

Heusler 合金 Ni_2MnSi 的电子结构、磁性、压力响应 及四方变形的第一性原理研究*

罗礼进^{1)†} 仲崇贵¹⁾ 江学范²⁾ 方靖淮¹⁾ 蒋 青³⁾

1) 南通大学理学院, 南通 226007)

2) 常熟理工学院江苏省新型功能材料重点建设实验室, 常熟 215500)

3) 苏州大学物理学院, 苏州 215006)

(2009 年 5 月 11 日收到, 2009 年 5 月 17 日收到修改稿)

运用基于密度泛函理论的第一性原理的投影扩充波函数(PAW)方法, 计算了化学计量的 Ni_2MnSi 的晶体结构、磁性、电子结构、压力响应以及四方变形. 计算结果表明, 在 Ni_2MnSi 的总磁矩中, Mn 原子对总磁矩的贡献最大; Ni_2MnSi 的总态密度的低能部分主要由 Si-s 投影态密度决定, 高能部分主要由 Ni-d, Mn-d 和 Si-p 的投影态密度决定; Ni_2MnSi 在四方变形中, 在 $0.95 < c/a < 1.15$ 的范围内有一个变化平缓的能量面, 这一特性对薄膜的生长和性质有重要意义, 预测 Ni_2MnSi 也可以生长出铁磁相的、有较高居里温度的单晶四方结构薄膜.

关键词: 第一性原理, 电子结构, 压力响应, 四方变形

PACC: 7125, 7120C, 7540M

1. 引言

Heusler 合金由于其独特的输运、电性和磁性而备受关注. Heusler 合金具有丰富的物理特性如磁性形状记忆效应、半金属性质、巨磁阻、磁致伸缩、超顺磁、马氏体相变、超导相变、金属半导体转变等^[1-6], 蕴藏着多种应用功能, 使其在新型材料开发中极具潜在的应用价值, 是目前凝聚态物理和材料科学领域探索 and 开发新型功能材料的热点材料体系之一.

在 Heusler 合金中, Ni 系 Heusler 合金是研究较多的 Heusler 合金之一^[7-10]. 研究表明, 这类 Heusler 合金都具有有序的 $L2_1$ 型结构, 且主要表现为铁磁(FM)有序. 在 Ni 系 Heusler 合金中, 研究最多的是 Ni_2MnGa . 研究发现, Ni_2MnGa 不仅具有受温度控制的热弹性形状记忆效应, 而且还具有受磁场控制的磁性形状记忆效应(MSME). Ni_2MnGa 的母相为 $L2_1$ 型结构, 具有典型的 $O_h^5(Fm\bar{3}m)$ 型空间点阵结构. 随着温度的降低, 发生马氏体相变, 并且在实验中已

观测到几种稳定的马氏体相, 如 $5M$ ($c/a < 1$), $7M$ 和非调制体心四方结构马氏体 ($c/a > 1$) 等^[11].

因尺寸效应, 薄膜材料与块体材料相比具有更优异的性质, 因而引起人们广泛的关注与研究^[12-14]. 在新材料、新器件领域中有诱人的发展前景. 文献[15—17]报道了运用分子束外延(MBE)方法, Ni_2MnGa 和 Ni_2MnGe 在 GaAs 基片上、 Ni_2MnIn 在 InAs 基片上分别生长出单晶四方结构薄膜, 这些薄膜均具有铁磁相, 居里温度分别约为 340—320 K, 320 K, 290 K. 文献[11, 18, 19]对上述合金(Ni_2MnGa , Ni_2MnGe , Ni_2MnIn)的电子结构、四方变形等进行了研究, 得出与实验和其他理论计算相一致的结果, 并认为这些薄膜的生长和性质与它们在四方变形中所表现出的特性密切相关. 本文将集中研究另一 Ni 系 Heusler 合金 Ni_2MnSi , 运用基于密度泛函理论的第一性原理, 计算化学计量的 Ni_2MnSi 的晶体结构、磁性、电子结构、压力响应等物理性质以及四方变形. 计算发现, 在 Ni_2MnSi 的总磁矩中, Mn 原子对总磁矩的贡献最大; Ni_2MnSi 的总态密度的低

