

На правах рукописи

Соколовский Владимир Владимирович

**МОДЕЛИРОВАНИЕ МАГНИТНЫХ И
МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА ВБЛИЗИ ФАЗОВЫХ
ПЕРЕХОДОВ**

Специальность 01.04.07 —
«Физика конденсированного состояния»

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
доктора физико-математических наук

Челябинск — 2016

Работа выполнена на кафедре физики конденсированного состояния ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный университет»

Научный консультант: д.ф.-м.н., профессор
Бучельников Василий Дмитриевич

Официальные оппоненты: **Москвин Александр Сергеевич**,
доктор физико-математических наук, профессор,
ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет
им. 1-ого Президента России Б.Н.Ельцина», заведующий
кафедрой теоретической физики

Кулькова Светлана Евгеньевна,
доктор физико-математических наук, профессор,
ФГБУН «Институт физики прочности и материаловедения»
Сибирского отделения РАН, главный научный
сотрудник

Прудников Павел Владимирович,
доктор физико-математических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Омский государственный университет
им. Ф.М. Достоевского», ведущий научный сотрудник
кафедры теоретической физики

Ведущая организация: ФГБУН «Институт физики им. Х.И. Амирханова» Да-
гестанского научного центра РАН

Защита состоится 11 ноября 2016 г. в 14-00 часов на заседании диссертацион-
ного совета Д 212.296.03 на базе Название учреждения по адресу: 454001, г.
Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Челябинского государствен-
ного университета.

Автореферат разослан _____ 2016 года.

Ученый секретарь

диссертационного совета

Д 212.296.03, д-р физ.-мат. наук,
профессор

Е.А. Беленков

Общая характеристика работы

Актуальность темы. На сегодняшний день, интенсивно возрастающий интерес научного сообщества обращен на исследование и развитие высокопроизводительных материалов нового поколения - «интеллектуальных» материалов, обладающих многофункциональными свойствами [1]. Термин «интеллектуальный» материал обычно используется в контексте адаптивных (приспосабливающихся) материалов, в которых контролируемым образом наблюдается существенное изменение одного и более свойств в ответ на изменения внешних условий окружающей среды (например, изменение внешней нагрузки, температуры, электрического, магнитного поля и др.). Следует отметить, что изменение свойств является обратимым и может неоднократно воспроизводиться при циклическом воздействии внешней среды. К характерным особенностям «интеллектуальных» материалов можно отнести сильную взаимосвязь между упругими, магнитным, электрическими и другими физическими свойствами, выполнение нескольких функций материалов одновременно, способность преобразовывать один вид энергии в другой, а также возможность управления этим преобразованием энергии. Наиболее часто к таким материалам относят магнитострикционные материалы, пьезоэлектрики, мультиферроики, магнитокалорические материалы, материалы с эффектом памяти формы и др. Таким образом, приведенные особенности «интеллектуальных» материалов указывают на их огромный потенциал и широкое применение в качестве исполнительных механизмов и датчиков в различных отраслях производства и промышленности.

Начиная с 1990-х годов и по настоящее время, пристальное внимание материаловедов обращено на интенсивное исследование нового класса «интеллектуальных» материалов (ферромагнитных (ФМ) сплавов с ЭПФ). Данные материалы сочетают в себе свойства ферромагнетиков и сплавов, обладающих бездиффузионным мартенситным превращением. В результате, приложение магнитного поля к подобным материалам приводит к возникновению деформаций до 9,5 % [2], реализующихся за счет перестройки мартенситных вариантов в магнитном поле, что на порядок выше значений деформаций, реализованных в пьезоэлектрических и магнитострикционных материалах.

На сегодняшний момент, к наиболее известным многофункциональным материалам относятся сплавы Гейслера семейства Ni_2MnZ ($Z = Ga, In, Sn, Sb$),

проявляющие термоиндуцируемый и магнитоиндуцируемый ЭПФ, магниторезистивные и магнитокалорические свойства, а также поразительное многообразие фазовых превращений (комплексное магнитное упорядочение, термоупругие мартенситные и межмартенситные переходы), вызванных как изменением температуры, так и воздействиями внешних нагрузок и магнитных полей [2–8]. Безусловно, возможность управления температурами фазовых переходов, и, соответственно, проявляющимися разнообразными свойствами и эффектами открывает для исследователей широкую сферу деятельности с прикладной и фундаментальной точек зрения.

Как хорошо известно, замещение атомов может повлиять как на температуру Кюри (T_C), так и на температуру мартенситного превращения (T_m) [5]. Экспериментальные и теоретические исследования свойств некоторых сплавов Гейслера выявили практически линейную зависимость $T_m(e/a)$, указывающую на возникающие нестабильности кубической фазы с ростом концентрации валентных электронов, приходящихся на атом (e/a) [9; 10]. Одним из способов по увеличению отношения e/a является замещение атомов Z на избыточные атомы Mn в сплавах Ni_2MnZ ($Z = Ga, In, Sn, Sb$). Для различия двух типов Mn введем индексы «1» и «2», указывающие на то, что атомы Mn_1 и Mn_2 расположены в подрешетке регулярных атомов Mn и в подрешетке атомов Z . Однако, несмотря на то, что концентрация атомов Mn_2 приводит к увеличению e/a , что также сказывается на увеличении T_m , она также приводит к возрастанию антиферромагнитных (АФМ) обменных взаимодействий [11].

Недавние экспериментальные исследования, связанные с легированием сплавов Гейслера Ni-Mn- Z переходными металлами, привели к созданию новых интерметаллических соединений класса Ni- Y -Mn- Z ($Y = Fe, Cu, Co$ и $Z = Ga, In, Sn$) [12–17]. Как оказалось, добавление четвертого элемента может привести к существенному изменению температур фазовых переходов (T_C и T_m) и возникновению богатой диаграммы магнитных и структурных фазовых превращений. Очевидно, что наиболее яркое проявление эффектов четырехкомпонентных сплавов ожидается в областях магнитоструктурного перехода. Кроме того, добавление четвертого компонента приводит к улучшению механических свойств, таких как пластичность и прочность, а также к усилению уникальных свойств и эффектов. Данные обстоятельства указывают на потенциально

возможное применение сплавов Гейслера в качестве перспективных многофункциональных материалов в современных развивающихся технологиях.

К одной из таких технологий можно отнести технологию магнитного охлаждения. На сегодняшний день задачи, направленные на улучшение ее эффективности, представляют чрезвычайный интерес у научного мирового сообщества. Прежде всего интерес связан с созданием энергетически эффективного высоконадежного охлаждающего устройства, работающего на магнитокалорическом эффекте (МКЭ). В связи с этим, на протяжении последних трех десятилетий во многих исследовательских лабораториях и университетах мира ведутся инженерно-технические разработки прототипов холодильных установок, а также непрерывный поиск в качестве рабочего тела новых магнитных материалов, обладающих лучшими магнитокалорическими свойствами. Важно заметить, что сплавы Гейслера типа Ni-Y-Mn-Z зарекомендовали себя как одни из перспективных материалов, стоящих в одном ряду с известными сплавами: Gd-Ge-Si, La-Fe-Si, Mn-Fe-P-Si, Fe-Rh, Mn-Ga-(C,N) [18]. Недавние экспериментальные исследования сплавов Ni-(Co)-Mn-In привели к обнаружению гигантского МКЭ ($\Delta T_{ad} \approx -6,2$ K) в композиции $Ni_{45,2}Co_{5,1}Mn_{36,7}In_{13}$ в точке магнитоструктурного перехода ($T_m \approx 317$ K) при изменении магнитного поля $\Delta H_{ext} = 1,9$ Тл [14]. В 2015 г. тот же коллектив авторов опубликовал большее значение МКЭ ($\Delta T_{ad} \approx -8,1$ K) в сплаве схожего состава $Ni_{45,7}Co_{4,2}Mn_{36,6}In_{13,5}$ [17]. Данные значения ΔT_{ad} являются рекордными среди всех значений, измеренных для сплавов Гейслера.

Более того, за последнюю декаду количество публикаций, посвященных экспериментальным и теоретическим исследованиям свойств сплавов Гейслера, в котируемых международных изданиях составило около 5000 согласно запросам по базе цитирования Scopus. В частности, большинство исследований направлено на изучение электронных, магнитных, структурных свойств, а также на проблемы оптимизации МКЭ в данных сплавах. Данный факт, несомненно, указывает на чрезвычайную актуальность исследований, представленных в текущей диссертации. Тематика исследований является продолжением кандидатской диссертации. Основной упор сделан на комбинации первопринципных и Монте-Карло методов, что обеспечивает предсказательную силу представленных исследований.

Целью данной работы является комплексное исследование магнитных, структурных и магнитокалорических свойств сплавов Гейслера Ni-Mn-Z и Ni-Y-Mn-Z ($Y = \text{Fe, Cu, Co}$ и $Z = \text{Ga, In, Sn}$) в рамках первопринципных расчетов и метода Монте-Карло.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Первопринципные исследования влияния химического и структурного беспорядка на магнитные свойства сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$ и построение фазовых диаграмм в координатах (химический беспорядок, структурный беспорядок) и (температура, химический беспорядок).
2. Исследование влияния величины обменного взаимодействия, конкуренции между ФМ и АФМ взаимодействиями, а также немагнитных примесей на магнитные и магнитокалорические свойства сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$.
3. Исследование влияния добавок атомов Cu, Fe и Co на магнитные и магнитокалорические свойства сплавов Ni-Mn-(Ga, In, Sn), а также построение магнитной фазовой диаграммы для сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Ga}$.
4. Разработка кластерного приближения в микроскопической модели Поттса-Блюма-Эмери-Гриффитса (БЭГ) с учетом дальнодействующего обменного взаимодействия и анизотропии для исследования магнитных и магнитокалорических свойств поликристаллических сплавов Гейслера Ni-(Y)-Mn-Z.
5. Исследование методом Монте-Карло влияния конкуренции между энергиями анизотропии и внешнего магнитного поля на температурные зависимости намагниченности в поликристаллическом сплаве Ni_2MnGa .
6. Первопринципные исследования основного состояния магнитной структуры аустенитной и мартенситной фаз сплавов Ni-Co-Mn-(Ga, In, Sn) и Ni-Co-Mn-Cr-In в зависимости от различного атомного окружения в суперячейке из 16-ти атомов.
7. Исследования влияния 5% добавки атомов Cr в сплав $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$ на его электронные, магнитные и магнитокалорические свойства, в рамках первопринципных расчетов и моделирования методом Монте-Карло.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Композиционные зависимости параметров обменного взаимодействия, полного и поэлементного магнитного моментов в сплавах $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$, $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Ga}$ и $\text{Ni}_{2,18-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{0,82}\text{Cu}_x\text{Ga}$ в зависимости от степени химического и структурного беспорядка.

2. Магнитные фазовые диаграммы в координатах (химический беспорядок, структурный беспорядок) и (температура, химический беспорядок) для сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$ кубической симметрии и в координатах (температура, химический беспорядок) для сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Ga}$.
3. Механизмы усиления МКЭ на примере сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$, заключающиеся в изменении величины обменного взаимодействия, конкуренции между ФМ и АФМ взаимодействиями, внедрении немагнитных примесей, а также предсказание увеличения МКЭ в сплаве $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ путем 5 % добавки атомов Cu в позиции атомов Mn.
4. Кластерное приближение в микроскопической модели Поттса-БЭГ с учетом дальнедействующего обменного взаимодействия и анизотропии для исследования низко- и высокополевых температурных зависимостей намагниченности в мартенситной фазе сплавов Гейслера.
5. Равновесные магнитные конфигурации, магнитные моменты, параметры обменного взаимодействия в аустенитной и мартенситной фазах сплавов Ni-Co-Mn-(Ga, In, Sn) и Ni-Co-Mn-Cr-In из первопринципных расчетов.
6. Результаты моделирования магнитных и магнитокалорических свойств сплавов Ni-Co-Mn-(Ga, In, Sn) и Ni-Mn-(Cu, Fe)-Ga с помощью метода Монте-Карло. Предсказание большого МКЭ ($\Delta T_{ad} \approx -7$ К) в сплаве $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ при изменении магнитного поля от 0 до 2 Тл.
7. Предсказания из первопринципных вычислений и моделирования методом Монте-Карло равновесной магнитной конфигурации и атомного окружения в суперячейке, приводящих к понижению намагниченности мартенсита и, как следствие, к усилению МКЭ ($\Delta T_{ad} \approx -10$ К) в гипотетическом сплаве $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{32}\text{Cr}_5\text{In}_{13}$ при изменении магнитного поля от 0 до 2 Тл.

