

Zn掺杂对Heusler型磁性形状记忆合金 $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$ ($x = 0-1$) 电子结构、磁性与马氏体相变影响的第一性原理研究

孙凯晨 刘爽 高瑞瑞 时翔宇 刘何燕 罗鸿志

First-principle study on effects of Zn-doping on electronic structure, magnetism and martensitic transformation of Heusler type MSMAs $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$ ($x = 0-1$)

Sun Kai-Chen Liu Shuang Gao Rui-Rui Shi Xiang-Yu Liu He-Yan Luo Hong-Zhi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 137101 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20202179

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202179>

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

Co_2 -基Heusler合金 $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x = 0.25, x = 0.5, x = 0.75$) 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 Co_2 -based Heusler alloys $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x = 0.25, x = 0.5, x = 0.75$)

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

Heusler合金 $\text{Mn}_{50x}\text{Cr}_x\text{Ni}_{42}\text{Sn}_8$ 的相变、磁性与交换偏置效应

Phase transformation, magnetic properties, and exchange bias of Heusler alloy $\text{Mn}_{50x}\text{Cr}_x\text{Ni}_{42}\text{Sn}_8$

物理学报. 2020, 69(5): 058102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191551>

第一性原理研究half-Heusler合金VLiBi和CrLiBi的半金属铁磁性

First-principles study on half-metallic ferromagnetism of half-Heusler alloys VLiBi and CrLiBi

物理学报. 2018, 67(21): 217501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181129>

过渡金属(Cr, Mn, Fe, Co)掺杂对 TiO_2 磁性影响的第一性原理研究

First principle study of influence of transition metal (Cr, Mn, Fe, Co) doping on magnetism of TiO_2

物理学报. 2020, 69(19): 197101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200644>

$\text{La}_{65}\text{X}_{35}$ ($\text{X}=\text{Ni}, \text{Al}$) 非晶合金原子结构的第一性原理研究

First principle study on atomic structure of $\text{La}_{65}\text{X}_{35}$ ($\text{X}=\text{Ni}, \text{Al}$) metallic glasses

物理学报. 2018, 67(17): 178101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180992>

系列 CoMnZnZ 四元Heusler化合物的结构和半金属铁磁性

Structure and half-metallic ferromagnetism of quaternary Heusler compounds CoMnZnZ

物理学报. 2019, 68(15): 157501 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190207>

Zn 掺杂对 Heusler 型磁性形状记忆合金 $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$ ($x = 0-1$) 电子结构、磁性与马氏体相变影响的第一性原理研究*

孙凯晨 刘爽 高瑞瑞 时翔宇 刘何燕 罗鸿志†

(河北工业大学材料科学与工程学院, 天津 300130)

(2020 年 12 月 21 日收到; 2021 年 2 月 5 日收到修改稿)

通过第一性原理计算研究了 Zn 掺杂对典型磁性形状记忆合金 Ni_2FeGa 的电子结构、马氏体相变和磁性的影响. 在 $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) 中, 取代 Ga 的 Zn 原子更倾向于占据 Heusler 合金晶格的 D 位. 计算表明 $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$ 合金马氏体和奥氏体相之间的能量差 ΔE_M 随着 Zn 掺杂量的增加而不断增大, 这有助于增加 $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$ 马氏体相的稳定性并提高马氏体相变温度 T_M , 这一规律与材料态密度中的 Jahn-Teller 效应密切相关. 与此同时, Zn 的掺杂没有改变这些合金的磁结构, $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$ 合金中 Ni, Fe 原子磁矩始终为铁磁性耦合. 形成能 E_f 的计算表明, Zn 掺杂会导致 E_f 略有增大, 但在整个研究的范围内形成能 E_f 始终保持为负值. 另外, Zn 掺杂对 Ni_2FeGa 的 Heusler L_{21} 相有稳定作用, 有助于抑制面心结构 L_{12} 相的产生.

关键词: Heusler 合金, 磁性形状记忆合金, 电子结构, 马氏体相变

PACS: 71.15.Mb, 71.20.-b, 75.20.En, 81.30.Kf

DOI: 10.7498/aps.70.20202179

1 引言

近年来, 磁性形状记忆合金 (magnetic shape memory alloys, MSMA) 因独特的物性和在智能器件 [1]、磁制冷 [2,3] 等不同技术领域的应用而受到了广泛关注. MSMA 中存在马氏体结构相变与材料铁磁性的耦合, 因此可以通过外磁场驱动马氏体变体的重排或直接诱导/控制相变的发生. 直到现在, 设计开发新的 MSMA 并进一步提高其性能仍然是相关理论与实验领域的研究热点之一.

Heusler 合金是磁性形状记忆合金中非常重要的一个门类, 目前在其中已经发现了多种有价值的材料体系 [4-8]. 但目前仍有一些不利因素限制了 Heusler 型磁性形状记忆合金的大规模应用, 其中

很重要的一个因素就是这些材料的马氏体相变温度 T_M 往往相对较低. 例如, 三种典型的磁性形状记忆合金 Ni_2MnGa , Ni_2FeGa 和 Mn_2NiGa 的 T_M 分别为 202 K [9], 142 K [5] 和 270 K [10].

一般来说, 基于 MSMA 的设备工作温度主要取决于材料的居里温度 T_C 和马氏体转变温度 T_M , 例如磁制冷材料往往需要室温区间的工作温度和较宽的工作温度范围, 而低的 T_M 将使材料的实际应用面临一些困难. 为了适应不同的应用需求, 研究者常通过掺杂和合金化来调控材料的马氏体相变温度 T_M . 到目前为止, 已经报道了多种不同过渡族金属和主族元素对 Heusler 型 MSMA 掺杂的研究, 并发现了相当多有优良性能的材料 [11-14].

最近的理论计算表明, Zn 掺杂是提高 Ni-Mn 基 Heusler 合金 (如 Ni_2MnGa 和 Mn_2NiGa) 马氏

* 河北省自然科学基金 (批准号: E2018202097, E2019202143) 资助的课题.

