

# 第一性原理计算

## —— Heusler 合金

于金 吴三械 等 著



科学出版社

# 第一性原理计算——Heusler 合金

于 金 吴三械 等 著



科学出版社

北京

## 内 容 简 介

本书详细介绍 Heusler 合金和第一性原理计算的理论与实践,以及第一性原理计算方法在 Heusler 合金  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  研究中的应用。主要内容包括 Heusler 合金简介、第一性原理计算基础、Heusler 合金的晶体结构建模、Heusler 合金晶格常数的优化、Heusler 合金的四方变形计算、Heusler 合金的结构优化、Heusler 合金电子结构的计算、Heusler 合金弹性常数和体积模量的计算、Heusler 合金声子谱线的计算、Heusler 合金基于遗传算法的晶体结构预测、Heusler 合金  $\text{Pd}_2\text{MGa}$  ( $M=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$ ) 的第一性原理计算以及两机并行计算实例详解。

本书可作为计算材料学相关课程的研究生和本科生教材,也可为从事相关课题研究的教师、学生和科研人员提供有价值的指导和参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

第一性原理计算: Heusler 合金/于金等著. —北京:科学出版社,2016  
ISBN 978-7-03-048931-9

I. ①第… II. ①于… III. ①合金-研究 IV. ①TG13

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 138523 号

责任编辑:朱英彪 罗 娟 / 责任校对:郭瑞芝

责任印制:张 倩 / 封面设计:蓝正设计

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新科印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2016 年 6 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2016 年 6 月第一次印刷 印张:14 3/4

字数:300 000

定价:85.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

## 前 言

1998年,物理学教授 Kohn 和化学教授 Pople 因为他们在第一性原理计算方面的科学成就而获得诺贝尔化学奖,这也成为计算物理、量子化学和计算材料学发展史上的重要里程碑。在此之前,第一性原理计算方法仅为少数化学家和物理学家所掌握和应用,但现在它已经迅速发展成为物理学、化学和材料学等领域科研人员从事材料计算与设计研究的重要方法和常用工具。这主要得益于相关基础理论和计算方法的进步,特别是计算机运算能力的极大提高。由于能够在电子和原子层次上揭示材料结构与性能的本质,目前第一性原理计算的科研工作非常活跃,取得了丰硕的科研成果。

Heusler 合金是一类独特的金属间化合物,它们成分多元、结构多型、性能独特且可控性好,因此具有丰富的物理特性、重要的研究价值和广阔的应用前景。Heusler 合金第一性原理计算方面的研究在近二十年已经成为材料研究的热点,而原子尺度的材料计算则是 Heusler 合金的重要研究方法。

第一性原理计算涉及物理、化学、材料、数学和计算机等各学科,其基础理论和算法非常丰富,理论性要求也很高;同时,第一性原理计算又以在科学研究中的实际应用为落脚点,要求研究人员具有丰富的实践经验和一定的计算能力。本书积极秉承了科研反哺教学之理念,在作者多年第一性原理计算和 Heusler 合金研究的积累上撰写而成,具有理论与实践并重的特色。我们相信本书能够不辜负读者的期望。

第1章讲述 Heusler 合金的发现与发展历程,以及它们的晶体结构特征和丰富的种类,并对 Heusler 合金  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  的实验研究、第一性原理计算研究以及晶体结构研究进行介绍。

第2章首先以时间为导线,对第一性原理计算的发展历程进行概述,在关键的时间点上详细讲述相关的基础理论;然后对第一性原理计算的可靠性保证、第一性原理计算的一般步骤进行深入讨论。本章编排基于这样的考虑,对大多数研究者特别是初学者而言并没有必要掌握第一性原理计算的所有细节,重要的是能够在了解第一性原理计算的背景和熟悉有关第一性原理计算的各种概念的基础上,学习并掌握某一种或几种第一性原理计算软件,并应用于科学研究。

第3~10章以 Heusler 合金大家族中备受研究者青睐的体系  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  为对象,详细讲述第一性原理计算的基础理论和计算实践,内容涉及晶体结构建模、晶

格常数的优化、四方变形计算、结构优化、电子结构的计算、弹性常数的计算、声子谱线的计算和基于遗传算法的晶体结构预测。通过这几章的学习,读者能够基本掌握第一性原理计算的方法。建议读者第一遍先按照书中的讲述按部就班地学习实践,然后尽量丢开本书独立重复完成计算任务。对书中未能详尽讲述的细节,可以查阅软件自带的手册。

第 11 章从探寻和设计新的具有开发应用价值的 Heusler 合金的角度出发,进行 Pd 基 Heusler 合金  $\text{Pd}_2\text{MGa}$  ( $\text{M}=\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}$ ) 的结构与性能计算,展现第一性原理计算在科研工作中的应用。

第 12 章讲述用一种比较简单的方法来实现两机并行计算。第一性原理计算耗费的资源非常大,经常会因为硬件条件的限制而使得一些好的计算方案无法实施,这时通过两机甚至多机并行计算就有可能使计算得以实现。该章内容采用 OpenSUSE 自带的 YAST 管理工具,它具有图形化界面,且操作方便、容易学习。

