

Ni₂Cu 基 Heusler 合金的电子结构、弹性参数与马氏体相变的第一性原理研究*

王家旭¹⁾ 张一心¹⁾ 马圣然¹⁾ 李昊泽²⁾ 罗鸿志^{2)†}

1) (河北工业大学亚利桑那工业学院, 天津 300401)

2) (河北工业大学材料科学与工程学院, 光电功能晶体材料河北省工程实验室, 天津 300401)

(2024 年 10 月 23 日收到; 2024 年 12 月 19 日收到修改稿)

Heusler 合金中的马氏体相变因其具有的诸多物性成为金属功能材料领域的研究热点. 本文对一类新的 Ni₂CuZ (Z = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Sb) Heusler 合金的原子占位、电子结构、弹性参数和马氏体相变进行了第一性原理研究. 结果表明该系列材料中 Cu 均择优占据 Heusler 合金晶格 B 位从而形成 L2₁ 结构, 其基态为顺磁态. Ni₂CuZ 发生四方晶格畸变后马氏体基态能量低于立方奥氏体, 相变能够发生, 这与材料电子结构的 Jahn-Teller 效应和奥氏体晶格的力学不稳定性有关, 也使其成为一种潜在的 Heusler 型形状记忆合金. 计算发现 Ni₂CuZ 奥氏体与马氏体相能量差 ΔE_M 与主族元素 Z 关系密切, Z 属同一主族时, ΔE_M 随 Z 原子序数增加单调增大, Z 属同一周期时, 变化趋势恰好相反. 这与 Heusler 型形状记忆合金中通常的价电子浓度 e/a 或电子密度 n 判据并不一致, 但可以通过材料剪切模量 C' 以及弹性常数 C_{44} 随 Z 元素的周期性变解释. 该结果揭示了 Heusler 合金中马氏体相变与弹性参数之间的紧密联系, 可以将其作为预测新型形状记忆合金和分析材料物性的一个重要指标.

关键词: Heusler 合金, 电子结构, 弹性参数, 马氏体相变

PACS: 71.15.Mb, 75.20.En, 62.20.-x, 62.20.de

DOI: 10.7498/aps.74.20241485

CSTR: 32037.14.aps.74.20241485

1 引言

自 Heusler 合金 Ni₂MnGa 中的磁性形状记忆效应发现以来^[1], Heusler 合金就成为磁性形状记忆合金 (magnetic shape memory alloys, MSMA) 研究的热点领域. 目前 Heusler 型 MSMA 中已经发现了大磁致应变、磁热与弹热效应、交换偏置等一系列有价值的物性, 在智能器件、固态制冷和自旋电子学等领域展现了良好的应用前景^[2-8]. 而 Heusler 合金中的马氏体相变对于上述功能的实现起到了基础的作用, 这也吸引更多研究者投入材料

马氏体相变的研究与新材料的探索中.

Ni₂ 基 Heusler 合金是 MSMA 家族的重要成员, 除首个磁性形状记忆合金 Ni₂MnGa 以外, 研究者相继通过实验在 Ni₂FeGa, Ni-Mn-X (X = In, Sn and Sb) 等一系列材料中发现了马氏体相变和与之伴随的诸多物理效应, 它们的相变温度随成分变化在宽温区内可调, 并且具备优良的实用性能, 使之成为备受关注的材料体系^[9-15]. 而在理论研究方面, 通过第一性原理计算, 研究者也在 Ni₂CrGa, Ni₂FeAl, Ni₂CoGa, Ni₂CoIn 等多种 Ni₂ 基 Heusler 合金中预测了可能的马氏体相变^[16-18], 为后续材料开发指出了方向. 所有这些都表明 Ni₂ 基 Heusler

* 河北省自然科学基金 (批准号: E2024202139) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: luo_hongzhi@hebut.edu.cn

合金是研究马氏体相变和开发适用于不同场景的 MSMA 极具价值的一类体系, 对其中新成分的探索将有助于拓宽 Heusler 型形状记忆合金的研究领域和获取更多具备实用价值的新材料。

Cu 掺杂已经被实验证明是一种调控 Heusler 型形状记忆合金性能的有效手段, 其可以在相当宽的范围内调节材料的相变温度, 使之适应不同使用环境的需求, 同时还可以显著地改善材料的延性, 缓解严重限制 Heusler 合金实际应用的脆性问题^[19,20]. Cu 除了作为 Heusler 型形状记忆合金组分中占比较低的掺杂元素应用外, 也可以作为材料的一个主要组分, 形成 Ni₂Cu 基 Heusler 合金, 目前实验报道的主要有 Ni₂CuSb 和 Ni₂CuSn 两种, 研究表明它们均形成 L2₁ 高有序结构 Heusler 合金单相, 其中两个 Ni 原子择优占据 Heusler 合金立方晶格的 A(0, 0, 0) 和 C(0.5, 0.5, 0.5) 晶位^[21]. 这一结果与传统认为 Heusler 合金中过渡族原子择优占位受其价电子数影响, 价电子数更多的原子优先进入 A, C 位相反^[22]. 考虑到原子占位与 Heusler 合金物性密切联系, 对更多不同种类的 Ni₂Cu 基 Heusler 合金中 Cu 的占位情况开展进一步的理论与实验研究, 确定 Cu 在其中的择优占位规律能够加深对 Heusler 合金有序结构的认识, 对于 Heusler 合金功能材料的设计和物性研究也有重要的促进作用. 此外 Ni₂CuSn 是高弹性 Cu-Ni-Sn 电工合金中的一类常见晶界析出相, 对于材料力学性能有着显著影响^[23]; 2024 年, Lakharwal 等^[24]还报道了 Ni₂CuSn 可以作为析氧反应 (OER) 的高效能、低成本电极材料. 上述结果初步显示了 Ni₂Cu 基 Heusler 合金作为功能材料应用的潜力以及通过电子结构计算等理论方法对其中可能存在的各种物性与应用功能进行探索的必要性. 在形状记忆合金方面, 虽然 Ni₂ 基 Heusler 合金在形状记忆合金开发方面表现出了巨大潜力, 也针对不同材料体系开展了相当多的理论与实验研究, 但是到目前为止 Ni₂Cu 基材料在这一领域的研究并不充分. Roy 等^[25]通过理论计算研究了不同元素取代对 Ni₂MnGa 弹性参数与相变的影响, 提出 Ni₂CuGa 立方晶格存在不稳定性, 有发生马氏体相变的可能, 但并未对此进一步分析与研究, 而其他 Ni₂Cu 基 Heusler 合金的情况也缺乏文献报道. 由于 Cu 掺杂已经在之前的研究中表现出了对 Heusler 合金力学性能的显著改善作用, 通过对 Ni₂Cu 基 Heusler 合金开

展电子结构计算与马氏体相变预测, 将有望发现一批具有较高韧性与延性的 Heusler 型形状记忆合金, 弥补 Ni₂MnGa 等材料本征脆性强, 易于出现微裂纹导致性能衰减等问题.

基于以上思路, 本文在 Ni₂ 基 Heusler 合金框架内, 设计了一类新的 Ni₂CuZ (Z = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Sb. 后文若无特殊强调, 不再给出此式) 合金并通过第一性原理计算对 Cu 原子占位和电子结构进行了研究, 确定了 Cu 在其中的占位规律及其与材料成分的关系; 通过对材料的马氏体相变和弹性参数的计算获得了材料相变驱动力随不同主族元素的变化规律, 并从价电子浓度、电子密度、力学稳定性和态密度等角度对这一规律进行了讨论. 这些结果有助于深入理解上述性质之间的内在联系, 拓宽新的 Heusler 型形状记忆合金的设计思路并为今后开展实验研究提供参考.

