

Co 和 Ni 过量影响 Co₂NiGa 合金晶体结构及相稳定性的第一性原理研究*

周金萍 李春梅[†] 姜博 黄仁忠

(沈阳师范大学物理科学与技术学院, 沈阳 110034)

(2023 年 4 月 18 日收到; 2023 年 5 月 18 日收到修改稿)

采用精确的 Muffin-Tin 轨道结合相干势近似方法, 系统计算研究了 0 K 下 Co 和 Ni 过量对 Co_{2+x}Ni_{1-x}Ga, Co_{2+x}NiGa_{1-x}, Co_{2-x}Ni_{1+x}Ga 和 Co₂Ni_{1+x}Ga_{1-x} (0 ≤ x ≤ 0.4) 合金晶体结构及原子占位、马氏体相变、磁矩和弹性常数的影响规律及其物理机理. 研究表明: 绝大多数合金奥氏体相均具有 XA 稳定结构, 且过量 Co 和 Ni 原子均占据在不足原子位置, 仅当 Ni 取代 Ga 时其处于反常占位; 随 x 的增加, 仅有两组 Ga 不足合金的 L1₀ 相对于 XA 的电子总能逐渐降低, 前者四方剪切弹性常数逐渐增加, 而后者其则逐渐减小, 在能量和力学上 Co 和 Ni 取代 Ga 均促进了马氏体相变的发生, 并有望提高马氏体相变温度; 各合金 XA 和 L1₀ 相总磁矩 (μ_{tot}) 主要源于 Co 原子的贡献, Ni 原子仅贡献较小部分, 且两相 μ_{tot} 在四组合金中随 x 变化关系相同, 在同一组分下, 它们相差不超过约 0.32 μ_{B} ; 电子结构计算分析表明, 相对于 XA 相而言, L1₀-Co₂NiGa 合金的稳定性主要源于 Co 和 Ni 原子在费米能级附近自旋向下的电子态密度分布, 即归结于 Jahn-Teller 效应. 上述结果有望为实验上 Co₂NiGa 基三元合金结构与性能的优化设计提供理论参考.

关键词: 第一性原理计算, 原子占位, 相稳定性, Co₂NiGa 合金**PACS:** 63.20.dk, 71.20.-b, 81.30.Kf, 82.30.Hk**DOI:** 10.7498/aps.72.20230626

1 引言

二十世纪初, 德国化学家 Heusler^[1] 首次研究发现由非铁磁性元素组成的 Cu₂MnAl 和 Cu₂MnSn 合金具有铁磁性, 并从此将该类合金命名为赫斯勒 (Heusler) 合金. 传统的 Heusler 合金以 X₂YZ 为基本化学式, 且 X 和 Y 通常均由过渡金属元素构成, 具有代表性的 X 有 Co^[2,3], Ni^[4], Cu, Fe^[5] 和 Pd 等, Z 一般为主族元素. Heusler 合金由于具备超导电性^[6]、半金属性^[7] 和良好的形状记忆效应^[8] 等优异的物理性质, 已被广泛应用在传感器、自旋电子学^[9]、智能材料等领域. 对于 Heusler 型磁形状记忆合金, 如 Ni₂MnGa^[4,10], Ni₂FeGa^[11], Co₂NiAl^[12]

和 Co₂NiGa^[2,13] 等, 它们还具有磁致伸缩、磁弹性效应、磁热效应^[14]、热弹性^[15] 等特殊性能, 有望在国防工业、航空航天、化学医疗等方面有更为广泛的应用.

钴基 Heusler 合金 (Co₂YZ) 相比传统铁磁形状记忆合金 Ni₂MnGa^[4], 具有磁性强、居里温度和自旋极化率高等优点, 引发了众多学者的广泛关注. 实验和理论研究现已证实, 不同于 Ni₂MnGa 合金, 化学计量比 Co₂NiGa 合金奥氏体相具有 XA 结构^[13], 随温度的降低, 它能够发生由立方到四方的马氏体相变 (martensitic transformation, MT)^[2]. Co₂NiGa 合金马氏体相变温度 T_{M} 值约为 430 K^[16], 明显高于 Ni₂MnGa 合金 ($T_{\text{M}} = 207 \text{ K}$)^[17], 且还具有应变大、延展性强等优异的力学性能, 从而

* 国家自然科学基金 (批准号: 12174269, 11674233, 51301176) 和辽宁省教育厅基金 (批准号: LJKMZ20221472) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: cmli@synu.edu.cn

可以有效地弥补 Ni₂MnGa 合金 T_M 值略低、力学上相对易脆不易加工等问题. 对于非化学计量比 Co₂NiGa 基合金, 其 MT 行为和力学性能受合金化成分的影响极大. 例如, 在 Co₄₆Ni_{25+x}Ga_{29-x} ($0 \leq x \leq 4$) 合金中^[8], T_M 随 Ni 含量 x 的增加而升高; 对于 Co_{2+x}NiGa_{1-x} 合金^[18], 奥氏体相的四方剪切弹性常数 ($C' = (C_{11} - C_{12})/2$) 随着 Co 含量 x 的增加逐渐发生软化, 从而促进了其 MT 行为的发生. 然而, 目前关于 Co 和 Ni 过量对 Co₂NiGa 合金 MT 行为和力学性能的影响规律尚不明确, 其物理机理也有待进一步去揭晓.

基于目前实验与理论研究报道, 发现 Co₂NiGa 基铁磁形状记忆合金的相稳定性可能与多个物理因子有关. 例如, 针对奥氏体相 Co_{1.9}NiGa_{1.1} 合金^[18], 采用第一性原理精确的 Muffin-Tin 轨道 (exact Muffin-Tin orbitals, EMTO) 方法计算得到, 过量的 Ga 原子占据在 Ni 原子位置要比其占据在 Co 位置时电子总能要低, 因而对应体系更加稳定, 表明 Co₂NiGa 非化学计量比合金的相稳定性可能与过量原子占位情况有关. 对于 Co₂Ni_{1+x}Ga_{1-x} 合金^[19], 第一性原理投影缀加平面波 (projector augmented wave, PAW) 赝势方法计算得到的奥氏体与马氏体相间的能量差 ($\Delta E_{\text{tot}}^{\text{AM}}$) 随 x 的增加而增加, 同时伴随 T_M 值的升高. 可见, 合金化效应对 Co₂NiGa 合金相稳定性的影响还可能与成分依赖的 $\Delta E_{\text{tot}}^{\text{AM}}$ 有密切关联. 进一步, 通过分析电子结构的计算还发现, 与 Ni₂MnGa 合金相似, Co₂YZ 基合金的 MT 行为也可能与费米能级附近自旋向下的电子态密度有关, 其归结于 Jahn-Teller 畸变或费米面嵌套效应^[20,21]. 然而, 目前关于 Co 和 Ni 过量对 Co₂NiGa 合金晶体结构及原子占位、弹性常数、奥氏体和马氏体相的电子总能及电子结构的影响规律还少有系统的实验和理论计算研究报道. 因此, 系统计算研究这些性质的成分依赖性规律和物理机理, 并揭示其与 Co₂NiGa 基三元无序合金成分依赖相稳定性的关联和物理机制, 将具有重要的科学意义.

本文采用第一性原理 EMTO 结合相干势近似 (coherent potential approximation, CPA) 方法^[22,23], 系统计算研究了铁磁状态下的四组合金体系: Co_{2+x}Ni_{1-x}Ga, Co_{2+x}NiGa_{1-x}, Co_{2-x}Ni_{1+x}Ga 和 Co₂Ni_{1+x}Ga_{1-x} ($0 \leq x \leq 0.4$) 奥氏体相的晶格结构和原子占位、马氏体相变、磁性质、弹性常数和电子结构; 揭示了合金化成分影响四组合金这些性质的

规律性, 及其与成分依赖的相稳定性的关联和物理机理, 为实验上 Co₂NiGa 基三元磁形状记忆合金性能的优化设计提供了理论参考.

2 晶体结构与计算方法

$L2_1$ -和 XA-Co₂NiGa 合金的晶体结构可由图 1(a) 来表示, 它由四个子晶格: A(0, 0, 0), B(1/4, 1/4, 1/4), C(1/2, 1/2, 1/2) 和 D(3/4, 3/4, 3/4) 构成. 当 Co 原子占据在 A 和 C, Ni 和 Ga 原子分别占据在 B 和 D 时, 对应着 $L2_1$ -Co₂NiGa, 空间群为 $Fm\bar{3}m$. 对于 XA 结构, Co 原子则分别占据在 A(CoI) 和 B(CoII) 位置上, 且两个晶格是不等价的, 而 Ni 和 Ga 原子分别占据在 C 和 D 位置, 该结构对应的空间群为 $F43m$. 当 Co₂NiGa 合金发生 MT 时, 它将沿着 Bain 路径^[24,25], 即沿母相 [110] 方向发生四方剪切晶格变形, 实现 $L2_1$ - $D0_{22}$ 或 XA- $L1_0$ 的转变, 得到如图 1(b) 所示的四方马氏体相. 对应 $L2_1$ 和 XA 两种不同结构的母相, 它们的马氏体相分别对应着 $D0_{22}$ 和 $L1_0$ 结构.

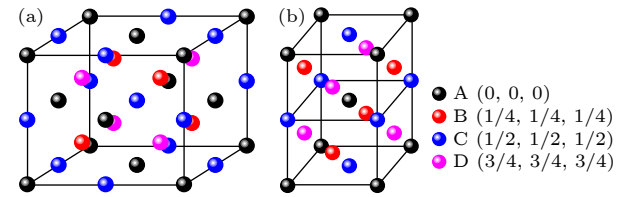


图 1 Co₂NiGa 合金晶体结构图 (a) 奥氏体相; (b) 马氏体相

Fig. 1. Crystal structures of Co₂NiGa alloy: (a) Austenitic phase; (b) martensitic phase.