* 国家自然科学基金(批准号: 10974014, 50832002, 10874021), 江苏省自然科学基金(批准号: BK2006047), 江苏省教育厅高校自然科学基金(批准号: 06KJA43014), 薄膜材料江苏省重点实验室开放课题, 南通大学自然科学项目(批准号: 07Z013)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: luolijin1964@126.com

能部分主要由 Si - s 投影态密度决定 ,高能部分主要由 Ni-d ,Mn-d 和 Si-p 的投影态密度决定 ;Ni₂MnSi 在四方变形中 ,在 0.95 < c/a < 1.15 的范围内有一个变化平缓的能量面 ,这一特性对薄膜的生长和性质有重要意义 ,我们预测 Ni₂MnSi 也可以生长出铁磁相的、有较高居里温度的单晶四方结构薄膜。

2. 计算方法和模型

本研究运用基于密度泛函理论的第一性原理的投影扩充波函数(PAW)方法。交换关联能采用 Perdew 和 Wang(PW91)所提出的广义梯度近似(GGA) ,离子和电子间的相互作用采用投影扩充波函数(PAW)方法描述。平面波截断能取 400 eV ,K 点网孔用 Monkhorst-Pack 方法产生 ,弛豫和静态计算时使用 19 × 19 × 19 个 K 网格 ,态密度计算时使用 23 × 23 × 23 个 K 网格 ,自洽精度取 10⁻⁴ eV/a.u.³。具体计算采用量子力学计算软件包 Vienna abinitio simulation package(VASP)^[20]进行。

对于晶体结构、电子结构、磁性和压力响应的计算 ,采用的是化学计量的 Ni₂MnSi ,通用化学式为 X₂YZ ,具有高有序的立方 L₂₁ 结构 ,如图 1 所示。这种有序结构是由四个 fcc 子晶格沿着对角线方向相互嵌套而成 ,构成这四个子晶格的原子分别是 Ni Mn ,Ni Si ,在对角线上的对应坐标分别是(0 ,0 ,0) (1/4 ,1/4 ,1/4) (1/2 ,1/2 ,1/2) (3/4 ,3/4 ,3/4)。对于 Ni₂MnSi 的四方变形 ,计算的是 L₂₁ 结构与四方结构间的变形。在变形过程中保持晶体的体积不变 ,即维持在 L₂₁ 结构时的体积。

3. 结果与讨论

3.1. 晶格常数和磁矩

表 1 为计算出的 Ni₂MnSi 平衡晶格常数、总磁矩、各个原子的自旋磁矩。从表中可看出 ,在 Ni₂MnSi 的总磁矩中 ,Mn 原子对总磁矩的贡献最大 ,Ni 原子只提供少量的磁矩 ,而 Si 原子对总磁矩几乎没有贡献。这些磁性质是由它的晶体结构所决定。在 Ni₂MnSi 晶体中 ,与 Mn 原子最近邻的是 8 个 Ni 原子 ,次近邻的是 6 个 Si 原子 ,而 Mn 原子之间的间隔是第三近邻。Mn 原子之间的磁耦合作用是通过 Ni Si 提供的巡游电子来完成 ,Ni ,Si 的巡游电子的

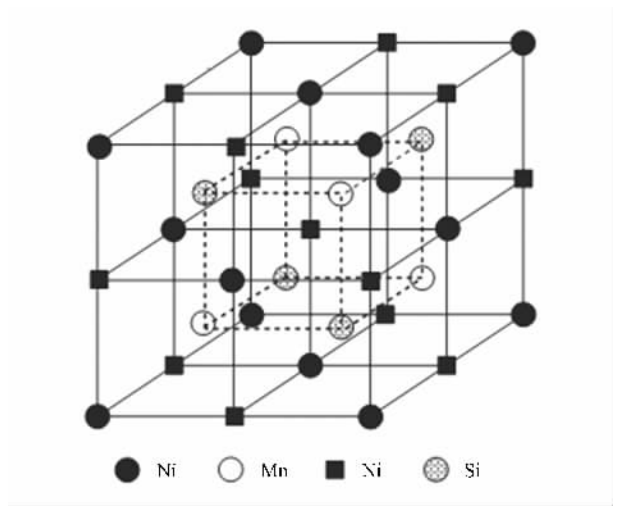


图 1 Ni₂MnSi 的 L₂₁ 型结构

结构决定了磁相互作用的大小和符号。另外 ,对比文献 [11 ,18 ,19]发现 ,Ni₂MnSi 的晶格常数、总磁矩及其在各个原子中的分配与 Ni₂MnGa ,Ni₂MnGe ,Ni₂MnIn 的情形很相似。