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

体相变温度 T_M 的可行方法, 同时也不会对材料的磁性能产生明显影响^[15–17]. Ghotbi Varzaneh 等^[18] 也通过实验发现, 在 Ni-Mn-Sn 中掺杂 Zn 可以提高其 T_M 并增强磁热效应, 实验结果表明 1% 的 Zn 掺杂量可以带来近 60 K 的相变温度提高, 这充分证明了 Zn 掺杂是一种提高材料马氏体相变温度的有效手段, 有进一步研究的价值. 但截至目前, 关于 Zn 提高 Heusler 合金马氏体相变温度的报道都集中在 Ni-Mn 基 Heusler 合金中, 在非 Ni-Mn 基合金中的作用研究较少, 因此有必要在更多不同种类的材料如 Ni_2FeGa , Co-Ni-Ga 中开展更深入的研究以确定 Zn 掺杂是否可以作为一种提高 Heusler 型磁性形状记忆合金相变温度的“广谱”手段并对其影响材料相变的机制做更深入的研究. 同时由于 Zn 易挥发, 当合金中 Zn 含量高时, 最终的成分组成可能不确定并且会偏离名义成分^[15], 这给实验上制备高 Zn 含量 Heusler 合金并研究其对马氏体相变和磁性的影响带来了一定困难. 因此通过理论手段对其性能先行预测对于筛选有价值的材料开展进一步的实验研究很有价值.

这里选择 Ni_2FeGa 研究 Zn 掺杂对马氏体相变的影响. Ni_2FeGa 作为一种典型的 Heusler 型磁性形状记忆合金具有力学性能好、磁致应变大等优点, 但是其较低的马氏体相变温度给实际应用带来了诸多不便. Zn 掺杂作为新出现的能够显著提高材料相变温度的可行手段, 其在 Ni_2FeGa 中的作用至今仍缺乏理论和实验方面的报道. 本文通过第一性原理计算研究 $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) 的电子结构、马氏体相变和磁性. 并计算了这些合金的形成能 E_f 等随 Zn 含量的变化, 以讨论 Zn 掺杂对合金的相稳定性的影响. 这些结果对于在 Ni_2FeGa 基础上设计制备新的具有高相变温度的磁性形状记忆合金有很好的参考价值, 同时也有助于加深人们对 Zn 在 Heusler 合金中作用的认识.

2 计算方法

$\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) 的电子结构采用 CASTEP 程序进行计算^[19,20], 这也是目前 Heusler 合金理论研究中常用的一种计算软件. 计算使用基于密度泛函理论平面波基组的超软赝势方法^[21]来处理原子核与电子之间的相互作用,

采用在 3d 过渡族合金计算中广泛采用的广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函形式^[22]处理交换关联能. 计算采用的各原子的价电子构型分别为 Ni ($3d^8 4s^2$), Fe ($3d^6 4s^2$), Ga ($3d^{10} 4s^2 4p^1$) 和 Zn ($3d^{10} 4s^2$). 立方奥氏体和四方马氏体相布里渊区的 k 点网格分别设定为 $18 \times 18 \times 18$ 和 $18 \times 18 \times 16$. 平面波的截断能设定为 500 eV, 计算所使用的收敛精度为 1×10^{-6} eV / atom. 这些参数可以使计算结果得到可靠收敛. 在本文中, Zn 的掺杂通过在一个 16 原子的 $\text{Ni}_8\text{Fe}_4\text{Ga}_4$ 超晶胞中用 Zn 依次取代 1, 2, 3, 4 个 Ga 原子实现. 这种方法除了可以计算得到总的态密度和自旋磁矩以外, 还可以得到每个原子的态密度和磁性数据. 在搭建超晶胞的过程中, 对于同一成分 (例如 $\text{Ni}_8\text{Fe}_4\text{Ga}_2\text{Zn}_2$), 掺杂原子在晶格中的具体占位可能会有几种不同的选择方式, 此时构建出的不同超晶胞中掺杂原子周围的原子环境略有差异. 考虑到这一情况, 首先计算并比较了同一成分下可能搭建出的几种不同超晶胞的总能量, 发现它们彼此非常接近, 本文选择了总能量最低的晶胞进行进一步的研究.

3 结果与讨论

Heusler 合金的物性与合金中的原子占位和有序度密切相关, 因此首先通过结构优化对 Zn 在 $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$ 中的择优占位进行讨论. 在 Heusler 合金 X_2YZ 的立方晶格中, 有四个不同的晶体学位置, 分别标记为 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). 其中 A, B 和 C 位置被过渡金属元素 X 和 Y 如 Fe, Co 等占据, 而 D 位置被主族元素 Z 如 Ga 等占据. 已经发现, Heusler 合金存在两种可能的高有序结构: $L2_1$ 和 XA. 在 $L2_1$ 结构中, 两个相同的 X 原子占据等效的 A 和 C 晶位; 而在 XA 结构中, 两个 X 原子分别占据 A 和 B 位, Y, Z 原子分别位于 C 和 D 位.

具体到 Ni_2FeGa , 理论和实验研究均表明其具有 $L2_1$ 结构^[5], 两个 Ni 原子进入 A, C 晶位, 一个 Fe 原子进入 B 位. 主族元素 Ga 占据 D 位. 这与 Heusler 合金中的“价电子数规则”, 即具有较多价电子的过渡金属原子优先占据 A 和 C 位是一致的^[23]. 在 $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$ 中用 Zn 代替 Ga 时,

Zn 存在两种可能的占位方式: 一种是 Zn 直接进入所取代 Ga 的 D 位, 另一个是考虑到 Zn 价电子数较多, 可能优先进入 A/C 位, 而原本此晶位的 Ni 原子进入 D 位.

图 1 给出了 $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$ 结构优化的结果. 对于未掺杂的 Ni_2FeGa , L_{21} 和 XA 结构之间的能量差为 -0.11 eV/f.u. , 与前面的讨论一致. 在此基础上, 掺杂的 Zn 原子进入 D 位的总能量始终低于进入 C 位的情况, 表明这是一种更稳定的结构, 也说明 $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$ 在整个研究范围内都保持了 L_{21} 结构. 之前有文献报道, Zn 在 Heusler 合金中表现出了类主族元素的行为^[16], 本研究中 Zn 对 D 晶位的择优占位支持了这一结论, 这主要与 Zn 具有全满的闭合 3d 壳层有关 ($3d^{10}4s^2$).

Heusler 合金原子占位与晶格中各原子之间的价电子杂化和成键特性密切相关. 为了进一步讨论 Zn 的择优占位及其原因, 计算比较了 XA 和 L_{21} 型 Ni_2FeZn 在 (110) 面上的差分电荷密度 (charge

density difference, CDD)^[24], 结果在图 2 中给出.

