

# Heusler 合金 $Mn_2NiAl$ 的电子结构和磁性对四方畸变的响应及其压力响应\*

罗礼进<sup>1)</sup> 仲崇贵<sup>1)†</sup> 方靖淮<sup>1)</sup> 赵永林<sup>1)</sup> 周朋霞<sup>1)</sup> 江学范<sup>2)</sup>

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实验室, 常熟 215500)

(2011 年 2 月 12 日收到; 2011 年 5 月 9 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缀加波方法, 对  $Hg_2CuTi$  型  $Mn_2NiAl$  在由立方结构至四方结构的畸变过程中电子结构和磁性的变化规律及其对压力响应的规律进行了研究. 研究发现: 在由奥氏体相到马氏体相的相变中, 由于  $Ni-Mn(A)$  原子间距的减小而使得杂化程度增强, 导致占据态的态密度向低能区域移动, 体系的能量降低, 致使在马氏体相中的稳定性增大; 在从奥氏体相到马氏体相的相变中, 能带变宽, 成键作用加强, 从而在马氏体相中的稳定性增大; 在四方畸变过程中, 总磁矩的变化主要来源于  $Ni$  原子磁矩的变化; 计算得到  $Mn_2NiAl$  的零压体积弹性模量为 125.69 GPa, 其抗压缩性比其他常见的 Heusler 型合金弱.

**关键词:** 第一性原理, 电子结构, 磁性, 四方畸变

**PACS:** 75.50.Ce, 71.15.Nc, 81.30.Kf

## 1. 引言

磁性形状记忆合金 (MSMA) 是一类新型的智能驱动记忆材料. 这类材料具有恢复应变大、输出应力大、响应频率高等良好特性<sup>[1-4]</sup>, 是一种较为理想的驱动与传感材料, 有着较高的研究与应用价值. MSMA 是铁磁性材料, 通常采用共线磁结构分析其磁性, 但也有从相互作用磁畴、自旋电流孤波解等方面分析其磁性<sup>[5,6]</sup>.

Heusler 型合金是一种高度有序的金属间化合物, 因其结构与原子排序的多样性而蕴藏着丰富的物理特性<sup>[7,8]</sup>, 因而成为 MSMA 研究的候选材料之一, 并相继发现多种 Heusler 合金是 MSMA<sup>[9-14]</sup>. 最近, 刘国栋等<sup>[15]</sup>从理论和实验上证实了一种新的 Heusler 合金  $Mn_2NiGa$  也是 MSMA. 但  $Mn_2NiGa$  的有序结构与传统的 Heusler 合金结构—— $Cu_2MnAl$  型 ( $L2_1$  型) 结构不同, 而是另一种高有序结构—— $Hg_2CuTi$  型结构.

新近, Luo 等<sup>[16]</sup>从磁性和电子结构等方面出发, 预测了另一种新的 Heusler 合金  $Mn_2NiAl$  ( $Hg_2CuTi$  型结构) 具有 MSMA 的行为. 本文将在文献<sup>[16]</sup>工作的基础上, 运用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 进一步研究  $Hg_2CuTi$  型  $Mn_2NiAl$  的电子结构和磁性在四方畸变过程中的变化规律以及  $Mn_2NiAl$  对压力响应的规律. 研究表明: 在由奥氏体相到马氏体相的相变中, 因  $Ni-Mn(A)$  原子间杂化程度的增强而导致占据态的态密度向低能区域移动; 同时, 能带变宽, 成键作用加强, 致使在马氏体相中体系的稳定性增强. 研究还发现, 在四方畸变过程中, 总磁矩的变化主要来源于  $Ni$  原子磁矩的变化.

