

# Heusler 合金 $Mn_2NiGe$ 磁性形状记忆效应的 第一性原理预测\*

罗礼进<sup>1)</sup> 仲崇贵<sup>1)†</sup> 全宏瑞<sup>4)</sup> 谭志中<sup>1)</sup> 蒋青<sup>2)</sup> 江学范<sup>3)</sup>

1)(南通大学理学院,南通 226007)

2)(苏州大学物理学院,苏州 215006)

3)(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)

4)(桂林师范高等专科学校物理与信息技术系,桂林 541001)

(2010 年 1 月 31 日收到;2010 年 3 月 17 日收到修改稿)

运用基于密度泛函理论的第一性原理,对  $Hg_2CuTi$  型  $Mn_2NiGe$  的四方变形、晶体结构、磁性、电子结构、压力响应等进行了计算. 计算结果表明: 1) 在由立方结构至四方结构的转变中,在  $c/a$  约为 1.34 处存在一个稳定的马氏体相; 2) 在奥氏体态和马氏体态下,  $Mn$  原子均是  $Mn_2NiGe$  总磁矩的主要贡献者,但  $Mn(A)$ ,  $Mn(B)$  原子磁矩的值不等且呈反平行耦合,因而  $Mn_2NiGe$  合金均表现为亚铁磁结构; 3) 在奥氏体态和马氏体态下,  $Mn(A)$ ,  $Mn(B)$  原子之间的亚铁磁耦合是由它们之间弱的 d-d 直接交换作用来维持. 根据以上的计算结果,预测  $Mn_2NiGe$  具有磁性形状记忆效应.

**关键词:** 第一性原理, 磁性形状记忆, 四方变形, 马氏体相变

**PACC:** 7125, 7120C, 7540M

## 1. 引 言

磁性形状记忆合金 (magnetic shape memory alloy, MSMA) 是最近发展起来的一类新型形状记忆材料,它不但具有传统形状记忆合金的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 (magnetic shape memory effect, MSME). 与传统形状记忆合金、压电陶瓷和磁致伸缩材料等智能驱动材料相比, MSMA 兼有大恢复应变、大输出应力、高响应频率等优良性能<sup>[1]</sup>, 弥补了传统形状记忆合金响应频率慢、压电陶瓷和磁致伸缩材料应变小的不足, 是一种较为理想的驱动与传感材料, 有着广泛的应用前景.

在 MSMA 的研究中, Heusler 合金是研究最多的材料之一<sup>[2-4]</sup>, 并已发现有多种 Heusler 合金具有 MSME 效应. 最早发现具有 MSME 效应并引起广泛关注 and 深入研究的 Heusler 合金是  $Ni_2MnGa$ <sup>[5-7]</sup>. 随

后, 先继发现  $Ni-Fe-Ga$ <sup>[8,9]</sup>,  $Co-Ni-Ga(Al)$ <sup>[10,11]</sup>,  $Ni-Mn-In(Sn, Sb)$ <sup>[12]</sup> 等 Heusler 合金具有 MSME 效应.

最近的理论和实验研究表明<sup>[13]</sup>, 一种新的 Heusler 合金  $Mn_2NiGa$  也具有 MSME 效应. 但它的有序结构与传统的  $Cu_2MnAl$  型 ( $L2_1$  型) 高有序结构不同, 具有另一种高有序结构—— $Hg_2CuTi$  型结构, 空间群为  $F\bar{4}3m$ , 即  $Mn$  原子占据  $A, B$  晶位,  $Ni$  原子占据  $C$  晶位,  $Ga$  原子占据  $D$  晶位.

对于另一 Heusler 合金  $Mn_2NiGe$  的磁性形状记忆效应未见报道, 因其与  $Mn_2NiGa$  同属  $MnNi$  系 Heusler 合金, 且  $Ge$  与  $Ga$  同属  $sp$  元素, 所以是磁性形状记忆材料家族可能的候选者. 本文运用基于密度泛函理论的第一性原理, 计算  $Hg_2CuTi$  型  $Mn_2NiGe$  的四方变形、晶体结构、磁性、电子结构、压力响应等. 计算结果表明,  $Mn_2NiGe$  在由立方结构至四方结构的转变中, 出现一个稳定的马氏体相, 且在奥氏体态和马氏体态下均呈现亚铁磁结构, 因而我们预测  $Mn_2NiGe$  具有 MSME 效应.

