

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ЧЕЛЯБИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

*На правах рукописи*

Ерагер Ксения Романовна

ФАЗОВАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ, СТРУКТУРНЫЕ И МАГНИТНЫЕ  
СВОЙСТВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА НА  
ОСНОВЕ Ni И Mn

Специальность 1.3.8.

Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физ.-мат. наук, доцент  
Соколовский Владимир Владимирович

Челябинск – 2023

## Оглавление

	Стр.
<b>Введение</b>	4
<b>Глава 1. Первопринципные методы</b>	35
1.1 Теория функционала плотности (ТФП)	36
1.1.1 Общие сведения о теории функционала плотности	36
1.1.2 Теоремы Хоэнберга и Кона	39
1.1.3 Уравнения Кона-Шема	40
1.2 Обменно-корреляционный функционал	42
1.2.1 Приближение локальной плотности	43
1.2.2 Приближение обобщенного градиента	44
1.2.3 Приближение мета-обобщенного градиента	47
1.3 Метод псевдопотенциалов	50
1.4 Метод проекционных присоединенных волн (PAW)	52
1.5 Методы генерации специальных квазислучайных структур	57
<b>Глава 2. Фазовая стабильность, структурные и магнитные свойства трех- и четырехкомпонентных сплавов Гейслера</b>	61
2.1 Сплавы Гейслера $Ni_{2-x}Co_xMn_{1+y}Z_{1-y}$ . Постановка задачи	62
2.2 Детали расчетов	63
2.3 Фазовая стабильность, структурные и магнитные свойства сплавов Ni-Co-Mn-Z	67
2.4 Анализ тенденции к сегрегации сплавов Ni-Co-Mn-Z	73
2.5 Выводы по главе	86
<b>Глава 3. Фазовая стабильность, структурные и магнитные свойства модулированных мартенситных структур сплавов Гейслера</b>	88

3.1 Модулированные мартенситные структуры сплавов Гейслера. Постановка задачи	89
3.2 Детали расчетов	90
3.3 Влияние выбора обменно-корреляционного функционала на структурные свойства модулированных мартенситных фаз сплава $Mn_2NiGa$	93
3.4 Влияние выбора обменно-корреляционного функционала на устойчивость к сегрегации модулированных мартенситных фаз сплава $Mn_2NiGa$	99
3.5 Фазовая стабильность, структурные и магнитные свойства модулированной 10М мартенситной фазы сплавов $Ni_{1,75}Co_{0,25}Mn_{1,75}In(Sn)_{0,25}$	102
3.6 Выводы по главе	108
<b>Глава 4. Фазовая стабильность, структурные и магнитные свойства нанодвойниковых мартенситных структур сплавов Гейслера</b>	<b>110</b>
4.1 Двойниковые структуры сплавов Гейслера. Постановка задачи	111
4.2 Детали расчетов	115
4.3 Фазовая стабильность, структурные и магнитные свойства нанодвойниковых структур сплавов $Ni_2Mn_{1,5}In_{0,5}$ и $Ni_2Mn_{1,75}In_{0,25}$	119
4.4 Анализ тенденции к сегрегации нанодвойниковых структур сплавов $Ni_2Mn_{1,5}In_{0,5}$ и $Ni_2Mn_{1,75}In_{0,25}$	130
4.5 Выводы по главе	133
<b>Заключение</b>	<b>135</b>
<b>Благодарности</b>	<b>137</b>
<b>Список цитированной литературы</b>	<b>138</b>
<b>Публикации автора по теме диссертации</b>	<b>155</b>

## Введение

С развитием науки и техники все больше возрастает потребность в материалах с высокой эффективностью и множеством функций. В настоящее время современный мир невозможен без использования высоких технологий, поскольку они позволяют удовлетворить повседневные бытовые нужды и производить передовые научные исследования. Чтобы развивать такие технологии, научному сообществу необходимо осуществлять весь спектр фундаментальных исследований в области материаловедения. Многофункциональные материалы, являющиеся важным объектом теоретических и экспериментальных исследований, используются в передовых цифровых и интеллектуальных производственных технологиях, роботизированных системах, а также при создании систем обработки и хранения больших объёмов данных, машинного обучения и искусственного интеллекта. Исследователи всего мира заинтересованы в создании и изучении свойств многофункциональных материалов, особое место среди них занимают сплавы Гейслера, проявляющие такие свойства как гигантское магнитосопротивление, эффект памяти формы, сверхупругость, обратимые магнитодеформации, магнитокалорический эффект и другие [1-6]. Наличие больших обратимых магнитодеформаций связано с возникновением модулированных низкосимметричных структур в мартенситной фазе вследствие бездиффузионного мартенситного перехода из высокотемпературной аустенитной фазы с кубической структурой.

Модулированные мартенситные структуры представляют собой периодический сдвиг атомных плоскостей решетки с определённой амплитудой и периодом, приводящий к соразмерным и несоразмерным орторомбическим или двойниковым моноклинным структурам. Несмотря на то, что многие стехиометрические сплавы  $Ni_2MnZ$  имеют серьезные

ограничения в их полноценном применении, связанные с рабочим температурным интервалом, поскольку температура Кюри достаточно велика, то управление температурами мартенситного и магнитного перехода можно реализовать посредством введения нестехиометрии. С другой стороны, отклонение от стехиометрии может приводить к исчезновению модулированных мартенситных структур и стабилизации тетрагональной фазы типа  $L1_0$ . В связи с этим, исследование структурных свойств, фазовой стабильности и устойчивости к сегрегации таких композиций является перспективным, поскольку данные фазы демонстрируют высокую подвижность определенных двойниковых границ, которыми можно управлять даже малыми магнитными полями, что делает их востребованными в качестве материалов для производства исполнительных механизмов, сенсоров и датчиков.

В 1903 году немецкий металлург Фридрих Гейслер обнаружил интересную закономерность: соединение немагнитных элементов Mn, Cu и Sn приводило к проявлению ферромагнитных (ФМ) свойств [7]. Схожие особенности формирования ферромагнитных интерметаллидов были также обнаружены Гейслером в сплавах на основе Mn-Cu с добавками алюминия (Al), мышьяка (As), сурьмы (Sb) и бора (B). Впоследствии, эти материалы стали прародителями современных ферромагнитных сплавов с эффектом памяти формы. К наиболее известному и хорошо изученному сплаву можно отнести соединение  $Ni_2MnGa$ . Данный интерметаллид проявляет эффекты памяти формы, сверхупругости и магнитодеформаций, а его ярко выраженные магнитные свойства позволяют контролировать эти эффекты с помощью приложенного магнитного поля, давления и температуры.

Сплавы Гейслера – это интерметаллические соединения с общей формулой  $X_2YZ$ , где  $X$  и  $Y$  – переходные металлы, а  $Z$  – элемент главной подгруппы. Сплавы Гейслера имеют ОЦК – решётку с пространственной группой симметрии  $Fm\bar{3}m$  (№ 225, структура  $L2_1$ ). Примером такой

структуры является композиция  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  (рис. 1), где атомы Cu – это  $X$ , занимающие позиции Вайкоффа  $8c$  ( $1/4, 1/4, 1/4$ ) и ( $3/4, 3/4, 3/4$ ), а атомы Mn ( $Y$ ) и Al ( $Z$ ) расположены в  $4a$  ( $0, 0, 0$ ) и  $4b$  ( $1/2, 1/2, 1/2$ ) позициях, соответственно. Эта структура состоит из четырёх взаимопроникающих ГЦК-подрешёток, две из которых образованы  $X$  атомами. Со сплавами Гейслера тесно связаны так называемые «полугейслеровские» сплавы с общей формулой  $X_2YZ$ .

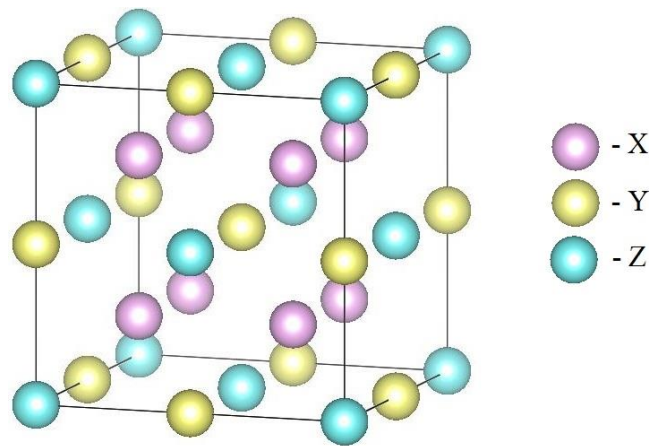


Рисунок 1 – Кристаллическая структура сплавов Гейслера с общей формулой  $X_2YZ$

Экспериментальный и теоретический интерес к сплавам  $X_2YZ$  вызван благодаря локализованному магнитному поведению и полуметаллическими свойствами. Некоторые представители сплавов Гейслера показывают высокие магнитные свойства [8]. Физические свойства сплавов Гейслера подробно рассмотрены в обзоре [9, 10].

Для понимания происхождения модулированных структур было проделано огромное количество экспериментальных и теоретических исследований. В работе [11] сделан акцент на изучении смягчения колебательной моды как источника модулированных фаз при определенном волновом векторе из-за нестинга поверхности Ферми, т.е. контакта поверхности Ферми и границы зоны Бриллюэна. В работе [12] предложена концепция адаптивного мартенсита, рассматривающая модулированные

структуры как метастабильные микроструктуры немодулированного мартенсита. Обе концепции получили значительное развитие благодаря сопоставлению теоретических расчетов и экспериментальных наблюдений, например, для стехиометрического сплава  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  и нестехиометрических сплавов с избытком Ni [13, 14]. Совсем недавно в работе [15] была сделана попытка по объединению рассмотренных концепций формирования модулированных структур. Тем не менее, фундаментальное понимание модулированных фаз можно считать завершенным только в том случае, если лежащие в основе концепции могут быть применены к более широкому набору систем.

В качестве отправной точки для понимания модулированных структур достаточно рассмотреть бездиффузионные превращения из кубического аустенита в тетрагональный мартенсит (обозначаемый как немодулированный (НМ) или non-modulated (NM)) [16]. Как показано на рисунке 2(а), существует три эквивалентных способа деформации кубической элементарной ячейки в тетрагональную. Это приводит к трем возможным ориентациям тетрагональной оси  $c_{NM}$  по отношению к исходной оси куба аустенита. Ось  $c_{NM}$  длиннее, чем параметр решетки аустенита  $a_A$ , а обе оси  $a_{NM}$  короче, поскольку объем кубической и тетрагональной структуры во время мартенситного превращения остается практически одинаковым. Как отмечалось выше, аустенит-мартенситный переход – это структурный фазовый переход первого рода бездиффузионного кооперативного типа. При таком переходе должна появиться фазовая граница между двумя кристаллическими структурами. Данная граница раздела между исходным аустенитом и мартенситной фазой называется плоскостью габитуса. По одну сторону плоскости габитуса макроскопическое удлинение фиксируется постоянной решетки аустенита  $a_A$ , что сдерживает образование ячеек мартенсита по другую сторону (рис. 2б). Поскольку общее число элементарных ячеек при бездиффузионном превращении остается постоянным, то для образования только одной

мартенситной ячейки с параметром решетки, отличным от  $a_A$ , потребовалась бы огромная упругая энергия. Однако особое расположение мартенситных структур с чередованием длинной оси  $c_{NM}$  и короткой оси  $a_{NM}$  вдоль плоскости габитуса приводит к эффективному уменьшению упругой энергии.

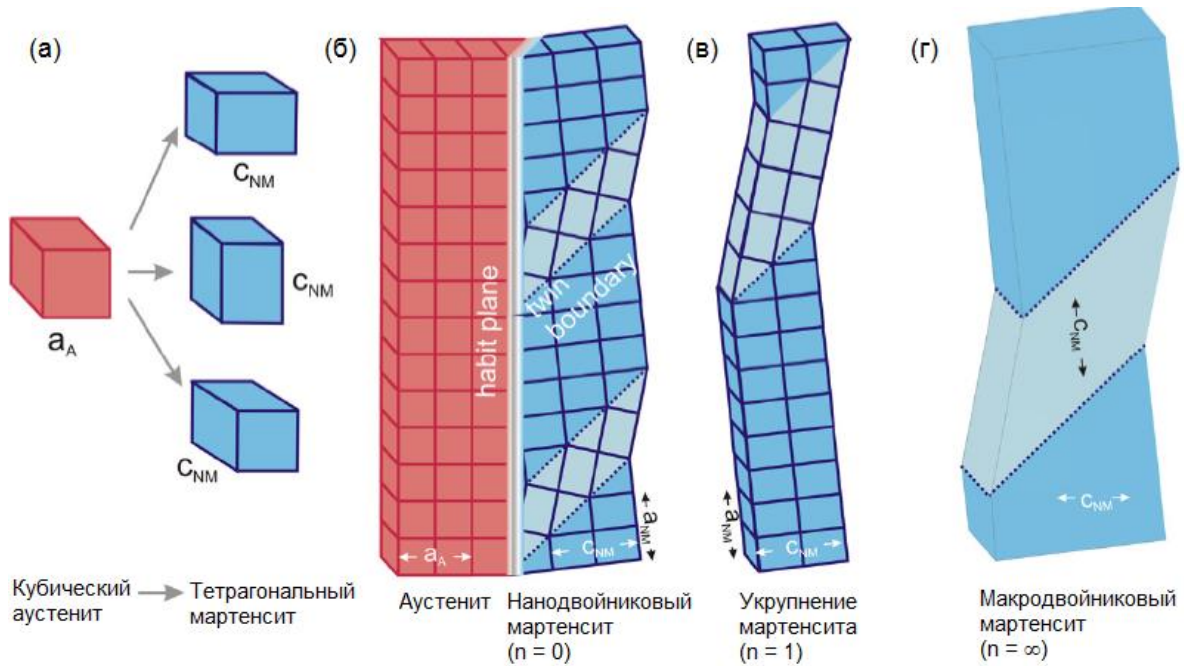


Рисунок 2 (а) – элементарная ячейка кубического аустенита и 3 эквивалентные ориентации ячейки тетрагонального мартенсита; (б) – схема ориентационного соотношения между исходной аустенитной фазой и нанодвойниковой мартенситной фазой (синие оттенки обозначают разноориентированные тетрагональные ячейки, соединенные двойниковыми границами); (в) – укрупнение мартенситной ячейки поколения  $n$ ; (г) – макродвойникованный мартенсит, в котором границы двойников имеют макроскопическое расстояние [10]

Разноориентированные фрагменты мартенситной ячейки связаны двойниковыми высокосимметричными границами, обладающими более низкой энергией взаимодействия по сравнению с другими возможными границами, например, границами зерен. Поскольку высокая плотность

двойниковых границ в конечном счете энергетически невыгодна, то укрупнение тетрагональных двойниковых структур может происходить за счет аннигиляции двойниковых границ. В качестве примера показано первое поколение укрупнения ( $n = 1$ ), в котором период двойникового увеличения увеличился вдвое по сравнению с нанодвойниковым мартенситом (рис. 2в).

Для наглядности, в качестве модельной системы, рассмотрим эпитаксиальную пленку Ni-Mn-Ga, выращенную авторами [17] на подложке MgO в направлении (001). Подобно монокристаллам, она имеет то преимущество, что ее мартенситная микроструктура не нарушается границами зерен внутри аустенита. Кроме того, подложка MgO обеспечивает фиксированную систему отсчета для роста кристаллов Ni-Mn-Ga. Микрофотографии, полученные авторами работы [17] с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) представлены на рисунке 3а. Две различаемые, разнонаправленные микроструктуры, для удобства, назовем типом *X* (линии под углом  $45^\circ$  к границам изображения) и типом *Y* (линии, параллельные границам изображения), известные как зоны высокой и низкой контрастности соответственно [17]. На микрофотографии с наибольшим масштабом видны макроскопические двойниковые границы (ДГ) – коричневые линии, которые иногда называют границами колоний [18]. ДГ возникают на стыке разноориентированных мартенситных микроструктур типа *X* и/или типа *Y*.

Большинство видимых линий внутри структур *X* и *Y* были идентифицированы как мезоскопические ДГ II типа (фиолетовые) вместе с некоторыми ДГ I типа (голубые). Особенности структуры мезоскопических ДГ можно прояснить, если взглянуть на изображение поперечного сечения мартенсита типа *Y*, полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рис. 3б) и отмеченное красной линией на рисунке 3а. В поперечном сечении также можно выделить два типа ДГ, различающихся углом наклона на поверхности образца: ДГ типа I (голубой) и ДГ типа II (фиолетовый). Мартенситные зародыши показаны белым цветом на

промежуточной стадии роста, когда они только достигают подложки.

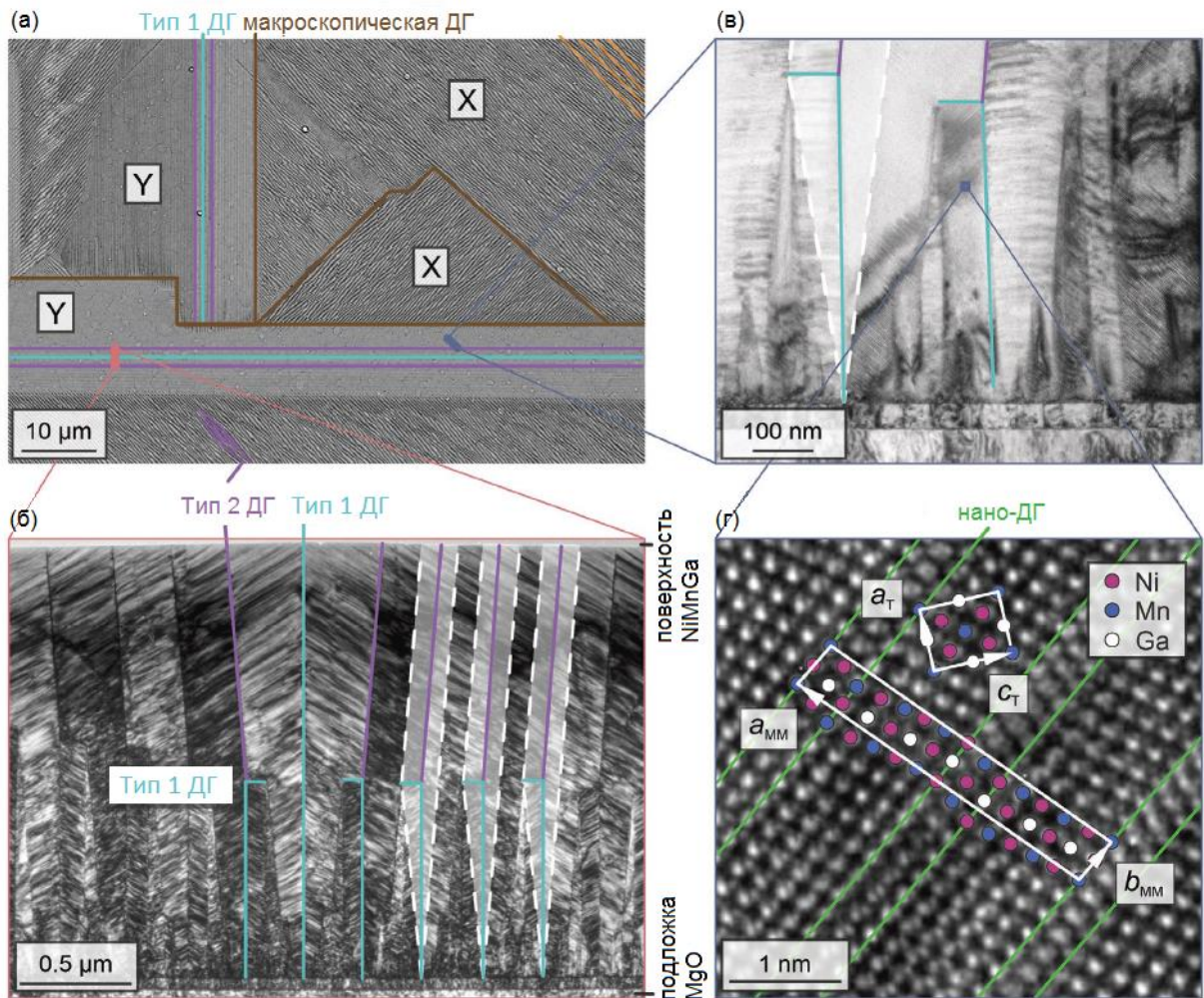


Рисунок 3 – Микрофотографии разноориентированных ( $X$ ,  $Y$ ) модулированных структур мартенситной фазы сплава Ni-Mn-Ga. (а) СЭМ-изображение; (б-в) ПЭМ-изображение; (г) ПЭМ-изображение в высоком разрешении; голубыми и фиолетовыми линиями обозначены двойниковые границы, белые пунктирные линии – граница раздела с аустенитной фазой, коричневая линия – граница колоний (макроскопическая двойниковая граница), зеленые линии – нанодвойниковая граница [17]

На рисунке 3в приведено ПЭМ-изображение второго поперечного сечения (синего цвета), развернутого на  $45^\circ$  в плоскости относительно ДГ на рис. 3б. Дальнейшее увеличение масштаба с высоким разрешением до 1 нм позволяет идентифицировать модулированную структуру (рис. 3г).

Исследуемая область отмечена синим квадратом на рисунке 3в. Как показано в работах [19, 20], на данном высоком разрешении становятся видимыми нанодвойниковые границы, определяемые как нано-ДГ (зеленый цвет). Нано-ДГ соединяют разнонаправленные ориентации тетрагональной ячейки немодулированного мартенсита с осями  $a_T$  и  $c_T$ . Отношение обеих осей ( $c_T/a_T$ ) является ключевым параметром, поскольку он характеризует наименьшую тетрагональную ячейку, также это соотношение принято называть степенью тетрагональности. Пять атомных плоскостей, смещающихся в одном направлении и последующие две плоскости, смещающиеся в противоположном направлении с сохранением химического порядка формируют модулированный мартенсит 14М (рис. 3г). Таким образом, можно заключить, что в одной области образца может сосуществовать множество различных типов ДГ, в том числе, вложенных в друг друга.

Известно, что стехиометрическая композиция  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  имеет кубическую структуру типа  $L2_1$  (пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ) с постоянной решётки  $a = 5,82 \text{ \AA}$ . При комнатной температуре  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  является ферромагнитным (ФМ) соединением, температура Кюри ( $T_C$ ) составляет  $\sim 376 \text{ K}$  [21]. При охлаждении сплава до температуры  $\approx 260 \text{ K}$  высокотемпературная кубическая фаза переходит в модулированную фазу 6М (называемую предмартенситной фазой) с периодом модуляции, равным трём атомным плоскостям. При дальнейшем охлаждении сплава при температуре  $T_M \sim 200 \text{ K}$  происходит мартенситный переход из квазикубической модулированной структуры 6М в тетрагональную мартенситную фазу 10М с периодом модуляции, равным пяти атомным плоскостям. Дальнейшее сжатие вдоль оси  $[001]$  приводит к переходу тетрагональной фазы 10М в ромбическую фазу 14М, которая также модулируется с периодом в семь атомных плоскостей (рис. 4) [22]. После того, как в большей части образца сформировалась фаза 14М, дальнейшее давление вдоль направления  $[001]$  приведёт к переходу в тетрагональную

$L1_0$  фазу. Данная фаза не имеет модуляции решётки и стабильна при соотношении степени тетрагональности  $c/a \sim 1,2$ .

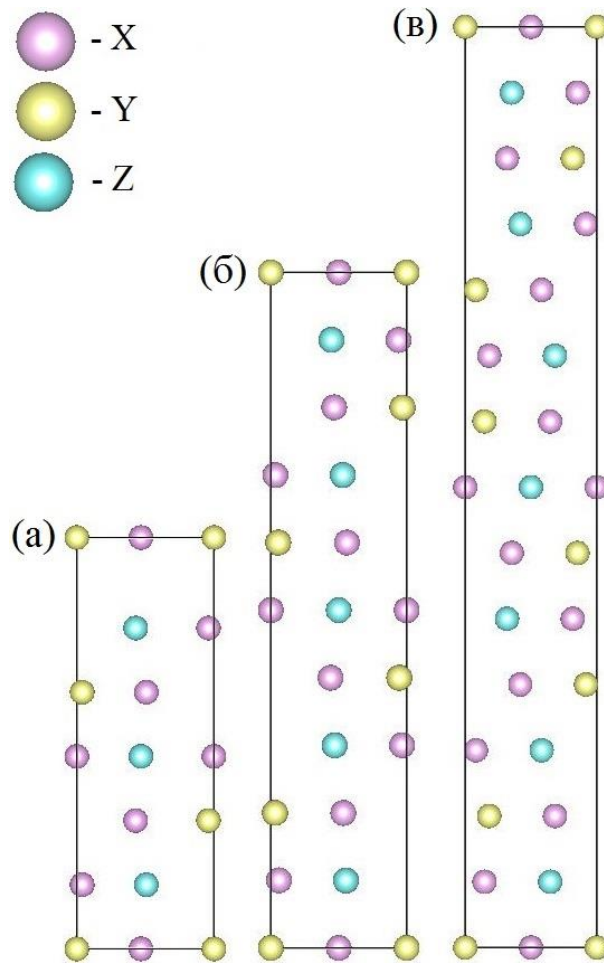


Рисунок 4 – Модулированные структуры сплава Гейслера с общей формулой  $X_2YZ$ : (а) – 6M, (б) – 10M, (в) – 14M

Поскольку модулированная или двойниковая микроструктура соответствует метастабильному (неравновесному термодинамическому) состоянию, то представляется трудным сделать экспериментальные оценки ее энергии или энтальпии образования, например, из калорических измерений. В связи с этим, *ab initio* расчеты, обеспечивающие полный контроль над расположением атомов представляют собой удобную альтернативу эксперименту. Данный метод описывает валентные электроны в электростатическом поле других электронов и ядер атомов и, в принципе, не требуют никаких дополнительных параметров, кроме

зарядового числа и положения соответствующих атомов – последнее может быть оптимизировано в соответствии с межатомными силами, которые также могут быть рассчитаны.

Для задач физики твердого тела удобно воспользоваться теорией функционала плотности (ТФП). Например, авторами работы [23] проведено теоретическое исследование поверхности Ферми аустенитной фазы сплава  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  за пределами обобщенного градиента электронной плотности, начиная с простейшего приближения локальной спиновой плотности (LSDA), затем добавляя поправки в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA) и, наконец, включая поправки мета-GGA (SCAN). На рис. 5 показана поверхность Ферми электронов со спин-вниз состоянием, состоящая из двух участков, соответствующих энергетическим зонам 63 и 64. Результаты для LSDA и GGA хорошо согласуются с исследованиями [24, 25]. Вследствие увеличения магнитного момента в рамках SCAN функционала происходит заметная модификация поверхности Ферми. В частности, область, связанная с 63 зоной, расширяется, а область, соответствующая 64 зоне, сжимается. Более того, исчезновение части поверхности Ферми, расположенной в углу зоны Бриллюэна, согласуется с предыдущими исследованиями авторов [23]. Также, на рисунке 5 приведен визуальный анализ поперечного сечения поверхности Ферми при волновом векторе вдоль направления  $z$ :  $k_z = 0,5(2\pi/a)$  по векторам нестинга  $q_1$  и  $q_2$ . Эти векторы соответствуют пикам обобщенной восприимчивости  $\chi(q)$  вдоль направления [110].

Связь между поверхностью Ферми и переходом к предмартенситной модулированной структуре хорошо установлена для многих обычных сплавов с памятью формы (подробное обсуждение с теоретической точки зрения представлено в работе [26]). В рамках предложенной модели полагается, что возникновение мартенситного перехода обусловлено контактом поверхности Ферми и границы зоны Бриллюэна за счет изменения числа валентных электронов и модификации границы зоны

Бриллюэна (явление нестинга). Таким образом, основным требованием для установления стабильной модуляции мартенситной структуры является правильно рассчитанное искажение плотности заряда, которое в основном влияет на вырожденные состояния.

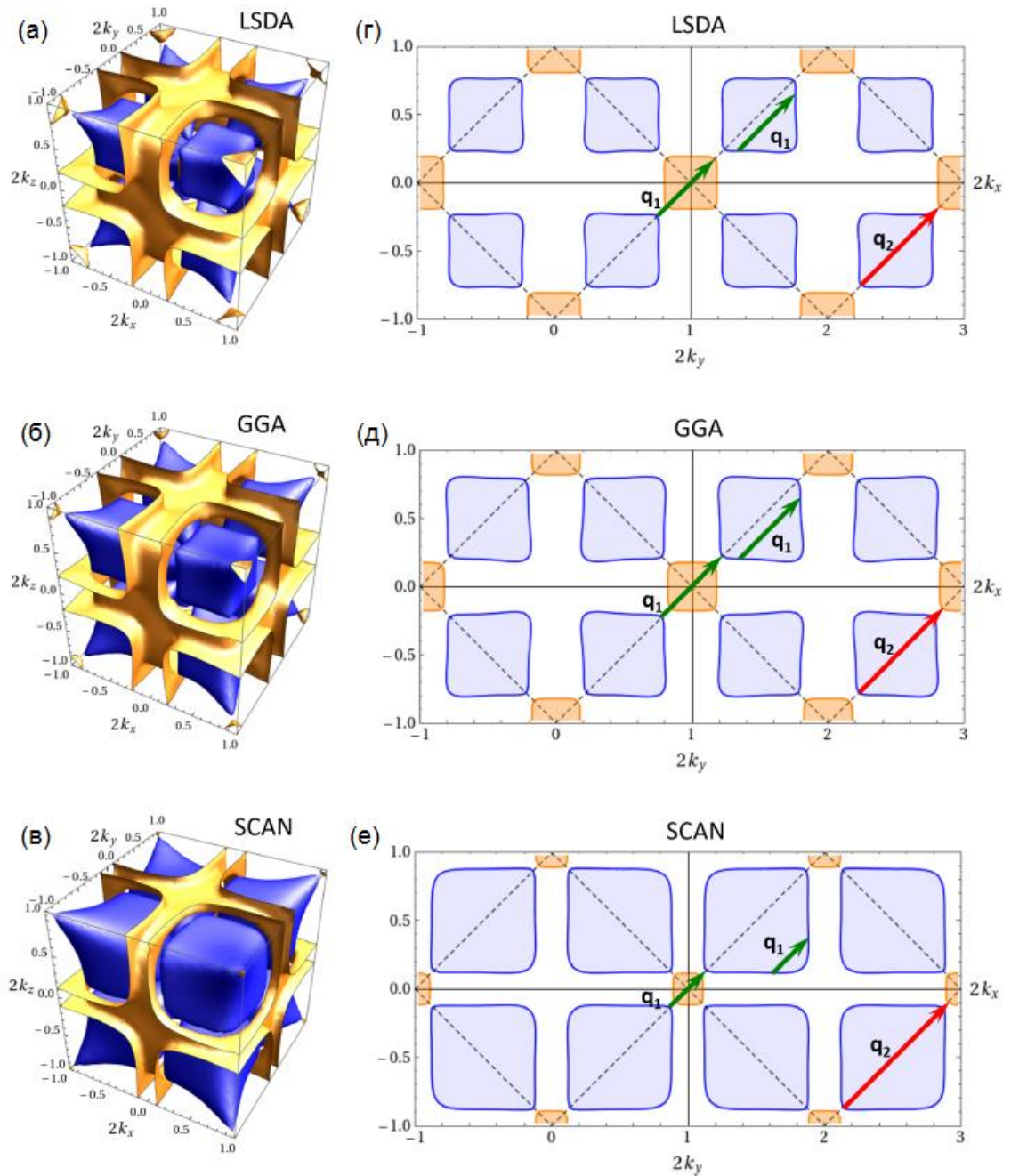


Рисунок 5 – (Слева) поверхности Ферми неосновной спиновой зоны  $Ni_2MnGa$ . Синий (оранжевый) цвет соответствует 63 (64) зонам соответственно. (Справа) сечения поверхности Ферми при  $k_z = 0,5 (2\pi/a)$ . Красные стрелки – векторы нестинга. Пунктирными линиями обозначены границы первой зоны Бриллюэна [23]

На рис. 6 показана дисперсия фононов для немодулированной мартенситной фазы  $L1_0$ . Дисперсия фононов в приближении функционала GGA демонстрирует реальные частоты для всех волновых векторов фононов в соответствии с расчетом [27]. Результаты расчетов в приближении SCAN, вблизи гамма точки, демонстрируют неустойчивую моду, как показано на рисунке 6. Как отмечено авторами, такая нестабильность может быть связана с особенностью вырожденности энергетических состояний в рамках функционала SCAN, приводящей к сложности геометрической оптимизации кристаллической структуры [28]. Интересно, что согласно результатам работы [29], основным состоянием сплава  $Ni_2MnGa$  является модулированная мартенситная структура. Более того, даже в приближении функционала GGA [30] показано, что мартенситная структура 4O на 2 мэВ/атом ниже по энергии по сравнению с НМ мартенситной фазой.

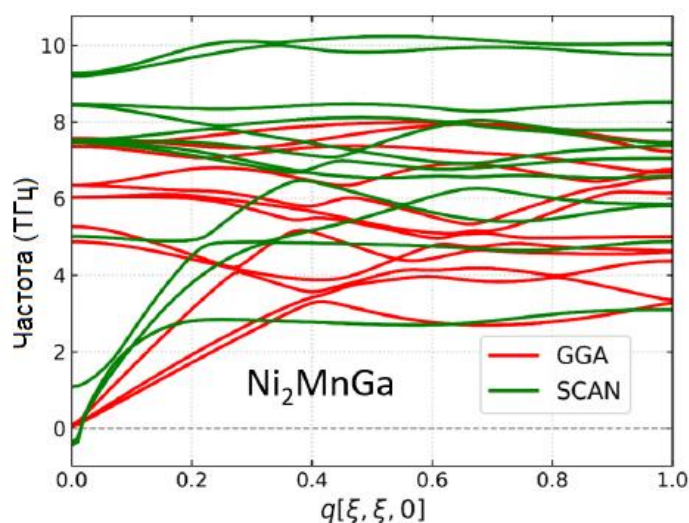


Рисунок 6 – Дисперсия фононов в НМ мартенситной фазе для GGA (красный) и SCAN (зеленый) [27]

Недавние расчеты из первых принципов модулированных структур авторами [15] также предсказывают, что наиболее устойчивой фазой в сплаве  $Ni_2MnGa$  является структура 4O (см. рисунок 7). Ее глобальный

энергетический минимум приходится на область  $c/a \sim 1,25$ , что на 5 мэВ/ф.ед. ниже полностью оптимизированного НМ мартенсита. Наиболее важным является то, что структура 4O не выполняет адаптивности, это означает, что данная структура не может образовываться напрямую, а только в результате сложного процесса дальнего порядка. Другими словами, кинетика препятствует образованию фазы 4O. Модуляции  $(2\bar{3})_2$ ,  $(2\bar{4})$  и  $(2\bar{5})_2$  оказались почти вырожденными, что согласуется с высокой плотностью дефектов упаковки, наблюдаемой в мартенсите 14M [31].

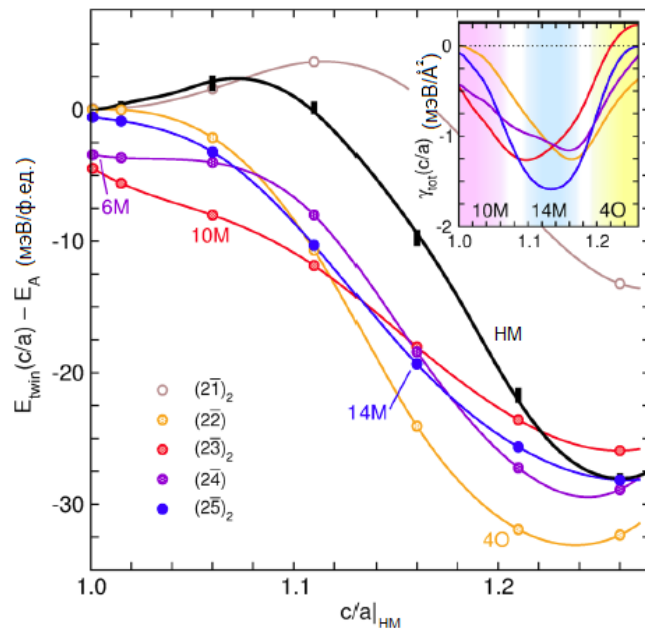


Рисунок 7 – Зависимость энергии основного состояния ( $\Delta E$ ) от тетрагонального искажения ( $c/a$ ) модулированных структур сплава  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ , построенная относительно энергии аустенита, на вставке изображена зависимость энергии двойниковой границы от степени тетрагональности [15]

Ранее авторами работы [32] сообщалось о микроструктурном превращении между нанодвойниковым и НМ мартенситом, которое происходит за счет укрупнения двойниковых границ (см. рисунок 2). Этот процесс требует одновременной аннигиляции двойниковых границ, что увеличивает энергетический барьер по сравнению с движением одиночной

границы нанодвойника. Данное предположение согласуется с экспериментом, где часто наблюдается превращение аустенита в 14М, а затем в НМ при больших значениях  $c/a$  и низких температурах [33, 34].

Авторами работы [35] проведено исследование мартенситных и межмартенситных превращений в нестехиометрических сплавах  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+y}\text{Ga}_{1-y}$ . На рис. 8 представлены полная теоретическая и экспериментальная фазовые диаграммы рассматриваемых соединений. Наиболее важным успехом первопринципных расчетов является предсказание температуры мартенситного превращения  $T_M$  [30, 31]. Отклонения абсолютных значений составляют примерно 30 К. Красной областью на данных фазовых диаграммах обозначена структура 5М, а светло-зеленой –  $L1_0$ . Межмартенситный переход между фазами 5М и  $L1_0$  показан сплошными красными линиями. Ab initio расчеты предсказывают, что структура  $L1_0$  является основным состоянием по отношению к структуре 5М для всех рассматриваемых составах, тем самым подтверждая экспериментальные данные. Однако определение резкой границы между обеими фазами не является однозначным.

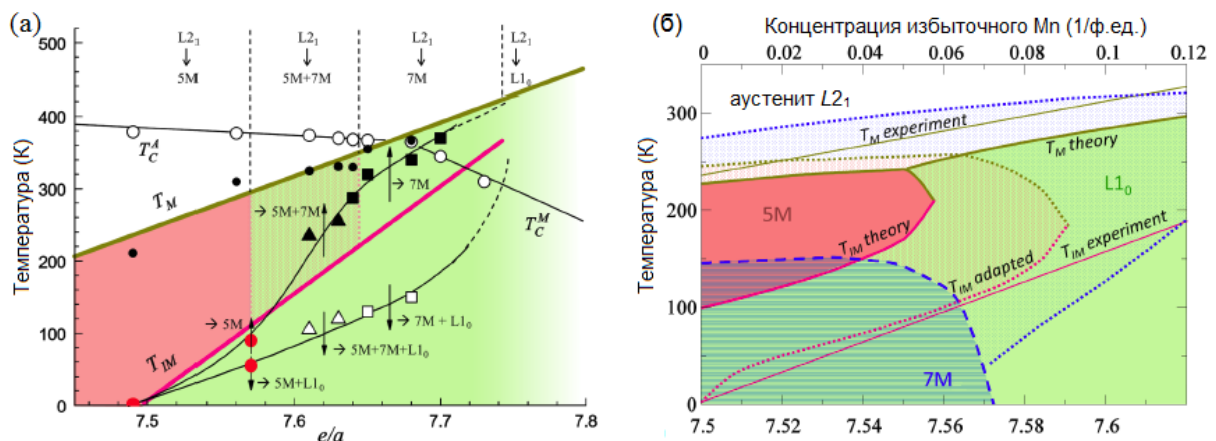


Рисунок 8 – Фазовая диаграмма сплава  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+y}\text{Ga}_{1-y}$ .

(а) – экспериментальная, (б) – теоретическая; красная непрерывная линия – межмартенситный переход из 5М в  $L1_0$ , красная и синяя точечные линии – корректировка расчетных данных относительно эксперимента, синяя пунктирная линия – межмартенситный переход из 7М в  $L1_0$  [36]

Красная точечная линия на рисунке 8б указывает на корректировку свободной энергии на 1,13 мэВ/атом для модулированной фазы 5М с целью получения лучшего согласия с экспериментальной температурой межмартенситного перехода ( $T_M$ ) во всем диапазоне составов. Следовательно, область стабильности 5М увеличивается, а качественные особенности фазовой диаграммы остаются неизменными. При описании перехода между структурами  $L1_0$  и 7М также возникают трудности в обнаружении границы перехода в связи с незначительной энергетической разницей между фазами. В данном случае, рассчитанная граница межмартенситного перехода обозначена синей пунктирной линией, тогда как синяя точечная линия построена с поправкой на эксперимент. Вдоль пунктирной линии структура 5М переходит в фазу 7М и фазовая граница между аустенитом и 7М не наблюдается. Вдоль точечной линии фаза 7М может быть устойчива в большой области мартенсита и будет иметь прямую фазовую границу с аустенитом. Тем не менее, в обоих случаях фаза  $L1_0$  является основным состоянием в определенной области фазовой диаграммы, но не при стехиометрическом составе.

Альтернативным сплавом стехиометрической композиции  $Ni_2MnGa$  является  $Mn_2NiGa$ , кристаллизующийся в так называемую обратную гейслеровскую структуру типа  $HgCu_2Ti$  ( $F\bar{4}3m$  (XA), № 216), которая также описывается четырьмя взаимопроникающими ГЦК-решётками, однако,  $X$  атомы уже не формируют простую кубическую структуру. Вместо этого атомы  $X$  расположены в позициях Вайкоффа  $4a$  (0, 0, 0) и  $4d$  ( $3/4, 3/4, 3/4$ ), в то время как атомы  $Y$  и  $Z$  расположены в  $4b$  ( $1/2, 1/2, 1/2$ ) и  $4c$  ( $1/4, 1/4, 1/4$ ), соответственно. Для данного сплава характерно мартенситное превращение вблизи комнатной температуры  $\sim 270$  К и магнитное превращение при температуре  $\sim 588$  К, что делает этот сплав также перспективным для различного рода практических применений. Авторы работы [37] обнаружили, что сплав  $Mn_2NiGa$  демонстрирует 4%

магнитодеформацию, в то время как его низкотемпературная структура является НМ тетрагональной. Антиферромагнитная (АФМ) связь между двумя атомами Mn приводит к появлению дополнительных интересных физических свойств. Авторы работы [38] обнаружили эффект магнитосопротивления в 0,02% в  $Mn_2NiGa$  при комнатной температуре. Недавно сообщалось о заметном обратном магнитокалорическом эффекте в  $Mn_2NiGa$  [39]. В работе [40] обсуждалось наличие семислойной моноклинной модулированной структуры сплава  $Mn_2NiGa$  в рамках исследований порошковой рентгеновской дифракции при комнатной температуре. Нейтронографические исследования  $Mn_2NiGa$  показали наличие семислойной орторомбической модулированной структуры при температуре 5 К [41]. Авторами работы [42] проведено исследование из первых принципов ряда различных структур сплава  $Mn_2NiGa$  (рис. 9) и подтверждено существование модулированной фазы 14М с двумя различными симметриями, обнаруженными на эксперименте, а также предсказано существование 6М и 10М с орторомбической симметрией и  $10M(3\bar{2})_2$  с моноклинной симметрией.

На рисунке 9 представлена зависимость энергии основного состояния от степени тетрагональности различных структур сплава  $Mn_2NiGa$ , нулевая энергия ( $c/a = 1$ ) на кривой НМ соответствует высокотемпературной кубической фазе. НМ мартенситная структура наблюдаются в двух минимумах энергии: один соответствует самой низкоэнергетической структуре  $L1_0$  при  $c/a = 1,28$ , а другой соответствует метастабильному минимуму при  $c/a = 0,93$ .

Модулированные фазы 6М, 10М,  $14M_{3/7}$  и  $14M_{2/7}$ , полученные перестановкой плоскостей решетки вдоль направлений (110) в кубической структуре, имеют более низкие энергии, как это видно из полных энергий различных модулированных структур при  $c/a = 1$ . После геометрической оптимизации все модуляции значительно выигрывают по энергии за счет увеличения псевдотетрагонального искажения. Авторами работы [42]

предполагается, что псевдокубический предмартенсит 6M будет неустойчивым к дальнейшим структурным искажениям. Минимальное значение энергии наблюдается для структуры 14M ( $5\bar{2}$ )<sub>2</sub> с моноклинной симметрией, что согласуется с экспериментальной работой [41]. Иерархия энергий для нанодвойниковых структур с моноклинной симметрией коррелирует с полученными результатами первопринципных расчетов для Ni<sub>2</sub>MnGa [43]. Однако есть заметное различие: для Ni<sub>2</sub>MnGa разница энергий между релаксированной структурой 14M (модулированная структура с наименьшей энергией) и тетрагональной структурой HM мартенсита практически нулевая [43], тогда как для Mn<sub>2</sub>NiGa эта разница составляет около 18 мэВ/ф.ед., однако это различие можно невелировать с помощью приложения внешнего давления, что согласуется с экспериментальным наблюдением [41].

