

Pd 基 Heusler 合金 Pd₂CrGa 和 Pd₂FeGa 的第一性原理研究

刘国平^{1,2}, 米传同^{1,2}, 钱 帅^{1,2}, 余新泉^{1,2}, 赵 昆^{1,2}, 于 金^{1,2}

(1. 东南大学 材料科学与工程学院, 南京 211189;

2. 东南大学 江苏省先进金属材料高技术研究重点实验室, 南京 211189)

摘 要: 运用基因遗传算法的晶格结构预测技术预测 Pd 基 Heusler 合金 Pd₂MnSn、Pd₂CrGa 和 Pd₂FeGa 的结构; 采用基于密度泛函理论(DFT)的投影缀加波(PAW)方法研究 Pd₂CrGa 和 Pd₂FeGa 的四方变形、磁性、态密度、弹性常数和声子谱线, 最后通过 Helmholtz 自由能的计算预测了 Pd₂CrGa 和 Pd₂FeGa 的相变温度。结构预测显示: 极限条件 0 K 时, Pd₂MnSn 以 L2₁ 立方结构稳定存在, 而 Pd₂CrGa 和 Pd₂FeGa 均以四方结构稳定存在。四方变形中, Pd₂CrGa、Pd₂FeGa 在 $c/a < 1.0$ 和 $c/a > 1.0$ 处均有一个能量的局域最小值, 分别对应一个稳定的结构。Pd₂CrGa、Pd₂FeGa 在两种状态下均表现为铁磁性, Cr 原子和 Fe 原子是总磁矩的主要贡献者。弹性常数计算结果显示: Pd₂CrGa 和 Pd₂FeGa 仅在四方结构时才满足稳定性判据。 $c/a \approx 1.24$ 处的四方结构 Pd₂CrGa 转变为立方结构的相变温度在 350 K 左右, $c/a \approx 1.30$ 处的四方结构 Pd₂FeGa 转变为立方结构的相变温度在 130 K 左右。

关键词: Heusler 合金; 结构预测; 四方变形; 声子

中图分类号: O482.54

文献标志码: A

First-principles study on Pd-based Heusler alloy Pd₂CrGa and Pd₂FeGa

LIU Guo-ping^{1,2}, MI Chuan-tong^{1,2}, QIAN Shuai^{1,2}, YU Xin-quan^{1,2}, ZHAO Kun^{1,2}, YU Jin^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China;

2. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Metallic Materials, Southeast University, Nanjing 211189, China)

Abstract: Based on genetic algorithm, the structures of Pd-based Heusler alloy Pd₂MnSn, Pd₂CrGa and Pd₂FeGa were forecasted. The tetragonal distortion, magnetic, DOS elastic constants and phonon dispersion spectra of Pd₂CrGa and Pd₂FeGa were calculated by first-principles calculation based on DFT with projector augmented wave pseudopotential (PAW). At last, based on the result of Helmholtz free-energy, the phase transition temperatures of Pd₂CrGa and Pd₂FeGa were predicted. The crystal structure prediction shows that Pd₂MnSn is L2₁ cubic structure, but Pd₂CrGa and Pd₂FeGa are tetragonal structures at 0 K. The tetragonal distortion analysis show that there are local minimums total energy at $c/a < 1.0$ and $c/a > 1.0$, which correspond to stable martensitic phases. Pd₂MGa (M=Cr, Fe) are ferromagnetic in these two postures, and M (M=Cr, Fe) is the main magnetic contribution to its alloys, respectively. The elastic constants of Pd₂CrGa, Pd₂FeGa show that, cubic structure doesn't satisfy stability conditions, but tetragonal structure satisfy the stability conditions at $c/a \approx 1.24$ and $c/a \approx 1.30$, respectively. Based on the results of Helmholtz free-energy, the phase transition temperatures of Pd₂CrGa and Pd₂FeGa tetragonal structure transferring to cubic structure are about 350 K and 130 K, respectively.

Key words: Heusler alloy; structure prediction; tetragonal distortion; phonon

磁性形状记忆合金(Magnetic shape memory alloy, MSMA)因其独特的磁性形状记忆效应^[1-2], 而成为备受关注的一种新型功能材料。MSMA 兼有大恢复应变、大输出应力、高响应频率等优良性能, 是一种理想的驱动与传感材料, 有着广泛的应用前景^[3-4]。

Heusler 合金是目前研究最多的一种 MSMA 材料, 目前已经发现多种 Heusler 合金具有磁性形状记忆效应, 如 Ni 基^[5-9]、Mn 基^[10]、Cu 基^[11]、Co 基^[12-13] Heusler 合金等; 但 Pd 基 Heusler 合金的报道相对较少, Heusler 合金结构预测和声子方面的研究也明显不足。Pd 基 Heusler 合金与其他种类相比具有较高的超导临界温度, 其研究也多集中在超导方面^[14-16]。因此, Pd 基 Heusler 合金结构、四方变形、磁性、弹性常数和声子等方面的理论研究都具有重要的意义。

为验证计算方法的可靠性, 本文作者前期对实验数据和计算数据都较丰富的 Heusler 合金 Ni₂MnGa 进行过较为全面的计算^[17]。在前期大量研究工作的基础上, 本文作者运用基因遗传算法的晶格结构预测技术预测 Pd 基 Heusler 合金 Pd₂MnSn、Pd₂CrGa 和 Pd₂FeGa 的结构; 采用基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理方法研究 Pd₂CrGa、Pd₂FeGa 的四方变形、磁性、态密度、弹性常数和声子谱线。最后通过 Helmholtz 自由能的计算预测 Pd₂CrGa、Pd₂FeGa 的相变温度。较为系统地研究该合金的结构、磁性、弹性常数、声子、相变等规律, 为今后的研究和开发工作提供理论依据。

