

文章编号: 1004-0609(2005)11-1843-05

Heusler 合金 Ni_2MnGa 磁性微观机理的第一性原理^①

吴玉蓉¹, 胡望宇¹, 赵栋梁²

(1. 湖南大学 应用物理系, 长沙 410082;

2. 北京钢铁研究总院, 北京 100081)

摘 要: 采用量子力学计算软件包研究了单晶 Heusler 合金 Ni_2MnGa 的结构参数、磁矩、四方变形以及磁性微观机理, 并将计算结果与实验值和其它理论计算值进行了比较。计算所得的结构参数和磁矩相对于局域自旋密度近似值而言, 与实验值符合得更好。四方变形中, 发现磁矩在 $c/a=1$ 附近有一个尖锐的最小值, 在 $c/a \approx 0.94$ 处有一个局域最大值, 此磁矩的局域最大值对应着一个稳定的马氏体。总磁矩随 c/a 的变化主要来自 Ni 原子: 由于一个原胞中有两个 Ni 原子对其总磁矩作了贡献, 因而屏蔽了 Mn 原子的贡献所致。对总态密度的分析表明, 自旋向上的态密度位于费米面以下, 而自旋向下的态密度有两个主峰, 分别位于费米面两侧, 这是磁有序合金的一个典型特性。且合金磁性主要源于 Mn 原子的 d_{e_g} 和 $d_{t_{2g}}$ 亚带, 这与实验结果一致。

关键词: Ni_2MnGa ; 磁性微观机理; 态密度; 第一性原理

中图分类号: O 482.54

文献标识码: A

First principles of magnetic microcosmic mechanism for Ni_2MnGa Heusler alloy

WU Yu-rong¹, HU Wang-yu¹, ZHAO Dong-liang²

(1. Department of Applied Physics, Hunan University, Changsha 410082, China;

2. Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

Abstract: Structure parameters, magnetic moments, tetragonal distortions and magnetic microcosmic mechanisms of single crystal Ni_2MnGa Heusler alloy were studied by the vienna abinitio simulation package (VASP). The results show that the structure parameters and magnetic moments agree well with the available experimental data and are better than the local spin density approximation (LSDA) method results compared with the available experiment data and other theoretical values. By analyzing tetragonal distortions, there exists a sharp minimum value near $c/a=1$ and a local maximum value at $c/a \approx 0.94$, and this maximum value corresponds to a stable martensitic phase. In addition, the variation of the total magnetic moment with c/a is mainly due to the contribution of Ni atoms because the total magnetic moment is almost equally contributed by two Ni atoms of per formula unit, while the contribution of Mn atom is very small. By analyzing the total state density (DOS) of alloy, the state densities of major peaks at the majority spin states are below the Fermi level. At the minority spin states, the two major peaks are separated by the Fermi level, which is the characteristic of stability for ferromagnetic ordered alloys. The magnetism of Ni_2MnGa alloy mainly originates from Mn atom, and the Mn moment in Ni_2MnGa originates from its d_{e_g} and $d_{t_{2g}}$ sub-bands, which agrees with the experimental results.

Key words: Ni_2MnGa ; magnetic microcosmic mechanism; states density; first-principle

铁磁性金属间化合物 Ni_2MnGa 具有优良的特性, 如强铁磁性、大磁致伸缩、温控和磁控形状记

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50371026)

收稿日期: 2005-07-15; 修订日期: 2005-08-20

作者简介: 吴玉蓉(1976-), 女, 博士研究生

通讯作者: 胡望宇, 教授; 电话: 0731-8823971; E-mail: wangyuhu2001cn@yahoo.com.cn

忆效应等, 其磁控形状记忆效应兼具输出应变大、响应频率快和可精确控制等优点, 引起人们的广泛关注^[1-5]。 Ni_2MnGa 是一种 Heusler 型合金, 其母相为 L_{21} 有序立方结构, 点阵参数 $a = 0.5822 \text{ nm}$, 合金的磁矩为 $3.867 \times 10^{-23} \text{ A} \cdot \text{m}^2$, 且磁性主要来源于 Mn 原子^[6]。随着温度的降低, 发生马氏体相变, 且在实验过程中已观测到几种稳定的马氏体相, 如 5M ($c/a < 1$)、 7M 和非调制体心四方结构马氏体 ($c/a > 1$) 等^[7, 8]。近几年, 对此合金的研究主要集中在其形状记忆效应和相变上, 理论上对其磁性微观机理的研究还较少。本文作者采用第一性原理对晶体磁性微观机理进行了分析, 并相应研究了其结构参数、磁矩和四方变形, 同时将计算结果与实验结果进行了比较。