EMTO 方法是以第一性原理密度泛函理论为基础, 能够准确并高效地求解 Kohn-Sham 方程的一种数值计算方法, 该方法是由瑞典皇家工学院 Vitos 教授团队^[26] 开发并设计的. 在该方法中, 单电子 Kohn-Sham 方程采用标量相对论格林函数技巧求解, 单电子势用精确的 Muffin-Tin 势函数近似, 通过自洽计算获得电子结构和电荷密度, 并结合全电荷密度方法求解电子总能. EMTO 方法擅于与 CPA 方法相结合, 从而有效地处理无序合金中的原子间无序和磁无序的问题. 目前, EMTO-CPA 方法已成功用于 Ni-Mn-Ga^[27], Fe-Pd^[28], Co-Cr-Z ($Z = \text{Ga, Si, Ge}$)^[29] 等无序合金的基态性质和弹性常数的计算. 尽管 EMTO 方法存在难以解决原子位置弛豫问题, 但其擅于与 CPA 结合处理

原子无序问题, 因此, 本文采用 EMTO-CPA 方法, 重点研究 Co 和 Ni 过量影响 Co_2NiGa 合金奥氏体和非调制马氏体相相对稳定性的规律和物理机理, 这里暂不考虑非调制结构.

在本文计算中, EMTO 参数设置如下: 波函数基组包含 s, p, d 和 f 四个轨道; 采用标量相对论和软核近似, 计算选取了 32 个以指数形式分布在半圆轮廓上的复数能量点的格林函数; 交换关联势采用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)^[30] 描述的广义梯度近似 (generalized gradient approximations, GGA) 的方法; 布里渊区采用均匀 k 点网格取样, k 点网格数设置为 $13 \times 13 \times 13$. 合金原子的价电子组态分别为: Co- $3d^74s^2$, Ni- $3d^84s^2$, Ga- $3d^{10}4s^24p^1$.

合金的状态方程是由 Morse 函数通过对 9 个能量 (E_{tot})-体积 (V) 数据点拟合得到, 从而确定了平衡态下的晶格参数 (a)、体弹性模量 (B) 和磁矩. 立方晶格存在三个独立的弹性常数 C_{11} , C_{12} 和 C_{44} , 剪切弹性常数 C' 和 C_{44} 分别通过体积守恒下的正交和单斜变形进行计算:

$$\begin{pmatrix} 1+\delta & 0 & 0 \\ 0 & 1-\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1-\delta^2)} \end{pmatrix} \text{ 和 } \begin{pmatrix} 1 & \delta & 0 \\ \delta & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{1-\delta^2} \end{pmatrix}, \quad (1)$$

其中 δ 为应变变量, 则对应的能量随应变的变化关系分别为

$$\Delta E(\delta) = 2VC'\delta^2 + O(\delta^4), \quad (2)$$

$$\Delta E(\delta) = 2VC_{44}\delta^2 + O(\delta^4). \quad (3)$$

C_{11} 和 C_{12} 则由 $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$ 和 $C' = (C_{11} -$

$C_{12})/2$ 求解. 马氏体相四方剪切弹性常数 ($C_s = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}$) 可采用等体积的四方变形计算得到:

$$\begin{pmatrix} 1+\delta & 0 & 0 \\ 0 & 1+\delta & 0 \\ 0 & 0 & 1/(1+\delta^2) \end{pmatrix}. \quad (4)$$

对应能量随应变的变化关系则为

$$\Delta E(\delta) = VC_s\delta^2 + O(\delta^3). \quad (5)$$

基于以上单晶弹性常数的获得, 多晶剪切弹性模量 (G)、杨氏模量 (E) 和泊松比 (ν) 由 Hill 平均值方法进行求解^[26], 则:

$$G = \frac{G_V + G_R}{2}, \quad E = \frac{9BG}{3B + G}, \quad \nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)}, \quad (6)$$

其中, $G_V = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5$, $G_R = (5(C_{11} - C_{12})C_{44})/(4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12}))$, 分别是由 Voigt 和 Reuss 近似法得到的剪切弹性模量.

3 结果与讨论

3.1 奥氏体相的晶格结构与原子占位

图 2(a) 给出了铁磁状态下, $L2_1$ -和 $\text{XA-Co}_2\text{NiGa}$ 合金的电子总能 E_{tot} 随维格纳-塞斯半径 (Wigner-Seitz radius, r_{ws}) 的变化关系. 对比平衡状态下 $L2_1$ 和 XA 结构的 E_{tot} 值, 发现前者比后者略高, 约 0.24 mRy, 因而 Co_2NiGa 合金奥氏体相具有 XA 结构, 该结果与 Entel 等^[31] 采用第一性原理 PAW 赝势方法计算得到的结论一致. 相比 $L2_1$ 结构, $\text{XA-Co}_2\text{NiGa}$ 合金平衡体积 V 和体弹性模量 B 均略大, 且其 $a = 5.721 \text{ \AA}$, $B = 180.46 \text{ GPa}$, 与对应的其他

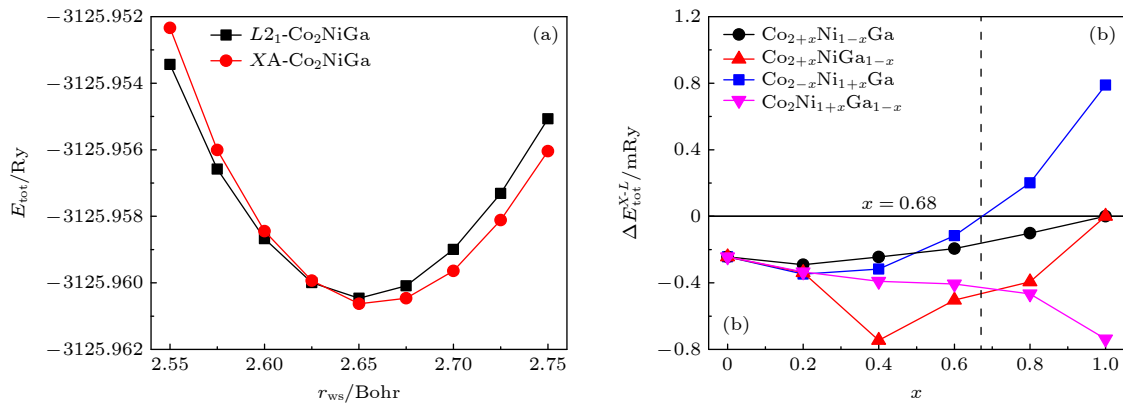


图 2 $L2_1$ -和 $\text{XA-Co}_2\text{NiGa}$ 合金 E_{tot} 随 r_{ws} 的变化关系, 及四组非化学计量比合金平衡体积下 $\Delta E_{\text{tot}}^{X-L-x}$ 关系 (a) E_{tot} ; (b) $\Delta E_{\text{tot}}^{X-L}$

Fig. 2. E_{tot} of $L2_1$ - and $\text{XA-Co}_2\text{NiGa}$ alloys change with respect to r_{ws} , together with the trends of $\Delta E_{\text{tot}}^{X-L-x}$ of the four off-stoichiometric alloys at equilibrium volume: (a) E_{tot} ; (b) $\Delta E_{\text{tot}}^{X-L}$.

理论值 (5.712 Å^[32], 5.690 Å^[33] 和 180.2 GPa^[34], 190.33 GPa^[35]) 均能够较好地吻合. 证实了本文采用 EMTO 方法计算 Co₂NiGa 合金基态性质的可靠性.

图 2(b) 计算比较了四组非化学计量比合金在平衡体积下 XA 和 L₂₁ 结构的电子总能差值 ($\Delta E_{\text{tot}}^{X-L} = E_{\text{tot}}^X - E_{\text{tot}}^L$, E_{tot}^X 和 E_{tot}^L 分别为 XA 和 L₂₁ 结构的电子总能) 随合金化成分 x ($0 \leq x \leq 1.0$) 的变化关系. 针对 Co_{2+x}Ni_{1-x}Ga, Co_{2+x}NiGa_{1-x} 和 Co₂Ni_{1+x}Ga_{1-x} 合金体系, 在任意 x ($x \neq 1.0$) 值下, 它们的 $\Delta E_{\text{tot}}^{X-L}$ 值均为负数, 表明这些三元合金 XA 结构的电子总能总是低于 L₂₁ 结构, 因此它们奥氏体相均具有 XA 稳定结构. 在 Co₂Ni_{1+x}Ga_{1-x} 合金中, $\Delta E_{\text{tot}}^{X-L}$ 随 x 的增加而减小, 即 Ni 取代 Ga 会提高 Co₂NiGa 合金 XA 结构的相对稳定性. 其他三组合金 $\Delta E_{\text{tot}}^{X-L}$ 随 x 的变化均呈非单调变化趋势, 它随 x 的增加先减小而后增加, 其中 Co_{2+x}Ni_{1-x}Ga 和 Co_{2-x}Ni_{1+x}Ga 合金的 $\Delta E_{\text{tot}}^{X-L}$ 在 $x = 0.2$ 处出现最低值, 仅低于 $x = 0$ 处不足 0.1 mRy, 而 Co_{2+x}NiGa_{1-x} 合金 $\Delta E_{\text{tot}}^{X-L}$ 的最低值则位于 $x = 0.4$, 但它却比化学计量比合金降低了约 0.5 mRy. 从图 2(b) 可见, XA-Co_{2+x}NiGa_{1-x} ($x \approx 0.4$) 合金几乎是本文所研究的所有 Co₂NiGa 三元无序合金中相对于 L₂₁ 结构最稳定的组分. 对于 Co_{2-x}Ni_{1+x}Ga 合金体系, 当 x 从 0.6 增至 0.8 时, 其 $\Delta E_{\text{tot}}^{X-L}$ 值逐渐由负值转变为正值, 其临界成分的理论估计值约为 0.68(如图 2(b) 中虚线所示). 因此, 不同上述其他

非化学计量比合金, Co_{2-x}Ni_{1+x}Ga ($x > 0.68$) 合金奥氏体相具有 L₂₁ 稳定结构. 在本文接下来的研究中, 四组 Co 和 Ni 过量合金体系的成分主要选取为 $0 \leq x \leq 0.4$, 即它们的奥氏体相均具有 XA 结构.