Научная новизна:

1. Впервые исследовано влияние химического и структурного беспорядка на магнитные свойства сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$, а также предложено объяснение незначительного изменения температуры Кюри аустенита в зависимости от изменения композиции сплава.
2. Впервые построена теоретическая магнитная фазовая диаграмма для сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 0,4$) кубической симметрии в координатах (химический беспорядок, структурный беспорядок).

3. Впервые проведены исследования влияния величины обменного взаимодействия, конкурирующего ФМ-АФМ взаимодействия и немагнитных примесей в аустенитной и мартенситной фазах сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ на его магнитные и магнитокалорические свойства.
4. Впервые предложено, что добавка немагнитного или слабомагнитного атома в сплав $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ приведет к улучшению его магнитокалорических свойств.
5. Впервые выполнены исследования методом Монте-Карло магнитных и магнитокалорических свойств сплавов $\text{Ni-Mn-(Cu, Fe)-(In, Ga)}$, обладающих магнитоструктурным переходом из ФМ мартенсита в ПМ аустенит при нагреве.
6. Впервые предложен статистический механизм, учитывающий конкуренцию между энергиями анизотропии и магнитного поля в решеточной модели с учетом кластерного приближения, позволяющий адекватно описывать низко- и высокополевые температурные кривые намагниченности исследуемых сплавов.
7. Впервые представлены исследования магнитных и структурных основных состояний, магнитных, а также магнитокалорических свойств в четырех- и пятикомпонентных сплавах $\text{Ni-Co-Mn-(Ga, In, Sn)}$ и Ni-Co-Mn-Cr-In , используя подход суперячеек в первопринципных вычислениях совместно с методом Монте-Карло.
8. Впервые предложено, что усиление МКЭ в сплавах Гейслера можно реализовать путем уменьшения полного магнитного момента мартенистной фазы и увеличения магнитного момента аустенитной фазы. Данное предположение подтверждено результатами исследований влияния малой добавки Cr в сплав $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$ на его магнитокалорические свойства.

Научная и практическая значимость обусловлена тем, что результаты представленных исследований позволят выработать рекомендации по подбору сплавов оптимального состава с наиболее ярко выраженными эффектами, что может иметь в будущем большое практическое значение при поиске и создании оптимального рабочего тела в устройствах, работающих на принципе магнитного охлаждения, а также при создании различных устройств функциональной электроники и микромеханики.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием хорошо известных и апробированных методов функционала плотности и Монте-Карло. Предварительные вычисления с помощью обоих методов были выполнены на известных материалах с целью сопоставления полученных результатов с известными ранее. При моделировании методом Монте-Карло были применены хорошо апробированные микроскопические модели (модель Гейзенберга, Поттса и Блюма-Эмери-Гриффитса) с микроскопическими параметрами (интегралы обменного взаимодействия, магнитные моменты, константы магнитоупругого взаимодействия и магнитной анизотропии), полученными из первопринципных вычислений. Научные результаты подкреплены соответствиями с доступными экспериментальными данными. С помощью предложенной микроскопической модели возможно достоверно определить значения МКЭ, величины которых сравнимы с имеющимися экспериментальными данными, выявить причины усиления МКЭ, а также сделать предсказательный анализ по поиску композиционных составов с наибольшей величиной МКЭ.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались лично автором на следующих форумах: IV Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism» - EASTMAG (Ekaterinburg, Russia, 2010), 7th International Conference on Inorganic Materials (Biarritz, France, 2010), Joint European Magnetic Symposia - JEMS (Krakow, Poland, 2010), Международная зимняя школа физиков-теоретиков «Коуровка» (Новоуральск, 2010, 2012, Верхняя Сысерть, 2014), Международная школа-конференция для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании» (Уфа, 2010), 3rd International Conference on Ferromagnetic Shape Memory Alloys - ICFSMA (Dresden, Germany, 2011), Joint Russian-Germany Seminar on Shape Memory Alloys (Duisburg, Germany, 2011, 2013, 2014, 2015), Joint Russian-Spain Seminar on Magnetic Phenomena (Oviedo, Spain, 2011), Moscow International Symposium on Magnetism - MISM (Moscow, Russia, 2011, 2014), International Conference «Functional materials» - ICFM (Crimea, Partenit, Ukraine, 2011), XIth International Young Scientist's Conference on Applied Physics (Kiev, Ukraine, 2011), XX Петербургские чтения по проблемам прочности, посвященные памяти профессора В.А. Лихачева (Санкт-Петербург, 2012), 5th IIR – IIR International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature - THERMAG-V (Grenoble, France, 2012), Всероссийская молодежная конфе-

рениция «Физика и химия наноразмерных систем (Екатеринбург, 2012), 14th European conference on solid state chemistry - ECSSC (Bordeaux, France, 2013), Donostia International Conference on Nanoscaled magnetism and Applications - DICNMA (San Sebastian, Spain, 2013), 5th Seeheim Conference on Magnetism (Frankfurt, Germany, 2013), Сплавы с эффектом памяти формы: свойства, технологии, перспективы (Витебск, Беларусь, 2014), Workshop on *Ab initio* Description of Iron and Steel ADIS (Tegernsee, Germany, 2014), International Magnetic Conference INTERMAG (Beijing, China, 2015), International Conference on Magnetism - ICM (Barcelona, Spain, 2015), Donostia International Workshop on Energy, Materials and Nanotechnology (San-Sebastian, Spain, 2015), Международная конференция «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» (Чебаркуль, 2015), 10th European Symposium on Martensitic Transformations - ESOMAT (Antwerpen, Belgium, 2015).

Диссертационная работа выполнена при поддержке грантов, в которых автор выступал в качестве руководителя (грант фонда поддержки молодых ученых ЧелГУ «ФПМУ-2010, 2011»; грант Губернатора Челябинской области-2011, 2012; РФФИ 12-02-09508-моб-з; РФФИ 12-02-31129-мол-а; МК-6278.2012.2; грант международной программы «Postdoc research» (НИТУ «МИСиС», г. Москва 2012-2014 гг.)) и исполнителя (МК-1891.2010.2, ФЦП № 14.740.11.1442, РФФИ 10-02-96020-р-урал-а, РФФИ 12-07-00676-а, РФФИ 11-02-00601-а, РФФИ 13-07-12130-офи-м, РФФИ 14-02-31189-мол-а, РФФИ 14-02-01085-а, РФФИ 14-03-00758-а, РФФИ 15-02-20617-г, РНФ 14-12-00570/14, CRDF FSCX-15-61151-0, ГЗ № 3.2021.2014/к).

Личный вклад автора отражен в участии постановок всех задач, рассмотренных в диссертации, выбора методов исследования, проведения численных расчетов, анализа и обсуждения полученных результатов, формулировки основных выводов. Автор лично выполнил основную часть численных расчетов, включая первопринципные вычисления и моделирование методом Монте-Карло, а также разработку алгоритмов, написание и тестирование усовершенствованных программных кодов, работающих на методе Монте-Карло. Большинство опубликованных работ написано лично автором, остальная часть совместно с соавторами П. Энтелем, В.Д. Бучельниковым и В.В. Ховайло, причем вклад диссертанта был определяющим.

Основная часть результатов диссертации получена совместно с В.Д. Бучельниковым. Результаты *ab initio* вычислений плотностей состояний (параграф 2.3), зависимостей магнитных моментов от степени тетрагональности решетки (параграф 6.4) и параметров обменного взаимодействия для сплава $\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{1,5}\text{In}_{0,5}$ (параграф 6.5) получены М.А. Загребиним. Часть результатов, таких как релаксация кристаллической решетки сплавов Ni-Co-Mn-Ga (параграф 6.4) и расчеты параметров обменного взаимодействия в сплаве Ni-Mn-Cu-In (параграф 3.6), выполнены колаборантами из теоретических групп Университета Дуйсбурга-Эссена (г. Дуйсбург, Германия) и Университета Осаки (г. Осака, Япония), соответственно. Результаты вычислений температурных зависимостей намагниченности на решетке, состоящей из 32 доменных блоков (параграф 5.6), получены Павлухиной О.О.

Публикации. Основное содержание диссертационной работы отражено в 40 печатных изданиях, 5 из которых изданы в российских журналах, рекомендованных ВАК РФ на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, 28 - в международных журналах, входящих в базы цитирования Scopus и Web of Science, 3 - в трудах конференции, 1 глава в коллективной монографии издана на русском языке, 3 главы в коллективных монографиях опубликованы на английском языке.

Содержание работы

Во **введении** проведен обзор современных экспериментальных и теоретических исследований физических свойств многокомпонентных сплавов Гейслера Ni-(Y)-Mn-Z ($Y = \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Co}$ и $Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Sn}$), обоснована актуальность работы, сформулированы цели и основные положения, выносимые на защиту, отмечена научная новизна и практическая ценность полученных результатов, представлены сведения о структуре, содержании и апробации диссертационной работы.

В первой главе представлены основные положения теории функционала плотности, включая информацию о нерелятивистской и релятивистской теории функционала плотности, об обменно-корреляционных потенциалах, о методе Корринги-Кона-Ростокера, о формировании химического беспорядка в приближении когерентного потенциала и о вычислении интегралов обменного

взаимодействия. Также рассмотрены основные моменты метода Монте-Карло и алгоритма Метрополиса.

Вторая глава посвящена исследованию влияния химического и структурного беспорядка на параметры обменного взаимодействия, полный и поэлементный магнитные моменты, плотности электронных состояний, а также на температуры Кюри в серии композиций $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$ с помощью первопринципных и Монте-Карло методов. Первопринципные вычисления выполнены, используя программный пакет SPR-KKR [19]. Здесь, под химическим беспорядком понимается отклонение от стехиометрического состава Ni_2MnSn , тогда как под структурным беспорядком понимается беспорядок типа «antisite», заключающийся в равновероятном замещении атомов Mn (Sn) в своих подрешетках на атомы Sn (Mn) с некоторой долей y , что соответствует частично разупорядоченной B2 фазе. Вычисления композиционных зависимостей обменных параметров между магнитными атомами Mn_1 , Mn_2 и Ni показали наличие сильного АФМ взаимодействия между ближайшими атомами Mn_1 и Mn_2 , как в кубической $L2_1$ ($0,27 < x < 0,4$), так и в орторомбической 4O фазе ($0,4 < x < 0,6$), тогда как в тетрагональной $L1_0$ фазе ($0,8 < x < 0,9$) данное АФМ взаимодействие значительно меньше (см. рис. 1(a)). Наибольшее АФМ взаимодействие $\text{Mn}_1\text{-Mn}_2$

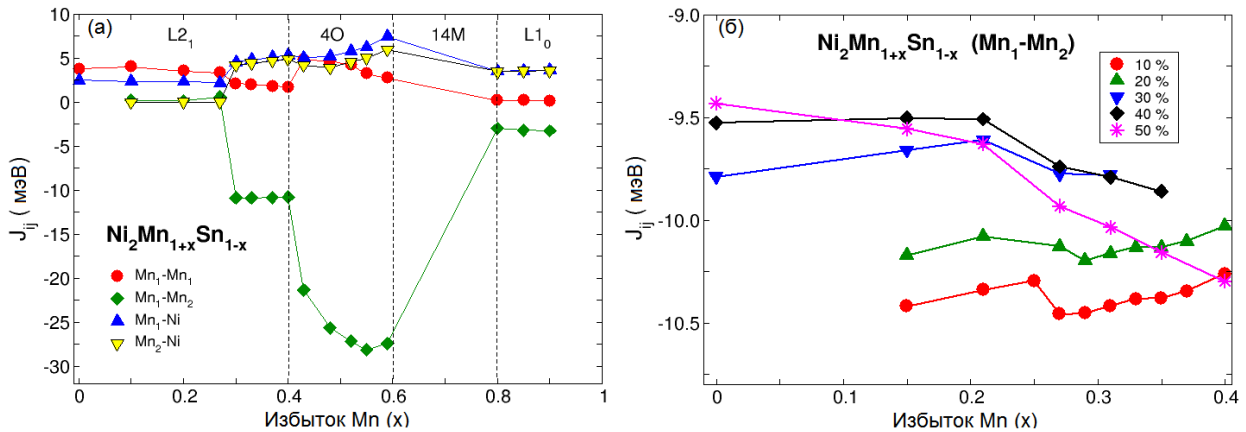


Рис. 1 — (а) Композиционная зависимость обменных параметров в первой координационной сфере для сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$. (б) Зависимости обменных взаимодействий $\text{Mn}_1\text{-Mn}_2$ в первой координационной сфере сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$ от концентрации (x) и степени беспорядка $y = 10 \div 50$ % между атомами Mn и Sn

наблюдается в орторомбической фазе. Что касается взаимодействий $\text{Mn}_1(\text{Mn}_2)\text{-Ni}$, то данные взаимодействия являются ФМ, величина которых постепенно уменьшается с увеличением концентрации $\text{Mn}_2(x)$. Напротив, из рис. 1(б) следует, что учет структурного беспорядка приводит к дестабилизации ФМ упо-

рядочения и благоприятствует возникновению сильного АФМ взаимодействия между атомами Mn_1 - Mn_2 во всем композиционном интервале кубической фазы ($0,0 \leq x \leq 0,4$) по сравнению со случаем его отсутствия ($y = 0 \%$). В последнем случае, сильное АФМ взаимодействие Mn_1 - Mn_2 наблюдается только в интервале ($0,27 \leq x \leq 0,4$).