2 计算方法

本文的计算工作采用基于密度泛函理论平面波基组的 Cambridge Sequential Total Energy Package (CASTEP) 软件包进行^[26]. 原子核与电子之间的相互作用采用 on-the-fly-generated (OTFG) 超软赝势处理^[27], 各原子的价电子构型分别为 Ni-3d⁸4s², Cu-3d¹⁰4s¹, Al-3s²3p¹, Ga-3d¹⁰4s²4p¹, In-4d¹⁰5s²5p¹, Si-3s²3p², Ge-3d¹⁰4s²4p², Sn-4d¹⁰5s²5p² 和 Sb-4d¹⁰5s²5p³. 原子间的交换关联能处理采用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函形式^[28]. 计算中平面波的截断能设置为 750 eV, 收敛精度为 10⁻⁶ eV/atom. 对于立方结构的奥氏体相和四方结构的马氏体相, 布里渊区的 k 点分别设置为 20×20×20 和 20×20×18. 对于弹性参数的计算, 原子作用力设为 0.002 eV/Å, 原子最大偏移为 5×10⁻⁴ Å, 结构优化的外应力为 0.02 GPa.

3 结果与讨论

3.1 Heusler 合金 Ni₂CuZ 的晶体结构与原子占位

Heusler 合金奥氏体为立方结构, 在其晶格中有四个不同的晶位, 通常标记为 A(0, 0, 0), B(0.25, 0.25, 0.25), C(0.5, 0.5, 0.5) 和 D(0.75, 0.75, 0.75)^[22].

对于 Ni_2CuZ , 随着 Ni 与 Cu 在 A, B, C 晶位间占位方式的不同, 可能存在两种不同的高有序结构, 即 $L2_1$ 和 XA. 在前者中, 两个 Ni 原子占据等效的 A 和 C 晶位, Cu 原子占据 B 位, 主族元素 Z 占据 D 位; 而在后者中, Ni 原子分别占据 A, B 位, Cu 和 Z 原子分别进入 C, D 位, 两种结构的示意图见图 1. 由于 Heusler 合金的物性与其原子占位密切相关, 因此在计算中首先对 Ni_2CuZ 的原子占位进行了研究.

图 2 给出了 Ni_2CuZ 系列合金 $L2_1$ 与 XA 结

构进行优化的结果, 在计算中同时考虑了自旋极化的铁磁态和无自旋极化的顺磁态情况, 但是最终两种情况全部收敛为相同的计算结果, 总磁矩和各原子磁矩均为零, 且基态能量几乎完全相同, 表明 Ni_2CuZ 的基态为顺磁态, 因此图 2 只列出了顺磁态的计算结果. 图 2 中所有合金 $L2_1$ 结构基态能量显著低于 XA, 表明 Ni_2CuZ 中 Cu 择优占据 B 位的构型更为稳定, 这一结果与之前文献对 Ni_2CuSn 和 Ni_2CuSb 的实验研究^[21] 相一致. 在传统 Heusler 合金中, 一般认为价电子数较多的过渡族原子将优

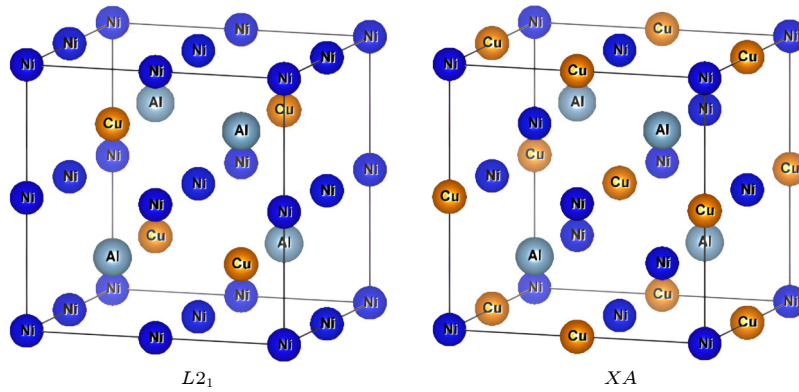


图 1 Ni_2CuAl 合金 $L2_1$ 与 XA 晶体结构的示意图

Fig. 1. Crystal structure diagrams of $L2_1$ and XA type Ni_2CuAl .

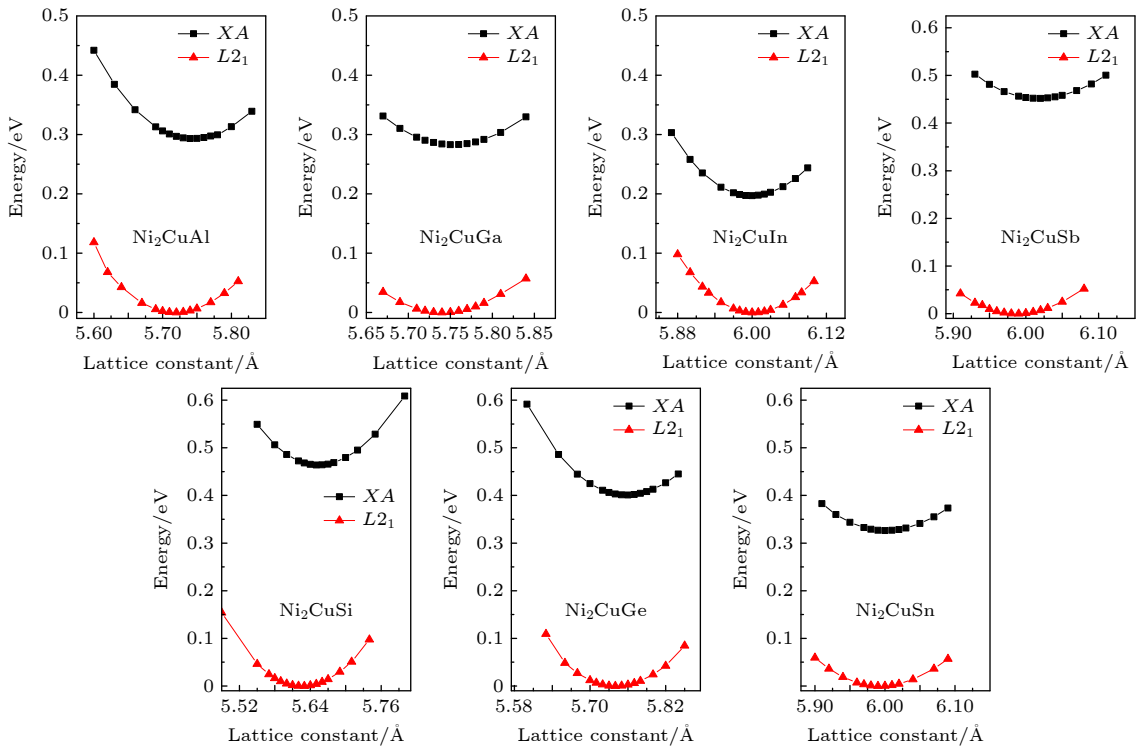


图 2 $L2_1$ 与 XA 结构 Ni_2CuZ 的总能量随晶格常数的变化关系. 曲线中能量零点为各成分 $L2_1$ 结构的基态能量

Fig. 2. Variation of total energy with lattice constant for $L2_1$ and XA type Ni_2CuZ alloys. Ground state total energy of the $L2_1$ structure is set as the zero point of each curve.