本书是本研究组多年来集体工作的结晶。第 1 章由于金撰写;第 2 章、第 6 章 6.1 节、第 7 章 7.1 节由王家佳撰写;第 3 章由吴南撰写;第 8 章由吴南、米传同撰写;第 4 章、第 6 章 6.2~6.5 节、第 7 章 7.2~7.5 节由李小朋、于金撰写;第 5 章、第 11 章由刘国平、赵昆、于金撰写;第 9 章由李小朋、刘国平、于金撰写;第 10 章由李小朋、钱帅、于金撰写;第 12 章由李小朋撰写。吴三械全面指导了计算研究工作的开展。除了执笔撰写人,还有于婷婷等 30 余位本小组成员先后开展了丰富的课题研究。本书同时也是东南大学学位与研究生教育教改课题“‘计算材料学’课程中科研反哺教学之实践”的教研成果。图书出版得到东南大学研究生院、东南大学教务处和东南大学材料科学与工程学院的大力支持,以及科学出版社朱英彪编辑的积极鼓励和详细指导。在此,向所有支持本书撰写出版的人表示衷心感谢。

特别感谢我的父亲于修德、母亲於冬娥和弟弟于海梁,我们一家人都长期从事材料领域的研究工作,没有你们的默默支持和无私奉献,我不可能长期潜心于学术研究。

由于作者水平有限,书中难免存在不妥之处,恳请读者批评指正。

于 金

2016 年 1 月 1 日

于南京东南大学

# 目 录

## 前言

<b>第 1 章 Heusler 合金简介</b> .....	1
1.1 Heusler 合金的发现与发展 .....	1
1.2 Heusler 合金晶体结构的特点 .....	3
1.2.1 Heusler 合金晶体结构的一般特征 .....	3
1.2.2 Heusler 合金的种类和常见晶体结构 .....	3
1.2.3 Heusler 合金的相变 .....	4
1.3 Heusler 合金 $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ 的研究进展 .....	5
1.4 Heusler 合金 $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ 的晶体结构 .....	10
1.4.1 $\text{Ni}_2\text{MnGa}(\text{L}2_1)$ 晶体结构 .....	10
1.4.2 $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ (四方)结构 .....	16
参考文献 .....	19
<b>第 2 章 第一性原理计算基础</b> .....	27
2.1 第一性原理计算概述 .....	27
2.2 密度泛函理论简介 .....	29
2.3 第一性原理计算常用软件 .....	32
2.4 第一性原理计算可靠性的保证 .....	34
2.4.1 收敛性测试 .....	34
2.4.2 布里渊区 $k$ 点的选择 .....	36
2.4.3 交换关联泛函 .....	38
2.4.4 化学势的计算:元素单掺 .....	41
2.4.5 化学势的计算:元素共掺 .....	45
2.5 第一性原理计算的一般步骤 .....	46
2.6 高性能计算和操作系统 .....	49
参考文献 .....	51
<b>第 3 章 Heusler 合金的晶体结构建模</b> .....	54
3.1 Heusler 合金 $\text{Ni}_2\text{MnGa}(\text{L}2_1)$ 结构建模 .....	54
3.1.1 晶体结构实验数据 .....	54
3.1.2 晶胞的建模 .....	55
3.2 Heusler 合金 $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ (四方)结构建模 .....	58

3.2.1	晶体结构实验数据	58
3.2.2	晶胞的建模	60
	参考文献	61
<b>第4章</b>	<b>Heusler 合金平衡晶格常数的优化</b>	62
4.1	Heusler 合金 $\text{Ni}_2\text{MnGa}(\text{L}2_1)$ 立方晶格常数优化(CASTEP)	62
4.2	Heusler 合金 $\text{Ni}_2\text{MnGa}(\text{L}2_1)$ 立方晶格常数优化(VASP, 手动变晶格常数)	65
4.3	Heusler 合金 $\text{Ni}_2\text{MnGa}(\text{L}2_1)$ 立方晶格常数优化(VASP, 自动变晶格常数)	69
4.4	Heusler 合金 $\text{Ni}_2\text{MnGa}(\text{L}2_1)$ 立方晶格常数优化(ELK)	71
4.4.1	ELK 软件简介	72
4.4.2	计算过程	72
	参考文献	75
<b>第5章</b>	<b>Heusler 合金的四方变形计算</b>	76
5.1	Heusler 合金 $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ 四方变形方法及其实现	76
5.2	Heusler 合金 $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ 四方变形过程中的能量与磁矩变化(CASTEP)	77
5.3	Heusler 合金 $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ 四方变形过程中的能量与磁矩变化(VASP)	82
5.4	Heusler 合金 $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ 四方变形过程中的能量与磁矩变化(ELK)	87
	参考文献	93
<b>第6章</b>	<b>Heusler 合金的结构优化</b>	94
6.1	晶体结构优化的理论基础	94
6.1.1	晶体结构与晶体结构优化	94
6.1.2	实例:体心立方 Fe 的晶格常数优化与结构优化	95
6.1.3	优化方法简介	97
6.2	Heusler 合金 $\text{Ni}_2\text{MnGa}(\text{L}2_1)$ 的结构优化(CASTEP)	101
6.3	Heusler 合金 $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ (四方) 的结构优化(CASTEP)	103
6.4	Heusler 合金 $\text{Ni}_2\text{MnGa}(\text{L}2_1)$ 的结构优化(VASP)	107
6.5	Heusler 合金 $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ (四方) 的结构优化(VASP)	109
	参考文献	110
<b>第7章</b>	<b>Heusler 合金电子结构的计算</b>	111
7.1	电子结构计算的理论基础	111
7.1.1	能带与态密度	111
7.1.2	电荷转移	115
7.1.3	费米面	117