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10974104, 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) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: chgzong@ntu.edu.cn

## 2. 计算方法和模型

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法,其中的核和电子间的相互作用采用投影扩充波函数(projector augmented wave, PAW)方法描述,交换关联能采用 Perdew 和 Wang(PW91)所提出的广义梯度近似(GGA).  $k$  点网孔用 Monkhorst-Pack 方法产生,弛豫和静态计算使用  $19 \times 19 \times 19$  个  $k$  网格,态密度计算使用  $23 \times 23 \times 23$  个  $k$  网格. 平面波截断能取 400 eV,自洽精度取  $10^{-4}$  eV/a. u.<sup>3</sup>. 具体计算采用量子力学计算软件包(Vienna abinitio simulation package, VASP)<sup>[14]</sup>进行.

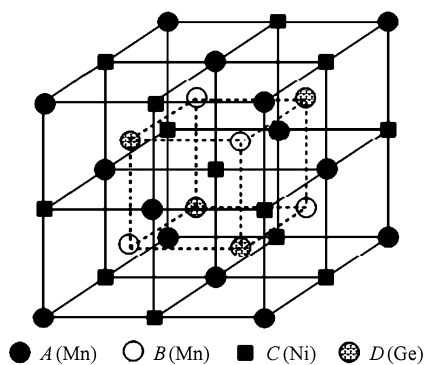


图1  $Mn_2NiGe$  的  $Hg_2CuTi$  型结构

在本文的晶体结构、电子结构、磁性和压力响应等部分的计算中,  $Mn_2NiGe$  采用的是  $Hg_2CuTi$  型结构,如图1所示. 这种有序结构是由四个面心立方结构(fcc)亚晶格沿着体对角线方向相互穿插而成,构成这四个亚晶格的原子分别是 Mn, Mn, Ni, Ge, 在对角线上的对应坐标分别是  $(0,0,0)$ ,  $(1/4,1/4,1/4)$ ,  $(1/2,1/2,1/2)$ ,  $(3/4,3/4,3/4)$ . 在本文的另一部分计算,即四方变形计算中,采用的是  $Hg_2CuTi$  立方结构与四方结构间的变形,并且在变形过程中保持晶体的体积不变,即维持在  $Hg_2CuTi$  立方结构时的体积.

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 四方变形

计算表明,在由立方结构至四方结构的转变中,  $Mn_2NiGe$  的总能随  $c/a$  的变化而变化. 图2中的实曲线是计算出的  $Mn_2NiGe$  在保持体积( $Hg_2CuTi$

立方结构时的体积)不变时总能差(相对  $Hg_2CuTi$  立方结构)与  $c/a$  的关系. 从图中可看出,在我们所讨论的四方变形范围内,在  $c/a$  约为 1.34 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. 为了比较,我们也计算了同属 MnNi 系  $Hg_2CuTi$  型的 Heusler 合金  $Mn_2NiGa$  的总能差与  $c/a$  的关系(见图2中的虚曲线). 图中也清楚显示,在  $c/a$  约为 1.27 处出现一个能量局域最小值,即该处也对应存在一个稳定的马氏体相,这与实验结果相符(实验已发现,随着温度的降低,  $Mn_2NiGa$  合金发生一个由立方结构到四方结构的马氏体相变,并已测出稳定马氏体相的晶格常数为  $a = b = 0.55472$  nm,  $c = 0.67144$  nm,  $c/a = 1.21$ <sup>[13]</sup>).

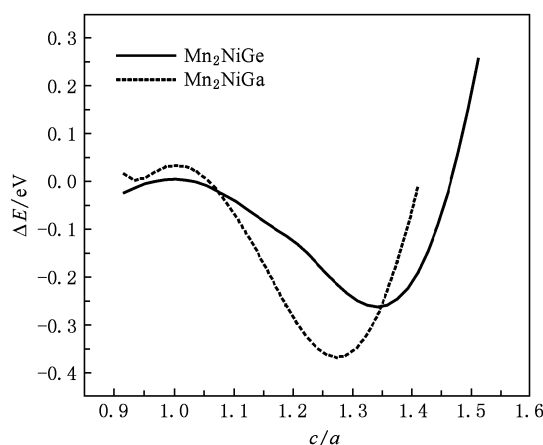


图2  $Mn_2NiGe$  和  $Mn_2NiGa$  在体积保持不变时总能差  $\Delta E$ (相对  $Hg_2CuTi$  立方结构)与  $c/a$  的关系