先占据 A, C 位^[22], 不同于这一规律的反常占位现象也在 Zr_2YAl ($Y = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$)^[29] 和 Ti_2 基 Heusler 合金如 Ti_2FeAl, Ti_2NiGa ^[30] 中被观察到, 例如 Ti_2 基合金更稳定的往往是 Ti 占据 A, C 的 $L2_1$ 结构, 而非按价电子数判断的 XA . 产生这种现象的原因, 有文献认为是各组分原子半径差异较大, 即尺寸效应造成的^[29]. 但在 Ni_2CuZ 合金中, Ni, Cu 原子半径差距并不明显, 因此我们认为其原因可能与 Cu 的满 $3d$ 壳层电子构型有关, 相比其他 $3d$ 元素, 这种满壳层构型更为稳定, 其 d 态位于更低的能量区间, 造成 Cu 的择优占位与其他 $3d$ 元素产生差异. 与 Cu 相邻的 Zn 同样具有满 $3d$ 壳层, 2021 年孙凯晨等^[31] 报道了 Heusler 合金 $Ni_2FeGa_{1-x}Zn_x$ 中 Zn 具有类似的行为. Heusler 合金的物性与其中的原子占位关系密切, 对 Cu 等不同元素占位规律的研究将有助于准确的进行材料设计与物性分析.

各 Ni_2CuZ 合金的平衡晶格常数列于表 1, 可见随主族元素原子半径不同, 合金的晶格常数变化明显. 同时主族元素 Z 还对 $L2_1$ 和 XA 结构的相对稳定性具有明显影响, 在表 1 中列出了各成分 $L2_1$ 和 XA 结构的基态能量差 ΔE , 可见当 Z 属于周期表中同一主族时, ΔE 随 Z 原子序数增加逐渐减小, 而当 Z 为同一周期时, 变化趋势恰好相反. 这表明在传统认为影响 Heusler 合金原子占位的过渡族原子价电子数和原子半径等因素以外^[22,29], 参与合金构成的主族元素的影响也值得重视. 为了进一步分析这一问题, 采用电荷差分密度 (charge density difference, CDD) 的方法对 $L2_1$ 和 XA 结构 Ni_2CuZ 合金中的成键情况进行了研究.

作为例子, 图 3(a)–(c) 给出了 $L2_1$ 和 XA 结构 Ni_2CuZ ($Z = Si, Ge, Sn$) 在 (101) 晶面的 CDD 图, 图中红色区域表示电子密度的增加, 蓝色区域则对应电子密度减小. 在图 3(a) 的 Ni_2CuSi 中, 无论是 $L2_1$ 还是 XA 结构, 主族元素 Si 与最近邻的过渡族元素特别是 $Ni-Si$ 间都存在明显的电子密度增加的红色区域, 表明它们之间存在较强的 $p-d$ 共价杂化作用, 这对于提高材料的稳定性是有利的^[32]. 但是 $L2_1$ 结构 $Ni-Si$ 之间的红色区域明显超过 XA , 显示其具有更高的稳定性. 图 3(b) 和图 3(c) 中 Ni_2CuGe 和 Ni_2CuSn 的 CDD 对比也有相同的趋势, 表明 Ni_2CuZ 合金 $L2_1$ 结构的稳定性与其原子间的共价键有着密切联系. 同时还注意到, 在同一种结构下, 随着 Z 原子从 Si 过渡到 Sn , 其与 Ni 之间的红色区域呈现减小的趋势, 表明原子间的共价杂化作用受到了削弱, 这将对包括材料弹性参数和马氏体相变在内的物性产生影响. 其他几种 Ni_2CuZ 合金的 CDD 计算结果和规律与此类似, 限于篇幅, 这里不再重复给出.

3.2 Ni_2CuZ 奥氏体的弹性参数

Heusler 型形状记忆合金的强度和延性等力学性能与材料的实际应用密切相关, 通过第一性原理计算了 $L2_1$ 结构 Ni_2CuZ 的弹性常数 (C_{ij}), 结果列于表 1. 表 1 同时对比了 Roy 等^[25] 报道中 Ni_2CuGa 的计算结果, 可见两者符合得较好. 对于立方结构的 Ni_2CuZ 奥氏体, 共有 3 个独立的弹性常数 C_{11}, C_{12} 和 C_{44} , 其力学稳定性判据可以表示为

$$C_{44} > 0, C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0, \quad (1)$$

表 1 计算得到的 $L2_1$ 型 Ni_2CuZ 合金的平衡晶格常数 a , 各弹性参数以及 $L2_1$ 与 XA 两结构的能量差 ΔE
Table 1. Equilibrium lattice constant a , total energy difference ΔE between the $L2_1$ and XA structure and mechanical properties of $L2_1$ type Ni_2CuZ alloys.

成分	$a/\text{\AA}$	$\Delta E/(\text{eV}\cdot\text{f.u.}^{-1})$	C_{11}/GPa	C_{12}/GPa	C_{44}/GPa	B/GPa	G/GPa	E/GPa	ν	B/G_V
Ni_2CuAl	5.72	-0.29	145.9	176.3	124.3	166.1	11.0	32.4	0.47	2.42
Ni_2CuGa	5.73	-0.28	150.2	181.0	109.6	170.7	5.4	16.0	0.48	2.87
	5.75*	—	141.3*	177.8*	110.4*	165.6*	-0.81*	—	0.34*	2.78*
Ni_2CuIn	6.00	-0.20	123.9	149.5	88.8	140.9	3.8	11.4	0.49	2.93
Ni_2CuSi	5.63	-0.46	192.8	195.6	93.8	194.6	26.1	74.9	0.44	3.49
Ni_2CuGe	5.74	-0.40	167.9	171.5	92.8	170.3	25.1	71.9	0.43	3.10
Ni_2CuSn	5.99	-0.33	143.3	149.7	89.4	147.6	21.9	62.8	0.43	2.82
Ni_2CuSb	5.99	-0.45	149.9	148.2	76.3	148.8	24.1	68.7	0.42	3.23

注: *数据引自参考文献^[25]

