

Co 影响 Ni-Mn-Ga 合金马氏体相变的第一性原理分析

高智勇¹, 谭昌龙¹, 李 氏², 蔡 伟¹

(1. 哈尔滨工业大学, 黑龙江 哈尔滨 150001)

(2. 驻沈阳黎明航空发动机(集团)有限责任公司军代表室, 辽宁 沈阳 110043)

摘 要: 采用基于密度泛函理论的第一原理平面波赝势法, 研究了掺杂 Co 元素对 Ni-Mn-Ga 磁性形状记忆合金的能态密度分布的影响规律, 阐明了 Co 对马氏体相变作用机理。研究表明, 随 Co 含量增加, 更多的 Co3d-Mn3d 杂化取代了 Ni3d-Mn3d 杂化, 使母相稳定性提高, 马氏体相变温度降低。Co 的加入对 Ni-Mn-Ga-Co 母相的自旋向上能态密度几乎没有影响, 但明显改变自旋向下能态密度。

关键词: Ni-Mn-Ga 合金; 第一性原理; 马氏体相变; 磁相变

中图分类号: TG139⁺.6; TB381

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)08-1426-03

以 Ni-Mn-Ga 合金为代表的铁磁形状记忆合金由于兼具大磁感生应变和高响应频率已成为智能材料研究领域的热点之一, 但其强度低, 脆性大等缺点极大地限制了其在工程实际中的应用。利用合金化的方法提高其强度, 改善其韧性是 Ni-Mn-Ga 记忆合金的发展方向之一^[1-4]。V. V. Khovailo 等人^[5,6]的研究表明, 用少量的 Co(<5.8at%)取代 Ni 可以使居里温度升高。最近 D. Y. Cong 等^[7]研究表明, 随 Co 含量增加, 马氏体相变温度降低, 居里温度大幅度升高。当 Co 为 14at%时, 居里温度高达 519 K, 这对发展高温铁磁形状记忆合金具有重要意义。此外, 压缩试验表明, 用少量的 Co 取代 Ni 增加了合金的压缩强度。虽然对掺 Co 的 Ni-Mn-Ga 合金已有大量实验研究, 但关于合金元素的添加对 Ni-Mn-Ga 合金马氏体相变和磁相变影响的微观机制尚不清楚。一般认为, Ni-Mn-Ga 合金的马氏体相变温度与原子的平均价电子浓度之间存在经验关系, 即 e/a 越大, 马氏体相变温度越高^[8]。但是上述经验关系并不普遍适用, 因为它仅考虑了价电子浓度对费米能级的影响, 未考虑合金元素对能态密度 (density of states, DOS) 的改变。因此, 马氏体相变温度的变化不能简单地从电子浓度变化、尺寸效应等表面层次来解释。

本文采用第一原理平面波赝势法, 从能量和电子结构角度研究了合金元素 Co 对 Ni-Mn-Ga 合金马氏体

相变影响的微观机制。

1 计算方法

计算采用基于密度泛函理论的平面波赝势方法。通过 CASTEP 软件实现。赝势为 Vanderbilt 型超软赝势, 交换关联能采用广义梯度近似(GGA)中的 Perdew-Burke-Ernzerhof 形式, 对电子采用自旋极化处理。采用对正则条件进行弛豫的超软赝势作为平面波基集, 用自洽迭代法进行计算。计算时, 采用结合 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) 共轭梯度法的 Pulay 密度混合方案处理电子弛豫。自洽计算收敛条件为每次迭代之间的能量差小于 1.0×10^{-5} eV/atom, 公差偏移、每个原子上的力、应力偏差分别小于 1.0×10^{-4} nm, 3.0×10^{-1} eV/nm 和 5.0×10^{-2} GPa。平面波截断能量为 300 eV, 布里渊区的积分采用 Monkhorst-Pack 形式的特殊 K 点法, Monkhorst-Pack 网格的特殊 K 点取为 $8 \times 8 \times 8$ 。