### 3.2. 晶格常数和磁矩

表1为计算出的  $Hg_2CuTi$  型  $Mn_2NiGe$  在奥氏体态和马氏体态下的晶格常数、总磁矩和各原子自旋磁矩. 从表中可看出,在两种状态下:1) Mn 原子均是总磁矩的主要贡献者, Ni, Ge 原子的贡献非常小;2) Mn(A), Mn(B) 原子磁矩的值不等且呈反平行耦合,因而  $Mn_2NiGe$  合金均表现为亚铁磁结构. 以上的磁性质中, A, B 晶位的 Mn 原子表现出不同的磁特性,原因是 A, B 晶位的 Mn 原子所处的周边原子环境均不同,其中 Mn(A) 原子最近邻的是四个 Ge 原子和四个 Mn(B) 原子, Mn(B) 原子最近邻的是四个 Ni 原子和四个 Mn(A) 原子. 至于  $Mn_2NiGe$  合金均表现为亚铁磁结构的原因下面再作分析.

表1  $Hg_2CuTi$  型  $Mn_2NiGe$  在奥氏体态和马氏体态下的晶格常数、总磁矩和各原子自旋磁矩

参数	奥氏体态	马氏体态
晶格常数 /nm	$a = b = c = 0.5832$	$a = b = 0.5273$ $c = 0.7075$
总磁矩/ $\mu_B$	0.905	0.318
Mn(A) 自旋磁矩/ $\mu_B$	-2.286	-2.421
Mn(B) 自旋磁矩/ $\mu_B$	3.057	2.689
Ni 自旋磁矩 / $\mu_B$	0.107	0.055
Ge 自旋磁矩 / $\mu_B$	0.027	-0.005

### 3.3. 态密度

图3,图4为计算出的  $Hg_2CuTi$  型  $Mn_2NiGe$  分别在奥氏体态和马氏体态下的总态密度、各原子的投影态密度以及 Mn(A)-d, Mn(B)-d, Ni-d, Ge-s, Ge-p 的投影态密度. 由图3,图4可看出,在两种状态下:1)  $Mn_2NiGe$  总态密度的低能部分(-9.3 eV 以下)主要由 Ge-s 投影态密度决定,总态密度的高能部分(-6.7 eV 以上),主要由 Mn(A)-d, Mn(B)-d 的投影态密度决定,即  $Mn_2NiGe$  在费米能级附近的总态密度主要由 Mn(A)-d, Mn(B)-d 的投影态密度决定;2) Mn(A)-d, Mn(B)-d 的投影态密度分布明显不同,其中 Mn(A)-d 的态密度自旋向上部分主要分布在费米面以上,自旋向下部分主要分布在费米面以下. 而 Mn(B)-d 的态密度分布刚好相反,即自旋向上部分主要分布在费米面以下,自旋向下部分主要分布在费米面以上,所以 Mn(A)-d, Mn(B)-d 的投影态密度交叠很少,且两个自旋取向存在较大的自旋劈裂.

由上可看出,两种状态下的态密度分布基本相似,最主要的特征均表现为:在费米面附近的态密度主要由 Mn(A)-d, Mn(B)-d 的投影态密度决定,且 Mn(A)-d, Mn(B)-d 的投影态密度在费米面附近交叠都很少. 这说明在两种状态下, A, B 晶位的 Mn 原子之间的 d 轨道杂化(d-d 直接交换作用)均很弱,而此时 Mn 的原子内交换作用很强,导致两个 Mn 原子产生较大的自旋劈裂,形成较大的磁矩. 这时, Mn(A) 与 Mn(B) 之间磁矩的亚铁磁耦合是由上述的这种弱的 d-d 直接交换作用来维持,而 Mn(A) 之间、Mn(B) 之间的铁磁耦合则是由 Ge 原子的 s 电子为媒介的间接交换作用来维持,这就是  $Mn_2NiGe$  在两种状态下均呈现亚铁磁结构的成因.