表 1 Ni₂MnSi 的晶格常数、总磁矩和各原子自旋磁矩

参数	计算值	各原子磁矩占总磁矩的比/%
晶格常数/nm	0.570	
总磁矩/μ _B	3.813	
自旋磁矩(Ni)/μ _B	0.229	6.01
自旋磁矩(Mn)/μ _B	3.297	86.46
自旋磁矩(Si)/μ _B	- 0.034	0.89

3.2. 态密度

图 2 为计算出的 Ni₂MnSi 的总态密度和相应的 Ni ,Mn ,Si 原子的投影态密度 ,图 3 为计算出的 Ni₂MnSi 各原子的投影态密度和 Ni-d ,Mn-d ,Si-s 的投影态密度。由图 2 可看出 ,Ni₂MnSi 的总态密度的低能部分(- 8.7 eV 以下) ,主要由 Si 原子的投影态密度决定 ,而由图 3 (e) (f)可看出 ,Si 原子的投影态密度主要由 Si-s 的投影态密度决定 ,所以 Ni₂MnSi 的总态密度的低能部分主要由 Si-s 投影态密度决定。同理由图 2、图 3 可得出 ,Ni₂MnSi 总态密度的高能部分(- 7.1 eV 以上) ,主要由 Ni-d ,Mn-d 的投影态密度和 Si-p 的投影态密度决定(Si-p 投影态密度图没有给出)。从图 2 (a)还可看出 ,Ni₂MnSi 的总态密度自旋向上部分处于费米能级以下 ,自旋向下

部分存在两个主峰,分别居于费米能级两侧,这是铁磁合金稳定性的一个典型特性,可用成键轨道和反键轨道间能量分离来解释.

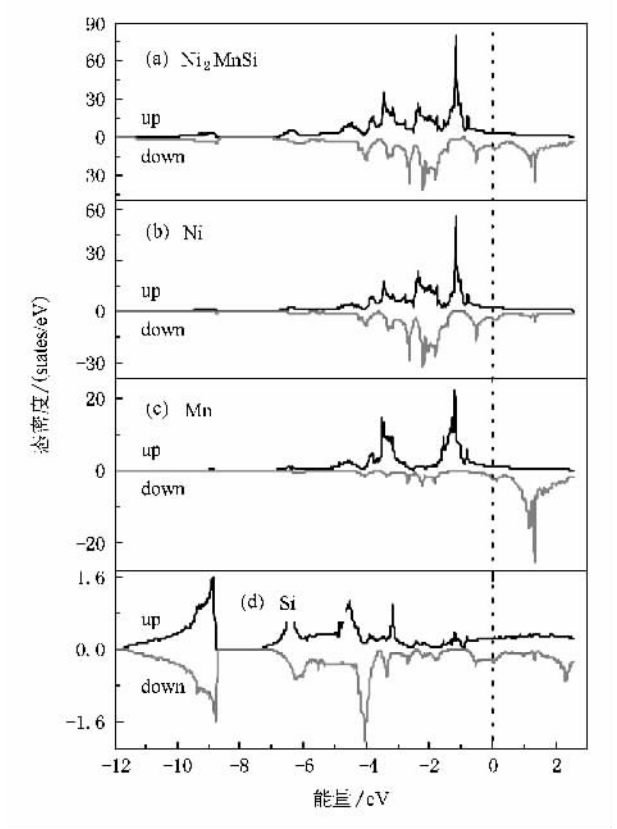


图 2 计算出的 Ni_2MnSi 的总态密度和原子投影态密度 (a) 总态密度 (b) Ni 的投影态密度 (c) Mn 的投影态密度 (d) Si 的投影态密度

图 2 的 (b) (c) (d) 显示,合金中 Si 原子的投影态密度自旋向上 (up) 和自旋向下 (down) 的分布很对称,所以 Si 原子的磁矩很小. 合金中 Ni 原子的投影态密度自旋向上和自旋向下主要分布在费米能级以下,也基本对称分布,所以 Ni 原子的自旋磁矩也不大. 合金中 Mn 原子的投影态密度自旋向上部分主要分布在费米能级以下,有两个主峰,但自旋向下部分主要分布在费米能级以上,只有一个主峰,自旋向上与自旋向下呈不对称分布,所以 Mn 原子的自旋磁矩最大,这与前面关于磁矩的计算结果一致.

