

Heusler 合金 Mn_2NiGe 马氏体相变的 带 Jahn-Teller 效应研究*

罗礼进¹⁾ 仲崇贵^{1)†} 董正超¹⁾ 方靖淮¹⁾ 周朋霞¹⁾ 江学范²⁾

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)

(2012 年 2 月 9 日收到; 2012 年 4 月 22 日收到修改稿)

运用第一性原理的方法, 计算磁性形状记忆合金 Mn_2NiGe 的晶体结构、磁结构、电子结构在马氏体相变中的变化. 结果表明: Mn_2NiGe 在发生马氏体相变时, 产生了 c 轴拉长而 a 和 b 轴缩短的 Jahn-Teller 畸变, 形成一个由两根长键和四根短键组成的拉长的八面体; 伴随 Jahn-Teller 畸变, 处于八面体中心的 Mn 离子的磁矩发生了显著的变化, 而作为配体的 Ni 和 Ge 离子的磁矩基本不变; Jahn-Teller 效应中 Mn 离子的 e_g 和 t_{2g} 能级的分裂, 源自于晶体畸变所产生的配位场的改变, 导致 Mn 离子 d 电子态密度的重新分布, 从而在费米能级两侧打开一个赭能隙.

关键词: Mn_2NiGe , 马氏体相变, 带 Jahn-Teller 效应, 第一性原理

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

1 引言

磁性形状记忆合金 (magnetic shape memory alloy, 简记为 MSMA) 是一种同时具有受温度控制的热弹性形状记忆效应和受磁场控制的磁性形状记忆效应的新型形状记忆材料, 兼具了传统形状记忆合金应变大和磁致伸缩材料响应快的优点, 是一种具有较高研究价值和广泛应用前景的功能材料. 近年来, 已发现有多种 Heusler 合金, 如 Ni_2MnGa ^[1-3], $Ni-Fe-Ga$ ^[4,5], $Co-Ni-Ga(Al)$ ^[6,7], $Ni-Mn-In(Sn,Sb)$ ^[8] 等具有 MSMA 的性能. 最近的理论和实验研究表明^[9], 一种与通常 Heusler 合金结构 (Cu_2MnAl 型) 不同的、具有 Hg_2CuTi 型结构的 Heusler 合金 Mn_2NiGa 也具有 MSMA 的性能. 在本组先前的研究中, 运用基于密度泛函理论的第一性原理, 通过四方变形、晶体结构、磁性、电子结构、压力响应等方面的研究, 预测

了同属 Hg_2CuTi 型的 Heusler 合金 Mn_2NiGe 也具有 MSMA 的性能^[10].

形状记忆合金的主要工作过程是合金在外界诱因 (温度、应力或磁场) 的作用下, 发生了一个由立方相到四方相的马氏体相变, 所以, 弄清马氏体相变发生的机理, 是阐述形状记忆合金工作机理的关键. 对于马氏体相变的研究, 距今已超过一个世纪, 人们已分别在动力学、热力学和晶体学方面建立了不同层次的理论体系^[11], 对马氏体相变的解释取得了一定的成功, 但对一些根本问题, 如马氏体相变发生的机理, 认识还不完整、统一. 对于形状记忆合金马氏体相变的产生机理, 有的研究是从结构相变的唯象理论角度进行阐述^[12], 有的研究是用物质的微观模型进行描述^[13], 还有研究是利用电子结构的数值模拟进行分析^[14].

最近二十年, 对马氏体相变的研究已进入微观层面, 人们从物质的电子结构对马氏体相变的物理本质进行分析, 并且有人提出马氏体相变

* 国家自然科学基金 (批准号: 10974104, 30970754, 11174043) 资助的课题.

† E-mail: chgzong@ntu.edu.cn

与 Jahn-Teller 效应有关^[13]. 有学者将 Jahn-Teller 效应与通过数值模拟得到的物质电子结构分析相结合, 提出所谓的带 Jahn-Teller 模型来解释马氏体相变^[15,16]. 在这一模型中, 晶格的畸变迫使费米能级附近 d 能带的一个态密度峰发生移动, 进而消除 d 能带的简并, 最终使体系的能量降低, 从而畸变到一个更稳定的结构. 利用这一模型, 已成功解释了磁性形状记忆合金 Ni₂MnGa 的马氏体相变, 并且得到实验的证实^[16,17].