7.2	Heusler 合金 $\text{Ni}_2\text{MnGa}(\text{L}2_1)$ 的电子结构计算(CASTEP)	120
7.3	Heusler 合金 $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ (四方)的电子结构计算(CASTEP)	122
7.4	Heusler 合金 $\text{Ni}_2\text{MnGa}(\text{L}2_1)$ 的电子结构计算(VASP)	124
7.4.1	静态自洽计算	124
7.4.2	态密度非自洽计算	125
7.4.3	态密度分割及作态密度图	126
7.5	Heusler 合金 $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ (四方)的电子结构计算(VASP)	128
7.5.1	静态自洽计算	128
7.5.2	态密度非自洽计算	128
7.5.3	态密度分割及作态密度图	129
	参考文献	130
<b>第 8 章</b>	<b>Heusler 合金弹性常数和体积模量的计算</b>	<b>131</b>
8.1	弹性常数及其计算	131
8.1.1	弹性常数简介	131
8.1.2	弹性常数计算方法	132
8.1.3	Heusler 合金 $\text{Ni}_2\text{MnGa}(\text{L}2_1)$ 的弹性常数和体积模量简介	132
8.1.4	Heusler 合金 $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ (四方)的弹性常数和体积模量简介	133
8.2	Heusler 合金 $\text{Ni}_2\text{MnGa}(\text{L}2_1)$ 的弹性常数和弹性模量计算 (CASTEP, 应力-应变法)	133
8.3	Heusler 合金 $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ (四方)的弹性常数和弹性模量 计算(CASTEP, 应力-应变法)	136
8.4	Heusler 合金 $\text{Ni}_2\text{MnGa}(\text{L}2_1)$ 的弹性常数和弹性模量 计算(VASP, 应力-应变法)	139
8.5	Heusler 合金 $\text{Ni}_2\text{MnGa}(\text{L}2_1)$ 的弹性常数和弹性模量计算 (VASP, 能量-应变法)	141
8.5.1	计算思路	141
8.5.2	方程 $C_{44}$ 的计算	141
8.5.3	方程 $C_{11} + C_{12}$ 的计算	146
8.5.4	方程 $\frac{3}{2}(C_{11} + 2C_{12})$ 的计算	148
8.5.5	三个方程联立求解	150
8.6	Heusler 合金 $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ (四方)的弹性常数和弹性模量计算 (VASP, 应力-应变法)	150
8.7	Heusler 合金 $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ (四方)的弹性常数和弹性模量 计算(VASP, 能量-应变法)	152



8.7.1	计算思路 .....	152
8.7.2	方程 $C_{44}$ 的计算 .....	152
8.7.3	方程 $C_{66}$ 的计算 .....	154
8.7.4	方程 $C_{33}$ 的计算 .....	155
8.7.5	方程 $C_{11}+C_{12}$ 的计算 .....	156
8.7.6	方程 $C_{11}+C_{12}+2C_{13}+\frac{C_{33}}{2}$ 的计算 .....	157
8.7.7	方程 $\frac{C_{11}}{2}+C_{13}+\frac{C_{33}}{2}$ 的计算 .....	157
8.7.8	六个方程联立求解 .....	158
	参考文献 .....	159
<b>第 9 章</b>	<b>Heusler 合金声子谱线的计算 .....</b>	<b>161</b>
9.1	PHONOPY 软件及声子计算简介 .....	161
9.2	Heusler 合金 $Ni_2MnGa(L2_1)$ 的声子谱线计算(VASP,直接法) .....	163
9.2.1	计算过程 .....	163
9.2.2	生成力文件<FORCE_SETS> .....	166
9.2.3	生成声子色散曲线 .....	166
9.2.4	生成声子态密度 .....	167
9.2.5	热力学性质计算 .....	168
9.3	Heusler 合金 $Ni_2MnGa(L2_1)$ 的声子谱线计算(VASP,DFPT) .....	169
9.3.1	计算过程 .....	169
9.3.2	生成力常数文件<FORCE_CONSTANTS> .....	170
9.3.3	生成声子色散曲线 .....	170
9.3.4	生成声子态密度 .....	171
9.3.5	热力学性质计算 .....	171
9.4	Heusler 合金 $Ni_2MnGa$ (四方)的声子谱线计算(直接法) .....	172
9.4.1	计算过程 .....	172
9.4.2	生成力文件<FORCE_SETS> .....	174
9.4.3	生成声子色散曲线 .....	174
9.4.4	生成声子态密度 .....	175
9.4.5	热力学性质计算 .....	176
9.5	Heusler 合金 $Ni_2MnGa$ (四方)的声子谱线计算(DFPT) .....	177
9.5.1	计算过程 .....	177
9.5.2	生成力常数文件<FORCE_CONSTANTS> .....	179
9.5.3	生成声子色散曲线 .....	179
9.5.4	生成声子态密度 .....	179