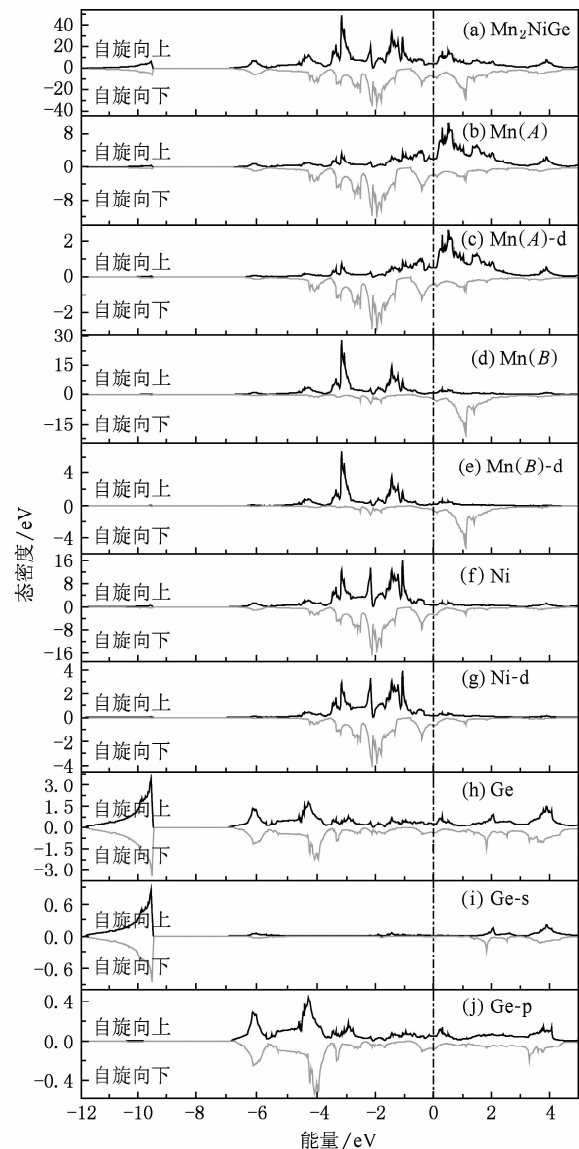


图3 计算出的  $Hg_2CuTi$  型  $Mn_2NiGe$  在奥氏体态下的总态密度和原子投影态密度 (a) 总态密度; (b) Mn(A) 的投影态密度; (c) Mn(A)-d 的投影态密度; (d) Mn(B) 的投影态密度; (e) Mn(B)-d 的投影态密度; (f) Ni 的投影态密度; (g) Ni-d 的投影态密度; (h) Ge 的投影态密度; (i) Ge-s 的投影态密度; (j) Ge-p 的投影态密度