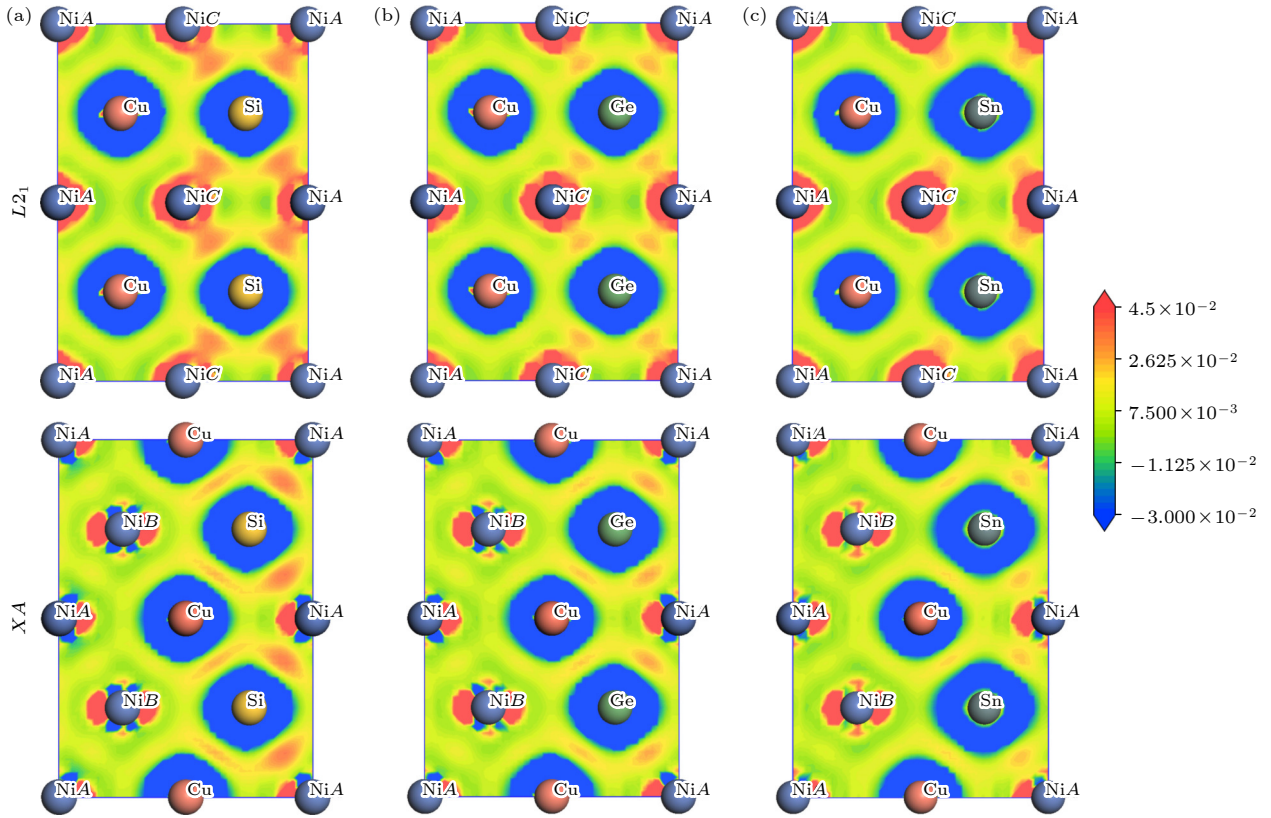


图3 L_{21} 与XA结构Heusler合金的电荷差分密度对比 (a) Ni_2CuSi ; (b) Ni_2CuGe ; (c) Ni_2CuSn
 Fig. 3. CDD plots of Heusler alloys with L_{21} and XA structure: (a) Ni_2CuSi ; (b) Ni_2CuGe ; (c) Ni_2CuSn .

从表1可以看到, 除 Ni_2CuSb 之外其他 Ni_2CuZ 合金奥氏体均不满足判据 $C_{11} - C_{12} > 0$, 表明其立方相在力学上是不稳定的. 这一不稳定性也称为Born不稳定性, 在之前对 NiTi , Ni_2FeGa 和 Mn_2NiGa 等形状记忆合金的研究中也有发现, 被认为是材料可能发生结构相变的特征之一^[33-36]. 体模量(B), 剪切模量(G), 杨氏模量(E)和泊松比(ν)等弹性性质可以从弹性常数计算得到, 它们与材料的力学特性关系密切, 例如杨氏模量反映了材料抵抗变形的能力并与材料晶格内的共价/离子键的强度直接相关. 表1给出了 Ni_2CuZ 合金奥氏体 B , G , E 和 ν 的计算结果, 当主族元素 Z 为同一主族时, 合金的 G , E 都随 Z 原子序数增加而降低, 而除 Ni_2CuGa 的体模量 B 相比 Ni_2CuAl 略有增大以外, 其他成分的 B 也表现出了与 G 和 E 相同的变化趋势, 这反映了合金中的共价键强度存在减弱的趋势, 并与前面对CDD的分析相一致. 材料的脆性/延性可以通过泊松比 ν 来判断, 当 $\nu > 0.33$ 时材料表现为延性, 而当 $\nu < 0.33$ 时则表现为脆性^[37]. 表1所有的 ν 均超过0.40, 这明显高于本征脆性较强的Heusler型形状记忆合金

$\text{Ni}_2\text{MnGa}(0.31)$ ^[25]和 $\text{Mn}_2\text{NiGa}(0.26)$ ^[25], 而与目前力学性能较好的 $\text{Ni}_2\text{FeGa}(0.42)$ ^[35]相当. 除泊松比 ν 外, 体模量 B 和Voigt剪切模量 G_V 的比值 B/G_V 也可以用于材料脆性与延性的判断, 当 $B/G_V < 1.75$ 时, 材料表现为脆性, 反之则表现延性. 从表1数据可见, 所有 Ni_2CuZ 奥氏体的 B/G_V 均大于1.75, 表明材料具有延性, 这与泊松比的分析结果相一致. 上述结果都显示 Ni_2CuZ 合金奥氏体具有较好的延性, 有利于实际工程应用.

3.3 Ni_2CuZ 中的马氏体相变

通过比较Heusler合金立方奥氏体和晶格四方畸变后马氏体的基态能量, 可以对材料中的马氏体相变进行预测. 当马氏体与奥氏体的能量差 $\Delta E_M < 0$ 时, 表明马氏体的能量低于奥氏体且更为稳定, 此时马氏体相变在热力学上是可能的. 图4给出了 Ni_2CuZ 合金的 ΔE_M 随马氏体晶格四方度 c/a 的变化关系曲线, 可见 c/a 的变化对于马氏体相的能量存在显著影响, 当 $c/a > 1$ 时, 各成分马氏体能量相比奥氏体($c/a = 1$)显著降低, 并且均存在一个能量的最小值, 此时对应马氏体相的基态.

这一结果表明 Ni_2CuZ 合金均可能发生马氏体相变, 但是具体的 ΔE_M 随主族元素 Z 不同差异明显, 具体结果见表 2.

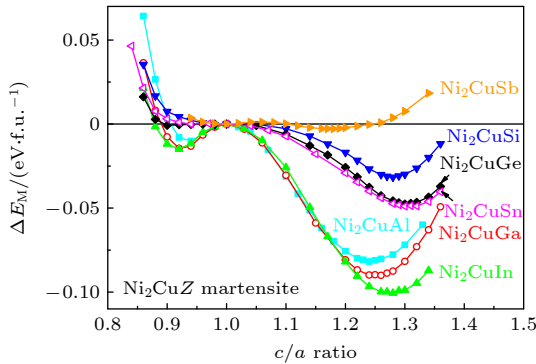


图 4 Ni_2CuZ 合金马氏体相的结构优化曲线, 图中各曲线零点为对应成分的立方奥氏体能量 ($c/a = 1$)
Fig. 4. Structural optimization results of different Ni_2CuZ martensite, the zero point of each curve is set as the total energy of the corresponding austenite state ($c/a = 1$).

表 2 计算得到的 Ni_2CuZ 马氏体的晶格常数 V 与 c/a , 价电子浓度 e/a , 电子密度 n 和马氏体与奥氏体能量差 ΔE_M

Table 2. Equilibrium lattice parameters V and c/a , valence electron concentration e/a , electron density n and energy difference ΔE_M calculated for Ni_2CuZ martensite.