1 计算方法

采用量子力学计算软件包(vienna abinitio simulation package, VASP)进行计算, 文献[9, 10]对 VASP 进行了详细描述。在本文计算中, 交换相关能用 Perdew 和 Wang(PW91)^[11]所提出的广义梯度近似(generalized gradient approximation, GGA)来处理, 离子和电子间的相互作用采用投影扩充波函数(projector augmented wave, PAW)方法^[12]描述, 这是由于对于磁性化合物而言, 投影扩充波函数优于超软赝势(ultra-soft vanderbilt pseudopotentials, US-PP)^[13]。平面波截断能取 350 eV ; k 点网孔用 Monkhorst-Pack 方法产生, 对于原胞取 $17 \times 17 \times 17$; 而对于态密度的计算取 $23 \times 23 \times 23$; 剪切参数取 0.2 eV ; Ni、Ga 和 Mn 原子占位磁矩分别预取为 9.274×10^{-24} 、 9.274×10^{-24} 和 $2.782 \times 10^{-23} \text{ A} \cdot \text{m}^2$ 。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构参数和磁矩

图 1 所示为 Heusler 合金 Ni_2MnGa (L_{21} 结构)的结构示意图。基于此结构, 采用第一性原理所计算的晶格常数、总磁矩和自旋磁矩以及实验值和其他计算值如表 1 所列。在 1% 的误差范围之内, 本文所计算的晶格常数与实验值基本相符合, 但略小于实验值, 这是由于大多数晶格常数是在室温下测量的。理论计算的饱和磁矩与实验值也一致, 但小于实验值, 这可能与没有考虑轨道贡献有关。

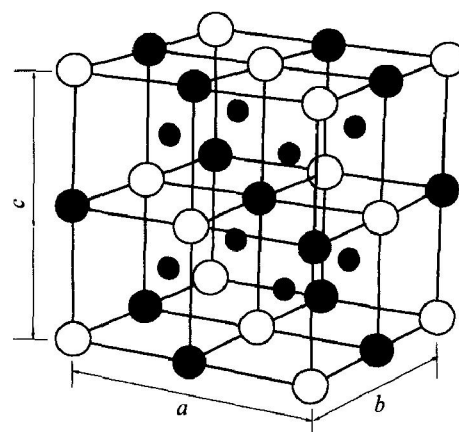


图 1 Ni_2MnGa fcc L_{21} 相的 Heusler 结构

Fig. 1 Heusler structure of fcc L_{21} phase for Ni_2MnGa
(Black, gray and white circles represent Ni, Mn, and Ga atoms, respectively)

表 1 理论与实验晶格常数、总磁矩和自旋磁矩

Table 1 Theoretical and experimental lattice constant, total moment and spin magnetic moment

Parameter	spin magnetic moment		
	Present value	Other theoretical value	Experimental value ^④
Lattice constant/ nm	0.5799	0.581(FLAPW-GGA) ^① 0.5773(GGA) ^② 0.5683(LSDA) ^③	0.5822
Total moment/ ($9.274 \times 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2$)	4.03	4.09(FLAPW-GGA) ^① 4.22(GGA) ^② 3.92(LSDA) ^③	4.17
Spin magnetic moment/ ($9.274 \times 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2$)	0.323(Ni) 3.346(Mn)	0.37(Ni) 3.36(Mn) (FLAPW-GGA) ^①	0.24(Ni) 2.74(Mn)
	-0.073(Ga)	-0.04(Ga)	-0.013(Ga)

* —①—Ref. [14]; ②—Ref. [15]; ③—Ref. [16]; ④—Ref. [6].