### 3.4. 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

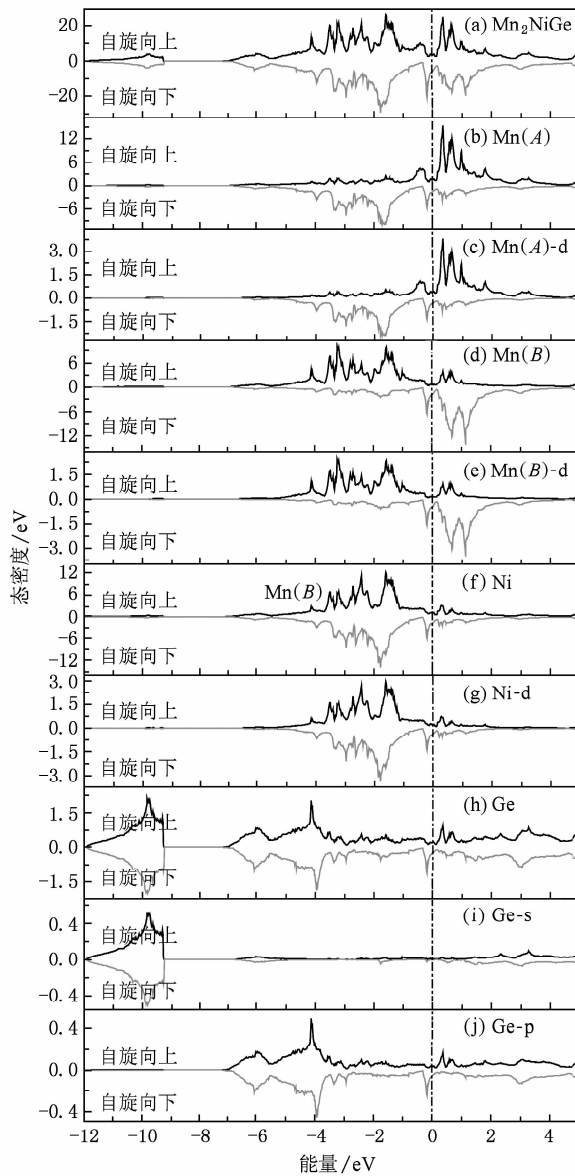


图4 计算出的  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$  型  $\text{Mn}_2\text{NiGe}$  在马氏体态下的总态密度和原子投影态密度 (a) 总态密度; (b)  $\text{Mn}(A)$  的投影态密度; (c)  $\text{Mn}(A)$ -d 的投影态密度; (d)  $\text{Mn}(B)$  的投影态密度; (e)  $\text{Mn}(B)$ -d 的投影态密度; (f)  $\text{Ni}$  的投影态密度; (g)  $\text{Ni}$ -d 的投影态密度; (h)  $\text{Ge}$  的投影态密度; (i)  $\text{Ge}$ -s 的投影态密度; (j)  $\text{Ge}$ -p 的投影态密度

根据如下的 Murnaghan 状态方程进行拟合:

$$E(V) = \frac{B_0 V}{B'(B' - 1)} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} + B' \left( 1 - \frac{V_0}{V} \right) - 1 \right] + E_0, \quad (2)$$

其中  $V_0$  和  $E_0$  是零压时的体积和总能量.  $\text{Mn}_2\text{NiGe}$  的

计算结果是:  $B_0 = 126.88 \text{ GPa}$ ,  $B' = 4.61$ . 依据 Murnaghan 状态方程(2)可得出

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

根据计算出的  $B_0$  和  $B'$ , 利用(3)式可以作出  $\text{Mn}_2\text{NiGe}$  的  $P$ - $V$  关系图(如图5所示). 从图中可看出, 要将  $\text{Mn}_2\text{NiGe}$  压缩 8% (相对于零压时的体积) 需要的压力约为 12.9 GPa. 上述计算出的  $\text{Mn}_2\text{NiGe}$  的零压体积弹性模量  $B_0$  比  $\text{Ni}_2\text{MnGe}$  (138.97 GPa)<sup>[15]</sup>,  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  (170 GPa)<sup>[16]</sup>,  $\text{Ni}_2\text{MnB}$  (247.7 GPa)<sup>[17]</sup> 的均小, 说明  $\text{Mn}_2\text{NiGe}$  的抗压缩性比  $\text{Ni}_2\text{MnGe}$ ,  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ ,  $\text{Ni}_2\text{MnB}$  的均小.

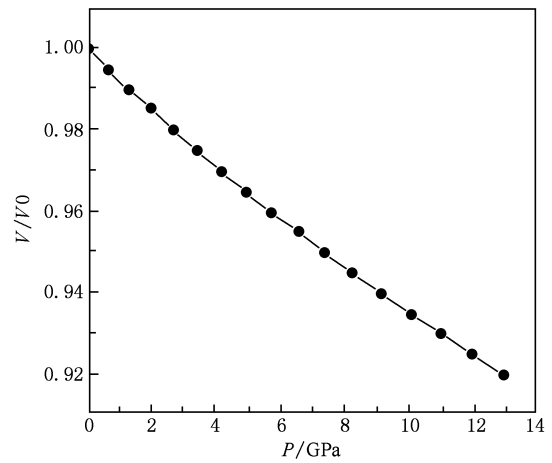


图5  $\text{Mn}_2\text{NiGe}$  的  $P$ - $V$  关系

## 4. 结 论

运用基于密度泛函理论的第一性原理, 对  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$  型  $\text{Mn}_2\text{NiGe}$  的四方变形、晶体结构、磁性、电子结构、压力响应等进行了计算. 计算结果表明: 1) 在由立方结构至四方结构的转变中, 在  $c/a$  约为 1.34 处存在一个稳定的马氏体相; 2) 在奥氏体态和马氏体态下,  $\text{Mn}$  原子均是  $\text{Mn}_2\text{NiGe}$  总磁矩的主要贡献者, 但  $\text{Mn}(A)$ ,  $\text{Mn}(B)$  原子磁矩的值不等且呈反平行耦合, 因而  $\text{Mn}_2\text{NiGe}$  合金均表现为亚铁磁结构; 3) 在奥氏体态和马氏体态下,  $\text{Mn}(A)$ ,  $\text{Mn}(B)$  原子之间的亚铁磁耦合是由它们之间弱的 d-d 直接交换作用来维持. 根据以上的计算结果, 我们预测  $\text{Mn}_2\text{NiGe}$  具有 MSME 效应.