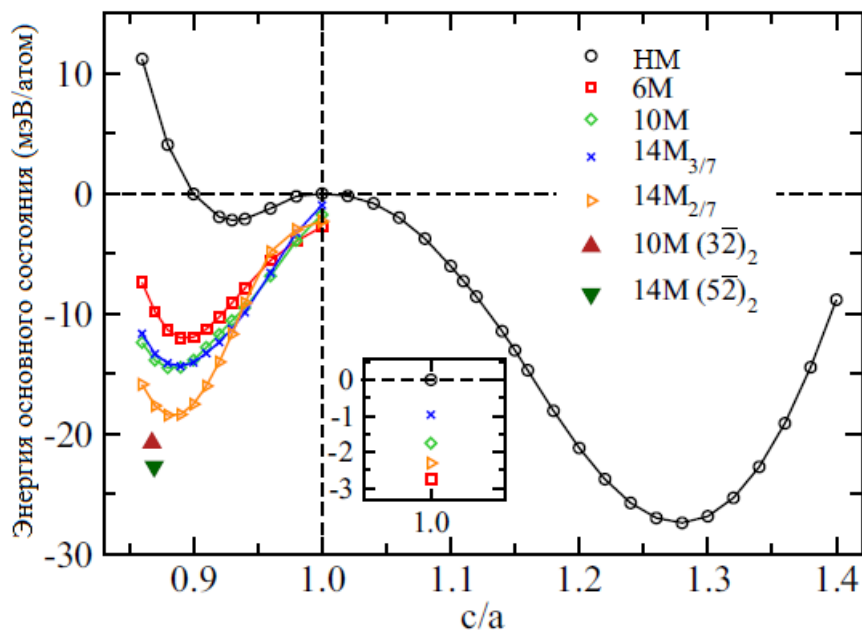


Рисунок 9 – Зависимость полной энергии от тетрагонального искажения ( $c/a$ ) структур сплава Mn<sub>2</sub>NiGa. За нулевую энергию принята энергия кубической инверсной гейслеровой структуры [42]

Не менее интересен стехиометрический состав Ni<sub>2</sub>MnIn поскольку представляет собой подходящий материал для магнитокалорических

приложений. Полностью упорядоченный  $\text{Ni}_2\text{MnIn}$  имеет кубическую ГЦК структуру с пространственной группой симметрии  $Fm\bar{3}m$  ( $L2_1$ ) и постоянной решетки  $a_0 = 0,61$  нм [44].

Отклонение от стехиометрии с помощью увеличения концентрации Mn в сплавах Ni-Mn-In приводит к структурного перехода. Например, результаты экспериментов [45] показывают, что сплав  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34,8}\text{In}_{15,2}$  обладает магнитоструктурным переходом между ФМ аустенитной фазой в парамагнитную (ПМ) мартенситной фазой при  $M_f = 290$  К [45]. Большое отклонение от нестехиометрии  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{In}_{1-x}$  ( $x > 0,4$ ) приводит к возникновению ферромагнитного (ФМ) упорядочения в мартенситном состоянии [46]. Наличие эффекта обменного смещения на магнитных петлях гистерезиса указывало на сосуществование ФМ и АФМ состояний в модулированной мартенситной фазе  $\text{Ni}_{49,5}\text{Mn}_{34,5}\text{In}_{16}$  [47].

С целью установления взаимосвязи эффекта памяти формы, индуцированного магнитным полем, со сложным магнитным состоянием мартенситной фазы на фундаментальном уровне, авторы работы [48] рассмотрели фазовую стабильность и магнитные свойства аустенита, шестислойного модулированного (6М) мартенсита и немодулированного (НМ) мартенсита для  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,4}\text{In}_{14,6}$ . В первую очередь акцент был сделан на исследования характеристик распределения избыточных атомов Mn в подрешетке In (позиция 4b) и антисайт дефектов Mn – In [49]. Как показано на рисунке 10, в зависимости от степени агрегации избыточных атомов Mn возможное заполнение позиций можно разделить на две конфигурации.

Первая конфигурация представляет собой избыточные атомы Mn, равномерно распределенные в суперячейке, а вторая – сосредоточенные атомное расположение в одной области суперячейки. Энергии формирования в двух случаях составляют – 75,51 мэВ/атом и – 74,76 мэВ/атом соответственно. Результаты показывают, что конфигурация избыточных атомов Mn, равномерно распределенных в суперячейке, более стабильна, чем в агрегированном случае, чему способствует более низкая

энергия формирования. В связи с этим, разумно считать, что в основном состоянии сплава  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,4}\text{In}_{14,6}$  избыточные атомы Mn имеют тенденцию располагаться далеко друг от друга в суперъячейке.

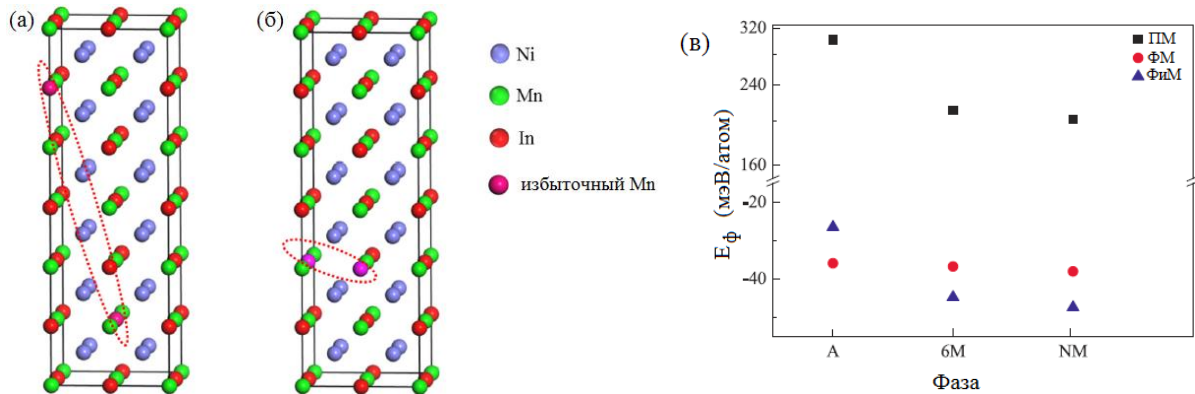


Рисунок 10 – Два возможных варианта заполнения суперъячейки избыточными атомами Mn и In в позициях  $4b$ ; (в) энергия формирования ( $E_\phi$ ) каждой возможной фазы с магнитным упорядочением ПМ, ФМ и ФнМ для сплава  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,4}\text{In}_{14,6}$  с наиболее выгодным расположением атомов [48]

Таким образом, отмеченные расчеты из первых принципов позволили выявить сложную последовательность мартенситного перехода исследуемого сплава при охлаждении: ПМ аустенит  $\rightarrow$  ФМ аустенит  $\rightarrow$  ФнМ мартенсит  $6M \rightarrow$  ФнМ NM мартенсит. Стоит отметить, что уменьшение межатомного расстояния Mn-Mn приводит к возникновению АФМ обменного взаимодействия между  $\text{Mn}_{\text{Mn}}\text{-Mn}_{\text{In}}$  в мартенситной фазе, приводящее к уменьшению полного магнитного момента в области структурного перехода.

В работе [50] была представлена фазовая диаграмма сплавов  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{In}_{1-x}$  (рис. 11), которая характеризуется тремя температурами перехода:  $T_{CM}$ ,  $T_M$  и  $T_C$ , где  $T_{CM}$  – температура Кюри мартенсита. При стехиометрическом и близком к стехиометрическому составах ( $0 < x < 0,3$ ) магнитный фазовый переход из ПМ фазы в ФМ наблюдается только в высокотемпературном аустените, при этом  $T_C = 290$  К в этом интервале

составов практически не меняется.

Дальнейшее увеличение избыточных атомов Mn в узком интервале концентраций ( $0,35 \div 0,44$ ) приводит к возникновению мартенситного превращения.  $T_M$  возрастает от 100 К до 300 К, а  $T_{CM}$  уменьшается от 230 К до 110 К. В этом интервале происходят три типа фазовых переходов при понижении температуры. Первым фазовым переходом является фазовый переход ПМ-ФМ в аустенитной кубической фазе. Второй фазовый переход представляет собой сопряженное магнитоструктурное фазовое превращение из аустенитной ФМ фазы в слабомагнитную мартенситную фазу. Наконец, третий фазовый переход – это магнитный переход от слабомагнитного мартенсита к ФМ мартенситу. Сильные АФМ-корреляции преимущественно реализуются между атомами  $Mn_1$  и  $Mn_2$ , расположенными в разных подрешетках за счет противоположной ориентации магнитных моментов атомов  $Mn_1$  и  $Mn_2$ . Таким образом, мартенситное превращение сопровождается резким изменением намагниченности вследствие малого магнитного момента ФМ мартенсита по сравнению с ФМ аустенитом.

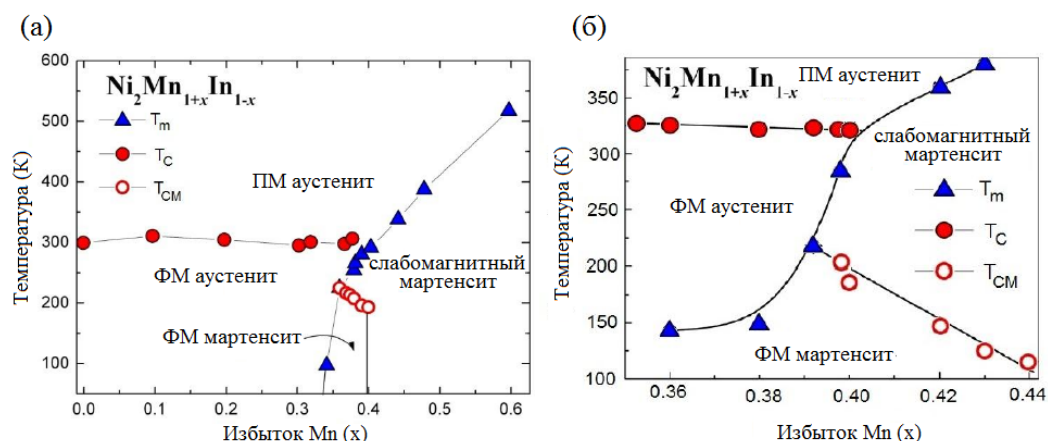


Рисунок 11 – Фазовая диаграмма сплавов  $Ni_2Mn_{1+x}In_{1-x}$ . (а) – широкий и (б) – узкий диапазон концентраций [51, 52]

Наконец, область концентраций ( $x > 0,44$ ) содержит только один фазовый переход между слабомагнитной мартенситной фазой и ПМ

аустенитной, и сопровождается линейным ростом  $T_M$  от 300 К до 500 К. Отметим, что узкий диапазон концентраций избыточного Mn ( $0,35 \div 0,44$ ) в  $Ni_2Mn_{2+x}In_{1-x}$  представляет практический интерес из-за наличия наибольшего изменения намагниченности, обратного МКЭ, магнитосопротивления и т.д. при температуре мартенситного перехода.

Авторы работы [53] провели более широкое исследование из первых принципов сплавов Ni-Mn-In с избыточным содержанием Ni как на позициях In, так и Mn ( $Ni_{24+x}Mn_{12}In_{12-x}$ ,  $Ni_{24+x}Mn_{12-x}In_{12}$ ). Соответствующие кристаллические структуры приведены на рисунках 12(а) и (б), соответственно. Показано, что избыточные атомы Ni в подрешетке In предпочитают располагаться агрегированно для сплавов, тогда как избыточные атомы Ni на позициях Mn стремятся к удаленному друг от друга положению в структуре.

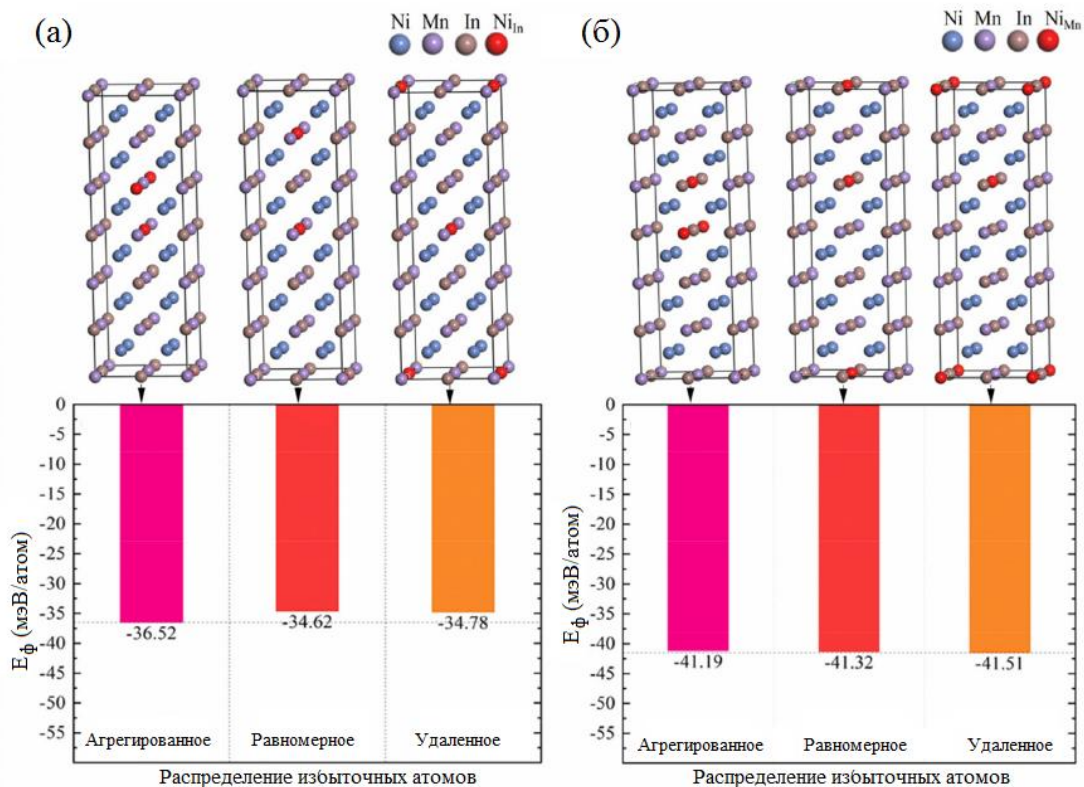


Рисунок 12 – Зависимость энергии формирования ( $E_f$ ) от степени агрегации атомов для сплавов (а)  $Ni_{24+x}Mn_{12}In_{12-x}$  и (б)  $Ni_{24+x}Mn_{12-x}In_{12}$  [53]

В сплавах с избытком никеля температура Кюри ( $T_C$ ) и устойчивость

фаз ФМ аустенита, 6М и НМ постепенно уменьшаются, а температура мартенситного перехода ( $T_M$ ) увеличивается с ростом концентрации ( $x$ ). Для сплавов с избытком Mn фаза ФМ аустенита становится менее стабильной, тогда как фазы 6М и НМ становятся более стабильными с увеличением  $x$ .  $T_C$  в основном постоянна, а  $T_M$  постепенно увеличивается. Критические составы мартенситного превращения следующие:  $x = 2$  для системы  $Ni_{24+x}Mn_{12}In_{12-x}$ ;  $x = 3$  для системы  $Ni_{24+x}Mn_{12-x}In_{12}$ . Кроме того, на основании вычисленных магнитных моментов исследуемых сплавов, сделано предположение о ФМ упорядочении мартенситных фаз 6М и НМ для  $Ni_{24+x}Mn_{12}In_{12-x}$  и ФМ упорядочении – для  $Ni_{24+x}Mn_{12-x}In_{12}$  [46].

В работе [54] экспериментально и теоретически исследованы мартенситное превращение, кинетика, упругие и магнитные свойства ФМ сплавов с памятью формы  $Ni_{2-x}Mn_{1,5}In_{0,5}Co_x$  ( $x = 0-0,33$ ). Авторами показано, что атомы Co, занимающие подрешетку Ni, имеют тенденцию к равномерному распределению по всей структуре. Так же были рассчитаны полные энергии фаз аустенита, 6М и НМ с ФМ и ФМ упорядочением магнитных моментов. Как видно из рис. 13, ФМ упорядочение кубической фазы является наиболее выгодным по сравнению с ФМ для всех рассмотренных концентраций. Для  $x = 0,25$  в фазе 6М реализуется ФМ-состояние, и эта конфигурация более выгодна по энергии. Однако при увеличении  $x$  вплоть до 0,33 ФМ состояние переходит в ФМ для 6М и НМ структур.

В сочетании с расчетами энергии формирования и экспериментальными результатами отметим следующие последовательности фазовых переходов в процессе охлаждения/нагрева:

- аустенит ПМ  $\leftrightarrow$  аустенит ФМ  $\leftrightarrow$  6М ФМ  $\leftrightarrow$  НМ ФМ при  $0 \leq x < 0,25$ ;
- аустенит ПМ  $\leftrightarrow$  аустенит ФМ  $\leftrightarrow$  6М ФМ  $\leftrightarrow$  НМ ФМ при  $0,25 \leq x < 0,3$ ;
- аустенит ПМ  $\leftrightarrow$  аустенит ФМ  $\leftrightarrow$  НМ ФМ при  $0,3 \leq x \leq 0,33$ .

Таким образом, можно полагать, что мартенситное превращение из кубического аустенита в 6М или НМ мартенсит сопровождается сменой параллельной ориентации магнитных моментов атомов  $Mn_{Mn}$  и  $Mn_{In}$  на антипараллельную [54].

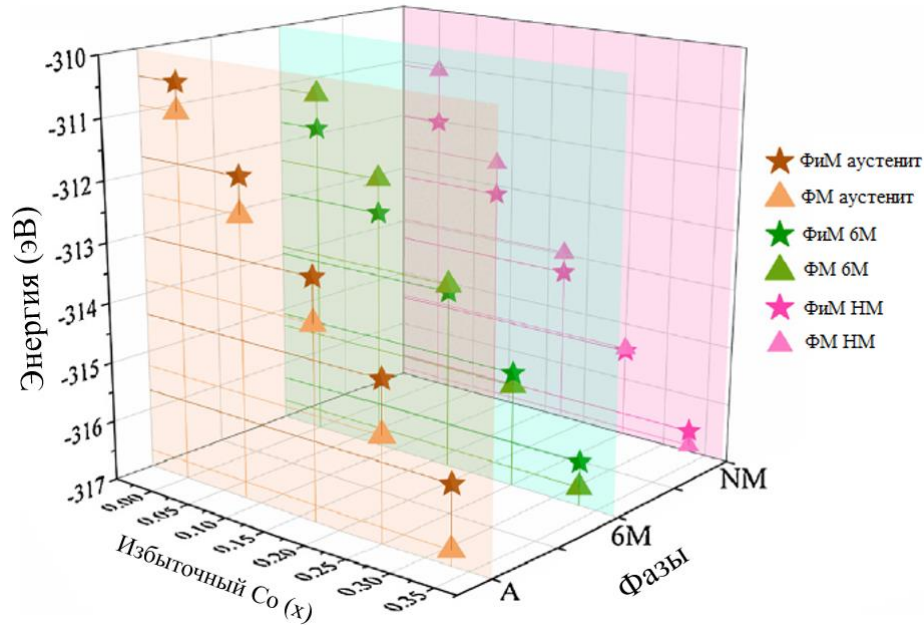


Рисунок 13 – Диаграмма фазовой зависимости полной энергии для сплавов  $Ni_{2-x}Mn_{1.5}In_{0.5}Co_x$  ( $x = 0-0,33$ ) [54]

Немаловажным аспектом в теоретических исследованиях различных материалов является изучение вопроса стабильности конечных составов. Авторы работы [55] рассмотрели широкий спектр сплавов Гейслера  $Ni_2Mn_{1+x}(In, Sn, Ga, Al)_{1-x}$ ,  $Mn_2Ni_{1+x}(Ga, Al)_{1-x}$  и  $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$  на предмет их устойчивости к сегрегации. Показано, что  $Ni_2Mn_{1+x}(In, Sn, Al)_{1-x}$  не стабильны во всем диапазоне концентраций и склонными к распаду на ФМ  $L2_1$ -кубическую фазу  $Ni_{50}Mn_{25}Z_{25}$  и АФМ  $L1_0$ -тетрагональную фазу  $Ni_{50}Mn_{50}$ . Сплавы  $Ni_2Mn_{1+x}Ga_{1-x}$  и  $Mn_2Ni_{1+x}(Ga, Al)_{1-x}$  устойчивы в узком диапазоне концентраций вблизи стехиометрии  $X_2YZ$ . Авторы обнаружили, что ФМ  $L1_0$ -тетрагональная фаза  $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$  стабильна по отношению к распаду в диапазоне концентраций  $0 < x < 0,6$ .

Таким образом, проведенный литературный обзор демонстрирует, что исследование формирования кристаллических структур как стехиометрических, так и легированных дополнительными элементами, влияние распределения избыточных атомов на вопросы фазовой стабильности и устойчивости интерметаллических соединений к сегрегации, а также их магнитных свойств представляют прикладной и фундаментальный интерес, связанный с синтезом однородных сплавов с улучшенными физико-механическими характеристиками, что и обуславливает **актуальность** данной диссертационной работы.

**Целью** данной работы является определение фазовой стабильности, устойчивости к сегрегации, структурных и магнитных свойств аустенитной и мартенситных фаз сплавов Гейслера на основе Ni и Mn в рамках теории функционала плотности.

Для достижения поставленной цели были решены следующие конкретные **задачи**:

1. Определить основное магнитное состояние, энергию формирования и энергию над выпуклой оболочкой фазового пространства Ni-(Co)-Mn-Z для семейства сплавов  $Ni_{2-x}Co_xMn_{1+y}Z_{1-y}$  ( $x = 0, 0,25, 0,5$  и  $y = 0, 0,25, 0,5, 0,75$ ),  $Z = Ga, In, Sb, Sn$  в аустенитной и мартенситной фазах. Среди исследуемых соединений определить кристаллические фазы, принадлежащие поверхности выпуклой оболочки.
2. Исследовать степень устойчивости к сегрегации аустенитной и мартенситных (немодулированной и модулированной 10M) фаз сплавов  $Ni_{2-x}Co_xMn_{1+y}Z_{1-y}$  ( $x = 0, 0,25, 0,5$  и  $y = 0, 0,25, 0,5, 0,75$ ),  $Z = Ga, In, Sb, Sn$  на стабильные компоненты распада, принадлежащие поверхности выпуклой оболочки.
3. Рассчитать энергию декомпозиции и проанализировать структурные особенности аустенитной и мартенситных (немодулированной и

модулированных 6M, 10M и 14M) фаз сплава  $Mn_2NiGa$  с помощью обменно-корреляционных функционалов PBE и SCAN.

4. Оценить влияние распределения избыточных атомов Mn в подрешетке In на энергии основного состояния и двойниковой границы, структурные и магнитные свойства симметричных и несимметричных нанодвойниковых структур соединений  $Ni_2Mn_{1,5}In_{0,5}$  и  $Ni_2Mn_{1,75}In_{0,25}$ .

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Основным магнитным состоянием тетрагональных фаз сплавов  $Ni_{2-x}Co_xMn_{1+y}Ga(In)_{1-y}$  ( $x = 0, 0,25, 0,5$  и  $y = 0,5, 0,75$ ),  $Ni_{1,25}Co_{0,75}Mn_{1,75}Sb_{0,25}$ ,  $Ni_{1,5}Co_{0,5}Mn_{1+y}Sb_{1-y}$  ( $y = 0,5, 0,75$ ) и  $Ni_{2-x}Co_xMn_{1+y}Sn_{1-y}$  ( $x = 0, 0,25, 0,5$  и  $y = 0,5, 0,75$ ) является послойное АФМ упорядочение атомов Mn.
2. Устойчивость к сегрегации сплавов  $Ni_{1,5}Co_{0,5}MnGa$  и  $Ni_2MnGa$  в ФМ кубической и тетрагональной фазах соответственно, и сплава  $NiMn$  в тетрагональной фазе с послойным АФМ упорядочением.
3. Метастабильность кубической и тетрагональных структур сплавов  $Mn_2NiGa$  и  $Ni_{2-x}Co_xMn_{1+y}Z_{1-y}$  ( $x = 0, 0,25, 0,5$  и  $y = 0, 0,25, 0,5, 0,75$ ),  $Z = Ga, In, Sb, Sn$  с различным магнитным упорядочением, обусловленная наличием реакций распада с отрицательной и положительной энергией декомпозиции.
4. В основном состоянии нанодвойниковых структур мартенситной фазы сплавов  $Ni_2Mn_{1+y}In_{1-y}$  ( $y = 0,5, 0,75$ ) избыточные атомы Mn в подрешетке In распределяются случайным образом. Увеличение периода двойникования приводит к понижению значения энергии двойниковой границы. Наименьшим значением энергии основного состояния обладают нанодвойниковые структуры 2-5 и 3-3 соединений  $Ni_2Mn_{1,5}In_{0,5}$  и  $Ni_2Mn_{1,75}In_{0,25}$  соответственно.

Обнаружены структуры 2-7, 1-8, 6-6, 8-8 состава  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5}\text{In}_{0,5}$  с антипараллельным магнитным состоянием атомов избыточного Mn.

### **Научная новизна:**

1. Впервые рассчитаны энергии декомпозиции и энергии над выпуклой оболочкой сплавов  $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{1+y}\text{Z}_{1-y}$  ( $x = 0, 0,25, 0,5$  и  $y = 0, 0,25, 0,5, 0,75$ ),  $Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Sb}, \text{Sn}$  с шахматным и послойным упорядочением магнитных моментов (ФМ, ФиМ) в кубической и тетрагональной фазах. Предсказана устойчивость к сегрегации сплавов  $\text{Ni}_{1,5}\text{Co}_{0,5}\text{MnGa}$  и  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  в ФМ кубической и тетрагональной фазах соответственно, и сплава  $\text{NiMn}$  в тетрагональной фазе с послойным АФМ упорядочением в качестве композиций, образующих выпуклую фазовую оболочку устойчивых соединений. Впервые предсказана метастабильность модулированных структур 10M сплавов  $\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{1,75}\text{In}(\text{Sn})_{0,25}$ .
2. Впервые рассчитаны энергии декомпозиции аустенитной и мартенситных (немодулированной и модулированных 6M, 10M и 14M) фаз сплава  $\text{Mn}_2\text{NiGa}$  и предсказана метастабильность в рамках двух обменно-корреляционных функционалов PBE и SCAN.
3. Впервые получены зависимости величин равновесных параметров решетки и степени тетрагональности, исследованы структурные и магнитные свойства, а также рассмотрено различное распределение избыточного Mn в подрешетке In как симметричных, так и несимметричных нанодвойников мартенситной структуры сплавов  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5}\text{In}_{0,5}$  и  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}_{0,25}$ .

**Практическая значимость** обуславливается возможностью использования полученных результатов для лабораторного синтеза более устойчивых и стабильных к сегрегации новых материалов, обладающих рядом различных функциональных свойств, таких как эффект памяти

формы, магнитоиндуцируемые деформации, магнитокалорический эффект и т.д. Результаты диссертационной работы могут в дальнейшем лечь в основу исследований вопросов фазовой стабильности при конечных температурах. Изучение влияния различных обменно-корреляционных функционалов, влияющих на предсказательную силу теории функционала плотности, поможет разработать рекомендации по усовершенствованию существующих обменно-корреляционных функционалов.

**Достоверность** полученных результатов обеспечивается применением широко распространенных и хорошо апробированных методов теории функционала плотности, реализованной в программном пакете VASP. Основные расчеты проводились в рамках уже зарекомендовавшего себя функционала GGA PBE, либо в сравнении с ним. Предварительные расчеты были выполнены на хорошо изученных материалах с целью сопоставления полученных данных с уже известными результатами. Геометрическая оптимизация структур, упорядоченных «послойно» проводилась одновременно со структурами, упорядоченными в «шахматном» порядке, основные структурные и магнитные характеристики которых как предсказаны теоретически, так и получены экспериментально.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались лично автором на следующих конференциях и семинарах в качестве:

- стендовых докладов: International Conference «Functional Materials» (ICFM-2021), 2021, Russia, Crimea; VIII Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism», 2022, Russia, Kazan; XXXVIII Fortov International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter (ELBRUS 2023), 2023, Russia, Kabardino-Balkaria.
- устных докладов: Дни калорики в Челябинске: функциональные материалы и их приложения, 2021, Россия, Челябинск; IV

международная конференция «Сплавы с памятью формы» НИТУ «МИСиС», 2021, Россия, Москва; Международная конференция, посвященная 90-летию Дагестанского государственного университета «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах», 2021, Россия, Махачкала; XXI Всероссийская школа – семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-21), 2021, Россия, Екатеринбург; XXIV Международная научная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалах (НМММ-2021)», 2021, Россия, Москва; Двенадцатая Международная Конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов», памяти академика Г.В. Курдюмова, 2022, Россия, Черноголовка; XXII Всероссийская школа - семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-22) памяти М. И. Куркина, 2022, Россия, Екатеринбург; Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании: спутник Международной научной конференции «Уфимская осенняя математическая школа-2022», 2022, Россия, Уфа; I Всероссийская молодежная школа-конференция «Современные физика, математика, цифровые и нанотехнологии в науке и образовании (ФМЦН-22)», посвященная 100-летию со дня рождения А.Д. Сахарова, 2022, Россия, Уфа; Дни калорики в Королеве: функциональные материалы и их приложения, 2022, Россия, Королев; Теоретические и экспериментальные исследования нелинейных процессов в конденсированных средах (VIII Межрегиональная школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых), 2022, Россия, Уфа; Дни калорики в Дагестане: функциональные материалы и их приложения, 2023, Россия, Дербент.

**Личный вклад.** Автор принимал активное участие в проведении численных расчётов, анализе и обсуждении полученных результатов,

формулировке основных выводов. Автором лично выполнена основная часть численных расчётов. Большинство опубликованных работ написано лично автором, совместно с соавторами В.В. Соколовским, В.Д. Бучельниковым и Д.Р. Байгутлиным.

Результаты генерации всех возможных реакций распада получены с помощью программного кода, написанного Д.Р. Байгутлиным. Данные устойчивости структур к сегрегации с «шахматным» и послойным ФиМ упорядочением получены лично соискателем. Нанодвойниковые структуры сгенерированы с помощью программного кода, предоставленного М.Е. Грюнером. Квазислучайное распределение атомов Mn(II) в подрешетке In нанодвойниковых структур сплавов  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5}\text{In}_{0,5}$  и  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}_{0,25}$  выполнено с помощью программного пакета АТАТ совместно с Байгутлиным Д.Р.

**Публикации.** Основные результаты по теме диссертации изложены в 6 печатных изданиях, 5 из которых изданы в журналах, рекомендованных ВАК, 1 – в журналах, индексируемых Web of Science и Scopus.

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав и заключения. Полный объем диссертации составляет 155 страниц, включая 48 рисунков и 9 таблиц. Список литературы содержит 156 источников.

### **Основное содержание работы.**

Во **введении** обоснована актуальность исследований, проведенных в рамках диссертационной работы, и приведен обзор теоретических и экспериментальных работ, посвященных фазовой стабильности, структурным и магнитным свойствам аустенитной и мартенситных фаз сплавов Гейслера. Сформулированы цели и поставлены задачи. Приведены

основные положения, выносимые на защиту. Обоснованы научная новизна и практическая значимость.

**Первая глава** посвящена обзору теоретических подходов, на базе которых проводилось диссертационное исследование. Рассмотрена теория функционала плотности (ТФП), являющаяся на сегодняшний день одним из самых мощных инструментов фундаментальных исследований. Рассмотрены два обменно-корреляционных функционала PBE и SCAN, в рамках которых проводилось диссертационное исследование. Рассмотрен метод специальной квазислучайной структуры.

**Вторая глава** посвящена первопринципному исследованию фазовой стабильности, структурных и магнитных свойств, а также устойчивости к сегрегации сплавов Гейслера на основе  $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{1+y}\text{Z}_{1-y}$  ( $x = 0, 0,25, 0,5$  и  $y = 0, 0,25, 0,5, 0,75$ ), где  $Z$  – это Ga, In, Sb, Sn. Рассмотрены составы с различным типом магнитного упорядочения с «шахматным» и послойным расположением магнитных моментов. Определено основное состояние всех рассматриваемых композиций. Рассчитаны энергия декомпозиции и энергия над выпуклой оболочкой фазового пространства. Предсказана стабильность и метастабильность сплавов Гейслера на основе Ni-Co-Mn-Ga в зависимости от содержания Mn и Co.

**Третья глава** посвящена исследованию из первых принципов фазовой стабильности, структурных и магнитных свойств как основного состояния, так и модулированных мартенситных фаз сплавов Гейслера  $\text{Mn}_2\text{NiGa}$  и  $\text{Ni}_{1,5}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{1,75}\text{In}(\text{Sn})_{0,25}$ . Расчеты проведены в рамках подхода двух обменно-корреляционных функционалов PBE и SCAN. Рассчитаны энергия декомпозиции и энергия смещения, характеризующие устойчивость составов к сегрегации. Показано влияние выбора обменно-корреляционного функционала на фазовую стабильность и последовательность мартенситного перехода в сплаве  $\text{Mn}_2\text{NiGa}$ , а также структурные свойства модулированных фаз.

**Четвертая глава** посвящена первопринципному исследованию фазовой стабильности, структурных свойств и устойчивости к сегрегации нанодвойниковых структур сплавов Гейслера  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5(1,75)}\text{In}_{0,5(0,25)}$  с различным магнитным упорядочением. Для определения основного состояния двойниковых структур рассмотрены составы с последовательным распределением Mn и сгенерированные методом специального квазислучайного распределения избыточного Mn в подрешетке In. Проведен анализ сходимости структурных характеристик, энергетического вклада двойниковой границы, а также рассчитана энергия формирования.

В **заключении** представлены основные результаты, полученные в диссертационной работе.

## Глава 1. Первопринципные методы

Первопринципные (*ab initio*) методы рассматривают ядра и электроны как основные частицы и описывают процессы в субатомном мире. В рамках этих методов система может быть описана только с помощью аппарата квантовой механики, включающего в себя сложные уравнения в частных производных. Таким образом, расчёты из первых принципов не зависят от каких-либо внешних параметров, а используют только атомные номера входящих в систему атомов. В 1930-е годы квантово-механическими методами были рассчитаны только простые водородоподобные атомы, однако теперь число атомов возросло до нескольких тысяч благодаря появлению теории функционала плотности (ТФП) [56 – 58]. Теория функционала плотности – один из самых популярных и успешных квантовомеханических подходов к материи. В настоящее время его обычно применяют для расчета, например, энергии связи молекул в химии и зонной структуры твердых тел в физике. Начинают появляться первые приложения, относящиеся к областям, традиционно считавшимися более далекими от квантовой механики, таким как биология и минералогия. С помощью ТФП изучались сверхпроводимость, атомы в фокусе сильных лазерных импульсов, релятивистские эффекты в тяжелых элементах и атомных ядрах, классические жидкости и магнитные свойства сплавов. Эффективность исследования с помощью ТФП зависит от выбора обменно-корреляционного функционала. На сегодняшний день предложен ряд вариантов обменно-корреляционных функционалов, отличающихся количеством учитываемых взаимодействий. Каждое следующее поколение функционалов учитывает больше взаимодействий и призвано улучшить предсказательную силу метода ТФП. В настоящей главе рассмотрены основы ТФП, существующие на сегодняшний день обменно-

корреляционные функционалы и методы псевдопотенциалов и проекционных присоединённых волн. Кроме того, рассмотрен метод генерации специальной квазислучайной структуры (sqс) [59], позволяющий получать заданные композиции в их максимально энергетически выгодном основном состоянии.

## **1.1 Теория функционала плотности (ТФП)**

В данном разделе рассмотрена история становления ТФП, сформулированы и доказаны основные её теоремы, а также рассмотрен использующийся в ТФП формализм Кона-Шэма.

### **1.1.1 Общие сведения о теории функционала плотности**

Разработка теории функционала плотности Хоэнбергом и Коном в 1964 г., Коном и Шэмом в 1965 г., положила основу простого метода описания эффектов обмена и корреляций в электронном газе. Хоэнберг и Кон доказали, что полная энергия электронного газа (даже при наличии статического внешнего потенциала), включая обменную и корреляционную, является единственной функцией электронной плотности. Минимум функционала полной энергии является энергией основного состояния системы, а плотность, обеспечивающая этот минимум, является точной плотностью основного состояния одной частицы. Затем Кон и Шэм показали, как можно формально заменить многоэлектронную задачу точно эквивалентным набором самосогласованных одноэлектронных уравнений. Другими словами,

основная идея Теории функционала плотности, с учётом развития и достижений этого метода за пределами задачи о взаимодействии электронов, заключается в упрощение решения задачи о описании системы взаимодействующих частиц. Эта цель достигается установлением соответствия между задачей с взаимодействием (например, электронов) и задачей, обычно более простой, где взаимодействие заменяется эффективным потенциалом.

Теория функционала плотности создавалась для замены задачи о решении многоэлектронного уравнения Шрёдингера. Воспользовавшись только адиабатическим приближением Борна – Оппенгеймера т.е. разделив систему на медленно меняющие своё положение  $\mathbf{R}$  и сравнительно быстро меняющие своё состояния электроны, положение которых задаётся векторами  $\mathbf{r}$ , запишем уравнение Шрёдингера в общем виде:

$$H\Psi = \left\{ -\frac{1}{2}\sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2}\sum_{i,j} \frac{1}{r_i-r_j} + \frac{1}{2}\sum_{j,k} \frac{Z_j Z_k}{R_j-R_k} - \sum_{i,j} \frac{Z_j}{R_j-r_i} \right\} \Psi(r_0, \dots, r_N, R_0, \dots, R_M) = E\Psi(r_0, \dots, r_N, R_0, \dots, R_M), \quad (1.1)$$

где  $H$  – Гамильтониан,  $\Psi$  – волновая функция,  $i$  – число электронов в системе, протекающие по  $r_i$  – электронным позициям,  $R_j$  – ионным позициям,  $E$  – полная энергия системы  $N$  частиц.

$$\hat{V}_{II} = \frac{1}{2}\sum_{j,k} \frac{Z_j Z_k}{R_j-R_k}, \quad (1.2)$$

$\hat{V}_{II}$  – потенциал ионного отталкивания,

$$\hat{V}_{ext} = \frac{Z_j}{R_j-r_k}, \quad (1.3)$$

$\hat{V}_{ext}$  – внешний потенциал, характеризующий ион-электронное взаимодействие,

$$\hat{T} = \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2, \quad (1.4)$$

$\hat{T}$  – кинетическая энергия электронов,

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{r_i - r_j}. \quad (1.5)$$

Здесь и далее используется атомная система единиц ( $\hbar = m_e = e = 1$ ). Плотность вероятности такой системы имеет следующий вид:

$$n(\mathbf{r}) = N \int d^3r_1 \dots \int d^3r_N \Psi(\mathbf{r}, r_1, r_2, \dots, r_N) \Psi(r_1, \dots, r_N). \quad (1.6)$$

Такая задача решается для простых случаев, таких как молекула водорода, в этом случае  $i$  принимает значение 1, 2,  $j = 1$ , а само уравнение, с учётом электронного отталкивания  $\hat{V}_{ee}$ , решается как дифференциальное уравнение шести переменных. Для более сложных систем число координат равно  $3N$ , где  $N$  – число электронов в системе. Изучение систем с несколькими атомами представляется численно не разрешимой задачей. Таким образом, формулируется известная проблема невозможности решения задачи многих тел численными методами.

Предположим, что существует соответствие между (1.1) и некоторой простой задачей, в которой электроны не взаимодействуют ( $\hat{V}_{ee}$  не учитывается) и их волновые функции являются произведением одноэлектронных волновых функций (орбиталей). Пусть орбитали удовлетворяют соотношению, по форме соответствующему одноэлектронному уравнению Шредингера:

$$\left\{-\frac{1}{2}\sum_i \nabla^2 + \vartheta_s(\mathbf{r})\right\} \phi(\mathbf{r}) = E_i \phi(\mathbf{r}), \quad (1.7)$$

где  $\vartheta_s$  – внешний потенциал тогда задача решения уравнения для  $3N$ , сводится к решению уравнения для трёх переменных. Остаётся нерешенным вопрос точности такого подхода. Очевидно, что эта задача сводится к поиску хорошо описывающего реальную систему потенциала  $\vartheta_s$  и базиса функций  $\phi$ . Электронная плотность

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.8)$$

становится основной переменной в описании системы. Описание основных положений теории функционала плотности далее следует [60].

### 1.1.2 Теоремы Хоэнберга и Кона

Первая теорема Хоэнберга и Кона устанавливает следующее:

Электронная плотность может быть использована как базовая функция, однозначно характеризующая систему: электронная плотность основного состояния  $n(\mathbf{r})$  однозначно определяет внешний потенциал системы с точностью до произвольной константы.

Из анализа первой теоремы Хоэнберга-Кона вытекает важное с практической точки зрения следствие: определение точной волновой функции основного состояния плотности  $n(\mathbf{r})$ . Это волновая функция, позволяющая получить  $n(\mathbf{r})$  и минимизирующая  $\hat{T} + \hat{V}_{ee}$ .

Идея второй теоремы Хоэнберга и Кона заключается в универсальности функционала электронной плотности:

Энергия основного состояния  $F[n]$  может быть получена вариационно исходя из того, что плотность минимизирующая полную энергию является плотностью основного состояния.

Универсальность функционала  $F[n]$  становится очевидным из его определения:

$$F[n] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle. \quad (1.9)$$

$F[n]$  не содержит внешнего потенциала. Таким образом из второй теоремы Хоэнберга и Кона следует, что существует единственный и универсальный функционал  $F[n]$ , являющийся точным для любых электронных вычислений.

### 1.1.3 Уравнения Кона-Шема

Практическую значимость теория функционала плотности приобретает с введением уравнений Кона-Шема, позволяющих точно рассчитать практически все вклады в кинетическую энергию. Исходя из уже сформулированных выше утверждений, что дополнительная система невзаимодействующих электронов имеет ту же плотность, что и реальная физическая система.

Минимизация энергии осуществляется с помощью уравнения Эйлера-Лагранжа соответствующей формы:

$$\frac{\delta T}{\delta n(r)} + \hat{V}_{ext}(r) = \mu, \quad (1.10)$$

где постоянна  $\mu$  может быть определена как химический потенциал системы:

$$T_s[n] = \min_{\Phi} n\{\Phi|\hat{T}|\Phi\}. \quad (1.11)$$

где  $T_s[n]$  – кинетическая энергия невзаимодействующих электронов,  $\Phi[n]$  – волновая функция Кона-Шэма.

Стоит отметить, что энергия  $T_s[n] \leq T[n]$ , т.е. меньше или равна энергии реальной системы. Запись функционала энергии взаимодействующей системы примет вид:

$$F[n] = T_s[n] + E_h[n] + E_{ex}[n]. \quad (1.12)$$

Видно, что в выражение явно включено слагаемое энергии Хартри  $E_h[n]$  описывающее кулоновское отталкивание. Оставшаяся часть выражения получила название обменно-корреляционной энергии. Подставляя  $F[n]$  (1.12) в уравнение Эйлера-Лагранжа для энергии получим выражение:

$$\vartheta_s(\mathbf{r}) = \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) + \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \vartheta_{xc}[n](\mathbf{r}), \quad (1.13)$$

где  $\vartheta_{xc}(\mathbf{r})$ :

$$\vartheta_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (1.14)$$

Таким образом, из функциональной зависимости  $F[n]$  может быть извлечён потенциал, действие которого испытывают невзаимодействующие электроны той же плотности. Из вышесказанного

очевидно, что практически все вклады в функционал энергии и внешний одноэлектронный потенциал известны и могут быть рассчитаны, однако точный вид обменно-корреляционного функционала  $E_{xc}[n]$  неизвестен.

Таким образом, для решения уравнения Кона-Шэма применяется вариационный принцип Хоэнберга-Кона, который лежит в основе реализации расчётов методом теории функционала плотности. Сначала, с помощью пробной плотности определяется пробная волновая функция и фиксируется плотность. Затем вычисляется эффективный потенциал  $\vartheta_s$ . Функционал  $F[n]$  варьируется относительно пробной волновой функции и плотности. В конечном итоге, если достигается необходимая точность вычисления энергии, расчёт прекращается, в обратном случае полученные плотность и волновая функция используются для построения потенциала  $\vartheta_s$  и расчёт повторяется до достижения сходимости.

## 1.2 Обменно-корреляционный функционал

Как уже отмечалось, основная идея ТФП заключается в том, чтобы при описании электронной подсистемы заменить  $3N$  координат ( $N$  – число электронов в системе) тремя координатами электронной плотности  $n(\mathbf{r})$  и учесть электронные корреляции в рамках теории Хартри-Фока [56, 61, 62]. Эффективность исследования с помощью ТФП зависит от выбора обменно-корреляционного функционала, учитывающего многочастичные и квантовые эффекты. Точный вид обменно-корреляционного функционала неизвестен, поэтому на сегодняшний день предложен ряд приближений для обменно-корреляционных функционалов. Существующие функционалы имеют свою иерархию: чем выше ранг функционала, тем большей точности вычислений можно достичь с

помощью него [63]. Однако, необходимо отметить, что время вычислений также возрастает.

За последние полвека ТФП Кона-Шема [56-58] стала основой для теоретических исследований твёрдых тел в физике конденсированных сред и смежных науках. В этой теории плотность электронов в основном состоянии  $n(r)$  и полная энергия  $E$  для нерелятивистских взаимодействующих электронов в мультипликативном внешнем потенциале могут быть найдены точно путём решения самосогласованных одноэлектронных уравнений с учётом универсальной обменно-корреляционной энергии  $E_{xc}[n]$  как функционала от  $n = \sum_{i,\sigma}^{occ} |\Psi_{i,\sigma}|^2$ , где  $\Psi_{i,\sigma}$  – орбиталь Кона-Шема. Формально, обменно-корреляционная энергия может быть выражена как половина кулоновского взаимодействия между каждым электроном и его обменно-корреляционной дыркой в двойном интеграле по пространству [64, 65]. Однако на практике сделать это невозможно, и функционал плотности  $E_{xc}[n]$  должен быть каким-то образом аппроксимирован. Таким образом, эффективность исследования с помощью ТФП зависит от выбора обменно-корреляционного функционала, учитывающего многочастичные и квантовые эффекты. Говоря о иерархии функционалов, используют так называемую лестницу Якоба (Jacob's ladder), где обменно-корреляционные функционалы располагаются на различных ступенях от простейшей аппроксимации до точного решения согласно числу и типу входящих в функционал компонентов [63].