本文在先前工作^[10]的基础上, 对已预测的磁性形状记忆合金 Mn₂NiGe, 运用基于密度泛函理论的第一性原理, 研究 Mn₂NiGe 马氏体相变的带 Jahn-Teller 效应. 首先基于带 Jahn-Teller 模型的思想方法, 构建 Mn₂NiGe 发生马氏体相变具体的带 Jahn-Teller 模型, 然后通过第一性原理方法进行计算验证. 结果表明, 计算结果与理论模型一致.

2 计算方法和理论模型

本工作运用基于密度泛函理论的第一性原理方法进行计算. 具体计算中, 采用投影缀加波 (projector augmented wave, 简记为 PAW) 方法描述核和电子间的相互作用. 这种方法可以相当程度地减少过渡金属元素的每个原子所必需的平面波数量, 并且对于磁性化合物而言, PAW 方法优于超软赝势 (ultrasoft pseudopotential, 简记为 US-PP) 方法. 采用 Perdew 和 Wang 所提出的广义梯度近似 (generalized gradient approximation, 简记为 GGA) 表示交换关联能. 密度泛函下的 GGA 是目前较为准确的电子结构计算的理论方法, 它是电子密度及其梯度的泛函, 并把密度分布的空间变化包括在方法之中, 实现了较大幅度减少局域密度近似 (local density approximation, 简记为 LDA) 误差的目的. *K* 点网孔用 Monkhorst-Pack 方法产生, 弛豫和静态计算使用 19 × 19 × 19 个 *K* 网格, 态密度计算使用 23 × 23 × 23 个 *K* 网格. 平面波截断能取 400 eV, 体系总能量的收敛值为平均每个计算单胞取 10⁻⁴ eV. 计算采用 Vienna *ab initio* simulation package (VASP) 软件包进行.

Mn₂NiGe 在奥氏体相的计算模型如图 1 所示, 其结构是属 Hg₂CuTi 型结构. 这种结构是由 Wyck-off 等效坐标分别位于 *A* (0, 0, 0), *B* (1/4, 1/4, 1/4), *C* (1/2, 1/2, 1/2), *D* (3/4, 3/4, 3/4) 的 Mn, Mn, Ni, Ge

原子, 各自构成面心立方子晶格, 再沿着体对角线方向相互穿插而成. 而马氏体相的晶体结构是通过 Hg₂CuTi 立方结构与四方结构间的变形, 依据能量最低原理获得.

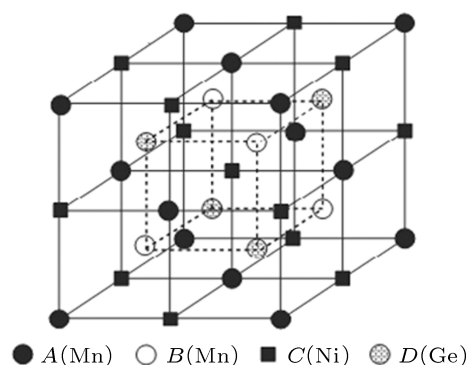


图 1 Mn₂NiGe 的 Hg₂CuTi 型结构

Mn₂NiGe 是具有磁性的八面体配合物, 对应其马氏体相变, 我们建立如下的带 Jahn-Teller 模型: Mn₂NiGe 在奥氏体相时, Mn (*A*) 和 Mn (*B*) 离子分别处在由 6 个 Ni 离子、6 个 Ge 离子所构成的正八面体的中心 (如图 2 所示). 在正八面体配位场的作用下, Mn (*A*) 或 Mn (*B*) 离子 d 电子的 5 个轨道能级分裂为两组: e_g(d_{z²}, d_{x²-y²}) 和 t_{2g}(d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}). 当晶格发生几何形变时, 原来的正八面体配位场发生变化, 使得中心离子 Mn 的 d 轨道电子重新分布, 导致 e_g 和 t_{2g} 的能级进一步分裂, 进而消除 e_g 和 t_{2g} 的简并, 使体系的能量降低, 最终畸变到一个更稳定的结构——马氏体相. 对于 *c/a* > 1 的马氏体相变, 晶体沿 *c* 轴拉长, 而沿 *a* 和 *b* 轴收缩, 使得 d_{x²-y²} 和 d_{xy} 轨道的电子受到配体的排斥力增加, 能级升高, 而 d_{z²} 和 d_{yz}, d_{xz} 的电子受到的排斥力减少, 能级降低 (如图 3 所示). 由于中心离子 Mn 的磁矩主要由它的 d 轨道电子决定, 所以在发生 Jahn-Teller 畸变时, 随着 d 轨道电子的重新分布, 中心离子 Mn 的磁矩也发生相应的变化.