如图 2 所示, 在 CDD 图中, 红色区域表示电子密度增加, 蓝色区域则为电子密度减小. 相比于 Zn 进入 C 位形成 XA 结构, 在 L_{21} 结构的 Ni_2FeZn 中, 可以清楚地观察到在最近邻的 Ni(A, C)-Fe 之间存在更明显的大面积红色区域, 这表明它们的价电子之间存在较强的共价杂化作用. 接近 Zn 原子的区域为蓝色球形, 表明 Zn 失去部分价电子来与其他过渡金属原子成键. 在 Heusler 合金中, 强的共价杂化对材料的稳定性有重要作用^[25,26], 因此在 Ni_2FeZn 中, Zn 进入 D 位形成 L_{21} 结构具有更高的稳定性.

通过结构优化可以确定 $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) 立方奥氏体相在基态下的平衡晶格常数, 结果列于表 1 中. 其中 Ni_2FeGa 的晶格常数为 5.76 \AA , 与文献中 5.74 \AA ^[5] 的实验值基本一致. 同时由于 Ga 和 Zn 的原子半径接近, 材料晶格常数随 Zn 含量增加变化并不明显^[27].

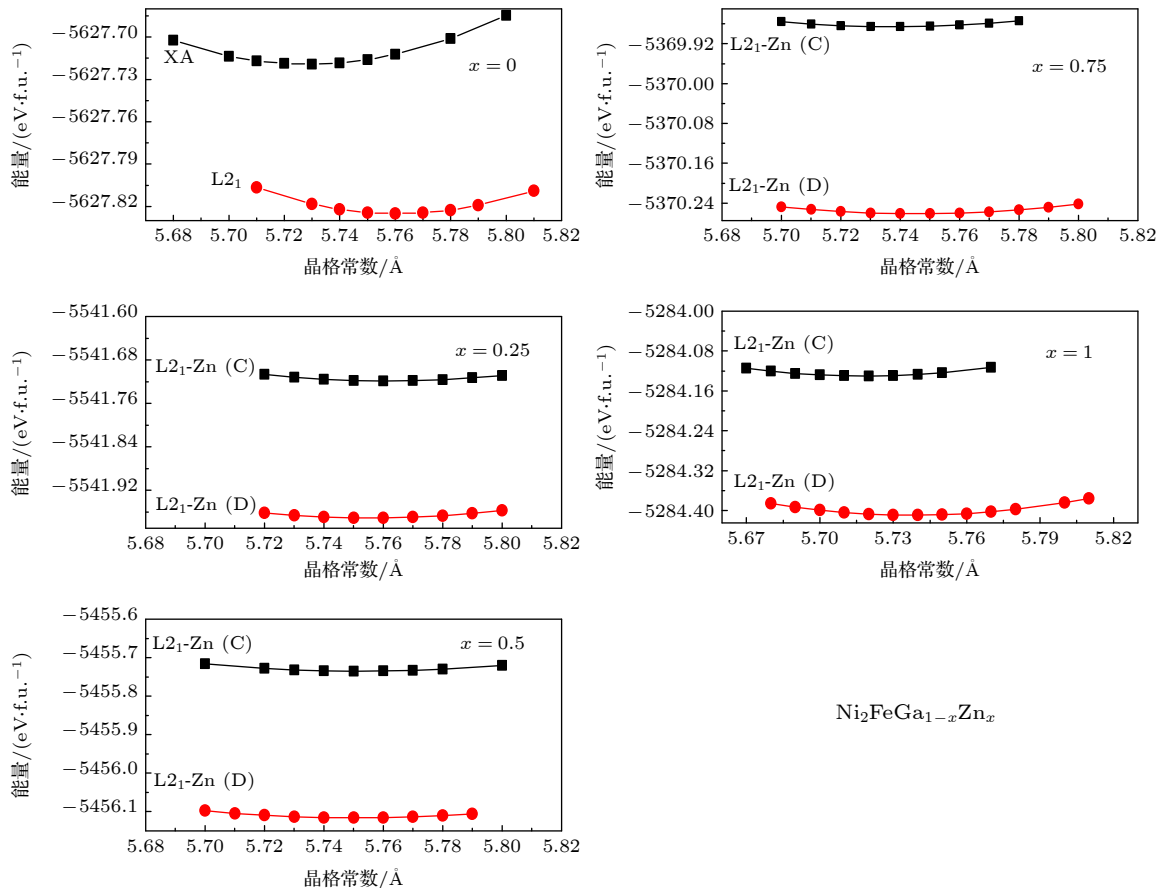


图 1 计算得到的 $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) 合金总能量与晶格常数的关系曲线, 其中 Zn(C) 和 Zn(D) 分别表示 Zn 进入 C 和 D 晶位

Fig. 1. Calculated total energies of $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) as functions of lattice constant. Here Zn (C) and Zn (D) indicate that Zn enters the C and D sites, respectively.

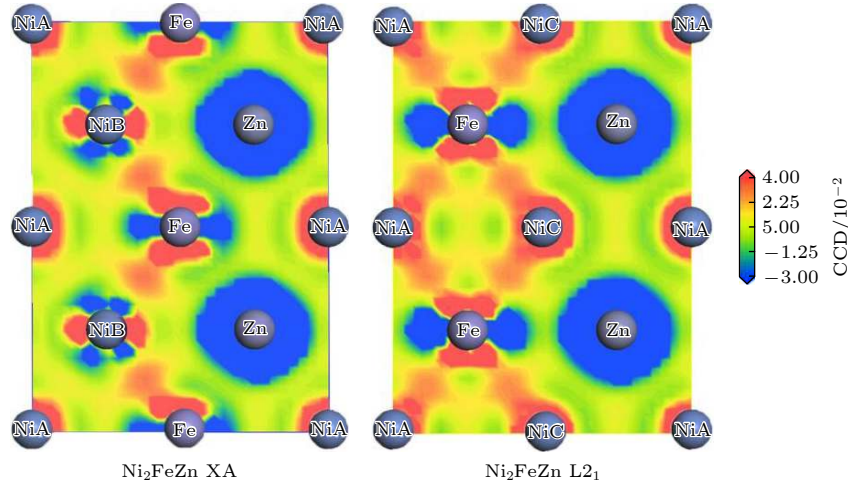

 图 2 Ni_2FeZn 合金 XA(左) 和 L_{21} (右) 结构在 (110) 面上的差分电荷密度

 Fig. 2. The charge density difference on the (110) plane of Ni_2FeZn alloy with XA (left) and L_{21} (right) structures.

