Ni-Mn-Sn合金缺陷稳定性和磁性能的第一性原理研究

熊晨辰¹, 刘叠¹, 纪天鸿¹, 王皓宇¹, 郑建友¹, 任付伟¹, 赵骧², 白静^{1,3*}

1. 东北大学秦皇岛分校资源与材料学院, 秦皇岛 066004;

2. 东北大学材料各向异性与织构重点实验室, 沈阳 110819;

3. 河北省电介质与电解质功能材料重点实验室, 秦皇岛 066004

*联系人, E-mail: baijing@neuq.edu.cn

收稿日期: 2020-07-27; 接受日期: 2020-09-01; 网络出版日期: 2021-04-19

国家自然科学基金(编号: 51771044)、河北省自然科学基金(编号: E2019501061)和中央高校基本科研业务专项资金(编号: N2023027)资助项目

摘要 Ni-Mn-Sn合金是一种极具工业应用潜力的新型铁磁形状记忆合金, 化学成分对 $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$ 合金的马氏体相变和磁性能影响重大, 而在成分调整过程中势必会产生一系列的点缺陷. 本文使用量子力学计算软件包VASP (Vienna *ab-initio* software package)研究了包含反位缺陷、空位和原子交换在内的点缺陷对Ni-Mn-Sn合金的结构稳定性、磁性能和电子结构的影响. 通常借助第一性原理计算可以高效经济地对不同成分下合金的相变、磁性能和弹性性能展开研究, 而且还可以得到不能直接用实验方法获得母相和产物相的基态能量、相变驱动力以及微观磁性能. 研究表明, 大多数点缺陷的形成能为负值, 表明这些缺陷能够在Ni-Mn-Sn合金中形成并稳定存在. 富Mn贫Sn是实验中常见的成分设计, 势必会在合金中产生大量形成能相对较低的 Mn_{Sn} 反位缺陷. Sn空位的形成大大降低了母相的稳定性, 促进合金发生马氏体相变. 当过量的Mn占据Sn位时, Mn-Mn间距减小30%, 导致过量Mn的磁矩反平行于正常Mn原子的磁矩方向排列. 本研究有助于更好地理解Ni-Mn-Sn合金的马氏体相变行为及其基础物理性能.

关键词 Ni-Mn-Sn, 形状记忆合金, 马氏体相变, 缺陷稳定性, 磁性能

PACS: 61.72.J-, 63.20.dk, 73.61.At, 67.80.dk

1 引言

自2004年Sutou等人^[1]首次报道Ni-Mn-Sn合金中的马氏体相变以来, 这种合金因其优异的物理性能而备受关注. Ni-Mn-Sn合金作为一种新型的磁性形状记

忆合金, 其马氏体相变伴随发生的巨磁电阻和磁热效应^[2,3]在磁制冷和磁传感器方面具有巨大的应用潜力^[4,5]. 研究者对不同成分的Ni-Mn-Sn合金进行了一系列的实验研究. Krenke等人^[6]对 $\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50-x}\text{Sn}_x$ ($x=0.05-0.25$)合金的X射线衍射图谱(XRD)分析表明,

引用格式: 熊晨辰, 刘叠, 纪天鸿, 等. Ni-Mn-Sn合金缺陷稳定性和磁性能的第一性原理研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2021, 51: 067515
Xiong C C, Liu D, Ji T H, et al. Defect stability and magnetic property of Ni-Mn-Sn alloys by first-principles calculations (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2021, 51: 067515, doi: 10.1360/SSPMA-2020-0286