### 1.2.1. Приближение локальной плотности

Первый уровень – приближение локальной плотности (Local Density Approximation, LDA) и приближение локальной спиновой плотности (Local

Spin-Density Approximation, LSDA) [66-72]. В его основе лежит предположение о слабо изменяющемся распределении электронной плотности в исследуемой системе, т.е. подразумевается, что локально электронная плотность  $n(\mathbf{r})$  представляет собой однородный электронный газ. Электронные плотности  $n(\mathbf{r})$  в случае LDA и спиновые плотности  $n\uparrow(\mathbf{r})$  и  $n\downarrow(\mathbf{r})$ , связанные с общей электронной плотностью и плотностью намагниченности, в случае LSDA не зависят от координаты  $\mathbf{r}$ . В аппроксимации LSDA обменно-корреляционная энергия описывается функционалом:

$$E_{xc}^{LSDA}[n\uparrow, n\downarrow] = \int d^3r n \varepsilon_{xc}^{unif}(n\uparrow, n\downarrow), \quad (1.15)$$

где  $\varepsilon_{xc}^{unif}$  – обменно-корреляционная энергия каждой частицы электронного газа с одинаковыми плотностями спинов  $n\uparrow$  и  $n\downarrow$ , точно известная из квантового метода Монте-Карло и других многоэлектронных методов [69, 70]. Приближение локальной спиновой плотности до сих пор широко используется в физике конденсированных сред и стабильно работает для твёрдых тел. LSDA даёт удивительно точные длины связей [71], а ошибки в предсказаниях энергии атомизации могут быть значительно уменьшены путём введения одного эмпирического параметра для энергии каждого свободного атома [72].

### 1.2.2 Приближение обобщенного градиента

Второй уровень – приближение обобщённого градиента (generalized gradient approximation, GGA) [73, 74], в котором в качестве дополнительных аргументов  $\varepsilon_{xc}$  введены градиенты электронной

плотности  $\nabla n_{\uparrow}$  и  $\nabla n_{\downarrow}$ . Обменно-корреляционная энергия в приближении GGA записывается как:

$$E_{xc}^{GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3r n \varepsilon_{xc}^{GGA}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow}). \quad (1.16)$$

Предпосылкой к уравнению (1.16) были градиентные расширения (gradient expansions, GEA) с выражением для обменно-корреляционной энергии:

$$E_{xc}^{GEA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3r \left[ n \varepsilon_{xc}^{unif}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}) + \sum_{\sigma, \sigma'} C_{xc}^{\sigma, \sigma'}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}) \frac{\nabla n_{\sigma} \cdot \nabla n_{\sigma'}}{n_{\sigma}^{2/3} n_{\sigma'}^{2/3}} \right], \quad (1.17)$$

которое применимо в случае слабо меняющейся электронной плотности. Ожидалось, что введение коэффициентов  $C_{xc}^{\sigma, \sigma'}$  усовершенствует LSDA и сделает её применимой для реальных твёрдых тел и даже молекул, однако этого не произошло. Было выяснено, что градиентное расширение должно выполняться очень осторожно, чтобы сохранить все соответствующие вклады в желаемом порядке. Кроме того, эти расширения легко нарушают одно или несколько точных условий, требуемых для обменных и корреляционных дырок, таких как условие нормировки, отрицательность обменной плотности или подавление самовзаимодействия. Пердью показал, что наложение этих условий на функционалы, которые изначально их не проверяют, приводит к значительному улучшению качества обменных энергий [75]. Эти рассуждения были положены в основу ряда модифицированных градиентных расширений, созданных в 1986-1996 годы и названных обобщенными градиентными приближениями (GGA).

Точная энергия обменной корреляции может быть выражена через интеграл постоянной взаимодействия  $\lambda$ :

$$E_{xc}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \frac{1}{2} \int d^3r n(\mathbf{r}) \int d^3r' \int_0^1 \lambda \frac{n_{xc}^{\lambda}([n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]; \mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}. \quad (1.18)$$

Здесь рассматривается ряд систем, имеющих одинаковую плотность основного состояния  $n(\mathbf{r})$ , различные электрон-электронные отталкивания  $\lambda/|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|$  (где постоянная взаимодействия  $0 \leq \lambda \leq 1$ ) и соответствующие внешние потенциалы  $v\lambda(\mathbf{r})$ . В реальных системах  $\lambda = 1$ , а в невзаимодействующей системе Кона-Шэма  $\lambda = 0$ . В уравнении (1.18) величина  $n\lambda_{xc}([n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]; \mathbf{r}, \mathbf{r}')$  – это плотность в точке  $\mathbf{r}'$  обменно-корреляционной дырки, окружающей электрон в точке  $\mathbf{r}$ ,

$$n_{xc}^{\lambda} = n_x + n_c^{\lambda}, \quad (1.19)$$

где обменная плотность дырок  $n_x$  не зависит от  $\lambda$ . Отметим, что  $n_{xc}^{\lambda}$  может быть определена из коррелированной волновой функции для данной  $\lambda$ . Точная обменно-корреляционная дырка имеет следующие ключевые свойства [76]:

$$\int d^3r' n_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -1, \quad (1.20)$$

$$\int d^3r' n_c^{\lambda}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 0, \quad (1.21)$$

$$n_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \leq 0. \quad (1.22)$$

LSDA дырка возможной физической системы (однородного электронного газа) удовлетворяет уравнениям (1.20 – 1.22), которые являются ограничениями уравнения (1.18), обеспечивающими достоверность и физичность значений.

Наиболее хорошо зарекомендовавшим себя и поэтому широко используемым обменно-корреляционным функционалом GGA является функционал, предложенный в 1996 г. Пердью, Бурке и Эрнзерхофом (Perdew-BurkeErnzerhof, PBE). Функционал PBE удовлетворяет

максимально возможному количеству формальных свойств и ограничений, жертвуя только теми, которые считаются энергетически менее важными [77].

### 1.2.3 Приближение мета-обобщенного градиента

Введение дополнительных локальных компонентов в выражение обменно-корреляционной энергии приводит к так называемым мета-GGA функционалам, располагающимся на третьем уровне лестницы Якоба. В функционалах мета-GGA учитывается лапласиан электронной плотности и/или плотность кинетической энергии [78]:

$$E_{xc}^{-GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3r n \varepsilon_{xc}^{-GGA}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow}, \nabla^2 n_{\uparrow}, \nabla^2 n_{\downarrow}, \tau_{\uparrow}, \tau_{\downarrow}). \quad (1.23)$$

Лапласианы  $\nabla^2 n_{\sigma}(\mathbf{r})$  представляются наиболее естественным следующим шагом, поскольку они появляются в градиентном расширении четвёртого порядка, но плотности орбитальной кинетической энергии Кона-Шэма:

$$\tau_{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_i^{occ} |\nabla \phi_{i\sigma}(\mathbf{r})|^2, \quad (1.24)$$

которые появляются в разложении в ряд Тейлора плотности обменных дырок около  $|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|$ , являются также неявными функционалами плотности и удовлетворяют большему количеству ограничений, чем лапласианы. В пределе медленно изменяющейся плотности они несут ту же информацию, что можно видеть из следующего выражения:

$$\tau_{\sigma}^{GGA} = \tau_{\sigma}^{unif} + \frac{1}{72} \frac{|\sigma|^2}{n_{\sigma}} + \frac{1}{6} \nabla^2 n_{\sigma}, \quad (1.25)$$

где  $\tau_{\sigma}^{unif} = \frac{3}{10} (6\pi^2)^{2/3} n_{\sigma}^{5/3}$ .

На сегодняшний день известны такие мета-GGA функционалы как TPSS (Tao, Perdew, Staroverov, Scuseria) [79] и SCAN (strongly constrained and appropriately normed) [80], которые учитывают дополнительно только плотности кинетической энергии (без учёта лапласианов).

Чтобы «подняться» на более высокие уровни лестницы Якоба, необходимо ввести более сложный в вычислительном отношении нелокальный функционал орбиталей. Четвёртый уровень дополнительно учитывает в качестве локального компонента точную плотность обменной энергии:

$$\varepsilon_{x\sigma}(r) = \frac{1}{2} \int d^3r' \frac{n_{x\sigma}(r,r')}{|r'-r|} = -\frac{1}{2n_{\sigma}(r)} \int d^3r' \frac{|\sum_i^{occ} \phi_{i\sigma}^*(r)\phi_{i\sigma}(r')|^2}{|r'-r|}, \quad (1.26)$$

или другую величину, из которой может быть определена точная обменная энергия. Тогда для гипер-GGA [81; 82]:

$$E_{xc}^{-GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3r n \varepsilon_{xc}^{-GGA}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\downarrow}, \tau_{\uparrow}, \tau_{\downarrow}, \varepsilon_{x\uparrow}, \varepsilon_{x\downarrow}). \quad (1.27)$$

Полуэмпирические гипер-GGA включают в себя широко используемые глобальные гибридные функционалы, такие как B3LYP, B3PW91 или PBE0 [83; 84], которые объединяют фиксированную долю точного обмена с обменом GGA и локальными гибридами [85]. Хотя глобальные гибридные функционалы могут удивительно точно описывать молекулы и сильно неоднородные твёрдые тела, они теоретически не идеальны, т.к. не удовлетворяют никаким точным ограничениям из тех, которым не удовлетворяют GGA (тем самым в этом смысле не улучшая GGA). В настоящее время гипер-GGA функционалы находятся в стадии разработки [82].

На последнем, пятом уровне лестницы Якоба учитываются все орбитали Кона-Шэма, как незанятые, так и занятые. На этом уровне адиабатическая связь в уравнении (1.18) приводит к обобщениям [86; 87] случайного фазового приближения (random phase approximation, RPA), которые устраняют необходимость в данных электронного газа, фактически генерируя эти данные, а также учитывают дальнедействующее ван-дер-ваальсовское притяжение между неперекрывающимися плотностями электронов. Эти обобщения по-прежнему основаны на удовлетворении ограничений, но на более высоком уровне. Версия метода Кона-Шэма связанного кластера [88] является полностью первопринципной. Однако, функционалы пятого уровня требуют огромных базисных наборов и пока не практичны для широкого применения.

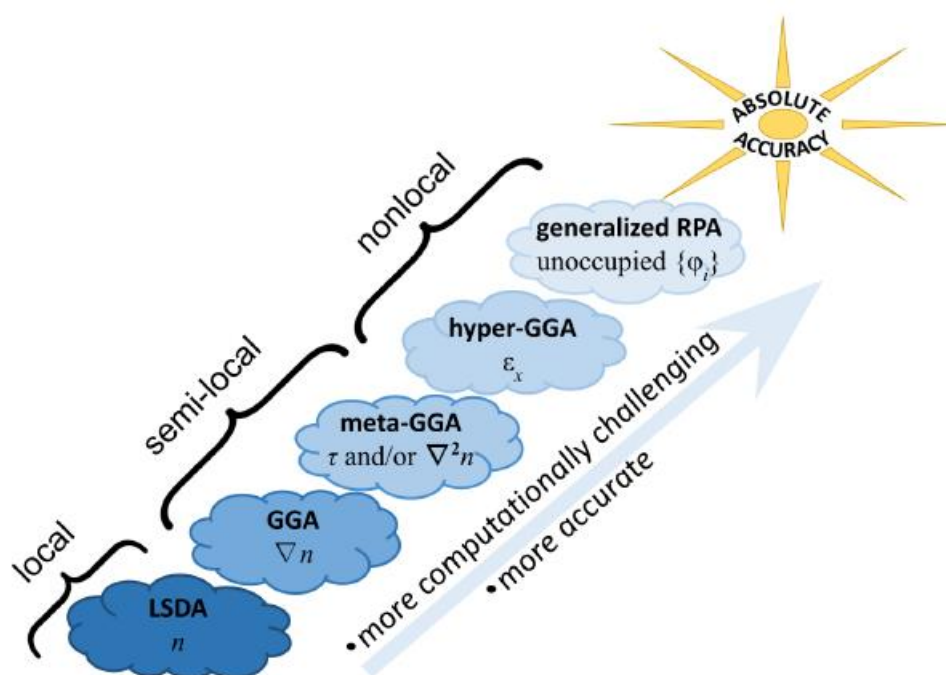


Рисунок 1.1 – Лестница Якоба [82, 89], классифицирующая аппроксимации обменно-корреляционной энергии на пути к получению абсолютной химической точности

На Рисунке 1.1 представлена лестница Якоба [82]). У каждого из уровней есть свои достоинства и недостатки. Нижние уровни могут быть менее точными, однако при этом они проще для понимания и требуют меньше времени на программирование и вычисления. Теоретики, использующие для своих исследований ТФП, могут по желанию «спускаться» или «подниматься» по этой лестнице в зависимости от того типа задач, которые стоят перед ними.

### 1.3 Метод псевдопотенциалов

Волновые функции свободных электронов в периодическом кристалле могут быть расширены в плоских волнах (plane waves, PW). Если пренебречь связанным с атомами потенциалом, то PW являются точным решением, а достаточно гладкий потенциал следует рассматривать как возмущение. Однако потенциал, возникающий в атомных ядрах, является далеко не гладким. В простейшем случае для атома водорода потенциал, равный  $-1/r$ , расходится около начала координат, а в реальном кристалле число PW-компонентов, являющихся необходимыми для представления таких волновых функций, огромно. В 1937 году Слейтер дополнил PW разложение решением атомной проблемы в сферической области вокруг атома, предположив, что потенциал сферически симметричен внутри этих сфер и равен нулю.

Для решения проблемы аппроксимации формы потенциала, в 1940 г. Коньерс Херринг предложил альтернативный метод – метод ортогонализированных плоских волн (orthogonalized plane wave, OPW), заключающийся в построении валентных волновых функций в виде линейной комбинации волновых функций PW и ядра. При правильном выборе коэффициентов разложения оказывается, что эта волновая функция

ортогональна основным состояниям. Поскольку наиболее проблемной частью является заряд ядерной орбитали, а часть, представленная плоской волной, является достаточно гладкой, то для воспроизведения валентного состояния требуется меньшее число PW компонент. Метод псевдопотенциалов развивает метод ортогонализированных плоских волн, выходя за его рамки. Идея данного метода заключается в том, чтобы с помощью определенной процедуры уменьшить степень осцилляций вблизи атомного ядра рассчитываемых валентных волновых функций [84]. При этом в расчёт берутся только валентные электроны, так как большинство физических свойств системы зависит именно их поведения. Внутренние электроны считаются неизменными: предполагается, что поведение волновых функций внутренних электронов не меняется при изменении внешнего химического окружения атома; эти электроны будут только приводить к изменению эффективного заряда иона [84].

Данная процедура соответствует замене сильного электрон-ионного потенциала более слабым псевдопотенциалом, определяющим все явно выраженные свойства валентных электронов, в том числе релятивистские эффекты. Таким образом, исследуемая система заменяется системой, состоящей из псевдовалентных электронов и псевдоионов. Свойства псевдоиона таковы, что его потенциал вне некоторого радиуса обрезания  $r_c$  совпадает с потенциалом истинного иона, но внутри этой сферы он гораздо слабее (см. рисунок 1.2). Именно слабость внутреннего потенциала является ключевым моментом в теории псевдопотенциала. Уравнение Шредингера в этом случае решается внутри сферы с радиусом  $r_c$  гораздо легче, т.к. искомая волновая функция раскладывается по значительно меньшему количеству базисных функций.

Выделяют четыре критерия выбора оптимального псевдопотенциала: – псевдоволновая функция не должна содержать узлов. Это позволяет обеспечить гладкость псевдоволновой функции;

- псевдоволновая и истинная волновая функции должны совпадать за пределами  $r_c$ ;
- заряды внутри сферы с радиусом  $r_c$  для обеих волновых функций (истинной и псевдоволновой) должны совпадать;
- собственные значения обеих волновых функций должны быть равны.

Важно отметить, что псевдопотенциал не может применяться, если он создан только для фиксированного атомного состояния. Он должен быть применим в ситуациях с различными внешними окружениями данного иона.

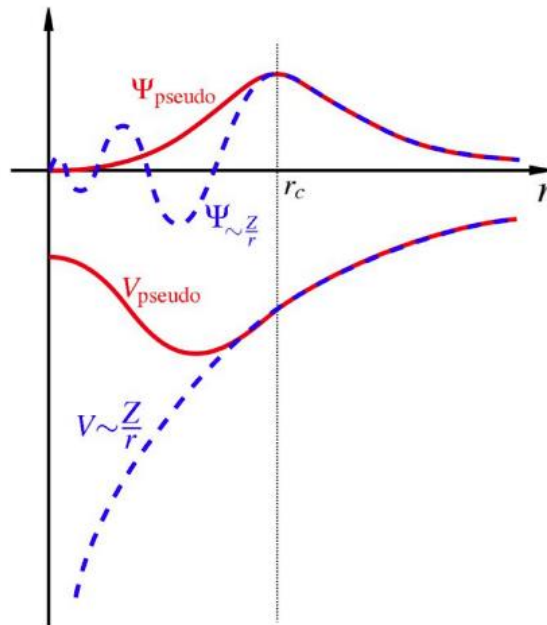


Рисунок 1.2 – Сравнение реального (кулоновского) потенциала (пунктирная линия) и псевдопотенциала (непрерывная линия)

#### 1.4 Метод проекционных присоединенных волн (PAW)

Как правило, в современных расчётах используется метод присоединённых плоских волн (PAW), предложенный Блохом в 1994 г.

Данный метод совмещает в себе простоту метода первопринципного псевдопотенциала и точность полноэлектронных методов. Как и во многих других псевдопотенциальных методах, в PAW волновые функции атома в материале условно разделяются дополнительным построением – сферой, отделяющей валентные электроны от остовных. Волновые функции внутри сферы представляются как частичные функции, а волновые функции за пределами функции описываются плоскими волнами.

Основная идея метода присоединенных плоских волн, следуя [90], заключается в ведение линейного преобразования псевдоволновых функций в точные, полные одноэлектронные функции Кона-Шэма:

$$\Psi_k(r) = \hat{t}\tilde{\Psi}_k(r), \quad (1.28)$$

где  $\Psi_k$  – истинные волновые функции,  $\tilde{\Psi}_k$  – псевдоволновые функции выбираются удобными для последующих вычислений,  $\hat{t}$  – линейное преобразование. Если известно преобразование  $\hat{t}$ , полученные с помощью  $\tilde{\Psi}_k$  величины могут быть транслированы на точные волновые функции. Так при применении  $\hat{t}$  к функционалу Кона-Шэма может быть получено точное значение энергии системы. Выбор  $\hat{t}$  осуществляется исходя из принципа, что преобразование отлично от тождественного на сумму атомо-центрированных вкладов ( $\hat{t}_a$ )

$$\hat{t} = 1 + \sum_a \hat{t}_a. \quad (1.29)$$

Далее описание и интерпретация метода следует [91] и соответствует реализации в вычислительном пакете VASP [91, 92]. Оригинальное описание метода представлено в работе [90].

Подробная запись 1.28 имеет вид:

$$|\psi_n\rangle = |\tilde{\psi}_n\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi}_n \rangle, \quad (1.30)$$

здесь  $\phi_i$  и  $\tilde{\phi}_i$  – точные и псевдоволновые частичные функции, псевдоволновая функция  $\tilde{\psi}_n$  является вариационной величиной. Суммирование по  $i$  производится по узлам решётки  $R$ , числам углового момента  $L = l, m$  и индексу  $n$  энергии  $\epsilon_{nl}$ . Функции  $\phi_i$  и  $\tilde{\phi}_i$  эквивалентны за пределами, непрерывны и дефинируемы на поверхности сферы радиуса  $r_c^l$ , который часто выбирают равным половине расстояния между ближайшими атомами. Функции-проекторы  $\tilde{p}_i$  обладают свойством  $\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_{ij} \rangle = \delta_{ij}$ . Функции-проекторы и частичные функции могут быть заданы несколькими способами, в зависимости от специфики задачи.

Используя уравнение (1.30) можно показать, что точная электронная плотность  $n(\mathbf{r})$  может быть записана как:

$$n(\mathbf{r}) = \tilde{n}(\mathbf{r}) + n^1(\mathbf{r}) - \tilde{n}^{-1}(\mathbf{r}), \quad (1.31)$$

здесь  $\tilde{n}(\mathbf{r})$  – псевдозарядовая плотность, рассчитанная из псевдоволновых функций на сетке плоских волн,

$$\tilde{n}(\mathbf{r}) = \sum_n f_n \langle \Psi_n | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \Psi_n \rangle. \quad (1.32)$$

Плотности на данном узле  $n^1(\mathbf{r})$  и  $\tilde{n}^1(\mathbf{r})$  рассчитываются на дополнительной радиальной шкале, которая конструируется вокруг каждого атома и простирается до радиуса  $r_{rad}$ . Эти плотности определяются как:

$$n^1(\mathbf{r}) = \sum_n p_{ij} \langle \psi_n | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \psi_n \rangle, \quad (1.33)$$

$$\tilde{n}^1(\mathbf{r}) = \sum_n p_{ij} \langle \tilde{\psi}_n | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \tilde{\psi}_n \rangle, \quad (1.34)$$

где  $\rho_{ij}$  – занятость каждого канала присоединения:

$$\rho_{ij} = \sum_n f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \tilde{p}_i \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\Psi}_n \rangle, \quad (1.35)$$

где  $f_n$  – орбитальное число занятости. Для полного набора функций-проекторов плотности  $n^1$  и  $\tilde{n}^1$  внутри сфер полностью совпадают. В случае приближения «замороженного» ядра в уравнениях (1.33) и (1.35) идёт суммирование только по валентным зонам, а описание сводится только к описанию валентных величин. Следует ввести величины, описывающие зарядовые плотности атомного остова:  $n_c$  – полноэлектронная зарядовая плотность данного атома. Парциальная электронная плотность  $\tilde{n}_c$  эквивалента  $n_c$  за пределами некоторого атомного радиуса  $r_{pc}$ , находящегося в пределах области присоединения волн. Величина

$$n_{zc} = n_z + n_c. \quad (1.36)$$

определяется как сумма точечного заряда плотности ядра  $n_z$  и полноэлектронного заряда  $n_c$ . Псевдоостовная зарядовая плотность имеет тоже распределение заряда, что и  $n_{zc}$  за пределами остовного радиуса и имеет тот же момент, что и  $n_{zc}$  в пределах остова:

$$\int_{\Omega_r} n_{zc}(r) d^3r = \int_{\Omega_r} \tilde{n}_{zc}(r) dr. \quad (1.37)$$

Остовные и валентные электронные плотности используются следующим образом: на сетке плоских волн проводится суммирование по всем ионам, на радиальной сетке учитываются только величины, относящиеся к текущему иону.

В методе PAW для воспроизведения точной зарядовой плотности  $n^1 + n_{zc}$  вводится компенсационный заряд  $\hat{n}$ , который добавляется к зарядовой плотности  $\tilde{n} + \tilde{n}_{zc}$  и  $\tilde{n}^1 + \tilde{n}_{zc}$ . Заряд  $\hat{n}$  выбирается так, чтобы

электронная плотность  $\tilde{n}^1 + \hat{n}$  обладала теми же моментами, что и полнопотенциальная  $n^1$  в каждой из сфер.

Полная энергия в итоге записывается как (функционал здесь обозначается  $E$  вместо  $F$  в (1.12)):

$$E = \tilde{E} + E^1 - \tilde{E}^1, \quad (1.38)$$

где

$$\begin{aligned} \tilde{E} = \sum_n f_n \langle \tilde{\Psi}_n | -\frac{1}{2} \Delta | \tilde{\Psi}_n \rangle + E_{xc}[\tilde{n} + \hat{n} + \tilde{n}_c] + E_H[\tilde{n} + \hat{n}] + \int \vartheta_H[\tilde{n}_{Zc}][\tilde{n}(\mathbf{r}) + \\ \hat{n}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} + U(\mathbf{R}, Z_{ion}), \end{aligned} \quad (1.39)$$

$$\begin{aligned} \tilde{E}^1 = \sum_{(i,j)} p_{ij} \langle \tilde{\phi}_i | -\frac{1}{2} \Delta | \tilde{\phi}_j \rangle + E_{xc}[\tilde{n}^1 + \hat{n} + \tilde{n}_c] + E_H[\tilde{n}^1 + \\ \hat{n}] + \int_{\Omega_r} \vartheta_H[\tilde{n}_{Zc}][\tilde{n}^1(\mathbf{r}) + \hat{n}(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (1.40)$$

$$\begin{aligned} E^1 = \sum_{(i,j)} p_{ij} \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \Delta | \phi_j \rangle + E_{xc}[n^1 + n_c] + \\ E_H[n^1] + \int_{\Omega_r} \vartheta_H[\tilde{n}_{Zc}] n^1(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (1.41)$$

Энергия Хартри выражается как:

$$E_H[n] = \frac{1}{2} (n)(n) = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}, \quad (1.42)$$

электростатический потенциал  $\vartheta_H$  зарядовой плотности  $n$ :

$$\vartheta_H[n](\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'. \quad (1.43)$$

Вклад  $\tilde{E}$  считается на регулярной сетке, в то время как  $E^1$  и  $\tilde{E}^1$  считаются для каждой сферы на радиальной дополнительной сетке.

Таким образом при расчёте методом присоединённых плоских волн, в том числе в данной работе, задача расчёта функционала Кона-Шэма (1.12) заменяется на задачу расчёта функционала (1.38).

## 1.5 Методы генерации специальных квазислучайных структур

В 1990 году Цугер с соавторами [93] предложили метод генерации специальной квазислучайной структуры (SQS). Этот метод основан на генерации специально разработанной кристаллической структуры с меньшей повторяющейся периодичностью для максимального моделирования всех возможных ближайших соседей и наиболее подходящих корреляционных функций двух и более тел в неупорядоченных сплавах. Основная идея метода SQS заключается в том, чтобы максимально точно смоделировать ближайшие соседние функции взаимодействия тел в разупорядоченных составах путем построения специально разработанной периодической структуры малых ячеек, которые могут быть рассчитаны с использованием ТФП. Согласно теории SQS, пространственное расположение атомов в конкретном сплаве может быть эффективно охарактеризовано корреляционными функциями двух и многих тел этого сплава [93], которые определяются следующим образом: для бинарных систем неупорядоченных сплавов А-В псевдо спин-переменная  $x$  сначала присваивается каждому участку решетки в его единичной ячейке согласно обобщенной модели Визинга [94]. Когда  $x = 1$ , это означает, что атом А занимает участок решетки  $i$ , а когда  $x = -1$ , это означает, что атом В занимает участок решетки  $i$  (для троичных систем неупорядоченных сплавов А-В-С псевдоспин-переменная узла решетки

также может быть +1, 0, -1 в зависимости от занятости атомов А, В и С). Затем определяется некоторая базовая конфигурация  $f$ , которая представляет собой группу участков решетки, связанных с симметрией. Для одной конкретной структуры с  $f = (k, m)$ , где  $k$  представляет собой число вершин (число атомов) в конфигурации, обычно берут 2, 3, 4, ...,  $m$  для представления максимального расстояния между двумя вершинами (атомами), когда  $m$  занимает 1, 2, 3, 4, ..., соответственно, указывая на первого ближайшего соседа, второго и так далее. Наконец, умножив все псевдоспинные переменные в каждой композиции и усреднив их все в единичной ячейке, можно получить соответствующие функции ассоциаций двух и многих тел  $\bar{P}_{k,m}$ .

В связи с тем, что в идеальных неупорядоченных сплавах нет прямой корреляции между псевдоспиновыми переменными различных участков решетки, соответствующие корреляционные функции двух и многих тел  $\bar{P}_{k,m}$  могут быть получены непосредственно по среднему значению псевдоспиновых переменных участков решетки. Для идеальных бинарных неупорядоченных сплавов А-В отношение между средним значением и компонентами псевдоспин-переменной на участке решетки может быть записано следующим образом:

$$\langle S_B \rangle = x_A - x_B, \quad (1.44)$$

где:  $x_A$  и  $x_B$  есть концентрации компонента А и В в сплаве, соответственно ( $x_A + x_B = 1$ ). Для идеальных троичных неупорядоченных сплавов А-В-С соотношение между средними компонентами псевдоспин-переменной на участке решетки может быть записано следующим образом:

$$\langle S_B \rangle = x_A - x_B, \quad (1.45)$$

$$\langle S_C \rangle = x_A - x_C, \quad (1.46)$$

где:  $x_A + x_B + x_C = 1$ .

Поэтому ассоциативная функция для идеального бинарного неупорядоченного сплава А-В может быть получена непосредственно с помощью следующего уравнения:

$$\langle \bar{\Pi}_{k,m}(S) \rangle = (x_A - x_B)^k. \quad (1.47)$$

Ассоциативная функция для идеального троичного неупорядоченного сплава А-В-С может быть получена непосредственно с помощью следующего уравнения:

$$\langle \bar{\Pi}_{k,m}(S) \rangle = (x_A - x_C)^{n_B} (x_A + x_C)^{n_C}, \quad (1.48)$$

где:  $n_B + n_C = k$ .

Из вышесказанного следует так называемый метод SQS, заключающийся в том, чтобы максимально точно смоделировать наиболее релевантные корреляционные функции двух и более соседних атомов в неупорядоченных сплавах путем построения специально разработанной периодической структуры малых ячеек. Поэтому модель суперячейки, построенная с использованием метода SQS, должна соответствовать следующим условиям:

$$\langle \bar{\Pi}_{k,m}(S) \rangle_{SQS} = \langle \bar{\Pi}_{k,m}(S) \rangle_{disordered}. \quad (1.49)$$

Стоит отметить, что использование малой периодической структуры для моделирования случайного распределения атомов в неупорядоченных сплавах должно вводить ошибочную корреляционную функцию после определенного расстояния. Разупорядоченную структуру SQS можно сгенерировать путем точного копирования корреляционной функции

между первыми ближайшими соседями в неупорядоченном сплаве так, что погрешность, вызванная периодичностью решетки, может быть отнесена к дальнему непосредственному соседу, поскольку взаимодействие между ближайшими соседями обычно важнее, чем взаимодействие между соседними атомами, которые находятся на более отдаленном расстоянии [95].

## Глава 2. Фазовая стабильность, структурные и магнитные свойства трех- и четырехкомпонентных сплавов Гейслера

В настоящее время ФМ сплавы Гейслера с памятью формы – класс соединений, который является одним из известных классов многофункциональных материалов, обладающих многими интересными особенностями в интервале температур мартенситного превращения благодаря сильной взаимосвязи между кристаллической структурой и магнитным упорядочением. Мультиферроидные, магниторезистивные, мартенситные и связанные с ними магнитные свойства с памятью формы, а также магнитокалорические свойства являются примерами этих уникальных особенностей. Одними из наиболее изученных и известных сплавов Гейслера являются материалы на основе Ni. Наиболее известным из этих сплавов является сплав  $Ni_2MnGa$ . Он является ФМ в аустенитном и мартенситном состояниях. Как правило, регулирование температур как структурных, так и магнитных переходов может быть полезно для достижения лучших функциональных свойств.

Важно отметить, что исследование фазовой стабильности является одним из самых значимых вопросов при изучении сплавов Гейслера. Однако этой теме уделяется недостаточно внимания. В работе [96] сообщается о зависимости термообработки от стабильности сплавов Гейслера с избыточной концентрацией Mn. Показано, что сегрегация в сплаве  $Ni_{50}Mn_{39}Sn_{11}$  возникает после двухстадийной термообработки при 1200 и 773 К. Последние экспериментальные данные [97-100] показали, что АФМ сплавы Гейслера  $Ni_{50}Mn_{45}Z_5$  ( $Z = Sn, Al, Ga, In$ ) также нестабильны и распадаются на двухфазную ФМ  $L2_1$ -кубическую  $Ni_{50}Mn_{25}X_{25}$  и АФМ  $L1_0$ -тетрагональную фазу  $Ni_{50}Mn_{50}$  при температуре отжига около 650 – 800 К вблизи фазового перехода «порядок-беспорядок». Теоретические расчеты устойчивости сплавов Гейслера [55]

также предсказывают что соединения на основе Ni с избыточным содержанием Mn при низких температурах нестабильны и распадаются на двухфазную систему. Однако авторами установлена стабильность композиций  $Ni_2MnGa$  и  $Mn_2Ni(Ga,Al)$ , а также  $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$  ФМ в диапазоне концентраций  $0 < x < 0,6$ . Все это указывает на высокую степень значимости исследований вопросов фазовой стабильности и устойчивости композиций к распаду на компоненты.

## 2.1 Сплавы Гейслера $Ni_{2-x}Co_xMn_{1+y}Z_{1-y}$ . Постановка задачи

В литературе можно найти большой объем информации о трёх- и четырёхкомпонентных сплавах Гейслера на основе Ni [1-13, 5-55, 96-111]. Значительная часть теоретических работ выполнена на основе первопринципных вычислений, поскольку экспериментальные исследования сталкиваются с рядом ограничений: длительный период исследования, лимитированный объем образцов, высокие затраты, старение и т.д. Напротив, с помощью набора теоретических методов можно моделировать любой нестехиометрический состав, замещение или легирование элементов любой желаемой композиции и, соответственно, выбрать те или иные условия или факторы, которые могут обеспечить полезное руководство для экспериментаторов.

В связи с этим, в настоящей главе представлены исследования из первых принципов фазовой стабильности, структурных и магнитных свойств сплавов Гейслера на основе  $Ni_{2-x}Co_xMn_{1+y}Z_{1-y}$  ( $x = 0, 0,25, 0,5$  и  $y = 0, 0,25, 0,5, 0,75$ ),  $Z = Ga, In, Sb, Sn$ . Исследовано влияние легирования Co в узле Ni и отклонение от стехиометрии за счет увеличения концентрации Mn на позициях Z-элемента. Рассмотрены два случая упорядочения магнитных моментов: в шахматном и послойном порядке. Рассчитаны

энергии декомпозиции ( $E_{dec}$ ) и выпуклой оболочки ( $\Delta E_{null}$ ) для всех аустенитных и мартенситных фаз.

## 2.2 Детали расчетов

Расчёты в рамках ТФП выполнены с использованием набора плоских волн и PAW метода, реализованных в программном пакете VASP в приближении функционала PBE для всех заявленных в данной главе композиций. Электронные конфигурации, используемые в PAW псевдопотенциалах, приведены в таблице 2.1. Кристаллическая структура аустенитной фазы задана 16-ти атомной кубической суперячейкой ( $L2_1$ ) пространственной группы симметрии  $Fm\bar{3}m$  № 225, прототип  $Cu_2MnAl$ . Данную структуру принято называть регулярной гейслеровской структурой, где X атомы располагаются в позициях Вайкоффа 8c ((1/4, 1/4, 1/4) и (3/4, 3/4, 3/4)), а Y и Z – в позициях 4b (1/2, 1/2, 1/2) и 4a (0, 0, 0) соответственно. Поскольку сплавы Гейслера с избытком Mn демонстрируют сложное поведение в дальнедействующих обменных взаимодействиях, особенно в мартенситной фазе ( $L1_0$ ), то необходимо учесть различную магнитную структуру, в связи с этим рассматривались два случая упорядочения магнитных моментов атомов Mn и Ni: ферромагнитный – ФМ (все спины  $\uparrow\uparrow$ ) и ферримагнитный – ФиМ (спины избыточного Mn, расположенного в узлах Z элемента, антипараллельно направлены по отношению к спином атомов Ni, Mn и Co  $\downarrow\downarrow$ ). На рисунке 2.1 представлены кубические структуры соединений  $Ni_2Mn_{1+y}Z_{1-y}$  ( $y = 0, 0,25, 0,5, 0,75, 1$ ) с расположением атомов Mn в «шахматном» и «послойном» порядке. Структура с послойным атомным упорядочением является результатом наличия антисайт дефекта между одной парой атомов Mn и Z-элемента.

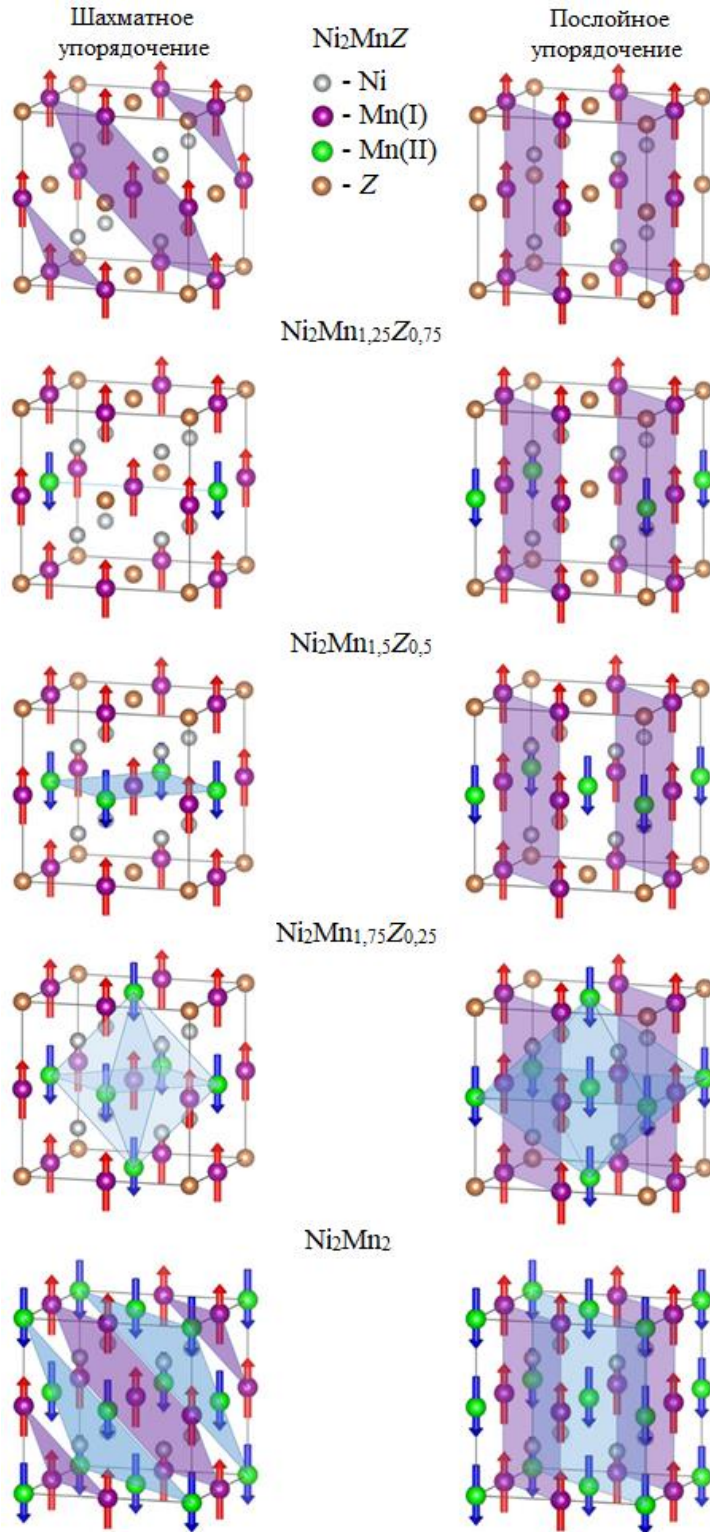


Рисунок 2.1 – Кубические структуры соединений  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+y}\text{Z}_{1-y}$  ( $y = 0, 0,25, 0,5, 0,75, 1$ ) с шахматным и послойным расположением атомов Mn, формирующих ФИМ упорядочение. Зеленым цветом обозначены атомы Mn, замещающие Z-элемент. Затененные области представлены для подчеркивания атомного и магнитного упорядочения

Таблица 2.1 – Электронные конфигурации атомов, используемые в PAW псевдопотенциалах

Атом	Электронная конфигурация
Ni	$3d^8 4s^2$
Co	$3d^8 4s^1$
Mn	$3p^6 3d^5 4s^2$
Ga	$3d^{10} 4s^2 4p^1$
In	$4d^{10} 5s^2 5p^1$
Sn	$4d^{10} 5s^2 5p^2$
Sb	$5s^2 5p^3$

При изменении концентрации рассматриваемых композиций, атомы избыточного Mn размещались случайным образом в подрешетке Z-элемента. Для составов с концентрацией Mn более  $\sim 37,5$  ат.%, производился перебор всевозможного атомного окружения Mn(II) на узлах Z с использованием 32-х атомной суперъячейки по причине устранения дефекта «бесконечной» плоскости Mn [112] (рис. 2.2). Термин «бесконечная плоскость» вытекает из теоремы Блоха.

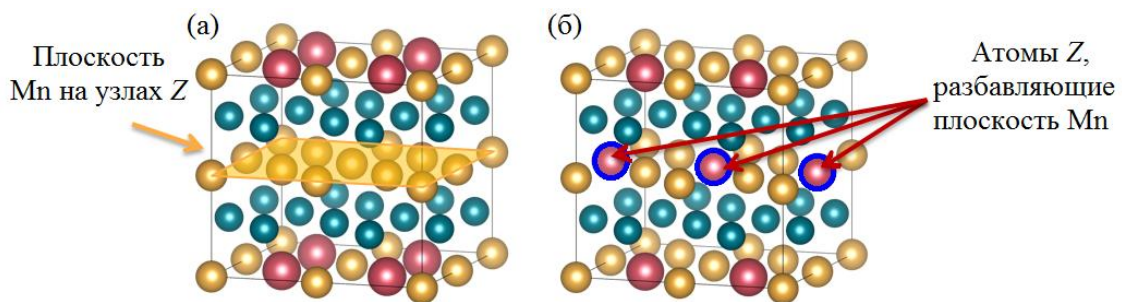


Рисунок 2.2 – Кристаллическая структура сплавов Гейслера с избыточным содержанием Mn. (а) – образование марганцевой плоскости в 32-х атомной суперъячейке сплава  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5}\text{Z}_{0,5}$  при частичном замещении атомов Z на Mn, (б) – наиболее энергетически выгодная структура с атомами Z, расположенными в плоскости Mn, позволяющими нивелировать дефект

Геометрическая оптимизация кристаллических структур проводилась в три этапа. На первом этапе выполнена ионная релаксация аустенитной фазы с изменением объема ячейки. На втором этапе проведена электронная релаксация с изменением объема ячейки и с изменением позиций ионов в зависимости от степени тетрагонального искажения кубической структуры. На третьем этапе выполнена ионная релаксация глобального минимума мартенситной фазы, в случае его обнаружения. Энергия отсечки плоских волн составляла 560 эВ, критерий сходимости –  $10^{-7}$  эВ/атом. Интегрирование зоны Бриллюэна реализовано на  $\Gamma$ -центрированной  $k$ - сетке с плотностью  $\sim 5000$  точек на атом обратной решетки.

Принимая во внимание экспериментальные данные [113, 96-100], в данной диссертационной работе исследованы возможные эффекты сегрегации сплавов  $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{1+y}\text{Z}_{1-y}$ . Методология исследования процессов сегрегации состояла из трех этапов:

- На первом этапе рассчитывались энергии основного состояния с учетом выгодной магнитной конфигурации как для стехиометрических, так и для нестехиометрических составов, а также, для всех возможных вероятных компонентов распада. Список стабильных бинарных соединений был взят из базы данных «Materials project» [114] и Aflow [115-117].
- Второй этап – анализ устойчивости соединений по отношению к распаду на составляющие элементы в рамках расчетов энергии (или энтальпии) формирования.
- Третий этап – анализ устойчивости соединений по отношению к распаду на все возможные компоненты вероятностного распада в рамках расчетов энергии декомпозиции ( $E_{dec}$ ):

$$E_{dec} = E_{tot} - \sum_i^N E_i, \quad (2.1)$$

где  $E_{tot}$  – полная энергия рассматриваемого сплава,  $E_i$  – энергия всех вероятных стабильных компонентов распада в соответствующих кристаллических структурах,  $N$  – число компонентов распада. Отрицательные энергии декомпозиции указывают на устойчивость соединения, положительные на не стабильность, реакции с  $E_{dec}$  от -5 до 5 мЭВ нами расценивались как метастабильные.

Энергия смешения ( $E_{mix}$ ) для трехкомпонентных композиций, согласно исследованиям авторов [55], является разницей между полной энергией рассматриваемого сплава ( $E_{X_2Y_{1+y}Z_{1-y}}$ ) и суммой энергий компонентов распада  $Ni_2MnZ$  в кубической фазе и тетрагонального  $Ni_2Mn_2$ :

$$E_{mix} = E_{X_2Y_{1+y}Z_{1-y}} - \left[ (1-x)E_{X_2YZ}^{L2_1} + xE_{(XY)_2}^{L1_0} \right]. \quad (2.2)$$

Энергия над выпуклой оболочкой ( $\Delta E_{hull}$ ) рассматривалась как разница между энергией поверхности устойчивых соединений ( $E_{conv}$ ) и  $E_{dec}$  сплава. Нулевая энергия холла говорит о том, что рассматриваемый сплав устойчив и является компонентом, образующим выпуклую оболочку.

$$\Delta E_{hull} = E_{conv} - E_{tot}. \quad (2.3)$$

### 2.3 Фазовая стабильность, структурные и магнитные свойства сплавов Ni-Co-Mn-Z

В данном разделе представлены результаты геометрической оптимизации кристаллических структур сплавов  $Ni_{2-x}Co_xMn_{1+y}Z_{1-y}$  ( $x = 0$ ,

0,25, 0,5 и  $y = 0, 0,25, 0,5, 0,75$ ), где  $Z$  – это Ga, In, Sb, Sn. Определено основное состояние рассматриваемых композиций во всем диапазоне исследуемых концентраций.

На рисунке 2.3 приведены результаты расчетов разницы энергий  $\Delta E$  между тетрагональными  $L1_0$  структурами с послойным и шахматным ФМ упорядочением и ФМ кубической  $L2_1$  структурой сплавов  $Ni_{50-x}Co_xMn_{25+y}Z_{25-y}$  в зависимости от содержания Mn и Co. Для начала рассмотрим результаты для  $Ni_{50}Mn_{25+y}Z_{25-y}$ . Из рисунка 2.3 видно, что в случае стехиометрических составов ( $x = 0$ ), ФМ тетрагональная фаза наблюдается только в  $Ni_2MnGa$ , тогда как для остальных соединений основным состоянием является кубический аустенит ФМ, а ФМ тетрагональная фаза возникает при содержании избыточного Mn  $y \geq 37,5$  ат.%. Отклонение от стехиометрии приводит к увеличению  $\Delta E$ , указывая на стабильность тетрагональной фазы, при этом энергетически выгодной становится тетрагональная структура с послойным упорядочением магнитных моментов. Схожие результаты были получены ранее авторами работы [55]. Стоит отметить, что в отличие от всех рассматриваемых композиций, для сплава  $Ni_{50}Mn_{37,5}Sn_{12,5}$  характерно наличие кубической фазы ФМ (обозначена желтым цветом на рисунке 2.3 г) с меньшей энергией основного состояния, относительно кубической фазы ФМ на  $\sim 4,29$  мэВ/атом.