对照图 2 的 (b) (c) 可看出,合金中 Mn 原子自旋向上的态密度有两个主峰(分布在费米能级以下),与 Ni 原子自旋向上态密度的峰值部分重叠,说明 Ni, Mn 原子间存在强的键合. 从图 3 的 (d) 还可看出,合金中 Mn 原子的 5 个 d 电子全部占据着自旋向上态. 从 Ni_2MnSi 合金中 Si-p 投影态密度(图中未显示) Mn-d 投影态密度可看出,合金中 Si 的 p 态

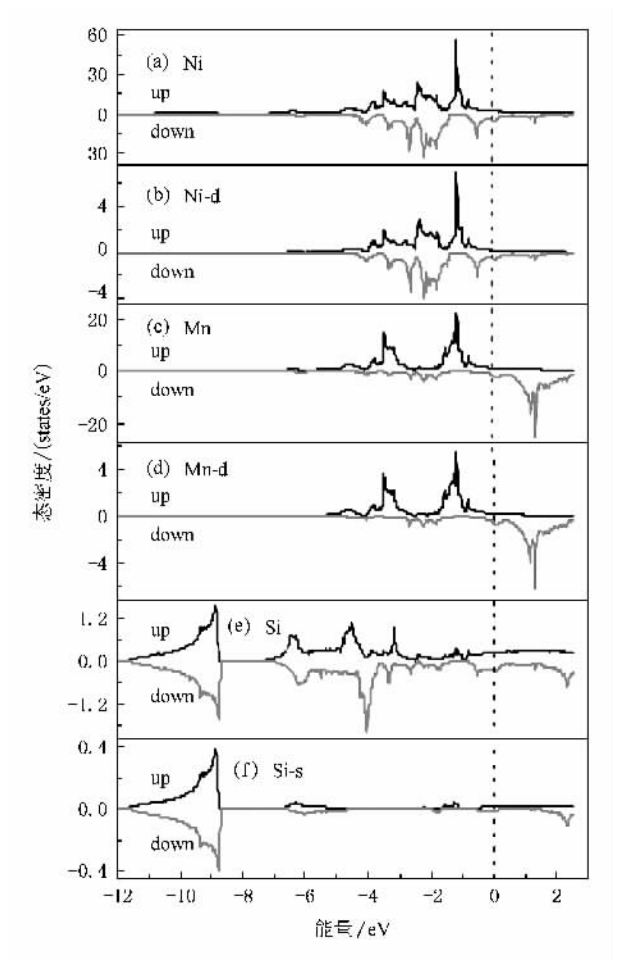


图 3 计算出的 Ni_2MnSi 各原子的投影态密度 (a) Ni 的投影态密度 (b) Ni-d 的投影态密度 (c) Mn 的投影态密度 (d) Mn-d 的投影态密度 (e) Si 的投影态密度 (f) Si-s 的投影态密度

与 Mn 的 d 态存在自旋相关的杂化,导致 Si 原子产生一个负的数值较小的磁矩,这也与前面的计算结果一致.

另外,比较文献 [11, 18, 19] 注意到, Ni_2MnSi 的总态密度、各原子的投影态密度与 Ni_2MnGa , Ni_2MnGe , Ni_2MnIn 的情形很相似.