随着Sn浓度的增加, 合金的马氏体结构依次为10M, 14M和L1₀. Schlager等人^[7,8]在实现了结构和化学均匀化后, 研究了Ni₅₀Mn₃₇Sn₁₃合金, 发现了从铁磁性奥氏体到顺磁性马氏体的磁结构转变. Zheng等人^[9]发现Ni₅₀Mn_{37+x}Sn_{13-x} ($x=0, 2, 4$)合金的马氏体相变温度随Mn含量的增加而降低. 根据Czaja等人^[5]的最新实验结果, Ni₅₀Mn_{37.5}Sn_{12.5}单晶合金在308 K时发生马氏体相变, 沿<001>方向表现出7.9%的预应变. 除了实验研究之外, 第一性原理计算也被用于研究Ni-Mn-Sn合金的成分对马氏体相变和物理性能的影响. Ye等人^[10]揭示了Ni₂Mn_{1+x}Sn_{1-x} ($x=0.36-0.42$)合金中Ni 3d e_g态的Jahn-Teller劈裂在驱动马氏体相变中的重要作用. Wang等人^[11]发现Ni₂Mn_{1+x}Sn_{1-x}合金的L2₁母相稳定性随Mn含量的增加而降低. 此后, 他们研究了3d过渡元素对Ni₂Mn_{1+x}Sn_{1-x}合金的相稳定性和磁性能的影响^[12]以及马氏体相变温度T_M随电子浓度e/a的增加而增加^[13]. Tan等人^[14]和Varzaneh等人^[15]通过第一性原理计算, 分别研究了Fe掺杂和Zn掺杂对Ni-Mn-Sn合金马氏体相变和磁性能的影响. 成分设计是研究Ni-Mn-Sn合金马氏体相变以及各项基础物理性能的关键, 而在成分调整的过程中势必会产生各种类型的点缺陷, 而反位缺陷(富余组分的原子占据贫乏组分的亚晶格格点)、邻近原子的无序交换和空位等点缺陷对深入理解晶体结构的稳定性和相关物理性质具有重要意义. 然而, 很少有研究关注这一问题.

本文采用第一性原理计算的方法, 从理论上研究了包含反位缺陷、空位和原子交换的点缺陷对Ni-Mn-Sn合金结构稳定性、磁性和电子结构的影响. 本文旨在通过详细系统的分析为此合金的成分优化和性能改善奠定理论基础.

2 计算方法

本文基于密度泛函理论(DFT), 使用VASP (Vienna *Ab initio* Software Package)^[16-18]进行第一性原理计算. 使用全电子的投影缀加波(Projector-Augmented Wave, PAW)方法描述离子与电子之间的交互作用^[19,20]. 用Perdew和Wang^[21]定义的广义梯度近似(Generalized Gradient Approximation, GGA)处理交换相关能. 平面波的截断能设定为350 eV. 采用Monkhorst-Pack^[22]方法对布里渊区进行采样, 对于具有L2₁结构的包含16个原

子的晶胞(图1(a))使用12×12×12的k点网格.

本文将三种类型的点缺陷引入到化学计量比Ni₂-MnSn合金中, 即反位缺陷、原子交换和空位, 单胞缺陷浓度为6.25%. Ni-Mn-Sn合金为标准的X₂YZ哈斯勒合金, 对于三种点缺陷的定义如下: (1) 反位缺陷, 如图1(b)所示, 过量Y原子直接占据Z原子的位置, 记为Y_Z; (2) 原子交换, 如图1(c)所示, 近邻的Y原子和Z原子直接交换位置, 记为Y-Z; (3) 空位缺陷, 如图1(d)所示, Z原子直接缺失, 记为V_Z.

所有的算例情况都考虑了自旋极化的影响, 并使用共轭梯度算法进行了晶体结构弛豫. 本文中涉及的结构稳定性由形成能 E_f 来评价, 形成能是化合物的总能量与组成的纯元素在其参考态时的总能量之差. E_f 用式(1)定义:

$$E_f = \frac{E_0 - n_{\text{Ni}}E_{\text{Ni}} - n_{\text{Mn}}E_{\text{Mn}} - n_{\text{Sn}}E_{\text{Sn}}}{16} \times 1000, \quad (1)$$

式中, E_f 为化合物归一化后的形成能; E_0 表示化合物的总能量; n_{Ni} , n_{Mn} 和 n_{Sn} 分别表示单胞中Ni, Mn和Sn原子的数目; E_{Ni} , E_{Mn} 和 E_{Sn} 分别表示Ni, Mn和Sn在其纯元素基态时的单个原子总能量.