- [1] Sozinov A, Likhachev A A, Ullakko K 2002 *IEEE Trans. Magn.* **38** 2814
- [2] 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]
- [3] Xu G L, Chen J D, Chen D, Ma J Z, Yu B H, Shi D H 2009 *Chin. Phys. B* **18** 744
- [4] Xie W J, Tang X F, Zhang Q J 2007 *Chin. Phys.* **16** 3549
- [5] Wan J F, Wang J N 2005 *Physica B* **355** 172
- [6] Bernard F, Rousselot C, Hirsinger L, Delobelle P 2007 *Plasma Processes Polym.* **4** 846
- [7] Jakob G, Elmers H J 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **310** 2779
- [8] Zheng H X, Liu J, Xia M X, Li J G 2005 *J. Alloys Compd.* **387** 265
- [9] Aich S, Das S, Al-Omari I A, Alagarsamy P, Chowdhury S G, Chakraborty M, Shield J E, Sellmyer D J 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 7A943
- [10] Tetsuji S, Yukihiko K, Toshiro K 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 07B322
- [11] Liu Z H, Yu S Y, Yang H, Wu G H, Liu Y 2008 *Intermetallics* **16** 447
- [12] Moya X, Mañosa L, Planes A, Krenke T, Acet M, Wassermann E F 2006 *Mater. Sci. Eng., A* **438-440** 911
- [13] Liu G D, Dai X F, Yu S Y, Zhu Z Y, Chen J L, Wu G H 2006 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **74** 054435
- [14] Hafner J 2008 *J. Comput. Chem.* **29** 2044
- [15] Pugaczowa-Michalska M 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **427** 54
- [16] Godlevsky V V, Rabe K M 2001 *Phys. Rev. B* **63** 134407
- [17] Pugaczowa-Michalska M 2008 *J. Magn. Magn. Mater.* **320** 2083

## First-principle prediction of magnetic shape memory effect of Heusler alloy $Mn_2NiGe$ \*

Luo Li-Jin<sup>1)†</sup> Zhong Chong-Gui<sup>1)</sup> Quan Hong-Rui<sup>4)</sup> Tan Zhi-Zhong<sup>1)</sup> Jiang Qing<sup>2)</sup> Jiang Xue-Fan<sup>3)</sup>

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

2) (Department of Physics, Suzhou University, Suzhou 215006, China)

3) (Jiangsu Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Changshu Institute of Technology, Changshu 215500, China)

4) (Department of Physics and Communication Technology, Guilin Teachers college, Guilin 541001, China)

(Received 31 January 2010; revised manuscript received 17 March 2010)

### Abstract

Tetragonal distortions, crystal structure, magnetism, electronic structure and pressure response of  $Hg_2CuTi$ -type  $Mn_2NiGe$  are calculated by the first-principles method based on the density functional theory. The calculations show that 1) in the process of transform from cubic to a tetragonal in structure,  $Mn_2NiGe$  alloys exhibit a stable martensitic phase at  $c/a \approx 1.34$ ; 2) in austenite and martensite, Mn atoms are the main contributors to the magnetism in  $Mn_2NiGe$ , and  $Mn_2NiGe$  alloys show ferrimagnetism due to antiparallel but unbalanced magnetic moments of Mn(A) atom and Mn(B) atom; 3) in austenite and martensite, the direct d-d exchange interaction between Mn(A) atom and Mn(B) atom is weak because of small overlap of d-projected DOS of Mn(A) atom and Mn(B) atom nearby the Fermi level. This is the reason why the  $Mn_2NiGe$  alloys show ferrimagnetism. We can predict the magnetic shape memory effect (MSME) in  $Mn_2NiGe$  alloys based on the the results of calculation above.

**Keywords:** first-principles, magnetic shape memory, tetragonal distortions, martensite phase transformation

**PACC:** 7125, 7120C, 7540M

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10974104, 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).

† Corresponding author. E-mail: chgzhang@ntu.edu.cn