9.5.5 热力学性质计算 .....	180
参考文献 .....	181
<b>第 10 章 Heusler 合金基于遗传算法的晶体结构预测</b> .....	183
10.1 基于遗传算法的晶体结构预测与 USPEX .....	183
10.2 基于遗传算法的 Heusler 合金 $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ 晶体结构预测 (USPEX+VASP) .....	184
10.2.1 计算过程 .....	184
10.2.2 提取计算结果 .....	191
10.2.3 数据处理 .....	194
10.2.4 查看预测的 $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ 晶体结构 .....	195
参考文献 .....	196
<b>第 11 章 Heusler 合金 <math>\text{Pd}_2\text{MGa}</math> (<math>\text{M}=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}</math>) 的第一性原理计算</b> .....	197
11.1 基于遗传算法的 $\text{Pd}_2\text{MGa}$ 结构预测 .....	197
11.2 $\text{Pd}_2\text{MGa}$ 晶格常数优化 .....	200
11.3 $\text{Pd}_2\text{MGa}$ 的四方变形计算 .....	202
11.3.1 $\text{Pd}_2\text{MGa}$ 四方变形过程中的能量变化 .....	202
11.3.2 $\text{Pd}_2\text{MGa}$ 四方变形过程中的磁性变化 .....	203
11.3.3 $\text{Pd}_2\text{MGa}$ 的磁性计算 .....	204
11.4 $\text{Pd}_2\text{MGa}$ 的态密度计算 .....	205
11.4.1 $\text{Pd}_2\text{CrGa}$ 的态密度 .....	205
11.4.2 $\text{Pd}_2\text{MnGa}$ 的态密度 .....	206
11.4.3 $\text{Pd}_2\text{FeGa}$ 的态密度 .....	208
11.5 $\text{Pd}_2\text{MGa}$ 的弹性常数和弹性模量计算 .....	209
11.5.1 $\text{Pd}_2\text{CrGa}(\text{L}2_1)$ 的弹性常数和弹性模量计算 .....	209
11.5.2 $\text{Pd}_2\text{CrGa}$ (四方)的弹性常数和弹性模量计算 .....	210
11.6 $\text{Pd}_2\text{MGa}$ 的声子谱线计算 .....	211
参考文献 .....	214
<b>第 12 章 两机并行计算实例详解</b> .....	215
12.1 设置方法 .....	215
12.1.1 基本设置 .....	215
12.1.2 主机网络功能设置 .....	216
12.1.3 节点机网络功能设置 .....	221
12.2 配置检查 .....	224
12.3 并行计算测试 .....	225
参考文献 .....	226

# 第 1 章 Heusler 合金简介

Heusler 合金体系的发现已有一百多年的历史。由于历史原因, Heusler 合金一直被认为是合金, 但是严格来讲它们并不是合金, 而是一类独特的金属间化合物。它们的成分多元, 结构多型, 性能独特并具有良好的可控性, 具有铁磁性、形状记忆效应、半金属和热电性能等丰富的物理特性, 呈现出重要的研究价值和广阔的应用前景。本章讲述 Heusler 合金的发现与发展历程, 以及它们的晶体结构特征和丰富的种类, 并对具有代表性的 Heusler 合金  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  的实验研究、第一性原理计算研究以及晶体结构研究进行介绍。

## 1.1 Heusler 合金的发现与发展

Heusler 合金是以 19 世纪德国冶金工程师、化学家 Heusler 的名字来命名的。在 1903 年前后 10 年里, Heusler 发现了一系列的铁磁合金  $\text{Cu}_2\text{MnX}$  ( $X = \text{Al}, \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Bi}$ ), 它们的磁性会随着热处理和化学成分的变化而发生明显的改变<sup>[1]</sup>。例如,  $\text{Cu}_2\text{MnSn}$  合金的室温饱和磁感应强度高达 0.8T, 比纯镍的 0.6T 高, 但比纯铁的 2.1T 低。它们有一个令人惊奇的现象, 合金中所有原子都不是铁磁性的, 但其宏观性质却表现出明显的磁性。由此看来, 非铁磁性元素经过有序化组合后也可以呈现明显的铁磁性, 这个新发现就是后来人们所熟知的 Heusler 合金的原型。

Heusler 合金是某类特定的三元金属间化合物  $\text{X}_2\text{YZ}$  或  $\text{XYZ}$ , 它们的原子比为 2 : 1 : 1 或 1 : 1 : 1, 晶体结构为  $\text{L2}_1$  或  $\text{Cl}_b$  等, 分别被称为 Full-Heusler 合金或 Half-Heusler 合金; 其中, X 与 Y 通常为过渡族金属元素, Z 为主族金属元素。某些不完全符合上述定义的合金也被宽泛地认为是 Heusler 合金, 包括四元的形式为  $\text{XX}'\text{YZ}$  的合金。另外, 具有  $\text{B}_2$ 、 $\text{DO}_3$ 、 $\text{A}_2$  结构的一些合金也被认为是 Heusler 合金。

尽管 1903 年 Heusler 就发现了 Heusler 合金, 但受当时结构测试仪器水平的限制, 对其晶体结构并没有进行详细的了解。直到三四十年后才开始了晶体结构测定方面的研究。1934 年, Bradley 和 Rodgers<sup>[2]</sup> 确认  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  合金在室温下具有  $\text{L2}_1$  的有序结构, 由四个体心晶格套嵌而成, 其晶格常数为 5.95Å, 其  $\text{L2}_1$  有序- $\text{B}_2$  无序相变温度大约为 910°C。1939 年, Klyucharev<sup>[3]</sup> 也对 Heusler 合金的晶体结构和磁性进行了研究。后来, 有文献进一步研究了 Heusler 合金  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  等的居里温度<sup>[4,5]</sup>、磁矩及其来源<sup>[5,6]</sup> 等。