Легирование Co на узлах Ni до  $\sim 12,5$  ат.% приводит к существенному уменьшению  $\Delta E$  между  $L1_0$  фазой с шахматным ФМ упорядочением и ФМ  $L2_1$  фазой, особенно, с ростом содержания избыточного Mn. Можно полагать, что в конечном итоге, при дальнейшем увеличении  $x$  ( $x > 12,5$  ат.%) будет наблюдаться неустойчивость тетрагональной структуры ФМ в шахматном порядке по отношению к кубической структуре. Однако  $\Delta E$  между  $L1_0$  структурой с послойным ФМ упорядочением и ФМ  $L2_1$  структурой слабо зависит от содержания Co. Например, для соединений  $Ni_{50-x}Co_xMn_{43,75}Z_{6,25}$  ( $x = 6,25$  и  $12,5$  ат.%)  $\Delta E$

составляет  $\sim 70$  мэВ/атом. Схожее значение было получено ранее для системы Ni-Co-Mn-Sn [118]. Тем не менее, рост концентрации Co приводит к уменьшению  $\Delta E$  примерно на 10 мэВ/атом между составами с  $x = 0$  и 12,5 ат.% при фиксированном содержании Mn.

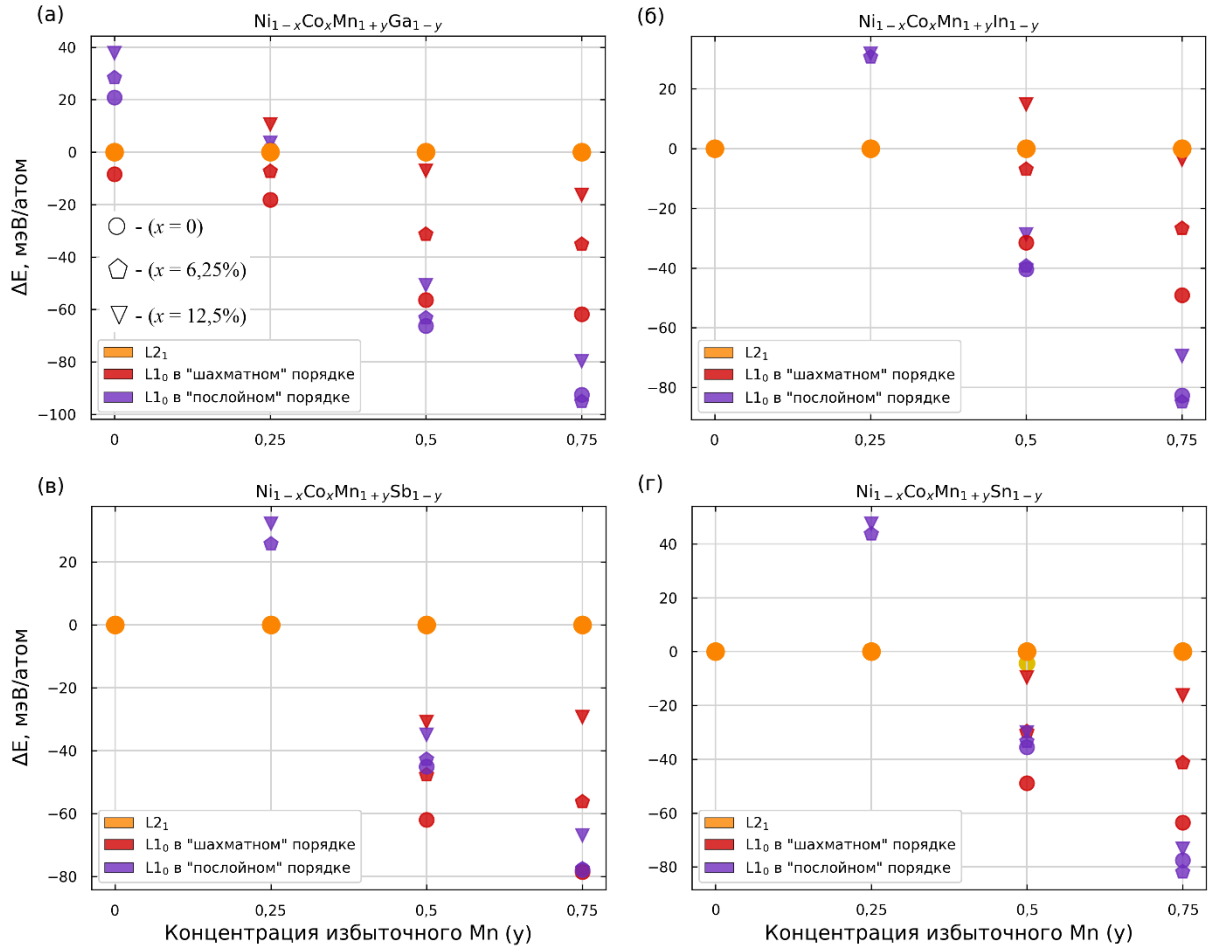


Рисунок 2.3 – Зависимость энергии основного состояния, нормированной на кубическую ФМ фазу ( $\Delta E$ ) всех рассматриваемых композиций  $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{1+y}\text{Z}_{1-y}$  ( $x = 0, 0,25, 0,5$  и  $y = 0, 0,25, 0,5, 0,75$ ), где Z – это Ga, In, Sb, Sn для тетрагональных фаз шахматного и послойного ФМ упорядочения. Легенда на рис. (а) соответствует концентрации Co и справедлива для всех представленных данных. Желтым цветом на рисунке 2.3 (г) обозначена выгодная кубическая фаза с ФМ упорядочением сплава  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5}\text{Sn}_{0,5}$

Таблица 2.2 – Степень тетрагональности  $c/a$ , магнитное упорядочение, полный и поэлементные магнитные моменты ( $\mu$  в  $\mu_B/\text{ф.ед.}$ ), энергия основного состояния ( $E$  в эВ/атом) для основного состояния рассматриваемых соединений

Сплав	Основное состояние		Магнитные моменты						Энергия
	$c/a$	Магн. упоряд.	$\mu_{\text{Ni}}$	$\mu_{\text{Co}}$	$\mu_{\text{Mn(I)}}$	$\mu_{\text{Mn(II)}}$	$\mu_Z$	$\mu_{\text{tot}}$	$E$
$\text{Ni}_2\text{MnGa}$	1,25	ФМ (шахм)	0,43	-	3,32	-	-0,06	4,11	-6,01
$\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,25}\text{Ga}_{0,75}$	1,31	Фим (шахм)	0,29	-	3,24	-3,38	-0,06	2,94	-6,34
$\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5}\text{Ga}_{0,5}$	1,36	Фим (слой)	0,25	-	3,21	-3,02	-0,06	2,16	-6,69
$\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{Ga}_{0,25}$	1,37	Фим (слой)	0,15	-	3,193	-3,08	-0,05	1,16	-7,05
$\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{MnGa}$	1,0	ФМ (шахм)	0,38	1,26	3,34	-	-0,05	4,27	-6,10
$\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{1,25}\text{Ga}_{0,75}$	1,29	Фим (шахм)	0,29	0,62	3,22	-3,30	-0,06	3,00	-6,42
$\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{1,5}\text{Ga}_{0,5}$	1,36	Фим (слой)	0,26	0,73	3,18	-2,99	-0,07	2,28	-6,79
$\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{1,75}\text{Ga}_{0,25}$	1,37	Фим (слой)	0,14	0,44	3,15	-3,06	-0,07	1,19	-7,14
$\text{Ni}_{1,5}\text{Co}_{0,5}\text{MnGa}$	1,0	ФМ (шахм)	0,42	1,21	3,29	-	-0,05	4,47	-6,20
$\text{Ni}_{1,5}\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{1,25}\text{Ga}_{0,75}$	1,0	ФМ (шахм)	0,52	1,27	3,32	3,42	-0,06	5,54	-6,51
$\text{Ni}_{1,5}\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{Ga}_{0,5}$	1,35	Фим (слой)	0,25	0,71	3,13	-2,99	-0,07	2,34	-6,87
$\text{Ni}_{1,5}\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{1,75}\text{Ga}_{0,25}$	1,38	Фим (слой)	0,15	0,49	3,08	-2,99	-0,07	1,27	-7,23
$\text{Ni}_2\text{MnIn}$	1,0	ФМ (шахм)	0,31	-	3,54	-	-0,06	4,10	-5,72
$\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,25}\text{In}_{0,75}$	1,0	ФМ (шахм)	0,48	-	3,55	3,46	-0,06	5,33	-6,11
$\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5}\text{In}_{0,5}$	1,34	Фим (слой)	0,25	-	3,32	-3,02	-0,05	2,28	-6,53

$\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}_{0,25}$	1,36	ФМ (слой)	0,14	-	3,27	-3,09	-0,03	1,23	-6,96
$\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{MnIn}$	1,0	ФМ (шахм)	0,34	1,30	3,50	-	-0,06	4,37	-5,80
$\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{1,25}\text{In}_{0,75}$	1,0	ФМ (шахм)	0,50	1,36	3,51	3,42	-0,07	5,53	-6,20
$\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{1,5}\text{In}_{0,5}$	1,34	ФМ (слой)	0,23	0,65	3,25	-3,04	-0,06	2,30	-6,62
$\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{1,75}\text{In}_{0,25}$	1,36	ФМ (слой)	0,12	0,40	3,22	-3,08	-0,06	1,20	-7,06
$\text{Ni}_{1,5}\text{Co}_{0,5}\text{MnIn}$	1,0	ФМ (шахм)	0,37	1,25	3,46	-	-0,06	4,57	-5,89
$\text{Ni}_{1,5}\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{1,25}\text{In}_{0,75}$	1,0	ФМ (шахм)	0,49	1,30	3,44	3,34	-0,07	5,61	-6,28
$\text{Ni}_{1,5}\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{In}_{0,5}$	1,34	ФМ (слой)	0,23	0,69	3,26	-3,03	-0,07	2,40	-6,70
$\text{Ni}_{1,5}\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{1,75}\text{In}_{0,25}$	1,36	ФМ (слой)	0,12	0,47	3,15	-3,03	-0,06	1,28	-7,14
$\text{Ni}_2\text{MnSn}$	1,0	ФМ (шахм)	0,22	-	3,55	-	-0,05	3,94	-6,12
$\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,25}\text{Sn}_{0,75}$	1,0	ФМ (шахм)	0,39	-	3,54	3,54	-0,06	5,16	-6,40
$\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5}\text{Sn}_{0,5}$	1,36	ФМ (шахм)	0,17	-	3,24	-3,12	-0,06	1,98	-6,73
$\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{Sn}_{0,25}$	1,36	ФМ (слой)	0,17	-	3,24	-3,07	-0,03	1,26	-7,05
$\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{MnSn}$	1,0	ФМ (шахм)	0,24	1,24	3,52	-	-0,05	4,21	-6,20
$\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{1,25}\text{Sn}_{0,75}$	1,0	ФМ (шахм)	0,41	1,34	3,52	3,52	-0,06	5,40	-6,49
$\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{1,5}\text{Sn}_{0,5}$	1,36	ФМ (слой)	0,20	0,72	3,20	-3,01	-0,08	2,19	-6,80
$\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{1,75}\text{Sn}_{0,25}$	1,36	ФМ (слой)	0,15	0,50	3,20	-3,05	-0,05	1,29	-7,15
$\text{Ni}_{1,5}\text{Co}_{0,5}\text{MnSn}$	1,0	ФМ (шахм)	0,26	1,25	3,50	-	-0,05	4,45	-6,29
$\text{Ni}_{1,5}\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{1,25}\text{Sn}_{0,75}$	1,0	ФМ (шахм)	0,42	1,32	3,48	3,49	-0,06	5,61	-6,58
$\text{Ni}_{1,5}\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{Sn}_{0,5}$	1,35	ФМ (слой)	0,22	0,71	3,17	-2,99	-0,08	2,32	-6,90

$\text{Ni}_{1,5}\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{1,75}\text{Sn}_{0,25}$	1,36	ФМ (слой)	0,13	0,43	3,14	-3,05	-0,08	1,24	-7,24
$\text{Ni}_2\text{MnSb}$	1,0	ФМ (шахм)	0,15	-	3,57	-	-0,02	3,85	-6,14
$\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,25}\text{Sb}_{0,75}$	1,0	ФМ (шахм)	0,33	-	3,57	3,64	-0,02	5,13	-6,41
$\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}$	1,37	ФМ (шахм)	0,12	-	3,24	-3,12	-0,06	1,90	-6,75
$\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{Sb}_{0,25}$	1,39	ФМ (шахм)	0,06	-	3,13	-3,10	-0,06	0,92	-7,06
$\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{MnSb}$	1,0	ФМ (шахм)	0,17	0,91	3,54	-	-0,02	4,04	-6,22
$\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{1,25}\text{Sb}_{0,75}$	1,0	ФМ (шахм)	0,35	1,28	3,54	3,61	-0,02	5,35	-6,50
$\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}$	1,35	ФМ (шахм)	0,15	0,45	3,22	-3,13	-0,05	2,00	-6,83
$\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{1,75}\text{Sb}_{0,25}$	1,37	ФМ (слой)	0,08	0,50	3,09	-3,08	-0,05	1,04	-7,13
$\text{Ni}_{1,5}\text{Co}_{0,5}\text{MnSb}$	1,0	ФМ (шахм)	0,18	1,02	3,53	-	-0,02	4,29	-6,31
$\text{Ni}_{1,5}\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{1,25}\text{Sb}_{0,75}$	1,0	ФМ (шахм)	0,36	1,30	3,52	3,58	-0,01	5,60	-6,59
$\text{Ni}_{1,5}\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}$	1,36	ФМ (слой)	0,23	0,82	3,15	-2,94	-0,05	2,42	-6,92
$\text{Ni}_{1,5}\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{1,75}\text{Sb}_{0,25}$	1,36	ФМ (слой)	0,14	0,53	3,14	-3,07	-0,05	1,30	-7,24
$\text{NiMn}$	1,40	АФМ	0	-	3,15	-3,15	-	0	-7,42

Таким образом, показано, что легирование Со увеличивает стабильность кубической фазы по отношению к тетрагональной с шахматным упорядочением магнитных моментов. Сплавы с послойным ФМ упорядочением в  $L1_0$  структуре в основном состоянии при любых концентрациях Со являются более энергетически выгодными относительно  $L1_0$  структуры с ФМ шахматным упорядочением, которая, в свою очередь, является промежуточной фазой по энергетической шкале между

ФМ  $L2_1$  и ФМ  $L1_0$  с послойным упорядочением для составов Ni-Co-Mn-Ga(In, Sn) с избытком атомов Mn ~12,5 и 18,75 ат. %.

## 2.4 Анализ тенденции к сегрегации сплавов Ni-Co-Mn-Z

В настоящем параграфе проведена оценка устойчивости к сегрегации аустенитной и мартенситной фаз всех рассматриваемых композиций по принципу расчета энергии смешения ( $E_{mix}$ ), энергии декомпозиции ( $E_{dec}$ ) и энергии выпуклой оболочки ( $\Delta E_{hull}$ ).

Согласно теоретическим исследованиям авторов [55], основанном на экспериментальных данных [96-100, 113], обогащенные Mn-содержащие сплавы  $Ni_2Mn_{1+y}Z_{1-y}$  являются не устойчивыми и распадаются на стехиометрические компоненты: ФМ  $L2_1$ - $Ni_2MnZ$  ФМ и АФМ  $L1_0$ - $Ni_2Mn_2$ . Однако большинство композиций  $Ni_2MnZ$  сами по себе не стабильны и, в свою очередь, согласно электронной базе данных «Materials project» [114] и Aflow [115-117], распадаются на другие соединения в основном состоянии. Исключением из всей линейки рассматриваемых составов является ФМ сплав  $Ni_2MnGa$  в мартенситной фазе.

В связи с этим, нами были рассчитаны значения  $E_{mix}$ , принимая во внимание теоретические исследования [55], экспериментальные результаты [96-100, 113] и рекомендации электронных баз данных [114-117] относительно устойчивости (неустойчивости) стехиометрических соединений.

На первом этапе составлены общие реакции распада для трехкомпонентных сплавов  $Ni_2Mn_{1+y}Z_{1-y}$  ( $Z = Ga, In, Sb, Sn$ ):

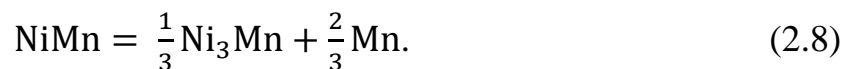


$$\begin{aligned} \text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{In}_{1-x} &= (1-x)\text{Ni}_2\text{MnIn} + x(\text{NiMn})_2 = \\ (1-x) \left( \frac{1}{3}\text{Ni}_3\text{Mn} + \text{NiIn} + \frac{2}{3}\text{Mn} \right) &+ x(\text{NiMn})_2, \end{aligned} \quad (2.5)$$

$$\begin{aligned} \text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Sb}_{1-x} &= (1-x)\text{Ni}_2\text{MnSb} + x(\text{NiMn})_2 = \\ (1-x) \left( \frac{1}{3}\text{Ni}_3\text{Mn} + \frac{1}{3}\text{NiSb} + \frac{2}{3}\text{NiMnSb} \right) &+ x(\text{NiMn})_2, \end{aligned} \quad (2.6)$$

$$\begin{aligned} \text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x} &= (1-x)\text{Ni}_2\text{MnSn} + x(\text{NiMn})_2 = \\ (1-x) \left( \frac{\frac{1}{3}\text{Ni}_3\text{Mn} + \text{Ni}_3\text{Sn}_2 + \frac{5}{3}\text{Mn}}{2} \right) &+ x(\text{NiMn})_2. \end{aligned} \quad (2.7)$$

Сплав NiMn АФМ в тетрагональной структуре, согласно базе данных [114], предсказывается неустойчивым к сегрегации и распадающимся на компоненты по следующей реакции:

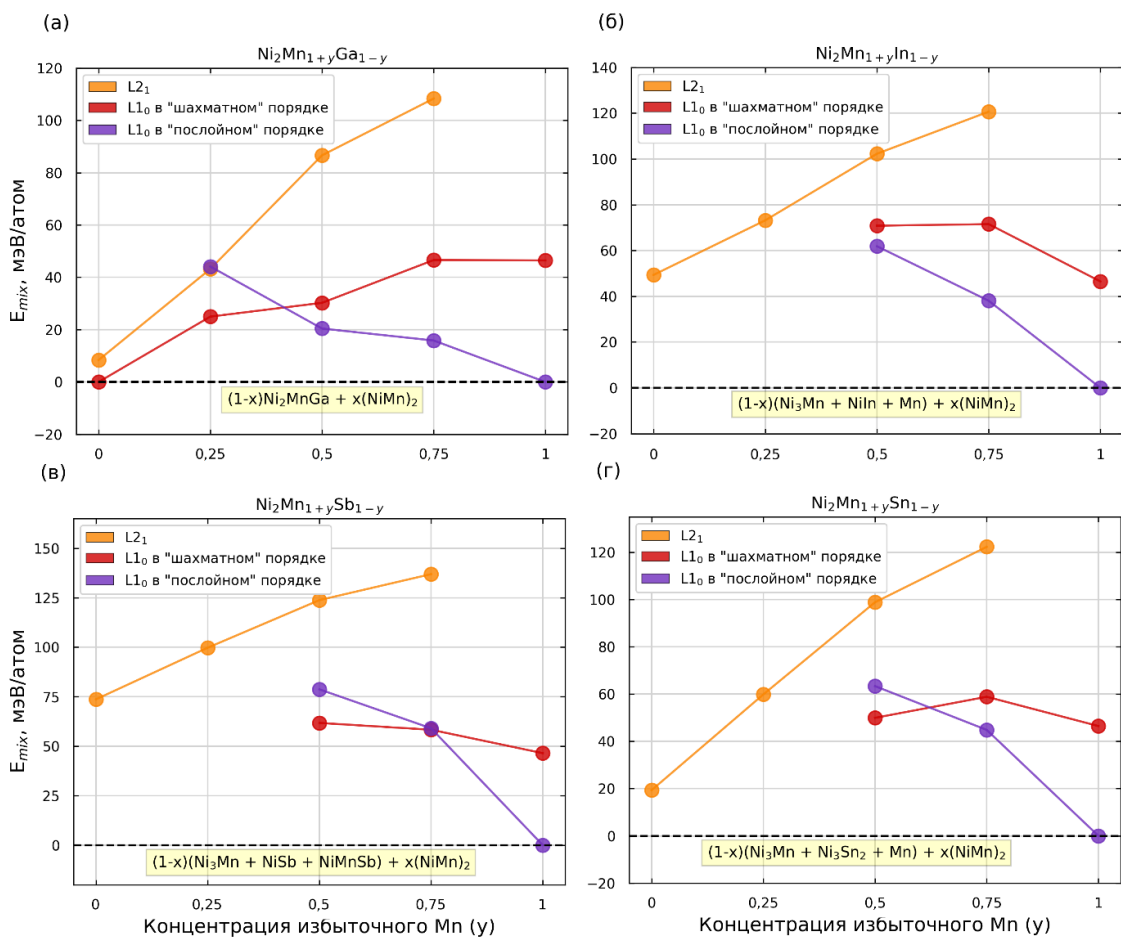


Однако, данные расчетов  $E_{mix}$ , согласно формуле (2.2), предсказывают отрицательную энергию этого сплава  $\sim -44,87$  и  $-91,35$  мЭВ/атом как для конфигурации с «шахматным» упорядочением, так и с послойным соответственно. В связи с этим, в дальнейших расчетах данная композиция принимается за стабильную в основном тетрагональном АФМ состоянии с послойным упорядочением.

По полученным данным (рис. 2.4), устойчивость к сегрегации наблюдается только для сплавов Ni<sub>2</sub>MnGa в ФМ  $L1_0$  фазе, что коррелирует с уже известными данными ресурсов «Materials project» и Aflow [114-117], а также Ni<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub> с послойным АФМ упорядочением в  $L1_0$  фазе, что было получено ранее. В связи с этим, в уравнении (2.4) нет необходимости рассчитывать энергию стехиометрии из стабильных компонентов распада,

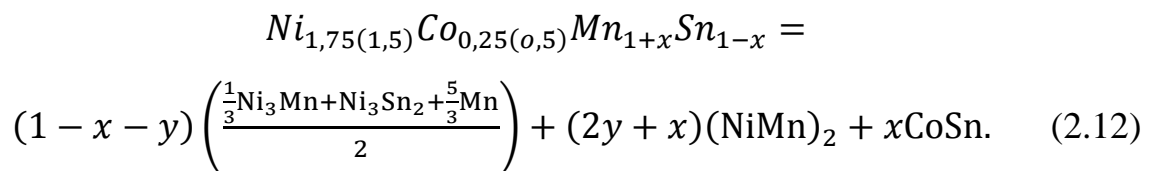
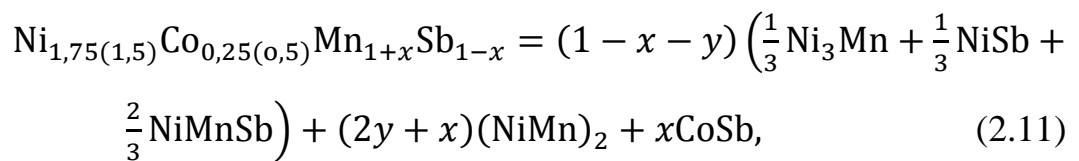
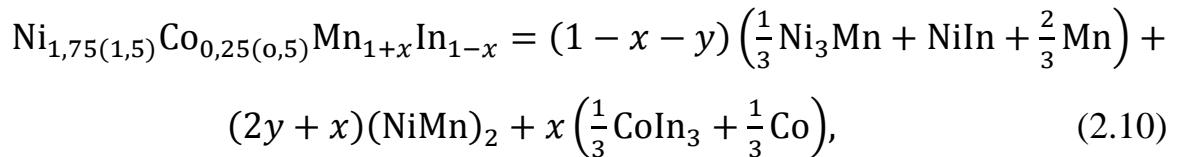
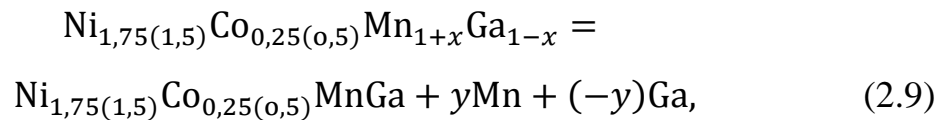
а также во всех реакциях использовалась энергия основного состояния  $\text{Ni}_2\text{Mn}_2$ , а не суммы компонентов его распада.

На втором этапе, согласно формуле (2.2), рассчитаны энергии смешения ( $E_{mix}$ ) для всех рассматриваемых трехкомпонентных композиций. Стоит отметить, по причине того, что в сплаве  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  тетрагональная структура является выгоднее кубической на 8,38 мэВ/атом, то в случае сплавов  $\text{Ni}_{2-x}\text{Mn}_{1+y}\text{Ga}_{1-y}$  для расчета  $E_{mix}$  было использовано значение энергии сплава  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  в  $L1_0$  фазе.



обменные взаимодействия, которые носят дальнедействующий колебательный характер. Следовательно, чем больше избыточных атомов Mn появится в подрешетке Mn(II) (подрешетке Z-элементов), тем сильнее будет конкуренция. Как видно из рисунка 2.4,  $E_{mix}$  демонстрирует схожую тенденцию для всех исследованных составов независимо от структурно-фазового и магнитного порядка. При этом она принимает положительные значения во всем диапазоне концентраций как для аустенитных, так и для мартенситных композиций, за исключением составов  $Ni_2MnGa$  и  $Ni_2Mn_2$  в тетрагональных фазах, упорядоченных ферро- и антиферромагнитно соответственно.

На третьем этапе исследований составлены реакции распада для четырехкомпонентных сплавов  $Ni_{2-x}Co_xMn_{1+y}Z_{1-y}$  ( $Z = Ga, In, Sb, Sn$ ):



По данным рисунков 2.5 и 2.6 устойчивостью к сегрегации обладают кубические структуры сплавов  $Ni_{1,75}Co_{0,25}MnGa$  и  $Ni_{1,5}Co_{0,5}MnGa$ , что

указывает на стабилизацию ФМ аустенитной фазы посредством введения Co. Легирование Co ~6,25 ат.% приводит к практически вырожденному состоянию аустенитной и мартенситной фазы в сплаве  $Ni_{1,75}Co_{0,25}MnGa$ , что говорит о возможной кристаллизации сплава как в кубической структуре, так и в тетрагональной по причине незначительной разницы в энергии. Увеличение концентрации Co до ~12,5 ат.% указывает на единственно возможное основное состояние сплава  $Ni_{1,5}Co_{0,5}MnGa$  в кубической структуре с ФМ упорядочением магнитных моментов. Увеличение концентрации Mn приводит к подобному поведению  $E_{mix}$ , наблюдаемому в трехкомпонентных сплавах Гейслера, и указывает на склонность четырехкомпонентных сплавов к сегрегации.

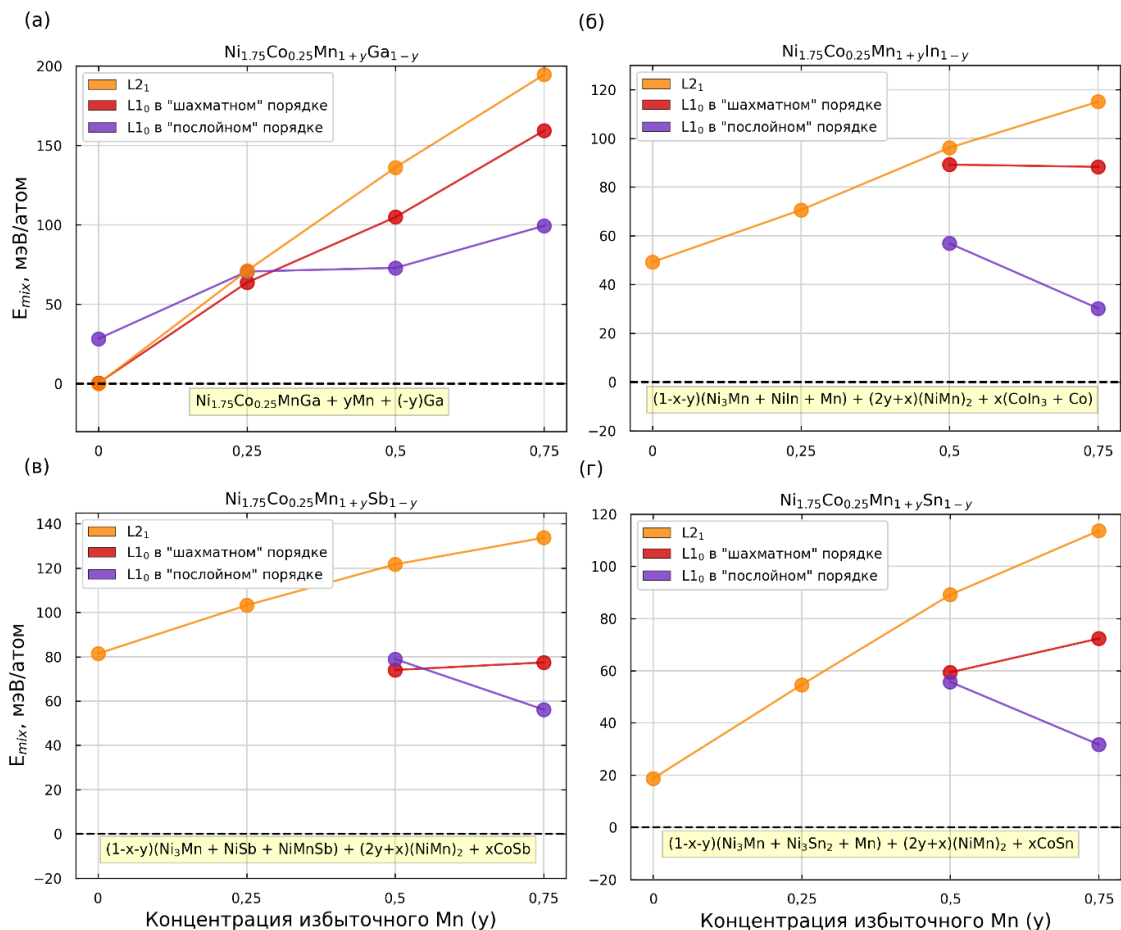


Рисунок 2.5 – Зависимость энергии смешения ( $E_{mix}$ ) от содержания избыточного Mn для ФМ кубической ( $L_{21}$ ) и ФМ тетрагональных ( $L_{10}$ ) структур  $Ni_{1,75}Co_{0,25}Mn_{1+y}Z_{1-y}$  ( $Z = Ga, In, Sb, Sn$ )

Таким образом, можно сделать основной вывод, что легирование Co на узлах Ni не влияет на устойчивость композиций, которые стабильны в стехиометрических концентрациях, а обогащение Mn дестабилизирует составы, увеличивая значение  $E_{mix}$ . Что касается тетрагональной структуры с ФМ послойным упорядочением, то для большинства сплавов семейств Ni-Mn-Z и Ni-Co-Mn-Z наблюдается тенденция понижения энергии  $E_{mix}$  с увеличением концентрации Mn. Данное наблюдение позволяет предположить наличие стабильной (метастабильной) композиции близкой к концентрации  $Ni_2Mn_2$ . Однако, для подобных заявлений требуются дальнейшие исследования на ячейках большего размера.

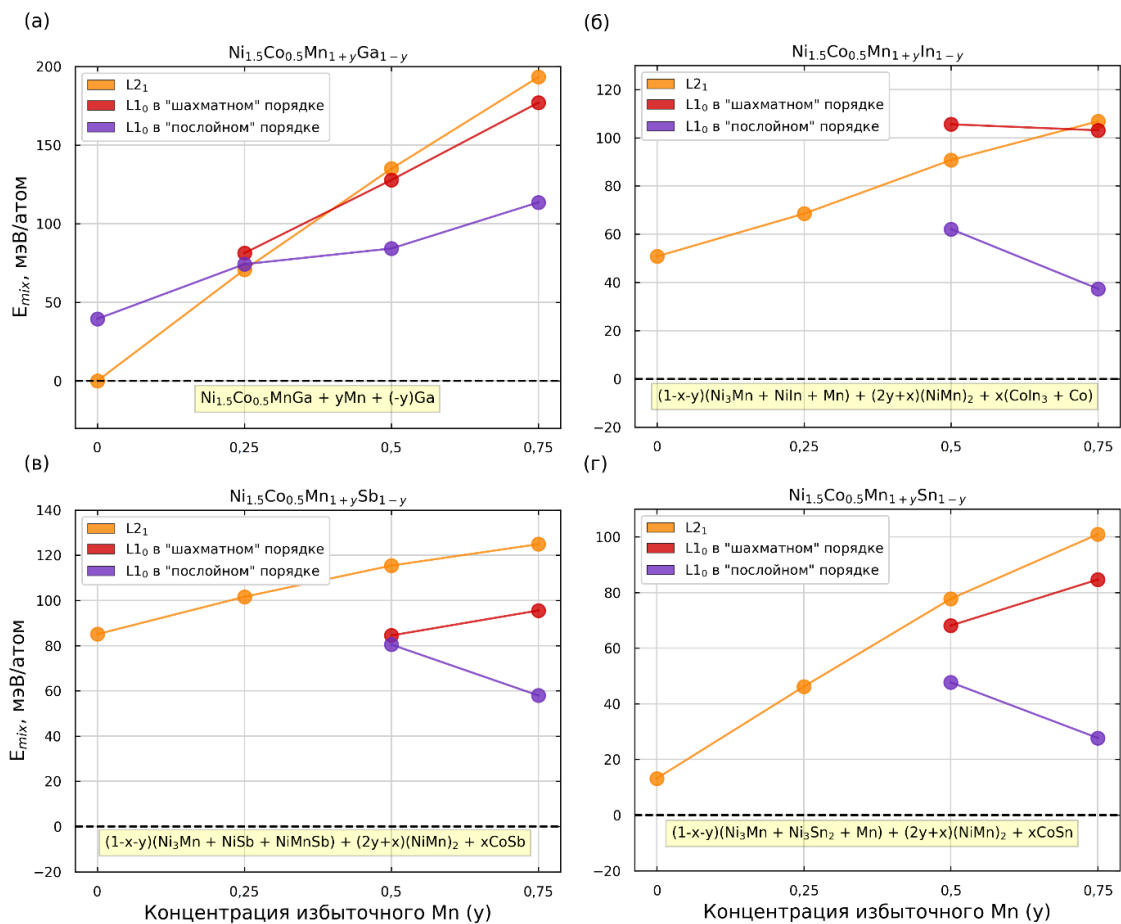


Рисунок 2.6 – Зависимость энергии смешения ( $E_{mix}$ ) от содержания избыточного Mn для ФМ кубической ( $L2_1$ ) и ФМ тетрагональных ( $L1_0$ ) структур  $Ni_{1.5}Co_{0.5}Mn_{1+y}Z_{1-y}$  ( $Z = Ga, In, Sb, Sn$ )

В таблице 2.3 представлены рассматриваемые компоненты, участвующие в реакциях распада, их пространственная группа и полные энергии на атом, используемые в расчете энергии смешения для сплавов  $Ni_{2-x}Co_xMn_{1+y}Z_{1-y}$  ( $x = 0, 0,25, 0,5$  и  $y = 0, 0,25, 0,5, 0,75$ ;  $Z = Ga, In, Sb, Sn$ ). Кристаллические структуры, образующие выпуклую оболочку фазового пространства, используемые в процедурах полной геометрической оптимизации и расчетах энергии основного состояния, выбраны согласно рекомендациям ресурсов «Materials project» [114] и Aflow [115-117].

Таблица 2.3 – Пространственная группа симметрии и энергии основного состояния ( $E$  в эВ/атом) всех компонентов распада, участвующих в реакциях для расчета энергии смешения

Продукты распада	Пространственная группа		Энергия ( $E$ )
Ni	кубическая	$Fm\bar{3}m$ [225]	-5,492
Mn	кубическая	$I\bar{4}3m$ [217]	-9,014
Ga	орторомбическая	$Cmce$ [64]	-2,907
Co	гексагональная	$P6_3/mmc$ [194]	-7,036
Ni <sub>3</sub> Mn	кубическая	$Pm\bar{3}m$ [221]	-6,479
NiIn	гексагональная	$P6/mmm$ [191]	-4,213
NiSb	гексагональная	$P6_3/mmc$ [194]	-5,081
NiMnSb	кубическая	$F\bar{4}3m$ [216]	-6,411
Ni <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>	орторомбическая	$Pnma$ [62]	-5,087
CoIn <sub>3</sub>	тетрагональная	$P4_2/mmm$ [136]	-3,705
CoSb	гексагональная	$P6_3/mmc$ [194]	-5,744
CoSn	гексагональная	$P6/mmm$ [191]	-5,542
Ni <sub>2</sub> MnGa	тетрагональная	$I4/mmm$ [139]	-6,013
Ni <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub>	тригональная	$P\bar{3}m1$ [164]	-4,346

$\text{Ni}_2\text{Mn}_2$	тетрагональная	$P4/mmm$ [123]	-7,416
$\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{MnGa}$	кубическая	$Fm\bar{3}m$ [225]	-6,099
$\text{Ni}_{1,5}\text{Co}_{0,5}\text{MnGa}$	кубическая	$Fm\bar{3}m$ [225]	-6,196

На рисунке 2.7 представлена выпуклая оболочка фазового пространства для сплавов Ni-Mn-Ga, построенная из 18 стабильных компонентов вероятностного распада, структуры которых, аналогично предыдущим расчетам, выбирались согласно рекомендациям ресурсов [114-117].

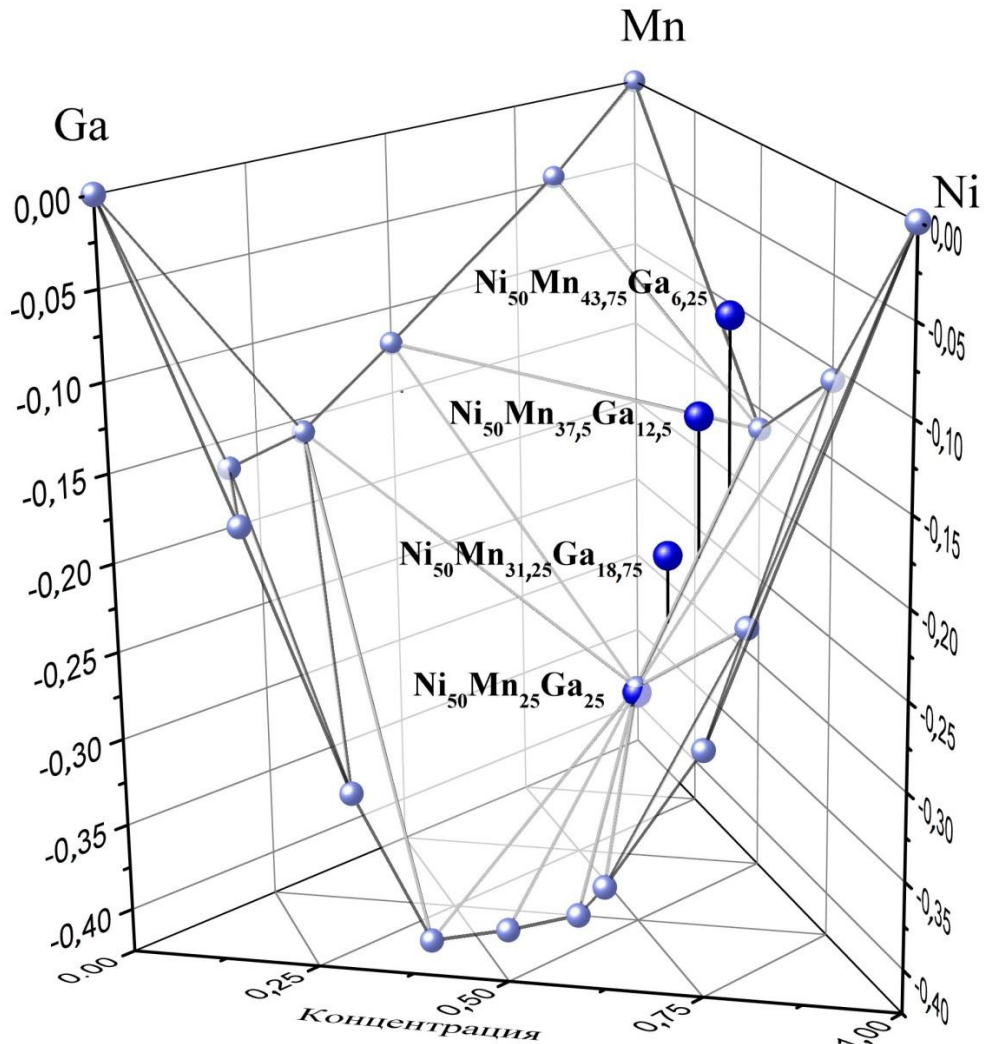


Рисунок 2.7 – Энергия выпуклой оболочки Ni-Mn-Ga. Точками нанесены мартенситные фазы сплава  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25+y}\text{Ga}_{25-y}$  ( $y = 0, 6,25, 12,5, 18,75$  ат.%).

Прямая линия от точек до поверхности есть  $\Delta E_{hull}$  (см. уравнение (2.3))

Сплав  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  в ФМ тетрагональной фазе обладает нулевой энергией выпуклой оболочки и образует поверхность фазового пространства. Отклонение от стехиометрии приводит к увеличению  $E_{dec}$  рассматриваемых соединений относительно энергии на поверхности, что указывает на снижение степени их стабильности. Композиции  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25+y}\text{Z}_{25-y}$  ( $Z = \text{In}, \text{Sb}, \text{Sn}$ ) анализировались аналогично.

Анализ устойчивости сплавов  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25+y}\text{Z}_{25-y}$  к сегрегации показывает, что сплавы с увеличением содержания избыточного Mn становятся менее устойчивыми к распаду на стабильные соединения (рис. 2.8), при этом число реакций с положительной  $E_{dec}$  растет. Это объясняется тем, что отклонение от стехиометрии является химическим дефектом кристаллической структуры, и с увеличением концентрации легирующих элементов растет значение  $E_{dec}$ .

В свою очередь рост  $E_{dec}$  приводит к снижению фазовой стабильности и сложности получения однородного фазового состава в процессе синтеза. Однако для каждого состава возможны реакции распада с энергией, лежащей в интервале  $0 < E_{dec} < 5$  мэВ/атом, что указывает на метастабильность соединений. Стоит отметить, что полное отсутствие нестабильных реакций распада указывает на устойчивость соединения к сегрегации, в связи с этим далее составлены и рассмотрены все возможные реакции вероятного распада для всех исследуемых составов.

В целом, из рисунка 2.8 видно, что с увеличением концентрации Mn возрастает  $\Delta E_{hull}$  для сплавов  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25+y}\text{Z}_{25-y}$  в ФМ  $L2_1$  фазе и  $L1_0$  фазе с «шахматным» ФМ упорядочением. Напротив, тетрагональная фаза с послойным ФМ упорядочением демонстрирует обратную зависимость. Энергия над выпуклой оболочкой уменьшается с увеличением содержания избыточного Mn вплоть до 0 мэВ/атом для АФМ  $L1_0$  фазы  $\text{Ni}_2\text{Mn}_2$ . Последнее свидетельствует о том, что бинарный сплав является компонентом, образующим выпуклую поверхность фазового пространства.