2 Co 对马氏体相变的作用机制

图 1 示出了 $\text{Ni}_{50-x}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}\text{Co}_x$ ($x=0, 6.25, 12.5, 18.75$) 合金与 Ni_2MnGa 母相的形成热差与 Co 含量的关系曲线。由图可见, 随 Co 含量增加, $\text{Ni}_{50-x}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}\text{Co}_x$ 合金与母相形成热差降低, 说明母相稳定性增强。对于马氏体相变, 母相越稳定, 则马氏体相变越难以发生, 马氏体相变温度越低。上述结果表明, Co

收到初稿日期: 2008-07-26; 收到修改稿日期: 2009-05-09

基金项目: 国家自然科学基金(50601009)

作者简介: 高智勇, 男, 1975 年生, 博士, 副教授, 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001, 电话: 0451-84618745, E-mail: sma@hit.edu.cn

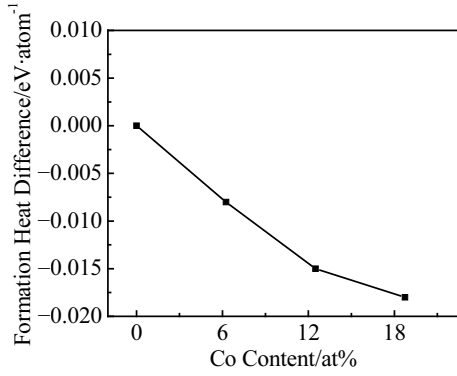


图 1 Ni_{50-x}Mn₂₅Ga₂₅Co_x 合金与 Ni₂MnGa 母相形成热差与 Co 含量的关系

Fig.1 Formation heat difference between Ni_{50-x}Mn₂₅Ga₂₅Co_x alloy and Ni₂MnGa parent phase as a function of Co content

取代 Ni 降低 Ni₂MnGa 的马氏体相变温度, 与实验结果一致^[7]。

从能态密度上可以揭示 Co 取代 Ni 使 Ni₂MnGa 母相稳定的微观机制。图 2 为 Ni_{50-x}Mn₂₅Ga₂₅Co_x (x=0, 6.25, 12.5, 18.75) 合金与母相的总能态密度。由图可见, Ni_{50-x}Mn₂₅Ga₂₅Co_x 的总能态密度与 Ni₂MnGa 的非常相似: 自旋向上的能态密度位于费米能级以下, 自旋向下的能态密度由分布于费米能级两侧的两组峰组成。Co 掺杂主要改变了费米能级附近的能态密度, 而对于 Ni-Mn-Ga 体系来说, 费米能级附近的能态密度

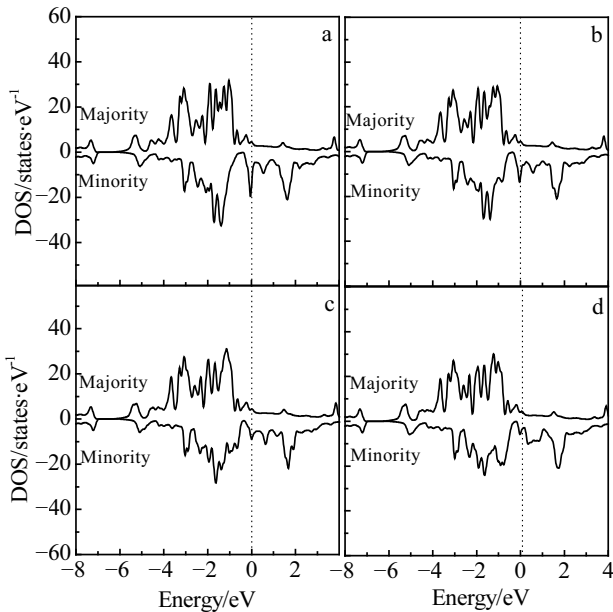


图 2 Ni_{50-x}Mn₂₅Ga₂₅Co_x 合金与母相总能态密度

Fig.2 Total DOS of Ni_{50-x}Mn₂₅Ga₂₅Co_x alloy and Ni₂MnGa parent phase: (a) Ni₂MnGa, (b) 6.25at%Co, (c) 12.5at% Co and (d) 18.75at% Co