1969年, Webster 发表了一篇题为 *Heusler alloys* 的综述文章, 总结了过去几十年里 Heusler 合金的研究成果, 较为系统地讨论了 Heusler 合金的结构和磁性<sup>[7]</sup>。

之后, 对 Heusler 合金的研究经历了很长一段时间的沉寂。转折发生在 1983 年, Groot 等发现了 NiMnSb 的半金属铁磁性 (half-metallic ferromagnetism, HMF)<sup>[8]</sup>。他们在利用增强平面波方法进行能带计算时, 发现 NiMnSb 的能带结构很特殊, 虽然与普通的铁磁体一样具有两个不同的自旋子能带, 但其中一个自旋子能带跨过费米面呈金属性, 另一个能带费米能级恰好落在价带与导带的能隙中, 显示出半导体或绝缘体性质。因此, 他们把具有这种能带结构的物质称为“半金属”磁体。NiMnSb 的半金属铁磁性随后得到实验证实<sup>[9]</sup>。接下来有更多的 Heusler 合金被报道具有半金属铁磁性。

除了半金属铁磁性, Heusler 合金更是研究最多的铁磁形状记忆合金 (ferromagnetic shape memory alloy, FSMA)。铁磁形状记忆合金指兼具铁磁性和热弹性马氏体相变的形状记忆合金。与传统磁致伸缩材料相比, 铁磁形状记忆合金表现出更为巨大的磁致应变; 与传统记忆合金相比, 记忆效应不仅能通过应力场和温度场来控制, 还可以通过磁场来控制, 对外界作用的响应更加多样化。

Heusler 合金 Ni<sub>2</sub>MnGa 是发现最早的铁磁形状记忆合金。1993 年, Vasilev 等发现了 Ni<sub>2</sub>MnGa 合金的铁磁形状记忆效应<sup>[10]</sup>。但国际上对铁磁形状记忆合金的集中研究始于 1996 年, 美国麻省理工学院 Ullakko 等在研究 Ni<sub>2</sub>MnGa 单晶时发现, 在温度 265K、外加磁场 8kOe 的条件下, 可以使单晶样品在 [001] 方向产生大约 0.2% 的可恢复应变, 这个应变由马氏体相孪晶界的超弹性移动产生。该值接近稀土大磁致伸缩材料, 表明 Ni<sub>2</sub>MnGa 合金是一种响应频率高、恢复应变大的磁性形状记忆合金<sup>[11]</sup>。

Heusler 合金同时还是近年来研究比较多的、具有较好热电性能的热电材料<sup>[12-14]</sup>。Heusler 合金热电材料不仅具有良好的热电性能, 而且熔点高, 化学稳定性好, 同时所需要的金属资源丰富, 无毒无害, 是环境友好型的应用前景广阔的高温热电材料。

在 Heusler 合金中存在大量拓扑绝缘体材料<sup>[15-17]</sup>。拓扑绝缘体材料体内的能带结构是典型的绝缘体类型, 在费米能处存在能隙; 而在材料的表面则总是存在穿越能隙的狄拉克型的电子态, 因而其表面总是金属性的。

Heusler 合金具有非常丰富的物理特性、重要的研究价值和广阔的应用前景。至今, Heusler 合金体系的发现已有一百多年的历史, 而“Heusler 合金”以及“Heusler 合金的第一性原理计算”在近二十年再次成为研究的热点, 特别是原子尺度的材料计算已经成为 Heusler 合金的重要研究方法。

## 1.2 Heusler 合金晶体结构的特点

### 1.2.1 Heusler 合金晶体结构的一般特征

100 多年来,对 Heusler 合金晶体结构的认识已经逐渐清晰。Heusler 合金的共有特点是高有序度,其晶体结构的一般特征为立方结构,有四个原子占位,即 A 位、B 位、C 位和 D 位。Heusler 合金结构模型如图 1.1 所示,可以看成由四个面心立方结构的亚晶格沿立方结构对角线位移  $1/4$  长度套构而成。

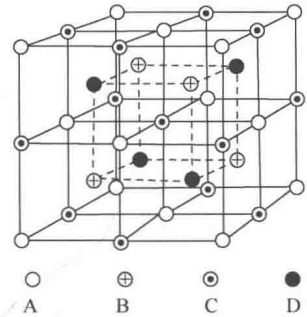


图 1.1 Heusler 合金结构模型

### 1.2.2 Heusler 合金的种类和常见晶体结构

对于 Heusler 合金的研究重点最初主要是由 Cu 和 Mn 组成的化合物,后来通过置换原子,越来越多新的 Heusler 合金体系被不断开发和研究。目前,Heusler 合金的种类已经非常丰富,这主要有如下两个方面的原因。

(1) Heusler 合金的 X、Y、Z 元素可以具有多样的选择。合金通式  $X_2YZ$  中的 X、Y 元素一般是元素周期表中的过渡元素 Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn,以及排列在上述元素所在列下面的过渡元素;通式中的 Z 元素一般是周期表的 IVA 族,以及 IVA 族两边的 IIIA 族和 VA 族元素;此外,镧系稀土元素也可以作为 Y 原子。由于 X、Y、Z 涉及元素众多,可能的排列组合就非常多。目前,研究较多的 Heusler 合金有 Co 基、Cu 基、Pd 基和 Ni 基等合金体系。