1 模型与计算方法

Heusler 合金为高度有序排列的三元金属间化合物, 其晶格结构可以看作由 4 个互相贯通的 FCC 次晶格组成(见图 1 示)。A、B、C、D 4 个位置分别被不同

的原子占据可以形成两种不同的结构, 分别对应 Cu₂MnAl 型(空间群 $Fm\bar{3}m$)和 Hg₂CuTi 型(空间群 $F\bar{4}3m$) Heusler 合金。

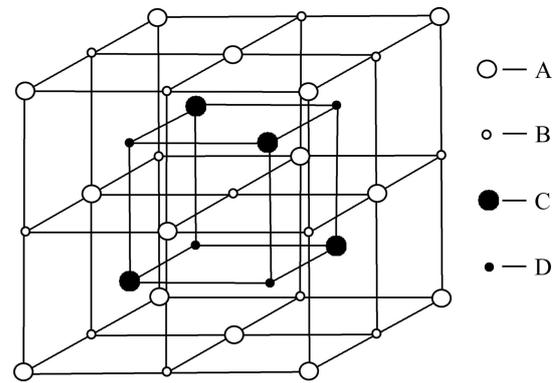


图 1 Heusler 合金的晶格结构

Fig. 1 Crystal structure of Heusler alloy

为了确定 Pd₂CrGa、Pd₂FeGa 的结构模型, 本文作者首先采用基于基因遗传算法的 USPEX 软件包预测 Pd₂CrGa、Pd₂FeGa 的晶体结构。四方变形、磁性、态密度、弹性常数的计算是利用基于密度泛函理论(DFT, Density functional theory)的 VASP 软件包^[18-19], 采用经相对论校正的投影缀加波 PAW(Projector augmented wave)方法^[20-21], 交换关联能采用广义梯度近似(GGA), 平面波截断能选取 500 eV, K 点网格采用 12×12×12, 计算过程均采用自旋极化的处理方式。进行立方结构声子计算时, 建立了基于晶体学晶胞的 2×2×2 的超胞(128 原子); 四方结构声子计算过程中, 建立了基于物理学原胞 3×3×3 的超胞(108 原子), 用 VASP 软件计算作用在胞内各个原子的力常数, 然后用 PHONOPY 软件进行 Pd₂CrGa、Pd₂FeGa 声子的计算。

结构预测显示, 极限条件 0 K 时, Pd₂CrGa、Pd₂FeGa 为四方结构(空间群 $I4/mmm$), 如图 2(b)所示,

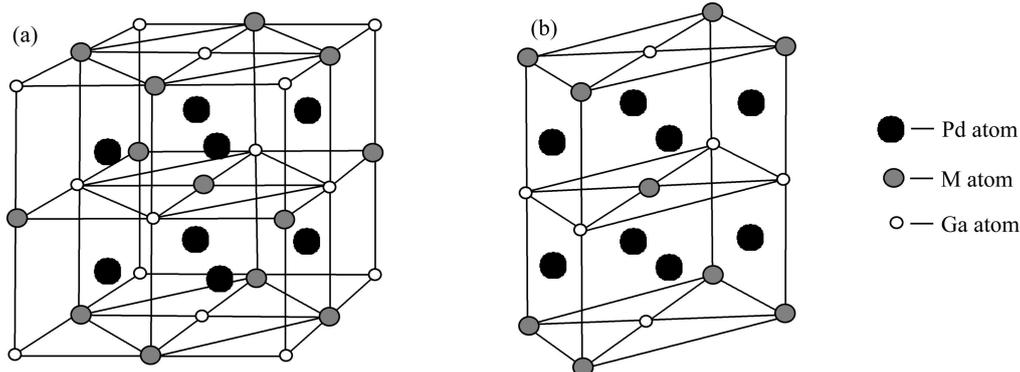


图 2 Pd₂MGa(M=Cr, Fe)的晶格结构

Fig. 2 Crystal structure of Pd₂MGa(M=Cr, Fe): (a) L2₁; (b) Tetragonal

进而判定室温下, Pd₂CrGa、Pd₂FeGa 为 Cu₂MnAl 型 L₂₁ 结构(空间群 $Fm\bar{3}m$), 而非 Hg₂CuTi 型(空间群 $F\bar{4}3m$) Heusler 合金。L₂₁ 结构中, Pd 原子的位置为 (1/4, 1/4, 1/4)和(3/4, 3/4, 3/4), M(M=Cr, Fe)和 Ga 原子则分别占据(0, 0, 0)和(1/2, 1/2, 1/2)位置, 如图 2(a)所示。

2 结果及分析

2.1 结构预测和四方变形

采用基于基因遗传算法软件包 USPEX 对 Pd₂MnSn、Pd₂CrGa 和 Pd₂FeGa 进行晶体结构预测, 结果列于表 1。结果显示, Pd₂MnSn 以 $a=b=c=6.418 \text{ \AA}$ 的立方结构($Fm\bar{3}m$)稳定存在, 如图 2(a)所示, 该预测结果与实验值、理论计算值相符, 表明可以采用此预测方法预测此类合金在极限条件 0 K 时的稳定结构。预测显示, Pd₂CrGa 和 Pd₂FeGa 以四方结构(空间群 I4/MMM)稳定存在, 如图 2(b)所示。

表 1 Pd₂MnSn 和 Pd₂MGa(M=Cr, Fe)的晶格常数

Table 1 Lattice constants of Pd₂MnSn and Pd₂MGa(M=Cr, Fe)

Compound	Method	L ₂₁ structure		NM structure	
		$a=b=c/\text{\AA}$	$a=b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	
Pd ₂ MnSn	USPEX	6.418	—	—	—
	VASP	6.426	—	—	—
	Ref.[22]	6.381	—	—	—
	Ref.[23]	6.428	—	—	—
Pd ₂ CrGa	USPEX	—	5.766	7.206	—
	VASP	6.211	—	—	—
	Ref.[23]	6.134	—	—	—
	Ref.[24]	—	5.620	7.306	—
Pd ₂ FeGa	USPEX	—	5.615	7.362	—
	VASP	6.146	—	—	—