## 2. 计算方法和模型

本工作的计算采用基于密度泛函理论的第一性原理方法. 在其中的等效单电子薛定谔方程中, 描述核和电子间的相互作用采用投影缀加波方法,

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10974104, 30970754, 10874021)、江苏省自然科学基金 (批准号: BK2006047)、江苏省高等学校自然科学基金 (批准号: 06KJA43014) 和南通市应用研究计划 (批准号: K2009058) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: chgzong@ntu.edu.cn

而交换关联能采用 Perdew 和 Wang 所提出的广义梯度近似.  $k$  空间网格运用 Monkhorst-Pack 方法产生, 在弛豫和静态计算中, 采用  $19 \times 19 \times 19$  网格密度, 而在总能和态密度计算中采用  $23 \times 23 \times 23$  网格密度. 平面波截断能取为 400 eV, 体系总能量的收敛值平均每个计算单胞取  $10^{-4}$  eV. 计算软件采用第一性原理计算的 VASP 软件包.

$\text{Hg}_2\text{CuTi}$  型  $\text{Mn}_2\text{NiAl}$  的结构如图 1 所示, 其中晶位 A、晶位 B、晶位 C、晶位 D 分别由 Mn, Mn, Ni, Al 原子占据, 且这 4 个晶位的原子分别组成 4 个面心立方子晶格, 沿着体对角线方向相互嵌套构成整个晶体. 在 Wyckoff 等效坐标中, Mn, Mn, Ni, Al 原子的对应坐标分别是  $(0, 0, 0)$ ,  $(1/4, 1/4, 1/4)$ ,  $(1/2, 1/2, 1/2)$ ,  $(3/4, 3/4, 3/4)$ . 在进行四方畸变计算时, 保持晶体的体积不变 (即维持在  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$  立方结构时的体积) 而改变晶格常数  $c/a$  的比值.

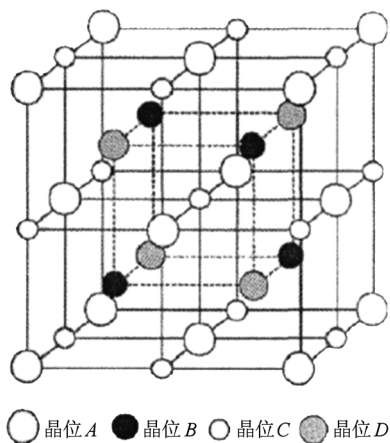


图 1  $\text{Mn}_2\text{NiAl}$  的  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$  型结构

### 3. 结果及讨论

#### 3.1. 态密度对四方畸变的响应

在四方畸变过程中, 随着形状的改变, 组成晶体的原子之间的距离发生变化, 即晶格发生了变化, 电子受到的晶体场也发生了变化, 最终导致合金电子态密度的分布发生改变. 图 2 所示是  $\text{Mn}_2\text{NiAl}$  在四方畸变过程中  $c/a$  分别取 1, 1.11, 1.22 时的总态密度和 Ni d, Mn(A) d, Mn(B) d 的分波态密度, 其中  $c/a = 1$  对应的是奥氏体态,  $c/a = 1.22$  对应的是马氏体态<sup>[14]</sup>. 由图 2(a) 可看出, 在从立方奥氏体相到四方马氏体相的相变中, 立方奥氏

体相位于费米能级处的一个峰分裂为四方马氏体相的两个峰, 其中一个位于费米能级下方  $-0.4$  eV 处 (左侧箭头指示), 另一个位于费米能级上方  $0.36$  eV 处 (右侧箭头指示). 此外, 在费米能级  $E_F$  处的态密度由每个分子  $11.38 \text{ eV}^{-1}$  (奥氏体相) 减少到  $5.45 \text{ eV}^{-1}$  (马氏体相). 综合以上因素可知, 在由奥氏体相到马氏体相的相变过程中, 占据态的态密度向低能区域移动, 致使体系的能量降低, 在马氏体相中体系的稳定性增强. 相似的情形在  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  中也可观察到, 且用 Jahn-Teller 效应作出了解释<sup>[17]</sup>. 类似上述  $\text{Mn}_2\text{NiAl}$  占据态的态密度向低能区域移动的情形在  $\text{Mn}_2\text{NiGa}$  中也被观测到, 并认为这种移动和变化与四方马氏体相的稳定性密切相关<sup>[18]</sup>. 由图 2(b), (c) 可看出, 上述态密度的分裂和移动, 主要是由于 Ni d 和 Mn(A) d 的杂化形成, 即上述态密度的变化是源自于由奥氏体相到马氏体相的相变中 Ni-Mn(A) 原子间距的减小而导致的杂化程度的增强.