进一步, 又计算比较了 XA 结构下四组合金中过量 Co 和 Ni 原子的占位情况. 由于我们测算发现, 在 $0 \leq x \leq 0.4$ 范围内, 每组合金体系中过量原子的稳定占位情况均保持一致, 不随 x 的变化而变化, 因此, 为了方便、清晰地描述出各组合金中过量原子的可能占位, 及它们间的相对稳定性, 这里我们选取 $x = 0.2$ 为例在表 1 中具体列出, 并分析和讨论. 如表 1 所列, 针对 Co_{2.2}Ni_{0.8}Ga (Co_{2.2}NiGa_{0.8}) 合金, 考虑 2 种占位情况: 一种为过量的 Co 原子全部占据在不足的 Ni(Ga) 原子上, 即所谓的正常占位; 一种为过量的 Co 占据在另一非不足原子位置, 被替代的原子则被迫移动到不足的 Ni(Ga) 原子上, 即可称为反常占位, 因而表 1 中两组 Co 过量的合金具有 2 种不同占位情况. 由于 Co I 和 Co II 原子不等价, 上述所谓的正常和反常占位在 Co_{1.8}Ni_{1.2}Ga 合金中均包含 2 种情况, 即分别对应 Co I 和 Co II 原子被取代, 因此该合金考虑了 4 种不同占位情况. 类似地, 对于 Co₂Ni_{1.2}Ga_{0.8} 合金, 则考虑 3 种不同占位情况.

在表 1 中, 通过对比铁磁 XA 结构下 4 种合金反常占位相对于正常占位的电子总能差值 (ΔE_{tot}) 发现, Co_{2.2}Ni_{0.8}Ga 和 Co_{2.2}NiGa_{0.8} 合金反常占位的 ΔE_{tot} 均大于 0, 说明过量的 Co 原子无论取代

表 1 XA-Co_{2.2}Ni_{0.8}Ga, Co_{2.2}NiGa_{0.8}, Co_{1.8}Ni_{1.2}Ga 和 Co₂Ni_{1.2}Ga_{0.8} 合金在铁磁和非自旋极化下各原子占位的 ΔE_{tot} 和 $\Delta E'_{\text{tot}}$, 及它们在铁磁状态下的体积和 μ_{tot} 的理论值

Table 1. ΔE_{tot} and $\Delta E'_{\text{tot}}$ for respective site occupations of the ferromagnetic and non-spin-polarized XA-Co_{2.2}Ni_{0.8}Ga, Co_{2.2}NiGa_{0.8}, Co_{1.8}Ni_{1.2}Ga and Co₂Ni_{1.2}Ga_{0.8} alloys, together with their theoretical values of the volume and μ_{tot} in the ferromagnetic state.

Alloys	Site occupancy	$\Delta E_{\text{tot}}/\text{mRy}$	$\Delta E'_{\text{tot}}/\text{mRy}$	$V/(\text{\AA}^3 \cdot \text{atom}^{-1})$	$\mu_{\text{tot}}/\mu_{\text{B}}$
Co _{2.2} Ni _{0.8} Ga	Co ₂ (Ni _{0.8} Co _{0.2})Ga	0	0	11.706	3.064
	Co ₂ (Ni _{0.8} Ga _{0.2})(Ga _{0.8} Co _{0.2})	5.395	5.568	11.801	3.356
Co _{2.2} NiGa _{0.8}	Co ₂ Ni(Ga _{0.8} Co _{0.2})	0	0	11.630	3.488
	Co ₂ (Ni _{0.8} Co _{0.2})(Ga _{0.8} Ni _{0.2})	0.688	0.211	11.624	3.402
Co _{1.8} Ni _{1.2} Ga	(Co _{0.8} Ni _{0.2})CoNiGa	0	0	11.700	2.539
	Co(Co _{0.8} Ni _{0.2})NiGa	0.317	0.681	11.710	2.559
	(Co _{0.8} Ga _{0.2})CoNi(Ga _{0.8} Ni _{0.2})	2.441	1.953	11.748	2.569
	Co(Co _{0.8} Ga _{0.2})Ni(Ga _{0.8} Ni _{0.2})	5.791	5.798	11.855	2.798
Co ₂ Ni _{1.2} Ga _{0.8}	Co ₂ Ni(Ga _{0.8} Ni _{0.2})	0	0	11.607	3.167
	(Co _{0.8} Ni _{0.2})CoNi(Ga _{0.8} Co _{0.2})	-1.023	-0.617	11.648	3.253
	Co(Co _{0.8} Ni _{0.2})Ni(Ga _{0.8} Co _{0.2})	-0.717	-0.153	11.615	3.255

Ni 还是 Ga 时均倾向于正常占位. 对于 $\text{Co}_2\text{Ni}_{1.2}\text{Ga}_{0.8}$ 合金, 表 1 中第 2 种占位对应的 ΔE_{tot} 值最低, 表明当 Ni 取代 Ga 时, 其倾向于占据在 Co I 位置, 而被替代的 Co 原子占据在不足的 Ga 原子位置上. 针对 $\text{Co}_{1.8}\text{Ni}_{1.2}\text{Ga}$ 合金, 讨论了不同占位相对于 Ni 占据在 Co I (即表 1 中第一种占位) 时的相对电子总能差 ΔE_{tot} , 发现其他占位的 ΔE_{tot} 均为正值. 因此, 类似于 Co 过量的合金, Ni 取代 Co 时同样倾向于具有正常占位, 而仅有 Ni 取代 Ga 时具有上述反常占位.

表 1 还列出了对应非自旋极化下各种不同占位的 ΔE_{tot} 值 ($\Delta E'_{\text{tot}}$). 通过对比发现, 合金的稳定占位情况在非自旋极化下并不发生变化, 与铁磁状态下的结果一致, 表明磁性对过量 Co 和 Ni 原子在合金中的稳定占位影响较小. 究其原因, 可能是由于这些铁磁合金的总磁矩 (μ_{tot}) 在不同的原子占位下变化不大. 该结果也导致表中各铁磁合金的 V 值在不同原子占位下同样变化不大. 因此, 得出结论: Co_2NiGa 非化学计量比合金中过量原子的稳定占位主要受合金化成分的影响, 合金的磁性对其影响较小.

3.2 马氏体相变及晶格结构参数

图 3(a) 和图 3(b) 分别给出了 0 K 下 $L2_1$ -和 XA- Co_2NiGa 合金的 E_{tot} 随四方晶格 (c/a) 和 r_{ws} 之间的变化关系. 当 c/a 从 0.8 增至 1.6 时, 对应 $L2_1$ 和 XA 两种结构的 E_{tot} 值均存在两个局域最小点: 一个处在 $c/a = 1$ 处, 分别对应着上述两种立方结构; 另一个分别处于 $c/a = 1.4$ 和 1.25 附近, 则对应着它们的 $D0_{22}$ 和 $L1_0$ 马氏体相. 相对于该两种结构的奥氏体相, 它们的马氏体相电子总能均略低, 分别约为 0.024 mRy 和 1.76 mRy. 表明 $L2_1$ -

和 XA- Co_2NiGa 合金均能够发生由立方到四方的 MT, 且由图 3(a) 可见, 前者两相的电子总能差值不大, 其 MT 行为的发生较不明显. 针对马氏体相, $L1_0$ 结构同样比 $D0_{22}$ 结构能量更低, 体系更加稳定. $L1_0$ - Co_2NiGa 合金 $a = 5.709 \text{ \AA}$, $c/a = 1.260$, 与 Siewert 等 [32] 和 Sokolovskiy 等 [13] 采用 PAW 赝势方法计算得到的理论值 ($a = 5.696 \text{ \AA}$ [32] 和 $c/a = 1.3$ [13]) 十分吻合, 再次证实了本文采用 EMTO 方法计算研究 Co_2NiGa 合金状态方程及相稳定性的精确性.

进一步, 分别计算研究了 Co 和 Ni 过量对 Co_2NiGa 合金 MT 行为的影响. 图 4(a) 为 XA- $\text{Co}_{2+x}\text{Ni}_{1-x}\text{Ga}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) 合金 E_{tot} 随 c/a 的变化关系. 这里, 以各合金 $c/a = 1$ 作为参考值. 可见, 当 x 从 0 增加到 0.4 时, $L1_0$ 相 E_{tot} 值逐渐升高, 导致 $E_{\text{tot}}-c/a$ 曲线上在 $c/a = 1.25$ 处的局域最小点逐渐变得不明显. 如图 4(a) 中插图所示, 当 $x = 0.48$ 时, 合金 $L1_0$ 相 E_{tot} 从负值转变为正值. 因而 Co 取代 Ni 抑制了 Co_2NiGa 合金发生 MT, 当 $x > 0.48$ 时, $\text{Co}_{2+x}\text{Ni}_{1-x}\text{Ga}$ 合金则不能发生 MT, 其具有立方 XA 稳定结构. 然而, 在图 4(b) 中, 随着 x 的增加, $\text{Co}_{2+x}\text{Ni}_{1-x}\text{Ga}$ 合金 $L1_0$ 相 E_{tot} 值逐渐降低, 其马氏体相的相对稳定性则随着 Co 含量的增加逐渐增强, 即 Co 取代 Ga 促进了 Co_2NiGa 合金发生 MT.