 表 1 计算得到的 $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) 合金立方奥氏体相的平衡晶格常数 a , 形成能 E_f 和磁性参数

 Table 1. The calculated equilibrium lattice constant a , formation energy E_f and magnetic properties of $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) alloys in cubic austenitic state.

x	0.00	0.25	0.5	0.75	1.00
$a/\text{\AA}$	5.76	5.76	5.75	5.74	5.74
$E_f/(\text{eV}\cdot\text{f.u.}^{-1})$	-0.75	-0.64	-0.54	-0.43	-0.34
$M_t(\mu_B/\text{f.u.})$	3.40	3.50	3.61	3.72	3.82
M_{Ni}/μ_B	0.16	0.20	0.25	0.30	0.35
M_{Fe}/μ_B	3.11	3.13	3.15	3.16	3.17
M_{Ga}/μ_B	-0.03	-0.02	-0.01	0.00	—
M_{Zn}/μ_B	—	-0.06	-0.06	-0.05	-0.04

Heusler 合金中的马氏体相变可以通过四方畸变后 Heusler 合金的基态总能量变化来预测^[28]. 为了简化计算, 这里假设相变前后奥氏体和马氏体相的晶胞体积保持不变, 这也是 Heusler 型磁性形状记忆合金计算中常用的手段^[29]. 关于计算的更多信息可以见参考文献^[30, 31]. 当晶格四方畸变 ($c/a \neq 1$) 后, 总能量将随 c/a 比值的改变而改变, 可以此确定四方马氏体的能量最小值和平衡晶格常数并得到马氏体和奥氏体相之间的能量差 ΔE_M , 用来预测 Heusler 合金中可能的马氏体相变^[32,33]. 当 ΔE_M 为负值时, 表明马氏体相的能量低于奥氏体且更稳定, 从而可能发生立方到四方相的转变. 在具有相似成分的一系列合金中, ΔE_M 的绝对值越大, 则马氏相具有越高的稳定性, 也将具有更高的马氏体相变温度 T_M .

图 3 给出了 $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) 合金马氏体与奥氏体相能量差 ΔE_M 随 c/a 值的变化. 计算得到的 ΔE_M 等具体数据在表 2 中列出. 在 $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$ 合金的 ΔE_M - c/a 曲线中, $c/a > 1$ 和 $c/a < 1$ 时, 都存在一个能量的极小值, 而能量的最小值位于 $c/a > 1$ 一侧, 这表明 $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$ 晶胞在马氏体相变后倾向于 c 轴伸长而 a, b 轴收缩. 随着 Zn 含量的增大, $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$ 的 ΔE_M 的绝对值呈现出单调增加的趋势. 当 $x = 0$ 时, Ni_2FeGa 的 ΔE_M 为 -0.11 eV/f.u. , 而 $x = 1$ 时 Ni_2FeZn 的 ΔE_M 变为 -0.15 eV . 这表明 Zn 的掺杂有利于增加马氏体相的稳定性并提高相变温度 T_M , 这与之之前文献报道的 Zn 在 Ni_2MnGa 和 Mn_2NiGa 中所起作用是一致的^[16], 也表明 Zn 取代主族元素作为一种提高 Heusler 型 MSMA 相变温度的“广谱”手段, 值得进一步深入研究.

 表 2 计算得到的 $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) 合金在马氏体状态下的马氏体与奥氏体之间能量差 ΔE_M , c/a 比值和磁性参数

 Table 2. The calculated energy difference ΔE_M between the martensite and austenite, c/a ratio and magnetic properties of $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) alloys in tetragonal martensitic state.

x	0.00	0.25	0.5	0.75	1.00
$\Delta E_M/(\text{eV}\cdot\text{f.u.}^{-1})$	-0.110	-0.119	-0.128	-0.144	-0.151
c/a	1.36	1.36	1.34	1.33	1.32
$M_t/(\mu_B\cdot\text{f.u.}^{-1})$	3.38	3.48	3.63	3.73	3.85
M_{Ni}/μ_B	0.28	0.32	0.35	0.38	0.41
M_{Fe}/μ_B	2.92	3.00	3.02	3.06	3.11
M_{Ga}/μ_B	-0.11	-0.10	-0.08	-0.07	—
M_{Zn}/μ_B	—	-0.13	-0.11	-0.10	-0.09

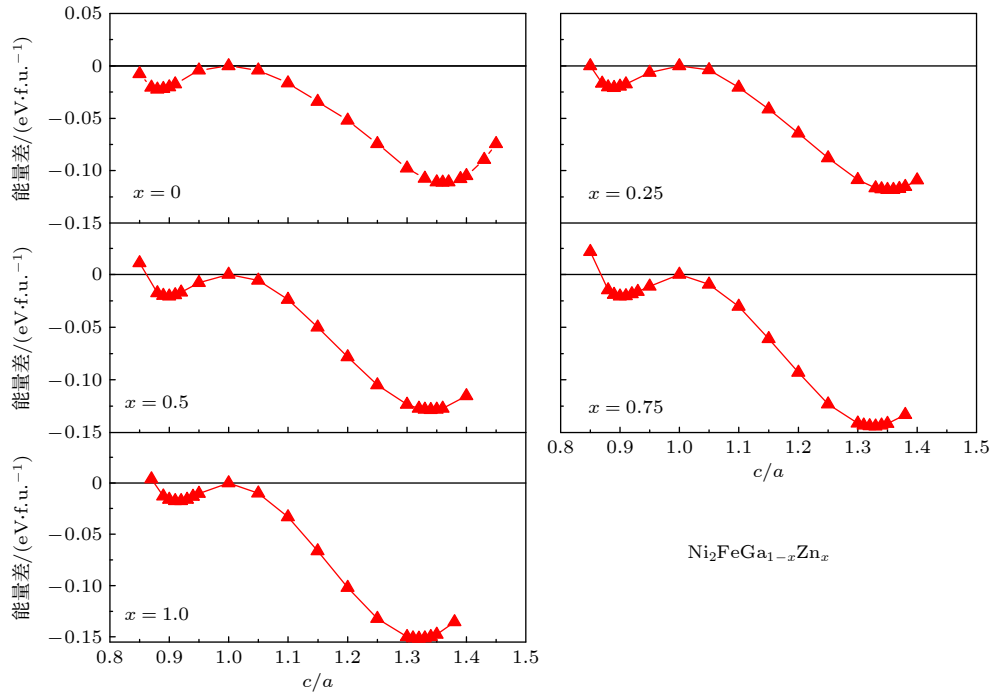


图3 $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$ 中马氏体和奥氏体相能量差 ΔE_M 随 c/a 比值的变化关系. 在图中, 零点对应于每种合金的立方奥氏体能量 ($c/a = 1$)

Fig. 3. Variation of the energy difference ΔE_M between the martensitic and austenitic phase with the c/a ratio in $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$. Here the zero point corresponds to the cubic austenite ($c/a = 1$) of each alloy.