成分	$V/\text{\AA}^3$	c/a	e/a	$n/\text{\AA}^{-3}$	$\Delta E_M/(\text{eV}\cdot\text{f.u.}^{-1})$
Ni_2CuAl	187.15	1.24	8.50	0.727	-0.082
Ni_2CuGa	188.13	1.26	8.50	0.723	-0.090
Ni_2CuIn	216.00	1.28	8.50	0.630	-0.101
Ni_2CuSi	178.45	1.28	8.75	0.785	-0.032
Ni_2CuGe	189.12	1.30	8.75	0.740	-0.047
Ni_2CuSn	214.92	1.30	8.75	0.650	-0.049
Ni_2CuSb	214.92	1.18	9.00	0.670	-0.003

分析表 2 的数据可以发现, 当 Z 为同一主族时, 合金 ΔE_M 的绝对值随 Z 原子序数增加单调增大. 由于 ΔE_M 的绝对值越大表明马氏体的稳定性相比奥氏体提高越多, 从而使材料从奥氏体结构转变为马氏体的驱动力增加, 在成分类似的一系列 Heusler 合金中, 更大的 ΔE_M 往往对应更高的马氏体相变温度 T_M [25]. 因此, Z 为同一主族的 Ni_2CuZ 合金马氏体相变温度随 Z 原子序数变化将表现出升高趋势; 而 Z 属于同一周期时, ΔE_M 和对应的相变温度都随 Z 原子序数增加单调下降. 在 Heusler 型形状记忆合金中, 通常认为马氏体相变温度受价电子浓度 e/a 的影响[38], 基于 Hume-Rothery 规则的该判据与材料费米面在布里渊区中的形状和相

对位置相关, 并反映了材料电子结构在费米能级附近形成赝带隙的倾向强弱. 通常认为材料的马氏体相变温度与 e/a 成正比, e/a 的增加将带来马氏体相变温度的提高, 这与相当多材料体系中的实验或理论结果相符合[39], 但是在一些富 Mn 的偏成分或是掺杂后的合金中, e/a 判据与实验结果并不一致[40]. 还有文献进一步考虑了晶胞体积的影响提出了电子密度 n 的判据 ($n = (e/a) \times N/V$, 其中 N 为单胞内的原子总数, V 为晶胞体积)[41], 在一定程度上改善了判据的适用性, 认为当 n 增加时, 马氏体相变温度随之升高, 但是在 $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Fe}_x$ 等体系中仍然与实验结果存在差异[42]. 从表 2 所列数据以及图 5 的对比中可见, 这两种机制推出的结论与 Ni_2CuZ 合金中 ΔE_M 随主族元素的变化规律并不一致, 例如 Z 为同一主族时 e/a 保持不变, 而 n 则随 Z 原子序数增加而下降, 这与 ΔE_M 和对应 T_M 升高的变化趋势相反, Li 等[42] 认为这种偏差是由于这些判据缺乏与材料电子结构细节的关联, 也表明对 Ni_2CuZ 体系中影响马氏体相变的规律与机制仍需要做进一步研究.

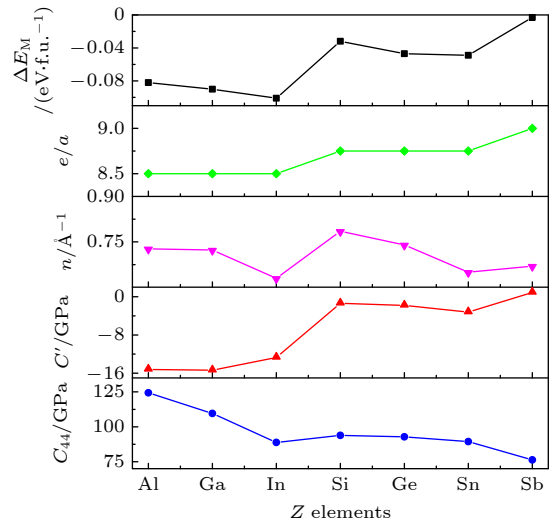


图 5 Ni_2CuZ 合金的马氏体与奥氏体能量差 ΔE_M , 价电子浓度 e/a , 电子密度 n 以及合金奥氏体弹性参数 C' 与 C_{44} 随主族元素 Z 的变化关系

Fig. 5. Variation of ΔE_M , valence electron concentration e/a , electron density n , and mechanical parameters C' and C_{44} with main group element Z in Ni_2CuZ alloys.

弹性常数也被用于 Heusler 合金马氏体相变的研究, 其与合金中共价杂化作用的强度直接关联, 与材料的马氏体相变之间存在密切联系, 因此可以深入反映马氏体相变与成分的关系[42-44], 但相比前两个判据, 特别是 e/a , 弹性常数判据的应

用仍然不够广泛. 考虑到上文中 Ni_2CuZ 立方奥氏体晶格力学不稳定性 and 相变之间的可能联系, 这里引入了立方结构的弹性常数 C_{44} 和四方剪切弹性模量 C' 作为预测材料中发生马氏体相变倾向强弱的判据. 不同于多晶材料的剪切模量 G , 四方剪切模量 C' 定义为 $C' = (C_{11} - C_{12})/2$, 它反映了立方晶格在基面上的切变稳定性, 当 C' 为负值时, 晶格处于弹性不稳定状态并倾向于通过沿 (110) 面 $[\bar{1}10]$ 方向的剪切变形来消除这种不稳定性^[36]. 在图 5 中, Z 属于第三主族时, Ni_2CuAl , Ni_2CuGa , Ni_2CuIn 的 C' 都在 -16 到 -12 GPa 之间. Roy 等^[25] 报道的 Ni_2CuGa C' 为 -18.23 GPa, 与本文中的结果相一致. 这一结果说明这三种合金均存在显著的力学不稳定性, 因而有较强发生结构相变的趋势. 当 Z 为第四主族时, Ni_2CuSi , Ni_2CuGe , Ni_2CuSn 的 C' 在 -1 到 -4 GPa 范围内, 而 Z 属于第五主族时, Ni_2CuSb 的 C' 为一个小的正值 0.89 GPa. 这反映了 Z 原子在不同主族之间的改变显著减弱了 Ni_2CuZ 立方晶格的力学不稳定性, 与主族元素 Z 属于同一周期时 ΔE_M 的变化规律相一致. 而 Ni_2CuSb 的 C' 为正值, 也与其 ΔE_M 仅有 -0.003 eV/f.u. 较好的对应.

Z 属于同一主族时, ΔE_M 的变化规律可以通过弹性常数 C_{44} 进行讨论, 它反映了立方相在基面以外的切变稳定性, C_{44} 的值减小 (软化) 表示材料发生结构转变的势垒降低^[33]. 在图 5 中, 当 Z 属于同一主族时, Ni_2CuZ 的 C_{44} 随 Z 原子序数增加逐渐减小, 这有利于马氏体相变的发生, 也与计算发现的 ΔE_M 逐渐增加的趋势相一致. 上述结果在 e/a 和电子密度 n 判据都与 ΔE_M 随成分变化规律相反的情况下, 较好地解释了 Heusler 合金 Ni_2CuZ 中马氏体相变与成分之间的变化关系, 表明弹性常数判据在预测新型形状记忆材料和分析其物性时的有效性和适用性, 作为一个独立的判据在今后的研究中值得予以重视.