基于 USPEX 预测结果, 本文作者建立 Pd₂CrGa 和 Pd₂FeGa 的 L₂₁ 结构模型, 并采用自旋极化方式对 Pd₂MnSn、Pd₂CrGa 和 Pd₂FeGa 晶胞进行晶格优化。体积优化过程中, 通过对一系列不同体积和能量的拟合, 以确定立方结构的基态能量, 进而获得立方结构的晶格常数, 结果列于表 1。

EBP's 方法^[25-27]是目前国内外研究 Heusler 合金常用的成熟方法。对优化后的 Pd₂CrGa 和 Pd₂FeGa 立方结构施加四方变形, 变形过程中保持体积不变, 变形曲线如图 3 所示。

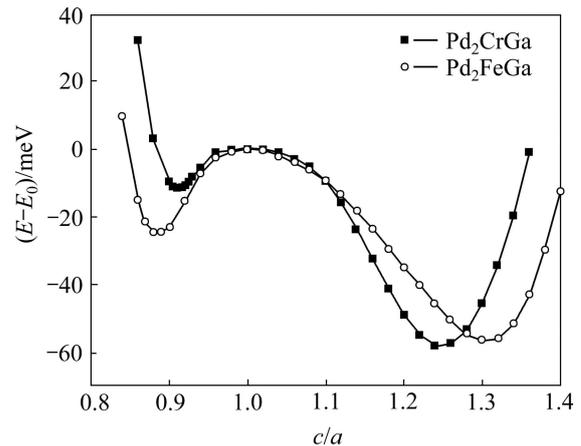


图 3 Pd 基 Heusler 合金 Pd₂CrGa 和 Pd₂FeGa 体积不变时总能差(相对于 L₂₁ 结构)与 c/a 的关系

Fig. 3 Total-energy difference ($E-E_0$) dependence of Pd₂CrGa and Pd₂FeGa on variation of c/a at constant volume (corresponding to L₂₁ structure)

四方变形过程中, Pd₂CrGa、Pd₂FeGa 在 $c/a < 1.0$ 和 $c/a > 1.0$ 处均出现总能的局域极小值, 前者较浅, 后者较深, 这与 Ni₂MnGa 的四方变形曲线^[9, 28]极其相似。Pd₂CrGa、Pd₂FeGa 在 $c/a > 1.0$ 时的四方结构马氏体相分别出现在 $c/a \approx 1.24$ 和 $c/a \approx 1.30$ 处, 与前面 USPEX 预测的结果相吻合。Pd₂CrGa、Pd₂FeGa 的这种性质预示着它在 $c/a > 1.0$ 处会出现非调制(NM)四方结构的马氏体相, 这种结构转变预示着 Pd₂CrGa、Pd₂FeGa 可能存在马氏体相变, 具有较高的应用和开发价值。

2.2 磁性和态密度

Pd₂CrGa、Pd₂FeGa 的 L₂₁ 结构和 NM 四方结构的磁矩计算结果列于表 2。从表 2 可知, 无论是 L₂₁ 立方结构还是 NM 四方结构 Pd₂CrGa、Pd₂FeGa 均呈铁

表 2 Pd₂CrGa、Pd₂FeGa 的总磁矩和各原子的局域磁矩

Table 2 Total and local magnetic moments of Pd₂CrGa, Pd₂FeGa

Compound	Structure	Magnetic moment/ μ_B			
		Pd	M(M=Cr, Fe)	Ga	Total
Pd ₂ CrGa	L ₂₁	0.119	3.393	-0.046	3.585
	NM ($c/a \approx 1.24$)	0.154	3.374	-0.037	3.646
Pd ₂ FeGa	L ₂₁	0.080	3.048	-0.040	3.168
	NM ($c/a \approx 1.30$)	0.133	2.976	-0.068	3.174

磁有序排列。L₂₁ 结构中, Pd₂CrGa、Pd₂FeGa 单胞总磁矩分别为 3.585 μ_B、3.168 μ_B; NM 四方结构中, Pd₂CrGa、Pd₂FeGa 单胞总磁矩分别为 3.646 μ_B、3.174 μ_B。在两种状态下, M(M=Cr, Fe)原子均是 Pd₂MGa 总磁矩的主要来源, Pd 原子对磁矩的贡献较小, 而 Ga 原子对总磁矩的贡献可以忽略。

Pd₂CrGa、Pd₂FeGa 的 L₂₁ 结构和 NM 四方结构的态密度如图 4 所示。从图 4 中可以看出, Pd₂CrGa、Pd₂FeGa 在两种状态下均表现出很强的自旋极化, 而且在费米面附近尤为明显。M(M=Cr, Fe)原子的态密度差异是 Pd₂MGa(M=Cr, Fe)总态密度差异的主要来源, 而 Pd 原子、Ga 原子的自旋向上和自旋向下态密度的对称性较高, 对总磁矩的贡献有限。所以, M(M=Cr, Fe)原子是 Pd₂CrGa、Pd₂FeGa 磁性的主要贡献者。

2.3 弹性常数和体积模量

国内外利用第一性原理计算弹性常数最常用的方法有两种: 应力应变法和能量法。本文作者采用能量法计算了 Pd₂CrGa、Pd₂FeGa 在 L₂₁ 结构和 NM 四方结构两种状态下的弹性常数和体积模量。L₂₁ 结构属

于立方晶系存在 3 个独立的弹性常数 C₁₁、C₁₂ 和 C₄₄。NM 四方结构包含 6 个独立的弹性常数 C₁₁、C₁₂、C₁₃、C₃₃、C₄₄ 和 C₆₆。

立方结构的计算采用的是文献[29]中介绍的变形矩阵, NM 四方结构采用的是文献[28]中介绍的变形矩阵。体积模量是材料对于表面压强产生变形程度的度量, 立方结构体积模量(B)可由式(1)给出:

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (1)$$

四方结构的体积模量可由式(2)得到:

$$B = \frac{1}{9}(2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33}) \quad (2)$$

计算结果列于表 3。

从表 3 的结果可以看出, Pd₂CrGa、Pd₂FeGa 的立方结构不符合立方晶体的稳定性判据^[30]:

$$C_{11} > |C_{12}|, C_{11} + 2C_{12} > 0, C_{44} > 0 \quad (3)$$

但 NM 四方结构的弹性常数满足四方相稳定判据^[31]:

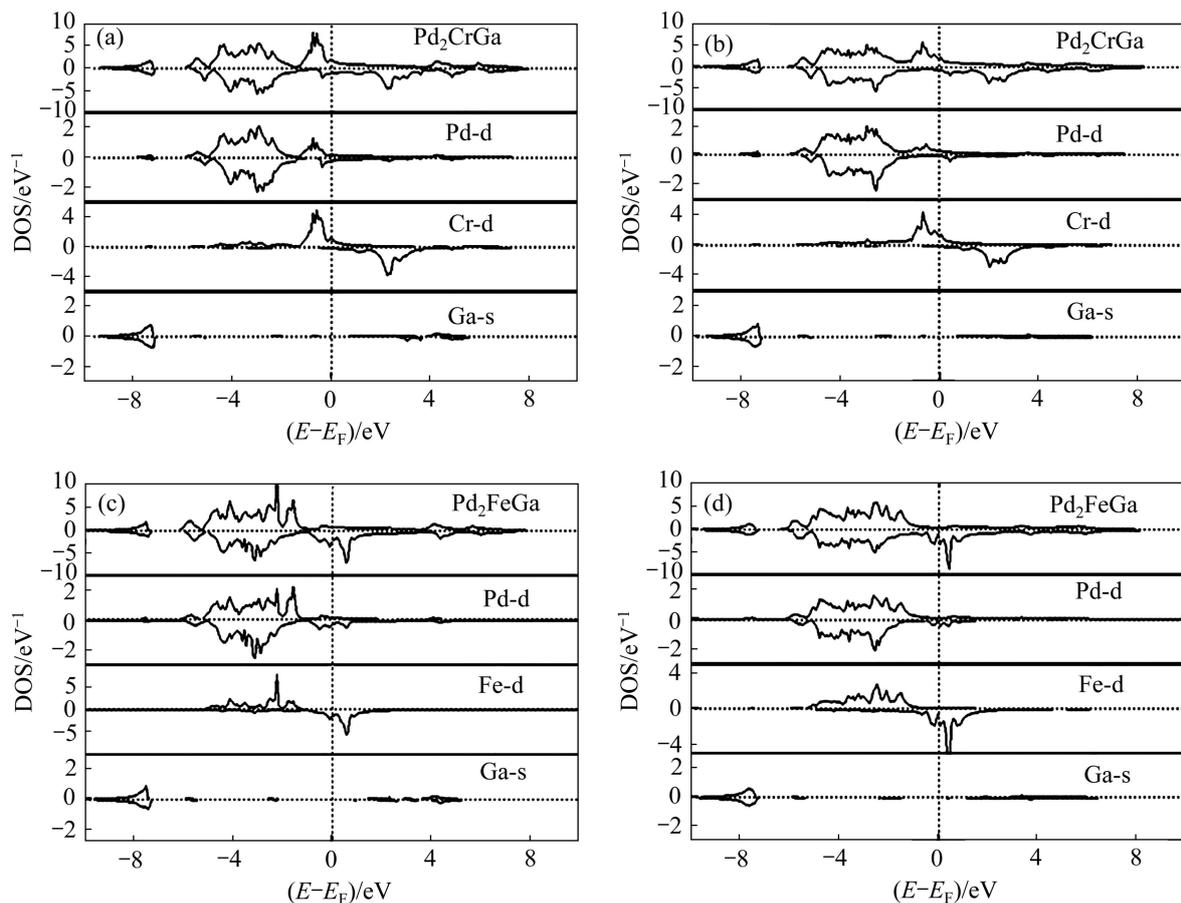


图 4 Pd₂CrGa 和 Pd₂FeGa 的态密度

Fig. 4 Calculated spin-projected DOS plots for Pd₂CrGa and Pd₂FeGa: (a) Pd₂CrGa L₂₁ structure; (b) Pd₂CrGa NM tetragonal structure; (c) Pd₂FeGa L₂₁ structure; (d) Pd₂FeGa NM tetragonal structure

$$C_{11} > |C_{12}|, (C_{11} + 2C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0,$$

$$C_{44} > 0, C_{66} > 0 \quad (4)$$

通过对 Pd₂CrGa、Pd₂FeGa 立方结构和四方结构弹性常数的计算发现, 四方结构比立方结构更加稳定, 这与图 4 所示的能量曲线及结构预测结果相吻合。

2.4 声子谱和相变计算

声子谱线对研究材料的动力学特性是非常重要的, 材料的许多物理特性都依赖于声子特性, 例如比热、热膨胀、自由能、热传导、电子声子耦合等。声

子谱线在不同条件下的变化情况是反映物质结构稳定性的有效方法, 经常被用作结构稳定性的判定依据^[32-34], 如果计算得到的声子谱线存在虚频, 则说明该结构是不稳定相。利用第一性原理计算来研究相变是一个常用的方法^[35-36], 通过计算赫姆霍兹自由能可以了解晶体的相变温度。本文作者采用第一性原理计算的方法计算 Pd₂CrGa、Pd₂FeGa 在两种状态下的声子谱线, 其结果如图 5 和 6 所示。

Pd₂CrGa、Pd₂FeGa 的声子谱共有 12 条分支, 每条分支对应一个振动模式, 其中低频率的 3 支对应声学声子, 高频率的 9 支对应光学声子。Pd₂CrGa、