3.3. 压力响应

体积弹性模量 B 是反映材料对液体静压阻力大小的一个参量,其定义为

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

其中 E 是基态总能, P , V 是压强和体积. 体积弹性模量及其对压强导数在零压时的值 B_0 和 B' , 可以利用计算出的总能 E 随体积 V 变化的若干数据,再根据如下的 Murnaghan 状态方程进行拟合:

$$E(V) = \frac{B_0 V}{B'(B' - 1)} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} + B' \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) - 1 \right] + E_0,$$

(2)

其中 V_0 和 E_0 是零压时的体积和总能. 我们对 Ni_2MnSi 的计算结果是: $B_0 = 181.21 \text{ GP}$, $B' = 5.95$. 依据 Murnaghan 状态方程 (2) 可得出

$$P(V) = \frac{B_0}{B'} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right].$$
 (3)

根据计算出的 B_0 和 B' , 利用 (3) 式可以作出 Ni_2MnSi 的 P - V 关系图 (如图 4 所示). 从图中可看出, 要将 Ni_2MnSi 压缩 8% (相对于零压时的体积) 需要的压力约为 12 GP. 上述计算出的 Ni_2MnSi 的零压体积弹性模量 B_0 比 Ni_2MnGa (170 GP), Ni_2MnGe (139 GP), Ni_2MnIn (138 GP) ^[18,19] 的稍大, 说明前者比后者的抗压缩性稍大.

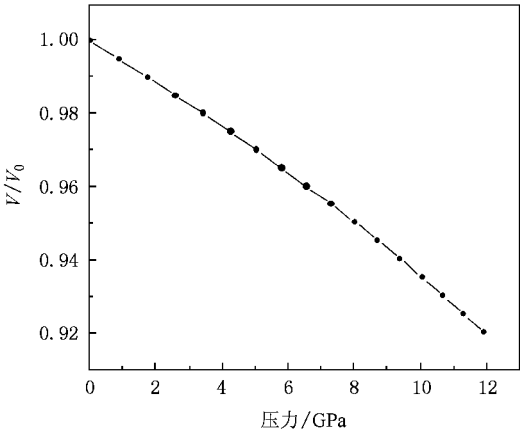


图 4 Ni_2MnSi 的 P - V 关系

3.4. 四方变形

在讨论 Ni_2MnSi 的四方变形时, 为了便于说明问题, 我们将与 Ni_2MnGa 的四方变形一起讨论.

Ni_2MnSi , Ni_2MnGa 合金在四方变形中, 总能随 c/a 的变化而变化. 图 5 是 Ni_2MnSi , Ni_2MnGa 在保持体积 (L_2 结构时的体积) 不变时总能差 (相对 L_2 结构) 与 c/a 的关系. 从图 5 可看出, 对 Ni_2MnGa 而言, 在 c/a 约为 1.255 处出现一个能量局域最小值, 即该处对应存在一个稳定的马氏体相, 这与实验结果相符, 但与实验观测到的这种非调制马氏体 c/a 的值 (为 1.18) 存在偏差^[11] (这可能与在计算中保持体积不变有关). 而对 Ni_2MnSi 而言, 在整个四方变形中, 没有出现能量局域最小值, 即不出现稳定的马

氏体相, 这与我们的预期相反. 但我们注意到, 这两种合金在 $0.95 < c/a < 1.15$ 的范围内有一个变化平缓的能量面 (能量变化小于 2.5 meV/atom), 尤其是 Ni_2MnSi . 这一特性对薄膜的生长和性质有重要意义. 已有报道运用分子束外延 (MBE) 方法, 在 GaAs 基片上生长出 Ni_2MnGa 单晶四方结构薄膜 (晶格常数 $a = b = 0.565 \text{ nm}$, $c = 0.612 \text{ nm}$, $c/a = 1.08$), 此薄膜具有铁磁相, 居里温度约为 320 K ^[17]. 这种结构正是基于图 5 Ni_2MnGa 总能差与 c/a 的关系曲线所预期的结构. 由此, 根据图 5 Ni_2MnSi 总能差与 c/a 的关系曲线的平缓表现 ($0.95 < c/a < 1.15$), 我们预测 Ni_2MnSi 也可以生长出铁磁相的、有较高居里温度的四方结构薄膜.