如图 5(a) 所示, 当 Ni 取代 Co 时, 随着 x 从 0 增加到 0.4, $L1_0$ 相 ($c/a \approx 1.25$) 的 E_{tot} 值缓慢增加, 表明 Ni 取代 Co 同样抑制了 Co_2NiGa 合金 MT 的发生. 但相对于 $\text{Co}_{2+x}\text{Ni}_{1-x}\text{Ga}$ 合金, $\text{Co}_{2-x}\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}$ 合金 $L1_0$ 相的 E_{tot} 值随 x 增加而增加的趋势极其缓慢. 如图 5(a) 中插图所示, 仅当 $x > 0.4$ 时, 该合金体系的 E_{tot} 值才随 x 的增加而迅速增加, 且在 $0 \leq x \leq 0.8$ 时, 它们均能够发生 MT. 在图 5(b) 中,

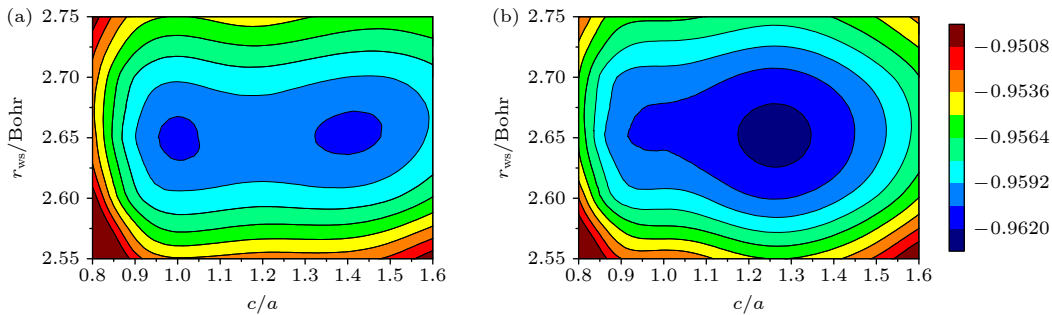


图 3 $L2_1$ -和 XA- Co_2NiGa 合金 E_{tot} (单位: Ry) 随四方晶格 c/a 和 r_{ws} 的变化关系图 (a) $L2_1$ - Co_2NiGa ; (b) XA- Co_2NiGa

Fig. 3. E_{tot} (in Ry) of $L2_1$ - and XA- Co_2NiGa alloys change with respect to the tetragonal lattice c/a and r_{ws} : (a) $L2_1$ - Co_2NiGa ; (b) XA- Co_2NiGa .

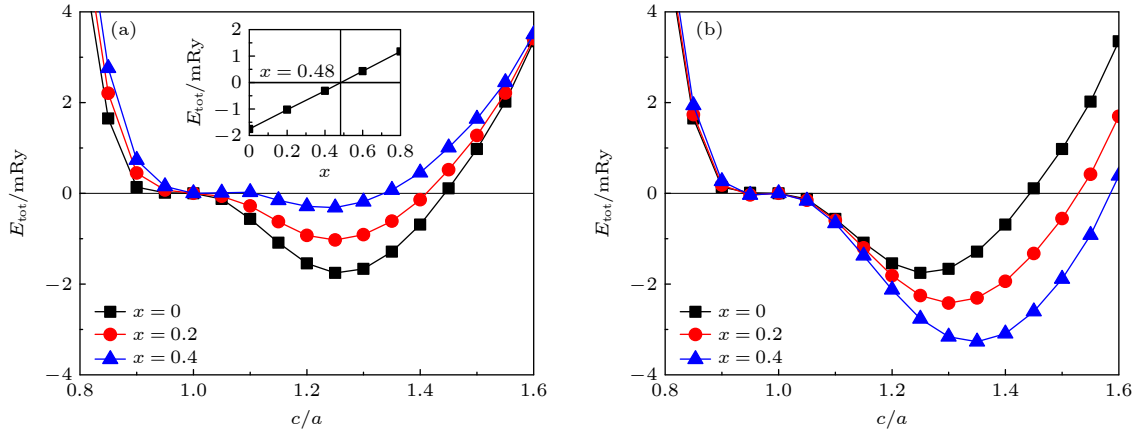

 图 4 $XA-Co_{2+x}Ni_{1-x}Ga$ 和 $Co_{2+x}NiGa_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) 合金 E_{tot} 随 c/a 的变化关系 (a) $Co_{2+x}Ni_{1-x}Ga$; (b) $Co_{2+x}NiGa_{1-x}$

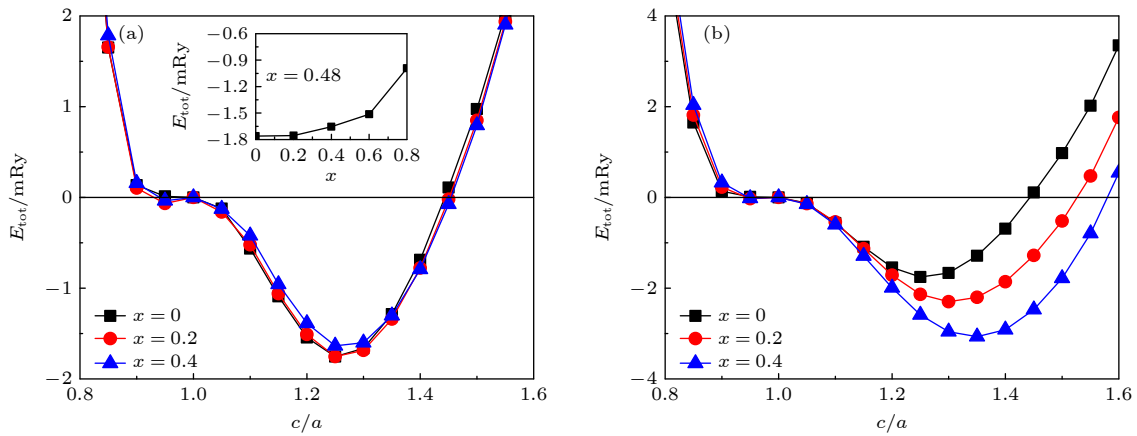
 Fig. 4. E_{tot} of $XA-Co_{2+x}Ni_{1-x}Ga$ and $Co_{2+x}NiGa_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) alloys change with respect to c/a : (a) $Co_{2+x}Ni_{1-x}Ga$; (b) $Co_{2+x}NiGa_{1-x}$

 图 5 $XA-Co_{2-x}Ni_{1+x}Ga$ 和 $Co_2Ni_{1+x}Ga_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) 合金 E_{tot} 随 c/a 的变化关系 (a) $Co_{2-x}Ni_{1+x}Ga$; (b) $Co_2Ni_{1+x}Ga_{1-x}$

 Fig. 5. E_{tot} of $XA-Co_{2-x}Ni_{1+x}Ga$ and $Co_2Ni_{1+x}Ga_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) alloys change with respect to c/a : (a) $Co_{2-x}Ni_{1+x}Ga$; (b) $Co_2Ni_{1+x}Ga_{1-x}$

类似于 Co 取代 Ga 的情况, $Co_2Ni_{1+x}Ga_{1-x}$ 合金 $L1_0$ 相 ($c/a \approx 1.35$) E_{tot} 值随 x 的增加而迅速降低, 表明 Ni 取代 Ga 同样可有效地促进其 MT 的发生. 因此, 一般可以选取 Co 或 Ni 取代 Ga 来促进 Co_2NiGa 合金 MT 的发生, 从而提高马氏体相变温度.

表 2 列出了在不同成分下四组非化学计量比合金 XA 奥氏体相和 $L1_0$ 马氏体相 V 的 EMTO 计算结果. 由表 2 可见, 随 x 从 0 增加到 0.4 时, $Co_{2+x}Ni_{1-x}Ga$ 和 $Co_{2-x}Ni_{1+x}Ga$ 合金两相的 V 值均变化不大; 当 Co 和 Ni 分别取代 Ga 时, 它们两相的 V 值则均随 x 的增加而减小. 对于绝大多数合金组分 ($Co_2Ni_{1.3}Ga_{0.7}$ 除外), 奥氏体相的 V 值相对更大些, 表明 MT 导致了它们 V 值的减小, 这与表中文献 [32] 采用第一性原理 PAW 赝势方法计算 XA-和 $L1_0-Co_2NiGa$ 合金得到的结果一致. 相比较 PAW 赝势方法, EMTO 方法给出 Co_2NiGa

合金两相的 V 值均略大些. 进一步, 借助于 Heusler 合金马氏体相变温度 T_M 与电子密度 ($n=(e/a)/V$, e/a 和 V 分别是每个合金原子的价电子数和体积)[36] 间的经验关系: T_M 通常随 n 的增加而升高, 还计算了四组合金 n 随成分的变化关系. 如表 2 所列, 四组合金 $n \sim x$ 与 $e/a \sim x$ 的变化趋势均相同. 根据 $T_M \sim n$ 的经验关系, 可得出对于 $Co_{2+x}NiGa_{1-x}$, $Co_{2-x}Ni_{1+x}Ga$ 和 $Co_2Ni_{1+x}Ga_{1-x}$ 合金, 随 x 从 0 增加到 0.4, e/a 和 n 值均逐渐增加, 有望提高 T_M 值, 促进 MT 的发生; 然而, Co 取代 Ni 时, e/a 和 n 均随过量成分 x 的增加而减小, 因而 T_M 值有望降低, 不利于 MT 的发生.