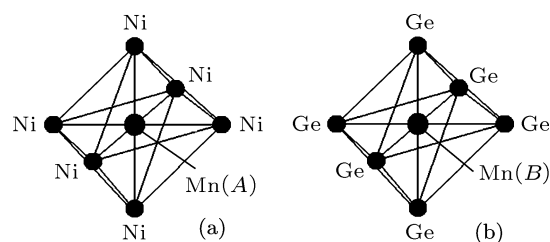


图 2 Ni, Ge 离子组成的正八面体结构

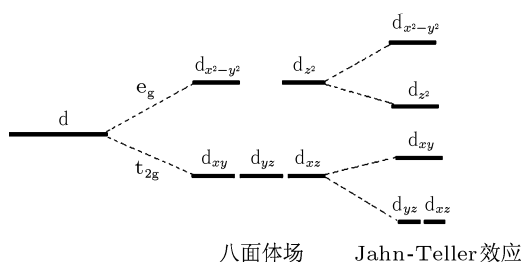


图3 Mn 的 d 轨道在八面体场和 Jahn-Teller 效应作用下能级的分裂

3 结果与讨论

3.1 奥氏体相和马氏体相晶体结构的稳定性及相变的压力条件

为了分析 Mn_2NiGe 在奥氏体相和马氏体相下晶体结构的稳定性, 分别计算了 Mn_2NiGe 在两种体相下体系总能随元胞体积的变化, 所得的数据再用 Murnaghan 状态方程进行拟合, 拟合后的体系总能随元胞体积的变化曲线如图 4 所示. O 和 M 所指示的曲线分别对应奥氏体相和马氏体相. 在计算马氏体相下体系总能随元胞体积的变化时, c/a 固定为 1.34^[10]. 从图 4 可看出, 随着元胞体积的变化, 两种体相均出现总能最小值. 对于奥氏体相, 在元胞体积为 198.3593 \AA^3 (晶格常数为 $a = b = c = 5.832 \text{ \AA}$) 时总能取最小值 -113.3236 eV , 而对于马氏体相, 在元胞体积为 196.7171 \AA^3 (晶格常数 $a = b = 5.273 \text{ \AA}$, $c = 7.075 \text{ \AA}$) 时总能取最小值 -113.5912 eV . 由此可见, 马氏体相的总能最小值比奥氏体相的更低, 即马氏体相的晶体结构比奥氏体相的更稳定. 但是, 从两相最稳定时的元胞体积可看出, 从奥氏体相到马氏体相, 体积变化不大.

根据热力学理论, 当两相的吉布斯函数

$$G = E + PV - TS \quad (1)$$

相等时发生相变. 应用这一原理到 $T = 0$ 的情形, 可得出压力诱发相变是沿着两相总能曲线的共同

切线, 从而得到相变发生的压力是共同切线斜率的负值^[18]. 在图 4 中, 我们做出了 Mn_2NiGe 奥氏体相和马氏体相总能曲线的共同切线, 如图中的虚线所示. 从图 4 可看出, 当压力逐渐增加时, 随着体积的减小, 晶体结构将沿着 $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$ 路径变化, 其中相变发生在 $2 \rightarrow 3$, 从中可得出相变前后的体积 (即图中 M 线对应 2 点、O 线对应 3 点的体积) 分别为 177.1588 和 172.5186 \AA^3 , 相变发生的压力为 90.7 GPa .

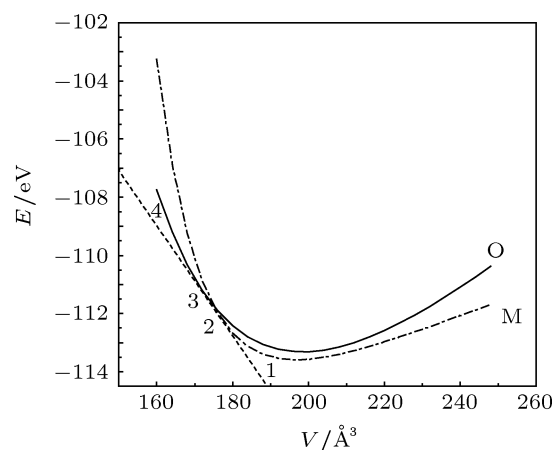


图4 Mn_2NiGe 分别在奥氏体相(实线)和马氏体相(点画线)时的总能(E)随元胞体积(V)的变化, 虚线是两总能曲线的共同切线

3.2 晶体结构、磁结构与 Jahn-Teller 效应

磁性材料在发生 Jahn-Teller 效应时, 其晶体结构会产生一个几何畸变, 磁结构也会发生相应的变化. 为了弄清 Mn_2NiGe 在发生马氏体相变时是否伴随发生 Jahn-Teller 效应, 分别计算了 Mn_2NiGe 在奥氏体相和马氏体相下的晶格常数、八面体的 Mn—Ni (Ge) 键长及其中心离子和配体离子的磁矩, 见表 1.