(2) Heusler 合金还可以不是严格意义上具有理想配比的合金,即 X、Y、Z 原子配比可以调整,这样将得到更多种的 Heusler 合金。

Heusler 合金的晶体结构由于 X、Y、Z 原子占位的不同而呈现多样性。国内外文献描述的常见 Heusler 合金晶体结构有  $L2_1$  结构、 $Cl_b$  结构、 $B_2$  结构、 $A_2$  结构和  $DO_3$  结构,它们采用的是 Strukturbericht 符号的空间群表达方式,与国际空间群表达方式之间的对应关系如表 1.1 所示。

表 1.1 Heusler 合金的常见晶体结构及其特征

Strukturbericht 符号	国际空间群 符号	A 位原子 (0,0,0)	B 位原子 ( $1/4, 1/4, 1/4$ )	C 位原子 ( $1/2, 1/2, 1/2$ )	D 位原子 ( $3/4, 3/4, 3/4$ )
$L2_1$ 结构	225, FM-3M	X	Y	X	Z
$Cl_b$ 结构	216, F-43M	X	Y	空位	Z
$B_2$ 结构	221, Mm-3M	X	Y, Z	X	Y, Z

续表

Strukturbericht 符号	国际空间群 符号	A 位原子 (0,0,0)	B 位原子 (1/4,1/4,1/4)	C 位原子 (1/2,1/2,1/2)	D 位原子 (3/4,3/4,3/4)
A <sub>2</sub> 结构	229, IM-3M	X, X, Y, Z	X, X, Y, Z	X, X, Y, Z	X, X, Y, Z
DO <sub>3</sub> 结构	225, FM-3M	X	X	X	Z

Heusler 合金的常见结构及特征如下。

(1) Heusler 合金 L<sub>21</sub>结构,其 A、B、C、D 位上分别由 X、Y、X、Z 原子占据,构成 Full-Heusler 合金 X<sub>2</sub>YZ,这也是 Heusler 合金最常用的通式。

(2) Heusler 合金 C1<sub>b</sub>结构,其 A、B、C、D 位上分别由 X、Y、空位、Z 原子占据,构成 Half-Heusler 合金 XYZ。

(3) Heusler 合金 B<sub>2</sub>过渡结构,其 A、C 位由 X 原子占据,B、D 位上 Y、Z 原子以相同概率混乱占据,构成 Full-Heusler 合金 X<sub>2</sub>YZ。有序度比 L<sub>21</sub>结构低,是一种从固溶体到金属间化合物的有序度相对较高的过渡结构。

(4) Heusler 合金 A<sub>2</sub>过渡结构,所有原子以任意概率分布于四个阵点处,构成 Full-Heusler 合金 X<sub>2</sub>YZ。

(5) Heusler 合金 DO<sub>3</sub>结构,其 A、B、C、D 位上分别由 X、X、X、Z 原子占据,构成合金 X<sub>3</sub>Z。

### 1.2.3 Heusler 合金的相变

Heusler 合金高度有序的 L<sub>21</sub>结构会发生向其他结构的转变。例如,在高温下会发生向 B<sub>2</sub>结构的转变,在低温下会发生各种马氏体相变(四方相变、中间马氏体相变、预马氏体相变等),对它们晶体结构的确定仍然在探索之中。通过控制晶体结构、成分和热处理工艺可以优化 Heusler 合金的磁性等性能。以 Ni<sub>2</sub>MnGa 合金为例,其马氏体相存在多种晶体结构,通常可观察到三种主要的马氏体相结构,分别是非调制四方结构(non-modulated, NM)、五层调制结构(five-modulated, 5M)、七层调制结构(seven-modulated, 7M)。其中,非调制四方结构的马氏体相最稳定,其次是 7M 结构,而 5M 结构最不稳定。此外,不同结构的马氏体相变开始温度  $M_s$  也不同,非调制四方结构的最高,7M 结构的次之,5M 结构的最低。因此, Ni<sub>2</sub>MnGa 马氏体结构存在多样性和复杂性。

综上所述,Heusler 合金是一个大家族,它们可以是 X、Y、Z 元素类型的改变,也可以是 X、Y、Z 原子配比的改变,由此而衍生出非常丰富的 Heusler 合金组成和结构。众所周知,电子结构及其物理性能对组成和结构非常敏感,也就意味着容易改变和控制,因此不断有 Heusler 合金的新物理特性和应用被发现。事实上,对于 Heusler 合金还有很大的合金种类和结构空白有待开发。

### 1.3 Heusler 合金 $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ 的研究进展

$\text{Ni}_2\text{MnGa}$  是 Heusler 合金大家族中备受研究者青睐的一种体系,下面就来介绍一些关于  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  的重要实验研究成果。

