu Guang-Heng²⁾

1) (College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

2) (State Key laboratory of Magnetism, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

3) (School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

(Received 3 May 2014; revised manuscript received 3 November 2014)

Abstract

In Ga_2 -based Heusler alloys Ga_2XCr ($X = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$) the tetragonal distortion, electronic structure, magnetism and phonon dispersion have been studied by first-principles calculations based on the density functional theory. The volume-conserving tetragonal distortions of the cubic Ga_2XCr show that Cr atom makes the greatest contribution to the total magnetic moment. No martensitic transformation has been found in Ga_2FeCr , Ga_2CoCr and Ga_2CuCr . For both Ga_2MnCr and Ga_2NiCr , the tetragonal phase is lower in energy as compared with the cubic phase. Ga_2MnCr and Ga_2NiCr have the lowest total energy at $c/a = 1.28$ and 1.11 , respectively. Correspondingly, the energy difference ΔE between the cubic and the tetragonal phase is -8.26 meV in Ga_2MnCr and -6.14 meV in Ga_2NiCr . For Ga_2MnCr and Ga_2NiCr , calculations of electronic structure and phonon dispersion reveal that a sharp peak near the Fermi level will lead to a structural instability by increasing the energy of the system, which can result in a broadening in the energy range due to hybridizations between 3d electrons as well as the potential structural transformation. With proper c/a and ΔE a potential tetragonal martensitic transformation can be expected in Ga_2MnCr , the phonon dispersion of which further shows that the acoustic modes tend to be softened.

Keywords: Heusler alloys, ferromagnetic martensitic transformation, first-principles calculations

PACS: 71.20.-b, 81.30.Kf, 75.50.Cc

DOI: 10.7498/aps.64.077104

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51301195, 51275029).

† Corresponding author. E-mail: ekliu@iphy.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: qixin@mail.buct.edu.cn