在表 2 中, 当 x 从 0 增至 0.4 时, 两组 Ga 不足的合金 c/a 值逐渐增加; Co 取代 Ni 和 Ni 取代 Co 时合金的 c/a 值则随 x 的增加略有降低, 恰好对应着四组合金 E_{tot} 对 x 相反的变化趋势. Co 和 Ni 分别取代 Ga 均有利于 $L1_0$ 相 E_{tot} 的相对降低,

四方晶格变形量 ($|c/a-1|$) 逐渐增加, 体系更容易发生 MT; 然而 Co 取代 Ni 和 Ni 取代 Co 则倾向于提高了 $L1_0$ 相对于 XA 相的电子总能, 不利于四方晶格变形的发生, 对应着 $|c/a-1|$ 逐渐减小.

表2 XA- $\text{Co}_{2+x}\text{Ni}_{1-x}\text{Ga}$, $\text{Co}_{2+x}\text{NiGa}_{1-x}$, $\text{Co}_{2-x}\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}$ 和 $\text{Co}_2\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) 合金的 e/a 、体积和电子密度, 以及 $L1_0$ 相对应的体积和 c/a 的 EMTO 计算结果

Table 2. The e/a , volume and electron density of the XA- $\text{Co}_{2+x}\text{Ni}_{1-x}\text{Ga}$, $\text{Co}_{2+x}\text{NiGa}_{1-x}$, $\text{Co}_{2-x}\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}$ and $\text{Co}_2\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) alloys, and the corresponding volume and c/a of $L1_0$ by EMTO calculations.

Alloys	e/a	XA		$L1_0$	
		$V/\text{\AA}^3$	$n/\text{\AA}^3$	$V/\text{\AA}^3$	c/a
Co_2NiGa	7.0	11.706	0.598	11.629	1.260
		11.650 ^[32]	0.601 ^[32]	11.550 ^[32]	—
$\text{Co}_{2.1}\text{Ni}_{0.9}\text{Ga}$	6.9	11.709	0.590	11.630	1.254
$\text{Co}_{2.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Ga}$	6.8	11.706	0.581	11.630	1.248
$\text{Co}_{2.3}\text{Ni}_{0.7}\text{Ga}$	6.7	11.700	0.573	11.628	1.242
$\text{Co}_{2.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Ga}$	6.6	11.694	0.564	11.627	1.236
$\text{Co}_{2.1}\text{NiGa}_{0.9}$	7.6	11.661	0.652	11.579	1.282
$\text{Co}_{2.2}\text{NiGa}_{0.8}$	8.2	11.630	0.705	11.525	1.305
$\text{Co}_{2.3}\text{NiGa}_{0.7}$	8.8	11.494	0.766	11.466	1.326
$\text{Co}_{2.4}\text{NiGa}_{0.6}$	9.4	11.458	0.820	11.405	1.344
$\text{Co}_{1.9}\text{Ni}_{1.1}\text{Ga}$	7.1	11.710	0.606	11.634	1.260
$\text{Co}_{1.8}\text{Ni}_{1.2}\text{Ga}$	7.2	11.700	0.615	11.635	1.263
$\text{Co}_{1.7}\text{Ni}_{1.3}\text{Ga}$	7.3	11.698	0.624	11.636	1.266
$\text{Co}_{1.6}\text{Ni}_{1.4}\text{Ga}$	7.4	11.691	0.633	11.637	1.269
$\text{Co}_2\text{Ni}_{1.1}\text{Ga}_{0.9}$	7.7	11.660	0.660	11.580	1.284
$\text{Co}_2\text{Ni}_{1.2}\text{Ga}_{0.8}$	8.4	11.648	0.721	11.525	1.306
$\text{Co}_2\text{Ni}_{1.3}\text{Ga}_{0.7}$	9.1	11.445	0.795	11.467	1.327
$\text{Co}_2\text{Ni}_{1.4}\text{Ga}_{0.6}$	9.8	11.439	0.857	11.405	1.346

3.3 磁矩

如图 6 所示, XA- Co_2NiGa 合金中 CoI (μ_{CoI}), CoII (μ_{CoII}), Ni (μ_{Ni}) 原子的磁矩及总磁矩 μ_{tot} 分别为 $1.51 \mu_{\text{B}}$, $1.26 \mu_{\text{B}}$, $0.14 \mu_{\text{B}}$ 和 $2.87 \mu_{\text{B}}$, 其 $L1_0$ 结构下的对应值分别为 $1.42 \mu_{\text{B}}$, $1.10 \mu_{\text{B}}$, $0.18 \mu_{\text{B}}$ 和 $2.64 \mu_{\text{B}}$, 两种结构下的 μ_{tot} 均与图中 PAW 赝势方法计算结果 ($3.05 \mu_{\text{B}}$ ^[32] 和 $2.79 \mu_{\text{B}}$ ^[37]) 基本吻合. 可见, XA-和 $L1_0$ - Co_2NiGa 合金的 μ_{tot} 均主要来源于 Co 原子的贡献, Ni 原子仅贡献较小部分, Ga 原子几乎是自旋极化的, 因而这里不考虑 Ga 原子的磁矩.

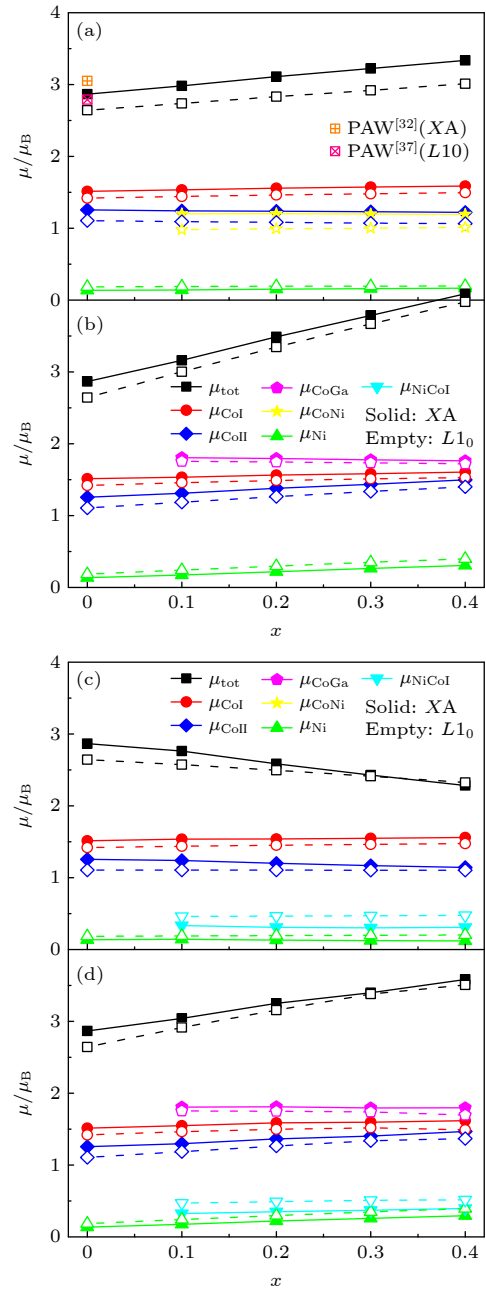


图 6 四组非化学计量比合金两相各原子的磁矩以及 μ_{tot} 随 x 的变化关系 (a) $\text{Co}_{2+x}\text{Ni}_{1-x}\text{Ga}$; (b) $\text{Co}_{2+x}\text{NiGa}_{1-x}$; (c) $\text{Co}_{2-x}\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}$; (d) $\text{Co}_2\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$.

Fig. 6. x -dependence of the magnetic moments for each atom in both phases and the μ_{tot} of the four off-stoichiometric alloys: (a) $\text{Co}_{2+x}\text{Ni}_{1-x}\text{Ga}$; (b) $\text{Co}_{2+x}\text{NiGa}_{1-x}$; (c) $\text{Co}_{2-x}\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}$; (d) $\text{Co}_2\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$.

在图 6 中, 针对 XA 奥氏体相, 随着 Co 或 Ni 过量成分 x 从 0 增加到 0.4, 四组非化学计量比合金各原子的磁矩均变化不大, 因而它们的 $\mu_{\text{tot}} \sim x$ 变化趋势主要取决于取代和被取代原子之间磁矩的差值. 对于 Co 过量的两组合金, 由于占据在 Ni (μ_{CoNi}) 或 Ga (μ_{CoGa}) 原子位置上的 Co 原子磁矩

均大于占在各自晶格上的 Ni (μ_{Ni}) 或 Ga (μ_{Ga}) 原子磁矩. 因而, 随着 Co 含量的增加, XA-Co_{2+x}Ni_{1-x}Ga 和 Co_{2+x}NiGa_{1-x} 合金的 μ_{tot} 均逐渐增加. 当 Ni 取代 Co 时, 由于占在 CoI 位置上的 Ni 原子磁矩 (μ_{NiCoI}) 小于 μ_{CoI} , 因而 XA-Co_{2-x}Ni_{1+x}Ga 合金的 μ_{tot} 随 x 的增加而减小. 对于 Co₂Ni_{1+x}Ga_{1-x} 合金, 过量的 Ni 原子占据在 CoI 的位置上, 被替代的 Co 占据在 Ga 原子的位置上; μ_{CoI} 和 μ_{NiCoI} 是平行排列的, 又有 $\mu_{\text{CoGa}} > \mu_{\text{CoI}}$. 因此, 类似于两组 Co 过量的合金, 随着 Ni 含量的增加, Co₂Ni_{1+x}Ga_{1-x} 合金在 XA 奥氏体相的 μ_{tot} 也逐渐增加, 即 Co 和 Ni 分别取代 Ga 不仅促进了合金 MT 的发生, 而且对体系的 μ_{tot} 也略有提高.