3 结果与讨论

3.1 缺陷形成能和最优占位

图2显示的是带有不同点缺陷的Ni₂MnSn合金的形成能. 可以清晰的看出Mn_{Ni}, Sn_{Mn}, Ni_{Mn}, Mn_{Sn}和Ni_{Sn}的缺陷形成能都是负值. 这些反位缺陷可以在Ni-Mn-Sn合金的奥氏体母相中稳定存在. 相反, 缺陷形成能

图1 (网络版彩图)晶体结构模型图. (a) 标准的X₂YZ合金晶体结构; (b) 反位缺陷; (c) 原子交换; (d) 空位

Figure 1 (Color online) Crystal structure model for (a) L2₁ parent phase of Ni₂MnSn alloy; (b) antisite; (c) atom exchange; (d) vacancy.

图 2 (网络版彩图) Ni_2MnSn 合金中不同点缺陷的形成能 E_f (meV/atom)

Figure 2 (Color online) Formation energy E_f (meV/atom) of point defects in the Ni_2MnSn alloy.

为正值, Sn_{Ni} 反位缺陷的引入会使奥氏体母相的能量升高, 稳定性下降. 此外, 所有带有反位缺陷的合金形成能均大于化学计量比 Ni_2MnSn 的形成能 (-133.33 meV/atom), 并可能在不同程度上降低母相的稳定性. 其中, Ni_{Mn} 的缺陷形成能最低. Ni_{Mn} 反位缺陷的形成不会引起体系能量的剧烈增加, 有助于此类缺陷在母相晶格中融入. 因此, 含有 Ni_{Mn} 反位缺陷的 Ni-Mn-Sn 合金比包含其他类型点缺陷的合金更容易合成. 在实验中, 富 Mn 贫 Sn 是 Ni-Mn-Sn 合金中常见的成分设计^[6-10]. 通过调整 Mn 和 Sn 的含量可以有效地调整马氏体转变温度. 在富 Mn 贫 Sn 的 Ni-Mn-Sn 合金中会产生大量的形成能相对较低的 Mn_{Sn} 反位缺陷. 对于反位缺陷来说, 其过量的原子有两种可能的占位^[23]. 一种是过量原子直接占含量少的成分的亚晶格格点位置, 称之为“直接占位”. 另一种是过量原子占据第三组分的亚晶格格点, 而第三组分的原子占据含量少的组分位置, 称之为“间接占位”. 如上所述, Mn 过量 Sn 贫乏是实验中常见的成分设计. 因此, 用 $(\text{Mn}_{\text{Ni}} + \text{Ni}_{\text{Sn}})$ 的反位缺陷对的形成能来计算含 Mn_{Sn} 反位缺陷的化合物的“间接占位”情况, 对应的形成能为 -40.94 meV/atom, 大于直接占位的形成能 -77.98 meV/atom, 表明过量的 Mn 原子倾向于直接占据 Sn 的亚晶格格点位置.

相邻原子互换的缺陷形成能均为负值, 这意味着它们在理论上可以在母相中形成. 然而, 与化学计量

比 Ni_2MnSn 相比, 由相邻两个原子间的交换所引起的部分无序状态使母相处于亚稳状态. Ni-Mn-Sn 合金中可以通过 DFT 识别及计算空位^[24]. 在所有可能的原子互换中, Ni-Mn 原子交换的缺陷形成能最低, 相对容易在 Ni-Mn-Sn 合金中形成. 包含一个 Ni, Mn 或 Sn 空位 (V_{Ni} , V_{Mn} 和 V_{Sn}) 的 Ni-Mn-Sn 合金的形成能比 Ni_2MnSn 合金的形成能 (-133.33 meV/atom) 分别大 18%, 33% 和 94%. 值得注意的是, Sn 空位的形成显著的降低了母相的稳定性, 说明该组分对稳定母相的晶体结构起着重要作用, 可以促进马氏体相变的发生.