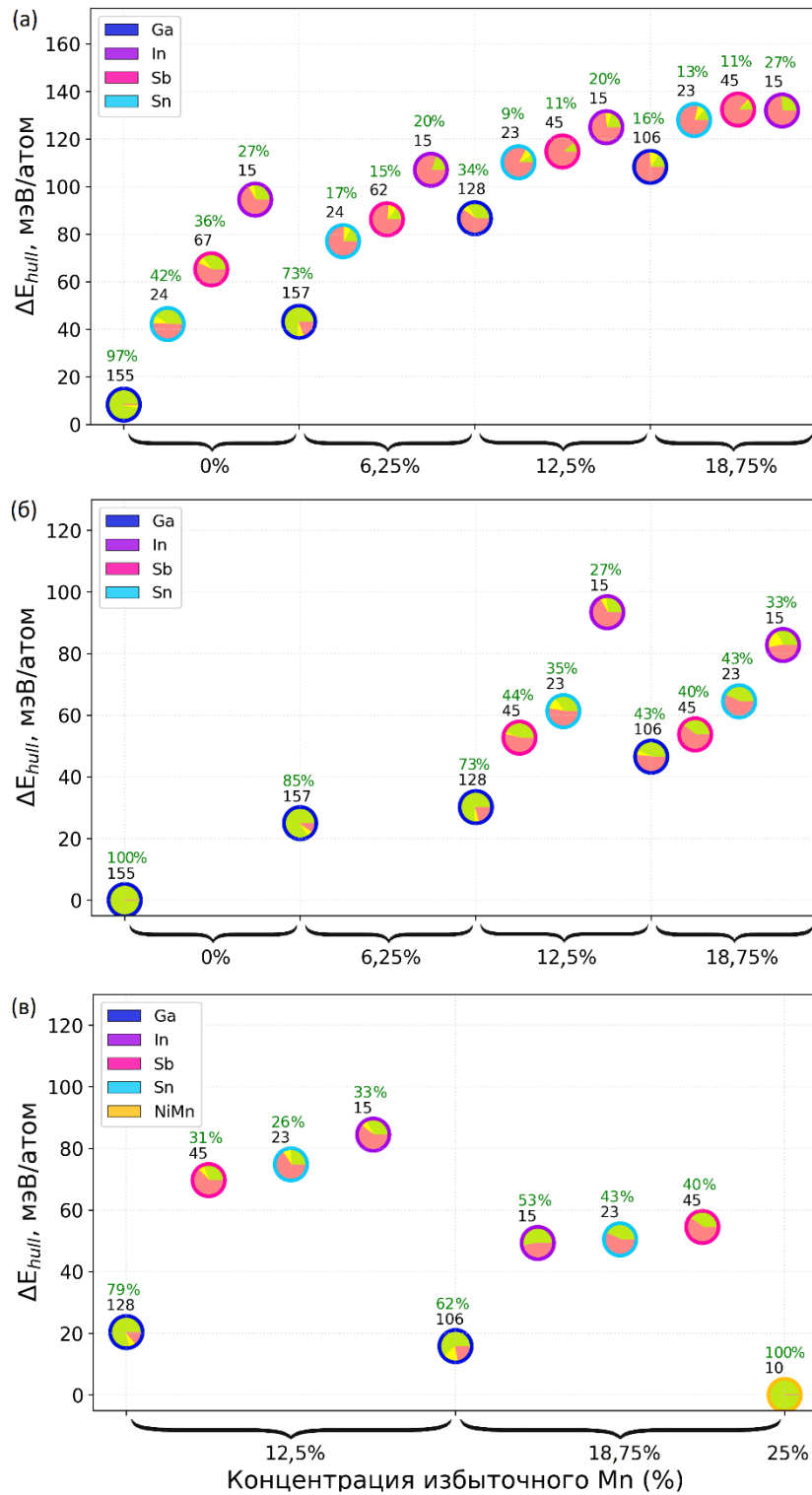


Рисунок 2.8 – Энергии над выпуклой оболочкой сплавов  $Ni_{50}Mn_{25+y}Z_{25-y}$  ( $y = 0, 6,25, 12,5, 18,75$  ат.%;  $Z = Ga, In, Sb, Sn$ ) для: (а) ФМ кубической и ФМ тетрагональных структур (б) в «шахматном» и (в) послойном упорядочениях. Цветными секторами (зеленый, желтый, красный) обозначена доля стабильных, метастабильных и нестабильных реакций распада соответственно

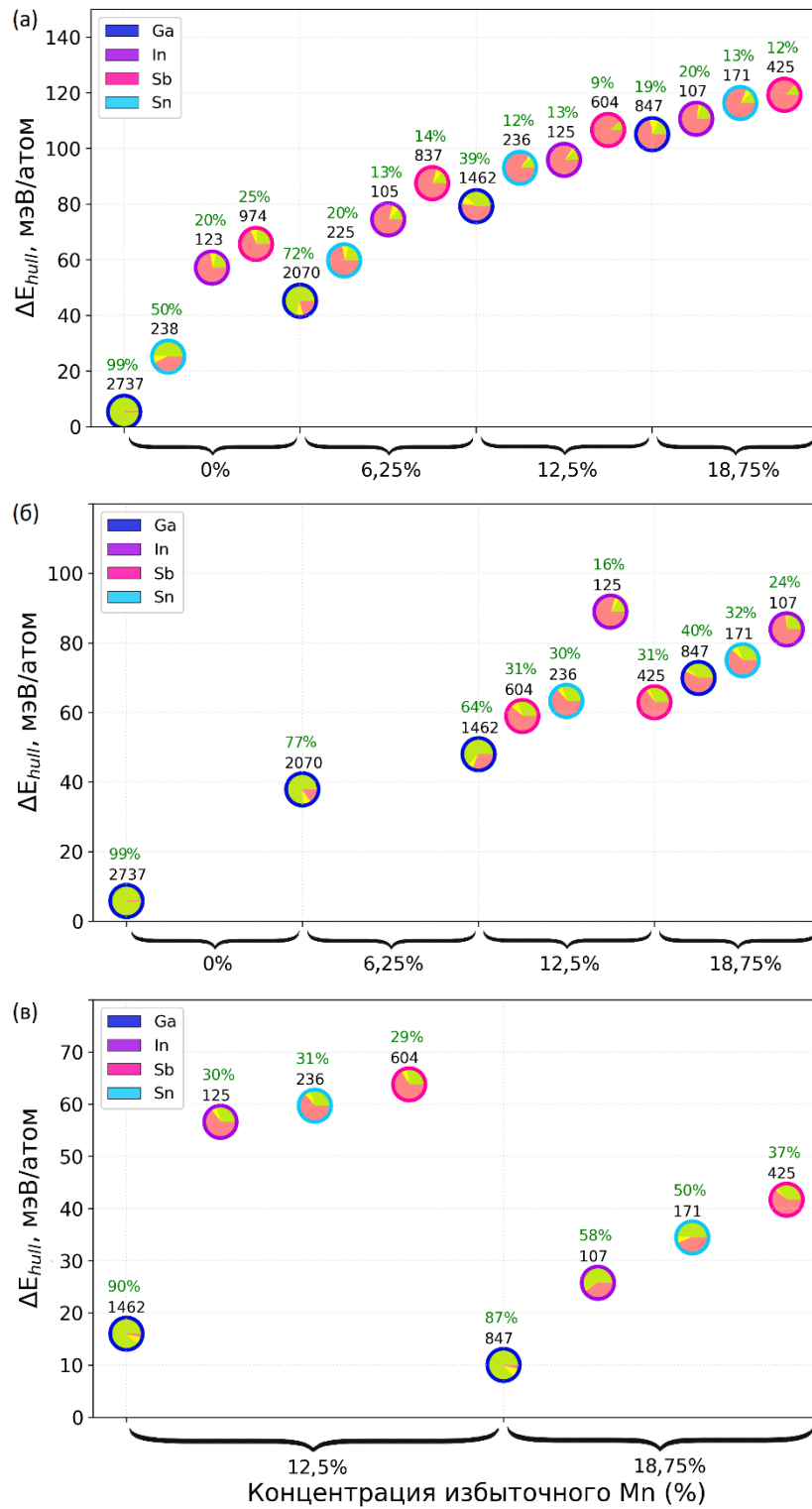


Рисунок 2.9 – Энергии над выпуклой оболочкой сплавов

$Ni_{43,75}Co_{6,25}Mn_{25+y}Z_{25-y}$  ( $y = 0, 6,25, 12,5$  и  $18,75$  ат.%;  $Z = Ga, In, Sb, Sn$ ) для: (а) ФМ кубической и ФиМ тетрагональных структур (б) в «шахматном» и (в) послойном упорядочениях. Цветными секторами (зеленый, желтый, красный) обозначена доля стабильных, метастабильных и нестабильных реакций распада соответственно

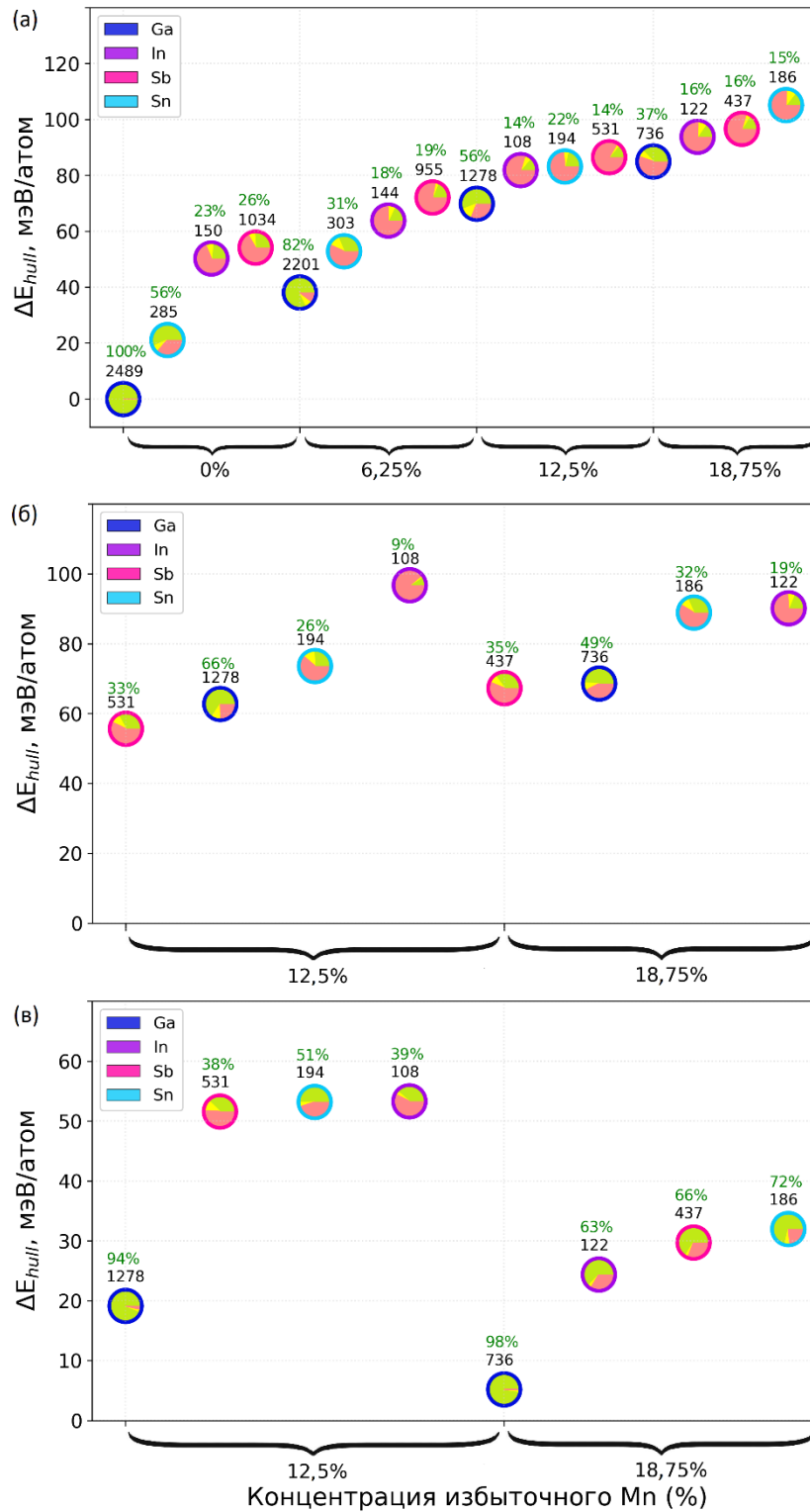


Рисунок 2.10 – Энергии над выпуклой оболочкой сплавов  $Ni_{37,5}Co_{12,5}Mn_{25+y}Z_{25-y}$  ( $y = 0, 6,25, 12,5$  и  $18,75$  ат.%;  $Z = Ga, In, Sb, Sn$ ) для: (а) ФМ кубической и ФиМ тетрагональных структур (б) в «шахматном» и (в) послойном упорядочениях. Цветными секторами (зеленый, желтый, красный) обозначена доля стабильных, метастабильных и нестабильных реакций распада соответственно

Далее рассмотрим влияние легирования Co: 6,25 и 12,5% (рис. 2.9, 2.10) на фазовую устойчивость соединений. Из рисунка 2.10 (а) следует, что сплав  $\text{Ni}_{37,5}\text{Co}_{12,5}\text{MnGa}$  в кубической фазе обладает нулевой энергией  $\Delta E_{hull}$  как и сплавы  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  и Ni-Mn в тетрагональной фазе (см. рис. 2.8). Для данного состава наблюдается максимальное количество стабильных реакций по отношению к распаду на компоненты. Таким образом, сплав  $\text{Ni}_{37,5}\text{Co}_{12,5}\text{MnGa}$ , как и отмеченные ранее  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  и Ni-Mn, является компонентом поверхности выпуклой оболочки фазового пространства. Стоит также отметить, что для состава  $\text{Ni}_{43,75}\text{Co}_{6,25}\text{MnGa}$  в кубической и тетрагональной («шахматной») фазах возможна лишь одна реакция распада из 2737 возможных ( $\Delta E_{hull} \approx 5,34$  и  $5,77$  мэВ/атом соответственно), что также говорит о максимально возможной степени его стабильности по сравнению с остальными соединениями.

В целом, для остальных соединений Ni-Co-Mn-(Ga, In, Sb, Sn) можно видеть схожий характер поведения энергии  $\Delta E_{hull}$  с ростом содержания Co и Mn. Значения  $\Delta E_{hull}$  возрастают до 100 мэВ/атом для ФМ кубической и ФМ тетрагональной («шахматной») фаз, тогда как для ФМ тетрагональной (послойной) фазы наблюдаются примерно в два раза меньшие значения  $\Delta E_{hull}$ , что обусловлено большей внутренней энергией (см. рис. 2.3).

Итак, можно подытожить, что для каждой композиции были составлены все возможные реакции распада и получены как положительные, так и отрицательные энергии формирования, предсказывающие возможную метастабильность всех рассматриваемых конфигураций. Предсказана стабильность сплавов  $\text{Ni}_{1,5}\text{Co}_{0,5}\text{MnGa}$  и  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  в ФМ  $L2_1$  и  $L1_0$  фазах соответственно, и сплава NiMn в АФМ  $L1_0$  фазе с послойным упорядочением магнитных моментов, поскольку для данных составов отсутствуют реакции распада, демонстрирующие положительную  $E_{dec}$ . Показано, что с увеличением концентрации Mn на позиции Z-элемента растет значение  $E_{dec}$ , тогда как частичное замещение

Ni на Co не влияет на устойчивость тех композиций, которые стабильны в стехиометрических концентрациях.

## 2.5 Выводы по главе

В настоящей главе представлены результаты расчетов фазовой стабильности и устойчивости к сегрегации кристаллических структур серии сплавов Гейслера  $Ni_{2-x}Co_xMn_{1+y}Z_{1-y}$  ( $x = 0, 0,25, 0,5$  и  $y = 0, 0,25, 0,5, 0,75$ ;  $Z = Ga, In, Sb, Sn$ ) для ФМ и ФМ шахматного и послойного упорядочений. Показано, что легирование Co увеличивает стабильность ФМ кубической фазы по отношению к тетрагональной фазе в сплавах стехиометрического и близкого к стехиометрическому составу композиций. Сплавы с послойным ФМ упорядочением в тетрагональной структуре при любых концентрациях Co являются более энергетически выгодными относительно тетрагональной структуры с шахматным ФМ упорядочением, которая, в свою очередь, является промежуточной фазой по энергетической шкале между фазами ФМ  $L2_1$  и ФМ  $L1_0$  с послойным упорядочением для составов Ni-Co-Mn-Ga(In, Sn) с избытком атомов Mn ~12,5 и 18,75 ат.%.

Результаты расчета энергии смешения и энергии выпуклой оболочки фазового пространства предсказывают возможную метастабильность всех рассматриваемых конфигураций. т. е. возможность их синтеза при нормальных условиях, а также стабильность ФМ сплавов  $Ni_{1,5}Co_{0,5}MnGa$  и  $Ni_2MnGa$  в кубической структуре и тетрагональной фазе соответственно, и АФМ сплава  $NiMn$  в тетрагональной структуре с послойным упорядочением магнитных моментов. Показано, что отклонение от стехиометрии за счет увеличения концентрации Mn в подрешетке Z-элементов является химическим дефектом кристаллической структуры, и с

увеличением концентрации растет значение  $E_{dec}$ , однако частичное замещение Ni на Co не оказывает влияние на устойчивость тех композиций, которые стабильны в стехиометрических концентрациях.

### Глава 3. Фазовая стабильность, структурные и магнитные свойства модулированных мартенситных структур сплавов Гейслера

В настоящее время комплексное исследование свойств функциональных материалов, вопросы их синтеза и интеграции в современные технологии являются основными задачами материаловедения. Среди перспективных материалов особое внимание привлекают нестехиометрические сплавы Гейслера Ni-Co-Mn-Z ( $Z = \text{In, Sn, Sb}$ ), проявляющие многообразие функциональных свойств, отмеченное ранее. Взаимосвязь кристаллической структуры с магнитной подсистемой приводит к различным магнитным и структурным фазовым превращениям, сопровождающихся определенного рода эффектов [119].

На сегодняшний день, широко изучены структурные характеристики мартенситной фазы сплава Ni-Mn-In [120-121], однако модулированным мартенситным структурам сплавов на основе Ni и Mn уделено значительно меньше внимания. Мартенситная структура подразделяется на модулированный и НМ мартенсит. Модулированный мартенсит включает в себя пятислойный модулированный (5М), шестислойный модулированный (6М) и семислойный модулированный (7М) мартенситы, зависящие от различного химического состава. Как правило, при понижении температуры модулированный мартенсит со временем превращается в НМ мартенсит с тетрагональной, моноклинной или орторомбической структурой. Интерес, вызванный к изучению модулированных структур напрямую связан с эффектом памяти формы, возникающем за счет формирования в сплаве модуляции.

В данной главе в рамках *ab initio* расчетов рассматриваются эффекты сегрегации модулированных мартенситных структур в сплавах Гейслера Ni-Co-Mn-(In, Sn) и  $\text{Mn}_2\text{NiGa}$ .

### 3.1 Модулированные мартенситные структуры сплавов Гейслера.

#### Постановка задачи

Наличие модулированных структур в мартенситных фазах значительно усиливает важность сплавов Гейслера в основных физических аспектах. Следует отметить, что при мартенситном переходе сплав  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  (и сплавы Ni-Mn-Ga в целом) кристаллизуются в более сложные мартенситные структуры, которые сопровождаются волной зарядовой плотности, и демонстрируют 5М- и 7М-модулированные структуры в мартенситной фазе [122]. Следует отметить, что часто в работах данные модулированные структуры обозначаются как 6М-, 10М- и 14М-структуры, соответственно. 5М-модулированная структура может быть описана таким образом, что каждая пятая плоскость (110) не испытывает смещений, тогда как остальные четыре сдвинуты из регулярных положений объёмно-центрированной тетрагональной решетки в направлении  $[\bar{1}\bar{1}1]$  [101; 123]. Аналогично можно описать и 7М-модулированную структуру. В связи с тем, что модулированные структуры сплавов на основе Ni-Mn-Ga в достаточной степени изучены, то также представляет интерес исследование других семейств, таких как Ni-Mn-In(Sn), легированных кобальтом, поскольку Co оказывает влияние на критические температуры и обменные взаимодействия в мартенситной и аустенитной фазах [124].

Альтернативным стехиометрическим сплавом представляется соединение  $\text{Mn}_2\text{NiGa}$ , демонстрирующее мартенситное превращение вблизи комнатной температуры ( $T_m = 270 \text{ K}$ ) и магнитное превращение при температуре 588 K, что делает этот сплав также перспективным для различного рода практических применений [37]. Ввиду небольшого количества теоретических работ, посвященных сплавам на основе  $\text{Mn}_2\text{NiGa}$ , представляется интересным исследовать вопросы стабильности

различных модулированных структур мартенситной фазы в зависимости от выбора функционала обменно-корреляционной энергии.

В данной главе представлены исследования в рамках двух подходов: приближение обобщенного градиента (функционал PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof)) и приближение мета-обобщенного градиента (функционал SCAN (strongly constrained and appropriately normed)), призванное повысить точность вычислений. Стоит отметить, что функционал SCAN уже показал свою работоспособность для немагнитных систем [125], однако его применимость к магнитным материалам, в том числе сплавам Гейслера, остается слабо изученной.

### 3.2 Детали расчетов

Раздел посвящен исследованию из первых принципов фазовой стабильности, структурных и магнитных свойств основного состояния модулированных структур сплавов Гейслера на основе  $\text{Mn}_2\text{NiGa}$  (функционалы PBE и SCAN) и  $\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{1,75}\text{In}(\text{Sn})_{0,25}$  (функционал PBE).

Исследования из первых принципов структур сплавов  $\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{1,75}\text{In}(\text{Sn})_{0,25}$  (рис. 3.1 а и в) с ФМ и ФиМ упорядочением и  $\text{Mn}_2\text{NiGa}$  (рис. 3.2 а и б) с ФиМ упорядочением магнитных моментов атомов Mn выполнялись с помощью программного пакета Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) в приближении функционалов PBE, PBE и SCAN соответственно. Электронные конфигурации атомов, используемые в PAW псевдопотенциалах приведены в таблице 2.1. Энергия обрезки составляла 750 эВ, чтобы учесть небольшую разницу энергий между различными модулированными структурными фазами. Зона Бриллюэна была сформирована с помощью схемы генерации  $k$ -точек Монкхорста-Пака с однородной сеткой  $k$ -точек  $21 \times 21 \times 21$  для кубической структуры,

сеткой  $12 \times 4 \times 8$  для модулированных структур 6М (рис. 3.2 в), состоящих из 24 атомов, и сеткой  $10 \times 2 \times 8$  для модулированных структур 10М (40 атомов) (рис. 3.1 г и 3.2 г) и 14М (56 атомов) (рис. 3.2 д).

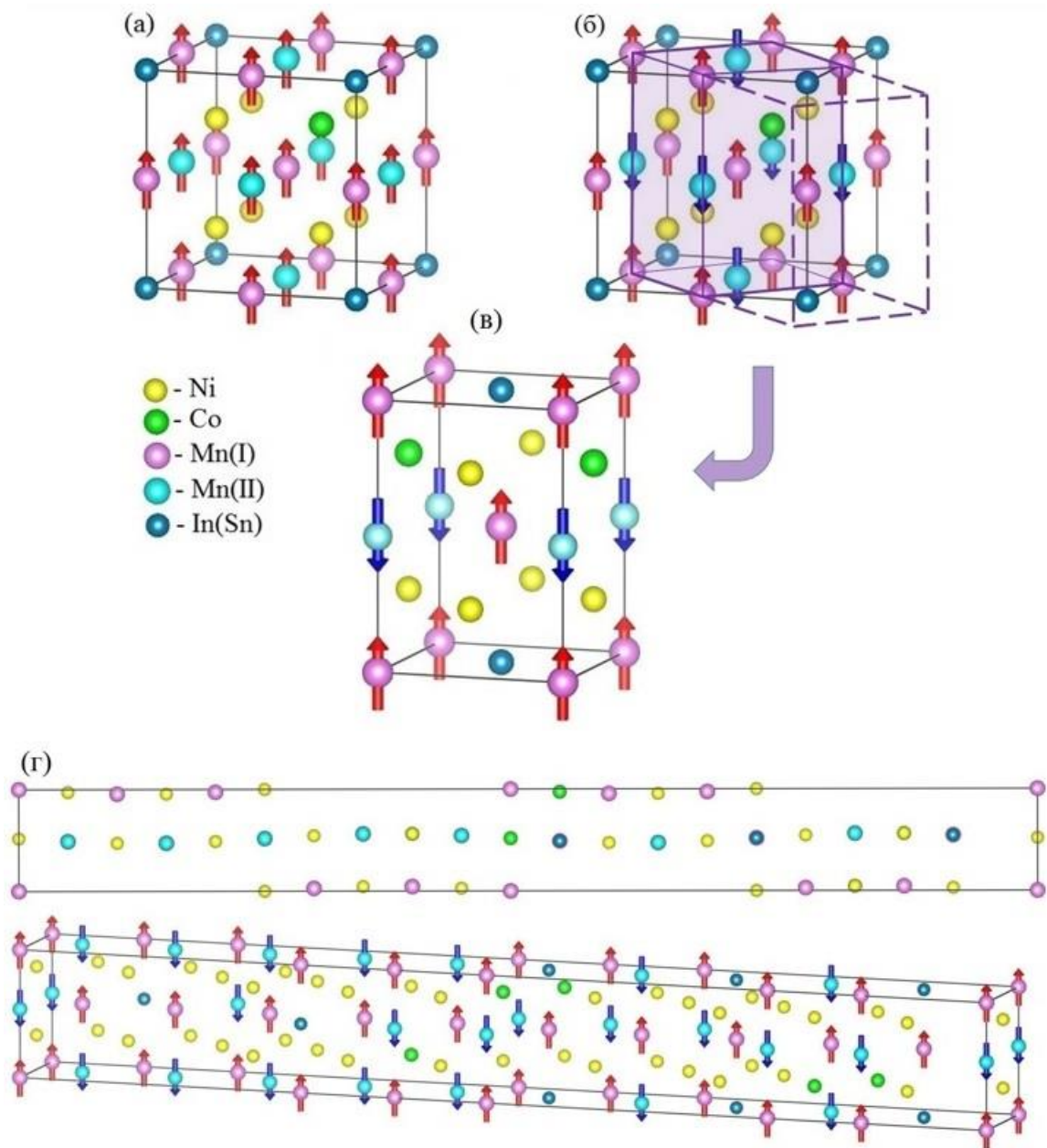


Рисунок 3.1 – Кристаллические структуры сплава

$\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{1,75}\text{In}(\text{Sn})_{0,25}$ : (а) кубический аустенит, (б) схема получения исходной ячейки НМ из кубической решетки (в) НМ мартенсит, (г) 10М мартенсит

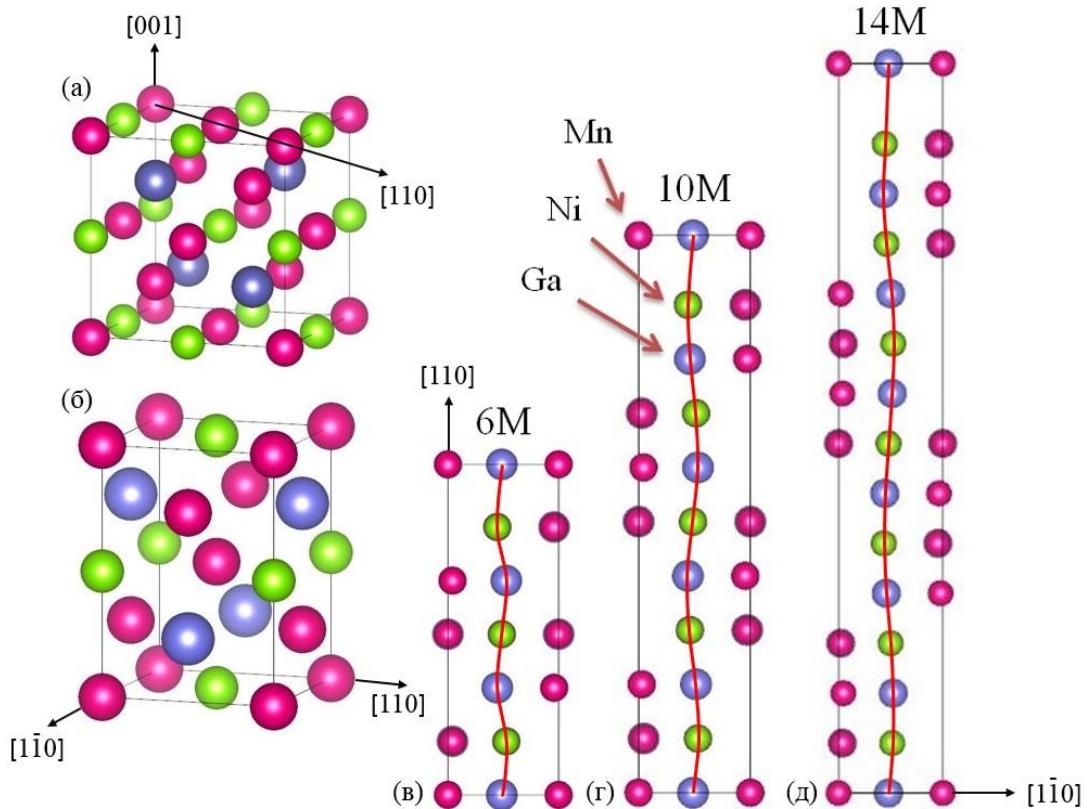


Рисунок 3.2 – Кристаллические структуры сплава  $Mn_2NiGa$ , построенные на базе инверсионной Гейслеровой структуры: (а) кубический аустенит, (б) НМ мартенсит, (в) 6М мартенсит, (г) 10М мартенсит, (д) 14М мартенсит

Критерии сходимости по полной энергии были установлены на уровне  $10^{-6}$  эВ, а критерии сходимости по остаточным силам – на уровне  $10^{-2}$  эВ/атом. Геометрическая оптимизация кристаллических модулированных структур выполнена в рамках ионной релаксации в три этапа: релаксация с изменением объема ячейки, далее с изменением атомных позиций и, на конечном этапе, с изменением как объема и позиций атомов, так и с изменением формы ячейки. Кристаллическая структура аустенитной фазы задана 16-ти атомной кубической суперячейкой пространственной группы симметрии №225 и №216 [37, 126-128] для  $Ni_{1,75}Co_{0,25}Mn_{1,75}In(Sn)_{0,25}$  и  $Mn_2NiGa$  соответственно. Далее из кубической решетки «вырезалась» исходная немодулированная 8-ми атомная структура, которая транслировалась в направлении  $[110]$  с заданным периодом модуляции. Исходная модуляция задавалась

синусоидальным образом ( $y = A\sin(x)$ ) с одинаковой амплитудой смещения атомных плоскостей. Величина амплитуды составляла  $0,2^\circ \text{\AA}$ .

Исследования устойчивости соединений на предмет распада осуществлялся по средствам расчета энергии декомпозиции ( $E_{dec}$ ) согласно формуле (2.1). Все стабильные соединения вероятностного распада были учтены согласно данным ресурса «Materials project» [114].

### **3.3 Влияние выбора обменно-корреляционного функционала на структурные свойства модулированных мартенситных фаз сплава $\text{Mn}_2\text{NiGa}$**

В данном разделе проводится анализ структурных характеристик мартенситных фаз сплава  $\text{Mn}_2\text{NiGa}$ , прошедших геометрическую оптимизацию в рамках электронной и ионной релаксации с учетом выбора обменно-корреляционного функционала (PBE и SCAN).

По данным геометрической оптимизации кристаллической структуры аустенитной фазы постоянная решетки  $a_0$  составляет 5,84 и 5,88  $\text{\AA}$  для функционалов PBE и SCAN, соответственно. Результаты для функционала PBE показывают отличное согласие с другими теоретическими результатами, опубликованными ранее [37, 126-128]. Однако экспериментальная величина параметра решетки несколько выше и составляет 5,92  $\text{\AA}$  [37]. Таким образом, можно заключить, что функционал SCAN позволяет получить значение  $a_0$ , более близкое к эксперименту [37].

Для исследования вопросов устойчивости кубической структуры по отношению к тетрагональному искажению, были выполнены расчеты полной энергии кристалла как функции тетрагонального искажения  $c/a$  с учетом сохранения постоянного объема. Данные зависимости, полученные

с помощью отмеченных функционалов, представлены на рисунке 3.3. Можно видеть, что в случае функционала PBE кривые полной энергии содержат два минимума: локальный ( $c/a = 0,93$ ) и глобальный ( $c/a = 1,28$ ). Разность энергий между кубической ( $c/a = 1,0$ ) и НМ тетрагональной структурой при  $c/a = 0,93$  составляет около 3 мэВ/атом, тогда как для тетрагональности  $c/a = 1,28$  – ~28 мэВ/атом. Зависимость полной энергии в приближении SCAN демонстрирует три минимума, первый при  $c/a = 1$ , второй при  $c/a = 1,1$  и третий при  $c/a = 1,26$ . Разность энергий между кубической ( $c/a = 1,0$ ) и НМ тетрагональной структурой ( $c/a = 1,26$ ) составляет ~11,4 мэВ/атом, что несколько меньше по сравнению с результатами для PBE. В целом, PBE значения тетрагональности  $c/a$  и разности энергий хорошо согласуются с ранее опубликованным результатами [37, 126-128].

Наличие метастабильного минимума при  $c/a < 1$  в приближении PBE указывает на то, что в  $Mn_2NiGa$  могут существовать модулированные мартенситные структуры. В связи с этим, нами также рассмотрены такие структуры как 6М, 10М и 14М (рис. 3.2 в-д), отличающиеся периодом модуляции. Геометрическая оптимизация модулированных структур выполнялась с учетом релаксации атомных позиций, формы и объема ячейки. В результате процедуры оптимизации, исходные тетрагональные ячейки с начальной амплитудой модуляции атомных слоев ( $0,2 \text{ \AA}$ ) перестроились в модулированные структуры моноклинной сингонии.

Значения энергии модулированных структур показаны символами на рисунке 3.3. Можно видеть, что наибольшие по модулю энергии наблюдаются для структуры 14М ( $c/a = 0,86$ ) в приближении PBE ( $\Delta E \approx 24,3$  мэВ/атом) и для структуры 6М ( $c/a = 0,87$ ) в приближении SCAN ( $\Delta E \approx 21,1$  мэВ/атом).

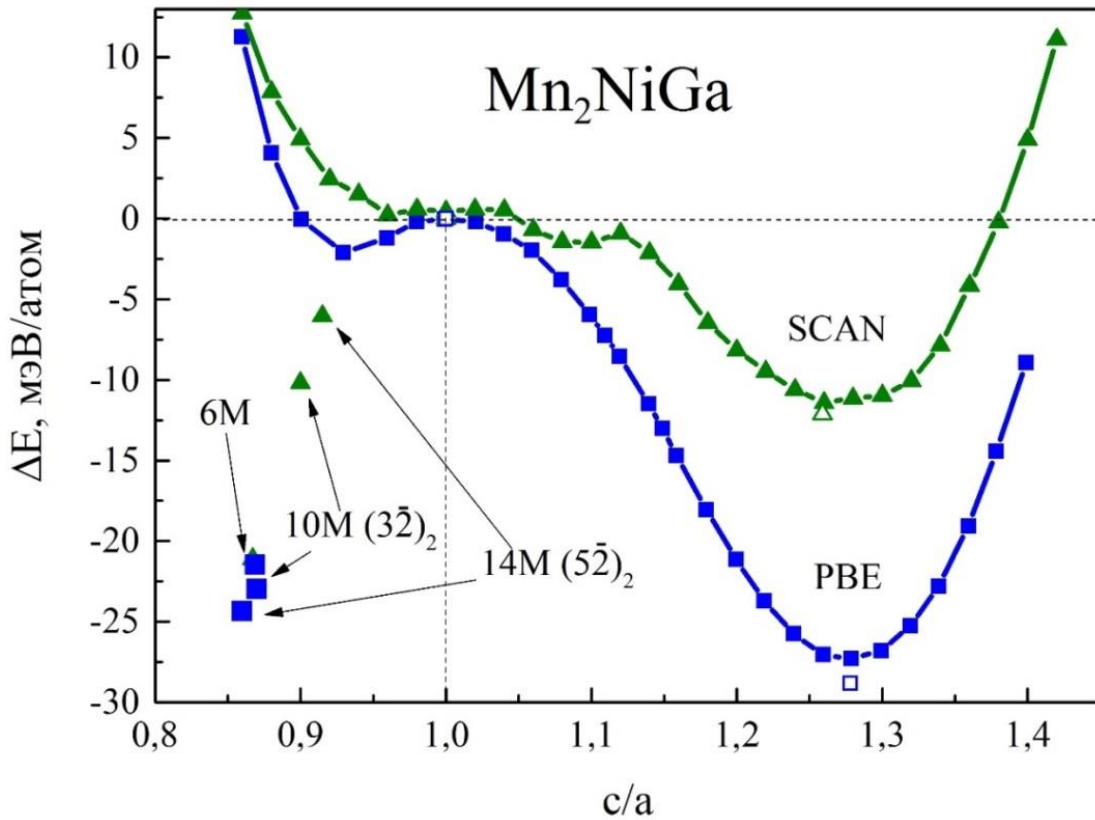


Рисунок 3.3 – Зависимость полной энергии  $\Delta E$  от степени тетрагонального искажения  $c/a$  для сплава  $Mn_2NiGa$ , ■ – PBE, ▲ – SCAN. Разница энергий построена по отношению к энергии кубической фазы. Открытые символы – результаты полной геометрической оптимизации в аустенитном и мартенситном минимумах

В целом, можно видеть противоположную зависимость полной энергии модулированной структуры в зависимости от ее периода для функционалов PBE и SCAN. В случае PBE, увеличение периода модуляции структуры приводит к повышению ее стабильности и близости по энергии к НМ тетрагональной структуре ( $c/a = 1,26$ ), что согласуется с ранее опубликованными результатами [37, 126-128]. Наглядная разница в энергиях основного состояния для всех рассматриваемых структур в приближении PBE и SCAN представлена на рисунке 3.4.

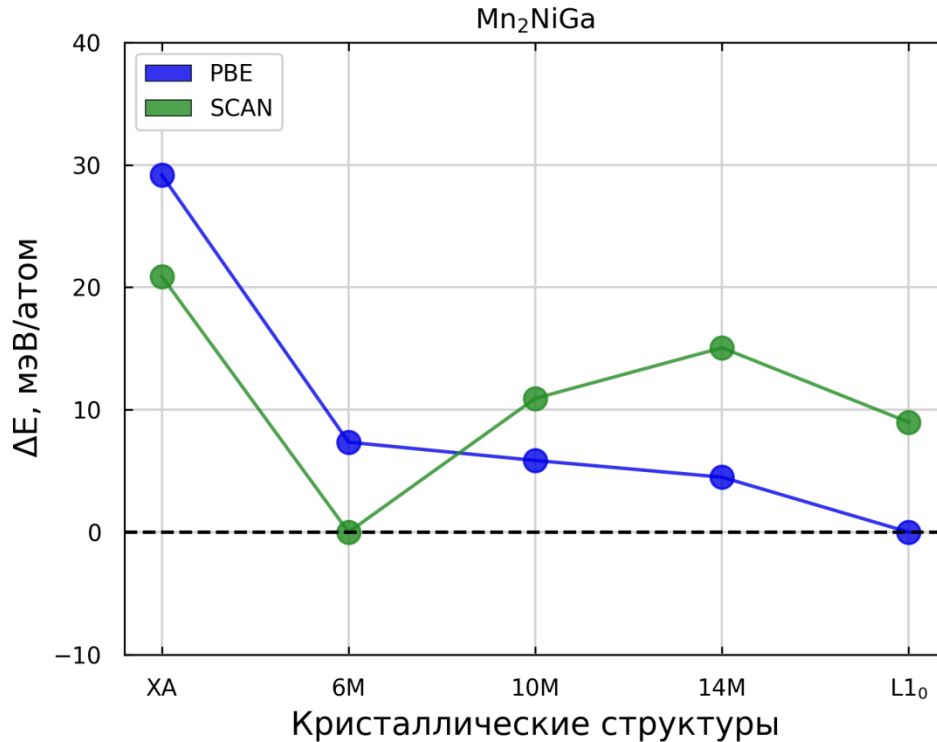


Рисунок 3.4 – Полные энергии  $\Delta E$ , нормированные на основное состояние  $L1_0$  и  $6M$ , предсказанное в рамках функционалов PBE и SCAN соответственно

В связи с этим, функционал PBE предсказывает последовательность фазовых переходов в ФМ состоянии: кубический аустенит  $\leftrightarrow 6M \leftrightarrow 10M \leftrightarrow 14M \leftrightarrow$  НМ тетрагональный мартенсит, что полностью согласуется с результатами теоретических исследований авторов [42]. Напротив, функционал SCAN указывает на фазу  $6M$  в качестве основного состояния мартенситной фазы, последующее увеличение периода модуляции структуры приводит к невыгодности, что противоречит результатам расчетов в приближении PBE. В случае расчетов функционалом SCAN наблюдается следующая последовательность фазовых переходов в ФМ состоянии: кубический аустенит  $\leftrightarrow 14M \leftrightarrow 10M \leftrightarrow$  НМ  $L1_0 \leftrightarrow 6M$ .

Анализ моноклинных модулированных структур  $10M$  и  $14M$  показал следующее (рис. 3.5). Для структуры  $10M$  три атомные плоскости смещаются в одном направлении, в то время как две другие атомные

плоскости смещаются в противоположном направлении, создавая последовательность укладки  $(3\bar{2})_2$  и моноклинный угол  $\gamma \approx 93^\circ$  в рамках использования обоих функционалов. В случае исходной структуры 14М (рис. 3.2 д) геометрическая оптимизация привела к последовательности укладки атомных слоев  $(5\bar{2})_2$  и углу  $\gamma \approx 96^\circ$  (PBE) и  $\approx 89^\circ$  (SCAN).

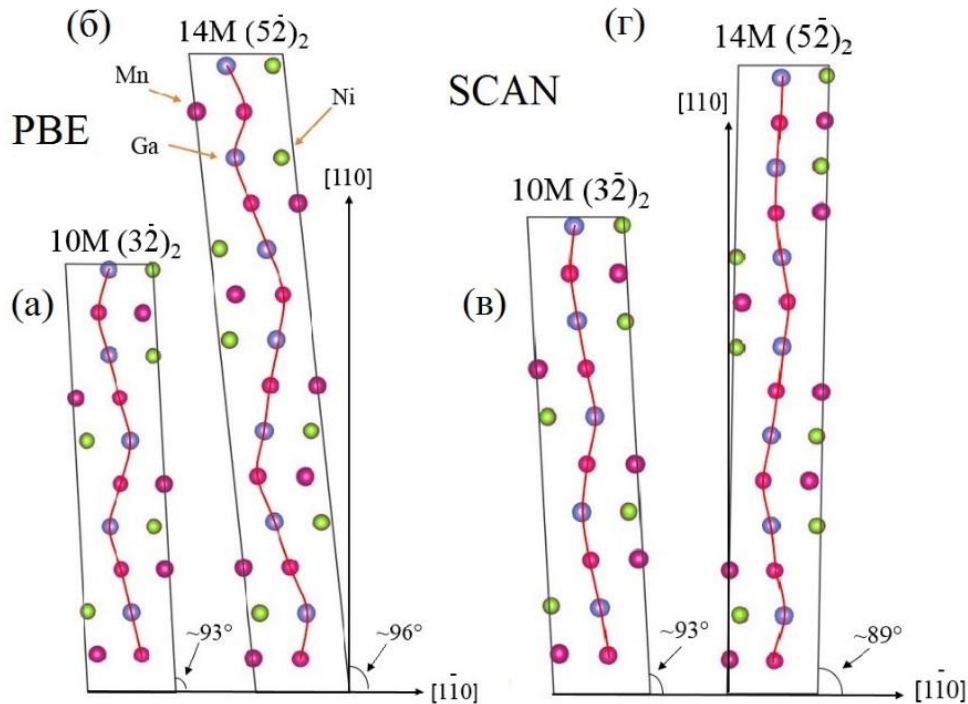


Рисунок 3.5 – Модулированные структуры сплава  $\text{Mn}_2\text{NiGa}$ , полученные после полной геометрической оптимизации (а)  $10\text{M } (3\bar{2})_2$  и (б)  $14\text{M } (5\bar{2})_2$  в приближении PBE, (в)  $10\text{M } (3\bar{2})_2$  и (г)  $14\text{M } (5\bar{2})_2$  в приближении SCAN

Перейдем к обсуждению поведения модуляционной волны смещения атомных плоскостей в структурах 6М, 10М и 14М, представленной на рисунке 3.6. Согласно расчетам в рамках приближений PBE и SCAN, амплитуда волны для структур с периодом модуляции 6М близка по значениям и составляет  $0,45 \text{ \AA}$  и  $0,49 \text{ \AA}$  соответственно. Последующее увеличение периода модуляции приводит к противоположному поведению амплитуды для функционалов PBE и SCAN, схожему, как и в случае полных энергий (см. рис. 3.3). Расчеты функционалом PBE дают

следующие значения амплитуд: 0,45 Å (6M), 0,56 Å (10M) и 0,65 Å (14M), тогда как в случае SCAN расчетов: 0,49 Å (6M), 0,37 Å (10M) и 0,33 Å (14M). Можно видеть, что разница в амплитуде между PBE и SCAN возрастает с ростом периода модуляции. Данное поведение обуславливается, возможно, различием в кристаллической структуре (параметрах решетки и угла  $\gamma$ ) получившихся после их геометрической оптимизации.

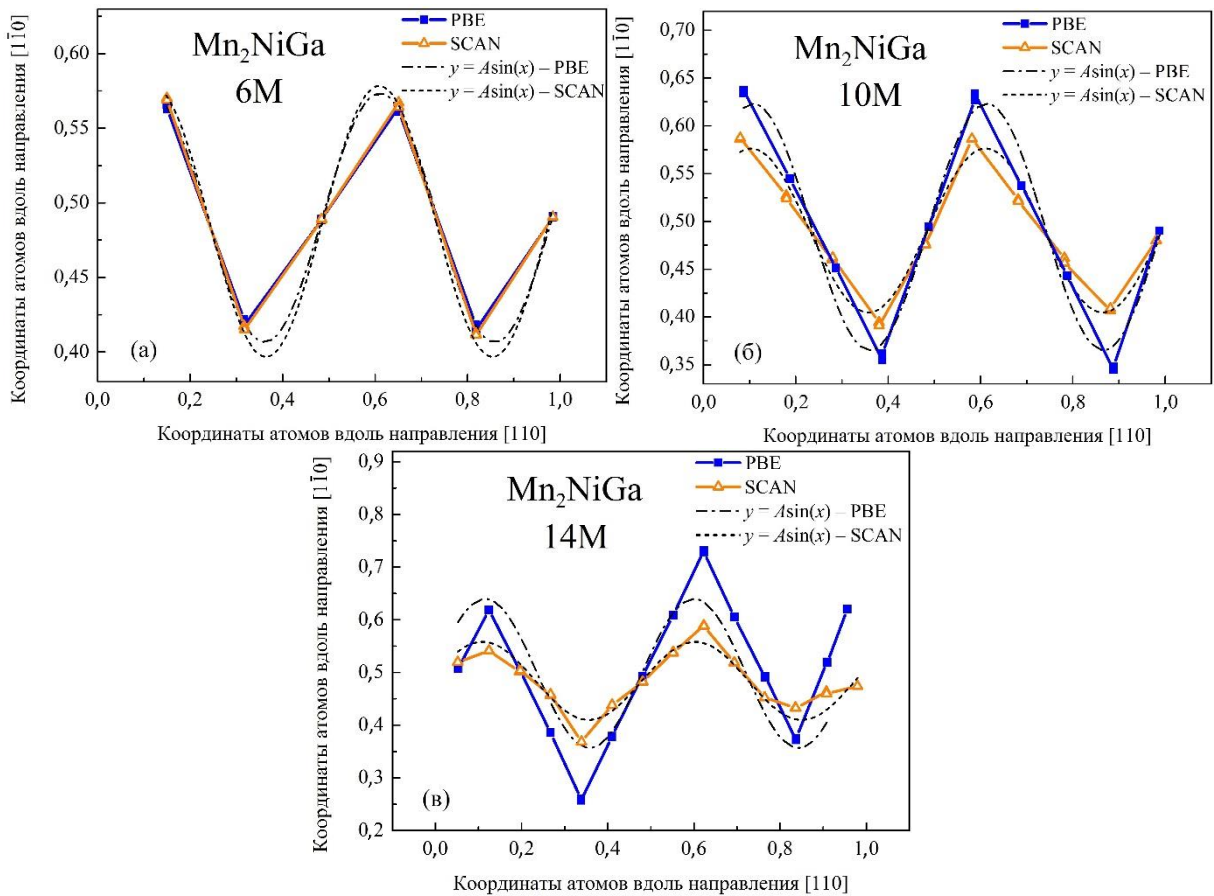


Рисунок 3.6 – Смещение атомных плоскостей, представляющих модуляционную волну, для структур (а) 6M, (б) 10M и (в) 14M. Результаты расчетов представлены для функционалов PBE и SCAN. Результаты расчетов аппроксимированы зависимостью  $y = A\sin(x)$

Таким образом, представленные в разделе исследования говорят о том, что свойства основного состояния фаз сплава Mn<sub>2</sub>NiGa, а также их стабильность могут существенно зависеть от учета обменно-

корреляционных эффектов за пределом общепринятого приближения обобщенного градиента. Оба функционала (PBE и SCAN) предсказывают мартенситный переход из кубической фазы в тетрагональную ( $c/a = 1,26$ ) в ФиМ состоянии. Однако, расчеты с использованием функционала SCAN приводят к меньшей  $\Delta E$  между аустенитной и мартенситной фазой.