1984 年,Webster 等采用磁化、磁化率、光学、X 射线衍射和中子衍射技术对  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  合金的晶体结构、磁性、伴随马氏体相变的表面金相观察等进行了较为系统的研究<sup>[18]</sup>。实验结果表明室温下存在高有序  $\text{Ni}_2\text{MnGa}(\text{L}2_1)$  结构,晶格常数为  $a=5.825\text{\AA}$ ;测得铁磁性  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  合金的居里温度为 376K;测得在低温 4.2K 时存在  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ (四方)结构,晶格常数为  $a=b=5.920\text{\AA}$ ,  $c=5.566\text{\AA}$ ,  $c/a=0.94$ ;铁磁性  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  合金的总磁矩为  $4.17\mu_{\text{B}}$ ,并且主要由 Mn 原子提供,由 Ni 原子贡献的磁矩小于  $0.3\mu_{\text{B}}$ ;温度高于居里温度时,材料由铁磁性转变为顺磁性,尽管 Mn 原子的磁矩大小基本不变,但磁矩方向变得杂乱无章,铁磁性消失;正分配比  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  单晶的马氏体相变温度约为 202K,马氏体相变时,晶体由立方结构转变为四方结构。

1996 年,Worgull 等使用超声波脉冲回波技术来测量单晶的弹性常数,以及预马氏体相变<sup>[19]</sup>。测得实验样品的密度  $\rho=8.13\text{g}/\text{cm}^3$ ;  $C_{\text{L}}=250\text{GPa}$ ,  $C_{44}=103\text{GPa}$ ,  $C'=4.50\text{GPa}$ ;通过  $C_{\text{L}}=1/2(C_{11}+C_{12}+C_{44})$  和  $C'=1/2(C_{11}-C_{12})$  这两个关系式,得到  $C_{11}=152\text{GPa}$ ,  $C_{12}=143\text{GPa}$ 。

Heusler 合金  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  是最早发现的铁磁形状记忆合金。目前开发出的磁性形状记忆合金种类非常有限,而  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  合金在其中发现最早也是研究最多的。1996 年,美国麻省理工学院 Ullakko 等研究了  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  单晶在大磁致应变时的行为<sup>[11]</sup>。测得  $\text{Ni}_2\text{MnGa}(\text{L}2_1)$  的晶格常数为  $a=5.822\text{\AA}$ ;  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ (四方)的晶格常数为  $a=b=5.90\text{\AA}$ ,  $c=5.44\text{\AA}$ ;由  $\text{Ni}_2\text{MnGa}(\text{L}2_1)$  转变为  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ (四方)的马氏体相变温度  $T_{\text{m}}=276\text{K}$ ;在温度为 265K、外加磁场为 8kOe 时,可以使单晶样品在  $[001]$  方向产生大约 0.2% 的可恢复应变,这个应变由马氏体相孪晶界的超弹性移动产生。

1999 年,Brown 等采用极化中子散射的方法来确认  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  马氏体相变时的未成对电子的分布情况<sup>[20]</sup>。研究发现,在从  $\text{Ni}_2\text{MnGa}(\text{L}2_1)$  转变为  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ (四方)的过程中会发生磁矩从 Mn 向 Ni 的转移;四方变形与 Jahn-Teller 效应有关。对实验数据拟合出 0K 时,  $\text{Ni}_2\text{MnGa}(\text{L}2_1)$  各元素的磁矩分别为: Ni 是  $0.24\mu_{\text{B}}$ , Mn 是  $2.74\mu_{\text{B}}$ , Ga 是  $-0.013\mu_{\text{B}}$ ;  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ (四方)各元素的磁矩分别为: Ni 是  $0.36\mu_{\text{B}}$ , Mn 是  $2.83\mu_{\text{B}}$ , Ga 是  $-0.06\mu_{\text{B}}$ 。

1999 年, Ma 等利用低温 X 射线衍射装置对  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  合金进行了高磁场下宽温度范围内的系统研究<sup>[21]</sup>。测得结果显示:  $\text{Ni}_2\text{MnGa}(\text{L}2_1)$  室温下的晶格常数

为  $a=5.832\text{\AA}$ ;  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ (四方) 10K 时的晶格常数为  $a=b=5.925\text{\AA}$ ,  $c=5.563\text{\AA}$ ,  $c/a=0.94$ ; 由  $\text{Ni}_2\text{MnGa}(\text{L}_{21})$  转变为  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ (四方) 的马氏体相变温度  $T_m=204\text{K}$ ; 存在预马氏体相变, 相变温度  $T_p=247\text{K}$ ; 施加磁场会改变  $T_m$  和  $T_p$ 。

2000 年, Pons 等对成分范围较宽的非计量比 Ni-Mn-Ga 合金的各种马氏体相的晶体结构进行了研究, 得出 Ni-Mn-Ga 合金的调制结构 5M、7M、10M 和非调制结构 NM 的晶格参数<sup>[22]</sup>。

由于是在马氏体相变温度附近产生大应变, 而正分配比的  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  合金的马氏体相变温度为 202K 左右, 远低于室温, 因此其实际应用受到很大的限制。但  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  合金的马氏体相变对成分非常敏感, 如果调整 Ni、Mn、Ga 原子配比, 则偏分配比的  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  合金的马氏体相变温度会有不同程度的提高, 会在 200~400K 范围内变化。马氏体相变变得复杂, 出现预马氏体相变和中间马氏体结构。为此, 偏离化学计量比  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  合金的研究得到深入开展<sup>[22-24]</sup>。近年来在  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  合金马氏体相变、磁感生应变和形状记忆方面的研究已经有所突破<sup>[25-30]</sup>, 并且获得初步应用。