3.2 四方畸变

理论和实验结果^[6,11]均表明, 在化学计量比的 $\text{Ni}_2\text{-MnSn}$ 中不能发生马氏体相变, 因为奥氏体母相具有绝对的相稳定性. 必须进行化学成分调整, 使马氏体在低温下比奥氏体相更稳定, 以实现马氏体相变. 因此, 本文在立方母相中引入四方畸变来研究合金成分对马氏体相变的影响. 图 3 所示为 Ni_2MnSn , $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.25}\text{Sn}_{0.75}$ 和 $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}$ 合金的总能量随着四方度 c/a 比的变化趋势, 零能量处对应于每种合金的具有 $L2_1$ 立方结构母相的能量.

从图 3 中可以看出, 具有化学计量比的 Ni_2MnSn 合金的能量最小值出现在 $c/a=1.0$ 处, 即对应于奥氏体母相的结构. 这表明 Ni_2MnSn 合金在冷却过程中不会发生马氏体相变. 众所周知, Ni-Mn-X ($X=\text{Sn}$, In 等) 合金的形状记忆效应源自于外磁场驱动的逆马氏体相变. 因此, Ni_2MnSn 合金由于其不能实现马氏体相变而不表现出任何磁致形状记忆特征.

当 Mn 含量增加 6.25% 时 ($\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.25}\text{Sn}_{0.75}$ 合金), 情况与 Ni_2MnSn 合金类似, 不会出现稳定的马氏体相. 当继续增加 Mn 含量, 即在 $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}$ 合金中, 除了 $c/a=1$ 外, 在 $c/a=0.95$ 和 $c/a=1.30$ 有两处局部能量最小值. 这意味着在冷却过程中 $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}$ 合金可能出现调制马氏体 ($c/a<1$) 和非调制 $L1_0$ 马氏体 ($c/a>1$), 从而实现通过成分调整使 Ni-Mn-Sn 合金发生马氏体相变, 进而得到各种磁致功能行为.

3.3 磁性能

本文进一步研究了在 Ni-Mn-Sn 合金中通过形成不同类型的反位缺陷而导致的原子磁矩变化, 如图 4 所示. 由于 Sn 原子的磁矩接近于零, 所以本文不考虑 Sn

图 3 (网络版彩图) Ni-Mn-Sn合金总能量随四方度(c/a)的变化趋势

Figure 3 (Color online) Total energy as a function of the tetragonality (c/a) for Ni-Mn-Sn alloys.

图 4 (网络版彩图) Ni-Mn-Sn合金中不同类型反位缺陷的原子磁矩

Figure 4 (Color online) Atomic magnetic moments for different types of antisite defects in the Ni-Mn-Sn alloy.

对磁矩的贡献. 原子磁矩的变化率可用式(2)计算:

变化率=

$$\frac{M_{\text{Ni/Mn}}(\text{反位缺陷}) - M_{\text{Ni/Mn}}(\text{标准化学计量})}{M_{\text{Ni/Mn}}(\text{标准化学计量})} \quad (2)$$

Mn_{Ni} 反位缺陷中额外Mn的原子磁矩为 $1.137 \mu_{\text{B}}$, 仅为正常Mn原子磁矩的1/3. 此外, 额外Mn原子的磁矩方向与正常Mn原子平行. 而在 Mn_{Sn} 反位缺陷中, 额外的Mn原子磁矩与正常Mn原子呈现反平行排列, 这会导致合金中Ni原子磁矩的整体下降, 并降低合金的总磁矩.

对于 Ni_{Mn} 反位缺陷, 由于Mn原子是磁矩的主要贡献者, Ni和Mn的原子磁矩由于Mn环境的弱化而整体降低. 而对于 Ni_{Sn} 反位缺陷, 正常占位的Ni原子与其最近的Mn原子之间的距离减少到 $2.55 \text{ \AA}$. 与化学计量比 Ni_2MnSn 中 $2.62 \text{ \AA}$ 的Ni-Mn原子间距相比, 原子间距的减小可以增强Ni和Mn原子的3d电子之间的杂化作用. 因此, 正常Ni原子的磁矩明显增强, 与化学计量比 Ni_2MnSn 中的Ni原子相比增加了17.6%–27.0%. 然而, 额外Ni原子的情况则不同. 额外的Ni原子与其最近的Mn原子之间的距离为 $2.69 \text{ \AA}$, 大于具有化学计量比的 Ni_2MnSn 合金的Ni-Mn间距. 这将导致占Sn位的额外Ni原子和Mn原子的3d电子之间的交互作用减弱, 导致额外Ni原子磁矩减少了34.7%.