Используя значения обменных констант в модели Гейзенберга, были получены температурные зависимости намагниченности и композиционные зависимости температуры Кюри аустенита в сплавах $Ni_2Mn_{1+x}Sn_{1-x}$ ($0,0 \leq x \leq 0,4$) с помощью метода Монте Карло и теории молекулярного поля. Результаты моделирования позволили построить две фазовые диаграммы в координатах «химический беспорядок (x) – структурный беспорядок (y)» и « T - x », представленные на рис. 2. Поскольку, структурный беспорядок приводит к усилению АФМ взаимодействия между атомами Mn_1 и Mn_2 , то увеличение избытка атомов Mn (x) и степени структурного беспорядка (y) влечет за собой возникновение АФМ или ферримагнитной (Фим) кубической фазы. Вычисления температур Кюри T_C показали, что теория молекулярного поля дает слегка завышенные значения T_C по сравнению с методом Монте-Карло. В целом, оба метода показали качественно схожее поведение температуры Кюри в сплавах с упорядоченной $L2_1$ структурой ($y = 0 \%$) при отклонении от стехиометрии. Исследование влияния структурного беспорядка на T_C позволило выявить оптимальную степень беспорядка ($y = 25 \%$) в системе, приводящую к практически неизменной зависимости $T_C(x)$, повторяющей эксперимент. В результате, видно что, учет частично

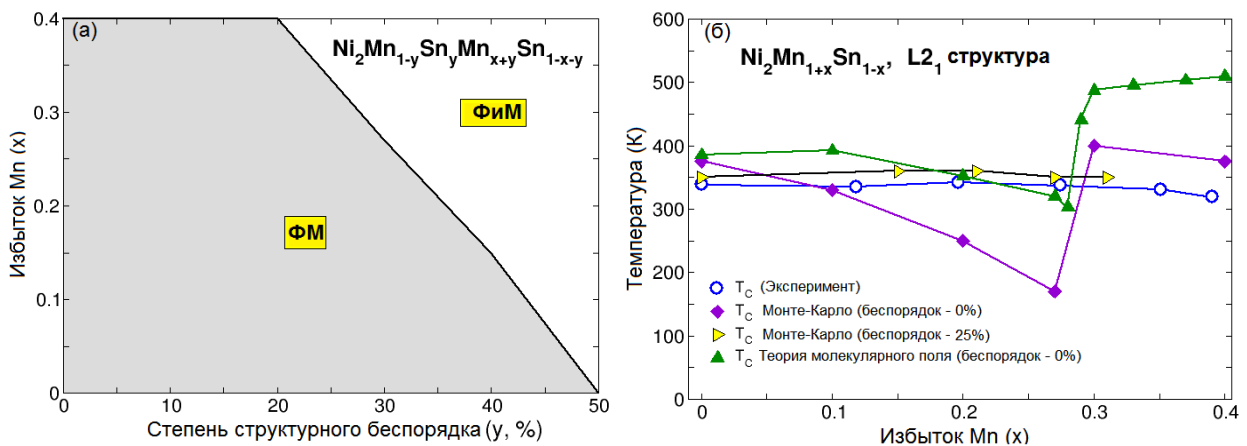


Рис. 2 — (а) Теоретическая фазовая диаграмма «композиция – беспорядок» для сплавов $Ni_2Mn_{1+x}Sn_{1-x}$ ($Ni_2Mn_{1-y}Sn_yMn_{x+y}Sn_{1-x-y}$). (б) Экспериментальная фазовая — диаграмма сплавов $Ni_2Mn_{1+x}Sn_{1-x}$ [7] с учетом значений T_C , полученных с помощью метода Монте-Карло и приближения молекулярного поля

неупорядоченного аустенита ($0 < y < 30 \%$), близкого к В2 типу, приводит к стабилизации T_C в интервале ($0 \leq x \leq 0,4$). Данный вывод позволяет предположить, что частичный структурный беспорядок является одним из факторов контроля температуры T_C в исследуемых сплавах. Дальнейшее увеличение степени структурного беспорядка приводит к уменьшению T_C и, соответственно, к уменьшению ФМ области, которая сменяется на АФМ или Фим область согласно полученной диаграмме.

Отметим, что в недавней работе [21] были выполнены аналогичные исследования сплавов Ni-Mn-In и получены схожие поведения свойств. Это подтверждает достоверность и оригинальность представленных результатов.

Третья глава посвящена исследованию влияния величины обменной энергии, конкуренции ФМ-АФМ взаимодействий, а также немагнитных примесей на магнитные и магнитокалорические свойства сплава Ni₅₀Mn₃₄In₁₆. Исследования были выполнены с помощью метода Монте-Карло, используя микроскопическую модель Поттса-БЭГ, где гамильтониан Поттса выбран для описания магнитных взаимодействий, тогда как гамильтониан БЭГ - для описания структурных превращений из кубической в тетрагональную фазу [22]. Обобщенный гамильтониан (1), состоящий из магнитной части (2), структурной части (3) и магнитоупругого взаимодействия (4) имеет вид:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_m + \mathcal{H}_{el} + \mathcal{H}_{int}, \quad (1)$$

$$\mathcal{H}_m = - \sum_{\langle ij \rangle} J_{i,j}^m \delta_{S_i, S_j} - g\mu_B H_{ext} \sum_i \delta_{S_i, S_g}, \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{el} = & -(J + U_1 g\mu_B H_{ext} \sum_{\langle ij \rangle} \delta_{\sigma_i, \sigma_j}) \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j \\ & - K \sum_{\langle ij \rangle} (1 - \sigma_i^2) (1 - \sigma_j^2) - k_B T \ln(p) \sum_i (1 - \sigma_i^2), \end{aligned} \quad (3)$$

$$\mathcal{H}_{int} = 2 \sum_{\langle ij \rangle} U_{i,j} \delta_{S_i, S_j} \left(\frac{1}{2} - \sigma_i^2\right) \left(\frac{1}{2} - \sigma_j^2\right) - \frac{1}{2} \sum_{\langle ij \rangle} U_{i,j} \delta_{S_i, S_j}. \quad (4)$$

Здесь $J_{i,j}^m$ – параметры обменного взаимодействия, полученные из первопринципных расчетов. S_i – спин, заданный в каждом узле решетки $i = 1, \dots, N$. δ_{S_i, S_j} – символ Кронекера, ограничивающий спин-спиновое взаимодействие между соседними спинами, находящимися в одинаковых состояниях. Слагаемое δ_{S_i, S_g} связывает спиновую подсистему с магнитным полем H_{ext} . S_g – условный спин,

вдоль которого направлено поле. g – фактор Ландэ и μ_B – магнетон Бора. J и K – константы обменного взаимодействия в тетрагональной и кубической фазах, соответственно. $\sigma_i = 0, \pm 1$ – структурные степени свободы или микродеформации, отражающие искажение узла решетки. p – фактор вырождения кубической фазы, характеризующий число структурных вариантов. σ_g – условная микродеформация, отвечающая за ориентацию мартенситного варианта вдоль направления поля H_{ext} . T – температура; k_B – постоянная Больцмана; U_1 и U_{ij} – безразмерная и размерные магнитоупругие постоянные. Параметры в структурной подсистеме и параметры магнитоупругого взаимодействия при вычислениях фиксировались.

На первом этапе, изменялись значения параметров $J_{i,j}^m$ в мартенситной и аустенитной фазе по отдельности, а также одновременно в обеих фазах. Связь исходных обменных постоянных с новыми выражена через фактор $n = J_{i,j}^{m(new)}/J_{i,j}^{m(old)}$, где, $J_{i,j}^{m(new)}$ и $J_{i,j}^{m(old)}$ – обменные константы, используемые в представленных расчетах и полученные из *ab initio* расчетов, соответственно. Получено, что уменьшение $J_{i,j}^m$ в два раза ($n = 0.5$) приводит к скачкообразному поведению намагниченности в области структурного перехода, а также к увеличению обратного МКЭ практически в три раза. Напротив, увеличение величины $J_{i,j}^m$ дает меньшее значение обратного МКЭ (рис. 3(a)).

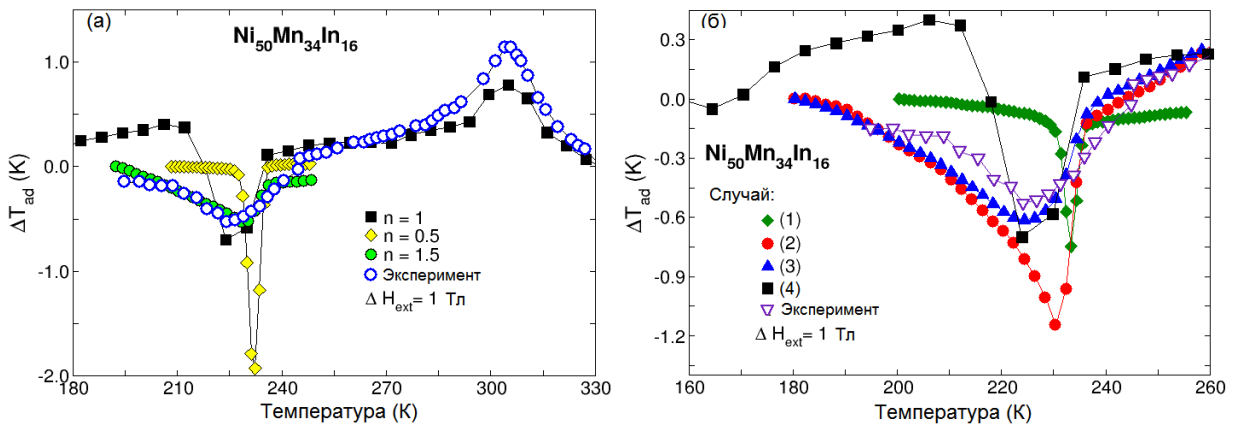


Рис. 3 — Температурные зависимости МКЭ (ΔT_{ad}) в сплаве $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ (а) при различных значениях параметра n , показывающего во сколько раз изменилась величина $J_{i,j}^m$, (б) при различных случаях ФМ-АФМ магнитного взаимодействия и изменении магнитного поля $\Delta H_{ext} = 1$ Тл. Экспериментальные значения из работы [6]

На рис. 3(б) представлены результаты второго этапа исследований влияния конкурирующего ФМ и АФМ взаимодействия между Mn и Ni на обратный МКЭ в сплаве $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$. Было рассмотрено три случая: (1) выключение