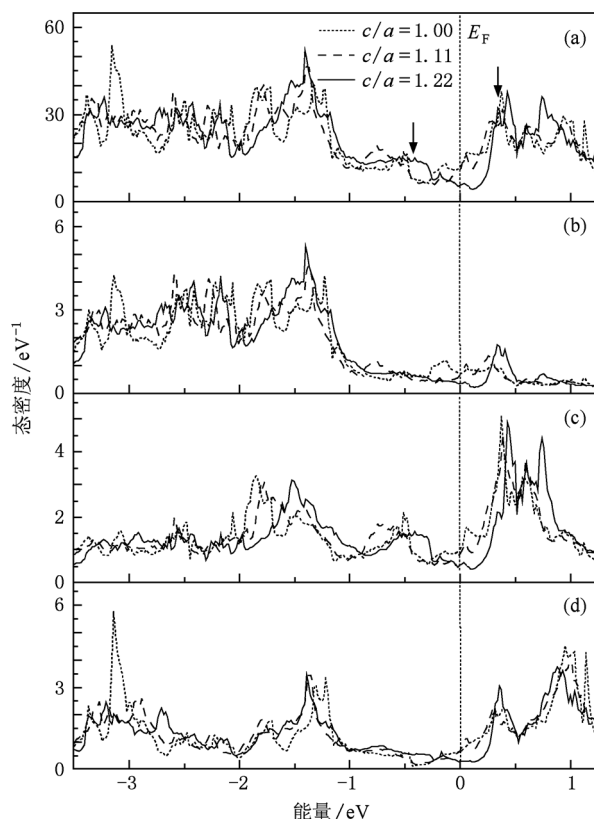


图 2  $\text{Mn}_2\text{NiAl}$  在  $c/a$  取不同值时的总态密度和分波态密度 (a) 总态密度, (b) Ni d 的分波态密度, (c) Mn(A) d 的分波态密度, (d) Mn(B) d 的分波态密度

另外, 从图 2(a) 还可看出, 对于  $c/a$  分别取 1,

1.11, 1.22 的三种情形, 位于费米能级  $E_F$  两侧的两个总态密度主峰 ( $-1.3$  和  $0.4$  eV 附近) 分别对应成键态和反键态. 一般情况下, 此类合金中成键态和反键态是由合金中高价过渡金属原子和低价过渡金属原子之间的共价杂化作用形成.

由图 2(b), (c) 可看出, 上述的成键态和反键态主要由 Ni 原子 (高价原子) 和 Mn(A) 原子 (低价原子) 之间的共价杂化作用形成, 其中成键态主要局域在低价过渡族的 Ni 原子晶位上, 而反键态则主要局域在低价过渡族的 Mn(A) 原子晶位上. 所以, 在总态密度中, 费米能级以下的成键态峰的特征主要由 Ni 原子的态密度特征决定, 而费米能级以上的反键态峰的特征主要由 Mn(A) 原子的态密度特征决定, 这可从图 2(a), (b), (c) 中清楚看出. 由图 2(a) 还可看出, 在从立方奥氏体相到四方马氏体相的相变中, 成键态峰向低能方向移动, 而反键态峰向高能方向移动, 能带变宽, 成键作用加强, 从而在马氏体相中的稳定性增大.