与马氏体相变、相稳定性等有密切关系。由图可见, Ni-Mn-Ga 自旋向下的能态密度在费米能级附近有一尖锐的峰值, 随着 Co 含量增加, 费米能级附近的峰值逐渐减弱。当 Co 含量为 18.75at%时, 费米能级正好位于谷值处。这时, Ni_{50-x}Mn₂₅Ga₂₅Co_x 合金母相形成热绝对值也最大。这实际上是典型的赝带隙效应。赝带隙效应的实质是在系统中形成了强烈共价键, 从而使结构变得更稳定。

Ni_{50-x}Mn₂₅Ga₂₅Co_x 合金母相结构的稳定性还可通过费米能级处的总能态密度大小来反映。图 3 示出了费米能级处自旋向上和自旋向下总能态密度与 Co 含量的关系曲线。从图中明显可见, Ni₂MnGa 合金只有自旋向下能态密度对掺杂元素非常敏感: 随 Co 含量增加, 费米能级处自旋向上的总能态密度大小几乎不变; 而费米能级处自旋向下的总能态密度逐渐减小。表明 Ni_{50-x}Mn₂₅Ga₂₅Co_x 合金母相稳定性逐渐增强。

为了进一步分析 Ni_{50-x}Mn₂₅Ga₂₅Co_x 合金中原子磁矩以及 Co 添加引起的母相稳定性增强机制和赝带隙效应, 以 Ni_{37.5}Mn₂₅Ga₂₅Co_{12.5} 合金为例, 计算了其母相各原子的 3d 分态密度, 结果如图 4 所示。由图可见, 对于 Co 和 Ni, 它们的自旋向上的 3d 态相似, Co, Ni 和 Mn 的自旋向上的 3d 态都位于费米能级以下, 说明 3d 态被电子完全占据。在费米能级以上, Mn 的 3d 态占据的面积最大, Co 3d 态次之, Ni 3d 态最小, 且这些态都未被电子占据。根据铁磁性的能带理论, 原子磁矩由能带中自旋向上与自旋向下的空穴数的差决定, 因此由能态密度可知, Mn 原子磁矩最大, Co 的次之, Ni 的最小。另外, Ni 和 Co 的自旋向下 3d 态在费米能级以下有强的峰, 而 Mn 的自旋向下 3d 态在费米能级以上有强的峰, 表明 Ni (Co)与 Mn 的 3d 态之间有强烈的杂化作用, 正是这种杂化作用产生了

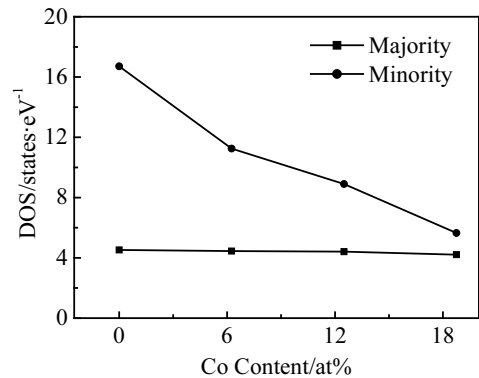


图 3 费米能级处自旋向上和自旋向下能态密度与 Co 含量的关系曲线

Fig.3 Majority- and minority-spin DOS at the Fermi level as a function of Co content

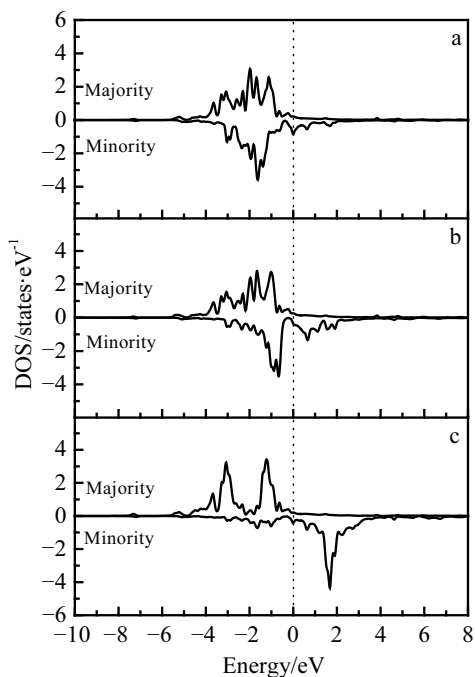


图 4 $\text{Ni}_{37.5}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}\text{Co}_{12.5}$ 合金母相 Ni、Co 和 Mn 的 3d 分态密度