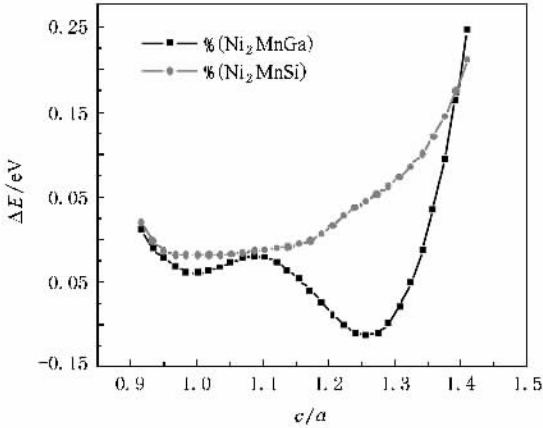


图 5 Ni_2MnSi , Ni_2MnGa 体积保持不变时总能差 (相对 L_2 结构) 与 c/a 的关系

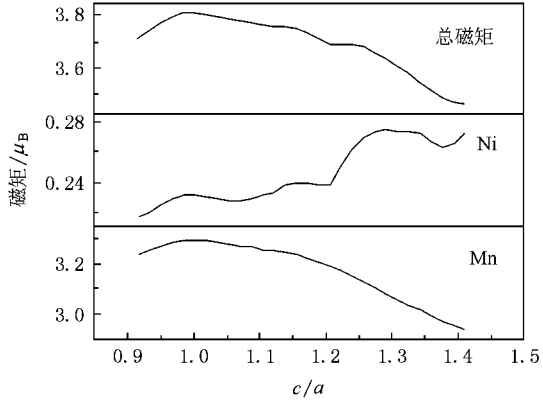


图 6 Ni_2MnSi 的磁矩与 c/a 的关系

在四方变形中, 磁矩随 c/a 的变化而变化. 图 6、图 7 分别是 Ni_2MnSi , Ni_2MnGa 的磁矩随 c/a 变化的关系. 在图 7 中可看到, Ni 磁矩的变化趋势与

Ni_2MnGa 总磁矩的变化趋势相似,这说明在变形过程中, Ni_2MnGa 总磁矩随 c/a 变化主要来源于 Ni 原子,而 Mn 原子对其贡献较小.而在图 6 中, Mn 磁矩的变化趋势与 Ni_2MnSi 总磁矩的变化趋势相似,这

说明在变形过程中, Ni_2MnSi 总磁矩随 c/a 变化主要来源于 Mn 原子,而 Ni 原子对其贡献较小.

4. 结 论

运用基于密度泛函理论的第一性原理,对化学计量的 Ni_2MnSi 的晶体结构、磁性、电子结构、压力响应、四方变形进行了计算.计算得到,在 Ni_2MnSi 的总磁矩中, Mn 原子对总磁矩的贡献最大; Ni_2MnSi 的总态密度的低能部分主要由 Si-s 投影态密度决定,高能部分主要由 Ni-d, Mn-d 和 Si-p 的投影态密度决定; Ni_2MnSi 在四方变形中,在 $0.95 < c/a < 1.15$ 的范围内有一个变化平缓的能量面,这一特性对薄膜的生长和性质有重要意义,我们预测 Ni_2MnSi 也可以生长出铁磁相的、有较高居里温度的单晶四方结构薄膜.

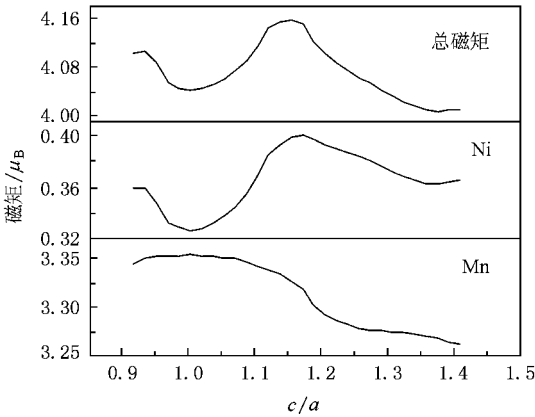


图 7 Ni_2MnGa 的磁矩与 c/a 的关系

[1] Karaman I ,Basaran B ,Karaca H E ,Karsilayan A I ,Chamlyakov Y I 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 172505

[2] Aparna Chakrabarti ,Barman 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 161908

[3] Chatterjee S ,Giri S ,Majumdar S 2008 *Phys. Rev. B* **77** 224440

[4] Luo H Z ,Zhang H W ,Zhu Z Y ,Ma L ,Xu S F ,Wu G H ,Zhu X X , Jiang C B ,Xu H B 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 083908