除力学稳定性的分析以外, 材料的电子结构也是研究 Heusler 合金马氏体相变的重要手段, 图 6(a) 和图 6(b) 分别给出了 Heusler 合金 Ni_2CuZ 奥氏体与马氏体的态密度 (density of states, DOS), 可见其 DOS 在自旋向上和向下方向形态对称, 符合顺磁态的特征. 在奥氏体 DOS 中, 由于 Cu 和 Ni 均有全满或接近全满的 d 壳层, 因此主要的 DOS 峰位于费米能级 (E_F) 以下. 结合对各原子态密度

(限于篇幅, 图中未给出) 的分析可知, 其中位于 -3 eV 以下的 DOS 峰主要来自 Cu d 电子的贡献, 而 -2.3 到 0 eV 之间的态密度主要来自 Ni d 电子, 在两者之间存在一个态密度较低的平坦区域将它们分开, 说明 Ni, Cu 之间的直接 d-d 杂化作用较弱. 图 6(b) 中的马氏体 DOS 仍然表现为顺磁态, 但随着晶格对称性的变化, 马氏体的态密度相比奥氏体变得弥散, 同时 E_F 附近的态密度相比奥氏体也发生了一定改变. 研究表明, Jahn-Teller 效应对 Heusler 合金中的马氏体相变有重要作用, 在立方奥氏体相的 DOS 中, E_F 处的态密度往往较高或存在态密度峰, 而通过马氏体的四方晶格畸变可以降低 E_F 位置附近的态密度以提高体系的稳定性, 从而有利于马氏体相变的发生^[45].

图 6(c) 和图 6(d) 分别给出了 Ni_2CuZ 奥氏体与马氏体的 DOS 在 E_F 处的局部放大对比以进一步分析该系列中的情况. 可见 Ni_2CuAl , Ni_2CuGa , Ni_2CuIn 的奥氏体 DOS 在 E_F 附近都存在一个态密度峰, 而在马氏体 DOS 中该处的态密度有了显著降低, 这一变化有助于提高马氏体的稳定性, 也与前面能量的计算结果相一致. 在 Ni_2CuSi , Ni_2CuGe , Ni_2CuSn 系列 DOS 中, E_F 处奥氏体的态密度仍然高于马氏体, 但是对应的态密度峰移动到了费米能级以下约 -0.25 eV 区域. 而对于 Ni_2CuSb , 奥氏体和马氏体 DOS 在 E_F 处非常接近, 马氏体晶格畸变对其态密度影响并不明显, 这也与前面 Ni_2CuSb 的 ΔE_M 与其他成分相比很小的结果相一致.

最后对 Ni_2CuZ 马氏体四方晶格的弹性参数进行了计算, 结果列于表 3 中. 对于马氏体四方晶格, 共有 6 个独立的弹性常数: C_{11} , C_{33} , C_{44} , C_{66} , C_{12} 和 C_{13} , 其力学稳定性判据可以表示为

$$C_{44} > 0, C_{66} > 0, C_{11} - C_{12} > 0,$$

$$C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2 > 0. \quad (2)$$

可见所有 Ni_2CuZ 马氏体相均满足该判据, 这说明原来立方晶格中的力学不稳定性通过马氏体相变得到了消除, 这对于从立方到四方晶格的转变是有利的. 从表 3 还可以看出相比奥氏体, 马氏体的剪切模量 G 和杨氏模量 E 都显著增大, 而泊松比 ν 减小, 表明马氏体相的刚性与硬度增加, 同时延性有所下降.

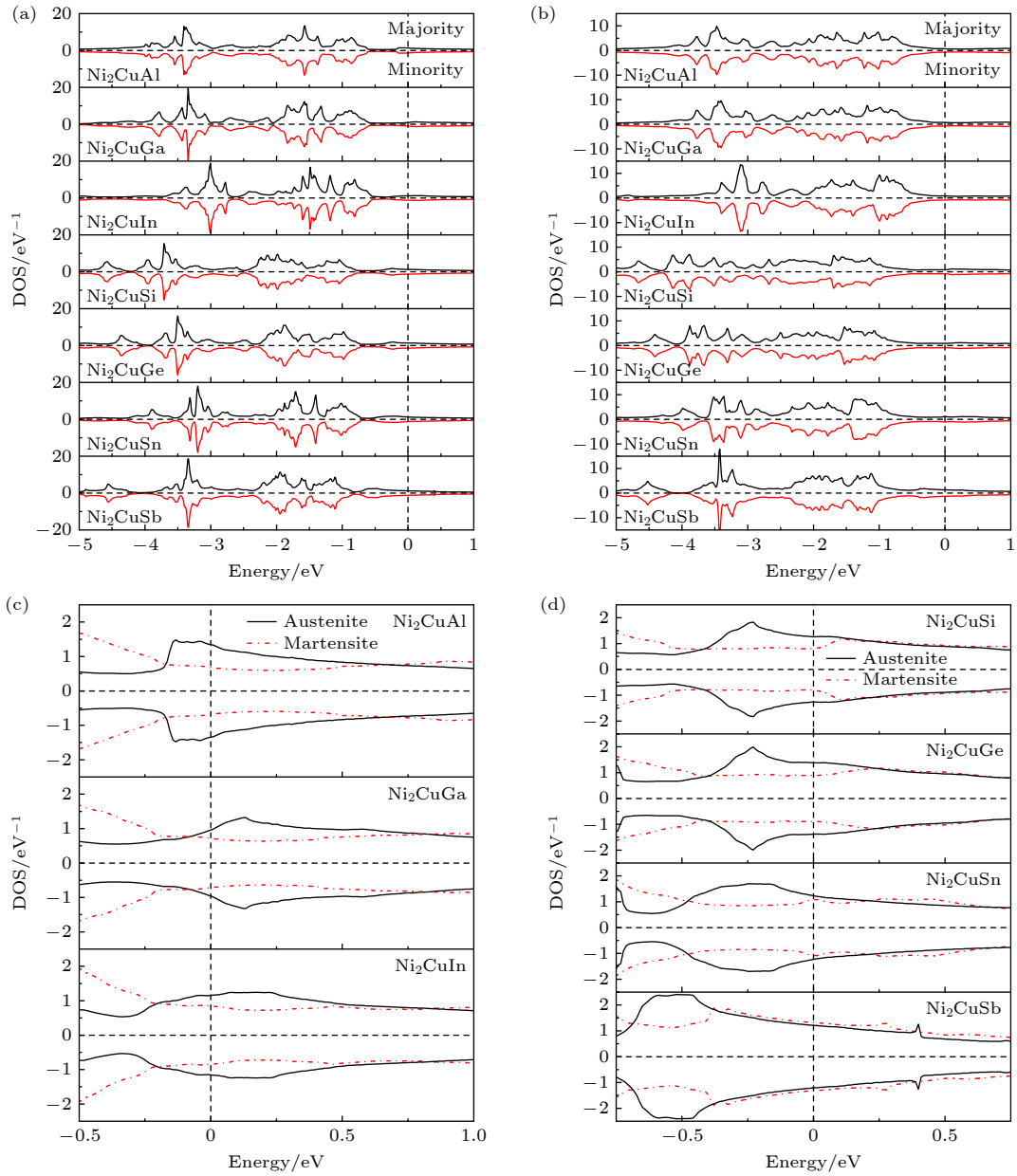


图 6 Ni_2CuZ 合金奥氏体 (a) 与马氏体 (b) 的态密度; (c), (d) 两者在费米能级附近态密度的对比
 Fig. 6. Calculated DOS of Ni_2CuZ austenite (a) and martensite (b); (c), (d) compares the enlargement of the austenite and martensite DOS around E_F .

表 3 计算得到的 Ni_2CuZ 马氏体相的弹性参数
 Table 3. Calculated mechanical parameters of Ni_2CuZ martensite.