### 3.2. 磁性对四方畸变的响应

由上述讨论可知, 在四方畸变过程中因晶格的变化导致晶体场的变化, 从而导致电子态密度的分布发生改变, 而态密度的改变最终导致合金的磁矩发生改变. 图 3 所示是  $Mn_2NiAl$  的总磁矩及 Ni, Mn(A), Mn(B) 各原子磁矩随  $c/a$  变化的关系. 因 Al 的磁矩非常小 (接近为零) 且在形变过程中变化不大, 因此  $Mn_2NiAl$  的总磁矩及其变化主要由 Ni, Mn(A), Mn(B) 原子的磁矩及其变化决定. 从图 3(a), (b) 可看出, Ni 磁矩的变化趋势与  $Mn_2NiAl$  总磁矩的变化趋势相似, 这说明在畸变过程中  $Mn_2NiAl$  总磁矩随  $c/a$  的变化主要来源于 Ni 原子磁矩的变化, 而其他原子对其贡献较小. 从图 3(c), (d) 可看出, Mn(A), Mn(B) 原子磁矩的变化趋势基本相似, 但它们的磁矩方向相反, 所以它们的磁矩变化基本抵消, 即  $Mn_2NiAl$  总磁矩的变化主要由 Ni 原子磁矩的变化决定.

从图 3 还可看出, 在本文所研究的形变范围内 ( $c/a$  取  $0.9-1.4$ ), 总磁矩先是逐渐增加, 在  $c/a = 1$  (奥氏体相) 处的磁矩为  $1.225 \mu_B$ , 对应的 Ni, Mn(A), Mn(B) 的磁矩分别为  $0.298 \mu_B$ ,  $-1.941 \mu_B$ ,  $2.866 \mu_B$ . 当  $c/a = 1.1$  时, 总磁矩达到最大值 ( $1.295 \mu_B$ ), 对应的 Ni, Mn(A), Mn(B) 的磁矩分别为  $0.338 \mu_B$ ,  $-1.918 \mu_B$ ,  $2.833 \mu_B$ . 此后, 随

着  $c/a$  的增大, 总磁矩不断减小, 当  $c/a = 1.22$  (马氏体相) 时, 总磁矩为  $1.066 \mu_B$ , 对应的 Ni, Mn(A), Mn(B) 的磁矩分别为  $0.288 \mu_B$ ,  $-1.988 \mu_B$ ,  $2.766 \mu_B$ .

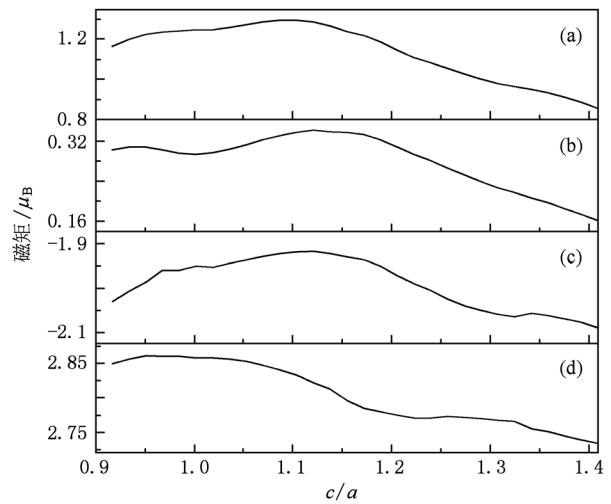


图 3  $Mn_2NiAl$  的总磁矩及各原子磁矩与  $c/a$  的关系 (a) 总磁矩与  $c/a$  的关系, (b) Ni 磁矩与  $c/a$  的关系, (c) Mn(A) 磁矩与  $c/a$  的关系, (d) Mn(B) 磁矩与  $c/a$  的关系