从表 1 可看出, 本研究所计算的晶格常数和磁矩与 Ayuela^[14] 和 Godlevsky 等^[15] 的计算结果基本一致, 但 Bungaro 等^[16] 所采用的自旋密度近似计算值小于本研究和其他文献的计算值, 由于 Bungaro 等的计算对离子和电子间的相互作用采用了球形对称势(atomic sphere approximation, ASA), 这种球形对称势有降低磁性的作用, 而本研究和文献[14, 15]采用了 GGA 方法, 因此采用 ASA 方法所得结果小于 GGA 方法所得结果, 这与文献[17]的结果基本一致。另外, 铁磁性合金 Ni_2MnGa 磁性主要来源于 Mn 原子, 同时 Ni 原子也提供了少量的磁性, 而相对于 Ga 原子, 它却是反磁性的, 这

些都与实验结果相符合。

2.2 四方变形

马氏体相是一种低温相, 在绝对零度附近, 它的能量低于高温相能量。本文作者研究的为四方结构与 L2_1 结构间的变形, 在变形过程中保持晶体的体积不变, 即维持 L2_1 结构时的体积。晶体在发生四方变形时, 总能随 c/a 的变化而发生相应变化, 其关系如图 2 所示。在图 2 中可清楚发现一个 $c/a > 1$ 的稳定马氏体相, 这与实验结果相符合, 但此马氏体 c/a 的值约为 1.24, 与实验上观察到的这种非调制马氏体 c/a 的值(为 1.18)存在偏差。但在此图中没有发现另一个 $c/a < 1$ 的稳定马氏体相, 这可能与计算过程中体积保持不变有关。由于 Ni_2MnGa 合金在发生马氏体相变时同时伴随着体积收缩, 且此合金稳定结构的存在还与结构调制和原子的错排有关^[18]。

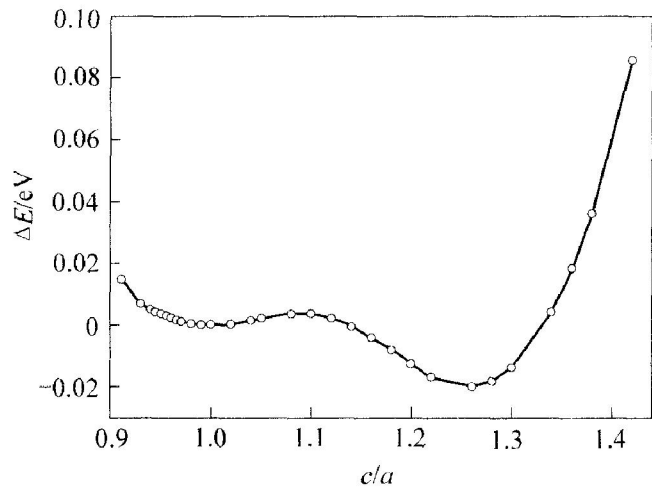


图 2 体积保持不变时总能差(相对于 L2_1 结构)与 c/a 的关系

Fig. 2 Relationship between total energy difference (ΔE) and c/a at constant volume (corresponding to L2_1 phase)

在四方变形中, 总磁矩随 c/a 的变化而变化。由图 3 可看出, 在 $c/a = 1$ 附近有一个尖锐的最小值和在 $c/a \approx 0.94$ 处有一个局域最大值, 此局域最大值对应着一个稳定的马氏体相。在 $c/a = 1$ 附近, Ni 的磁矩变化趋势与总磁矩变化相似, 这是由于一个原胞中有两个 Ni 原子对总磁矩作贡献, Mn 原子在此处相似变化被屏蔽所致。这说明在变形过程中, 总磁矩随 c/a 变化绝大多数源于 Ni 原子, 而 Mn 原子对其贡献较小, 这也与实验结果相一致。

2.3 态密度

图 4 所示为 L2_1 立方结构的总态密度。由图 4 可看出, 合金总态密度来源于 Ni , Mn 3d 态和 Ga 4s 态, 且主要来源于 Ni 和 Mn 3d 态。在 $-10.5 \sim -7.5 \text{ eV}$ 区域内, 态密度主要来源于 Ga 4s 态, 而 Ni 和 Mn 4s 对其贡献比较小。自旋向上的态密度处于费米能级以下, 自旋向下的态密度存在两个主峰(一个是位于费米能级以下 -1.6 eV 的峰, 另一个是位于费米能级以上 1.4 eV 的峰), 它们分别居