成分	C_{11}/GPa	C_{33}/GPa	C_{44}/GPa	C_{66}/GPa	C_{12}/GPa	C_{13}/GPa	B/GPa	G/GPa	E/GPa	ν
Ni_2CuAl	243.3	196.1	118.9	86.4	100.9	148.6	164.3	71.4	187.1	0.31
Ni_2CuGa	236.8	198.2	104.1	76.7	112.5	150.6	166.6	64.8	172.1	0.33
Ni_2CuIn	194.6	178.8	80.2	65.4	104.8	126.2	142.5	54.1	144.2	0.33
Ni_2CuSi	232.9	234.5	95.8	83.9	155.7	165.4	186.0	63.0	169.7	0.35
Ni_2CuGe	220.8	203.7	77.1	69.2	135.3	157.5	171.7	51.9	141.3	0.36
Ni_2CuSn	189.8	176.7	77.8	42.7	83.6	123.8	134.8	49.3	131.7	0.34
Ni_2CuSb	217.3	153.1	76.6	16.1	79.9	147.3	148.4	28.7	81.0	0.41

4 结 论

本文通过第一性原理计算研究了一类新的 Ni_2CuZ Heusler 合金的原子占位、电子结构、弹性参数和马氏体相变, 并对这些参数之间的关系进行了讨论. 结果表明 Ni_2CuZ 奥氏体中 Cu 原子均择优占据 Heusler 合金晶格 B 位从而形成 $L2_1$ 结构, 合金基态均为顺磁态, 且其立方晶格的弹性常数不满足力学稳定性判据. 结构优化表明 Ni_2CuZ 发生四方晶格畸变后获得的马氏体相基态能量低于对应的立方奥氏体, 因此有可能发生马氏体相变, 这一结果与奥氏体相电子结构中的 Jahn-Teller 不稳定性 and 立方晶格的力学不稳定性有关. Ni_2CuZ 泊松比和 B/G_V 的计算结果显示其奥氏体具有良好的延性, 这些都使 Ni_2CuZ 成为一种潜在的 Heusler 型形状记忆合金. 计算发现 Ni_2CuZ 奥氏体与马氏体相能量差 ΔE_M 与主族元素 Z 关系密切, 当 Z 为同一主族时, ΔE_M 随 Z 原子序数增加单调增大, 表明马氏体相变驱动力增加, 相变温度升高; 而 Z 属于同一周期时, 变化趋势恰好相反. 这一结果与 Heusler 型形状记忆合金中传统认为的价电子浓度 e/a 或者电子密度 n 增加有利于增大 ΔE_M , 提高相变温度的判据恰好相反. 通过进一步对材料弹性参数的分析发现, Ni_2CuZ 中的上述变化趋势可以通过材料奥氏体剪切模量 C' 以及弹性常数 C_{44} 表征的切变稳定性及它们随 Z 元素的周期性变化得到很好的解释. 这些结果揭示了 Ni_2CuZ 合金中马氏体相变与弹性参数之间的紧密联系, 表明除价电子浓度和电子密度等判据以外, 弹性常数判据对于预测 Heusler 合金中马氏体相变有着较好的适用性和准确性, 在新型形状记忆合金的设计与物性分析中是值得注意的一个重要指标.

参考文献

[1] Ullakko K, Huang J K, Kantner C, O'Handley R C, Kokorin V V 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 1966
 [2] Yin R, Wendler F, Krevet B, Kohl M 2016 *Sens. Actuators, A* **246** 48
 [3] Mañosa L, González-Alonso D, Planes A, Bonnot E, Barrio M, Tamarit J L, Aksoy S, Acet M, 2010 *Nat. Mater.* **9** 478
 [4] Zhang L, Zhang J, Li K L, He L Q, Zhou C, Wang D, Yang S, Li S, Wang D Y 2022 *Acta Mater.* **239** 118245
 [5] Gottschall T, Skokov K P, Scheibel F, Acet M, Zavareh M G, Skourski Y, Wosnitza J, Farle M, Gutfleisch O 2016 *Phys. Rev. Appl.* **5** 024013

[6] Kalache A, Selle S, Schnelle W, Fecher G H, Höche T, Felser C, Markou A 2018 *Phys. Rev. Mater.* **2** 084407
 [7] Zhang Q Q, Liu Z H, Tan J G, Ma X Q, Cheng Z X 2019 *Intermetallics* **108** 87
 [8] Rashidi S, Ehsani M H, Shakouri M, Karimi N 2021 *J. Magn. Magn. Mater.* **537** 168112
 [9] Webster P J, Ziebeck K R A, Town S L, Peak M S 1984 *Philos. Mag. B* **49** 295
 [10] Mendonça A A, Jurado J F, Stuard S J, Silva L E L, Esclava G G, Cohen L F, Ghivelder L, Gomes A M 2018 *J. Alloys Compd.* **738** 509
 [11] 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
 [12] Huang X M, Zhao Y, Yan H L, Jia N, Yang B, Li Z B, Zhang Y D, Esling C, Zhao X, Ren Q Y, Tong X, Zuo L 2023 *Scr. Mater.* **234** 115544
 [13] 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
 [14] Pfeuffer L, Gràcia-Condal A, Gottschall T, Koch D, Faske T, Bruder E, Lemke J, Taubel A, Ener S, Scheibel F, Durst K, Skokov K P, Mañosa L, Planes A, Gutfleisch O 2021 *Acta Mater.* **217** 117157
 [15] Chen F, Sánchez Llamazares J L, Sánchez-Valdés C F, Chen F H, Li Z B, Tong Y X, Li L 2020 *J. Alloys Compd.* **825** 154053
 [16] Wen Z Q, Hou H, Tian J Z, Zhao Y H, Li H J, Han P D 2018 *Intermetallics* **92** 15
 [17] Buchelnikov V D, Zagrebina M A, Sokolovskiy V V 2018 *J. Magn. Magn. Mater.* **459** 78
 [18] Ma Y X, Ni Z N, Luo H Z, Liu H Y, Meng F B, Liu E K, Wang W H, Wu G H 2017 *Intermetallics* **81** 1
 [19] Li J Q, Li H Z, Jiang X X, Liu H Y, Luo H Z, Meng F B 2024 *Appl. Phys. Lett.* **124** 222404
 [20] Zhang K, Tan C E, Guo E J, Feng Z C, Zhu J C, Tong Y X, Cai W 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 5228
 [21] Liu B H, Luo H Z, Xin Y P, Zhang Y J, Meng F B, Liu H Y, Liu E K, Wang W H, Wu G H 2015 *Solid State Commun.* **222** 23
 [22] Kreiner Kalache G A, Hausdorf S, Alijani V, Qian J F, Shan G C, Burkhardt U, Ouardi S, Felser C 2014 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **640** 738
 [23] Yang M, Hu Y L, Li X N, Li Z M, Zheng Y H, Li N J, Dong C 2022 *J. Mater. Res. Technol.* **17** 1246
 [24] Lakhwarwal P, Ahmed H, Chaudhary V, Patel P C, Kandpal H C, Gujjar D 2024 *J. Mater. Sci.* **59** 5470
 [25] Roy T, Gruner M E, Entel P, Chakrabarti A 2015 *J. Alloys Compd.* **632** 822
 [26] Clark S J, Segall M D, Pickard C J, Hasnip P J, Probert M I J, Refson K, Payne M C 2005 *Z. Krist.-Cryst. Mater.* **220** 567
 [27] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
 [28] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
 [29] Meng F B, Hao H Y, Ma Y X, Guo X M, Luo H Z 2017 *J. Alloys Compd.* **695** 2995
 [30] Wang X T, Cheng Z X, Yuan H K, Khenata R 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 11559
 [31] Sun K C, Liu S, Gao R R, Shi X Y, Liu H Y, Luo H Z 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 137101 (in Chinese) [孙凯晨, 刘爽, 高瑞瑞, 时翔宇, 刘何燕, 罗鸿志 2021 物理学报 **70** 137101]
 [32] Zhang Y J, Wang W H, Zhang H G, Liu E K, Ma R S, Wu G H 2013 *Physica B* **420** 86
 [33] Grimvall G, Magyari-Köpe B, Ozoliņš V, Persson K A 2012