### 3.3. 压力响应

体积弹性模量  $B$  可衡量物体抵抗弹性变形能力的大小,  $B$  的表达式为

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

其中  $P$  和  $V$  分别是物体的压强和体积,  $E$  是物体基态总能. 依据 Murnaghan 状态方程

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

再利用计算得出的总能  $E$  随体积  $V$  变化的若干数据, 可以拟合出体积弹性模量  $B_0$  及其对压强的导数  $B'$  在零压时的值. (2) 式中的  $V_0$  和  $E_0$  是零压时的体积和总能. 对  $Mn_2NiAl$  的计算结果是  $B_0 = 125.69$  GPa,  $B' = 5.47$ . 由此可知,  $Mn_2NiAl$  的零压体积弹性模量  $B_0$  值比  $Ni_2MnGe$  (138.97 GPa)<sup>[19]</sup>,  $Ni_2MnGa$  (170 GPa)<sup>[20]</sup>,  $Ni_2MnB$  (247.7 GPa)<sup>[21]</sup> 的  $B_0$  值均小, 说明  $Mn_2NiAl$  的抗压缩性比  $Ni_2MnGe$ ,  $Ni_2MnGa$ ,  $Ni_2MnB$  均弱.

根据 Murnaghan 状态方程 (2) 可得出物体的  $P-V$  关系如下:

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

利用计算得到的  $B_0$  和  $B'$  值, 根据(3)式可以作出  $\text{Mn}_2\text{NiAl}$  的  $P$ - $V$  关系曲线(图4). 从图4可看出, 要将  $\text{Mn}_2\text{NiAl}$  压缩 8% (相对于零压时的体积) 需要的压力约为 13.28 GPa.

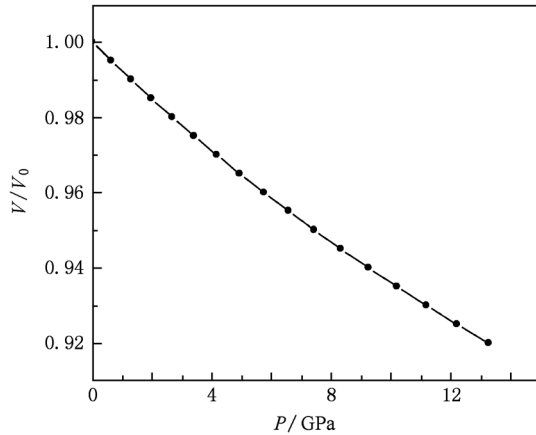


图4  $\text{Mn}_2\text{NiAl}$  的  $P$ - $V$  关系

#### 4. 结 论

运用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 研究了  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$  型  $\text{Mn}_2\text{NiAl}$  的电子结构和磁性在四方畸变过程中的变化规律以及  $\text{Mn}_2\text{NiAl}$  对压力响应的规律. 研究表明: 在由奥氏体相到马氏体相的相变过程中, 占据态的态密度向低能区域移动, 致使体系的能量降低, 在马氏体相中体系的稳定性增大. 而这种态密度的变化是由奥氏体相到马氏体相的相变过程中,  $\text{Ni-Mn}(A)$  原子间距的减小使得杂化程度增强所致; 在从奥氏体相到马氏体相的相变过程中, 成键态峰向低能方向移动, 而反键态峰向高能方向移动, 致使能带变宽, 成键作用加强, 体系在马氏体相中的稳定性增大. 在四方畸变过程中, 总磁矩随  $c/a$  的变化主要来源于  $\text{Ni}$  原子磁矩的变化, 而其他原子对其贡献较小. 计算得到  $\text{Mn}_2\text{NiAl}$  的零压体积弹性模量为 125.69 GPa, 其抗压缩性比其他常见的 Heusler 型合金更弱.