[5] Yusuke Ohdaira ,Mikihiko Oogane ,Yasuo Ando 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 07C920

[6] Galanakis I ,Mavropoulos P H ,Dederichs P H 2006 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** 765

[7] Oksenenko V A ,Trofimova L N ,Petrov Y N ,Kudryavtsev Y V , Dubowik J ,Lee Y P 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 063902

[8] Choi B S 2006 *IEEE Trans. Magn.* **42** 1770

[9] Xu G L ,Chen J D ,Chen D ,Ma J Z ,Yu B H ,Shi D H 2009 *Chin. Phys. B* **18** 0744

[10] Xie W J ,Tang X F ,Zhang Q J 2007 *Chin. Phys.* **16** 3549

[11] Wu Y R , Hu W Y , Zhao D L 2005 *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* **15** 1844 (in Chinese) [吴玉蓉、胡望宇、赵栋梁 2005 中国有色金属学报 **15** 1844]

[12] Zhang Y Y ,Hu J P ,Bemevig B A ,Wang X R , Xie X C ,Liu W M 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 106401

[13] Zhang Y Y ,Hu J P ,Bemevig B A ,Wang X R , Xie X C ,Liu W M 2008 *Phys. Rev. B* **78** 155413

[14] He P B ,Xie X C ,Liu W M 2005 *Phys. Rev. B* **72** 172411

[15] Lu J ,Dong J W ,Xie J Q ,McKernan S ,Palmström C J 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 2393

[16] Dong J W ,Lu J ,Xie J Q ,Chen L C ,James R D ,McKernan S , Palmström C J 2001 *Physica E* **10** 428

[17] Dong J W ,Chen L C ,Palmstrom C J ,James R D ,McKernan S 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 1443

[18] Godlevsky V V ,Rabe K M 2001 *Phys. Rev. B* **63** 134407

[19] Maria Pugaczowa-Michalska 2007 *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **427** 54

[20] Hafner J 2008 *Journal of Computational Chemistry* **29** 2044

A first-principles study of electronic structure ,magnetism , response to pressure and tetragonal distortions of Ni_2MnSi Heusler alloy^{*}

Luo Li-Jin^{1)†} Zhong Chong-Gui¹⁾ Jiang Xue-Fan²⁾ Fang Jing-Huai¹⁾ Jiang Qing³⁾

¹⁾ *School of Science ,Nantong University , Nantong 226007 ,China)*

²⁾ *Jiangsu Key Laboratory of Advanced Functional Materials , Changshu Institute of Technology ,Changshu 215500 ,China)*

³⁾ *Department of Physics ,Suzhou University ,Suzhou 215006 ,China)*

(Received 11 May 2009 ; revised manuscript received 17 May 2009)

Abstract

Crystal structure ,magnetism ,electronic structure ,response to pressure and tetragonal distortions of stoichiometric Ni_2MnSi were calculated by first-principles method based on the density functional theory within the projected augmented wave(PAW) approach. The calculations show the contribution of the spin magnetic moments of Mn atom to the total moments is largest for Ni_2MnSi . The low energy part of the total DOS is decided by Si-s-projected DOS , however , the high energy part of the total DOS is decided by the Ni -d-projected DOS , Mn -d-projected DOS and Si -p-projected DOS for Ni_2MnSi . The entire energy surface for $0.95 < c/a < 1.15$ is remarkably flat in tetragonal distortions for Ni_2MnSi ,which has significant implications for the growth and properties of thin films. We predict that the Ni_2MnSi may also grow single crystal tetragonal structured thin film of ferromagnetic phase with high Curie temperature.

Keywords : first-principles , electronic structure , response to pressure , tetragonal distortion

PACC : 7125 , 7120C , 7540M

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10974014 , 50832002 ,10874021) ,the Natural Science Foundation of Jiangsu Province , China (Grant No. BK2006047) ,the Natural Science Foundation of the Jiangsu Higher Education Institutions of China (Grant No. 06KJA43014) ,the Opening Topic of Key Laboratory of Membranous Material ,Jiangsu Province ,the Natural Science Foundation of Nantong University (Grant No. 07Z013).

[†] Corresponding author. E-mail :luolijin1964@126.com