- Rev. Mod. Phys.* **84** 945
- [34] Hatcher N, Kontsevoi O Y, Freeman A J 2009 *Phys. Rev. B* **80** 144203
- [35] He W Q, Huang H B, Liu Z H, Ma X Q 2018 *Chin. Phys. B* **27** 016201
- [36] Paul S, Sanyal B, Ghosh S 2015 *J. Phys. Condens. Matter* **27** 035401
- [37] Haines J, Leger J M, Bocquillon G 2001 *Annu. Rev. Mater. Res.* **31** 1
- [38] Zayak A T, Adeagbo W A, Entel P, Rabe K M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 111903
- [39] Deltell A, Mohamed A E A, Alvarez-Alonso P, Ipatov M, Andres J P, Gonzalez J A, Sanchez T, Zhukov A, Escoda M L, Sunol J J, Anton R L 2021 *J. Mater. Res. Technol.* **12** 1091
- [40] Perez-Checa A, Feuchtwanger J, Barandiaran J M, Sozinov A, Ullakko K, Chernenko V A 2018 *Scr. Mater.* **154** 131
- [41] Jin M, Bai J, Xu J X, Jiang X J, Zhang Y, Liu X, Zhao X, Zuo L 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 046301 (in Chinese) [金森, 白静, 徐佳鑫, 姜鑫珺, 章羽, 刘新, 赵骧, 左良 2023 物理学报 **72** 046301]
- [42] Li C M, Luo H B, Hu Q M, Yang R, Johansson B, Vitos L 2011 *Phys. Rev. B* **84** 024206
- [43] Kundu A, Ghosh S, Ghosh S 2017 *Phys. Rev. B* **96** 174107
- [44] Li G J, Liu E K, Wang W H, Wu G H 2023 *Phys. Rev. B* **107** 134440
- [45] Felser C, Wollmann L, Chadov S, Fecher G H, Parkin S S P 2015 *APL Mater.* **3** 041518

First principles study of electronic structure, mechanical properties and possible martensitic transformation in Ni₂Cu-based Heusler alloys*

WANG Jiaxu¹⁾ ZHANG Yixin¹⁾ MA Shengran¹⁾

LI Haoze²⁾ LUO Hongzhi^{2)†}

1) (*Arizona College of Technology, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China*)

2) (*Hebei Engineering Laboratory of Photoelectronic Functional Crystals, School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China*)

(Received 23 October 2024; revised manuscript received 19 December 2024)

Abstract

Ni₂-based Heusler alloys have received increasing attention due to their shape memory effects and the relevant application properties. It is interesting to explore new Ni₂-based shape memory alloys with novel properties. In this work, the site preference, electronic structure, elastic parameters and martensitic transformation of new Ni₂Cu-based Heusler alloys Ni₂CuZ ($Z = \text{Al, Ga, In, Si, Ge, Sn and Sb}$) are investigated theoretically. Between the two highly-ordered structures of Heusler alloys, Ni₂CuZ alloy tends to crystallize in the $L2_1$ structure with Cu atom entering the B site in the cubic lattice. In contrast, the XA structure is higher in energy and lower in stability. This is different from the usual rule that transition metal atoms with more valence electrons tend to occupy the A, C sites at first and can be related to the strong covalent hybridization between Ni and main group elements Z in $L2_1$ type Ni₂CuZ.

Ni₂CuZ martensites are all lower in energy than the corresponding austenites, which makes them candidates for shape memory alloys. This can be explained by the Jahn-Teller effect characterized by the reduced states near E_F in the DOS structure and the mechanical instability of the cubic austenite lattice. The martensite-austenite energy difference ΔE_M is strongly influenced by main group elements Z . When Z are in the same group, the ΔE_M increases with their atomic number increasing, but when Z are in the same period, an opposite trend is observed. The ΔE_M can be regarded as a driving force for the martensitic transformation: a larger ΔE_M corresponds to a higher martensitic transformation T_M . In Heusler alloys, electron concentration e/a and electron density n are usually used to discuss the variation of T_M . An increase of e/a or n tends to increase T_M . However, this is in discrepancy with the results in Ni₂CuZ, which can be explained by using, the new factors, the negative shear modulus C' and softening of the elastic constant C_{44} and their variations with Z elements. These results reveal the close relation between the martensitic transformation and mechanical parameters and indicate that they are important factors to predict new shape memory alloys and analyse their properties in Heusler alloys. It is also found that the Young's modulus and shear modulus increase and Poisson's ratio decreases after the martensitic transformation. Thus, the Ni₂CuZ martensite has higher stiffness and rigidity but lower ductility than the austenite.

Keywords: Heusler alloys, electronic structure, elastic parameters, martensitic transformation

PACS: 71.15.Mb, 75.20.En, 62.20.-x, 62.20.de

DOI: 10.7498/aps.74.20241485

CSTR: 32037.14.aps.74.20241485

* Project supported by the Natural Science Foundation of Hebei Province, China (Grant No. E2024202139).

† Corresponding author. E-mail: luo_hongzhi@hebut.edu.cn

Ni₂Cu基Heusler合金的电子结构、弹性参数与马氏体相变的第一性原理研究

王家旭 张一心 马圣然 李昊泽 罗鸿志

First principles study of electronic structure, mechanical properties and possible martensitic transformation in Ni₂Cu-based Heusler alloys

WANG Jiayu ZHANG Yixin MA Shengran LI Haoze LUO Hongzhi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 047101 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20241485

CSTR: 32037.14.aps.74.20241485

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241485>

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

Zn掺杂对Heusler型磁性形状记忆合金Ni₂FeGa_{1-x}Zn_x (x = 0—1)电子结构、磁性与马氏体相变影响的第一性原理研究

First-principle study on effects of Zn-doping on electronic structure, magnetism and martensitic transformation of Heusler type MSMA Ni₂FeGa_{1-x}Zn_x (x = 01)

物理学报. 2021, 70(13): 137101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202179>

Fe掺杂对Ni-Mn-Ti全d族Heusler合金马氏体相变和磁性能影响的研究

Effects of Fe doping on Martensitic Transformation and magnetic properties of Ni-Mn-Ti All-d-metal Heusler Alloy

物理学报. 2023, 72(4): 046301 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222037>

单层缺陷碲烯电子结构与光学性质的第一性原理研究

First-principles study of electronic structure and optical properties of monolayer defective tellurene

物理学报. 2021, 70(16): 166301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210271>

GaS/Mg(OH)₂异质结电子结构的第一性原理研究

First-principles study on electronic structure of GaS/Mg(OH)₂ heterostructure

物理学报. 2024, 73(13): 137103 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231979>

Ti, V, Co, Ni掺杂二维CrSi₂材料的电学、磁学及光学性质的第一性原理研究

First-principles study of electronic structure, magnetic and optical properties of Ti, V, Co and Ni doped two-dimensional CrSi₂ materials

物理学报. 2021, 70(22): 227301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211023>

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>