对比奥氏体和马氏体相发现, 四组非化学计量比合金两相的各原子磁矩及总磁矩随成分的变化趋势基本一致. 在每一成分 x 下, 两相各原子的磁矩相差不多, 导致各合金马氏体相的 μ_{tot} 值与奥氏体相也相差不大, 前者略低于后者不超过 0.32 μ_{B} . 表明类似于 Co₂NiGa 化学计量比合金, Co 或 Ni 过量的四组合金发生 MT 时同样不会带来较大的磁矩变化, 因此不会产生较大的磁热效应.

3.4 弹性常数

XA-Co₂NiGa 合金的单晶弹性常数 (C_{11} , C_{12} , C_{44} 和 C')、多晶弹性模量 (G 和 E) 的 EMTO 计算结果如表 3 所列. 这里, 为了更好地与已有 $L2_1$ 结构的理论结果进行对比, 表中也列举了该立方结构的 EMTO 理论值. 可见, 本文 $L2_1$ -Co₂NiGa 合金 C_{11} , C_{12} 和 C_{44} 的计算结果与文献 [38] 较为接近, 而 C' 则更接近于文献 [39] 中的结果. 文献 [38, 39] 均采用第一性原理 PAW 赝势方法并结合 GGA-PW91 (Perdew-Wang 1991)^[40] 交换关联势进行计算, 且它们与本文三者间采用的 k 点取样数均不同, 因而这里将这些弹性常数计算结果的差异归结到计算

方法和参数设置的不同, 其可视为第一性原理计算误差允许范围内. 相比 $L2_1$ 结构, XA-Co₂NiGa 合金的 C_{44} , C' , G 和 E 均明显变小, 甚至 C' 已减小为负值. 根据立方晶格力学稳定性要求: $C_{11} > |C_{12}|$, $C_{11} + 2C_{12} > 0$ 和 $C_{44} > 0$ ^[26], 显然由于 $C_{11} < C_{12}$, XA-Co₂NiGa 合金在力学上是不稳定的, 其相比 $L2_1$ 结构更容易发生四方晶格变形, 因而在 0 K 下其具有稳定的 $L1_0$ 马氏体相.

图 7 给出了四组非化学计量比合金剪切弹性常数 C_{44} 和 C' 随 x 的变化关系. 对于 Co_{2+x}Ni_{1-x}Ga, Co_{2+x}NiGa_{1-x} 和 Co₂Ni_{1+x}Ga_{1-x} 合金, 随着 x 从 0 增加到 0.4, 它们的 C_{44} 均逐渐增加; 前者的 C' 也逐渐增加, 而后两者的 C' 逐渐减小. 对比三组合金 $E_{\text{tot}} \sim x$ 变化趋势, 前者 $L1_0$ 相的 E_{tot} 随 x 的增加而增加, 后两者其则随 x 的增加而减小, 表明剪切弹性常数 C' 对三组合金相稳定性随成分的变化关系起到了主导作用. 无论从能量还是力学角度上, Co 和 Ni 取代 Ga 均有利于合金 MT 的发生, 而 Co 取代 Ni 则抑制了 MT 的发生. 对于 Co_{2-x}Ni_{1+x}Ga 合金, 随 Ni 含量的增加, C_{44} 略有增加, C' 缓慢减小, 该合金的立方相同样在力学上越来越不稳定, 而其在能量上则越来越不容易发生 MT.

图 7(b) 还计算给出了四组合金马氏体相的四方剪切弹性常数 C_s 随 x 的变化关系. 可见, 每组合金 $C_s \sim x$ 与 $C' \sim x$ 的变化关系均恰恰相反, 对于 Co_{2+x}Ni_{1-x}Ga 合金体系, C_s 值随 x 的增加而逐渐减小, 意味着 Co 取代 Ni 有利于合金马氏体相发生四方晶格变形, 因此, 马氏体相的相对稳定性逐渐降低. 相反地, 其他三组合金的 C_s 随 x 的增加而逐渐增大, 表明它们的四方相则越来越不容易发生四方晶格变形, 即它们马氏体相相对于立方相的稳定性逐渐增强. 因此, 根据四组合金 $C_s \sim x$ 和 $C' \sim x$ 的变化关系, 均证明了 Co 取代 Ga 和 Ni 过量可促进 Co₂NiGa 合金发生 MT, 而 Co 取代 Ni 则抑制了合金 MT 的发生.

表 3 $L2_1$ -和 XA-Co₂NiGa 合金的单晶弹性常数 (C_{11} , C_{12} , C_{44} 和 $C' = (C_{11} - C_{12})/2$)、多晶剪切弹性模量 G 和杨氏模量 E 的 EMTO 计算结果与理论参考值的对比

Table 3. Single crystal elastic constants (C_{11} , C_{12} , C_{44} and $C' = (C_{11} - C_{12})/2$), polycrystalline shear elastic modulus G and Young's modulus E of the $L2_1$ - and XA-Co₂NiGa alloys calculated by EMTO are in comparison with the theoretical reference values.

Alloys	Site occupancy	Methods	C_{11} /GPa	C_{12} /GPa	C_{44} /GPa	C' /GPa	G /GPa	E /GPa
Co ₂ NiGa	$L2_1$	EMTO	194.20	172.68	136.72	10.76	55.20	150.22
		PAW ^[38]	181	186	141	-2.5	52	139
		PAW ^[39]	166.96	150.50	111.25	8.23	49.44	134.15
	XA	EMTO	176.29	182.55	110.91	-3.13	28.56	81.40

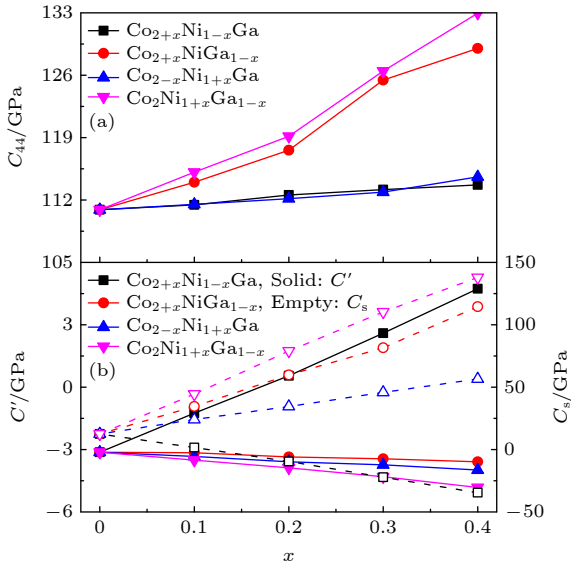


图 7 XA- $\text{Co}_{2+x}\text{Ni}_{1-x}\text{Ga}$, $\text{Co}_{2+x}\text{NiGa}_{1-x}$, $\text{Co}_{2-x}\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}$ 和 $\text{Co}_2\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) 合金的 C_{44} 和 C' 以及四组合金 $L1_0$ 相的 C_s 随 x 的变化关系 (a) C_{44} ; (b) C' 和 C_s

Fig. 7. x -dependence of both C_{44} and C' of the XA- $\text{Co}_{2+x}\text{Ni}_{1-x}\text{Ga}$, $\text{Co}_{2+x}\text{NiGa}_{1-x}$, $\text{Co}_{2-x}\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}$ and $\text{Co}_2\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) alloys and C_s of the four alloys with $L1_0$ phase: (a) C_{44} ; (b) C' and C_s .

通常, 可以选用 G/B 、泊松比 ν 和柯西压 ($C_P = C_{12} - C_{44}$) 来描述合金材料的延展性^[41]. 当 $G/B < 0.57$, $\nu > 1/3$, $C_P > 0$ 时, 合金的延展性较强; 相反地, 则其呈现脆性. 这里, 仅有 $\text{Co}_{2+x}\text{Ni}_{1-x}\text{Ga}$ ($x =$

0.2, 0.3, 0.4) 合金满足力学稳定性, 因而进一步研究了其力学性能. 当 x 从 0.2 增加到 0.3、再到 0.4 时, 合金的 G/B 从 0.19 增加到 0.21、再到 0.22; ν 从 0.41 减小至 0.40、再到 0.39; C_P 从 66.19 减小到 64.45、再到 63.38 GPa, 表明 Co 取代 Ni 时, G/B 不断增加、 ν 和 C_P 不断减小, 因而 Co 取代 Ni 既抑制了合金发生 MT 又提高了其脆性.

3.5 电子结构

最后计算分析比较了 XA-和 $L1_0$ - Co_2NiGa 合金的总电子态密度 (density of states, DOS) 及其各原子的局域态密度. 类似于 Ni_2MnGa 基合金^[42], 多数 Co_2YZ 基磁形状记忆合金相稳定性的电子结构机理也通常可归因于 Jahn-Teller 不稳定性效应^[21,43], 即在费米能级上自旋向下的 DOS 越多, 系统的相对能量越高, 体系则越不稳定. 因此, 这里着重分析合金费米能级附近自旋向下的 DOS 分布情况. 如图 8(a) 所示, 对于 XA 结构, 自旋向下的总 DOS 在费米能级处存在一个明显的峰 (如箭头所示), 而在 $L1_0$ 结构下该峰发生劈裂, 一部分电子移动到了费米能级以上, 另一部分电子则移动到费米能级以下, 导致费米能级处电子数减少, 形成了一个赝带隙, 从而有利于体系能量的降低, 因而 Co_2NiGa 铁磁合金可以发生由 XA- $L1_0$ 的 MT.