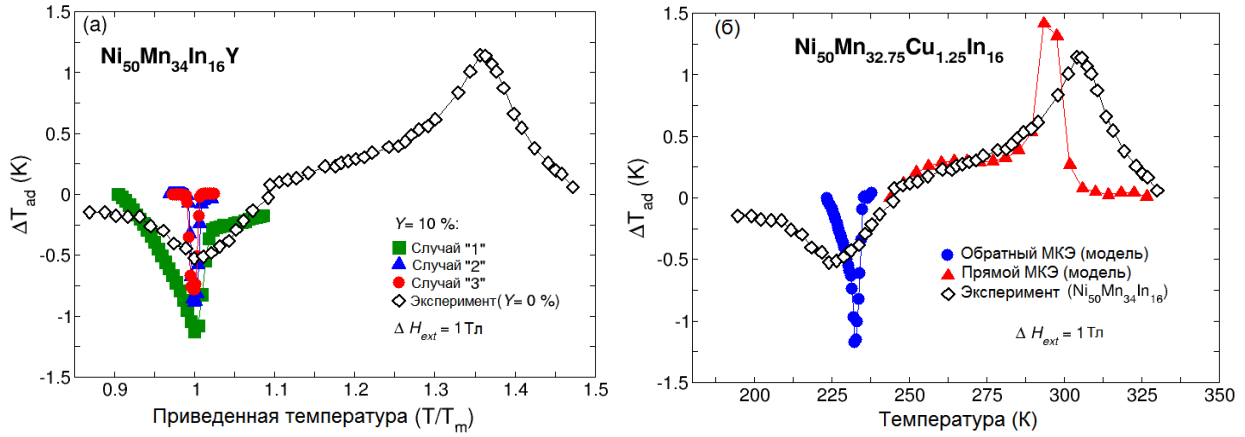


Рис. 4 — Температурные зависимости ΔT_{ad} в сплавах (а) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}\text{Y}$ при различной конфигурации примесей с концентрацией 10 % и (б) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32,5}\text{Cu}_{1,25}\text{In}_{16}$ при изменении магнитного поля $\Delta H_{ext} = 1$ Тл. Экспериментальные значения из работы [6]

всех АФМ взаимодействий в аустените и мартенсите; (2) выключение ФМ взаимодействий Mn-Mn в мартенсите; (3) выключение всех ФМ взаимодействий в аустените и мартенсите. В результате, выключение взаимодействий по схеме (2) привело к увеличению скачка намагниченности и усилению обратного МКЭ в 1,5 раза в области структурного перехода.

Третий этап исследований посвящен моделированию МКЭ в сплаве $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$, содержащий немагнитные примеси (вмороженные в решетку узлы, не имеющие магнитных моментов) трех конфигураций. Примеси случайным образом располагались в подрешетках атомов Mn (случай «1») и Ni (случай «3») как по отдельности, так и одновременно в обеих подрешетках (случай «2»). Показано, что изменение концентрации примесей приводит к существенному изменению поведения намагниченности в области структурного перехода и к увеличению обратного МКЭ в случае, когда примеси расположены только в подрешетке Mn (рис. 4(а)).

Опираясь на полученные результаты, на четвертом этапе выполнено моделирование прямого и обратного МКЭ в гипотетическом сплаве $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32,5}\text{Cu}_{1,25}\text{In}_{16}$ с 5 % содержанием меди в позициях Mn, используя соответствующие значения параметров $J_{i,j}^m$ в аустените и мартенсите. Показано, что добавка Cu приводит к уменьшению намагниченности в мартенсите и увеличению скачка намагниченности в области структурного перехода, а также к увеличению обратного МКЭ практически в два раза, тогда как величина прямого МКЭ практически не изменяется (рис. 4(б)). Отметим, что в недавней рабо-

те [16] было экспериментально подтверждено предположение об усилении МКЭ в сплаве $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34-x}\text{Cu}_x\text{In}_{16}$ с малым содержанием Cu.

В четвертой главе приведено описание исследований магнитных и магнитокалорических свойств сплавов Гейслера $\text{Ni}_{2,19-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{0,81}\text{Ga}$ и $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Ga}$ с помощью первопринципных вычислений и метода Монте-Карло. На первом этапе исследований были выполнены расчеты обменных параметров в мартенсите и аустените исследуемых сплавов в зависимости от композиции. Параметры решеток и степени их тетрагональности были оценены из экспериментальных данных.

На рис. 5(a) изображена экспериментальная $T-x$ фазовая диаграмма сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Ga}$ в сочетании с теоретической магнитной фазовой диаграммой, полученной с помощью модели Гейзенберга в приближении теории молекулярного поля, используя значения параметров $J_{i,j}^m$ для различных композиций. Теоретические значения полных магнитных моментов для аустенитной и мартенситной фаз в зависимости от избытка Cu представлены на рис. 5(б). Показано, что увеличение концентрации Cu приводит к уменьшению как тем-

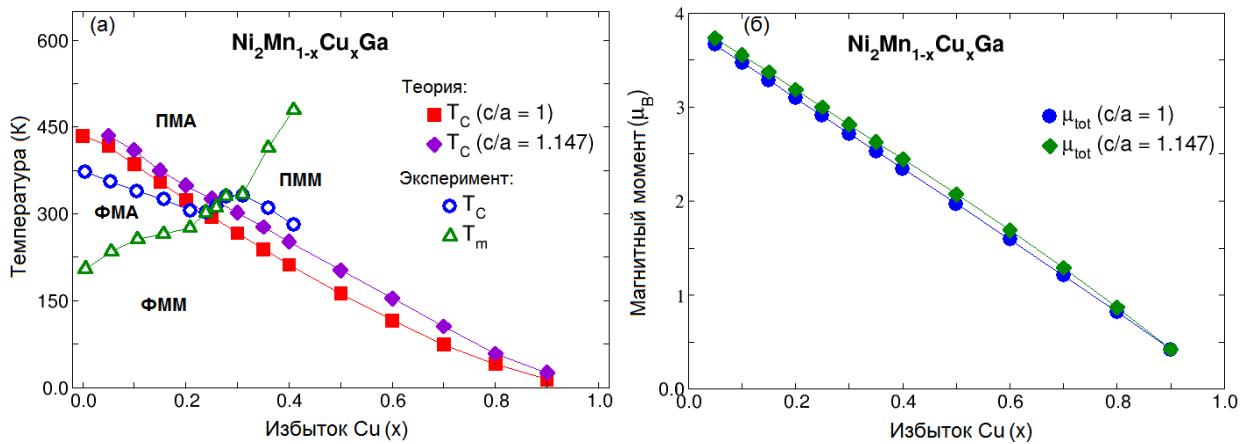


Рис. 5 — (а) Экспериментальная $T-x$ диаграмма сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Ga}$ совместно с теоретическими значениями T_C аустенита и мартенсита. Здесь, ФММ (ФМА) и ПММ (ПМА) - ФМ и парамагнитный (ПМ) мартенсит (аустенит). (б) Полный магнитный момент аустенита и мартенсита в сплаве $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Ga}$ как функции избытка Cu

пературы Кюри, так и полного магнитного момента в аустените и мартенсите. Данное поведение можно объяснить тем, что, атомы Ni имеют малый магнитный момент ($\approx 0,3 \mu_B$), а атомы Cu - немагнитные. В результате, наблюдается разбавление магнитной подсистемы, обусловленной атомами Mn ($\approx 3,5 \mu_B$). Отметим, что теоретические результаты находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными [12].

Результаты вычислений обменных констант в аустенитной и мартенситной фазах сплава $\text{Ni}_{2,18}\text{Fe}_{0,01}\text{Mn}_{0,81}\text{Ga}$ приведены на рис. 6.

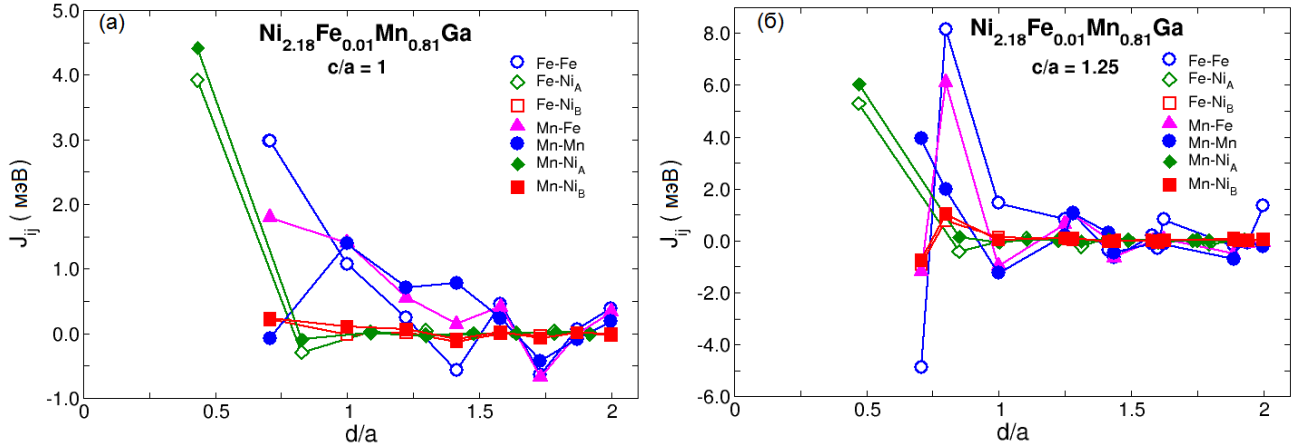


Рис. 6 — *Ab initio* обменные параметры в сплаве $\text{Ni}_{2,18}\text{Fe}_{0,01}\text{Mn}_{0,81}\text{Ga}$ для (а) кубической и (б) тетрагональной фазы в зависимости от расстояния между атомами d/a

Из рисунка следует, что взаимодействия Mn-Ni_A и Fe-Ni_A в первой координационной сфере тетрагонального мартенсита являются наиболее сильными по сравнению с кубическим аустенитом. Что касается взаимодействий Fe-Fe и Mn-Fe в аустените, то, в целом, они имеют качественно схожее поведение с взаимодействием Mn-Mn . Напротив, в случае мартенситной фазы взаимодействия Fe-Fe и Mn-Fe проявляют наиболее ярко выраженное осциллирующее поведение. Например, взаимодействие Fe-Fe в первой координационной сфере имеет значение $J_{ij} \approx -5$ мэВ, тогда как во второй сфере оно резко меняет свой знак и составляет значение $J_{ij} \approx 8$ мэВ.

На втором этапе исследований, используя параметры обменного взаимодействия $J_{i,j}^m$, полученные из первопринципных расчетов, в качестве входных данных в микроскопической модели Поттса-БЭГ, были промоделированы магнитные и магнитокалорические свойства сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Ga}$ и $\text{Ni}_{2,18}\text{Fe}_{0,01}\text{Mn}_{0,81}\text{Ga}$ при изменении магнитного поля от 0 до 1,83 и 2 Тл (см. рис. 7). В данном случае, результаты $\Delta T_{ad}(T)$ представлены для сплавов со связанным магнитоструктурным переходом из ФМ мартенсита в ПМ аустенит. В целом, можно видеть хорошее согласие теоретических значений МКЭ с экспериментальными данными [A10; A14].