3.4 电子结构

为了研究电子的键合特性, 本文分析了Ni-Mn-Sn合金的差分电荷密度, 图5所示为Ni-Mn-Sn合金在 $(10\bar{1})$ 晶面上的差分电荷密度图. 图5(a)所示为化学计量比 Ni_2MnSn 合金的铁磁奥氏体相的差分电荷密度图. 价电子主要分布在Ni和Mn/Sn原子之间, 这种电子分布与 Ni_2MnIn 合金的电子分布相似^[25].

图5(b)和(c)分别是 $\text{Ni}_{2.25}\text{Mn}_{0.75}\text{Sn}$ 和 $\text{Ni}_{1.75}\text{Mn}_{1.25}\text{Sn}$ 合金奥氏体的差分电荷密度图. $\text{Ni}_{2.25}\text{Mn}_{0.75}\text{Sn}$ 合金单胞中含有一个 Ni_{Mn} 反位缺陷, $\text{Ni}_{1.75}\text{Mn}_{1.25}\text{Sn}$ 合金单胞中含有一个 Mn_{Ni} 反位缺陷. 对于 $\text{Ni}_{2.25}\text{Mn}_{0.75}\text{Sn}$ 合金来说, 一个额外的Ni原子占据了单胞角点处的Mn位. 由于一个Ni原子比Mn原子多三个价电子, 所以 $\text{Ni}_{2.25}\text{Mn}_{0.75}\text{Sn}$ 合金的电荷密度与 Ni_2MnSn 合金的电荷密度相比, Ni和Mn原子间以及正常Ni和额外Ni原子之间的价电子聚集处总体上强度增加. 而对于Mn取代Ni位的情况, 如图5(c)所示, 原本平衡的电荷分布被打破; 大量的价电子聚集在过量的Mn原子周围.

图6所示为 $\text{Ni}_{2.25}\text{Mn}_{1.25}\text{Sn}_{0.75}$ 和 $\text{Ni}_{2.25}\text{Mn}_{0.75}\text{Sn}_{0.75}$ 合金在 $(10\bar{1})$ 晶面的差分电荷密度图. 在这两种情况下, 过量的Mn/Ni原子占据了晶胞体心的Sn原子的位置. 然而, 在

图 5 (网络版彩图) Ni-Mn-Sn合金在 $(10\bar{1})$ 晶面上的差分电荷密度图. (a) Ni_2MnSn ; (b) $\text{Ni}_{2.25}\text{Mn}_{0.75}\text{Sn}$; (c) $\text{Ni}_{1.75}\text{Mn}_{1.25}\text{Sn}$
Figure 5 (Color online) Differential charge density diagrams on $(10\bar{1})$ plane for (a) Ni_2MnSn ; (b) $\text{Ni}_{2.25}\text{Mn}_{0.75}\text{Sn}$; and (c) $\text{Ni}_{1.75}\text{Mn}_{1.25}\text{Sn}$ alloys.

图 6 (网络版彩图) Ni-Mn-Sn合金在 $(10\bar{1})$ 晶面上的差分电荷密度图. (a) $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.25}\text{Sn}_{0.75}$; (b) $\text{Ni}_{2.25}\text{MnSn}_{0.75}$
Figure 6 (Color online) Differential charge density diagrams on $(10\bar{1})$ crystal plane for (a) $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.25}\text{Sn}_{0.75}$; (b) $\text{Ni}_{2.25}\text{MnSn}_{0.75}$.

同一等值面上, 这两种情况下的电荷分布是完全不同的. 如图6(a)所示, $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.25}\text{Sn}_{0.75}$ 合金的价电子规则地分布在Ni和Mn原子之间. 而对于 $\text{Ni}_{2.25}\text{MnSn}_{0.75}$ 合金来说, 大量的价电子聚集在过量Ni原子和正常Ni原子之间, 如图6(b)所示, 从而大大增强了它们之间的杂化键合.