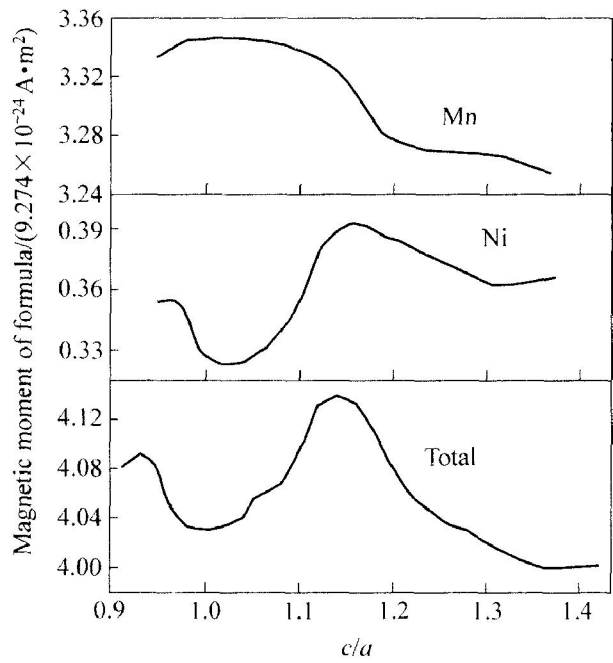


图 3 磁矩与 c/a 的变化曲线

Fig. 3 Change curves of magnetic moment with c/a of Ni_2MnGa

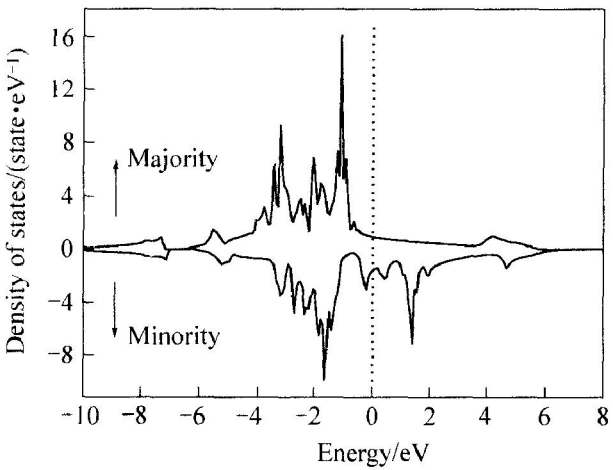


图 4 Ni_2MnGa 总态密度与能量的关系

Fig. 4 Relationship between total state density and energy of Ni_2MnGa

于费米能级两侧。这是铁磁有序合金稳定性的一个典型特性,可用成键轨道和反键轨道间能量分离来解释(已在 Ni_3Mn 的能带结构中进行了描述)^[19]。

为了更清楚地了解 Ni, Mn 3d 态对总态密度的影响, Ni 和 Mn d 分波态密度如图 5 所示。由图 5 可看出, Ni 3d 态自旋向上和自旋向下的上部分主要都局限于 0~6 eV 的价带区;而 Mn 3d 态的自旋向上部分主要局限于 0~6 eV 的价带区,自旋向下部分主要局限于费米能级以上 0~4 eV 的导带区。Ni 和 Mn d 带的自旋向上部分相互交叠,且它们的 d 带向上部分几乎是满带。综合图 4 和 5 可知:总态密度的自旋向下部分有两个峰值,低能处的峰值主要来源于 Ni 的 d 带,高能处的峰值来源于 Mn 的 d 带。它们以费米能级为界而分开,且 Mn 的 d 带自旋向下部分几乎是空的。因此,合金 Ni_2MnGa 磁矩的携带者主要是 Mn 原子,而 Ni 原子对其贡献比较小,可以忽略,这也可从表 1 得到证实。为了更清楚地阐明 d 带特性,图 6 和 7 所示为原子对称投影态密度。在价带区, Ni 的 d_{e_g} 和 $d_{t_{2g}}$ 亚带的自旋向上和自旋向下部分都对 Ni 原子 d 态作贡献,而 Mn 的 d_{e_g} 和 $d_{t_{2g}}$ 亚带只有自旋向上部分对其作贡献,而自旋向下部分贡献比较小,因此合金 Ni_2MnGa 中 Mn 原子磁矩主要源于 d_{e_g} 和 $d_{t_{2g}}$ 亚带。