在参考文献 [30, 32] 中, 已经发现对于成分相近的一系列 Heusler 型磁性形状记忆合金, 其马氏体相变温度 T_M 与两相能量差 ΔE_M 之间存在近似正比关系, 因此可以通过 ΔE_M 的计算结果对材料的 T_M 进行大致的推算. 在参考文献 [18] 中, 同样发现 Zn 掺杂后材料 ΔE_M 的增加与实验观察到的 T_M 的升高存在对应关系. 对于本文中的 $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$, 在 $x = 0.25$ 时 ΔE_M 相比 $x = 0$ 时增加了约 8%, 因此 T_M 相比掺杂前的 142 K 可能有 12 K 左右的提高, 而当 Ga 全部取代 Zn 时, T_M 有可能达到 195 K 左右. 但是对于更具体的情况, 还需要后续开展实验研究加以确定.

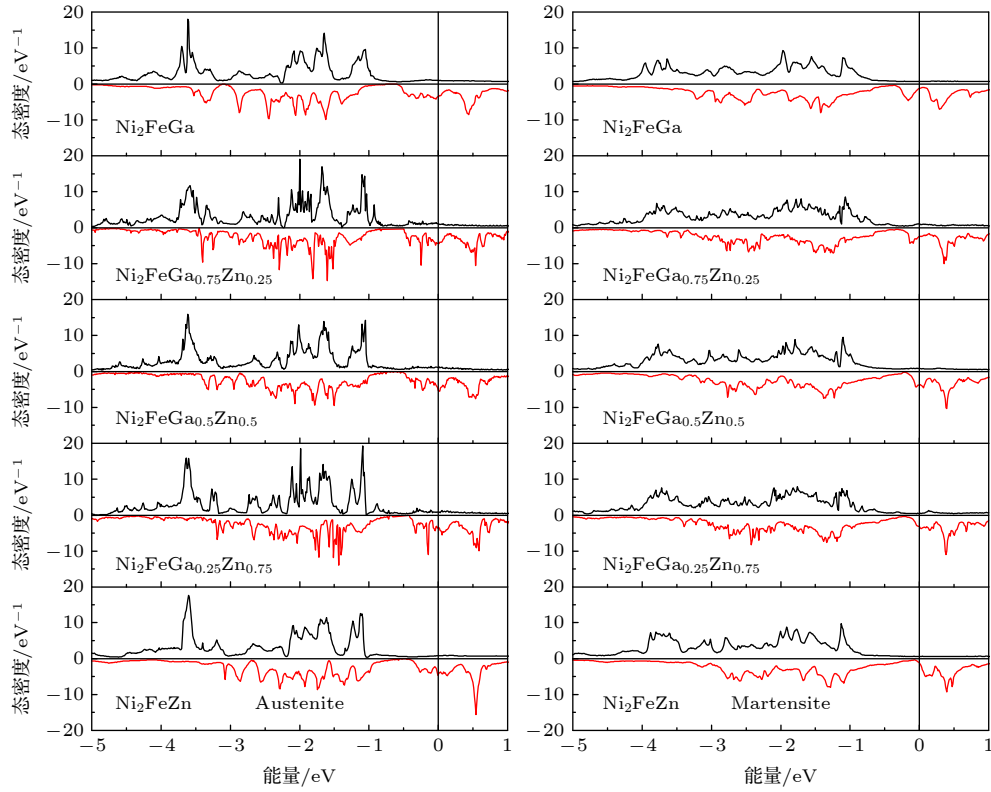
为了深入讨论 Zn 掺杂影响合金马氏体相变的物理机理, 分别计算了 $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) 在奥氏体和马氏体状态下的态密度 (density of states, DOS), 并在图 4 中进行了比较.

在 Heusler 型 MSMA 中, 马氏体相变通常与其态密度中的 Jahn-Teller 效应有关 [34, 35]. 在材料奥氏体相的态密度中, 费米能级 E_F 处往往存在较高的态密度峰, 通过马氏体四方畸变可以使这些态密度峰发生劈裂而在 E_F 位置附近形成赝带隙, 从

而增强体系的稳定性. 在一些典型的磁性形状记忆合金, 如 Ni_2MnGa [36] 和 Mn_2NiGa [37] 中, 都可以在相变前后的态密度中观察到 Jahn-Teller 效应.

在图 4 中, 同样可以看到 Jahn-Teller 效应对马氏体相变的贡献 [38]. 以未掺杂的 Ni_2FeGa 为例, 在其奥氏体 DOS 中, 自旋向下能带中费米能级 E_F 位置存在明显的 DOS 峰, 在其两侧各存在一个赝带隙. 而在马氏体 DOS 中, 态密度移动到能量较高的赝带隙底部, 这可以提高马氏体相对于奥氏体的稳定性. 随着 Zn 逐步取代 Ga, 奥氏体的自旋向下 DOS 向高能方向移动, 从而使费米能级始终位于态密度峰顶附近, 且其附近有态密度的尖峰出现. 而在马氏体 DOS 中, 随 Zn 含量增加, 自旋向下方向费米能级附近的态密度逐渐向高能量方向移动, 同时使 E_F 从之前的赝带隙逐步移动到另一个低态密度的区域. 这有助于保持 $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$ 中马氏体的高稳定性, 促使相变的发生.

表 1 和表 2 分别列出了 $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$ 奥氏体和马氏体的磁性参数. Ni_2FeGa 在 5 K 时的饱和磁化强度为 $3.17 \mu_B/\text{f.u.}$ [5], 与计算得到的 $3.38 \mu_B$ 符合较好. 可以发现, Zn 的掺杂没有改变 $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$ 的磁结构. 磁性原子 Ni 和 Fe 的原子自旋磁矩

图4 $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$ 奥氏体和马氏体相总态密度的对比Fig. 4. Comparison between the total DOS of austenitic and martensitic type $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$.