从表 1 可看出, Mn_2NiGe 在发生马氏体相变时, 几何结构发生明显变化, a 和 b 减少, 而 c 增加, 即在 Mn—Ni (Ge) 八面体中, 形成了由两根长键 (键长均是 3.538 \AA) 及四根短键 (键长均是 2.637 \AA) 组成的拉长八面体. 由此可见, Mn_2NiGe 在发生马氏体相变时晶体产生了一个几何畸变.

表 1 Mn_2NiGe 在奥氏体相和马氏体相下的晶格常数、八面体的 Mn—Ni (Ge) 键长及其中心离子和配体离子的磁矩

	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	Mn—Ni (Ge)/ \AA	Mn (A) 磁矩/ μ_B	Mn (B) 磁矩/ μ_B	Ni 磁矩/ μ_B	Ge 磁矩/ μ_B
奥氏体相	5.832	5.832	5.832	2.916	-2.286	3.057	0.107	0.027
马氏体相	5.273	5.273	7.075	2.637	-2.421	2.689	0.055	-0.005
				3.538				

根据表 1 中 Mn 的磁矩, 可推测: 在奥氏体相时, Mn 在 Mn_2NiGe 中的价态为 +3 价, 4 个 d 电子占据高自旋态, 电子构型为 $(t_{2g})^3(e_g)^1$; 而在马氏体相时, Mn 在 Mn_2NiGe 中的价态为 +4 价, 3 个 d 电子占据高自旋态, 电子构型为 $(t_{2g})^3(e_g)^0$. 由晶体场理论可知, $(t_{2g})^3(e_g)^1$ 构型是一个能够产生强烈 Jahn-Teller 效应的构型, 奇数的 e_g 电子造成八面体场产生不对称, 从而导致键长的变化. 因此, 上述的伴随马氏体相变产生的几何畸变就是 Jahn-Teller 畸变.

从表 1 还可看出, 在发生马氏体相变时, 伴随 Jahn-Teller 畸变的发生, 中心离子 Mn 的磁矩发生了显著的变化, 而作为配体的 Ni 和 Ge 离子的磁矩变化很小. 其原因也可用晶体场理论进行解释: 根据晶体场理论, 中心离子与配体之间的相互作用主要来源于类似离子晶体中正负离子之间的静电作用, 这种电场作用将影响中心离子的电子结构, 而不影响配体. 中心离子电子结构的变化, 最终会导致其磁矩的变化.

3.3 电子结构与 Jahn-Teller 效应

在带 Jahn-Teller 模型中, e_g 和 t_{2g} 轨道能级的进一步分裂是由于中心离子 d 轨道电子重新分布所致. 为了弄清 Mn 离子的 d 电子分布的变化细节, 我们分别计算了 Mn_2NiGe 的 Mn (B) 离子在奥氏体相和马氏体相下的 d 轨道分波态密度, 如图 5 和图 6 所示. 由图 5(a) 可看出, 在奥氏体相时, e_g 两个轨道 (d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$) 的态密度几乎是分布在相同的能量区域, 且两者的形状大体重合, 这说明这时 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 简并在同一能级上. 但到了马氏体相, 由图 6(a) 可看出, e_g 两个轨道的态密度错开了分布, 在费米能级以下的占据态区域, $d_{x^2-y^2}$ 分布在稍高的能量区域, 而 d_{z^2} 分布在稍低的能量区域. 更为重要的是, 在自旋向下部分, $d_{x^2-y^2}$ 与 d_{z^2} 之间打开了一个约为 0.8 eV 的赭能隙 (分居费米能级两侧的两个态密度峰之间的值不为零). 以上态密度的变化, 说明 $d_{x^2-y^2}$ 与 d_{z^2} 的能级已分裂开, 即 e_g 的能级分裂成了两个能级. 这一分裂过程从图 5(b) 到图 6(b) 也可看出: 奥氏体相时位于 1.04 eV 处的一个峰, 到了马氏体相分裂成分居费米能级两侧分别位于 -0.19 eV 和 0.58 eV 的两个峰. 对于 t_{2g} 的三个轨道 (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}) 的态密度在马氏体相变前后的