Пятая глава содержит описание модифицированной микроскопической модели Поттса-БЭГ для исследования магнитных свойств и МКЭ в поликристаллических сплавах Гейслера, которая является дальнейшим развитием моде-

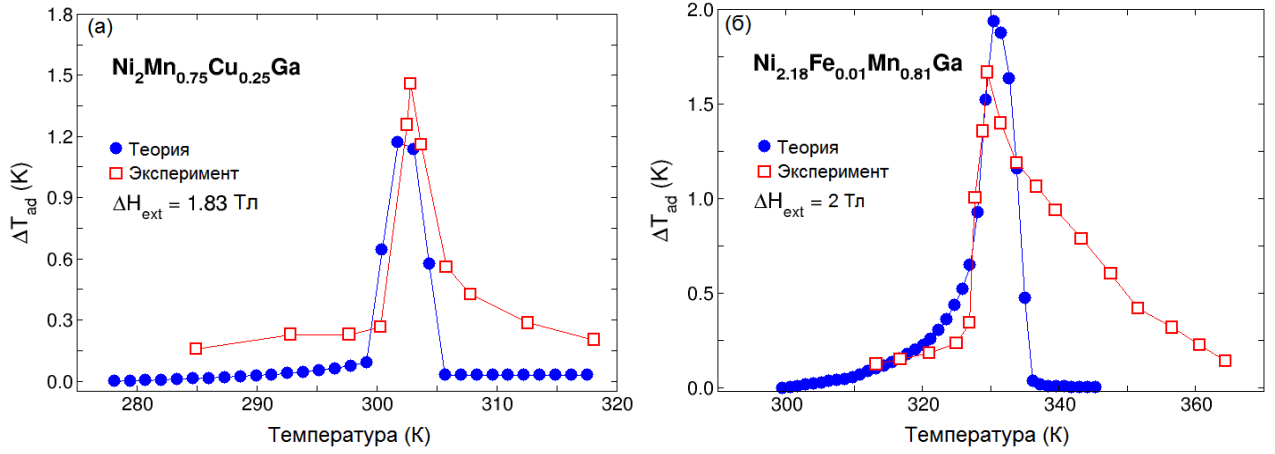


Рис. 7 — Теоретические и экспериментальные зависимости МКЭ для (а) $\text{Ni}_{2,18}\text{Fe}_{0,01}\text{Mn}_{0,81}\text{Ga}$ и (б) $\text{Ni}_2\text{Cu}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{Ga}$ при изменении поля $\Delta H_{ext} = 1,83$ и 2 Тл

ли (см. ур. (1)), предложенной автором в кандидатской диссертации. Преимущество модифицированной модели заключается в возможности проводить вычисления для моно- и поликристаллических сплавов с учетом взаимодействий до 8 координационных сфер и минимуме подгоночных параметров, т.к. большинство параметров (например, обменные константы J_{ij} , магнитные моменты μ_i , константы магнитоупругого взаимодействия U_{ij} и магнитной анизотропии K_{ani}) можно определить из первопринципных расчетов. Стоит отметить, что в модели учтен только магнитный аспект поликристалличности. Предложено разбить модельную решетку на домены (кластеры) с различной спиновой конфигурацией. При этом, в случае отсутствия магнитного поля магнитные взаимодействия между атомами из соседних кластеров исключены, тогда как при приложении поля данные взаимодействия могут быть реализованы с определенной степенью вероятности, учитывающей конкуренцию между энергиями магнитного поля и магнитной анизотропии в виде:

$$\mathcal{W}_d = \min \left\{ 1, \exp \left(-\frac{\mu_i^2 |K_{ani}|}{g|\mu_i|\mu_B H_{ext}} \right) \right\}. \quad (5)$$

Таким образом, взаимодействия между атомами из соседних кластеров учитываются в случае, когда случайное число r из интервала $\in [0,1]$ будет $r < \mathcal{W}_d$, иначе рассматриваются только внутрикластерные взаимодействия.

Поскольку учтен только магнитный аспект поликристалличности, то модификация касается магнитной части и магнитоупругого взаимодействия:

$$\mathcal{H}_m = - \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \delta_{S_i, S_j} - g\mu_B H_{ext} \sum_i \delta_{S_i, S_g} \mu_i + K_{ani} \sum_i \delta_{S_i, S_k} \mu_i^2, \quad (6)$$

$$\mathcal{H}_{int} = 2 \sum_{\langle ij \rangle} U_{ij} \delta_{S_i, S_j} \mu_i \mu_j \left\{ \left(\frac{1}{2} - \sigma_i^2 \right) \left(\frac{1}{2} - \sigma_j^2 \right) - \frac{1}{4} \right\}. \quad (7)$$

Необходимо отметить, что поскольку обменные параметры J_{ij} , полученные в *ab initio* вычислениях исходя из эффективного гамильтониана Гейзенберга ($H_{eff} = - \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{e}_i \mathbf{e}_j$, где \mathbf{e}_i - единичный вектор, направленный по направлению магнитного момента i -ого атома [19]), включают в себя магнитные моменты i и j атомов, то члены гамильтонианов (6) и (7), содержащие H_{ext} (U_{ij}) и K_{ani} переменные, должны быть умножены на магнитные моменты μ_i и μ_i^2 , соответственно. Суммирование в уравнении (6) выполнено вплоть до 8-ой координационной сферы (радиус сферы $\mathbf{R} = 2a_0$). δ_{S_i, S_k} слагаемое характеризует связь между энергией магнитной анизотропии и магнитными моментами в каждом кластере. На начальном этапе реализуется случайное формирование доменной структуры, при этом переменные S_k в каждом из кластеров принимают соответствующие значения начальных спиновых конфигураций S_i и в дальнейшем остаются неизменными.

В результате, с помощью предложенного механизма переключения взаимодействий стало возможным промоделировать температурную зависимость намагниченности для сплава Ni_2MnGa в малых полях, используя параметры обменного взаимодействия для аустенита и мартенсита. На рис. 8 представлены результаты моделирования намагниченностей для моно и поликристаллического сплава в малых магнитных полях. Экспериментальная зависимость намагниченности представлена штрихпунктирной линией на рис. 8(б). В случае монокристалла кривые намагниченности были получены с помощью гамильтониана (1), содержащего уравнения (6) и (7) без учета влияния анизотропии ($K_{ani} = 0$) и разбиения решетки на кластеры. В случае поликристалла, состоящего из 32 кластеров, было учтено влияние анизотропии в гамильтониане магнитной подсистемы (6). Таким образом, учет кластеров позволил получить «полочкообразное» поведение намагниченности в мартенситной фазе сплава

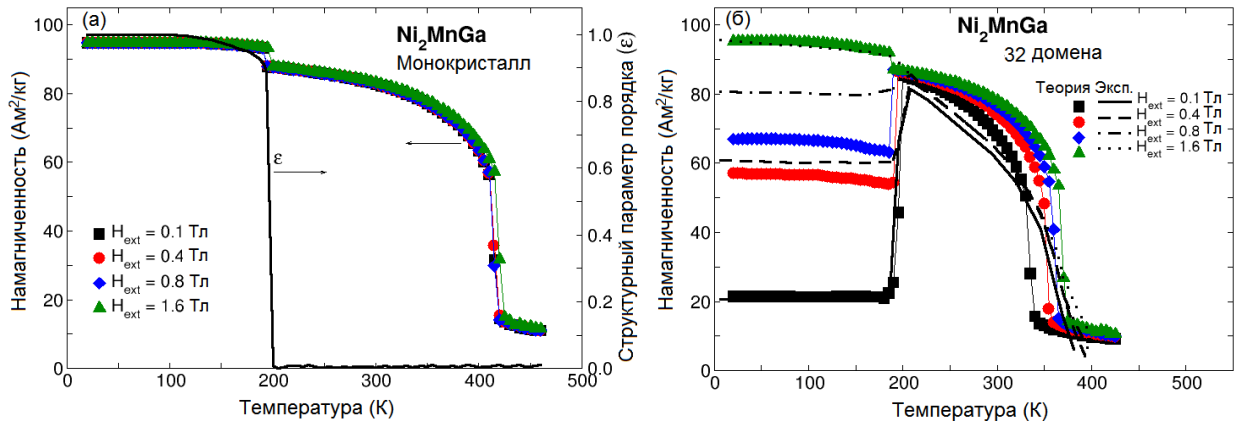


Рис. 8 — Температурные зависимости намагниченности для (а) моно и (б) поликристалла Ni_2MnGa в малых полях. Экспериментальные значения из работы [3]

Ni_2MnGa при воздействии малых магнитных полей до 1 Тл. Представленные результаты находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными.

В шестой главе приведены исследования магнитных, электронных и магнитокалорических свойств сплавов $\text{Ni-Co-Mn-(Ga, In, Sn)}$ с помощью первопринципных расчетов и метода Монте-Карло. В первой части главы представлены *ab initio* вычисления энергий основного состояния в аустенитной и мартенситной фазах в зависимости от магнитного упорядочения. Расчеты энергий, связанные с релаксацией кубической решетки ($E(a)$) и в зависимости от степени ее тетрагонального искажения ($E(c/a)$), были выполнены на суперячейках, состоящих из 16 атомов, используя пакет Quantum Espresso [20]. Исходные композиции $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31,25}\text{Ga}_{18,75}$, $\text{Ni}_{43,75}\text{Co}_{6,25}\text{Mn}_{37,5}(\text{In, Sn})_{12,5}$ и $\text{Ni}_{43,75}\text{Co}_{6,25}\text{Mn}_{31,25}\text{Ga}_{18,75}$ имеют следующий вид в представлении суперячейки: $\text{Ni}_8\text{Mn}_5\text{Ga}_3$, $\text{Ni}_7\text{Co}_1\text{Mn}_6(\text{In, Sn})_2$ и $\text{Ni}_7\text{Co}_1\text{Mn}_5\text{Ga}_3$. В качестве магнитных конфигураций были рассмотрены ФМ состояние (магнитные моменты всех атомов положительны) и ФиМ состояние (магнитные моменты атомов Mn_2 отрицательны). Расчеты параметров обменного взаимодействия и электронных плотностей состояний были выполнены с помощью пакета SPR-KKR, используя приближение когерентного потенциала для формирования нестехиометрических композиций.

На рис. 9, для примера, представлены результаты расчетов энергии сплава $\text{Ni}_7\text{Co}_1\text{Mn}_6\text{Sn}_2$ как функций $\Delta E(a)$ и $\Delta E(c/a)$ с учетом ФМ и ФиМ упорядочений. Из рис. 9 следует, что ФМ упорядочение в кубической фазе имеет более низкую энергию по сравнению с ФиМ упорядочением, тогда как устойчивая мартенситная фаза ($c/a = 1,26$) реализуется с ФиМ упорядочением.

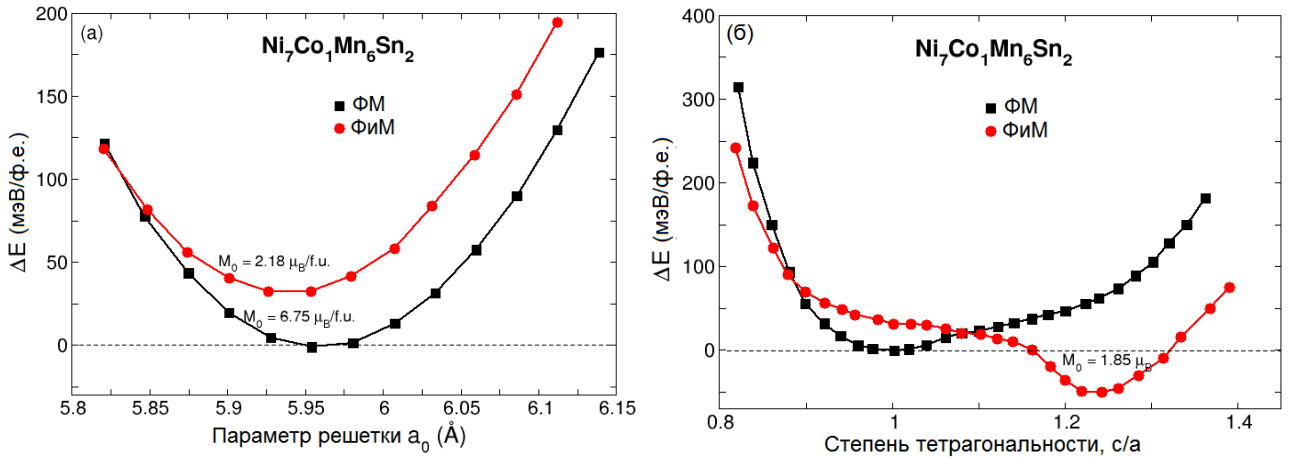


Рис. 9 — Изменение полной энергии как функций (а) параметра решетки и (б) степени тетрагональности (c/a) для сплава $\text{Ni}_7\text{Co}_1\text{Mn}_6\text{Sn}_2$ с учетом ФМ и ФиМ упорядочений. Здесь, $\Delta E = E - E_{FM}$, где E_{FM} - энергия системы с ФМ упорядочением

Используя информацию о стабильных магнитных конфигурациях в аустените и мартенсите исследуемых сплавов, на втором этапе проведены расчеты параметров обменного взаимодействия и электронных плотностей состояний. В целом, обнаружено схожее поведение обменных параметров для исследуемых сплавов Ni-Co-Mn-(Ga, In, Sn). В случае аустенита обнаружены сильные ФМ взаимодействия $\text{Mn}_{1(2)}\text{-Co}$ и $\text{Mn}_{1(2)}\text{-Ni}$, тогда как при переходе из аустенита в мартенсит следует уменьшение данных взаимодействий. Наибольшее АФМ взаимодействие $\text{Mn}_1\text{-Mn}_2$ имеет место в мартенсите.