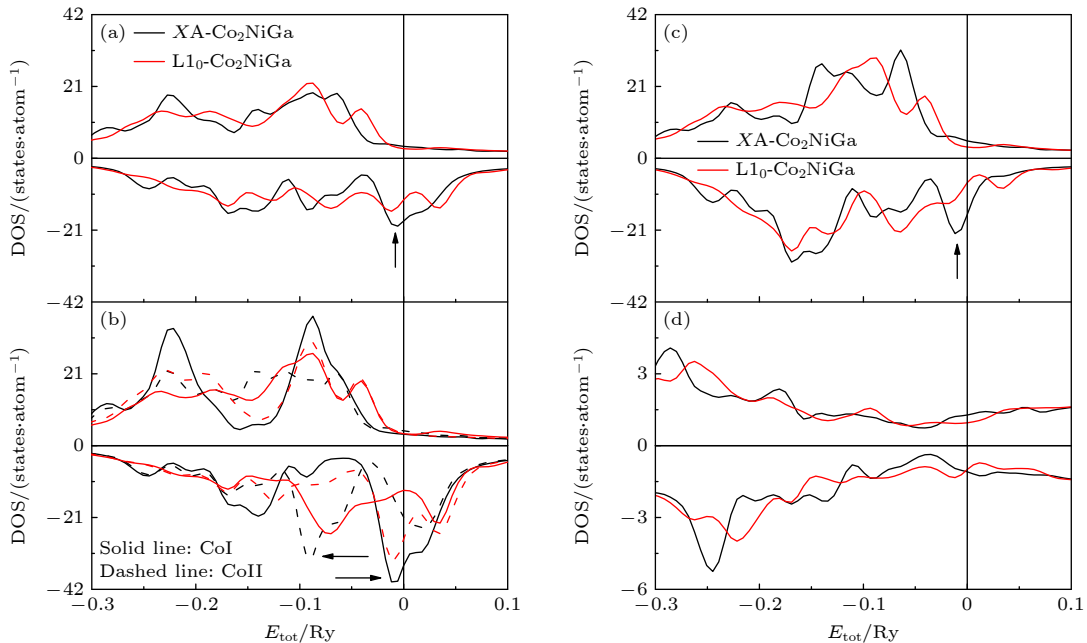


图 8 XA-和 $L1_0$ - Co_2NiGa 合金电子总态密度 (DOS), CoI 和 CoII, Ni, Ga 原子的局域 DOS 对比 (a) Tot; (b) CoI and CoII; (c) Ni; (d) Ga

Fig. 8. Total electron density of states (DOS) and local DOS corresponding to CoI and CoII, Ni, Ga atoms of XA- and $L1_0$ - Co_2NiGa alloys: (a) Tot; (b) CoI and CoII; (c) Ni; (d) Ga.

对比 CoI 和 CoII(图 8(b))、Ni(图 8(c)) 和 Ga 原子(图 8(d)) 自旋向下的局域 DOS, 发现 XA 结构的总 DOS 在费米面上的峰主要源于 Co 和 Ni 原子的贡献. 当发生 XA- $L1_0$ 的四方晶格变形时, CoI 和 Ni 原子在费米能级处的 DOS 峰(如图 8(b) 和图 8(c) 箭头所示) 均产生了较大的劈裂, 形成了较为明显的赝带隙, 且 CoI 的贡献相对更大些. Ga 原子在四方晶格变形中费米能级附近自旋向下的 DOS 也存在一个较小的变化, 极小部分电子从高能级移动到费米能级以下, 然而相比 CoI 和 Ni 原子, 其现象不甚明显. 对于 CoII 原子, 由于在 -0.1 Ry 附近的 DOS 峰(如图 8(b) 箭头所示) 发生劈裂, 导致部分电子移向高能级, 费米面上电子态反而增多, 可见其在四方变形过程中不利于体系的稳定. 因此, 相对于 XA 相, CoI 和 Ni 原子在费米能级附近自旋向下的 DOS 对 $L1_0$ 的稳定性起到了重要作用. 进一步, 我们推测在 Co 和 Ni 取代 Ga 的合金中, $L1_0$ 相相对稳定性的提高可能也来源于 Co 和 Ni 原子在费米面附近自旋向下 DOS 的贡献.

4 结 论

本文采用第一性原理 EMTO-CPA 方法系统计算研究了四组 Co 和 Ni 过量的 Co_2NiGa 磁形状记忆合金: $\text{Co}_{2+x}\text{Ni}_{1-x}\text{Ga}$, $\text{Co}_{2+x}\text{NiGa}_{1-x}$, $\text{Co}_{2-x}\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}$ 和 $\text{Co}_2\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$ 的晶体结构及原子占位、马氏体相变、磁矩、弹性常数和电子结构随成分的变化规律及其物理机理, 有望为实验上 Co_2NiGa 基三元合金结构与性能的优化设计提供理论参考. 具体结论如下:

1) 随合金化成分 x 从 0 增加到 1, 绝大多数合金奥氏体相均具有 XA 稳定结构, 且过量的 Co 和 Ni 原子均处于正常占位, 即均匀地占据在不足原子的位置, 只有 $\text{Co}_{2-x}\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}$ 合金在 $x > 0.68$ 时具有 $L2_1$ 稳定结构, 且当 Ni 取代 Ga 时, 过量的 Ni 原子倾向占据在 CoI 上, 被替换的 Co 原子则占据在 Ga 原子位置. 过量的 Co 和 Ni 原子的这种稳定占位主要受合金化成分的影响, 与磁性质的关系甚小.

2) 在 $0 \leq x \leq 0.4$ 范围内, 随着 x 的增加, $\text{Co}_{2+x}\text{NiGa}_{1-x}$ 和 $\text{Co}_2\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$ 合金 $L1_0$ 相对 XA 的电子总能逐渐降低, 而对于两组 Ga 非不足合金, 它却随 x 的增加而升高; 上述结果分别对应着前两

组合合金四方晶格变形量 $|c/a - 1|$ 随 x 的增加而增加, 而后两组其则随 x 的增加而减小. 从能量上, Co 和 Ni 取代 Ga 均可促进 Co_2NiGa 合金发生马氏体相变, Co 和 Ni 之间互相取代则不利于其马氏体相变的发生; 根据 $T_M \sim n$ 经验关系, $\text{Co}_{2+x}\text{Ni}_{1-x}\text{Ga}$ 合金的 T_M 值有望随 x 的增加而降低, 而其他三组合合金的 T_M 值则均有望随 x 的增加而升高.

3) 在 XA 结构下, 各合金 μ_{tot} 主要源于 Co 原子的贡献, Ni 原子仅贡献较小部分. 随着 x 从 0 增加到 0.4, 四组合合金中各原子的局域磁矩变化不大, 然而由于过量 Co 和 Ni 原子与被取代原子磁矩之间存在差异, 导致 Ni 取代 Co 的合金 μ_{tot} 逐渐减小, 而其他三组合合金其则逐渐增加. 在同一组分下, $L1_0$ 相对 XA 相的 μ_{tot} 值相差不超过 $0.32 \mu_B$, 表明这些 Co_2NiGa 基非化学计量比合金在发生马氏体相变时不会产生较大的磁热效应.

4) 在 XA 结构下, 随 x 从 0 增加到 0.4, 四组合合金的 C_{44} 不断增加, $\text{Co}_{2+x}\text{Ni}_{1-x}\text{Ga}$ 的 C' 也逐渐增加, 而其余的三组合合金的 C' 均缓慢减小, 各组合合金马氏体相的 $C_s \sim x$ 变化趋势与 $C' \sim x$ 恰恰相反. 因而, 对于两组 Ga 不足的合金, C' 随 x 的增加不断软化, 而 C_s 值却逐渐增加, 它们均有利于马氏体相相对稳定性的提高, 即在力学上 Co 和 Ni 取代 Ga 同样有利于合金发生四方晶格变形. 仅有 $\text{Co}_{2+x}\text{Ni}_{1-x}\text{Ga}$ ($0.2 \leq x \leq 0.4$) 合金满足力学稳定性要求, 且随着 x 的增加, G/B 逐渐增加, 而 ν 和 C_p 逐渐减小, Co 取代 Ni 增加了合金的脆性. 本文计算给出 $L2_1$ - Co_2NiGa 合金的弹性常数和平衡晶格参数、磁矩均与其他已有的理论结果基本吻合.

5) 电子结构计算分析表明, 相对于 XA 相而言, $L1_0$ - Co_2NiGa 合金的稳定性主要源于 CoI 和 Ni 原子费米能级附近自旋向下的 DOS 分布, 即归结于 Jahn-Teller 不稳定性效应. 因此, 在两组 Ga 不足的合金中, 我们推测过量 Co 和 Ni 原子在费米面附近自旋向下的 DOS 分布可能对 $L1_0$ 相相对稳定性的提高也起到了重要作用.