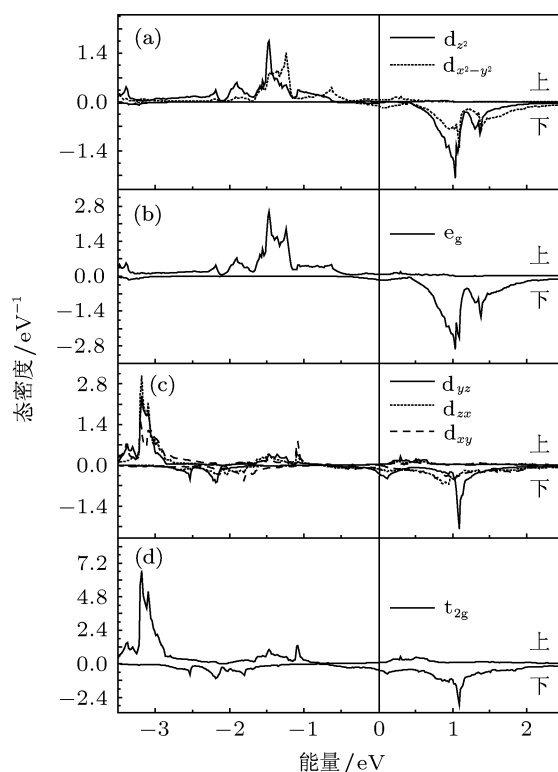


图 5 Mn_2NiGe 在奥氏体相时 Mn (B) 离子的 d 轨道分波态密度 (a) d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$; (b) e_g ; (c) d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} ; (d) t_{2g}

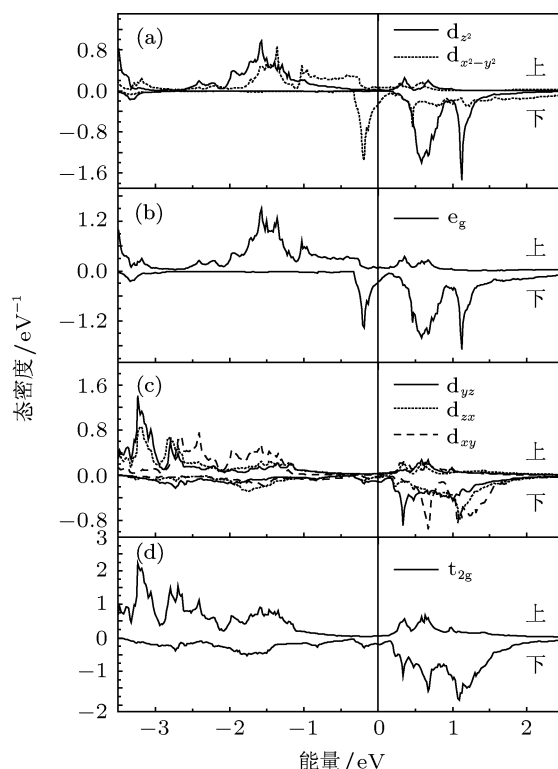


图 6 Mn_2NiGe 在马氏体相时 Mn (B) 离子的 d 轨道分波态密度 (a) d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$; (b) e_g ; (c) d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} ; (d) t_{2g}

变化可由图 5 和图 6 的 (c), (d) 看出: 在奥氏体相时, 三个轨道的态密度几乎是分布在相同的能量区域,

且三者的形状大体重合,这说明这时三个轨道简并在同一能级上.但到了马氏体相, d_{xy} 与 d_{yz} , d_{xz} 的态密度错开了分布,在费米能级以下的占据态区域, d_{xy} 分布在稍高的能量区域,而 d_{yz} 和 d_{xz} 分布在稍低的能量区域,即 t_{2g} 的能级分裂成了两个能级.以上关于 e_g 和 t_{2g} 的分裂与图3的Jahn-Teller分裂完全一致.

对于Mn(A)离子d轨道分波态密度在马氏体相变前后的变化与Mn(B)离子的情形类似,在此不再赘述.