На третьем этапе исследований промоделированы температурные зависимости намагниченности, магнитной части и полной теплоемкости, а также энтропии и МКЭ в исследуемых сплавах в различных магнитных полях. Температурные зависимости МКЭ (ΔT_{ad}) в сплавах Ni-Co-Mn-(Ga, In, Sn) изображены на рис. 10. Моделирование выполнено с помощью метода Монте-Карло, используя модифицированную модель с учетом равновесных магнитных конфигураций и обменных параметров, полученных из первопринципных расчетов. Как показали вычисления, добавка кобальта привела к усилению ФМ упорядочения в аустените и его ослаблению в мартенсите. В результате, обнаружено уменьшение температуры Кюри мартенсита и образование ПМ мартенсита вблизи температуры T_m . Показано, что приложение поля приводит к резкому изменению намагниченности в точке T_m и к усилению обратного МКЭ по сравнению с прямым МКЭ в точке T_C . Отметим, что на сегодняшний момент в научной литературе отсутствует информация об измерениях ΔT_{ad} в сплаве

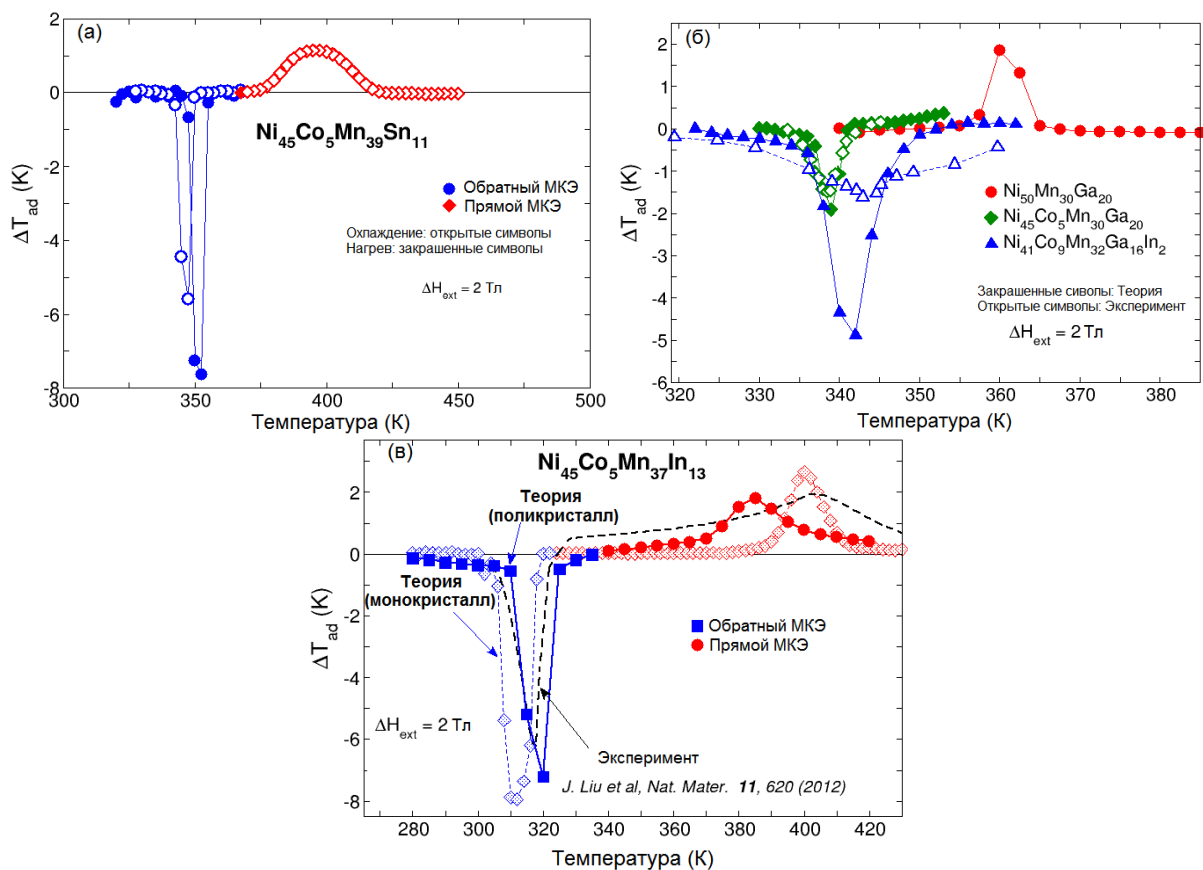


Рис. 10 — Теоретические и экспериментальные зависимости МКЭ для (а) $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$, (б) Ni-(Co)-Mn-Ga и (в) $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$ при изменении магнитного поля от 0 до 2 Тл. Экспериментальные значения из работ [14; 15]

$\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$. В данной главе предсказана величина МКЭ ($\Delta T_{ad} \approx -7,7$ К) в $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ при изменении магнитного поля от 0 до 2 Тл.

Седьмая глава посвящена решению вопроса оптимизации МКЭ в сплаве $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$, демонстрирующем большой обратный МКЭ. Одно из предположений по усилению МКЭ связано с 5 % добавкой Cr в данный сплав. В связи с этим, первая часть главы содержит первопринципные расчеты энергий основного состояния, оптимальных магнитных конфигураций, параметров обменного взаимодействия и плотностей электронных состояний в аустенитной и мартенситной фазах исследуемого сплава. Химический беспорядок трактовался в рамках приближения когерентного потенциала и подхода суперячейки, состоящей из 16 атомов ($\text{Ni}_7\text{Co}_1\text{Mn}_5\text{Cr}_1\text{In}_2$). Следует отметить, что вычисления энергий основного состояния представлены в зависимости от различного атомного окружения вокруг атомов Mn_2 в суперячейке. Рассмотрено два типа суперячеек. Для обоих типов суперячеек атом Cr, расположенный в центре ячейки, имеет три ближайших Mn_1 соседа. Что касается атомов Mn_2 , то в слу-

чае суперячейки № 1 атом Cr имеет одного ближайшего Mn₂ соседа, тогда как в случае суперячейки № 2 - два ближайших атома Mn₂. В целом, различие между суперячейками заключается в различном окружении атомов Mn₂ по отношению к Cr.

Все первопринципные расчеты были выполнены для четырех магнитных конфигураций: ФМ состояние и Фим состояния: Фим-1 (магнитный момент Cr - антипараллелен по отношению к спидам остальных атомов), Фим-2 (магнитный момент Mn₂ - антипараллелен спидам остальных атомов) и Фим-3 (магнитные моменты Mn₂ и Cr - антипараллельны по отношению к спидам остальных атомов). Расчеты энергий основного состояния аустенита и мартенсита были выполнены с помощью пакета Quantum Espresso, тогда как последующие расчеты обменных параметров и электронных плотностей состояний - с помощью пакета SPR-KKR.

Из расчетов энергии основного состояния аустенита следует, что распределение атомов в суперячейке № 1 с учетом их ФМ упорядочения является энергетически выгодным по сравнению с суперячейкой № 2. Исследования тетрагональных искажений кубической суперячейки № 1 показали, что добавление Cr приводит к возникновению устойчивой мартенситной фазы ($c/a = 1,25$) с Фим-3 упорядочением. В результате, в сплаве Ni₄₅Co₅Mn₃₂Cr₅In₁₃ возможна реализация мартенситного перехода из аустенитной фазы, обладающей большим суммарным магнитным моментом ($\approx 6,4 \mu_B/\text{ф.е.}$), в мартенситную фазу, характеризующуюся очень малым магнитным моментом ($\approx 1 \mu_B/\text{ф.е.}$). Информация о равновесных структурных и магнитных конфигураций легла в основу *ab initio* вычислений параметров магнитного обменного взаимодействия, магнитных моментов и электронной плотности состояний исследуемого сплава. Расчеты обменных констант показали, что добавление Cr приводит к усилению АФМ взаимодействий между Mn₁-Mn₂ и возникновению наибольшего АФМ взаимодействия между Mn₁₍₂₎-Cr в мартенсите.

Моделирование с помощью метода Монте-Карло, используя модифицированную модель, подтвердило предположение из *ab initio* расчетов о большом скачке намагниченности в области структурного перехода, приводящего к большому значению обратного МКЭ в сплаве Ni₄₅Co₅Mn₃₂Cr₅In₁₃. Результаты моделирования температурных зависимостей намагниченности и МКЭ (ΔT_{ad}) в сплаве Ni₄₅Co₅Mn₃₂Cr₅In₁₃ представлены на рис. 11. Для сравнения,

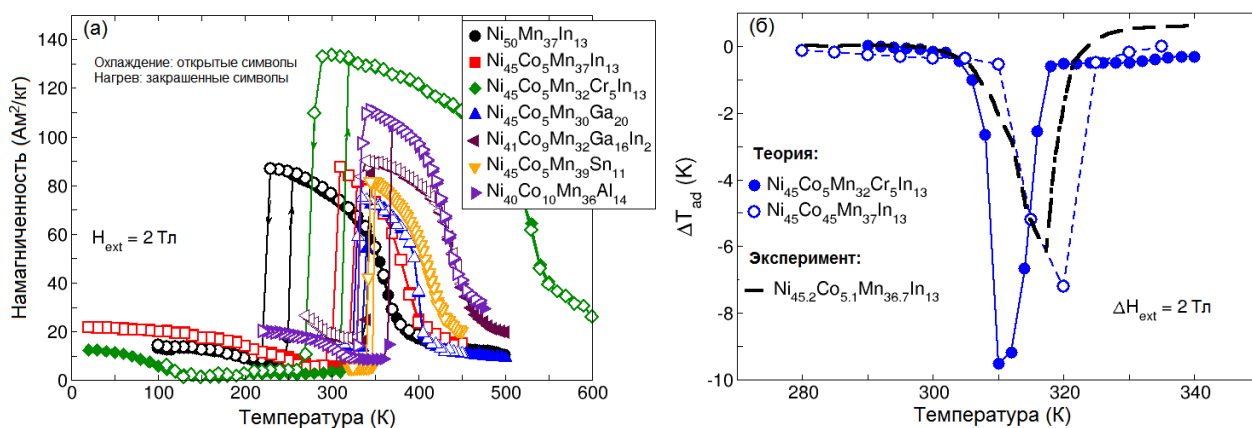


Рис. 11 — (а) Теоретические температурные зависимости намагниченности для ряда сплавов Ni-(Co)-Mn-(Cr)-(In, Sn, Al, Ga), полученные при нагреве и охлаждении в магнитном поле 2 Тл. (б) Теоретические зависимости МКЭ для $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$ и $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{32}\text{Cr}_5\text{In}_{13}$ и экспериментальная зависимость МКЭ для $\text{Ni}_{45,2}\text{Co}_{5,1}\text{Mn}_{36,7}\text{In}_{13}$ [14] при изменении магнитного поля от 0 до 2 Тл

на рис. 11(а) также показаны теоретические кривые намагниченности для ряда сплавов Ni-(Co)-Mn-(Cr)-(In, Sn, Al, Ga). Можно видеть, что большие индивидуальные магнитные моменты переходных элементов в сплавах Гейслера, упорядочиваясь параллельно с магнитными моментами исходных сплавов, приводят к возникновению «спин-флип» перехода из ФМ аустенита в мартенсит с ФМ-2 или ФМ-3 упорядочением. Следует отметить, что для указанных сплавов, кроме композиции $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{32}\text{Cr}_5\text{In}_{13}$, мартенситная фаза рассматривалась с учетом ФМ-2 упорядочения. В целом, показано, что добавка Cr в сплав Ni-Co-Mn-In позволила получить наибольшее изменение в намагниченности в области магнитоструктурного перехода, и как следствие, наибольшую величину обратного МКЭ ($\Delta T_{ad} \approx -10$ K) при изменении магнитного поля от 0 до 2 Тл.