在奥氏体和马氏体中始终保持平行排列,从而使这些合金具有大的总磁矩,这对于获得大的磁感生应变是有利的. 在 $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$ 中, Fe 对总磁矩的贡献最大,而 Ni 的自旋磁矩较小,随着 Zn 代替 Ga,材料的总自旋磁矩单调增加,这种增加主要来自 Fe 的原子磁矩的增大.

至今关于 Zn 掺杂 Heusler 合金的实验报道很少,这里计算了 $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$ 合金的形成能 E_f 来探讨 Zn 掺杂对 Ni_2FeGa 成相的影响,这将为今后此类材料的制备提供理论参考. E_f 计算公式:

$$E_f = E_{\text{total}} - [E_{\text{Ni bulk}} + E_{\text{Fe bulk}} + E_{\text{Ga bulk}} + E_{\text{Zn bulk}}], \quad (1)$$

其中, E_{total} 是每种合金的基态总能量, $E_{\text{Ni bulk}}$, $E_{\text{Fe bulk}}$, $E_{\text{Ga bulk}}$ 和 $E_{\text{Zn bulk}}$ 分别为各成分单质的基态能量. 形成能 E_f 为负值表示该合金是热力学稳定的. 从表 1 可以看出, Zn 的掺杂会导致 $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$ 的 E_f 略有增加,但在 $x = 0-1$ 范围内, E_f 始终保持负值,因此可以认为 Zn 在 Ni_2FeGa 中是具有较高的固溶度的.

最后讨论 Zn 掺杂对 Heusler 合金 Ni_2FeGa L_{21} 结构的稳定作用. 一般来说,通过电弧熔炼和退火得到的 Ni_2FeGa 以 L_{12} 结构为主,这是一种

面心立方结构^[5]. 体心立方结构的 Ni_2FeGa L_{21} 相通常在电弧熔炼后通过快速冷却方法(例如甩带)才能得到. 因此,研究 Zn 对 $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$ L_{21} 相稳定性的影响将有助于优化此类材料的制备工艺. 在 L_{12} 型 Ni_2FeGa 中, Ni 和 Fe 位于立方晶格面心位置,而 Ga/Zn 位于角顶位置. 计算参数设置与 L_{21} 结构相同.

图 5 中比较了 L_{12} 和 L_{21} 型 $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$ ($x = 0, 0.5$ 和 1.0) 的基态能量. 对于 Ni_2FeGa , L_{12} 和 L_{21} 结构之间的能量差 ΔE 为 -0.01 eV/f.u., 表明 Ni_2FeGa L_{12} 相理论上更为稳定. 但是由于能量差很小,因此也可以通过快速冷却来合成亚稳态的 L_{21} 相. 而用 Zn 代替 Ga 可以使 L_{21} 相的能量相比 L_{12} 明显降低, $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}$ 和 Ni_2FeZn 的 ΔE 分别为 0.04 和 0.11 eV/f.u.. 因此,与面心的 L_{12} 相相比, Zn 掺杂后 $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$ 的体心 L_{21} 相更加稳定,这对于更加简便的合成此类材料是很好处的. Zn 掺杂对 $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$ L_{21} 相的稳定作用可以通过电子结构来加以进一步的解释,图 6 中对 $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$ ($x = 0, 0.5$ 和 1.0) 的 L_{21} 和 L_{12} 相的总态密度进行了比较.

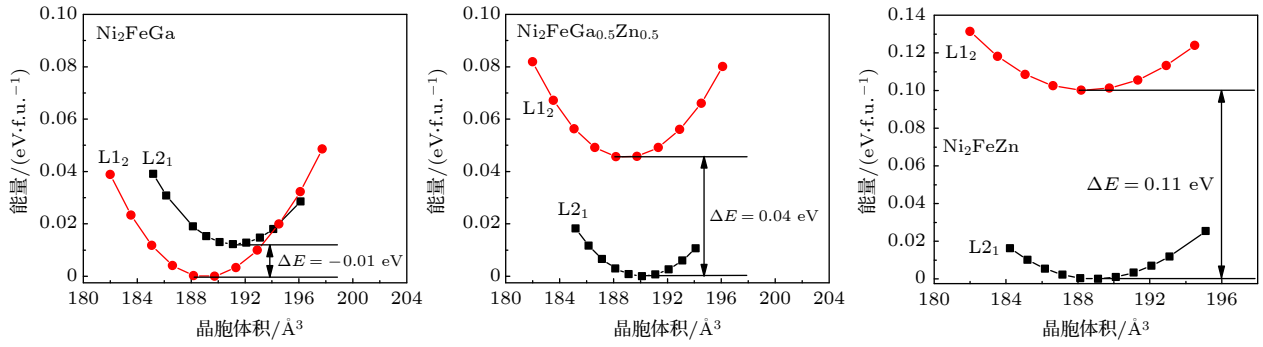


图 5 Ni_2FeGa , $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}$ 和 Ni_2FeZn 在 L_{21} 和 L_{12} 结构下的总能量与晶胞体积的函数关系. 图中 ΔE 表示 L_{12} 和 L_{21} 相之间的能量差

Fig. 5. The calculated total energies as functions of cell volume for Ni_2FeGa , $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}$ and Ni_2FeZn with L_{21} and L_{12} structures. Here ΔE is the energy difference between the L_{12} and L_{21} phases.