Fig.4 Ni, Co and Mn 3d partial DOS of parent phase of $\text{Ni}_{37.5}\text{-Mn}_{25}\text{Ga}_{25}\text{Co}_{12.5}$ alloy: (a) Ni3d, (b) Co3d, and (c) Mn3d

上述带隙效应且决定母相的稳定性。另外，上述杂化作用形成了成键态和反键态，其中 Ni (Co) 的 3d 态为成键态，Mn 的 3d 态为反键态。值得注意的是，对于 Ni 的自旋向下 3d 态，费米能级位于峰值处，而对于 Co 的自旋向下 3d 态，费米能级位置接近谷值处，这表明 Co 与 Mn 3d 态之间的杂化比 Ni 与 Mn 3d 态之间的杂化更强。随着掺杂 Co 含量的增加，更强的

Co3d-Mn3d 杂化更多地取代 Ni3d-Mn3d 杂化是母相稳定性提高的本质原因。

3 结 论

1) Co 含量增加，母相稳定性提高，其原因在于更强的 Co3d-Mn3d 杂化取代了 Ni3d-Mn3d 杂化。

2) Ni-Mn-Ga 合金只有自旋向下能态密度对掺杂元素非常敏感：随 Co 含量增加，Ni-Mn-Ga-Co 母相费米能级处自旋向上的总态密度几乎不变，而费米能级处自旋向下的总态密度变小。

参考文献 References

- [1] Glavatskyy I, Glavatska N, Dobrinsky A *et al. Scripta Mater* [J], 2007, 56: 565
- [2] Tsuchiya K, Tsutsumi A, Ohtsuka H *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2004, 378: 370
- [3] Liu Z H, Zhang M, Zang W Q *et al. J Appl Phys*[J], 2002, 92(9): 5006
- [4] Glavatskyy I, Glavatska N, Soderberg O *et al. Scripta Mater* [J], 2006, 54: 1891
- [5] Khovailo V V, Abe T, Koledov V V *et al. Mater Trans*[J], 2003, 44: 2509
- [6] Khovailo V V, Cherenenko V A, Cherechukin A A *et al. J Magn Magn Mater*[J], 2004, 272~276: 2067
- [7] Cong D Y, Wang S, Wang Y D *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2008, 473: 213
- [8] Wutting M, Liu L, Tsuchiya K *et al. J Appl Phys*[J], 2000, 87: 4707

First-Principle Study on the Effect of Co Addition on the Martensitic Transformation of Ni-Mn-Ga Ferromagnetic Shape Memory Alloys

Gao Zhiyong¹, Tan Changlong¹, Li Min², Cai Wei¹

(1. Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

(2. Military Representative Office of Liming Aero-Engine Cooperation, Shenyang 110043, China)

Abstract: The effect of Co addition on the density of states (DOS) distribution of Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape memory alloys was investigated by first-principles plane-wave pseudo-potential method based on the density functional theory. The mechanism of effect of Co element on martensitic transformation of Ni-Mn-Ga alloy was clarified. Results show that with Co content increasing, more Co3d-Mn3d hybridization replaced Ni3d-Mn3d, improving parent phase stability and decreasing martensitic transformation temperature. In addition, it is noted that Co addition has little effect on majority-spin DOS of Ni-Mn-Ga-Co parent phase, but changes minority-spin DOS significantly.

Key words: Ni-Mn-Ga alloy; first-principles theory; martensitic transformation; magnetic transition

Biography: Gao Zhiyong, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China, Tel: 0086-451-86418745, E-mail: sma@hit.edu.cn