表 3 Pd₂CrGa、Pd₂FeGa 的立方结构和四方结构的弹性常数

Table 3 Calculated bulk modulus and elastic constant for Pd₂CrGa, Pd₂FeGa

Compound	Structure	Elastic constant/GPa						
		C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₃₃	C ₄₄	C ₆₆	B
Pd ₂ CrGa	L2 ₁	137.27	142.39	-	-	72.27	-	140.68
	NM (<i>c/a</i> ≈1.24)	218.07	70.89	124.36	184.99	75.53	23.74	140.04
Pd ₂ FeGa	L2 ₁	153.16	157.65	-	-	73.77	-	156.15
	NM (<i>c/a</i> ≈1.30)	222.16	112.12	139.57	197.77	72.00	31.05	158.29

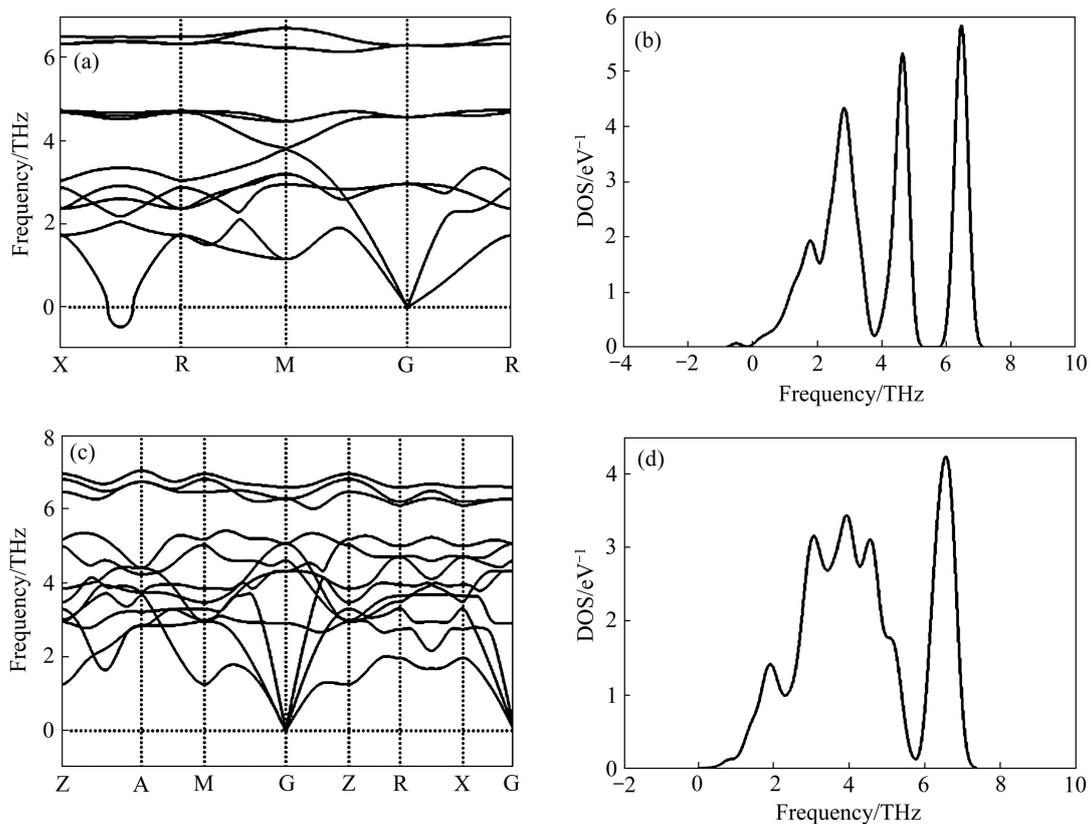


图 5 Pd₂CrGa 的声子色散曲线

Fig. 5 Phonon dispersion curves of Pd₂CrGa: (a) Phonon dispersion curves for Pd₂CrGa L2₁ structure; (b) Calculated phonon DOS for Pd₂CrGa L2₁ structure; (c) Phonon dispersion curves for Pd₂CrGa NM tetragonal structure; (d) Calculated phonon DOS for Pd₂CrGa NM tetragonal structure