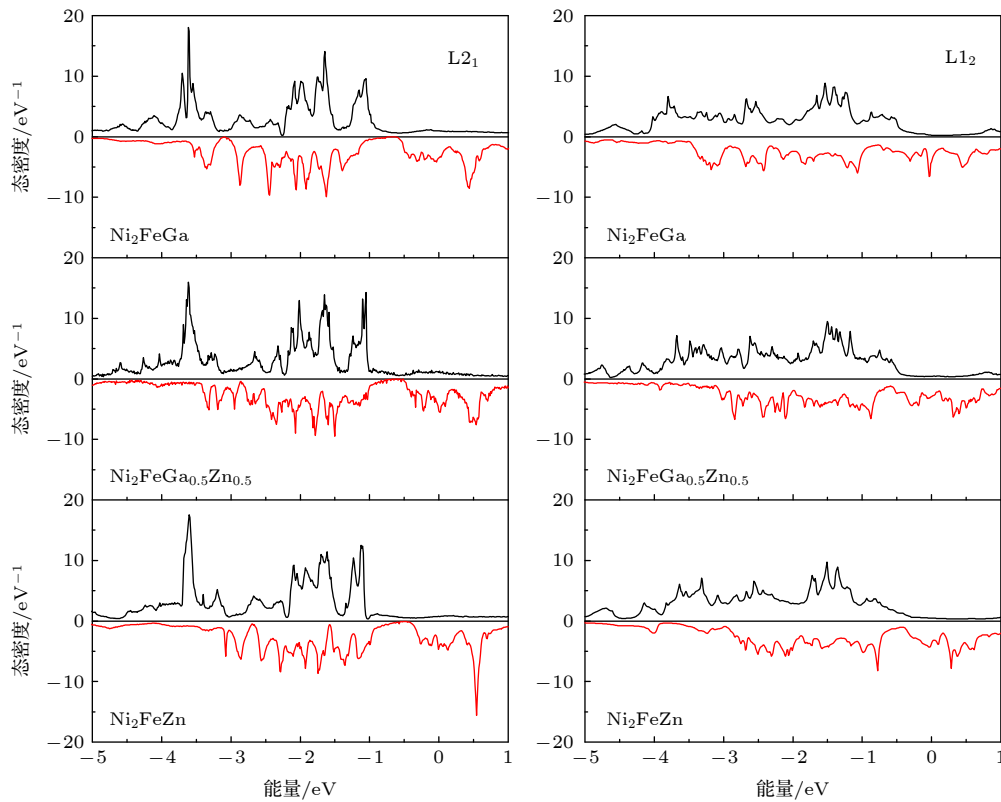


图 6 L_{21} 和 L_{12} 型 $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$ ($x = 0, 0.5, 1.0$) 的总态密度对比

Fig. 6. The total DOS of L_{21} and L_{12} type of $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$ ($x = 0, 0.5, 1.0$).

在 L_{21} 型 Ni_2FeGa 的 DOS 中, 自旋向下方向可以在从 -0.5 eV 到 $+0.2$ eV 的能量区间观察到明显的 DOS 峰. 费米能级 E_F 位于 DOS 峰值的顶部, 如前所述, 这种 DOS 结构在能量上是不稳定的. 但是在 L_{12} 型 Ni_2FeGa 中, 自旋向下 DOS 中的 -0.04 eV 处有一个窄而尖锐的 DOS 峰, 而在约 0.14 eV 处有一个低谷, E_F 位于此峰的右侧靠近谷底的位置. 所有这些使得 Ni_2FeGa 的 L_{12} 结构更

加稳定. 用 Zn 代替 Ga 后, L_{21} 型 $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$ 自旋向下的 DOS 移动到能量更高的区间, 因此费米能级从 DOS 峰的顶部移动到态密度较低的区域. 但是在 L_{12} 型 $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$ 的 DOS 中, E_F 附近的自旋向下态密度更接近费米能级, 并使得此前存在的态密度低谷变窄消失. 这将会影响 L_{21} 和 L_{12} 相的相对稳定性. 综上所述, 可以认为部分 Zn 的掺杂有利于稳定 $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$ L_{21} 相, 有可

能使之可以作为一个稳定相直接通过电弧熔炼方法得到, 这对于 Ni-Fe-Ga 型 MSMA 的制备与实际应用有重要价值.

4 结 论

本文采用第一性原理方法研究了 Zn 掺杂对 Heusler 型磁性形状记忆合金 Ni_2FeGa 的电子结构、马氏体相变和磁性的影响. 在 $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) 中, Zn 原子取代 Ga 之后更倾向于占据 Heusler 合金晶格的 D 位, 即 Ga 的位置. 计算表明 $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$ 合金马氏体和奥氏体相之间的能量差 ΔE_M 随着 Zn 掺杂量的增加而不断增大, 这有助于增大 $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$ 马氏体相的稳定性并提高材料的相变温度 T_M . 对电子结构的分析表明这一规律与态密度中的 Jahn-Teller 效应密切相关. 与此同时, Zn 的掺杂没有改变这些合金的磁性结构, $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$ 合金中 Ni, Fe 原子磁矩始终为铁磁性耦合. 形成能 E_f 的计算表明, Zn 掺杂会导致 E_f 随 Zn 含量升高略有增大, 但在整个研究的范围内形成能 E_f 始终保持为负值. 另外, Zn 掺杂对于 Heusler 合金 Ni_2FeGa 的 $L2_1$ 相有稳定作用, 有助于抑制面心结构 $L1_2$ 相的产生.