本文进一步采用电子态密度(DOS)来研究Ni-Mn-

Sn合金的电子结构, 以揭示合金磁性的变化规律以及合金结构稳定性的本质. 如图7(a)所示, 对于 Ni_2MnSn 合金来说, 其电子态密度是由Ni和Mn 3d电子决定的. 在费米面(E_F)以上部分, 由Mn 3d自旋向下态主导. 在 E_F 以下, 自旋向下部分主要受Ni 3d电子支配; 而自旋向上部分是由Ni和Mn 3d电子共同决定的, 其中在 -3.1 eV处和 -2.04 — -0.87 eV的能量范围内是高度杂化的, 表明Ni原子和Mn原子之间存在很强的3d轨道电子交互作用. 在引入反位缺陷 $\text{Mn}_{\text{Sn}}(\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.25}\text{Sn}_{0.75})$ 后, 如图7(b)所示, 正常Mn原子与富余Mn'原子的分波态密度分布相似, 但自旋方向完全相反. 正常Mn原子3d态电子的自旋向上、向下部分分别主要分布在 E_F 以下和 E_F 以上的能区. 这种高度不对称的电子分布导致Mn原子携带的磁矩较大, 约为 $3.5 \mu_B$. Ni原子的分波态密度的自旋向上和自旋向下部分比较对称, 导致Ni的磁矩很小, 约为 $0.2 \mu_B$.

图7(c)和(d)分别是引入 $\text{Ni}_{\text{Mn}}(\text{Ni}_{2.25}\text{Mn}_{0.75}\text{Sn})$ 和 $\text{Ni}_{\text{Sn}}(\text{Ni}_{2.25}\text{MnSn}_{0.75})$ 反位缺陷的电子态密度图. 对于 $\text{Ni}_{2.25}$ -

图 7 (网络版彩图) Ni-Mn-Sn合金的总波态密度和分波态密度. (a) Ni_2MnSn ; (b) $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.25}\text{Sn}_{0.75}$; (c) $\text{Ni}_{2.25}\text{Mn}_{0.75}\text{Sn}$; (d) $\text{Ni}_{2.25}\text{MnSn}_{0.75}$

Figure 7 (Color online) Total DOS and partial DOS of Ni-Mn-Sn alloy. (a) Ni_2MnSn ; (b) $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.25}\text{Sn}_{0.75}$; (c) $\text{Ni}_{2.25}\text{Mn}_{0.75}\text{Sn}$; (d) $\text{Ni}_{2.25}\text{MnSn}_{0.75}$.

Mn_{0.75}Sn合金来说, 可以明显看出Ni_{Mn} 3d电子态密度的自旋向上和向下部分高度对称, 且其他元素的分波电子态密度以及总电子态密度与图7(a)化学计量比Ni₂-MnSn合金的很类似. 相比之下, Ni_{2.25}MnSn_{0.75}合金除了Ni_{Sn} 3d电子态密度自旋向上和向下部分的对称性较低以外, 其他情况也基本类似. 这从电子层面解释了Ni_{2.25}MnSn_{0.75}中过量Ni_{Sn}原子的磁矩比Ni_{2.25}Mn_{0.75}Sn中Ni_{Mn}原子的磁矩大的根本原因. 此外, 两者在Ni_{Mn/Sn} 3d电子费米面以下(约-0.73 eV)的态密度出现了异常强烈的峰值, 同时, 正常Ni原子的3d态在相同能量处也有一个相似的峰, 表明正常Ni原子与额外Ni_{Mn/Sn}原子的3d态之间有很强的相互作用. 这与图5(b)和图6(b)中差分电荷密度表现出Ni原子和周围原子的强键合作用相一致.