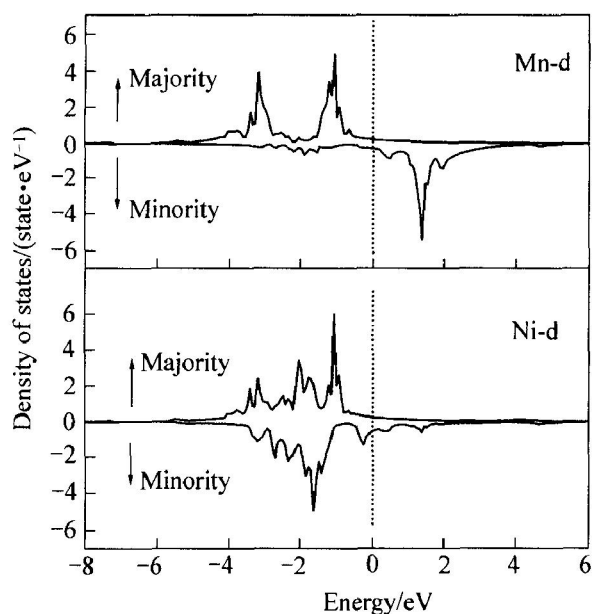


图 5 Ni_2MnGa 中 Ni 和 Mn 的 d 分波态密度

Fig. 5 Spin d electron state densities of Ni and Mn for Ni_2MnGa

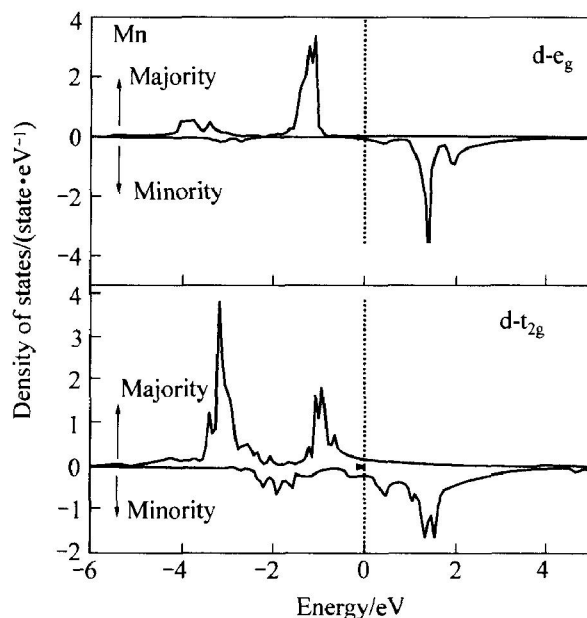


图 6 Ni_2MnGa 中 Mn 原子对称投影态密度

Fig. 6 Symmetry projected state densities of Mn atom for Ni_2MnGa

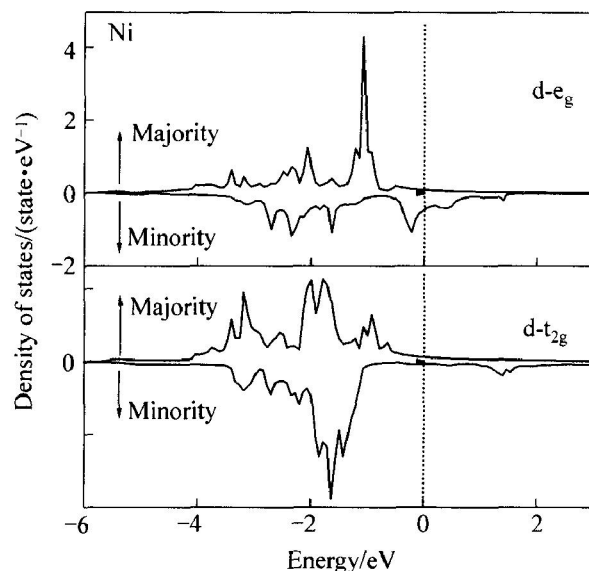


图 7 Ni_2MnGa 中 Ni 原子对称投影态密度

Fig. 7 Symmetry projected state densities of Ni atom for Ni_2MnGa

3 结论

1) 应用 VASP 软件包对 Ni_2MnGa 晶体的结构参数、磁矩进行了计算,并与其它理论计算值和实验值进行了比较,发现它们符合较好。

2) 在四方变形中,晶体的总磁矩随 c/a 的变化主要源于 Ni 的变化,这是由于一个原胞中有两个 Ni 原子对总磁矩作贡献,从而屏蔽了 Mn 原子的贡

献。在 $c/a=0.94$ 处存在一个局域最大值, 且此处对应着一个稳定的马氏体相。

3) 合金的磁性源于 Mn 原子的 d_{e_g} 和 $d_{t_{2g}}$ 亚带。

REFERENCES

- [1] Ullakko K, Huang J K, Kantner C, et al. Large magnetic-field-induced strains in Ni_2MnGa single crystals [J]. Appl Phys Lett, 1996, 69: 1966 - 1968.
- [2] Pons J, Chernenko V A, Santamarta R, et al. Crystal structure of martensitic phases in NiMnGa shape memory alloys [J]. Acta Mater, 2000, 48: 3027 - 3038.
- [3] Likhachev A A, Sozinov A, Ullakko K. Different modeling concepts of magnetic shape memory and their comparison with some experimental results obtained in NiMnGa [J]. Mater Sci Eng A, 2004, 378: 513 - 518.
- [4] Vovk A, Malkinski L, Golub V, et al. Magnetotransport in NiMnGa thin films [J]. J Appl Phys, 2005, 97: 10C50_1 - 3.
- [5] Wan J F, Wang J N. Structure dependence of optical spectra of ferromagnetic Heusler alloy NiMnGa [J]. Physica B, 2005, 355: 172 - 175.
- [6] Webster P, Ziebeck K, Tows S, et al. Magnetic order and phase transformation in Ni_2MnGa [J]. Philos Mag, 1984, 49: 295 - 310.
- [7] Kokorin V V, Martynov V V. The crystal structure of thermally and stress-induced martensites in Ni_2MnGa single crystals [J]. J Phys III France, 1992, 2: 739 - 749.