4 结论

Heusler合金 Mn_2NiGe 在发生形变时,产生了一个由立方相到四方相的马氏体相变,而马氏体相

变是由带Jahn-Teller效应来驱动.通过对 Mn_2NiGe 的晶格常数、磁矩、电子态密度在马氏体相变中变化的分析,发现 Mn_2NiGe 在发生马氏体相变时,产生了 c 轴拉长而 a 和 b 轴缩短的Jahn-Teller畸变.在拉长的八面体中,两根长键的键长为 3.538 \AA ,四根短键的键长为 2.637 \AA ;伴随Jahn-Teller畸变,中心离子(Mn)的磁矩发生了显著的变化,而配体离子(Ni, Ge)的磁矩基本不变;Jahn-Teller效应中 e_g 和 t_{2g} 能级的分裂,源自于晶体畸变所产生的配位场的改变,导致Mn离子d电子态密度的重新分布,从而在费米能级两侧打开一个赭能隙.而 e_g 和 t_{2g} 能级的分裂,进一步消除体系能量的简并,使体系获得一个更低的能量状态.所以,从立方奥氏体出发,进行四方变形,最终会畸变到能量更低的四方马氏体相.

- [1] Wan J F, Wang J N 2005 *Physica B* **355** 172
- [2] Bernard F, Rousselot C, Hirsinger L, Delobelle P 2007 *Plasma Proc. Polym.* **4** S846
- [3] Jakob G, Elmers H J 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **310** 2779
- [4] Zheng H X, Liu J, Xia M X, Li J G 2005 *J. Alloys Compd.* **387** 265
- [5] 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
- [6] Tetsuji S, Yukihiro K, Toshiro K 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 07B322
- [7] Liu Z H, Yu S Y, Yang H, Wu G H, Liu Y 2008 *Intermetallics* **16** 447
- [8] Moya X, Mañosa L, Planes A, Krenke T, Acet M, Wassermann E F 2006 *Mater. Sci. Eng. A* **438-440** 911
- [9] 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
- [10] Luo L J, Zhong C G, Quan H R, Tan Z Z, Jiang Q, Jiang X F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 8037 (in Chinese) [罗礼进, 仲崇贵, 全宏瑞, 谭志中, 蒋青, 江学范 2010 物理学报 **59** 8037]
- [11] Xu Z Y 1999 *Martensitic Transformation and Martensite* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [徐祖耀 1999 马氏体相变与马氏体 (北京: 科学出版社)]
- [12] Vasil'ev A N, Bozhko A D, Khovailo V V 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1113
- [13] Labbe J, Friedel J 1966 *J. Phys.* **27** 153
- [14] Zayak A T, Entel P, Enkovaara J, Ayuela A, Nieminen R M 2003 *Phys. Rev. B* **68** 132402
- [15] Suits J C 1976 *Solid State Commun.* **18** 423
- [16] Fujii S, Ishida S, Asano S 1989 *J. Phys. Soc. Jpn.* **58** 3657
- [17] Brown P J, Bargawi A Y, Crangle J, Neumann K U, Ziebeck K R A 1999 *J. Phys.: Condens. Matter* **11** 4715
- [18] Yin M T, Cohen Marvin L 1982 *Phys. Rev. B* **26** 5668

A band Jahn-Teller effect in the martensitic phase transition of the Heusler alloy Mn_2NiGe *

Luo Li-Jin¹⁾ Zhong Chong-Gui^{1)†} Dong Zheng-Chao¹⁾ Fang Jing-Huai¹⁾
Zhou Peng-Xia¹⁾ Jiang Xue-Fan²⁾

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

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

(Received 9 February 2012; revised manuscript received 22 April 2012)

Abstract

The changes of crystal structure, magnetic structure, electronic structure in the martensitic phase transition for magnetic shape memory alloy Mn_2NiGe are calculated by first-principles method. The results show that in the martensitic phase transition for Mn_2NiGe , there is produced a Jahn-Teller distortion, in which the c -axis becomes longer but a -axis and b -axis turn shorter, forming an elongated octahedral geometry. There is a significant change in magnetic moment for Mn ion in the centre of octahedron, but a little change happens to the Ni and Ge ions that are regarded as a ligand. The energy levels of e_g and t_{2g} are split by redistributing the density of states for d electrons and so opening a pseudogap near the fermi energy due to lattice distortion.

Keywords: Mn_2NiGe , martensitic phase transition, band Jahn-Teller effect, first-principles

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

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10974104, 30970754, 11174043).

† E-mail: chgzong@ntu.edu.cn