4 结论

本文使用第一性原理的方法研究了反位缺陷、空位和原子交换等点缺陷对Ni-Mn-Sn合金相稳定性、磁性和电子结构的影响, 并得出以下结论: 大多数点缺陷的形成能为负值, 表明这些点缺陷能够在有着非化学计量比的Ni-Mn-Sn合金的母相中形成并稳定存在. Sn空位的形成显著的降低了母相的稳定性, 可以促进马氏体相变的发生. 当额外Mn占据Sn位时, 额外Mn的磁矩反平行于正常Mn的磁矩, 导致合金磁性的降低. 单胞中含有一个Mn_{Sn}反位缺陷的Ni₂Mn_{1.25}Sn_{0.75}合金的价电子规则地分布在Ni和Mn原子之间. 而Ni_{2.25}MnSn_{0.75}合金的大量价电子聚集在过量Ni原子和正常Ni原子之间, 从而大大增强了它们之间的杂化作用.

参考文献

- 1 Sutou Y, Imano Y, Koeda N, et al. Magnetic and martensitic transformations of NiMnX (X=In,Sn,Sb) ferromagnetic shape memory alloys. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 4358–4360
- 2 Krenke T, Duman E, Acet M, et al. Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni-Mn-Sn alloys. *Nat Mater*, 2005, 4: 450–454, arXiv: [cond-mat/0505652](#)
- 3 Shamberger P J, Pakhomov A B, Koyama K, et al. Deviation of the magnetization change from the structural phase transition temperature in polycrystalline Ni-Mn-Sn in low magnetic fields. *Scripta Mater*, 2010, 63: 1161–1164
- 4 Cao J, Tan C, Tian X, et al. Effect of Co substitution on magnetic properties of Ni_nMn-Sn magnetic shape memory alloys. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2014, 24: 1053–1057
- 5 Czaja P, Szczerba M J, Chulist R, et al. Martensitic transition, structure and magnetic anisotropy of martensite in Ni-Mn-Sn single crystal. *Acta Mater*, 2016, 118: 213–220
- 6 Krenke T, Acet M, Wassermann E F, et al. Martensitic transitions and the nature of ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-Sn alloys. *Phys Rev B*, 2005, 72: 014412
- 7 Schlögl D L, McCallum R W, Lograsso T A. Influence of solidification microstructure on the magnetic properties of Ni-Mn-Sn Heusler alloys. *J Alloy Compd*, 2008, 463: 38–46
- 8 Schlögl D L, Yuhasz W M, Dennis K W, et al. Temperature dependence of the field-induced phase transformation in Ni₅₀Mn₃₇Sn₁₃. *Scripta Mater*, 2008, 59: 1083–1086
- 9 Zheng H, Wang W, Xue S, et al. Composition-dependent crystal structure and martensitic transformation in Heusler Ni-Mn-Sn alloys. *Acta Mater*, 2013, 61: 4648–4656
- 10 Ye M, Kimura A, Miura Y, et al. Role of electronic structure in the martensitic phase transition of Ni₂Mn_{1+x}Sn_{1-x} studied by hard-X-ray photoelectron spectroscopy and *ab initio* calculation. *Phys Rev Lett*, 2010, 104: 176401
- 11 Wang X, Shang J X, Wang F H, et al. The structural stability and magnetic properties of the ferromagnetic Heusler alloy Ni-Mn-Sn: A first principle investigation. *J Magn Magn Mater*, 2014, 355: 173–179
- 12 Wang X, Shang J X, Wang F H, et al. Effect of 3d transition elements substitution for Ni in Ni₂Mn_{1+x}Sn_{1-x} on the phase stability and magnetic properties: A first principle investigation. *J Magn Magn Mater*, 2014, 368: 286–294
- 13 Wang X, Shang J X, Wang F H, et al. Origin of unusual properties in the ferromagnetic Heusler alloy Ni-Mn-Sn: A first-principles investigation. *Scripta Mater*, 2014, 89: 33–36
- 14 Tan C, Tai Z, Zhang K, et al. Simultaneous enhancement of magnetic and mechanical properties in Ni-Mn-Sn alloy by Fe doping. *Sci Rep*, 2017,