参考文献

- [1] Heusler F 1903 *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* **5** 219
- [2] Wuttig M, Li J, Craciunescu C 2001 *Scr. Mater.* **44** 2393
- [3] Ahmad A, Guchhait S, Ahmad H, Srivastava S K, Das A K 2019 *International Conference on Advances in Basic Sciences Bahal, India, February 07-09, 2019* p090006
- [4] XU X, Nagasako M, Ito W, Umetsu R Y, Kanomata T,

- Kainuma R 2013 *Acta Mater.* **61** 6712
- [5] Du Y, Wang W H, Zhang X M, Liu E K, Wu G H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 147304 (in Chinese) [杜音, 王文洪, 张小明, 刘恩克, 吴光恒 2012 物理学报 **61** 147304]
- [6] Kierstead H A, Dunlap B D, Malik S K, Umarji A M, Shenoy G K 1985 *Phys. Rev. B* **32** 135
- [7] Terada M, Fujita Y, Endo K 1974 *J. Phys. Soc. Jpn.* **36** 620
- [8] Li Y, Xin Y, Chai L, Ma Y Q, Xu H B 2010 *Acta Mater.* **58** 3655
- [9] Guezlane M, Baaziz H, Hassan F E H, Charifi C, Djaballah Y 2016 *J. Magn. Magn. Mater.* **414** 219
- [10] Planes A, Mañosa L, Acet M 2009 *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 233201
- [11] Chabungbam S, Borgohain P, Ghosh S, Singh N, Sahariah M B 2016 *J. Alloys Compd.* **689** 199
- [12] Shreder E I, Lukoyanov A V, Makhnev A A, Baglasov E D, Suresh K G 2019 *Phys. Met. Metall.* **120** 729
- [13] Sokolovskiy V, Miroshkina O N, Sanosyan A, Baigutlin D, Buchelnikov V, Gruner M E 2022 *J. Magn. Magn. Mater.* **546** 168728
- [14] Pereira M J, Santos T, Correia R, Amaral J S, Amaral V S, Fabbri S, Albertini F 2021 *J. Magn. Magn. Mater.* **538** 168283
- [15] Yan S M, Pu J, Chi B, Li J 2011 *Chin. Sci. Bull.* **56** 796
- [16] Craciunescu C, Kishi Y, Lograsso T A, Wuttig M 2002 *Scr. Mater.* **47** 285
- [17] Biswas C, Rawat R, Barman S R 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 202508
- [18] Li C M, Yang S J, Zhou J P 2022 *Chin. Phys. B* **31** 056105
- [19] Siewert M, Gruner M E, Hucht A, Herper H C, Dannenberg A, Chakrabarti A, Singh N, Arróyave R, Entel P 2012 *Adv. Eng. Mater.* **14** 530
- [20] 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
- [21] Roy T, Pandey D, Chakrabarti A 2016 *Phys. Rev. B* **93** 184102
- [22] Vitos L, Abruñosa I A, Johansson B 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 156401
- [23] Gyorf B L 1972 *Phys. Rev. B* **5** 2382
- [24] Bain E C 1924 *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.* **70** 25
- [25] Cao P Y, Tian F Y, Li W, Vitos L, Wang Y D 2021 *Acta Mater.* **210** 116816
- [26] Vitos L 2007 *Computational Quantum Mechanics for Materials Engineers* (London: Springer-Verlag) pp98–121
- [27] Li C M, Zhang Y, Feng W J, Huang R Z, Gao M 2020 *Phys. Rev. B* **101** 054106
- [28] Hu Y F 2020 *M. S. Thesis* (Shenyang: Shenyang Normal University) (in Chinese) [胡岩菲 2020 硕士学位论文 (沈阳: 沈阳师范大学)]
- [29] Yang S J, Li C M, Zhou J P 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 106201 (in Chinese) [杨顺杰, 李春梅, 周金萍 2022 物理学报 **71** 106201]
- [30] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [31] Entel P, Dannenberg A, Siewert M, Herper H C, Gruner M E, Buchelnikov V D, Chernenko V A 2011 *Materials Science Forum* (Switzerland: Trans Tech Publications) p1
- [32] Siewert M, Gruner M E, Dannenberg A, Hucht A, Shapiro S M, Xu G, Schlögl D L, Lograsso T A, Entel P 2010 *Phys. Rev. B* **82** 064420
- [33] Eleno L T F, Chivukula A, Arróyave R, Schön C G 2010 *TOFA 2010-Discussion Meeting on Thermodynamics of Alloys Porto, Portugal, September 14, 2010*
- [34] Olivos E, Miranda A L, Singh N, Arróyave R, Romero A H 2012 *Ann. Phys.* **524** 212
- [35] Arróyave R, Junkaew A, Chivukula A, Bajaj S, Yao C Y, Garay A 2010 *Acta Mater.* **58** 5220
- [36] Li Q S, Liang Z Y, Sun K C, Luo H Z 2019 *Comput. Mater. Sci.* **168** 11
- [37] Matsushita Y I, Madjarova G, Dewhurst J K, Shallock S, Felser C, Sharma S, Gross E K U 2017 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50** 095002
- [38] Talapatra A, Arróyave R, Entel P, Valencia-Jaime I, Romero A H 2015 *Phys. Rev. B* **92** 054107
- [39] Bai J, Liu D, Huang R K, Zhang Z Y, Yang Y, Gu J L, Yan H L, Zhao X, Zuo L 2020 *Mater. Today Commun.* **22** 100810
- [40] Wang Y, Perdew J P 1991 *Phys. Rev. B* **44** 13298
- [41] Ghosh S, Ghosh S 2019 *Phys. Rev. B* **99** 064112
- [42] Shi X Y, Gao R R, Li J Q, Lu T Y, Luo H Z 2022 *J. Magn. Magn. Mater.* **547** 168815
- [43] Singh N, Dogan E, Karaman I, Arróyave R 2011 *Phys. Rev. B* **84** 184201

First-principles study of Co and Ni excess effects on crystal structure and phase stability of Co_2NiGa alloy*

Zhou Jin-Ping Li Chun-Mei[†] Jiang Bo Huang Ren-Zhong

(College of Physical Science and Technology, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China)

(Received 18 April 2023; revised manuscript received 18 May 2023)

Abstract

Using the first-principles exact muffin-tin orbital method combined with the coherent potential approximation, the crystal structure and site occupation, martensitic transformation, magnetic moment and elastic constant for each of $\text{Co}_{2+x}\text{Ni}_{1-x}\text{Ga}$, $\text{Co}_{2+x}\text{NiGa}_{1-x}$, $\text{Co}_{2-x}\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}$ and $\text{Co}_2\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) alloys with Co and Ni excess at 0 K are systematically investigated. It is shown that most of the austenitic phases of the alloys have XA stable structure, and the excess Co and Ni atoms occupy the insufficient atomic positions, and it is inversely occupied only when Ni replaces Ga. With the increase of x , the total electron energy of $L1_0$ relative to XA of only two Ga-insufficient alloys gradually decreases, for the former, the tetragonal shear elastic constant gradually increases, but for the latter, it gradually decreases. It is indicated that the martensitic transformation is promoted by the substitution of both Co and Ni for Ga in the energy and mechanics, and the martensitic transformation temperature is expected to increase. The values of total magnetic moment (μ_{tot}) of the XA phase and $L1_0$ phase of each alloy are mainly contributed by Co atoms, but only a relatively small portion by Ni atoms. And the values of μ_{tot} of two phases in the four alloys have the same relationship with x , and the difference between them with the same compositions is not more than about $0.32 \mu_B$. The analyses of electronic structure calculations show that the distributions of spin-down electronic density of states of Co and Ni atoms near the Fermi energy level have contributed significantly to the stability of $L1_0$ relative to the XA phase, which is attributed to the Jahn-Teller effect. The above results are expected to provide a theoretical reference for the optimal design of the structure and properties of Co_2NiGa -based ternary alloys.

Keywords: first principles calculations, site occupation, phase stability, Co_2NiGa alloy

PACS: 63.20.dk, 71.20.-b, 81.30.Kf, 82.30.Hk

DOI: 10.7498/aps.72.20230626

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12174269, 11674233, 51301176) and the Education Department Foundation of Liaoning Province, China (Grant No. LJKMZ20221472).

[†] Corresponding author. E-mail: cnli@synu.edu.cn

Co和Ni过量影响Co₂NiGa合金晶体结构及相稳定性的第一性原理研究

周金萍 李春梅 姜博 黄仁忠

First-principles study of Co and Ni excess effects on crystal structure and phase stability of Co₂NiGa alloy

Zhou Jin-Ping Li Chun-Mei Jiang Bo Huang Ren-Zhong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 156301 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230626

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230626>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

磁无序及合金化效应影响Co₂CrZ (Z = Ga, Si, Ge)合金相稳定性和弹性常数的第一性原理研究

First-principles study of magnetic disordering and alloying effects on phase stability and elastic constants of Co₂CrZ (Z = Ga, Si, Ge) alloys

物理学报. 2022, 71(10): 106201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212254>

Ce-La-Th合金高压相变的第一性原理计算

First-principles calculations of high pressure phase transition of Ce-La-Th alloy

物理学报. 2019, 68(8): 086401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182128>

富锂锰基三元材料Li_{1.208}Ni_{0.333}Co_{0.042}Mn_{0.417}O₂的电子结构和缺陷性质

Electronic structures and defect properties of lithium-rich manganese-based ternary material Li_{1.208}Ni_{0.333}Co_{0.042}Mn_{0.417}O₂

物理学报. 2021, 70(20): 208201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210398>

第一性原理研究Mg掺杂对LiCoO₂正极材料结构稳定性及其电子结构的影响

First-principles study of effect of Mg doping on structural stability and electronic structure of LiCoO₂ cathode material

物理学报. 2021, 70(13): 138201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210064>

Co₂-基Heusler合金Co₂FeAl_{1-x}Si_x (x = 0.25, x = 0.5, x = 0.75)的结构、电子结构及热电特性的第一性原理研究

First-principles study of structure, electronic structure and thermoelectric properties for Co₂-based Heusler alloys Co₂FeAl_{1-x}Si_x (x = 0.25, x = 0.5, x = 0.75)

物理学报. 2019, 68(4): 046101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181641>

三元Nb系和Ta系硼碳化物稳定性和物理性能的第一性原理研究

First-principles calculations of stabilities and physical properties of ternary niobium borocarbides and tantalum borocarbides

物理学报. 2020, 69(11): 116201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200234>