В **заклучении** приведены основные результаты работы, которые заключаются в следующем:

1. Показано, что частичное введение в сплавы $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$ беспорядка типа «antisite» дефект (до 25 %) в подрешетках Mn и Sn приводит к стабилизации температуры Кюри аустенита во всем композиционном интервале ($0 \leq x \leq 0,4$). Последующее увеличение степени беспорядка в системе приводит к АФМ (ФМ) упорядочению аустенита. Впервые построена теоретическая фазовая диаграмма для сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 0,4$) в зависимости от степени химического и структурного беспорядка. Определены композиции, обладающие ФМ и АФМ (ФМ) упорядочением в аустените.

2. Исследовано влияние величины обменного взаимодействия, конкуренции между ФМ и АФМ взаимодействиями, а также немагнитных примесей на поведение намагниченности и МКЭ в сплаве $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ с помощью микроскопической модели и метода Монте-Карло. Впервые показано, что изменение обменных взаимодействий, полученных из первопринципных расчетов, выключение каждого из взаимодействий, а также учет немагнитных примесей оказывает значительное влияние на поведение температурных зависимостей намагниченности в области мартенситного перехода и на величину обратного МКЭ. На примере гипотетического сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32,75}\text{Cu}_{1,25}\text{In}_{16}$ показано, что 5-ти % добавка меди в позиции атомов Mn приводит к изменению величины взаимодействий и увеличению прямого и обратного МКЭ.
3. С помощью первопринципных расчетов и метода Монте-Карло исследованы магнитные и магнитокалорические свойства сплавов Ni-Mn-Ga, легированных атомами Fe и Cu. Используя теорию молекулярного поля и композиционные зависимости параметров обменных взаимодействий в аустените и мартенсите, впервые построена магнитная T - x фазовая диаграмма сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Ga}$. Результаты моделирования МКЭ в сплавах $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Ga}$ и $\text{Ni}_{2,18}\text{Mn}_{0,81}\text{Fe}_{0,01}\text{Ga}$ со связанным магнитоструктурным переходом хорошо согласуются с экспериментальными данными.
4. Предложена модифицированная микроскопическая модель Поттса-БЭГ для исследования свойств поликристаллических сплавов Гейслера. Модификация заключается в учете дальнедействующего обменного взаимодействия, энергии магнитной анизотропии и в введении доменов (кластеров). Предложен стохастический механизм учета внутри- и межкластерных взаимодействий между атомами, зависящий от конкуренции между энергиями анизотропии и магнитного поля. Впервые получены температурные зависимости намагниченности, близкие к экспериментальным, в сплаве Ni_2MnGa в малых магнитных полях с помощью метода Монте-Карло.
5. С помощью первопринципных расчетов и метода Монте-Карло исследованы равновесные структуры, магнитные и электронные свойства и МКЭ в сплавах Ni-Co-Mn-(Ga, Sn, In). Показано, что аустенит (мартенсит) имеет выгодное ФМ (ФиМ) упорядочение, соответственно, за исключением сплавов $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$ и $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$, в которых обе фазы обладают ФиМ упорядочением. В рамках микроскопической модели и кластерного приближения

показано, что добавка Co приводит к усилению ФМ взаимодействий в аустените по сравнению с мартенситом, увеличению (уменьшению) температуры Кюри аустенита (мартенсита), соответственно. Полученные значения намагниченности, теплоемкости и МКЭ в области мартенситного перехода близки к экспериментальным данным. Для сплава $Ni_{45}Co_5Mn_{39}Sn_{11}$ теоретически предсказано значение МКЭ ($\Delta T_{ad} \approx -6$ К) при $\Delta H_{ext} = 2$ Тл.

6. С помощью первопринципных расчетов и метода Монте-Карло исследованы магнитные, структурные, электронные свойства и МКЭ в гипотетическом сплаве Ni-Co-Mn-Cr-In. На примере двух 16-ти атомных суперячеек показано, что различное атомное окружение приводит к различным основным состояниям с различным упорядочением. Получено, что аустенит с высокой намагниченностью ($\approx 6,4 \mu_B$) обладает ФМ упорядочением, тогда как мартенсит с малой намагниченностью ($\approx 1 \mu_B$) - ФМ-3 упорядочением, в котором атомы Cr и Mn_2 имеют отрицательные магнитные моменты. Наибольшее АФМ взаимодействие обнаружено между Mn и Cr в мартенсите с ФМ-3 упорядочением. Показано, что наличие низкой (высокой) намагниченности в мартенсите (аустените) приводит к наибольшему скачку намагниченности в точке структурного перехода и, как следствие, к наибольшему МКЭ ($\Delta T_{ad} \approx -10$ К) при $\Delta H_{ext} = 2$ Тл, соответственно.
7. Синтез сплавов Гейслера с высоким полным магнитным моментом в аустените и низким полным магнитным моментом в мартенсите является ключом к решению проблемы оптимизации МКЭ с учетом существования возможности подавления гистерезиса.

Публикации автора по теме диссертации

- A1. Buchelnikov, V.D. Magnetocaloric effect in Ni-Mn-X ($X = Ga, In, Sn, Sb$) Heusler alloys / V.D. Buchelnikov, V.V. Sokolovskiy // Phys. Met. Metallogr. 2011. V. 112. P. 633-665.
- A2. Sokolovskiy, V. *Ab initio* and Monte Carlo investigations of the magnetic exchange and Curie temperature of $Ni_2Mn_{1+x}Sn_{1-x}$ alloys / V. Sokolovskiy, V. Buchelnikov, M. Zagrebin, P. Entel // Вестник Челябинского гос. университета: Серия "Физика". 2011. № 38. С. 18-21.

- A3. Zagrebin, M. Investigation of magnetic properties of Ni-Mn-Ga Heusler alloys with the help of *ab initio* calculations / M.A. Zagrebin, V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov // Вестник Челябинского гос. университета: Серия "Физика". 2011. № 38. С. 22-30.
- A4. Sokolovskiy, V.V. *Ab initio* and Monte Carlo investigation of disorder in $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$ Heusler alloys / V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov, M.A. Zagrebin, P. Entel // Вестник Челябинского гос. университета: Серия "Физика". 2012. № 14. С. 78-87.
- A5. Sokolovskiy, V.V. First-principles investigations of chemical and structural disorder in magnetic $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$ Heusler alloys / V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov, M.A. Zagrebin, P. Entel, S. Sahoo, and M. Ogura // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. P. 134418-11.
- A6. Entel, P. First-Principles Investigations of Caloric Effects in Ferroic Materials / P. Entel, S. Sahoo, M. Siewert, M.E. Gruner, H.C. Herper, D. Comtesse, M. Acet, V. Buchelnikov and V. Sokolovskiy // AIP Conf. Proc. 2012. V. 1461. P. 11-23.
- A7. Sokolovskiy, V.V. Optimization of the magnetocaloric effect in Ni-Mn-In alloys: a theoretical study / V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov, P. Entel // ЖЭТФ. 2012. Т. 142. С. 748-752.
- A8. Entel, P. Optimization of smart Heusler alloys from first principles / P. Entel, M. Siewert, M.E. Gruner, A. Chakrabarti, S.R. Barman, V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov // J. of Alloys and Compounds. 2013. V. 577. P. S107-S112.
- A9. Entel, P. Complex magnetic ordering as a driving mechanism of multifunctional properties of Heusler alloys from first principles / P. Entel, M. Siewert, M.E. Gruner, H.C. Herper, D. Comtesse, R. Arroyave, N. Singh, A. Talapatra, V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov, F. Albertini, L. Righi, and V. Chernenko // Eur. Phys. J. B. 2013. V. 86. P. 65-11.
- A10. Sokolovskiy, V. Theoretical treatment and direct measurements of magnetocaloric effect in $\text{Ni}_{2,19-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{0,81}\text{Ga}$ Heusler alloys / V. Sokolovskiy, R. Fayzullin, V. Buchelnikov, M. Drobosyuk, S. Taskaev, V. Khovaylo // J. Magn. Magn. Mater. 2013. V. 343. P. 6-12.
- A11. Sokolovskiy, V. Quaternary Ni-Mn-In-Y Heusler alloys: A way to achieve materials with better magnetocaloric effect / V.V. Sokolovskiy, V.D.

- Buchelnikov, S.V. Taskaev, V.V. Khovaylo, M. Ogura and P. Entel // J. Phys. D: Appl. Phys. 2013. V. 46. P. 305003-9.
- A12. Buchelnikov, V.D. The supercell scaling investigation of magnetic properties in Ni-Mn-X (X = Ga, In, Sn, Sb) Heusler alloys by means of first-principles methods / V.D. Buchelnikov, V.V. Sokolovskiy, M.A. Zagrebin, S.V. Taskaev, V.V. Khovaylo and P. Entel // MRS Proceedings. 2013. V. 1581. P. 32-6.
- A13. Entel, P. Interaction of phase transformation and magneto- and elastocaloric properties of Heusler alloys / P. Entel, V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov, D. Comtesse and M. Acet // MRS Proceedings. 2013. V. 1581. P. 1-6.
- A14. Sokolovskiy, V. Magnetocaloric and magnetic properties of $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Ga}$ Heusler alloys: An insight from the direct measurements and *ab initio* and Monte Carlo calculations / V. Sokolovskiy, V. Buchelnikov, K. Skokov, O. Gutfleisch, D. Karpenkov, Y. Koshkid'Ko, H. Miki, I. Dubenko, N. Ali, S. Stadler, V. Khovaylo // J. Appl. Phys. 2013. V. 114. P. 183913-9.
- A15. Sokolovskiy, V.V. Tuning magnetic exchange interactions to enhance magnetocaloric effect in $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ Heusler alloy: Monte Carlo and *ab initio* studies / V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov, V.V. Khovaylo, S.V. Taskaev and P. Entel // J. Int. Refrig. 2014. V. 37. P. 273-280.
- A16. Comtesse, D. First-principles calculation of the instability leading to giant inverse magnetocaloric effects / D. Comtesse, M.E. Gruner, M. Ogura, V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov, A. Grunebohm, R. Arroyave, N. Singh, T. Gottschall, O. Gutfleisch, V.A. Chernenko, F. Albertini, S. Fähler, and P. Entel // Phys. Rev. B. 2014. V.89. P. 184403-6.
- A17. Entel, P. Interacting magnetic cluster-spin glasses and strain glasses in Ni–Mn based Heusler structured intermetallics / P. Entel, M.E. Gruner, D. Comtesse, V.V. Sokolovskiy and V.D. Buchelnikov // Phys. Status Solidi B. 2014. V. 251. P. 2135-2148.
- A18. Sokolovskiy, V. Theoretical prediction of the spin glass behavior in the low- temperature phase of $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.36}\text{In}_{0.64}$ Heusler alloy / V. Sokolovskiy, V. Buchelnikov, and P. Entel // Phys. Status Solidi C. 2014. V. 11. P. 1110-1115.
- A19. Sokolovskiy, V.V. Monte Carlo and first principles approaches for single crystal and polycrystalline Ni_2MnGa Heusler alloys / V.V. Sokolovskiy, O. Pavlukhina,