在材料领域要取得科学与技术的显著突破, 关键在于能够在原子或分子尺度理解并且调控物质的性质, 而对于描述原子和分子量子行为的基本关系式——薛定谔方程, 第一性原理是一种很好的求解方法。目前, 由于相关基础理论和计算方法的快速发展, 特别是计算机计算能力的极大提高, 第一性原理已经成为材料研究的重要方法, 从过去仅为少数化学家和物理学家掌握的一种专业科学, 迅速发展成为物理学、化学、材料学和化学工程等领域研究人员的常用工具。十余年来, 对 Heusler 合金的第一性原理计算研究的内容已经非常丰富, 下面就来介绍第一性原理计算在  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  合金研究中的应用。

2002 年, Enkovaara 等发表了一篇开拓性地用第一性原理计算研究  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  合金的文章<sup>[31]</sup>。其中, 计算了  $\text{Ni}_2\text{MnGa}(\text{L}_{21})$ 、 $\text{Ni}_2\text{MnGa}(c/a=1.27)$  和  $\text{Ni}_2\text{MnGa}(c/a=0.94)$  三种结构的电子自由能和振动自由能; 比较四方变形时不同相的自由能大小发现, 温度下降到 200K 以下时, 发生从立方  $\text{Ni}_2\text{MnGa}(\text{L}_{21})$  向四方  $\text{Ni}_2\text{MnGa}(c/a=1.27)$  的转变; 从立方  $\text{Ni}_2\text{MnGa}(\text{L}_{21})$  转变为四方  $\text{Ni}_2\text{MnGa}(c/a=1.27)$  的驱动力是振动自由能; 计算了四方  $\text{Ni}_2\text{MnGa}(c/a=0.94)$  的磁各向异性能量。

2002 年, Ayuela 等研究了四方变形。研究发现, 存在亚稳定四方结构,  $c/a=0.94$ ; 中子衍射实验也表明, 四方变形后 Ni 原子周围的电子密度发生重新分布<sup>[32]</sup>。



2002年,MacLaren研究了合金化对 $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ 合金形状记忆效应的影响<sup>[33]</sup>。对化学计量比 $\text{Ni}_2\text{MnGa}(\text{L}_{21})$ 进行了计算:用VASP软件得到晶格常数 $a = 5.82\text{\AA}$ ,体积模量 $B = 147\text{GPa}$ ,弹性常数 $C_{11} - C_{12} = 28\text{GPa}$ , $C_{44} = 103\text{GPa}$ ;用LKKR软件得到弹性常数 $C_{11} - C_{12} = 14\text{GPa}$ ,Mn原子磁矩 $3.29\mu_{\text{B}}$ ,Ni原子磁矩 $0.28\mu_{\text{B}}$ ,Ga原子磁矩 $-0.046\mu_{\text{B}}$ 。另外,计算了 $\text{Ni}_2\text{MnGa}(\text{L}_{21})$ 及其四方变形结构的电子态密度。随后Maclaren研究了不同的合金化对 $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ 合金的影响,对非化学计量比 $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ 合金的计算表明增加Ni将提高马氏体转变温度;分析了不改变电子原子比 $e/a$ (如用Al替代Ga)、提高 $e/a$ (如用Cu替代Ni,用Ni替代Mn)、降低 $e/a$ (如用Co替代Ni)等对合金性能的影响;用第一性原理计算合金弹性常数,表明马氏体转变和弹性常数软化( $C_{11} - C_{12}$ 减小)密切相关,并揭示了结构和性能的变化与电子态密度的变化直接相关。

2003年,Enkovaara等<sup>[34]</sup>通过实验和计算的方法研究了富Mn的铁磁性和反铁磁性。实验发现,富Mn对 $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ 合金饱和磁矩的影响很明显,成分为化学计量比的 $\text{Ni}_2\text{MnGa}(\text{L}_{21})$ 合金的饱和磁矩最大。第一性原理计算揭示出富余的Mn原子是反铁磁性的,从而解释了实验现象。

近十年来,第一性原理计算的发展非常迅速,目前已形成实验研究、理论研究、计算研究三足鼎立之势,开展了大量 $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ 合金的第一性原理计算方面的研究,涉及晶格常数计算、电子结构计算、弹性常数计算、声子计算、相变机理计算,以及各种方式的掺杂对 $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ 合金的改变等。特别是近五年时间里,采用第一性原理计算 $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ 合金的研究内容更为丰富和有特色。文献[35]~[63]使 $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ 合金的基础研究进一步深入。文献[64]~[77]研究了化学成分对 $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ 合金相稳定性的影响。文献[78]~[81]采用第一性原理计算研究了 $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ 合金的形状记忆效应。文献[82]~[84]采用第一性原理计算研究了 $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ 合金的磁热效应。文献[85]研究了 $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ 合金的声子谱。Sokolovskiy等结合蒙特卡罗方法和第一性原理计算方法,对单晶和多晶的 $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ 合金进行了研究<sup>[82,86-89]</sup>。Hu等对 $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ 合金的计算研究开展了内容丰富的工作,并特别指出,对于非化学计量比和掺杂的 $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ 合金,由于原子位置的随机性,常用的第一性原理计算并不适用,而采用基于相干势近似(CPA)的第一性原理计算方法是一种更好的选择<sup>[90-96]</sup>。

在此,将文献中的各种实验和计算结果进行汇总,如表1.2所示。