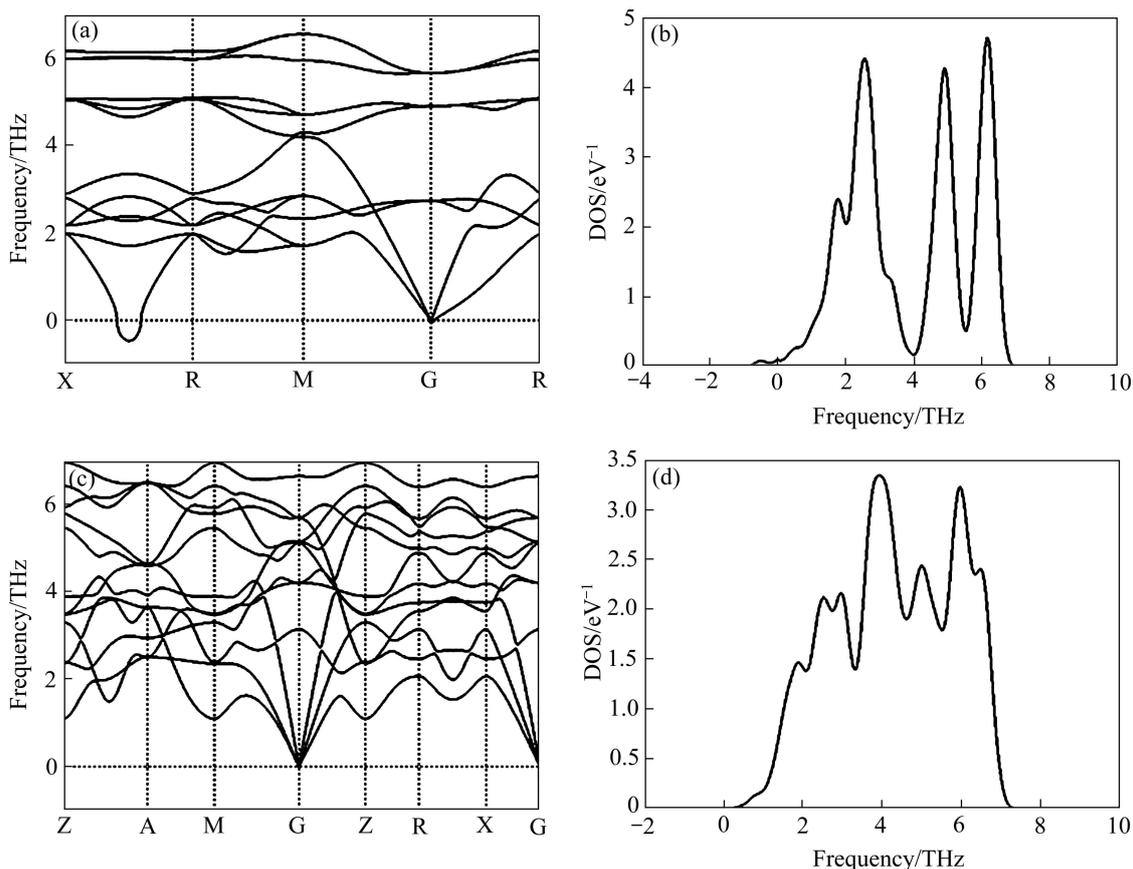


图 6 Pd₂FeGa 的声子色散曲线

Fig. 6 Phonon dispersion curves of Pd₂FeGa: (a) Phonon dispersion curves for Pd₂FeGa L₂₁ structure; (b) Calculated phonon DOS for Pd₂FeGa L₂₁ structure; (c) Phonon dispersion curves for Pd₂FeGa NM tetragonal structure; (d) Calculated phonon DOS for Pd₂FeGa NM tetragonal structure

Pd₂FeGa 立方结构的声子谱中, 横向声学支的频率在 X—R 方向存在虚频, 也就是说出现了具有负能量的声子。这就意味着该结构是不稳定的, 易于在外界扰动下向另一种较稳定的结构转化。

Pd₂CrGa、Pd₂FeGa 立方结构的声子谱中, 在 G—R 方向声学支发生简并, 而四方结构的声学支是非简并的。通过声子态密度可以看出, 立方结构声子态密度的峰值较高、宽度较大, 这些都说明立方结构时晶体振动模式的频率较强, 振动频率的范围也较多。多种振动频率的相互作用会使得原有的相互平衡的振动格局失去平衡; 当平衡的振动格局被打破时便发生结构相变。

利用第一性原理计算 Helmholtz 自由能, 进而研究晶体的相变温度是一种常用的方法。Helmholtz 自由能分为 3 部分: 0 K 时的总能、振动自由能和激发电子自由能, 表达式如式(5)所示:

$$F(V, T) = E(V) + F_{\text{vib}}(V, T) + F_{\text{ele}}(V, T) \quad (5)$$

式中: $E(V)$ 是 0 K 时的总能; $F_{\text{ele}}(V, T)$ 是激发电子自由

能; $F_{\text{vib}}(V, T)$ 是晶体振动自由能, 其表达式如式(6)所示:

$$F_{\text{vib}}(V, T) = k_B \int_0^\infty \ln \left\{ 2 \sin h \left[\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right] \right\} g(\omega, V) d\omega \quad (6)$$

式中: k_B 为玻尔兹曼常数; ω 为声子频率; $g(\omega, V)$ 为频率 ω 和体积 V 对应的声子态密度。

激发电子自由能可以由式(7)得到:

$$F_{\text{ele}}(V, T) = E_{\text{ele}}(V, T) - TS_{\text{ele}}(V, T) \quad (7)$$

式中: $E_{\text{ele}}(V, T)$ 为激发电子能量, $S_{\text{ele}}(V, T)$ 为激发电子熵, 分别如式(8)和(9)所示:

$$E_{\text{ele}}(V, T) = \int n(\varepsilon, V) f \varepsilon d\varepsilon - \int^{\varepsilon_f} n(\varepsilon, V) \varepsilon d\varepsilon \quad (8)$$

$$S_{\text{ele}}(V, T) = -K_B \int n(\varepsilon, V) [f \ln f + (1-f) \ln(1-f)] d\varepsilon \quad (9)$$