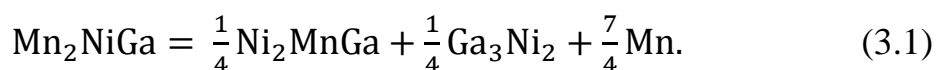
Исследования модулированных мартенситных структур с периодом 6, 10 и 14 атомных плоскостей в процессе выполнения процедуры полной геометрической оптимизации показали следующее. Для обоих функционалов каждая из исходных модулированных тетрагональных структур перестроилась в структуру моноклинной сингонии с большей амплитудой модуляции. Тем не менее, обнаружено противоположное поведение энергий модулированных структур, полученных в приближениях PBE и SCAN. Так, в случае функционала PBE энергия основного состояния структур и амплитуда модуляции увеличиваются с увеличением периода модуляции. Разница энергий между НМ и 14М структурами составляет около 3 мэВ/атом, что кардинально отличается от результатов в приближении SCAN, где наиболее выгодная структура 6М и разница энергий между 6М и НМ структурами близка к 10 мэВ/атом. Последующее увеличение периода модуляции в приближении SCAN приводят к уменьшению энергии модулированных структур и амплитуды модуляции.

### **3.4 Влияние выбора обменно-корреляционного функционала на устойчивость к сегрегации модулированных мартенситных фаз сплава $Mn_2NiGa$**

В данном разделе представлены результаты исследования устойчивости к сегрегации аустенитной и мартенситных структур сплава

$\text{Mn}_2\text{NiGa}$  методом расчета энергии декомпозиции ( $E_{dec}$ ) согласно формуле 2.1 и рекомендациям электронной базы данных Materials Project [114].

Переходя к расчёту  $E_{dec}$ , важно отметить, что сплав  $\text{Mn}_2\text{NiGa}$  принимается как не стабильный и распадающийся на устойчивые компоненты распада (данные о компонентах распада см. в таблице 2.3). В связи с этим реакция распада имеет следующий вид:



По данным расчетов устойчивости к сегрегации, согласно формуле 2.1, все кристаллические структуры являются метастабильными, поскольку  $E_{dec}$  принимает положительное значение во всем структурном диапазоне, и в сплаве  $\text{Mn}_2\text{NiGa}$  должны протекать процессы сегрегации на соответствующие компоненты (рис. 3.7), однако, согласно результатам экспериментальных исследований [37, 40], авторами показана возможность синтеза сплава  $\text{Mn}_2\text{NiGa}$  как в тетрагональной структуре, так и 14М в рамках исследований порошковой рентгеновской дифракции. Функционал PBE предсказывает понижение энергии декомпозиции с увеличением периода модуляции до наименьшей энергии структуры  $L1_0$  НМ мартенсита, что коррелирует с расчетами энергии основного состояния. Функционал SCAN демонстрирует большую энергию  $E_{dec}$  относительно PBE, и предсказывает минимальное значение энергии для структуры 6М и энергетическую вырожденность для НМ и 10М.

Важно отметить, что расчеты энергии  $E_{dec}$  выполнены при  $T = 0$  К, тогда как учет температурных эффектов в рамках добавки энтропийных слагаемых для структурной и магнитной подсистемы в свободную энергию может привести к понижению энергии декомпозиции, тем самым, указать на возможную стабильность рассмотренных структур. Например,

температурные эффекты на особенности сегрегации в сплавах Гейслера были рассмотрены в недавней работе [55].

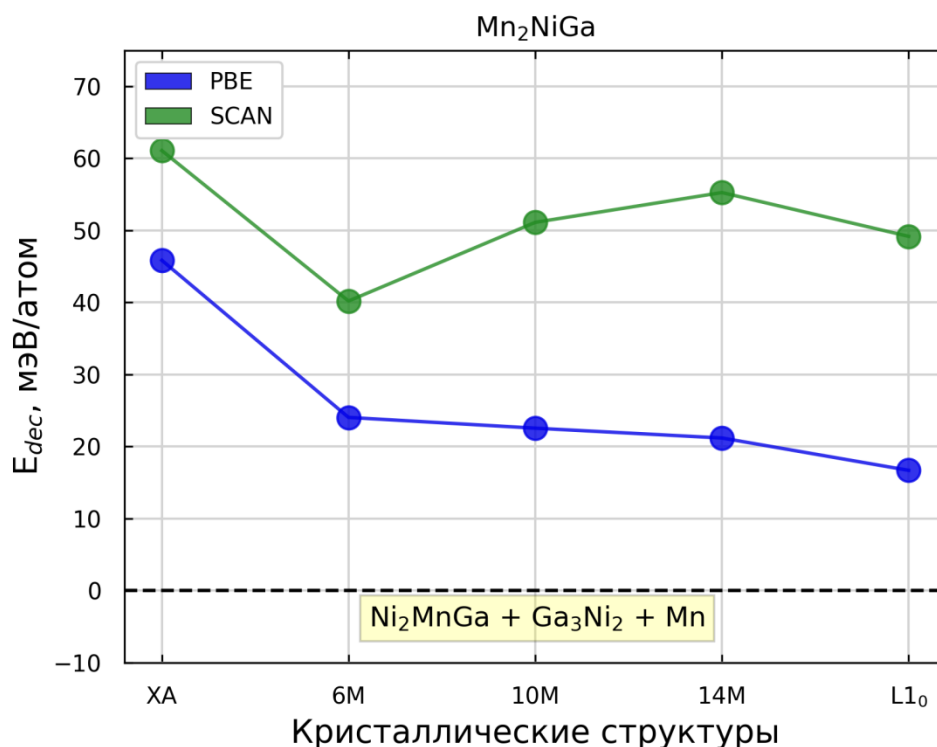


Рисунок 3.7 – Зависимость энергии декомпозиции ( $E_{dec}$ ) от кристаллической структуры сплава  $Mn_2NiGa$  в приближении функционалов PBE и SCAN. Стабильные компоненты выбраны согласно базе данных Materials Project [109]

Таким образом, проведенные в данном разделе теоретические исследования свойств модулированных мартенситных структур на примере сплава  $Mn_2NiGa$ , показали, что предсказание свойств основного состояния фаз, а также их стабильность существенно зависит от учета обменно-корреляционных эффектов за пределом общепринятого приближения обобщенного градиента. В связи с этим, рассмотренные исследования требуют дальнейшего развития для решения проблемы поиска материалов с приемлемыми механическими, магнитными и теплофизическими свойствами.

### 3.5 Фазовая стабильность, структурные и магнитные свойства модулированной 10М мартенситной фазы сплавов



В данном разделе проведен анализ устойчивости к сегрегации сплавов  $\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{1,75}\text{In}(\text{Sn})_{0,25}$  методом расчета энергии формирования, а также представлены результаты как структурных, так и магнитных характеристик рассматриваемых композиций. Исследования выполнены для ФМ и ФиМ упорядочения магнитных моментов атомов Mn, расположенных в разных подрешетках.

Согласно проведенным исследованиям в ФМ сплавах  $\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{1,75}\text{In}(\text{Sn})_{0,25}$ , энергия мартенситной структуры 10М и ее степень тетрагональности близки по значениям к аустенитной фазе, что свидетельствует о невозможности кристаллизации модулированной структуры, упорядоченной ферромагнитно, по причине отсутствия минимумов энергии при  $c/a \neq 1$  в ФМ состоянии (см. рис. 3.8).

Рассмотрим результаты расчетов энергии кубического кристалла с ФиМ упорядочением магнитных моментов в зависимости от степени его тетрагонального искажения, представленные на рисунке 3.8. В данном случае наблюдается глобальный минимум энергии при  $c/a \sim 1,33$ , что свидетельствует о наличии тетрагональной мартенситной фазы в качестве основного состояния сплавов  $\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{1,75}\text{In}(\text{Sn})_{0,25}$ . Что касается ФиМ 10М структуры, то ее энергия основного состояния близка к энергии тетрагональной фазы с разницей  $\sim 5,82$  и  $4,31$  мэВ/атом для составов  $\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{1,75}\text{In}(\text{Sn})_{0,25}$  соответственно. Малая разница в энергиях указывает на возможную вырожденность по энергии между фазами 10М и  $L1_0$ . Согласно расположению рассмотренных структур по энергетической шкале, в данных сплавах возможна следующая последовательность фазовых превращений: ФМ  $L2_1$  – ФиМ 10М – ФиМ НМ  $L1_0$ . Анализ

структурных характеристик модулированной структуры ФМ, после геометрической оптимизации показывает, что структура 10М с исходными параметрами  $a = b \neq c$  сходится к моноклинной структуре.

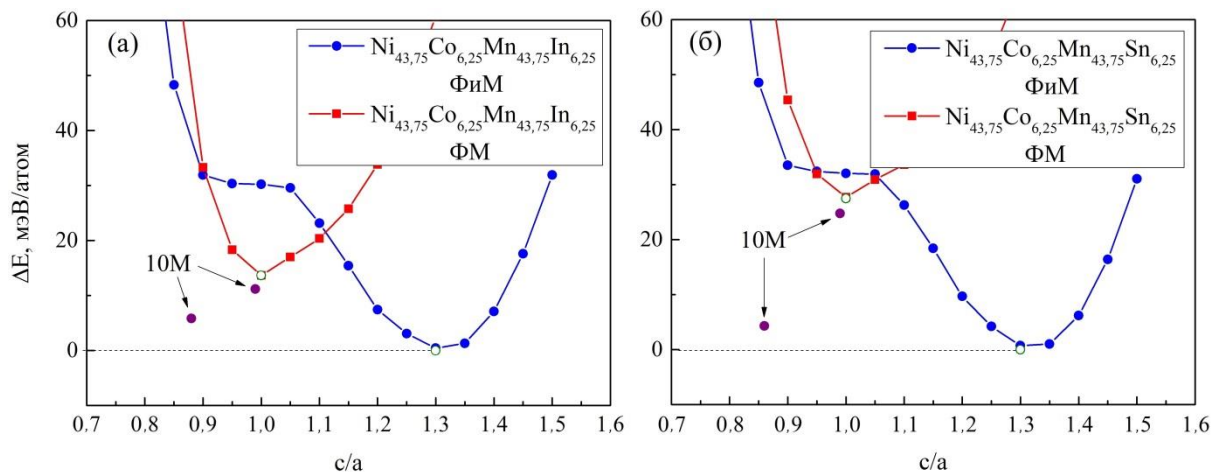


Рисунок 3.8 – Разность энергий основного состояния ( $\Delta E$ ) как функция тетрагонального искажения ( $c/a$ ) в  $\text{Ni}_{43,75}\text{Co}_{6,25}\text{Mn}_{43,75}(\text{In},\text{Sn})_{6,25}$  упорядоченные ферро- и ферримагнитно. Точками обозначены результаты для мартенситной структуры 10М. Линии с символами – результаты электронной релаксации, открытые точки – результаты ионной релаксации

Далее перейдем к обсуждению магнитных свойств сплавов  $\text{Ni}_{43,75}\text{Co}_{6,25}\text{Mn}_{43,75}(\text{In},\text{Sn})_{6,25}$ . ФМ конфигурация в аустенитной фазе обладает высоким суммарным магнитным моментом ( $\sim 7,3 - 7,4 \mu_B/\text{ф.ед.}$ ), тогда как в мартенситной фазе с тетрагональной структурой ( $c/a = 1,33$ ) и антипараллельной ориентацией магнитных моментов Mn, полный магнитный момент составляет около  $0,98 \mu_B/\text{ф.ед.}$  Аналогичное поведение наблюдается для ФМ модулированной мартенситной структуры каждого соединения. Значения полного магнитного момента 10М и НМ  $L1_0$  структур близки друг к другу: разница в значениях  $\sim 0,004 \mu_B/\text{ф.ед.}$  для  $\text{Ni}_{43,75}\text{Co}_{6,25}\text{Mn}_{43,75}\text{In}_{6,25}$  и  $\sim 0,034 \mu_B/\text{ф.ед.}$  для  $\text{Ni}_{43,75}\text{Co}_{6,25}\text{Mn}_{43,75}\text{Sn}_{6,25}$ . Полученные данные схожи с результатами работы [118], в которой

теоретически показано, что наличие модуляции в сплаве  $\text{Ni}_7\text{Co}_1\text{Mn}_7\text{Sn}_1$  не влияет на величину полного магнитного момента.

В таблицах 3.1 и 3.2 представлены рассчитанные значения полного и поэлементного магнитных моментов, разницы энергии по отношению к ФМ  $L1_0$  фазе, а также параметры решетки для  $\text{Ni}_{43,75}\text{Co}_{6,25}\text{Mn}_{43,75}(\text{In},\text{Sn})_{6,25}$ .

Таблица 3.1 – Равновесные значения полного и поэлементного магнитных моментов, разницы энергии ( $\Delta E$ ) между фазами по отношению к ФМ  $L1_0$  фазе в сплавах  $\text{Ni}_{43,75}\text{Co}_{6,25}\text{Mn}_{43,75}(\text{In},\text{Sn})_{6,25}$  с ферро- и ферримагнитным упорядочением магнитных моментов. Здесь Mn(I) и Mn(II) – атомы Mn, расположенные в подрешетках Mn и In(Sn) соответственно

$M_A$ ( $\mu_B/\text{ф.ед.}$ )								$\Delta E$ (мэВ/атом)
Магн. упоряд.	$c/a$	Ni	Co	Mn(I)	Mn(II)	In (Sn)	Общ.	
$\text{Ni}_{43,75}\text{Co}_{6,25}\text{Mn}_{43,75}\text{In}_{6,25}$								
ФМ	1	0,705	1,472	3,319	3,335	-0,072	7,404	13,66
	0,99 (10M)	0,703	1,453	3,308	3,311	-0,073	7,367	11,18
Фим	1,33	0,102	0,358	3,002	-3,042	-0,046	0,977	0
	0,88 (10M)	0,097	0,269	3,003	-2,997	-0,050	0,981	5,82
$\text{Ni}_{43,75}\text{Co}_{6,25}\text{Mn}_{43,75}\text{Sn}_{6,25}$								
ФМ	1	0,667	1,466	3,320	3,364	-0,065	7,361	27,48
	0,99 (10M)	0,659	1,427	3,306	3,335	-0,074	7,298	24,75
Фим	1,33	0,108	0,481	2,976	-3,026	-0,064	0,999	0
	0,86 (10M)	0,094	0,402	2,958	-2,986	-0,070	0,965	4,31

Для оценки фазовой стабильности соединений  $\text{Ni}_{43,75}\text{Co}_{6,25}\text{Mn}_{43,75}\text{In}_{6,25}$  и  $\text{Ni}_{43,75}\text{Co}_{6,25}\text{Mn}_{43,75}\text{Sn}_{6,25}$  были сгенерированы все возможные реакции распада (табл. 3.3). Список стабильных бинарных соединений взят из базы данных «Materials project» [114], таких как Co,  $\text{Co}_3\text{Ni}$ , In,  $\text{In}_3\text{Co}$ ,  $\text{In}_7\text{Ni}_3$ ,  $\text{InNi}$ , Mn,  $\text{Mn}_3\text{Co}$ ,  $\text{MnCo}$ ,  $\text{MnNi}_3$ , Ni,  $\text{Mn}_2\text{InCo}$ ,  $\text{Ni}_2\text{MnIn}$ ,  $\text{Mn}_8\text{Ni}_8$  для Ni-Co-Mn-In и Co,  $\text{Co}_3\text{Ni}$ ,  $\text{CoSn}$ ,  $\text{CoSn}_3$ , Mn,  $\text{Mn}_3\text{Co}$ ,  $\text{MnCo}$ ,  $\text{Co}_2\text{MnSn}$ ,  $\text{MnNi}_3$ , Ni,  $\text{Ni}_3\text{Sn}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ ,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ ,  $\text{Mn}_8\text{Ni}_8$  для Ni-Co-Mn-Sn. Данные о структуре и энергии основного состояния продуктов распада представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.2 – Степень тетрагонального искажения ( $c/a$ ), равновесные значения параметров решеток  $L2_1$ ,  $L1_0$  и 10M фаз в сплавах  $\text{Ni}_{43,75}\text{Co}_{6,25}\text{Mn}_{43,75}(\text{In},\text{Sn})_{6,25}$  с ферро- и ферримагнитным упорядочением магнитных моментов

Структура		Параметры решетки				Угол
Структура	Магн. упоряд.	$c/a$	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\gamma^\circ$
$\text{Ni}_{43,75}\text{Co}_{6,25}\text{Mn}_{43,75}\text{In}_{6,25}$						
$L2_1$	ФМ	1	5,886	5,886	5,886	$90^\circ$
$L1_0$	ФИМ	1,33	5,272	5,271	7,037	$90^\circ$
10M	ФМ	0,99	4,161	41,703	5,841	$89,31^\circ$
	ФИМ	0,88	4,263	43,235	5,331	$89,95^\circ$
$\text{Ni}_{43,75}\text{Co}_{6,25}\text{Mn}_{43,75}\text{Sn}_{6,25}$						
$L2_1$	ФМ	1	5,887	5,887	5,887	$90^\circ$
$L1_0$	ФИМ	1,33	5,240	5,240	7,117	$90^\circ$
10M	ФМ	0,99	4,160	41,682	5,852	$90,38^\circ$
	ФИМ	0,86	4,330	42,747	5,286	$89,06^\circ$

Таблица 3.3 – Пространственная группа симметрии и энергии основного состояния ( $E$  в эВ/атом) всех компонентов распада, участвующих в реакциях для расчета энергии смешения

Продукты распада	Пространственная группа		Энергия ( $E$ )
Ni	кубическая	$Fm\bar{3}m$ [225]	-5,492
Mn	кубическая	$I\bar{4}3m$ [217]	-9,014
Co	гексагональная	$P6_3/mmc$ [194]	-7,036
In	тригональная	$R\bar{3}m$ [166]	-2,556
Sn	кубическая	$Fd\bar{3}m$ [227]	-3,847
NiCo <sub>3</sub>	гексагональная	$P6_3/mmc$ [194]	-6,675
Ni <sub>3</sub> In <sub>7</sub>	кубическая	$Im\bar{3}m$ [229]	-3,576
Ni <sub>3</sub> Mn	кубическая	$Pm\bar{3}m$ [221]	-6,479
NiIn	гексагональная	$P6/mmm$ [191]	-4,213
CoMn <sub>3</sub>	гексагональная	$P6_3/mmc$ [194]	-8,526
CoMn	кубическая	$Pm\bar{3}m$ [221]	-8,039
Ni <sub>3</sub> Sn	гексагональная	$P6_3/mmc$ [194]	-5,257
Ni <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>	орторомбическая	$Pnma$ [62]	-5,087
Ni <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub>	моноклинная	$C2/m$ [12]	-4,772
CoIn <sub>3</sub>	тетрагональная	$P4_2/mmm$ [136]	-3,705
CoSn <sub>3</sub>	тетрагональная	$I4_1/acd$ [142]	-4,690
Mn <sub>2</sub> InCo	кубическая	$F4\bar{3}m$ [216]	-6,840
CoSn	гексагональная	$P6/mmm$ [191]	-5,542
Ni <sub>2</sub> MnIn	кубическая	$Fm\bar{3}m$ [225]	-5,720
Co <sub>2</sub> MnSn	кубическая	$Fm\bar{3}m$ [225]	-6,837
Ni <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub>	тетрагональная	$P4/mmm$ [123]	-7,416

Опираясь на данные, рекомендованные электронными ресурсами [114-117] и результаты генерации всех возможных реакций распада из стабильных компонентов (таблица 3.3), на следующем этапе были выполнены вычисления энергии декомпозиции сплавов  $\text{Ni}_{43,75}\text{Co}_{6,25}\text{Mn}_{43,75}(\text{In},\text{Sn})_{6,25}$  согласно уравнению (2.1). Количество стабильных, метастабильных и нестабильных реакций распада приведены на рисунках 3.9 и 3.10.

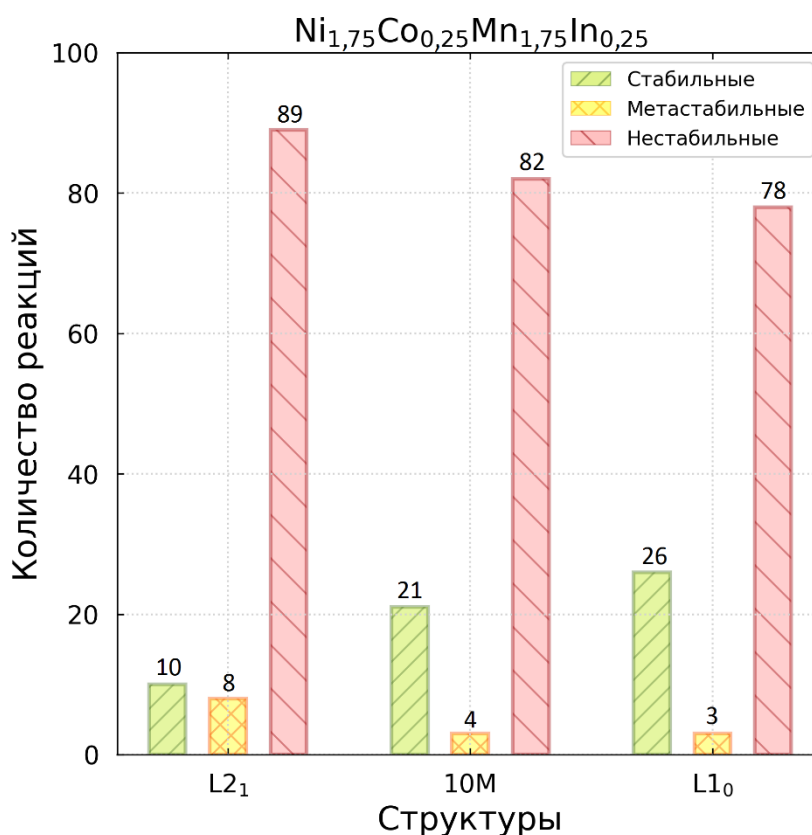


Рисунок 3.9 – Количество стабильных, метастабильных и нестабильных реакций распада сплава  $\text{Ni}_{43,75}\text{Co}_{6,25}\text{Mn}_{43,75}\text{In}_{6,25}$  в фазах ФМ аустенита ( $L_{21}$ ), ФМ 10M мартенсита и НМ ФМ мартенсита ( $L_{10}$ )

Большинство рассмотренных реакций приводит к  $E_{dec} > 0$ , что говорит о возможных процессах распада в  $\text{Ni}_{43,75}\text{Co}_{6,25}\text{Mn}_{43,75}(\text{In},\text{Sn})_{6,25}$ . Тем не менее, существуют реакции, указывающие на высокую вероятность стабильности структур  $L_{21}$ ,  $L_{10}$  и 10M рассматриваемых сплавов (см. рис. 3.9, 3.10). При этом НМ  $L_{10}$  структура характеризуется наибольшей

устойчивостью. Предположительно, данное соединение может быть метастабильным как в аустенитной, так и в мартенситных фазах.

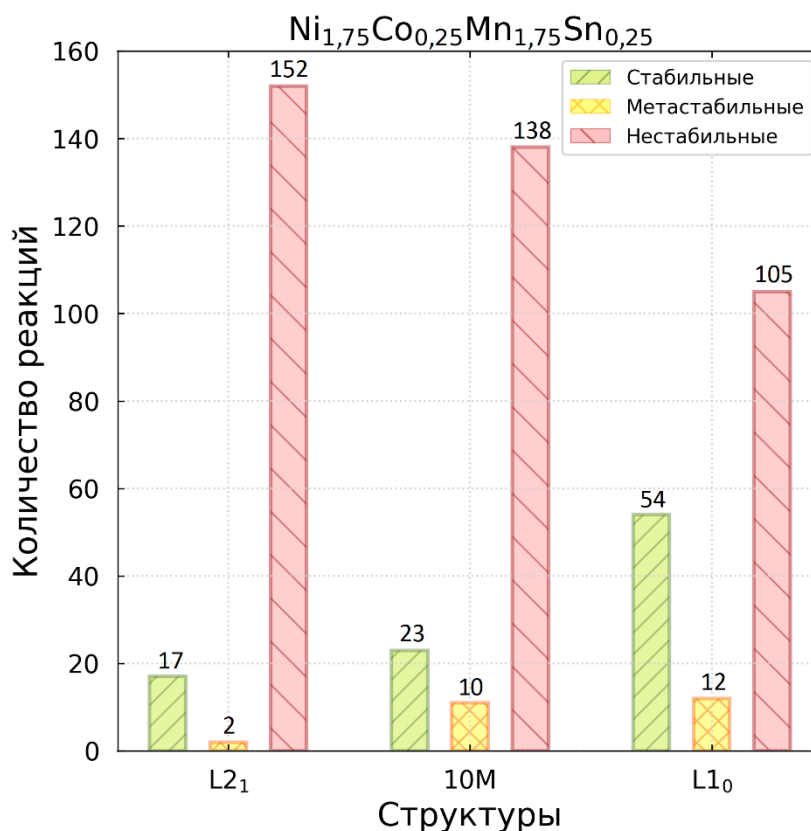


Рисунок 3.10 – Количество стабильных, метастабильных и нестабильных реакций распада сплава  $\text{Ni}_{43,75}\text{Co}_{6,25}\text{Mn}_{43,75}\text{Sn}_{6,25}$  в фазах ФМ аустенита ( $L_{21}$ ), ФМ 10M мартенсита и НМ ФМ мартенсита ( $L_{10}$ )

### 3.6 Выводы по главе

В данной главе представлены результаты вычислений устойчивости к сегрегации, фазовой стабильности, структурных и магнитных свойств сплавов  $\text{Mn}_2\text{NiGa}$  и  $\text{Ni}_{43,75}\text{Co}_{6,25}\text{Mn}_{43,75}\text{In}(\text{Sn})_{6,25}$  в аустенитной и мартенситных фазах. Показано, что выбор функционала для обменно-корреляционного взаимодействия оказывает существенное влияние на кристаллографические параметры и энергию основного состояния.

Каждая из исходных модулированных тетрагональных структур (6M, 10M и 14M) сплава  $Mn_2NiGa$  в процессе их геометрической оптимизации, используя функционалы PBE и SCAN, перестраиваются в соответствующие модулированные структуры моноклинной сингонии с большей амплитудой модуляции. В случае функционала PBE энергия основного состояния мартенситных структур и амплитуда модуляции возрастает по модулю с увеличением периода модуляции, что кардинально отличается от результатов в приближении SCAN. Функционал SCAN указывает на энергетическую выгодность структуры 6M. Анализ фазовой стабильности структур по отношению к сегрегации на компоненты демонстрирует неустойчивость соединения  $Mn_2NiGa$  во всех кристаллических структурах.

Для сплавов  $Ni_{43,75}Co_{6,25}Mn_{43,75}(In,Sn)_{6,25}$  моноклинная структура 10M ФМ близка по энергии к НМ мартенситной фазе  $L1_0$ . В свою очередь, период и амплитуда модуляции не влияют на полный магнитный момент мартенситной фазы; разница магнитных моментов для фаз НМ  $L1_0$  и 10M составляет  $\sim 0,004$  и  $\sim 0,034 \mu_B/\text{ф.ед.}$  в сплавах  $Ni_{43,75}Co_{6,25}Mn_{43,75}In_{6,25}$  и  $Ni_{43,75}Co_{6,25}Mn_{43,75}Sn_{6,25}$  соответственно. Практически равенство полных энергий структур НМ и 10M указывает на возможность их сосуществования; однако составы с НМ  $L1_0$  структурой мартенсита демонстрируют большую вероятную стабильность.

#### **Глава 4. Фазовая стабильность, структурные и магнитные свойства нанодвойниковых мартенситных структур сплавов Гейслера**

Одним из аспектов исследования эффекта памяти формы в сплавах Гейслера, требующим достаточного внимания, является описание многообразия мартенситных фаз и соответствующих межмартенситных фазовых превращений. Например, стехиометрическое упорядоченное соединение  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  претерпевает переход в мартенситную фазу около 200К. Однако, данная температура слишком мала для повседневных применений. Изменение химического состава или отклонение от стехиометрии, приводящие к изменению концентрации валентных электронов  $e/a$ , позволяют управлять температурой мартенситного превращения. Зависимость температуры мартенситного превращения от соотношения электронов характерна не только для Ni-Mn-Ga, но и применима к целому ряду других систем на основе Ni-Mn, таких как Ni-Mn-In, Ni-Mn-Sn и Ni-Mn-Sb.

С другой стороны, влияние химического состава также сказывается на температурах магнитных фазовых переходов. При определенном подборе химического состава (числа валентных электронов  $e/a$ ) можно получить связанные магнитоструктурные фазовые превращения, сопровождающиеся значительным изменением температуры мартенситного превращения по отношению к внешним магнитным полям. Данная особенность представляет интерес с точки зрения исследований магнитокалорических свойств, поскольку в области магнитоструктурного перехода наблюдается большое изменение энтропии и температуры при изменении магнитного поля в несколько Тесла. В зависимости от последовательности температур магнитных превращений в мартенситной и аустенитной фазах изменение энтропии, вызванное полем, может быть

отрицательным (прямой МКЭ), как в случае Ni-Mn-Ga, или положительным (обратный МКЭ), как в случае Ni-Mn-(In, Sn, Sb).

Постепенное увеличение концентрации элемента  $Z$  в сплавах Ni-Mn-(In, Sn, Sb) приводит к снижению температуры мартенситного перехода с последующим его исчезновением при критической концентрации, близкой к стехиометрии в зависимости от типа атома  $Z$  (In, Sn или Sb) [129-131]. При промежуточном легировании мартенситная фаза сплавов  $Ni_2Mn_{2-y}Z_y$  обладает модулированными несоразмерными 5M и 7M моноклинными структурами, характеризующимися конкурирующими ФМ и АФМ взаимодействиями [132, 133]. Наличие модулированных структур в сплавах приводит к образованию высоких магнитодеформаций, которые и представляют особый интерес в современных технологиях.

В данной главе представлены результаты первопринципных исследований фазовой стабильности, устойчивости к сегрегации, а также структурных и магнитных свойств нанодвойниковых структур сплавов Гейслера на основе  $Ni_2Mn_{1,5}In_{0,5}$  и  $Ni_2Mn_{1,75}In_{0,25}$ .

#### **4.1 Двойниковые структуры сплавов Гейслера. Постановка задачи**

На данный момент предложено две конкурирующие теории о происхождении модуляции в сплавах Гейслера [28, 134-136].

Первая теория касается электронной нестабильности аустенитной фазы. Вложение поверхности Ферми в кубическую элементарную ячейку приводит к смягчению акустической фононной моды за счет касания поверхности Ферми и зоны Бриллюэна. В данном случае, мода колебаний решетки с определенным волновым вектором может быть возбуждена при очень низкой энергии, что, в свою очередь, способствует легкому смещению атомных плоскостей решетки в определенном направлении [10,

11, 14]. Поэтому модуляции интерпретируются как большие сдвиговые смещения атомных слоев, «застывших» в равновесной мартенситной фазе.

Вторая теория рассматривает фазовую границу между кубическим аустенитом и тетрагональным мартенситом, которая должна образоваться при переходе первого рода. Для минимизации энергии упругой деформации на границе раздела фаз необходимо двойникование, т.е. переориентация тетрагональных элементарных ячеек таким образом, чтобы они могли чередоваться вдоль границы раздела фаз по отношению ориентацией кристаллографических осей  $a$  ( $b$ ) и  $c$ . Различная ориентация элементарных мартенситных ячеек приводит к образованию двойниковых границ. Если упругая энергия преобладает над энергией границы двойника, выгодно уменьшить расстояние между границами двойника до наноразмера. Двойникование значительно влияет на механические свойства конечных сплавов: прочность, пластичность, хрупкость, а также на электрические, магнитные и оптические свойства.

В адаптивной концепции [12] модулированный мартенсит представляет собой самую короткую периодичность двойникования, определяемую параметрами решетки. В сплаве  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  [14, 16, 137] модулированная структура считается метастабильной, поскольку микроструктурные дефекты, такие как границы двойников, имеют избыточную энергию, которая может привести к переходу в тетрагональное основное состояние [13]. Недавние первопринципные расчеты модулированных структур авторами [15] также показали, что самой выгодной по энергии в сплаве  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  является нанодвойниковая структура 4O. Ее глобальный энергетический минимум располагается около  $c/a_{NM} = 1,25$ , что на 5 мэВ/ф.ед. ниже энергии НМ  $L1_0$  мартенсита. Наиболее важным моментом является то, что 4O структура не выполняет адаптивность, т.е. она не может образовываться напрямую, а только в результате сложного процесса перестройки дальнего порядка. Другими словами, кинетика (т.е. огромный гистерезис) препятствует ее

образованию. В ранних работах [138-141] мартенситные структуры 10М и 14М описывались как псевдотетрагональные структуры с гармонической модуляцией, но такое приближение приводило к значениям полной энергии, расположенным по энергетической шкале примерно посередине между энергиями структур  $L2_1$  и НМ  $L1_0$ . Однако это противоречит экспериментальным наблюдениям очевидно стабильной модулированной мартенситной структуры для сплавов, близких к стехиометрии, при низких температурах [142, 143].

В несколько поздних работах [144, 145] модулированные мартенситные структуры были описаны моноклинными структурами с чередующейся последовательностью нанодвойников, состоящих из немодулированных структур, разделенных двойниковой границей и переориентированных относительно неё на определенный, постоянный для всей структуры, угол. Структура 14М (обозначенная как  $(5\bar{2})_2$ ) состоит из пяти плоскостей решетки, расположенной в одной ориентации и двух плоскостей в другой ориентации. Аналогично структуру 10М можно рассматривать как чередующиеся нанодвойники шириной в три и две плоскости решетки (обозначены как  $(3\bar{2})_2$ ). Описание нанодвойников основано на теории адаптивного мартенсита [12]. В связи с этим, двойниковые структуры можно считать частным случаем модулированных структур (рис. 4.1).

Структуры  $(3\bar{2})_2$  и  $(5\bar{2})_2$  концептуально могут быть преобразованы в НМ фазу путем переориентации нанодвойников, состоящих из двух разноориентированных мартенситных ячеек относительно двойниковой границы [146]. Преобразование можно рассматривать как приложение локального сдвига в плоскости (101) вдоль направления  $[10\bar{1}]$  [147]. Переориентация ячеек была указана в недавнем экспериментальном исследовании [31], где авторы путем приложения давления, с использованием ПЭМ высокого разрешения наблюдали структурный переход 14М  $\rightarrow$  НМ. Трансформацию между структурами  $(3\bar{2})_2$  и  $(5\bar{2})_2$

можно описать аналогично, но механизм более сложен, поскольку включает переориентацию нескольких ячеек нанодвойников. Концепция сдвиговой трансформации не включает в себя движение двойниковых дислокаций, наблюдаемое в эксперименте, но показывает значимость симметричных двухслойных  $(2\bar{2})$  или 4O нанодвойников для межмартенситного превращения и стабильности модулированной структуры. В работе [148] предположено, что структура, основанная только на противоположно ориентированных ячейках, обозначенная как 4O [149], может иметь меньшую энергию чем другие мартенситные структуры. Например, авторы работы [150] рассмотрели структуру 4O для объяснения экспериментальных дифракционных картин сплавов  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sb}_{13}$ ,  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37,5}\text{Sn}_{12,5}$  и  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ .

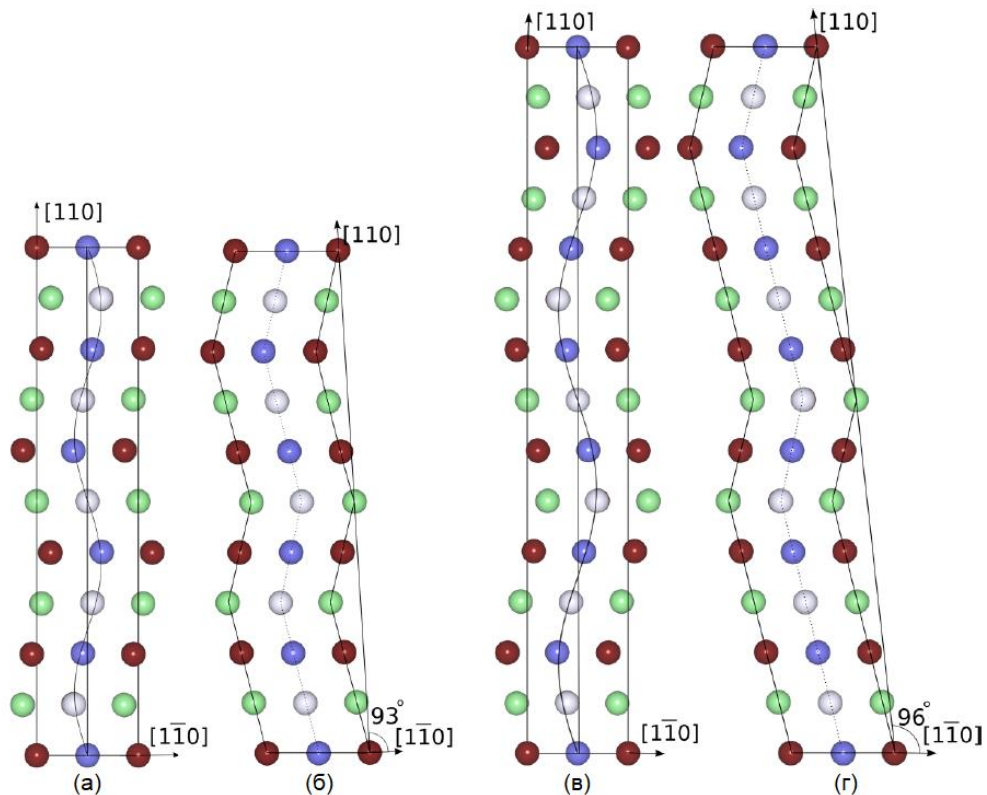


Рисунок 4.1 – модулированные структуры сплава  $\text{Mn}_2\text{NiGa}$ : (а) 10M, (б)  $(3\bar{2})_2$ , (в) 14M, (г)  $(5\bar{2})_2$  [42]

Таким образом, вопросы формирования и устойчивости нанодвойников в мартенситной фазе сплавов Гейслера представляются чрезвычайно актуальными и требующими дополнительных исследований, связанных с вычислениями энергий основного состояния, энергий двойниковых границ и энергий декомпозиции.

## 4.2 Детали расчетов

В данном разделе первопринципные вычисления нанодвойников сплавов  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5}\text{In}_{0,5}$  и  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}_{0,25}$  (табл. 4.1, рис 4.3) были выполнены с помощью теории функционала плотности, реализованной в программном пакете VASP, в приближении GGA-PBE. Геометрическая оптимизация проведена в рамках ионной релаксации для всех рассматриваемых структур. Двойниковые границы были построены систематически из немодулированного тетрагонального мартенсита. Для соблюдения периодических граничных условий всегда моделировалось четное число комплементарных двойниковых границ.

На первом этапе была сгенерирована структура фазы  $L1_0$  для моделирования сдвиговой подвижности двойниковых границ в рамках подхода континуальной теории мартенситных превращений [151-155], как показано на рисунке 4.2 (слева). Совместимость с периодическими граничными условиями достигалась путем поворота ячейки так, чтобы плоскость двойникового  $\hat{n}$ , была параллельна одной из граничных плоскостей ячейки моделирования. Для получения псевдотетрагональной структуры с  $c/a < 1$  производились два последовательных сдвига атомов в плоскости (110) вдоль направления  $[\bar{1}10]$  ячейки моделирования (рис. 4.2 справа), что в конечном итоге приводит к появлению дефектов или

смещению плоскости двойникования. Выбор направления смещения следует из экспериментальных данных по дифракции нейтронов [156].

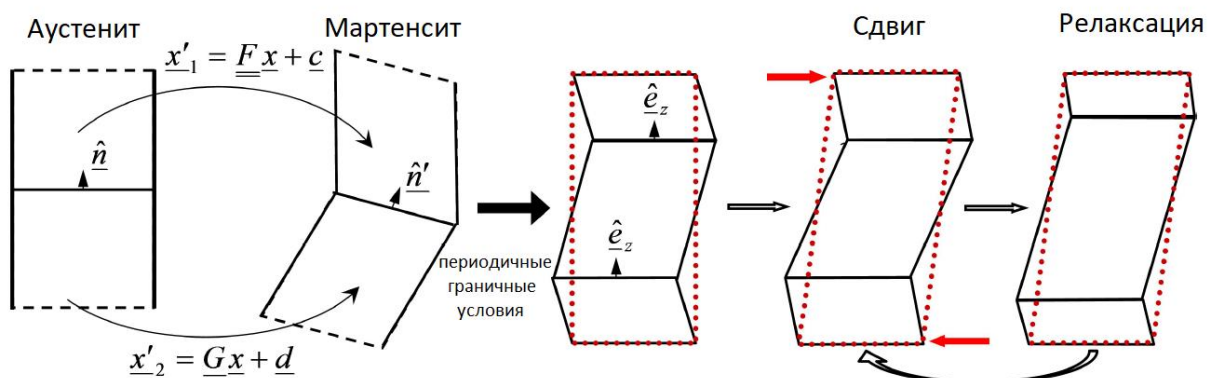


Рисунок 4.2 – (а) схематичное представление двойниковой границы в континуальной теории мартенситных превращений [151-155] в рамках бездиффузионного смещения атомов из положений  $x$  в  $x'$  выше и ниже плоскости двойникования с помощью однородного преобразования и матриц перехода  $F$  и  $G$  (б) Схематическая модель, визуализирующая построение атомистической структуры двойниковой границы мартенсита путем сдвига ячейки и релаксации положений атомов [156]

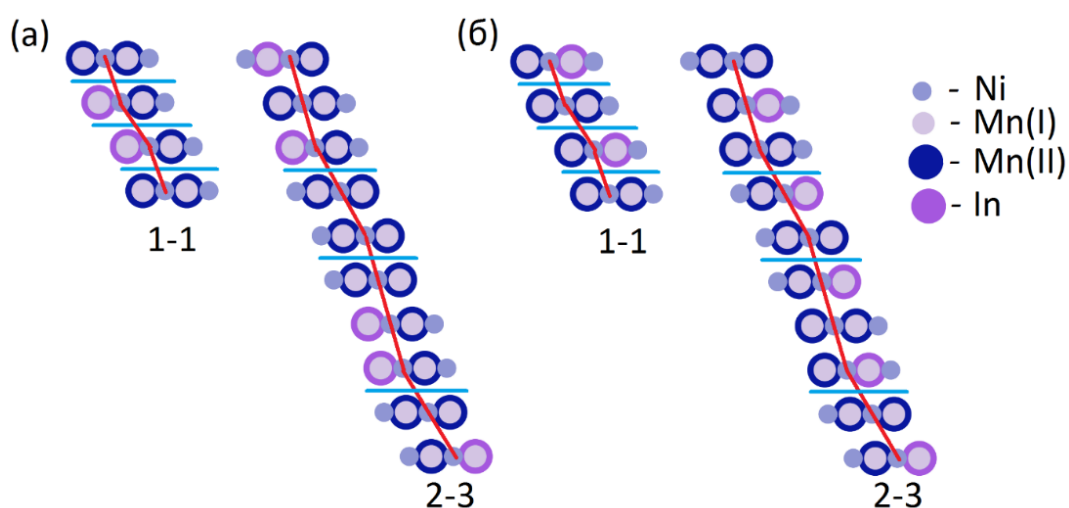


Рисунок 4.3 – Нанодвойниковые структуры сплава  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.75}\text{In}_{0.25}$  (а) – с последовательным расположением избыточных атомов Mn в подрешетке In и (б) – рассчитанные в программном пакете АТАТ, красной ломаной линией обозначен период двойникования, а синей – двойниковые границы

Таблица 4.1 – Период двойникования рассматриваемых структур ( $T$ ) и количество атомов в суперъячейках ( $N$  ат.). В таблице представлены несимметричные ( $n, m$ ) и симметричные ( $n, n$ ) нанодвойники

$T$	2-1	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	1-8	1-1	2-2	3-3	4-4	5-5	6-6	7-7	8-8
$N$ ат.	48	80	96	112	128	144	144	32	65	96	128	160	192	224	256

Следует отметить, что при построении нанодвойниковых структур с различным периодом двойникования элементарная ячейка структуры  $L1_0$  (8 и 16 атомов для  $Ni_4Mn_3In_1$  и  $Ni_8Mn_7In_1$ ) транслировалась определенное количество в зависимости от необходимого периода двойникования (см. Таблицу 4.1). В результате чего, в каждой нанодвойниковой структуре избыточные атомы Mn, обозначенные как Mn(II), располагались последовательно на узлах In (см. рис. 4.3(a)). Данная конфигурация атомов Mn(II) обозначена на последующих рисунках как «ordered».