- [1] Murray S J, Marioni M, Allen S M, O'Handley R C, Lograsso T A 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 886
- [2] O'Handley R C, Murray S J, Marioni M, Nembach H, Allen S M 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 4712
- [3] Likhachev A A, Ullakko K 2000 *Eur. Phys. J. B* **14** 263
- [4] Ullakko K, Huang J K, Kantner C, O'Handley R C, Kokorin V V 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 1966
- [5] Liu W M, Wu B, Zhou X, Campbell D K, Chui S T, Niu Q 2002 *Phys. Rev. B* **65** 172416
- [6] Li Z D, Li Q Y, Li L, Liu W M 2007 *Phys. Rev. E* **76** 026605
- [7] 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]
- [8] Xu G L, Chen J D, Chen D, Ma J Z, Yu B H, Shi D H 2009 *Chin. Phys. B* **18** 744
- [9] Jakob G, Elmers H J 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **310** 2779
- [10] Zheng H X, Liu J, Xia M X, Li J G 2005 *J. Alloys Compd.* **387** 265
- [11] 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** 07A943
- [12] Tetsuji S, Yukihiko K, Toshiro K 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 07B322
- [13] Liu Z H, Yu S Y, Yang H, Wu G H, Liu Y 2008 *Intermetallics* **16** 447
- [14] Moya X, Mañosa L, Planes A, Krenke T, Acet M, Wassermann E F 2006 *Mater. Sci. Eng. A* **438—440** 911
- [15] Liu G D, Dai X F, Yu S Y, Zhu Z Y, Chen J L, Wu G H 2006 *Phys. Rev. B* **74** 054435
- [16] Luo H Z, Liu G D, Meng F B, Li S J, Zhu W, Wu G H, Zhu X X, Jiang C B 2010 *Physica B* **405** 3092
- [17] Fujii S, Ishida S, Asano S 1989 *J. Phys. Soc. Jpn.* **58** 3657
- [18] Barman S R, Banik S, Shukla A K, Kamal C, Chakrabarti A 2007 *Europhys. Lett.* **80** 57002
- [19] Pugaczowa-Michalska M 2007 *J. Alloys Compd.* **427** 54
- [20] Godlevsky V V, Rabe K M 2001 *Phys. Rev. B* **63** 134407
- [21] Pugaczowa-Michalska M 2008 *J. Magn. Magn. Mater.* **320** 2083

# Responses of electronic structure and magnetism to tetragonal distortion and their influence on pressure for the Heusler alloy $Mn_2NiAl$ \*

Luo Li-Jin<sup>1)</sup> Zhong Chong-Gui<sup>1)†</sup> Fang Jing-Huai<sup>1)</sup> Zhao Yong-Lin<sup>1)</sup> Zhou Peng-Xia<sup>1)</sup> Jiang Xue-Fan<sup>2)</sup>

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

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

(Received 12 February 2011; revised manuscript received 9 May 2011)

## Abstract

The change rules of electronic structure and magnetism in the process of transform from a cubic structure to a tetragonal structure and their responses to pressure for  $Hg_2CuTi$ -type  $Mn_2NiAl$  are studied by first principles method based on the density functional theory. The study shows that in the process of transform from a cubic austenite phase to a tetragonal martensite phase, the shift of the density of states of occupied state to ward lower energy in the martensitic phase results from the enhanced Ni-Mn(*A*) hybridization caused by a decrease in the Ni-Mn(*A*) distance, and it is the reason for the stabilization of the martensitic phase. In the process of transform from the austenite phase to the martensite phase, the bonding interaction becomes stronger, owing to energy band broadening, and it can improve the stabilization in the martensitic phase. In the process of tetragonal distortions, the change of total magnetic moment is determined by the change of magnetic moment of Ni atom. The bulk modulus at zero pressure of  $Mn_2NiAl$  is calculated to be 125.69 GPa, so that we expect  $Mn_2NiAl$  to be the more compressible material than the familiar Heusler alloys.

**Keywords:** first principles, electronic structure, magnetism, tetragonal distortion

**PACS:** 75.50.Cc, 71.15.Nc, 81.30.Kf

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10974104, 30970754, 10874021), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. BK2006047), the Natural Science Foundation of Institution of Higher Education of Jiangsu Province, China (Grant No. 06KJA43014), and the Applied Research Program of Nantong, China (Grant No. K2009058).

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