- V.D. Buchelnikov, and P. Entel // J. Phys. D.: Appl. Phys. 2014. V. 47. P. 425002-13.
- A20. Sokolovskiy, V.V. *Ab initio* and Monte Carlo approaches for the magnetocaloric effect in Co- and In-doped Ni-Mn-Ga Heusler alloys / V.V. Sokolovskiy, A. Grünebohm, V.D. Buchelnikov, and P. Entel // Entropy. 2014. V. 16. P. 4992-5019.
- A21. Buchelnikov, V.D. Magnetic states of the Ni_{1,75}Co_{0,25}Mn_{1,25}Cr_{0,25}In_{0,5} Heusler alloy / V.D. Buchelnikov, V.V. Sokolovskiy, M.E. Gruner and P. Entel // IEEE Trans. Magnetics. 2015. V. 51. P. 2502104-4.
- A22. Sokolovskiy, V.V. First-principles calculations of magnetic properties of Cr-doped Ni₄₅Co₅Mn₃₇In₁₃ Heusler alloy / V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov, M.E. Gruner and P. Entel // IEEE Trans. Magnetics. 2015. V. 51. P. 2502504-4.
- A23. Buchelnikov, V.D. First-principles study of the structural and magnetic properties of the Ni₄₅Co₅Mn₃₉Sn₁₁ Heusler alloy / V.D. Buchelnikov, V.V. Sokolovskiy, M.A. Zagrebin, M.A. Klyuchnikova, P. Entel // J. Magn. Magn. Mater. 2015. V. 383. P. 180-185.
- A24. Entel, P. The metamagnetic behavior and giant inverse magnetocaloric effect in Ni-Co-Mn-(Ga, In, Sn) Heusler alloys / P. Entel, V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov, M. Ogura, M.E. Gruner, A. Grünebohm, D. Comtesse, H. Akai // J. Magn. Magn. Mater. 2015. V. 385. P. 193-197.
- A25. Buchelnikov, V.D. First principles investigation of structural and magnetic properties of Ni-Co-Mn-In Heusler alloys / V.D. Buchelnikov, V.V. Sokolovskiy, M.A. Zagrebin, M.A. Tufatullina and P. Entel // J. Phys. D: Appl. Phys. 2015. V. 48. P. 164005-8.
- A26. Pavlukhina, O.O. Monte Carlo Study of the polycrystalline Ni₂MnGa Heusler alloy / O.O. Pavlukhina, V.V. Sokolovskiy and V.D. Buchelnikov // Solid State Phenomena. 2015. V. 233-234. P. 251-254.
- A27. Sokolovskiy, V.V. Achieving large magnetocaloric effects in Co- and Cr-substituted Heusler alloys: Predictions from first-principles and Monte Carlo studies / V.V. Sokolovskiy, P. Entel, V.D. Buchelnikov, and M.E. Gruner // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. P. 220409(R)-5.
- A28. Entel, P. Large magnetocaloric effects in magnetic intermetallics: First-principles and Monte Carlo studies / P. Entel, M.E. Gruner, M. Ogura, V.V.

Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov, A. Grünebohm, R. Arróyave, K. Uebayashi, N. Singh, A. Talapatra, T. Duong, M. Acet and A. Cakır // MATEC Web of Conferences. 2015. V. 33. P. 02001-6.

A29. Pavlukhina, O. First principles study of the structural properties of $\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{1,5-x}\text{Cr}_x\text{In}_{0,5}$ Heusler alloy / O. Pavlukhina, V. Buchelnikov, V. Sokolovskiy // MATEC Web of Conferences. 2015. V. 33. P. 02002-3.

A30. Buchelnikov, V. Magnetic states of C-doped $\text{Ni}_{43,75}\text{Co}_{6,25}\text{Mn}_{37,5}\text{In}_{12,5}$ Heusler alloys / V. Buchelnikov, V. Sokolovskiy and P. Entel // MATEC Web of Conferences. 2015. V. 33. P. 05001-5.

A31. Sokolovskiy, V. First-principles and Monte Carlo studies of C-doped $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$ Heusler alloys / V. Sokolovskiy, V. Buchelnikov and P. Entel // MATEC Web of Conferences. 2015. V. 33. P. 05004-6.

A32. Sokolovskiy, V.V. Predictions of a Large Magnetocaloric Effect in Co- and Cr-Substituted Heusler Alloys Using First-Principles and Monte Carlo Approaches / V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov, M.A. Zagrebin, A. Grünebohm and P. Entel // Physics Procedia. 2015. V. 75C. P. 1381-1388.

A33. Pavlukhina, O.O. First principles study of the structural and magnetic properties of Cr-doped $\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{1,5}\text{In}_{0,5}$ Heusler alloys / E.E. Smolyakova, M.A. Zagrebin, V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov // Mater. Sci. Forum. 2016. V. 845. P. 138-141.

Главы в коллективных монографиях:

A34. Entel, P. Phase diagrams of conventional and inverse functional magnetic Heusler alloys: new theoretical and experimental investigations, in “Disorder and strain - induced complexity in functional materials”, P. Entel, M.E. Gruner, A. Hucht, A. Dannenberg, M. Siewert, H.C. Herper, T. Kakeshita, T. Fukuda, V.V. Sokolovskiy, and V.D. Buchelnikov / edited by T. Kakeshita, T. Fukuda, A. Saxena, A. Planes.-Berlin, Germany: Springer, 2012. pp. 19-47.-(Springer Series in Material Science V. 148).

A35. Sokolovskiy, V.V. Novel achievements in the research field of multifunctional shape memory Ni-Mn-In and Ni-Mn-In-Z Heusler alloys, in “Shape Memory Alloys: Properties, Technologies, Opportunities”, V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov and M.A. Zagrebin / edited by N. Resnina, V. Rubanik.-Pfaffikon,

Switzerland: Trans Tech Publications Ltd, 2015. pp. 38-76.-(Materials Science Foundations V. 81-82).

- A36. Дробосюк, М.О. Магнитокалорические материалы - на пути к холоду через фазовый переход / М.О. Дробосюк, В.Д. Бучельников, В.В. Соколовский // Перспективные материалы и технологии: монография. В. 2. Т. 1. Витебск, УО «ВГТУ». С. 253-267.
- A37. Entel, P. Calculation of Electronic Structure and Field Induced Magnetic Collapse in Ferroic Materials, in “Proceedings of the TMS Middle East: Mediterranean Materials Congress on Energy and Infrastructure Systems (MEMA 2015)”, P. Entel, R. Arróyave, N. Singh, V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov / edited by I. Karaman, R. Arróyave and E. Masad.-New Jersey, USA: John Wiley & Sons Inc. 2015. pp. 405-408.

Публикации в трудах конференций:

- A38. Sokolovskiy, V.V. *Ab initio* and Monte Carlo simulations of the magnetic and magnetocaloric properties of $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Ga}$ Heusler alloys / V.V. Sokolovskiy and V.D. Buchelnikov // Межвузовский сборник научных трудов «Структурные и динамические эффекты в упорядоченных средах». Уфа, РИЦ БашГУ. 2011. С. 21-31.
- A39. Sokolovskiy, V.V. Monte Carlo simulations of the magnetocaloric effect in $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Ga}$ Heusler alloys / V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov, S.I. Saunina // XX Петербургские чтения по проблемам прочности, посвященные памяти профессора В.А. Лихачева. Сборник материалов. Санкт-Петербург. 10-12 апреля. 2012. С. 205-209.
- A40. Sokolovskiy, V. Theoretical prediction of quaternary Ni-Mn-In-Y Heusler alloys with large magnetocaloric effect: Monte Carlo and *ab initio* studies / V. Sokolovskiy, V. Buchelnikov, M. Zagrebin, S. Taskaev, S. Sahoo, H. Herper, M. Ogura, P. Entel // Proceedings of Fifth IIR – IIR International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature THERMAG-V. Grenoble, France. September 17-20. 2012. P. 271-278.

Цитированная литература

1. Shape Memory Materials / edited by K. Otsuka, C.M. Wayman.- Cambridge, England: Cambridge University Press, 1998. – 298 p.
2. Sozinov, A. Giant magnetic-field-induced strain in NiMnGa seven-layered martensitic phase / A. Sozinov, A.A. Likhachev, N. Lanska and K. Ullakko // Appl. Phys. Lett. 2002. V.80. P. 1746-1748.
3. Webster, P.J. Magnetic order and phase transition in Ni₂MnGa / P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, S.L. Town et al. // Philosophical Mag. B. 1984. V. 49. P.295-310.
4. Vasil'ev, A.N. Shape-memory ferromagnets / A.N. Vasil'ev, V.D. Buchel'nikov, T. Takagi et al. // Phys.-Uspekhi. 2003. V. 46. P. 559-588.
5. Khovaylo, V.V. Phase transitions in Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga with a high Ni excess / V.V. Khovaylo, V.D. Buchelnikov, R. Kainuma et al. // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 224408-10.
6. Moya, X. Cooling and heating by adiabatic magnetization in the Ni₅₀Mn₃₄In₁₆ magnetic shape-memory alloy / X. Moya, L. Manosa, A. Planes et al. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 184412-5.
7. Kanomata, T. Magnetic and Crystallographic Properties of Shape Memory Alloys Ni₂Mn_{1+x}Sn_{1-x} / T. Kanomata, K. Fukushima, H. Nishihara et al. // Mater. Sci. Forum. 2008. V. 583. P. 583, 119-129.
8. Planes, A. Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys / A. Planes, L. Mañosa and M. Acet // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. P. 233201-29.
9. Jin, X. Empirical mapping of Ni-Mn-Ga properties with composition and valence electron concentration / X. Jin, M. Marioni, D. Bono et al. // J. Appl. Phys. V. 2002. V. 91. P. 8222-8224.
10. Zayak, A.T. e/a dependence of the lattice instability of cubic Heusler alloys from first principles / A.T. Zayak, W.A. Adeagbo, P. Entel and K.M. Rabe // Appl. Phys. Lett. V. 2006. V. 88. P. 111903-3.
11. Aksoy, S. Magnetic correlations in martensitic Ni-Mn-based Heusler shape-memory alloys: Neutron polarization analysis / S. Aksoy, M. Acet, P.P. Deen et al. // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 212401-4.

12. Kataoka, M. Martensitic transition, ferromagnetic transition, and their interplay in the shape memory alloys $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Ga}$ / M. Kataoka, K. Endo, N. Kudo et al. // *Phys. Rev. B*. 2010. V. 82. P. 214423-14.
13. Li, C-M. Site preference and elastic properties of Fe-, Co-, and Cu-doped Ni_2MnGa shape memory alloys from first principles / C-M. Li, H.-B. Luo, Q.-M. Hu et al. // *Phys. Rev. B*. 2011. V. 84. P. 024206-10.
14. Liu, J. Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions / J. Liu, T. Gottschall, K.P. Skokov et al. // *Nature Mater.* 2012. V. 11. P. 620-626.
15. Fabbri, S. Co and In doped Ni-Mn-Ga magnetic shape memory alloys: A thorough structural, magnetic and magnetocaloric study / S. Fabbri, G. Porcari, F. Cugini et al. // *Entropy*. 2014. V. 16. P. 2204–2222.
16. Kaya, M. The effect of the substitution of Cu for Mn on magnetic and magnetocaloric properties of $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ / M. Kaya, S. Yildirim, E. Yuzuak et al. // *J. Magn. Mater.* 2014. V. 368. P. 191-197.
17. Gottschall, T. Large reversible magnetocaloric effect in Ni-Mn-In-Co / T. Gottschall, K.P. Skokov, B. Frincu and O. Gutfleisch // *Appl. Phys. Lett.* 2015. V. 106. P. 021901-4.
18. Gschneidner, K.A., Jr. Recent Developments in Magnetocaloric Materials / K.A. Gschneidner Jr, V.K. Pecharsky and A.O. Tsokol // *Rep. Prog. Phys.* 2005. V. 68. P. 1479-1539.
19. SPR-KKR package Version 5.4 on <http://ebert.cup.uni-muenchen.de>.
20. Quantum ESPRESSO package Version 5.1 2014, /<http://www.pwscf.org/S>.
21. Borgahain, P. Effect of compositional and antisite disorder on the electronic and magnetic properties of Ni-Mn-In Heusler alloy / P. Borgahain and M.B. Sahariah // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2015. V. 27. P. 175502-10.
22. Buchelnikov, V.D. First-principles and Monte Carlo study of magnetostructural transition and magnetocaloric properties of $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ / V.D. Buchelnikov, V.V. Sokolovskiy, H.C. Herper et al. // *Phys. Rev. B*. 2010. V. 81. P. 094411-19.

Соколовский Владимир Владимирович

МОДЕЛИРОВАНИЕ МАГНИТНЫХ И МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА ВБЛИЗИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

подписано в печать _____. Формат $60 \times 84 \frac{1}{16}$.

Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1,1. Уч-изд. л. 1,0. Тираж 120 экз. Заказ № _____.

ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный университет»

454001 Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129

Издательство Челябинского государственного университета

454021 Челябинск, ул. Молодогвардейцев, 57б