Дополнительно, в каждой нанодвойниковой структуре из таблицы 4.1 выполнена генерация случайного распределения атомов Mn(II) на узлах In, используя метод построения специальной квазислучайной структуры в программном пакете АТАТ [59] (рис.4.3 б). Данная конфигурация атомов Mn(II) обозначена на последующих рисунках как «disordered».

Геометрическая оптимизация модулированных структур выполнена в рамках ионной релаксации в три этапа: релаксация с изменением объема ячейки, далее с изменением атомных позиций и, на конечном этапе, с изменением как объема и позиций атомов, так и с изменением формы ячейки. Плотность  $k$  сетки составляла  $\sim 15000$  точек на атом обратной решетки. Энергия обрезки плоских волн составляла 460 эВ, а параметр сходимости по энергии равнялся  $10^{-8}$  эВ/атом. Электронные конфигурации атомов, используемые в PAW псевдопотенциалах приведены в таблице 2.1.

Для исследования вопросов устойчивости кубической структуры по отношению к тетрагональному искажению, расчеты полной энергии

кристалла реализованы в зависимости от степени тетрагональности  $c/a$  с учетом двух типов магнитного упорядочения: ФМ и ФиМ, в случае ФиМ состояния рассмотрено расположение магнитных моментов атомов Mn в «шахматном» и «послойном» порядке.

Степени тетрагональности нанодвойниковых структур определялась как отношение параметров решетки  $c/a$  с учетом, где  $a$  – это расстояние между ближними атомами, а  $c$  – между дальними атомами, обозначенное синими прямыми, пересекающими никелевую ячейку (рис. 4.4), принимая во внимание то факт, что параметр  $c$  учитывался как  $c/\sqrt{2}$ , по причине того, что двойниковые структуры были сгенерированы из 8 атомной элементарной ячейки. Тетрагональные соотношения  $a/b$  для всех структур принималось равным единице.

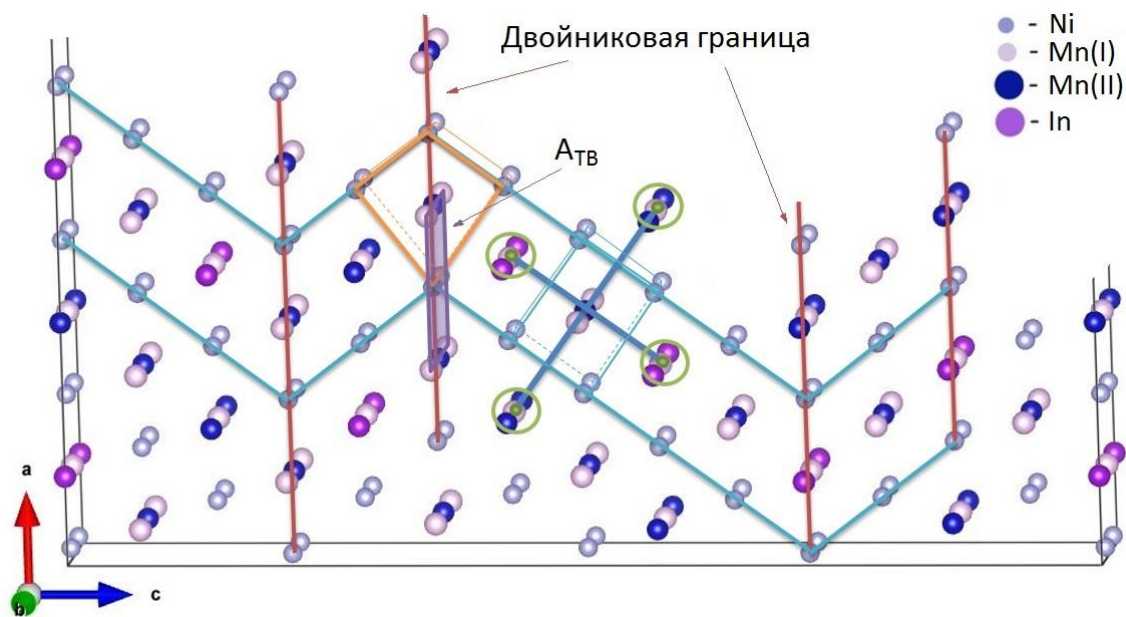


Рисунок 4.4 – Несимметричная нанодвойниковая структура с периодом 2-5 в сплаве  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}_{0,25}$ . Синим цветом обозначено направление расположения двойниковой структуры с выделенной в ней никелевой ячейкой; оранжевая ячейка демонстрирует излом структуры на границе двойникования

Расчеты энергии двойниковой границы  $\gamma$  мартенситных фаз сплавов  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5}\text{In}_{0,5}$  и  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}_{0,25}$  вычислены согласно уравнению:

$$\gamma = \frac{(E_{c/a_{\text{twin}}} - E_{c/a_{\text{NM}}})}{A_{\text{TB}}}, \quad (4.1)$$

где  $E_{c/a_{\text{twin}}}$  – энергия основного состояния нанодвойниковой структуры,  $E_{c/a_{\text{NM}}}$  – энергия основного состояния в фазе НМ мартенсита,  $A_{\text{TB}}$  – площадь двойниковой границы, выделенная на рисунке 4.4.

Энергия декомпозиции, необходимая для оценки вероятностной стабильности к сегрегации ( $E_{\text{dec}}$ ), определена с помощью уравнения (2.1).

### 4.3 Фазовая стабильность, структурные и магнитные свойства нанодвойниковых структур сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5}\text{In}_{0,5}$ и $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}_{0,25}$

В данном разделе представлены рассчитанные значения энергии основного состояния, энергии границы двойникования, параметры решеток, степени тетрагональных соотношений всех рассмотренных двойниковых структур сплавов  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5}\text{In}_{0,5}$  и  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}_{0,25}$ . Проведен сравнительный анализ результатов, полученных для структур с равномерным и случайным распределением избыточных атомов Mn(II) в подрешетке In.

На рисунках 4.5 и 4.6 представлены зависимости энергии кристаллических структур от степени тетрагонального искажения  $c/a$ . Кривые энергий нормированы на энергию тетрагональной фазы, выступающей в качестве основного состояния рассматриваемых сплавов. Согласно расчетам геометрической оптимизации кристаллических структур, нанодвойниковые структуры с последовательным

расположением избыточных атомов Mn демонстрируют большую разницу энергий, что говорит о фазовой нестабильности. Это связано с образованием марганцевой «бесконечной плоскости» в слое кристалла, которая является дефектом (рис. 2.2). С другой стороны, случайное распределение атомов Mn(II) с помощью пакета АТАТ позволяет предсказать наиболее вероятное и энергетически выгодное расположение атомов в структуре.

Поведение энергий на рисунке 4.5 предсказывает возможный переход между ФМ кубической фазой и тетрагональной фазой с «шахматным» ФМ упорядочением и случайным распределением атомов Mn(II). В данном случае, разница по энергии составляет  $E = -6,52$  эВ/атом. Самой стабильной из всех рассматриваемых двойниковых структур (симметричных и несимметричных) является структура 2-5 со степенью тетрагональности  $c/a \approx 0,94$  и энергией основного состояния  $E = -6,51$  эВ/атом. Разница с тетрагональной фазой ФМ в «шахматном» упорядочении составляет  $\sim 9,5$  мэВ/атом.

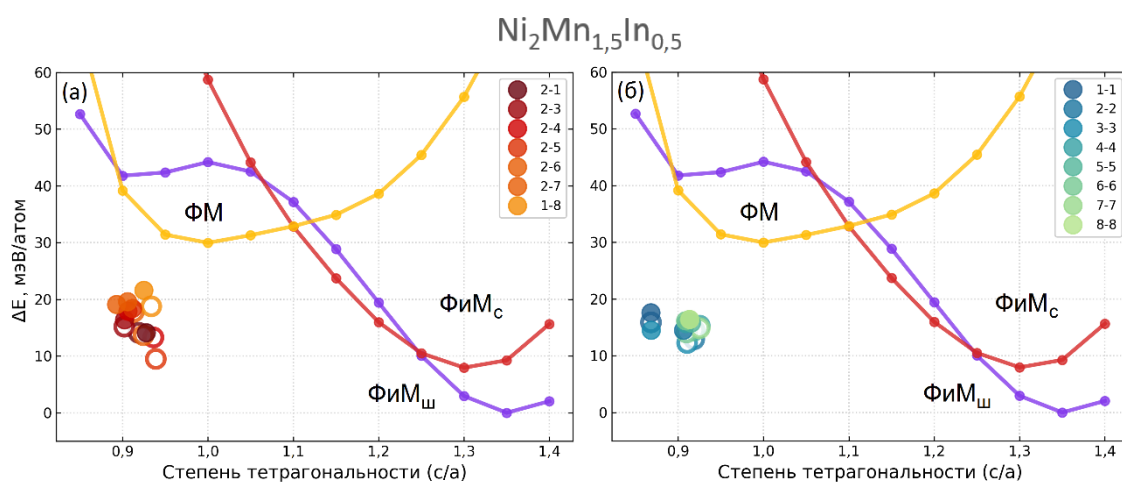


Рисунок 4.5 – Зависимость полной энергии  $\Delta E$  от тетрагонального искажения  $c/a$  для сплава  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5}\text{In}_{0,5}$  с ФМ, ФМ<sub>ш</sub> в «шахматном» и ФМ<sub>с</sub> в послойном упорядочении; (а) – несимметричные двойниковые структуры, (б) – симметричные двойниковые структуры. Открытые и закрашенные символы – двойниковые структуры со случайным и последовательным расположением атомов Mn(II) на узлах In

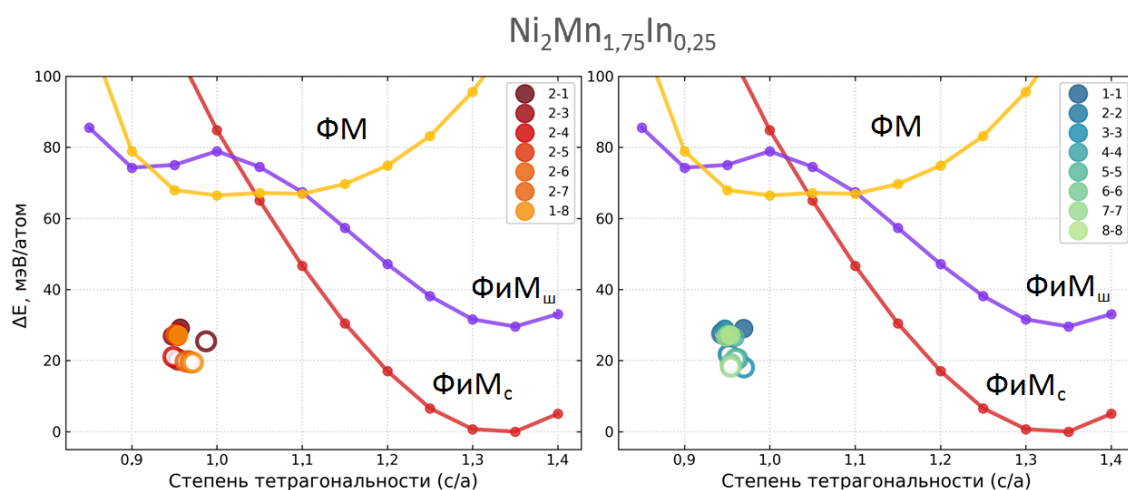


Рисунок 4.6 – Зависимость полной энергии  $\Delta E$  от тетрагонального искажения  $c/a$  для сплава  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.75}\text{In}_{0.25}$  с ФМ,  $\text{FiM}_{\text{ш}}$  в «шахматном» упорядочении и  $\text{FiM}_{\text{с}}$  в послойном упорядочении; (а) – несимметричные двойниковые структуры, (б) – симметричные двойниковые структуры.

Открытые и закрашенные символы – двойниковые структуры со случайным и последовательным расположением атомов  $\text{Mn}(\text{II})$  на узлах  $\text{In}$

В сплаве  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.75}\text{In}_{0.25}$  возможен фазовый переход между ФМ аустенитной фазой и мартенситной фазой с послойным  $\text{FiM}$  упорядочением и энергией основного состояния  $E = -6,94$  эВ/атом. Наиболее стабильной из всех рассматриваемых двойниковых структур является симметричная структура 3-3 со степенью тетрагональности  $c/a \sim 0,97$  и энергией основного состояния  $E = -6,925$  эВ/атом. Разница с тетрагональной фазой с послойным  $\text{FiM}$  упорядочением составляет  $\sim 18,1$  мЭВ/атом.

В таблице 4.2 представлены рассчитанные значения тетрагональных соотношений  $c/a$  и  $b/a$ , а также энергий всех рассматриваемых нанодвойниковых структур для сплавов  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5}\text{In}_{0,5}$  и  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}_{0,25}$ .

На рисунке 4.7 представлена зависимость разницы энергий между рассматриваемыми нанодвойниковыми структурами с последовательным и случайным распределением  $\text{Mn}(\text{II})$  в зависимости от периода двойникования.

Таблица 4.2 – Степени тетрагональности  $c/a$  и  $b/a$ , энергия основного состояния ( $E$  в эВ/атом) всех рассматриваемых нанодвойниковых структур с периодом  $T$

$T$	Последовательное расположением избыточного Mn в подрешетке In			Случайное распределение избыточного Mn в подрешетке In		
	$c/a$	$b/a$	$E$	$c/a$	$b/a$	$E$
$\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5}\text{In}_{0,5}$						
1-1	0,868	0,980	-6,5043	0,868	0,985	-6,5060
2-1	0,928	0,987	-6,5078	0,919	0,985	-6,5078
2-2	0,906	0,982	-6,5074	0,919	0,997	-6,5090
2-3	0,902	0,979	-6,5055	0,902	0,997	-6,5067
2-4	0,906	0,986	-6,5040	0,936	1,008	-6,5086
2-5	0,911	0,992	-6,5035	0,939	1,016	-6,5124
2-6	0,893	0,983	-6,5028	0,925	1,000	-6,5082
2-7	0,906	0,985	-6,5023	0,913	1,001	-6,5041
1-8	0,925	1,001	-6,5003	0,933	1,012	-6,5031
3-3	0,869	0,967	-6,5074	0,920	0,994	-6,5072
4-4	0,909	0,987	-6,5062	0,925	0,998	-6,5066
5-5	0,915	0,993	-6,5061	0,919	0,991	-6,5061
6-6	0,909	0,988	-6,5057	0,910	0,995	-6,5078
7-7	0,913	0,991	-6,5055	-	-	-
8-8	0,913	0,987	-6,5055	0,925	1,005	-6,5070
$\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}_{0,25}$						
1-1	0,969	1,012	-6,9145	0,944	0,978	-6,9159
2-1	0,957	1,000	-6,9144	0,987	1,022	-6,9181
2-2	0,947	0,984	-6,9147	0,951	0,996	-6,9218
2-3	0,947	0,983	-6,9166	0,954	1,002	-6,9233
2-4	0,954	1,004	-6,9156	0,948	1,001	-6,9225

2-5	0,953	0,997	-6,9167	0,966	1,006	-6,9237
2-6	0,951	0,992	-6,9160	0,963	0,999	-6,9238
2-7	0,954	1,000	-6,9167	0,969	1,007	-6,9241
1-8	0,955	1,001	-6,9164	0,972	1,004	-6,9241
3-3	0,948	0,999	-6,9169	0,969	0,996	-6,9255
4-4	0,947	1,002	-6,9156	0,962	0,999	-6,9231
5-5	0,959	1,002	-6,9170	0,959	0,997	-6,9231
6-6	0,951	0,994	-6,9162	0,954	0,992	-6,9245
7-7	0,948	0,992	-6,9169	-	-	-
8-8	0,954	0,999	-6,9164	0,954	0,997	-6,9253

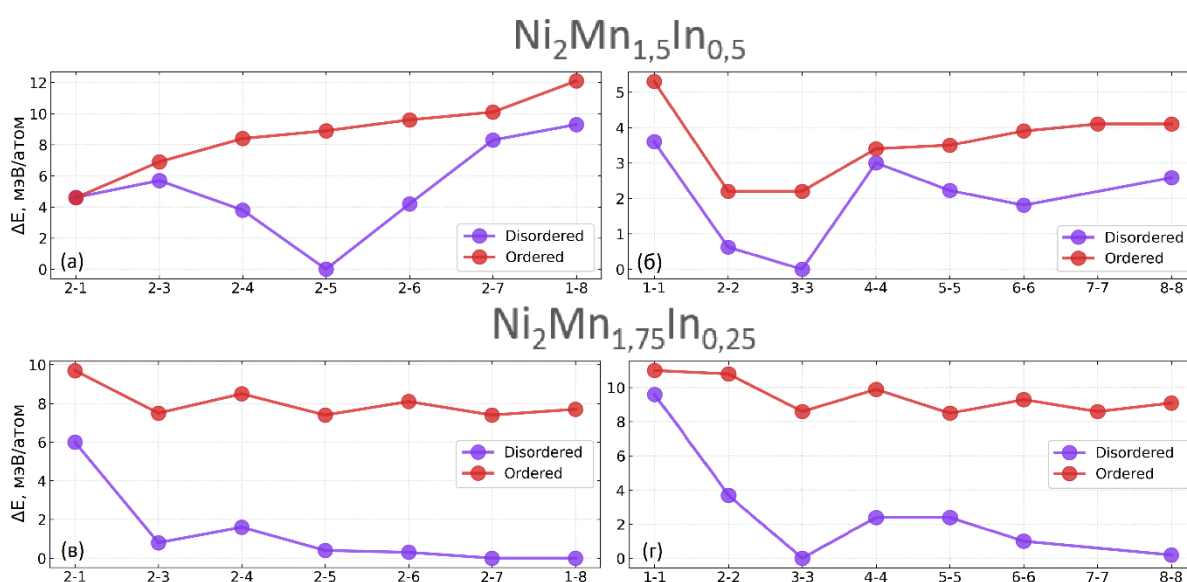


Рисунок 4.7 – Зависимость энергии  $\Delta E$  от периода двойникования для несимметричных (а, в) и симметричных (б, г) двойниковых структур «ordered» и «disordered» в сплавах (а, б) –  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5}\text{In}_{0,5}$  и (в, г) –  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}_{0,25}$

Прослеживается наглядная стабильность двойниковых структур со случайным расположением атомов Mn(II). В частности, самые стабильные нанодвойники 2-5 сплава  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5}\text{In}_{0,5}$  и 3-3  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}_{0,25}$  являются энергетически выгоднее относительно тех же структур с

последовательным Mn(II) на  $\sim 8,97$  и  $8,59$  мэВ/атом соответственно. Нанодвойники 2-1, 3-3, 4-4 и 5-5 сплава  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5}\text{In}_{0,5}$  демонстрируют вырожденное состояние с разницей по энергии около  $0,5$  мэВ/атом между последовательным и случайным распределением атомов Mn(II).

На рисунке 4.8 представлены зависимости энергии двойниковой границы ( $\gamma$ ) для каждой рассматриваемой двойниковой структуры мартенситной фазы исследуемых сплавов.

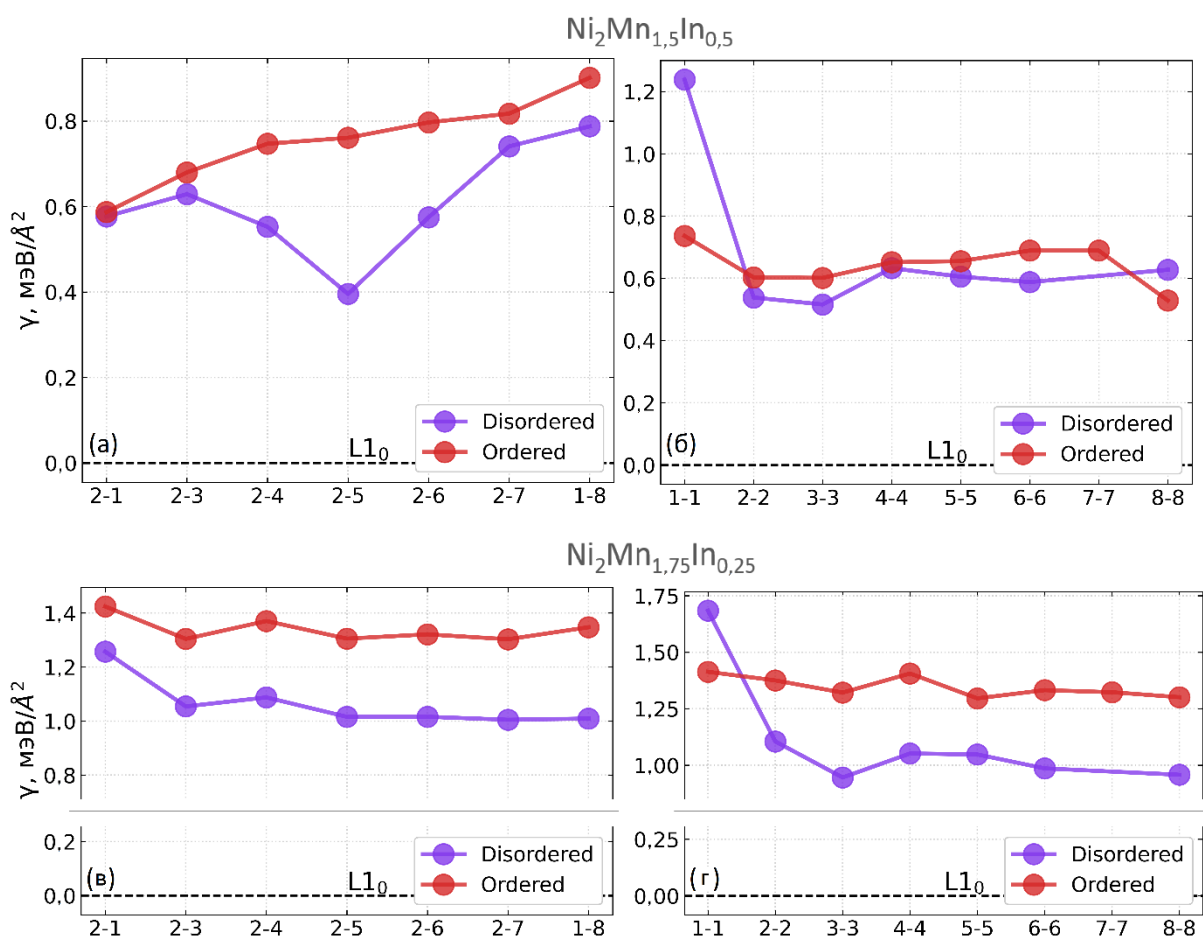


Рисунок 4.8 – Энергия двойниковой границы  $\gamma$  рассматриваемых структур в сплавах  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5}\text{In}_{0,5}$  и  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}_{0,25}$ . (а, в) Несимметричные и (б, г) симметричные двойниковые структуры со случайным и последовательным расположением атомов Mn(II)

Энергия двойниковой границы представляет собой избыточную энергию для соединения двух мартенситных ячеек заданного периода,

разделенных границей двойникового. Для структур с небольшим периодом двойникового наблюдается колебательный характер, что свидетельствует о короткодействующем взаимодействии между границами ячеек, а с увеличением периода двойникового наблюдается насыщение, что коррелирует с результатами исследований авторов [15]. Показано, что наименьший вклад энергии границы двойникового получен для структуры 2-5 в сплаве  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5}\text{In}_{0,5}$  и для структуры 3-3 в сплаве  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}_{0,25}$ . Энергия границы двойникового принимает значения 0,39 и 0,95 мэВ/Å<sup>2</sup> соответственно, что сходится с результатами энергии основного состояния этих композиций, поскольку процесс геометрической оптимизации предсказывает наименьшую энергию для данных нанодвойников. Однако, положительное значение  $\gamma$  указывает на нестабильность структур относительно основного состояния сплавов в тетрагональной фазе с ФМ упорядочением.

На рисунке 4.9 представлена зависимость энергии двойниковой границы от периода двойникового рассматриваемых структур с рандомным расположением атомов Mn(II) в подрешетке In сплавов  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5}\text{In}_{0,5}$  и  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}_{0,25}$ . Показано, что с увеличением периода двойникового уменьшается  $\gamma$ , однако некоторые структуры сплава  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5}\text{In}_{0,5}$  демонстрируют отклонение от общей тенденции. Это связано с тем, что у данных конфигураций изменяется магнитное упорядочение в процессе геометрической оптимизации (рис. 4.10).

На рисунке 4.10 и 4.11 представлены рассчитанные магнитные моменты как общий, так и атомов Mn(I) и Mn(II) двойниковых структур сплавов  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5}\text{In}_{0,5}$  и  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}_{0,25}$  с последовательным и случайным распределением Mn(II) на позициях In. Большинство нанодвойников, сгенерированных с помощью программного пакета АТАТ демонстрирует близкие значения намагниченности со структурами с последовательным Mn(II). Структуры 1-8, 2-7, 3-3, 6-6, 8-8 сплава  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5}\text{In}_{0,5}$  выделяются из общей тенденции и демонстрируют завышенное значение

намагниченности, что связано с изменением ФМ упорядочения на ФМ' и ФМ'', где атомы Mn(II) в подрешетке In принимают антипараллельное состояние (1 и 2 атома соответственно). Антипараллельное состояние атомов связано с изменением атомного окружения вблизи двойниковой границы (кластеры атомов In), что не происходит при последовательном распределении Mn(II) по всей структуре нанодвойника и в сплаве  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}_{0,25}$ .

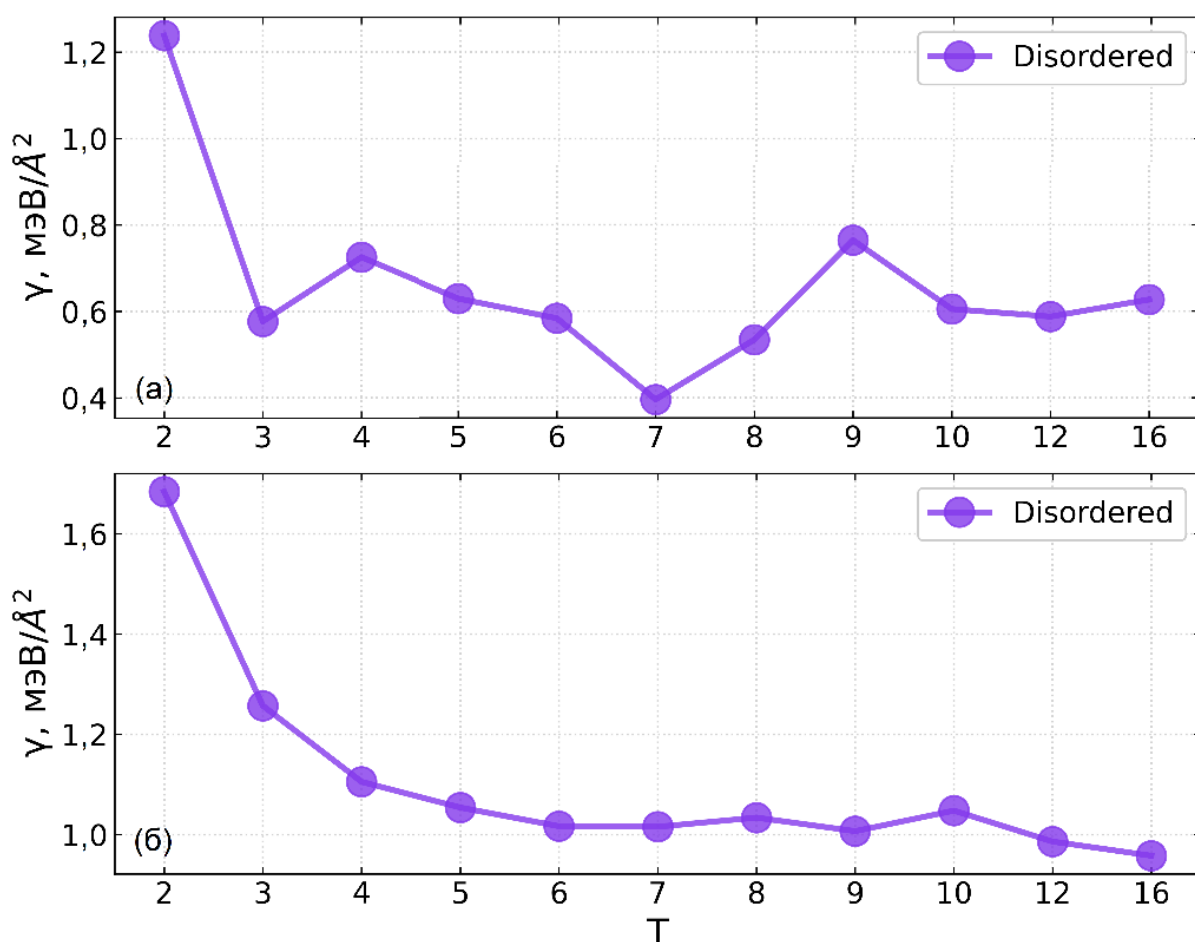


Рисунок 4.9 – Зависимость энергии двойниковой границы  $\gamma$  от периода модуляции в сплавах (а)  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5}\text{In}_{0,5}$  и (б)  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}_{0,25}$  со случайным расположением атомов Mn(II)

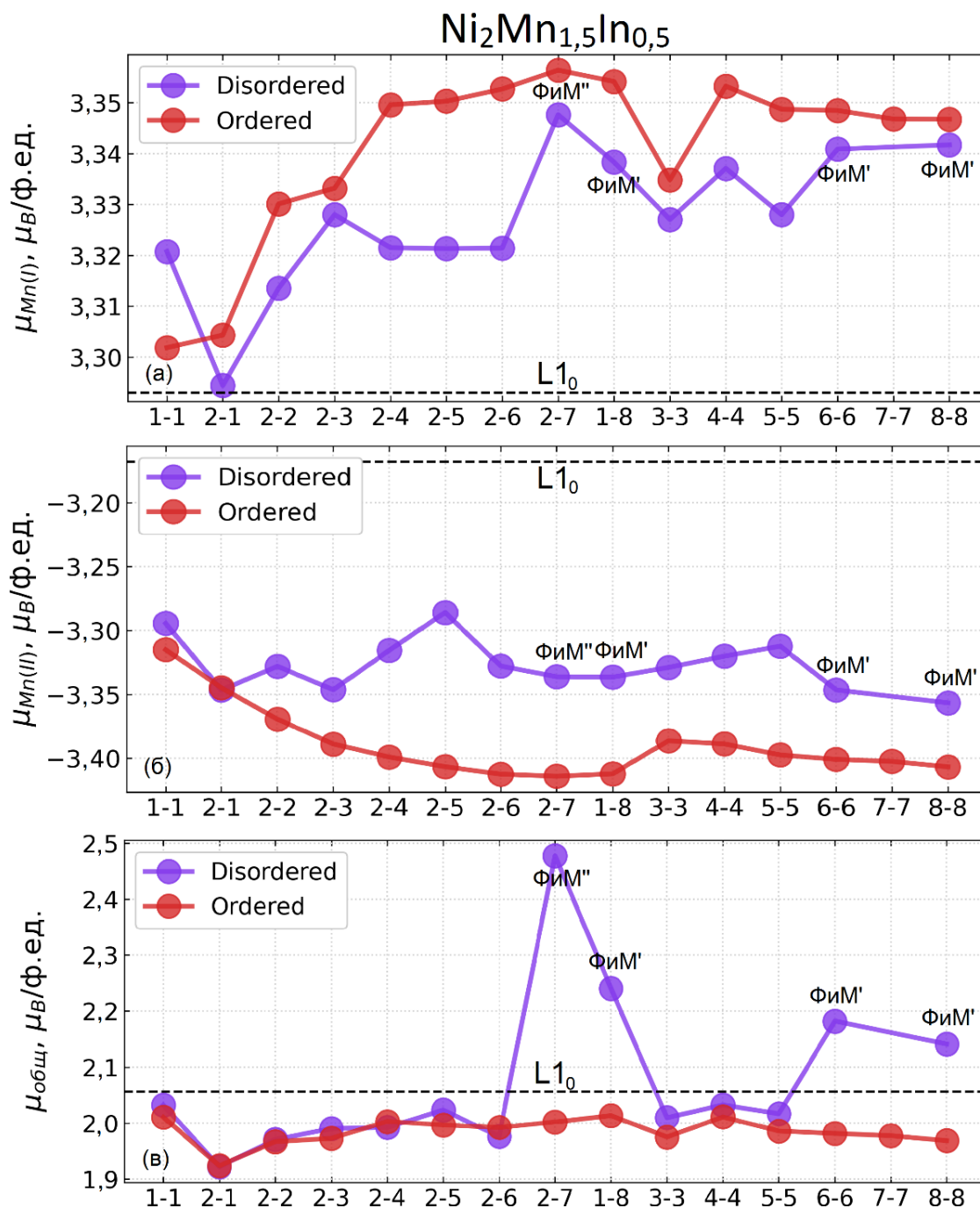


Рисунок 4.10 – Магнитные моменты двойниковых структур атомов (а) Mn(I), (б) Mn(II) и (в) полный магнитный момент сплава Ni<sub>2</sub>Mn<sub>1,5</sub>In<sub>0,5</sub> со случайным и последовательным расположением атомов Mn(II); здесь ФиМ' и ФиМ'' – ферримагнитное состояние, где магнитные моменты атомов Mn(II) принимают антипараллельное состояние (1 атом и 2 атома соответственно)

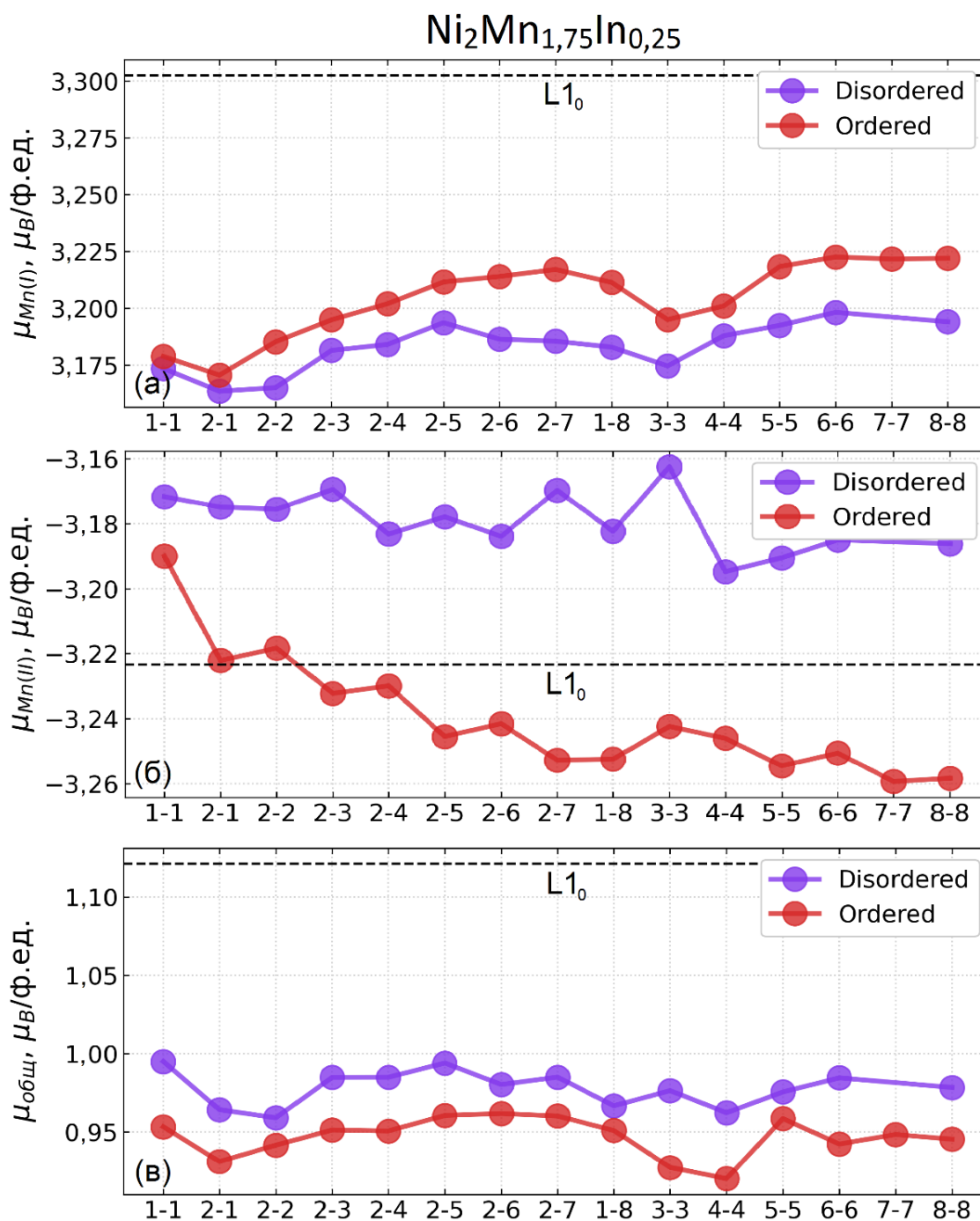


Рисунок 4.11 – Магнитные моменты двойниковых структур атомов (а) Mn(I), (б) Mn(II) и (в) полный магнитный момент сплава  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}_{0,25}$  со случайным и последовательным расположением атомов Mn(II)

Перейдем к обсуждению результатов расчетов параметров решеток нанодвойниковых структур, прошедших геометрическую оптимизацию в рамках оценки сходимости структурных характеристик (см. рис. 4.12).

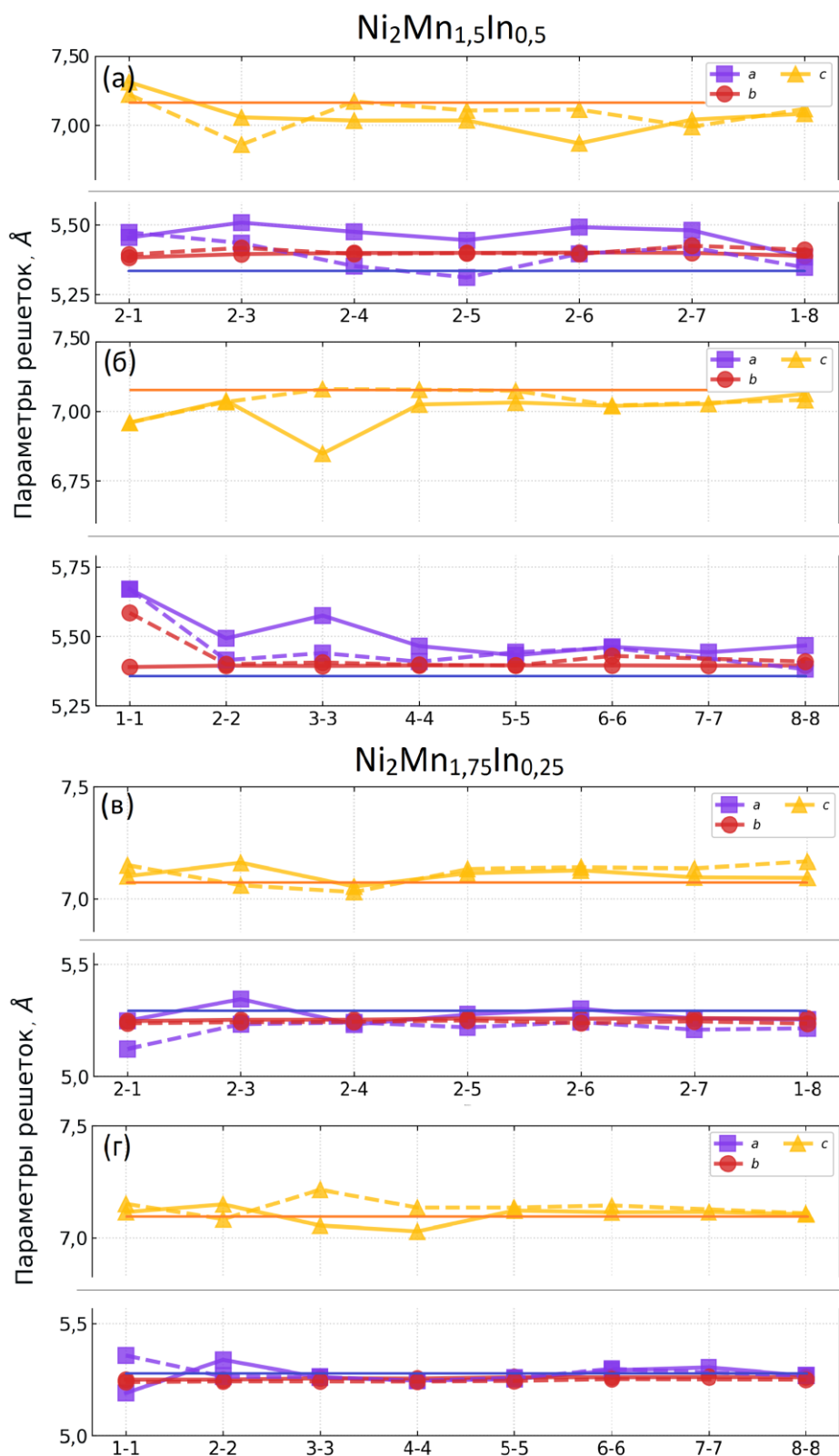


Рисунок 4.12 – Зависимость параметров решетки от периода модуляции в сплавах  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5}\text{In}_{0,5}$  и  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}_{0,25}$ . (а, в) Несимметричные и (б, г) симметричные двойниковые структуры со случайным (пунктирная линия) и последовательным (непрерывная линия) расположением атомов Mn(II)

Согласно представленным данным, наблюдается согласованность в поведении параметров решетки между двойниковыми структурами с последовательным и случайным размещением атомов Mn(II), что говорит об отсутствии влияния атомов Mn в подрешетке In на структурные характеристики соединений в процессе выполнения процедуры полной геометрической оптимизации.

#### 4.4 Анализ тенденции к сегрегации нанодвойниковых структур сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5}\text{In}_{0,5}$ и $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}_{0,25}$

В данном параграфе проведен анализ стабильности сплавов  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5}\text{In}_{0,5}$  и  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}_{0,25}$ , составлено максимальное количество возможных реакций распада и произведены расчеты энергии декомпозиции.

Перейдем к обсуждению оценки фазовой стабильности исследуемых соединений. Для сплавов  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5}\text{In}_{0,5}$  и  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}_{0,25}$  были сгенерированы все возможные комбинации реакций вероятного распада на стабильные компоненты с соответствующими стехиометрическими коэффициентами, представленные в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Реакции вероятного распада на стабильные компоненты сплавов  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5}\text{In}_{0,5}$  и  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}_{0,25}$

№	Реактант	Продукты распада
$\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5}\text{In}_{0,5}$		
1	$\text{Ni}_8\text{Mn}_6\text{In}_2 \rightarrow$	$2 \text{ In} + 6 \text{ Mn} + 8 \text{ Ni}$
2	$7 \text{ Ni}_8\text{Mn}_6\text{In}_2 \rightarrow$	$2 \text{ In}_7\text{Ni}_3 + 42 \text{ Mn} + 50 \text{ Ni}$
3	$3 \text{ Ni}_8\text{Mn}_6\text{In}_2 \rightarrow$	$2 \text{ In}_3\text{Ni}_2 + 18 \text{ Mn} + 20 \text{ Ni}$
4	$\text{Ni}_8\text{Mn}_6\text{In}_2 \rightarrow$	$2 \text{ InNi} + 6 \text{ Mn} + 6 \text{ Ni}$
5	$3 \text{ Ni}_8\text{Mn}_6\text{In}_2 \rightarrow$	$6 \text{ In} + 10 \text{ Mn} + 8 \text{ MnNi}_3$

6	$21 \text{ Ni}_8\text{Mn}_6\text{In}_2 \rightarrow$	$6 \text{ In}_7\text{Ni}_3 + 76 \text{ Mn} + 50 \text{ MnNi}_3$
7	$9 \text{ Ni}_8\text{Mn}_6\text{In}_2 \rightarrow$	$6 \text{ In}_3\text{Ni}_2 + 34 \text{ Mn} + 20 \text{ MnNi}_3$
8	$\text{Ni}_8\text{Mn}_6\text{In}_2 \rightarrow$	$2 \text{ InNi} + 4 \text{ Mn} + 2 \text{ MnNi}_3$
9	$\text{Ni}_8\text{Mn}_6\text{In}_2 \rightarrow$	$2 \text{ In} + 2 \text{ Ni} + 6 \text{ NiMn}$
10	$\text{Ni}_8\text{Mn}_6\text{In}_2 \rightarrow$	$2 \text{ In} + \text{MnNi}_3 + 5 \text{ NiMn}$
11	$7 \text{ Ni}_8\text{Mn}_6\text{In}_2 \rightarrow$	$2 \text{ In}_7\text{Ni}_3 + 8 \text{ Ni} + 42 \text{ NiMn}$
12	$7 \text{ Ni}_8\text{Mn}_6\text{In}_2 \rightarrow$	$2 \text{ In}_7\text{Ni}_3 + 4 \text{ MnNi}_3 + 38 \text{ NiMn}$
13	$3 \text{ Ni}_8\text{Mn}_6\text{In}_2 \rightarrow$	$2 \text{ In}_3\text{Ni}_2 + 2 \text{ Ni} + 18 \text{ NiMn}$
14	$3 \text{ Ni}_8\text{Mn}_6\text{In}_2 \rightarrow$	$2 \text{ In}_3\text{Ni}_2 + \text{MnNi}_3 + 17 \text{ NiMn}$
15	$\text{Ni}_8\text{Mn}_6\text{In}_2 \rightarrow$	$2 \text{ InNi} + 6 \text{ NiMn}$
$\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}_{0,25}$		
1	$\text{Ni}_8\text{Mn}_7\text{In}_1 \rightarrow$	$\text{In} + 7 \text{ Mn} + 8 \text{ Ni}$
2	$7 \text{ Ni}_8\text{Mn}_7\text{In}_1 \rightarrow$	$\text{In}_7\text{Ni}_3 + 49 \text{ Mn} + 53 \text{ Ni}$
3	$3 \text{ Ni}_8\text{Mn}_7\text{In}_1 \rightarrow$	$\text{In}_3\text{Ni}_2 + 21 \text{ Mn} + 22 \text{ Ni}$
4	$\text{Ni}_8\text{Mn}_7\text{In}_1 \rightarrow$	$\text{InNi} + 7 \text{ Mn} + 7 \text{ Ni}$
5	$3 \text{ Ni}_8\text{Mn}_7\text{In}_1 \rightarrow$	$3 \text{ In} + 13 \text{ Mn} + 8 \text{ MnNi}_3$
6	$21 \text{ Ni}_8\text{Mn}_7\text{In}_1 \rightarrow$	$3 \text{ In}_7\text{Ni}_3 + 94 \text{ Mn} + 53 \text{ MnNi}_3$
7	$9 \text{ Ni}_8\text{Mn}_7\text{In}_1 \rightarrow$	$3 \text{ In}_3\text{Ni}_2 + 41 \text{ Mn} + 22 \text{ MnNi}_3$
8	$3 \text{ Ni}_8\text{Mn}_7\text{In}_1 \rightarrow$	$3 \text{ InNi} + 14 \text{ Mn} + 7 \text{ MnNi}_3$
9	$1 \text{ Ni}_8\text{Mn}_7\text{In}_1 \rightarrow$	$\text{In} + \text{Ni} + 7 \text{ NiMn}$
10	$2 \text{ Ni}_8\text{Mn}_7\text{In}_1 \rightarrow$	$2 \text{ In} + \text{MnNi}_3 + 13 \text{ NiMn}$
11	$7 \text{ Ni}_8\text{Mn}_7\text{In}_1 \rightarrow$	$\text{In}_7\text{Ni}_3 + 4 \text{ Ni} + 49 \text{ NiMn}$
12	$7 \text{ Ni}_8\text{Mn}_7\text{In}_1 \rightarrow$	$\text{In}_7\text{Ni}_3 + 2 \text{ MnNi}_3 + 47 \text{ NiMn}$
13	$3 \text{ Ni}_8\text{Mn}_7\text{In}_1 \rightarrow$	$\text{In}_3\text{Ni}_2 + \text{Ni} + 21 \text{ NiMn}$
14	$6 \text{ Ni}_8\text{Mn}_7\text{In}_1 \rightarrow$	$2 \text{ In}_3\text{Ni}_2 + \text{MnNi}_3 + 41 \text{ NiMn}$
15	$\text{Ni}_8\text{Mn}_7\text{In}_1 \rightarrow$	$\text{InNi} + 7 \text{ NiMn}$

Список стабильных бинарных соединений был взят из базы данных «Materials project» [114] (табл. 2.3, 3.4).