- [8] Martynov V V. X-ray diffraction study of thermally and stress-induced phase transformations in single crystalline NiMnGa alloys [J]. J Physique IV, 1995, 5: C8, 91 - C8, 99.
- [9] Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. Phys Rev B, 1996, 54: 11169 - 11186.
- [10] Kresse G, Furthmüller J. Efficiency of *ab initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set [J]. Comput Mater Sci, 1996, 6: 15 - 50.
- [11] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation [J]. Phys Rev B, 1992, 46: 6671 - 6687.
- [12] Blöchl P E. Projector augmented-wave method [J]. Phys Rev B, 1994, 50: 17953 - 17979.
- [13] Kresse G, Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method [J]. Phys Rev B, 1999, 59: 1758 - 1775.
- [14] Ayuela A, Enkovaara J, Ullakko K, et al. Structural properties of magnetic Heusler alloys [J]. J Phys: Condens Matter, 1999, 11: 2017 - 2026.
- [15] Godlevsky V V, Rabe K M. Soft tetragonal distortions in ferromagnetic Ni_2MnGa and related materials from first principles [J]. Phys Rev B, 2001, 63: 134407 - 134411.
- [16] Claudia B, Rabe K M, Corso A D. First-principles study of lattice instabilities in ferromagnetic Ni_2MnGa [J]. Phys Rev B, 2003, 68: 134104 - 134112.
- [17] Mohn P, Blaha P, Schwarz K. Magnetism in the Heusler alloys: Co_2TiSn and Co_2TiAl [J]. J Magn Magn Mater, 1995, 140 - 144: 183 - 184.
- [18] Zayak A T, Entel P. Role of shuffles and atomic disorder in NiMnGa [J]. Mater Sci Eng A, 2004, 378: 419 - 423.
- [19] Yamashita J, Asano S, Wakoh S. Electronic structure of NiMn alloys [J]. Prog Theor Phys, 1972, 47: 774 - 789.

(编辑 李艳红)