7: 43387

- 15 Varzaneh A G, Kameli P, Sarsari I A, et al. Magnetic and magnetocaloric properties of $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{13-x}\text{Zn}_x$ alloys: Direct measurements and first-principles calculations. *Phys Rev B*, 2020, 101: 134403
- 16 Hafner J. Atomic-scale computational materials science. *Acta Mater*, 2000, 48: 71–92
- 17 Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys Rev B*, 1996, 54: 11169–11186
- 18 Stadler R, Wolf W, Podloucky R, et al. *Ab initio* calculations of the cohesive, elastic, and dynamical properties of CoSi_2 by pseudopotential and all-electron techniques. *Phys Rev B*, 1996, 54: 1729–1734
- 19 Blöchl P E. Projector augmented-wave method. *Phys Rev B*, 1994, 50: 17953–17979
- 20 Kresse G, Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys Rev B*, 1999, 59: 1758–1775
- 21 Perdew J P, Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys Rev B*, 1992, 45: 13244–13249
- 22 Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys Rev B*, 1976, 13: 5188–5192
- 23 Bai J, Raulot J M, Zhang Y D, et al. Defect formation energy and magnetic structure of shape memory alloys Ni-X-Ga (X=Mn, Fe, Co) by first principle calculation. *J Appl Phys*, 2010, 108: 064904
- 24 Unzueta I, Sánchez-Alarcos V, Recarte V, et al. Identification of a Ni-vacancy defect in Ni-Mn-Z (Z=Ga, Sn, In): An experimental and DFT positron-annihilation study. *Phys Rev B*, 2019, 99: 064108
- 25 Bai J, Xu N, Raulot J M, et al. Defect formation energy and magnetic properties of off-stoichiometric Ni-Mn-In alloys by first-principles calculations. *J Appl Phys*, 2013, 113: 174901

Defect stability and magnetic property of Ni-Mn-Sn alloys by first-principles calculations

XIONG ChenChen¹, LIU Die¹, JI TianHong¹, WANG HaoYu¹, ZHENG JianYou¹,
REN FuWei¹, ZHAO Xiang² & BAI Jing^{1,3*}

¹ School of Resources and Materials, Northeastern University at Qinhuangdao, Qinhuangdao 066004, China;

² Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

³ Key Laboratory of Dielectric and Electrolyte Functional Material Hebei Province, Qinhuangdao 066004, China

Ni-Mn-Sn alloy is a new type of ferromagnetic shape memory alloy with great potential for the industrial application. Chemical composition has a great influence on the martensitic transformation and magnetic properties for the non-stoichiometric $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$ alloys. A large number of the point defects will be generated during the composition tuning process. In this work, the effects of point defects including antisites, vacancies, and atomic exchanges on the phase stability, magnetic property and electronic structure of the Ni-Mn-Sn alloy were investigated by using the first-principles calculations. Generally, the phase stability, magnetic and elastic properties of alloys with different compositions can be studied efficiently and economically by means of the first-principles calculations. Moreover, the ground state energy, driving force of phase transformation, and atomic magnetic moments of the parent phase and the product phase, which cannot be directly obtained by experiments, can be alternatively investigated through the first-principles calculations. The formation energy of most of the point defects is negative, indicating that these defects can form and stay stably in the parent phase of the non-stoichiometric Ni-Mn-Sn alloy. In particular, the Mn-rich and Sn-deficient Ni-Mn-Sn alloy is commonly used composition design during previous experimental studies. Martensite transition can be controlled effectively by adjusting the Mn and Sn contents. A large number of Mn_{Sn} antisite defects with relatively lower formation energy would be generated in the parent phase of the Mn-rich and Sn-deficient Ni-Mn-Sn alloy. The formation of the Sn vacancy dramatically reduces the stability of the parent phase. This change will promote the martensitic transformation of the alloy. When the excess Mn atom occupies Sn site, the 30% decrease of the Mn-Mn distance leads the magnetic moment of the excess Mn antiparallel to that of the normal Mn. The smaller Ni-Mn distance causes a larger Ni moment. This study may provide a better understanding of the martensitic transition and physical properties for the Ni-Mn-Sn alloy.

Ni-Mn-Sn, shape memory alloy, martensitic transformation, defect stability, magnetic property

PACS: 61.72.J-, 63.20.dk, 73.61.At, 67.80.dk

doi: [10.1360/SSPMA-2020-0286](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2020-0286)