式中: $n(\varepsilon, V)$ 为电子态密度; f 为 Fermi-Dirac 分布。

本文作者通过计算得到 Pd₂CrGa、Pd₂FeGa 的 Helmholtz 自由能和温度的关系曲线, 结果分别如图 7 和 8 所示。

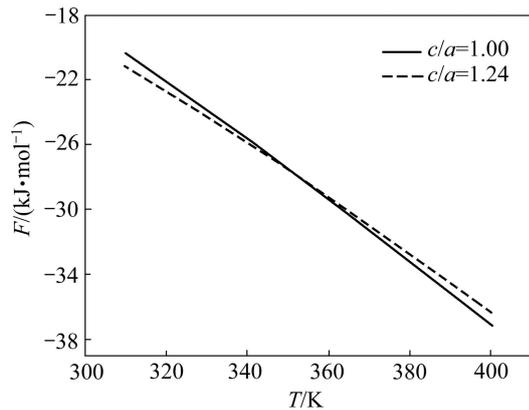


图7 Pd₂CrGa 的 Helmholtz 自由能和温度的关系曲线

Fig. 7 Helmholtz free energy of Pd₂CrGa as function of temperature

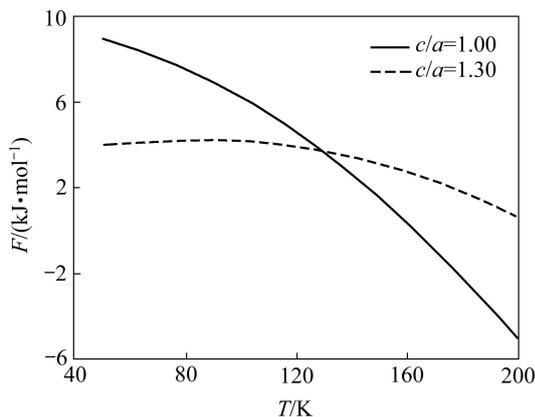


图8 Pd₂FeGa 的 Helmholtz 自由能和温度的关系曲线

Fig. 8 Helmholtz free energy of Pd₂FeGa as function of temperature

从图7和8可知, $c/a=1.0$ 的立方结构 Pd₂CrGa 转变为 $c/a \approx 1.24$ 的四方结构的相变温度在 350 K 左右, 而 $c/a=1.0$ 的立方结构的 Pd₂FeGa 转变为 $c/a \approx 1.30$ 的四方结构的相变温度在 130 K 左右。在相变温度以下, Pd₂CrGa、Pd₂FeGa 均是四方结构 Helmholtz 自由能更低, 说明四方结构更加稳定, 这也与前面结构预测、四方变形、弹性常数、声子谱线的计算结果相吻合。

3 结论

1) 利用基因遗传算法预测 Pd 基 Heusler 合金 Pd₂MnSn、Pd₂CrGa 和 Pd₂FeGa 的结构。Pd₂MnSn 以 L2₁ 立方结构 ($Fm\bar{3}m$) 稳定存在, Pd₂CrGa、Pd₂FeGa 以 NM 四方结构 ($I4/MMM$) 稳定存在。Pd₂MGa (M=Cr, Fe) 的能量曲线与 Ni₂MnGa 的能量曲线类似, 在 $c/a > 1.0$ 处对应一个稳定的马氏体相, 与预测结果吻合。

2) 利用基于 DFT 的第一性原理 VASP 软件包研

究了 Pd₂CrGa、Pd₂FeGa 的四方变形、磁性、态密度、弹性常数和声子谱线的特性。Pd₂MGa (M=Cr, Fe) 在两种状态下都表现为铁磁性, M (M=Cr, Fe) 原子 3d 电子的自旋是 Pd₂MGa (M=Cr, Fe) 磁性的主要来源。结构预测、弹性常数和声子的计算结果均显示四方结构更加稳定。

3) 通过计算 Helmholtz 自由能和温度的关系预测 Pd₂CrGa、Pd₂FeGa 的相变温度分别在 350 K 和 130 K 左右。

REFERENCES

- [1] ULLAKKO K, HUANG J K, KOKORIN V V, O'HANDLEY R C. Magnetically controlled shape memory effect in Ni₂MnGa intermetallics[J]. Scripta Materialia, 1997, 36(10): 1133-1138.
- [2] ULLAKKO K. Magnetically controlled shape memory alloys: A new class of actuator materials[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 1996, 5(3): 405-409.
- [3] CLAEYSSEN F, LHERMET N, LELETTY R, BOUCHILLOUX P. Actuators, transducers and motors based on giant magnetostrictive materials[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1997, 258(1/2): 61-73.
- [4] POPULOH S, AGUIRRE M H, BRUNCO O C, GALAZKA K, LU Y, WEIDENKAFF A. High figure of merit in (Ti,Zr,Hf)NiSn half-Heusler alloys[J]. Scripta Materialia, 2012, 66(12): 1073-1076.
- [5] ULLAKKO K, HUANG J K, KANTNER C, O'HANDLEY R C, KOKORIN V V. Large magnetic-field-induced strains in Ni₂MnGa single crystals[J]. Applied Physics Letters, 1996, 69(13): 1966-1968.
- [6] LIU Z H, ZHANG M, CUI Y T, ZHOU Y Q, WANG W H, WU G H, ZHANG X X, XIAO G. Martensitic transformation and shape memory effect in ferromagnetic Heusler alloy Ni₂FeGa[J]. Applied Physics Letters, 2003, 82(3): 424-426.
- [7] FUJITA A, FUKAMICHI K, GEJIMA F, KAINUNM R, ISSHIDA K. Magnetic properties and large magnetic-field-induced strains in off-stoichiometric Ni-Mn-Al Heusler alloys[J]. Applied Physics Letters, 2000, 77(19): 3054-3056.
- [8] SUTOU Y, LMANO Y, KOEDA N, OMORI T, KAINUM R, ISHIDA K, OIKAWA K. Magnetic and martensitic transformations of NiMnX (X=In, Sn, Sb) ferromagnetic shape memory alloys[J]. Applied Physics Letters, 2004, 85(19): 4358-4360.
- [9] 吴玉蓉, 胡望宇, 赵栋梁. Heusler 合金 Ni₂MnGa 磁性微观机理的第一性原理[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(11): 1843-1847.
WU Yu-rong, HU Wang-yu, ZHAO Dong-liang. First-principles of magnetic microcosmic mechanism for Ni₂MnGa Heusler alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(11): 1843-1847.
- [10] LIU G D, DAI X F, YU S Y, ZHU Z Y, CHEN J L, WU G H. Physical and electronic structure and magnetism of Mn₂NiGa:

- Experiment and density-functional theory calculations[J]. *Physical Review B*, 2006, 74(5): 054435.
- [11] 刘传歆, 郑玉红, 李崇剑, 龙毅, 万发荣. Cu-Al-Mn 合金的低温形状记忆效应与晶体结构的关系[J]. *中国有色金属学报*, 2008, 18(7): 1254–1260.
- LIU Chuan-xin, ZHENG Yu-hong, LI Chong-jian, LONG Yi, WAN Fa-rong. Relationship between shape memory effect at low temperature and microstructure of Cu-Al-Mn alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(7): 1254–1260.
- [12] WUTTIG M, LI J, CRACIUNESCU C. A new ferromagnetic shape memory alloy system[J]. *Scripta Materialia*, 2001, 44(10): 2393–2397.
- [13] OIKAWA K, WULFF L, IJIMA T, GEJIMA F, OHMORI T, FUJITA A, FUKAMICHI K, KAINUMA R, LSHIDA K. Promising ferromagnetic Ni-Co-Al shape memory alloy system[J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 79(20): 3290–3292.
- [14] KIERSTEAD H A, DUNLAP B D, MALIK S K, UMARJI A M, SHENOY G K. Coexistence of ordered magnetism and superconductivity in Pd₂YbSn[J]. *Physical Review B*, 1985, 32(1): 135–138.
- [15] SHELTON R N, HAUSERMANN-BERG L S, JOHNSON M J, KLAVINS P, YANG H D. Coexistence of superconductivity and long-range magnetic order in ErPd₂Sn[J]. *Physical Review B*, 1986, 34(1): 199–202.
- [16] DONNI A, FISCHER P, FAUTH F, CONVERT P, AOKI Y, SUGAWARA H, SATO H. Antiferromagnetic ordering in the cubic superconductor YbPd₂Sn[J]. *Physica B*, 1999, 259/261: 705–706.
- [17] 刘国平. Pd基 Heusler 合金的第一性原理研究[D]. 南京: 东南大学, 2013.
- LIU Guo-ping. First principles studies of Pd-based Heusler alloy[J]. Nanjing: Southeast University, 2013.
- [18] HAFNER J. Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2008, 29(13): 2044–2078.
- [19] KRESSE G, FURTHMULLER J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. *Physical Review B*, 1996, 54(16): 11169–11186.
- [20] TORRENT M, JOLLET F, BOTTIN F. Implementation of the projector augmented-wave method in the ABINIT code: Application to the study of iron under pressure[J]. *Computational Materials Science*, 2008, 42(2): 337–351.
- [21] KRESSE G, JOUBERT D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. *Physical Review B*, 1999, 59(3): 1758–1775.
- [22] KANOMATA T, ENDO K, CHIEDA Y, SUGAWARA T, OBARAB K, SHISHIDOB T, MATSUBAYASHIC K, UWATOKOC Y, NISHIHARAD H, UMETSUB R Y, NAGASAKOE M, KAINUMAE R. Magnetic properties of Mn-rich Pd₂MnSn Heusler alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 505(1): 29–33.
- [23] GILLESSEN M. Made-to-measure products and substitute for analytics: About the quantum-chemical studies of some ternary intermetallic phase[D]. Aachen: Aachen University, 2009.
- [24] GILLESSEN M, DRONSKOWSKI R. A combinatorial study of inverse Heusler alloys by first-principles computational methods[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2010, 31(3): 612–619.
- [25] ALIPPI P, MARCUS P M, SCHEFFLER M. Strained tetragonal states and Bain paths in metals[J]. *Physical Review Letters*, 1997, 78(20): 3892–3895.
- [26] MARCUS P M, ALIPPI P. Tetragonal states from epitaxial strain on metal films[J]. *Physical Review B*, 1998, 57(3): 1971–1975.
- [27] 赵昆, 张坤, 王家佳, 于金, 吴三械. Heusler 合金 Pd₂CrAl 四方变形、磁性及弹性常数的第一性原理计算[J]. *物理学报*, 2011, 60(12): 127101-1–6.
- ZHAO Kun, ZHANG Kun, WANG Jia-jia, YU Jing, WU San-xie. A first principles study on tetragonal distortion, magnetic property and elastic constants of Pd₂CrAl Heusler alloy[J]. *Acta Physica Sinica*, 2011, 60(12): 127101-1–6.
- [28] KART S O, ULUDOGAN M, KARAMAN I, CAGIN T. DFT studies on structure, mechanics and phase behavior of magnetic shape memory alloys: Ni(2)MnGa[J]. *Physica Status Solidi A*, 2008, 205(5): 1026–1035.
- [29] RACHED H, RACHED D, KHENATA R, RESHAK ALI H, RABAH M. First-principles calculations of structural, elastic and electronic properties of Ni(2)MnZ (Z=Al, Ga and In) Heusler alloys[J]. *Physica Status Solidi B*, 2009, 246(7): 1580–1586.
- [30] WALLACE D C. Thermodynamics of crystals[M]. New York: John Wiley & Sons, 1972: 39.
- [31] JONA F, MARCUS P M. Structural properties of copper[J]. *Physical Review B*, 2001, 63(9): 094113-1–8.
- [32] 原鹏飞, 祝文军, 徐济安, 刘绍军, 经福谦. BeO 高压相变和声子谱的第一性原理计算[J]. *物理学报*, 2010, 59(12): 8755–8761.
- YUAN Peng-fei, ZHU Wen-jun, XU Ji-an, LIU Shao-jun, JING Fu-qian. High pressure phase transition and phonon-dispersion relations of BeO calculated by first-principles method[J]. *Acta Physica Sinica*, 2010, 59(12): 8755–8761.
- [33] HAO Y J, ZHANG L, CHEN X R. Ab initio calculations of the thermodynamics and phase diagram of zirconium[J]. *Physical Review B*, 2008, 78(13): 134101-1–4
- [34] MEI Z G, SHANG S L, WANG Y. Density-functional study of the thermodynamic properties and the pressure-temperature phase diagram of Ti [J]. *Physical Review B*, 2009, 80(10): 104116-1–9.
- [35] WANG Y, LIU Z K, CHEN L Q. Thermodynamic properties of Al, Ni, NiAl, and Ni₃Al from first-principles calculations[J]. *Acta Materialia*, 2004, 52(9): 2665–2671.
- [36] BERCEGEAY C, BERNARD S. First-principles equations of state and elastic properties of seven metals[J]. *Physical Review B*, 2005, 72(21): 21410-1–9.

(编辑 李艳红)