参考文献

- [1] Dunand D C, Müllner P 2011 *Adv. Mater.* **23** 216
- [2] Gottschall T, Skokov K P, Scheibel F, Acet M, Ghorbani Zavareh M, Skourski Y, Wosnitza J, Farle M, Gutfleisch O 2016 *Phys. Rev. Appl.* **5** 024013
- [3] Ghosh S, Ghosh A, Mandal K 2018 *J. Alloys Compd.* **746** 200
- [4] Ullakko K, Huang J K, Kanter C, Kokorin V V, O'Handley R C 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 1966
- [5] Liu Z H, Zhang M, Cui Y T, Zhou Y Q, Wang W H, Wu G H, Zhang X X 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 424
- [6] Karaca H E, Karaman I, Lagoudas D C, Maier H J, Chumlyakov Y I 2003 *Scr. Mater.* **49** 831
- [7] 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
- [8] Omori T, Watanabe K, Umetsu R, Kainuma R, Ishida K 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 082508
- [9] Webster P J, Ziebeck K R A, Town S L, Peak M S 1984 *Philos. Mag.* **B 49** 295
- [10] Liu G D, Chen J L, Liu Z H, Dai X F, Wu G H, Zhang B, Zhang X X 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 262504
- [11] Han Z D, Wang D H, Zhang C L, Xuan H C, Zhang J R, Gu B X, Du Y W 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 053906
- [12] Algethami O A, Li T G, Liu Z H, Ma X Q 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 058102 (in Chinese) [Algethami Obaidallah A, 李歌天, 柳祝红, 马星桥 2020 物理学报 **69** 058102]
- [13] Zhang H H, Qian M F, Zhang X X, Wei L S, Cao F Y, Xing D W, Cui X P, Sun J F, Geng L 2016 *J. Alloys Compd.* **689** 481
- [14] Luo H Z, Meng F B, Jiang Q X, Liu H Y, Liu E K, Wu G H, Wang Y X 2010 *Scr. Mater.* **63** 569
- [15] Barton L S, Lazott R T, Marsten E R 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 17A908
- [16] Ni Z N, Guo X M, Li Q S, Liang Z Y, Luo H Z, Meng F B 2018 *J. Magn. Magn. Mater.* **464** 65
- [17] Janovec J, Straka L, Sozinov A, Heczko O, Zelený M 2020 *Mater. Res. Express* **7** 026101
- [18] Ghotbi Varzaneh A, Kameli P, Abdolhosseini Sarsari I, Ghorbani Zavareh M, Salazar M C, Amiri T, Skourski Y, Luo J L, Etsell T H, Chernenko V A 2020 *Phys. Rev. B* **101** 134403
- [19] Payne M C, Teter M P, Allan D C, Arias T A, Joannopoulos J D 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1065
- [20] Segall M D, Lindan P L D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys. Condens. Matter* **14** 2717
- [21] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [22] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [23] Kandpal H C, Fecher G H, Felser C 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 1507
- [24] Zhang R F, Veprek S, Argon A S 2008 *Phys. Rev. B* **77** 172103
- [25] Gilleßen M, Dronskowski R 2010 *J. Comput. Chem.* **31** 612
- [26] Zhang Y J, Wang W H, Zhang H G, Liu E K, Ma R S, Wu G H 2013 *Physica B* **420** 86
- [27] Cordero B, Gomez V, Platero-Prats A E, Reves M, Echeverría J, Cremades E, Barragan F, Alvarez S 2008 *Dalton Trans.* **21** 2832
- [28] Zhao J T, Zhao K, Wang J J, Yu X Q, Yu J, Wu S X 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 213102 (in Chinese) [赵建涛, 赵昆, 王家佳, 余新泉, 于金, 吴三械 2012 物理学报 **61** 213102]
- [29] Wollmann L, Chadov S, Kübler J, Felser C 2011 *Phys. Rev. B* **92** 064417
- [30] Paul S, Ghosh S 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 063523
- [31] Luo H Z, Meng F B, Liu G D, Liu H Y, Jia P Z, Liu E K, Wang W H, Wu G H 2013 *Intermetallics* **38** 139
- [32] Barman S R, Chakrabarti A, Singh S, Banik S, Bhardwaj S, Paulose P L, Chalke B A, Panda A K, Mitra A, Awasthi A M 2008 *Phys. Rev. B* **78** 134406
- [33] Entel P, Dannenberg A, Siewert M, Herper H C, Gruner M E, Buchelnikov V D, Chernenko V A 2011 *Mater. Sci. Forum* **684** 1
- [34] Winterlik J, Chadov S, Gupta A, Alijani V, Gasi T, Filsinger K, Balke B, Fecher G H, Jenkins C A, Casper F, Kubler J, Gao L, Parkin S S P, Felser C 2012 *Adv. Mater.* **24** 6283
- [35] Faleev S V, Ferrante Y, Jeong J, Samant M G, Jones B, Parkin S S P 2017 *Phys. Rev. Appl.* **7** 034022
- [36] Brown P J, Bargawi A Y, Crangle J, Neumann K U, Ziebeck K R A 1999 *J. Phys. Condens. Matter* **11** 4715
- [37] Barman S R, Banik S, Shukla A K, Kamal C, Chakrabarti A 2007 *EPL* **80** 57002
- [38] Soykan C, Özdemir Kart S, Sevik C, Çağm T 2014 *J. Alloys Compd.* **611** 225

First-principle study on effects of Zn-doping on electronic structure, magnetism and martensitic transformation of Heusler type MSMA $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$ ($x = 0-1$)^{*}

Sun Kai-Chen Liu Shuang Gao Rui-Rui Shi Xiang-Yu

Liu He-Yan Luo Hong-Zhi[†]*(School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)*

(Received 21 December 2020; revised manuscript received 5 February 2021)

Abstract

The magnetic shape memory alloys (MSMAs) have both martensitic transformation and ferromagnetism in the same material, thus external magnetic field can be used to induce/control the phase transformation or the reorientation of martensite variant. MSMAs have received considerable attention for their interesting properties and wide applications in different fields. For practical applications, the martensitic transformation temperature T_M is an important factor and a high T_M is preferable. Recently, Zn-doping has been found to be a possible way to elevate the value of T_M of Ni-Mn based MSMA, but this effect on other kinds of MSMAs is not very clear yet. Heusler alloy Ni_2FeGa is a typical MSMA with unique properties, however, its T_M is relatively low. So it can be meaningful to find possible ways to increase its phase transition temperature. In this paper, the influences of Zn-doping on the electronic structure, martensitic transformation and magnetic properties of Heusler-type magnetic shape memory alloy Ni_2FeGa are investigated by first-principle calculations. Total energy calculation and charge density difference indicate that Zn atom prefers to occupy the Ga (D) site when substituting for Ga in $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$). This main-group-element-like behavior is related to the closed 3d shell of Zn. Due to the similar atomic radii of Ga and Zn, Zn-doping does not lead the lattice constant to change greatly. The variation of the energy difference ΔE_M between the martensite and austenite with Zn content increasing is calculated, and the result shows that ΔE_M increases with Zn-doping increasing, and thus conducing to increasing the stability of the martensite phase and to evaluating the transformation temperature T_M in $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$. This trend can be explained by the Jahn-Teller effect observed in the DOS structure. The Zn-doping does not change the magnetic structure of Ni_2FeGa . A ferromagnetic coupling between Fe spin moment and Ni spin moment can be observed within the whole range studied. The calculated total spin moment increases with Zn content increasing. The variation of formation energy E_f with Zn-doping is investigated. In $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$ a negative E_f is retained within the whole range studied, though it increases slightly with the doping of Zn. It is also found that the Zn-doping can increase the stability of $L2_1$ Heusler phase in $\text{Ni}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Zn}_x$ and suppress the formation of the FCC $L1_2$ phase.

Keywords: Heusler alloys, magnetic shape memory alloys, electronic structure, martensitic transformation**PACS:** 71.15.Mb, 71.20.-b, 75.20.En, 81.30.Kf**DOI:** 10.7498/aps.70.20202179