В обогащенных сплавах Ni-Mn-Z, с увеличением концентрации Mn за счет Z элемента, можно говорить о постепенном увеличении вероятной стабильности композиций, а именно о увеличении количества реакций, характеризующей устойчивость к сегрегации, вплоть до критического насыщения Mn (рис. 4.13 б) близкого к концентрации композиции  $\text{Ni}_2\text{Mn}_2$ ,

стабильность которой была предсказана ранее (рис. 2.8 в), а также авторами работы [55].

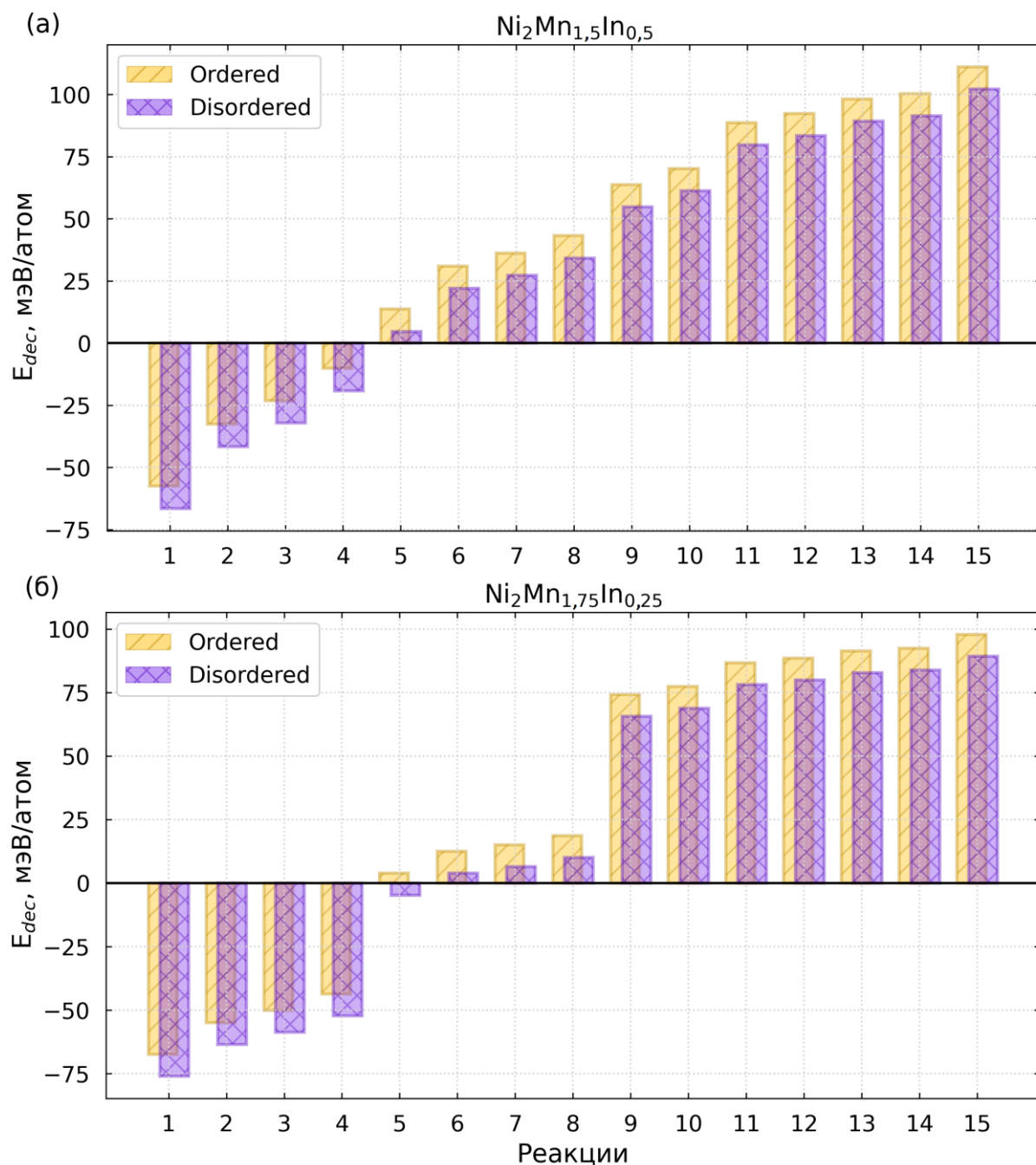


Рисунок 4.13 – Энергия декомпозиции двойниковых структур 2-5 и 3-3 с последовательным и случайным распределением атомов Mn(II) для сплавов (а) –  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5}\text{In}_{0,5}$  и (б) –  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}_{0,25}$  соответственно. От 1 до 15 – реакции распада, представленные в таблице 4.3

В сплаве  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5}\text{In}_{0,5}$  для самой энергетически «выгодной» несимметричной двойниковой структуры 2-5 с последовательным и случайным распределением атомов Mn(II) характерно наличие лишь трех реакций распада, приводящих к отрицательной энергии декомпозиции, обеспечивающих метастабильность структуры 2-5. С увеличением концентрации Mn до 1,75 наблюдается 4 стабильных реакций для симметричной структуры 3-3, что предполагает возможность получения полной вероятной стабильности структуры бинарного сплава  $\text{Ni}_2\text{Mn}_2$ .

#### 4.5 Выводы по главе

В данной главе представлены результаты вычислений устойчивости к сегрегации, фазовой стабильности и структурных свойств нанодвойниковых структур сплавов  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5}\text{In}_{0,5}$  и  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}_{0,25}$  с различным магнитным упорядочением. По данным анализа структурных характеристик всех рассматриваемых нанодвойников наблюдается согласованность между двойниковыми структурами, упорядоченными последовательно и сгенерированными в программном пакете АТАТ, что говорит об отсутствии влияния распределения избыточных атомов Mn в подрешетке In на структурные характеристики сплавов, прошедших полную геометрическую оптимизацию. Показан фазовый переход из ФМ аустенитной фазы  $L2_1$  в ФМ  $L1_0$  с «шахматным» и послойным упорядочением для сплавов  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5}\text{In}_{0,5}$  и  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}_{0,25}$  соответственно. Дефект структуры, связанный с образованием марганцевой «бесконечной плоскости» в слое кристалла является возможным нивелировать путем генерирования ячейки методом построения специальной квазислучайной структуры с распределением Mn в подрешетке In. ФМ композиции с «шахматным» упорядочением, с периодом модуляции 2-5 для  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5}\text{In}_{0,5}$

и 3-3 для  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}_{0,25}$ , сгенерированные квазислучайным распределением, являются самыми стабильными относительно всех двойниковых структур с разницей относительно тетрагональной фазы на  $\sim 9,5$  мэВ/атом и  $\sim 18,1$  мэВ/атом соответственно. С увеличением периода двойникования снижается энергия двойниковой границы, однако некоторые структуры сплава  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5}\text{In}_{0,5}$  демонстрируют отклонение от общей тенденции. Это связано с тем, что у данных конфигураций изменяется магнитное упорядочение в процессе геометрической оптимизации. С увеличением концентрации Mn наблюдается больше стабильных реакций распада, что говорит о возможности полной вероятной стабильности двойниковых структур сплава  $\text{Ni}_2\text{Mn}_2$ , устойчивость тетрагональной фазы которого была предсказана ранее.

## Заключение

1. Установлено, что легирование Co сплавов  $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{1+y}\text{Z}_{1-y}$  ( $x = 0, 0,25, 0,5$  и  $y = 0, 0,25, 0,5, 0,75$ ,  $Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Sb}, \text{Sn}$ ) увеличивает фазовую стабильность ФМ кубической фазы по отношению к тетрагональной с шахматным ФМ упорядочением для составов  $x$  и  $y \approx 0$ , а также не влияет на стабильность тетрагональных структур с послойным ФМ упорядочением. При концентрации избыточного Mn  $y = 0,75$  предсказывается послойное ФМ упорядочение как основное состояние.
2. Предсказана устойчивость к сегрегации ФМ сплавов  $\text{Ni}_{1,5}\text{Co}_{0,5}\text{MnGa}$  и  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  в кубической и тетрагональной фазах соответственно, и АФМ сплава  $\text{Ni}_2\text{Mn}_2$  в тетрагональной структуре с послойным упорядочением магнитных моментов.
3. Предсказано, что период и амплитуда модуляционной структуры  $10\text{M}$  в сплавах  $\text{Ni}_{43,75}\text{Co}_{6,25}\text{Mn}_{43,75}\text{In}(\text{Sn})_{6,25}$  не влияют на намагниченность мартенситной фазы. Практически равные полные энергии мартенситных структур свидетельствуют о возможности их сосуществования, однако составы со структурой НМ-мартенсита обладают большей фазовой стабильностью, что обуславливается наличием большего количества реакций распада с отрицательной энергией декомпозиции.
4. Для сплава  $\text{Mn}_2\text{NiGa}$  обнаружено противоположное поведение энергий модулированных структур в приближениях функционалов PBE и SCAN. В случае PBE энергия структур и амплитуда модуляции увеличиваются с ростом периода модуляции. В качестве основного состояния предсказывается структура  $L1_0$ , что кардинально отличается от результата в приближении SCAN, демонстрирующего наиболее выгодную структуру  $6\text{M}$ . Предсказана

метастабильность аустенитной ХА и мартенситных ( $L1_0$ , 6М, 10М и 14М) фаз сплава  $Mn_2NiGa$  в рамках двух подходов.

5. Показано, что для сплавов  $Ni_2Mn_{1,5}In_{0,5}$  и  $Ni_2Mn_{1,75}In_{0,25}$  нанодвойниковые структуры со случайным распределением Mn в подрешетке In и периодом модуляции 2-5 и 3-3 соответственно, являются наиболее стабильными среди всех рассматриваемых двойниковых структур. С увеличением периода двойникования снижается энергия двойниковой границы, однако для структур 2-7, 1-8, 6-6, 8-8 сплава  $Ni_2Mn_{1,5}In_{0,5}$  наблюдается отклонение от общей тенденции, обусловленное частичным ФМ упорядочением избыточных атомов Mn. Рост содержания Mn приводит к увеличению количества реакций распада с отрицательной энергией декомпозиции.

## Благодарности

Автор выражает бесконечную благодарность и признательность своему научному руководителю Владимиру Владимировичу Соколовскому за помощь и поддержку на всем пути обучения в аспирантуре Челябинского государственного университета, за огромный опыт, приобретённый в течении совместной работы, за вдохновение в написании как научных статей, так и диссертационной работы. Особую благодарность автор выражает заведующему кафедрой физики конденсированного состояния Василию Дмитриевичу Бучельникову за создание и управление научным коллективом, который стал для автора второй семьей.

Автор благодарит всех сотрудников кафедры физики конденсированного состояния Челябинского государственного университета за привитую любовь к научным исследованиям и физике в целом. Особую благодарность автор выражает своим научным руководителям на бакалавриате и в магистратуре Михаилу Олеговичу Дробосюку и Светлане Ивановне Сауниной за формирование понимания физики со стороны экспериментальных исследований и просто за продуктивную и интересную совместную работу. Отдельную благодарность автор выражает коллегам, которые за долгие годы совместной работы стали близкими людьми и дорогими друзьями, а именно: Михаилу Александровичу Загребину, Марии Викторовне Матюниной, Шакиру Шавкатовичу Ягафарову, Юлии Александровне Лупицкой, Игорю Валерьевичу Бычкову, Дмитрию Александровичу Кузьмину, Оксане Олеговне Павлухиной, Полине Александровне Безбородовой и Артуру Азатовичу Саносяну.

**Список литературы**

1. Magnetocaloric effect in “reduced” dimensions: thin films, ribbons, and microwires of Heusler alloys and related compounds / V. V. Khovaylo, V. V. Rodionova, S. N. Shevyrtalov et al. // *Physica Status Solidi (b)*. –2014. – V. 251. – P. 2104.
2. Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions / J. Liu, T. Gottschall, K. P. Skokov et al. // *Nature Materials*. – 2012. – V. 11. – P. 620.
3. Occurrence of ferromagnetic shape memory alloys / M. Wuttig, L. Liu, K. Tsuchiya et al. // *J. of Applied Physics*. – 2000. – V. 87. – P. 4707.
4. Large magnetic-field-induced strains in Ni<sub>2</sub>MnGa single crystals / K. Ullakko, J. Huang, C. Kantner et al. // *Applied Physics Letters*. – 1996. – V. 69. – P. 1966.
5. Direct measurement of large reversible magnetic-field-induced strain in Ni-Co-Mn-In metamagnetic shape memory alloys / J. Monroe, I. Karaman, B. Basaran et al. // *Acta Materialia*. – 2012. – V. 60. – P. 6883.
6. Magnetic Field-Induced Phase Transformation in NiMnCoIn Magnetic Shape-Memory Alloys – A New Actuation Mechanism with Large Work Output H. E. Karaca, I. Karaman, B. Basaran et al. // *Advanced Functional Materials*. – 2009. – V. 19. – P. 983.
7. *Heusler, F.* Über magnetische manganlegierungen / F. Heusler // *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*. – 1903. – V. 5. – P. 219.
8. *Buschow, K. H. J.* Magneto-optical properties of alloys and intermetallic compounds / K. H. J. Buschow // *Handbook of ferromagnetic materials*. – 1988. – V. 4. – P. 493-595.
9. *Neumann, K.-U.* Heusler alloys: Landolt-Bornstein, Magnetic Properties of Metals / K. U. Neumann, K. R. A. Ziebeck // *Supplement to Vol 19*,

- subvolume C, Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements. – 2001. – V. 3/32c. – P. 64.
10. *Lee, Y.* Generalized susceptibility of the magnetic shape-memory alloy Ni<sub>2</sub>MnGa / Y. Lee, J. Y. Rhee, B. N. Harmon // *Physical Review B.* – 2002. – V. 66. – P. 054424.
  11. *Bungaro, C.* First-principles study of lattice instabilities in ferromagnetic Ni<sub>2</sub>MnGa / C. Bungaro, K. M. Rabe, A. Dal Corso // *Physical Review B.* – 2003. – V. 68. – P. 134104.
  12. *Khachaturyan, A. G.* Adaptive phase formation in martensitic transformation / A. G. Khachaturyan, S. M. Shapiro, S. Semenovskaya // *Physical Review B.* – 1991. – V. 43. – P. 10832.
  13. Adaptive modulations of martensites / S. Kaufmann, U. K. Röbner, O. Heczko et al. // *Physical Review Letters.* – 2010. – V. 104. – P. 145702.
  14. The role of adaptive martensite in magnetic shape memory alloys / R. Niemann, U. K. Röbner, M. E. Gruner et al. // *Advanced Engineering Materials.* – 2012. – V. 14. – P. 562-581.
  15. Modulations in martensitic Heusler alloys originate from nanotwin ordering / M. E. Gruner, R. Niemann, P. Entel et al. // *Scientific Reports.* – 2018. – V. 8. – P. 8489.
  16. Modulated martensite: why it forms and why it deforms easily / S. Kaufmann, R. Niemann, T. Thersleff et al. // *New J. of Physics.* – 2011. – V. 13. – P. 053029.
  17. Insight into variant selection of seven-layer modulated martensite in Ni-Mn-Ga thin films grown on MgO (001) substrate / B. Yang, Y. Zhang, Z. Li et al. // *Acta Materialia.* – 2015. – V. 93. – P. 205-217.
  18. Stray-field-induced actuation of free-standing magnetic shape-memory films / M. Thomas, O. Heczko, J. Buschbeck et al. // *Advanced Materials.* – 2009. – V. 21. – P. 3708-3711.

19. Crystal structure of martensitic phases in Ni-Mn-Ga shape memory alloys / J. Pons, V. A. Chernenko, R. Santamarta et al. // *Acta Materialia*. – 2000. – V. 48. – P. 3027-3038.
20. Microstructural and crystallographic characteristics of modulated martensite, non-modulated martensite, and pre-martensitic tweed austenite in Ni-Mn-Ga alloys / L. Zhou, M. M. A. Schneider, Giri et al. // *Acta Materialia*. – 2017. – V. 134. – P. 93-103.
21. The crystal structure and phase transitions of the magnetic shape memory compound  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  / P. J. Brown, J. Crangle, T. Kanomata et al. // *J. of Physics: Condensed Matter*. – 2002. – V. 14. – P. 10159.
22. *Buchelnikov, V. D.* Magnetocaloric effect in Ni-Mn-X (X = Ga, In, Sn, Sb) Heusler alloys / V. D. Buchelnikov, V. V. Sokolovskiy // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2011. – V. 112. – P. 633-665.
23. Electronic structure beyond the generalized gradient approximation for  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  / D. R. Baigutlin, V. V. Sokolovskiy, O. N. Miroshkina et al. // *Physical Review B*. – 2020. – V. 102. – P. 045127.
24. Positron annihilation study of the Fermi surface of  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  / T. D. Haynes, R. J. Watts, J. Laverock et al. // *New J. of Physics*. – 2012. – V. 14. – P. 035020.
25. A First-Principles Investigation of the Compositional Dependent Properties of Magnetic Shape Memory Heusler Alloys / M. Siewert, M. E. Gruner, A. Hucht et al. // *Advanced Engineering Materials*. – 2012. – V. 14. – P. 530-546.
26. *Katsnelson, M. I.* Singularities of the electronic structure and pre-martensitic anomalies of lattice properties in  $\beta$ -phases of metals and alloys / M. I. Katsnelson, I. I. Naumov, A. V Trefilov // *Phase transitions*. – 1994. – V. 49. – P. 143-191.
27. First-principles investigation of phonon softenings and lattice instabilities in the shape-memory system  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  / A. T. Zayak, P. Entel, J. Enkovaara et al. // *Physical Review B*. – 2003. – V. 68. – P. 132402.

28. Competing stripe and magnetic phases in the cuprates from first principles / Y. Zhang, C. Lane, J. W. Furness et al. // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2020. – V. 117. – P. 68-72.
29. *Himmetoglu, B.* Origin of magnetic interactions and their influence on the structural properties of Ni<sub>2</sub>MnGa and related compounds / B. Himmetoglu, V. M. Katukuri, M. Cococcioni // J. of Physics: Condensed Matter. – 2012. – V. 24. – P. 185501.
30. Ab initio prediction of stable nanotwin double layers and 4O structure in Ni<sub>2</sub>MnGa / M. Zelený, L. Straka, A. Sozinov et al. // Physical Review B. – 2016. – V. 94. – P. 224108.
31. Stress-induced transition from modulated 14M to non-modulated martensite in Ni–Mn–Ga alloy / Y. Ge, N. Zarubova, O. Heczko et al. // Acta Materialia. – 2015. – V. 90. – P. 151-160.
32. *Heczko, O.* Magnetic shape memory phenomena / O. Heczko, N. Scheerbaum, O. Gutfleisch et al. // Nanoscale magnetic materials and applications. – 2009. – P. 399-439.
33. Extended investigation of intermartensitic transitions in Ni-Mn-Ga magnetic shape memory alloys: A detailed phase diagram determination / A. Çakır, L. Righi, F. Albertini et al. // J. of Applied Physics. – 2013. – V. 114. – P. 183912.
34. Ab initio prediction of martensitic and intermartensitic phase boundaries in Ni-Mn-Ga / B. Dutta, A. Çakır, C. Giacobbe et al. // Physical Review Letters. – 2016. – V. 116. – P. 025503.
35. Ab Initio-Based Prediction of Phase Diagrams: Application to Magnetic Shape Memory Alloys / T. Hickel, M. Uijtewaal, A. Al-Zubi et al. // Advanced Engineering Materials. – 2012. – V. 14. – P. 547-561.
36. Ab initio predicted impact of Pt on phase stabilities in Ni-Mn-Ga Heusler alloys / B. Dutta, T. Hickel, P. Entel et al. // J. of phase equilibria and diffusion. – 2014. – V. 35. – P. 695-700.

37. *Barman, S. R.* Comment on “Physical and electronic structure and magnetism of  $\text{Mn}_2\text{NiGa}$ : Experiment and density-functional theory calculations”/ *S. R. Barman, A. Chakrabarti* // *Physical Review B*. – 2008. – V. 77. – P. 176401.
38. Spin-valve-like magnetoresistance in  $\text{Mn}_2\text{NiGa}$  at room temperature / *S. Singh, R. Rawat, S. E. Muthu et al.* // *Physical Review Letters*. – 2012. – V. 109. – P. 246601.
39. Inverse magnetocaloric effect in  $\text{Mn}_2\text{NiGa}$  and  $\text{Mn}_{1,75}\text{Ni}_{1,25}\text{Ga}$  magnetic shape memory alloys / *S. Singh, S. Esakki Muthu, A. Senyshyn et al.* // *Applied Physics Letters*. – 2014. – V. 104. – P. 051905.
40. Structural transformations in  $\text{Mn}_2\text{NiGa}$  due to residual stress / *S. Singh, M. Maniraj, S. W. D’Souza et al.* // *Applied Physics Letters*. – 2010. – V. 96. – P. 081904.
41. Atomic and magnetic order in the shape memory alloy  $\text{Mn}_2\text{NiGa}$  / *P. J. Brown, T. Kanomata, K. Neumann et al.* // *J. of Physics: Condensed Matter*. – 2010. – V. 22. – P. 506001.
42. Interplay of phase sequence and electronic structure in the modulated martensites of  $\text{Mn}_2\text{NiGa}$  from first-principles calculations / *A. Kundu, M. E. Gruner, M. Siewert et al.* // *Physical Review B*. – 2017. – V. 96. – P. 064107.
43. *Gruner, M. E.* Magnetoelastic coupling and the formation of adaptive martensite in magnetic shape memory alloys / *M. E. Gruner, S. Fähler, P. Entel* // *Physica status solidi (b)*. – 2014. – V. 251. – P. 2067-2079.
44. Structural and magnetic properties of  $\text{Ni}_{12}\text{MnIn}$  Heusler alloy films / *M. Kurfiß, F. Schultz, R. Anton et al.* // *J. of magnetism and magnetic materials*. – 2005. – V. 290. – P. 591-594.
45. Magnetic properties of  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34,8}\text{In}_{15,2}$  probed by Mössbauer spectroscopy / *V. V. Khovaylo, T. Kanomata, T. Tanaka et al.* // *Physical Review B*. – 2009. – V. 80. – P. 144409.

46. Magnetic properties on shape memory alloys  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{In}_{1-x}$  / T. Kanomata, T. Yasuda, S. Sasaki et al. // J. of magnetism and magnetic materials. – 2009. – V. 321. – P. 773-776.
47. Large exchange bias after zero-field cooling from an unmagnetized state / B. M. Wang, Y. Liu, P. Ren et al. // Physical Review Letters. – 2011. – V. 106. – P. 077203.
48. Understanding the magneto-structural coupling of  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,4}\text{In}_{14,6}$  alloy from first-principles calculations / J. Wang, J. Bai, D. Liu et al. // J. of Magnetism and Magnetic Materials. – 2019. – V. 488. – P. 165339.
49. Defect formation energy and magnetic properties of off-stoichiometric Ni-Mn-In alloys by first-principles calculations / J. Bai, N. Xu, J. M. Raulot et al. // J. of Applied Physics. – 2013. – V. 113. – P. 174901.
50. Sokolovskiy, V. V. Novel achievements in the research field of multifunctional shape memory Ni-Mn-In and Ni-Mn-In-Z Heusler alloys / V. V. Sokolovskiy, M. A. Zagrebin, V. D. Buchelnikov // Materials Science Foundations. – 2015. – V. 81. – P. 38-76.
51. Magnetic properties on shape memory alloys  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{In}_{1-x}$  / T. Kanomata, T. Yasuda, S. Sasaki et al. // J. of magnetism and magnetic materials. – 2009. – V. 321. – P. 773-776.
52. Magnetocaloric effect and multifunctional properties of Ni-Mn-based Heusler alloys / I. Dubenko, T. Samanta, A. K Pathak et al. // J. of Magnetism and Magnetic Materials. – 2012. – V. 324. – P. 3530-3534.
53. Ab initio-based investigation of phase transition path and magnetism of Ni-Mn-In alloys with excess Ni or Mn / X. Liang, J. Bai, J. Gu et al. // Acta Materialia. – 2020. – V. 195. – P. 109-122.
54. Probing martensitic transformation, kinetics, elastic and magnetic properties of  $\text{Ni}_{2-x}\text{Mn}_{1,5}\text{In}_{0,5}\text{Co}_x$  alloys / X. Liang, J. Bai, J. Gu et al. // J. of Materials Science & Technology. – 2020. – V. 44. – P. 31-41.

55. Segregation tendency of Heusler alloys / V. V. Sokolovskiy, M. E. Gruner, P. Entel et al. // *Physical Review Materials*. – 2019. – V. 3. – P. 084413.
56. *Kohn, W.* Electronic structure of matter-wave functions and density functionals / W. Kohn // *Reviews of Modern Physics*. – 1999. – V. 71. – P. 1253-1266.
57. *Becke, A. D.* Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics / A. D. Becke // *J. of Chemical Physics*. – 2014. – V. 140. – P. 18A301.
58. *Martin, R.* *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods* / R. Martin. – Cambridge, UK : Cambridge University Press, 2004. – P. 618.
59. *van de Walle, A. Asta M., and Ceder G.* *The Alloy-Theoretic Automated Toolkit: A User Guide* / A. van de Walle, M. Asta, G. Ceder // Brown University, Providence, RI, Tech. Rep., 2019. – P. 97.
60. *Burke, K.* *The ABC of DFT* / K. Burke // *QMBook*. – 2004. – P. 104.
61. *Hohenberg, P.* Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, W. Kohn // *Physical Review*. – 1964. – V. 136. – P. B864.
62. *Kohn, W.* Self-consistent equations including exchange and correlation effects / W. Kohn, L. J. Sham // *Physical Review*. – 1965. – V. 140. – P. A1133.
63. *Perdew, J.* Density functional theory and its application to materials / J. Perdew, K. Schmidt // Van Doren, V. – 2001. – P. 1-20.
64. *Langreth, D. C.* The exchange-correlation energy of a metallic surface / D. C. Langreth, J. P. Perdew // *Solid State Communications*. – 1975. – V. 17. – P. 1425-1429.
65. *Gunnarsson, O.* Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism / O. Gunnarsson, B. I. Lundqvist // *Physical Review B*. – 1976. – V. 13. – P. 4274.

66. *Vosko, S.* Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis / S. Vosko, L. Wilk, M. Nusair // *Canadian J. of Physics.* – 1980. – V. 58. – P. 1200-1211.
67. *Perdew, J.* Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems / J. Perdew, A. Zunger // *Physical Review B.* – 1981. – V. 23. – P. 5048-5079.
68. *Perdew, J. P.* Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: generalized gradient approximation / J. P. Perdew, W. Yue // *Physical Review B.* – 1986. – V. 33. – P. 8800-8802.
69. *Perdew J. P.* Recent Advances in Electron Correlation Methodology / J. P. Perdew, J. Tao, S. Kümmel et al. // edited by AK Wilson and KA Peterson, ACS Books, Washington, DC. – 2004.
70. *Kurth, S.* Molecular and solid-state tests of density functional approximations: LSD, GGAs, and meta-GGAs / S. Kurth, J. P. Perdew, P. Blaha // *International J. of Quantum Chemistry.* – 1999. – V. 75. – P. 889-909.
71. Deviations of calculated properties from experiment for species of the G3/99, T-96R, and T-82F test sets. Properties of hydrogen-bonded complexes / V. Staroverov, G. Scuseria, J. Tao et al. // *J. of Chemical Physics.* – 2003. – V. 119. – P. 12129.
72. Energies of organic molecules and atoms in density functional theory / G. I. Csonka, A. Ruzsinszky, J. Tao et al. // *International J. of Quantum Chemistry.* – 2005. – V. 101. – P. 506-511.
73. *Perdew, J.* Generalized gradient approximations for exchange and correlation: a look backward and forward / J. Perdew // *Physica B: Condensed Matter.* – 1991. – V. 172. – P. 1-6.
74. *Burke, K.* Why the generalized gradient approximation works and how to go beyond it / K. Burke, J. Perdew, M. Ernzerhof // *International J. of Quantum Chemistry.* – 1997. – V. 61. – P. 287-293.

75. *Perdew, J.* Density Functional Methods in Physics / J. Perdew // NATO Advanced Study Institute, Series B (Physics). – 1985. – V. 123.
76. *Perdew, J. P.* Accurate density functional for the energy: real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole / J. P. Perdew // Physical Review Letters. – 1985. – V. 55. – P. 1665.
77. *Perdew, J. P.* Generalized gradient approximation made simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Physical Review Letters. – 1996. – V. 77. – P. 3865-3868.
78. Accurate density functional with correct formal properties: a step beyond the generalized gradient approximation / J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan et al. // Physical Review Letters. – 1999. – V. 82. – P. 2544-2547.
79. Climbing the density functional ladder: nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids / J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov et al. // Physical Review Letters. – 2003. – V. 91. – P. 146401.
80. *Sun, J.* Strongly constrained and appropriately normed semilocal density functional / J. Sun, A. Ruzsinszky, J. P. Perdew // Physical Review Letters. – 2015. – V. 115. – P. 036402.
81. *Соколовский, В.* Введение в первопринципные методы физики твёрдого тела. Учебное пособие / В. Соколовский, М. Загребин. – Издательство Челябинского государственного университета, 2018.
82. Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits / J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, J. Tao et al. // J. of Chemical Physics. – 2005. – V. 123. – P. 062201.
83. *Ernzerhof, M.* Assessment of the Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional / M. Ernzerhof, G. E. Scuseria // J. of Chemical Physics. – 1999. – V. 110. – P. 5029-5036.

84. *Adamo, C.* Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: the PBE0 model / C. Adamo, V. Barone // *J. of Chemical Physics*. – 1999. – V. 110. – P. 6158-6170.
85. *Jaramillo, J.* Local hybrid functionals / J. Jaramillo, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof // *J. of Chemical Physics*. – 2003. – V. 118. – P. 1068-1073.
86. *Yan, Z.* Density functional for short-range correlation: accuracy of the random-phase approximation for isoelectronic energy changes / Z. Yan, J. P. Perdew, S. Kurth // *Physical Review B*. – 2000. – V. 61. – P. 16430.
87. *Dobson, J. F.* Correlation energies of inhomogeneous many-electron systems / J. F. Dobson, J. Wang, T. Gould // *Physical Review B*. – 2002. – V. 66. – P. 081108.
88. The exchange-correlation potential in ab initio density functional theory / R. J. Bartlett, I. Grabowski, S. Hirata et al. // *J. of Chemical Physics*. – 2005. – V. 122. – P. 034104.
89. Meta-GGA SCAN Functional in the Prediction of Ground State Properties of Magnetic Materials: Review of the Current State / V. Sokolovskiy, D. Baigutlin, O. Miroshkina et al. // *Metals*. – 2023. – V. 13. – P. 728.
90. *Blöchl, P. E.* Projector augmented-wave method / P. E. Blöchl // *Physical Review B*. – 1994. – V. 50. – P. 17953-17979.
91. *Kresse, G.* From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method / G. Kresse, D. Joubert // *Physical Review B*. – 1999. – V. 59. – P. 1758-1775.
92. *Kresse, G.* Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // *Physical review B*. – 1996. – V. 54. – P. 11169.
93. Special quasirandom structures / A. Zunger, S. H. Wei, L. G. Ferreira et al // *Physical Review Letters*. – 1990. – V. 65. – P. 353-356.
94. *Sanchez, J. M.* Generalized cluster description of multicomponent systems / J. M. Sanchez, F. Ducastelle, D. Gratias // *Physica A: Statistical and Theoretical Physics*. – 1984. – V. 128. – P. 334-350.

95. *Jiang, C.* First-principles study of binary bcc alloys using specialquasirandom structures / C. Jiang, C. Wolverton, J. Sofo et al. // *Physical Review B.* – 2004. – V. 69. – P. 214202.
96. Metastability of ferromagnetic Ni-Mn-Sn Heusler alloys / W. M. Yuhasz, D. L. Schlagel, Q. Xing et al. // *J. of Alloys and Compounds.* – 2010. – V. 492. – P. 681.
97. Magnetic proximity effect and shell-ferromagnetism in metastable Ni<sub>50</sub>Mn<sub>45</sub>Ga<sub>5</sub> / T. Krenke, A. Çakır, F. Scheibel et al. // *J. of Applied Physics.* – 2016. – V. 120. – P. 243904.
98. *Çakır, A.* Shell-ferromagnetism of nano-Heuslers generated by segregation under magnetic field / A. Çakır, M. Acet, M. Farle // *Scientific Reports.* – 2016. – V. 6. – P. 28931.
99. *Çakır, A.* Shell-ferromagnetism in Ni-Mn-based Heuslers in view of ductile Ni-Mn-Al / A. Çakır, M. Acet // *AIP Advances.* – 2017. – V. 7. – P. 056424.
100. Shell-ferromagnetic precipitation in martensitic off-stoichiometric Ni-Mn-In Heusler alloys produced by temper-annealing under magnetic field / A. Çakır, M. Acet, U. Wiedwald et al. // *Acta Materialia.* – 2017. – V. 127. – P. 117-123.
101. Modelling the phase diagram of magnetic shape memory Heusler alloys / P. Entel, V. D. Buchelnikov, V. V. Khovailo et al. // *J. of Physics D: Applied Physics.* – 2006. – V. 39. – P. 865-889.
102. Ternary diagrams of magnetic properties of Ni-Mn-Ga Heusler alloys from ab initio and Monte Carlo studies / V. V. Sokolovskiy, Y. A. Sokolovskaya, M. A. Zagrebin et al. // *J. of Magnetism and Magnetic Materials.* – 2019. – V. 470. – P. 64-68.
103. *Buchelnikov, V. D.* Magnetic states of Ni<sub>2</sub>MnZ and Ni<sub>2</sub>CrZ (Z=Al, As, Bi, Ga, Ge, In, P, Pb, Sb, Si, Sn, Tl) Heusler alloys / V. D. Buchelnikov, M. A. Zagrebin, V. V. Sokolovskiy // *J. of Magnetism and Magnetic Materials.* – 2018. – V. 459. – P. 78-83.

104. *Himmetoglu, B.* Origin of magnetic interactions and their influence on the structural properties of  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  and related compounds / B. Himmetoglu, V. M. Katukuri, M. Cococcioni // *J. of Physics: Condensed Matter*. – 2012. – V. 24. – P. 185501.
105. DFT studies on structure, mechanics and phase behavior of magnetic shape memory alloys:  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  / S. Özdemir Kart, M. Uludoğan, I. Karaman et al. // *Physica Status Solidi (a)*. – 2008. – V. 205. – P. 1026-1035.
106. *Ayuela, A.* Ab initio study of tetragonal variants in  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  alloy / A. Ayuela, J. Enkovaara, R. M. Nieminen // *J. of Physics: Condensed Matter*. – 2002. – V. 14. – P. 5325-5336.
107. *Godlevsky, V. V.* Soft tetragonal distortions in ferromagnetic  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  and related materials from first principles / V. V. Godlevsky, K. M. Rabe // *Physical Review B*. – 2001. – V. 63. – P. 134407.
108. Combined Experimental and Theoretical Investigation of the Premartensitic Transition in  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  / C. P. Opeil, B. Mihaila, R. K. Schulze et al. // *Physical Review Letters*. – 2008. – V. 100. – P. 165703.
109. Interacting magnetic cluster-spin glasses and strain glasses in Ni-Mn based Heusler structured intermetallics / P. Entel, M. E. Gruner, D. Comtesse et al. // *Physica Status Solidi (b)*. – 2014. – V. 251. – P. 2135-2148.
110. *Şaşıoğlu, E.* First-principles calculation of the intersublattice exchange interactions and Curie temperatures of the full Heusler alloys  $\text{Ni}_2\text{MnX}$  ( $X = \text{Ga, In, Sn, Sb}$ ) / E. Şaşıoğlu, L. M. Sandratskii, P. Bruno // *Physical Review B*. – 2004. – V. 70. – P. 024427.
111. *Şaşıoğlu, E.* Role of conduction electrons in mediating exchange interactions in Mn-based Heusler alloys / E. Şaşıoğlu, L. M. Sandratskii, P. Bruno // *Physical Review B*. – 2008. – V. 77. – P. 064417.

112. Siewert M. Electronic, magnetic and thermodynamic properties of magnetic shape memory alloys from first principles. Ph.D. Thesis. – 2012. University of Duisburg-Essen.
113. Influence of annealing and phase decomposition on the magnetostructural transitions in  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$  / W. M. Yuhasz, D. L. Schlagel, Q. Xing et al. // J. of Applied Physics. – 2009. – V. 105. – P. 07A921.
114. Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation / A. Jain; S. Ping Ong; G. Hautier et al. // APL materials. – 2013. – V. 1. – P. 011002.
115. The AFLOW library of crystallographic prototypes: part 1 / M. J. Mehl, D. Hicks, C. Toher et al. // Computational Materials Science. – 2017. – V. 136. – P. S1-S828.
116. AFLOW library of crystallographic prototypes: part 2 / D. Hicks, M. J. Mehl, E. Gossett et al. // Computational Materials Science. – 2019. – V. 161. – P. S1-S1011.
117. The AFLOW library of crystallographic prototypes: part 3 / D. Hicks, M. J. Mehl, M. Esters et al. // Computational Materials Science. – 2021. – V. 199. – P. 110450.
118. *Grünebohm, A.* On the rich magnetic phase diagram of (Ni, Co)-Mn-Sn Heusler alloys / A. Grünebohm, H. C. Herper, P. Entel // J. of Physics D: Applied Physics. – 2016. – V. 49. – P. 395001.
119. *Umetsu, R Y.* NiMn-based metamagnetic shape memory alloys / R. Y. Umetsu, X. Xu, R. Kainuma // Scripta Materialia. – 2016. – V. 116. – P. 1-6.
120. Martensitic and magnetic transformation behaviors in Heusler-type NiMnIn and NiCoMnIn metamagnetic shape memory alloys / W. Ito, Y. Imano, R. Kainuma et al. // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2007. – V. 38. – P. 759-766.

121. Structural and magnetic properties of magnetic shape memory alloy  $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$  under magnetic fields / K. Abematsu, R. Y. Umetsu, R. Kainuma et al. // *Materials transactions*. – 2014. – V. 55. – P. 477-481.
122. Giant magnetic-field-induced strain in NiMnGa seven-layered martensitic phase / A. Sozinov, A. A. Likhachev, N. Lanska et al. // *Applied physics letters*. – 2002. – V. 80. – P. 1746-1748.
123. Ферромагнетики с памятью формы / А. Н. Васильев, В. Д. Бучельников, Т. Такаги и др. // *Успехи физических наук*. – 2003. – V. 173. – С. 577-608.
124. Reverse magnetostructural transitions by Co and In doping NiMnGa alloys: Structural, magnetic, and magnetoelastic properties / F. Albertini, S. Fabbrici, A. Paoluzi et al. // *Materials Science Forum*. – Trans Tech Publications Ltd, 2011. – V. 684. – P. 151-163.
125. Comparative first-principles studies of prototypical ferroelectric materials by LDA, GGA, and SCAN meta-GGA / Y. Zhang, J. Sun, J. P. Perdew et al. // *Physical Review B*. – 2017. – V. 96. – P. 035143.
126. *Paul, S.* First-principles investigations of the electronic structure and properties related to shapememory behavior in  $\text{Mn}_2\text{NiX}$  ( $X = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Sn}$ ) alloys / S. Paul, S. J. Ghosh // *J. of Applied Physics*. – 2011. – V. 110. – P. 063523.
127. Structural and Magnetic Properties of  $\text{Mn}_2\text{NiZ}$  ( $Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$ ) Heusler Alloys from Ab initio Calculations / V. V. Sokolovskiy, M. A. Zagrebin, Y. A. Sokolovskaya et al. // *Solid State Phenomena*. – 2015. – V. 233. – P. 229-232.
128. Магнитокалорический эффект и эффект памяти формы в сплаве Гейслера  $\text{Mn}_2\text{NiGa}$  / А. П. Каманцев, Ю. С. Кошкидько, Э. О. Быков и др. // *Физика твердого тела*. – 2020. – Т. 62. – С. 726.
129. Tailoring magnetic and magnetocaloric properties of martensitic transitions in ferromagnetic Heusler alloys / S. Aksoy, T. Krenke, M. Acet et al. // *Applied Physics Letters*. – 2007. – V. 91. – P. 241916.

130. First-Principles Investigation of the Compositional Dependent Properties of Magnetic Shape Memory Heusler Alloys / M. Siewert, M. E. Gruner, A. Hucht et al. / *Advanced Engineering Materials*. – 2012. – V. 14. – P. 530-546.
131. Interaction of Phase Transformation and Magnetic Properties of Heusler Alloys: A Density Functional Theory Study / P. Entel, M. E. Gruner, D. Comtesse et al. / *JOM*. – 2013. – V. 65. – P. 1540-1549.
132. Commensurate and incommensurate «5M» modulated crystal structures in Ni-Mn-Ga martensitic phases / L. Righi, F. Albertini, L. Pareti et al. // *Acta Materialia*. – 2007. – V. 55. – P. 5237-5245.
133. Crystal structure of 7M modulated Ni-Mn-Ga martensitic phase. / L. Righi, F. Albertini, E. Villa et al. // *Acta Materialia*. – 2008. – V. 56. – P. 4529-4535.
134. Collective Modes and Structural Modulation in Ni-Mn-Ga(Co) Martensite Thin Films Probed by Femto-second Spectroscopy and Scanning Tunneling Microscopy / M. Schubert, H. Schaefer, J. Mayer et al. // *Physical Review Letters*. – 2015. – V. 115. – P. 076402.
135. Adaptive modulation in  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.4}\text{In}_{0.6}$  magnetic shape memory Heusler alloy / P. Devi, S. Singh, B. Dutta et al. // *Physical Review B*. – 2018. – V. 97. – P. 224102.
136. Structure and microstructure of Ni-Mn-Ga single crystal exhibiting magnetic shape memory effect analysed by high resolution X-ray diffraction / O. Heczko, P. Cejpek, J. Drahokoupil et al. // *Acta Materialia*. – 2016. – V. 115. – P. 250-258.
137. *Müllner, P.* Deformation of hierarchically twinned martensite / P. Müllner, A. H. King // *Acta Materialia*. – 2010. – V. 58. – P. 5242-5261.
138. First-principles investigations of homogeneous lattice-distortive strain and shuffles in  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  / A. T. Zayak, P. Entel, J. Enkovaara et al. // *J. of Physics: Condensed Matter*. – 2002. – V. 15. – P. 159.

139. *Zayak, A. T.* Role of shuffles and atomic disorder in Ni-Mn-Ga / A. T. Zayak, P. Entel // *Materials Science and Engineering: A.* – 2004. – V. 378. – P. 419-423.
140. Phase stability of  $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Ga}$ : A first-principles study / H. B. Luo, Q. M. Hu, C. M. Li et al. // *Physical Review B.* – 2012. – V. 86. – P. 024427.
141. Crystal structures of  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  from density functional calculations / A. Zayak, W. A. Adeagbo, P. Entel et al. // *Phase Transitions.* – 2005. – V. 78. – P. 259-266.
142. Effect of intermartensite transformation on twinning stress in Ni-Mn-Ga 10 M martensite / L. Straka, A. Sozinov, J. Drahokoupil et al. // *J. of Applied Physics.* – 2013. – V. 114. – P. 063504
143. Magnetic shape memory effect at 1.7 K / O. Heczko, V. Kopecký, A. Sozinov et al. // *Applied Physics Letters.* – 2013. – V. 103. – P. 072405.
144. Unraveling the Phase Stability and Physical Property of Modulated Martensite in  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.5}\text{In}_{0.5}$  Alloys by First-Principles Calculations / X. Z. Liang, J. Bai, Z. Q. Guan et al // *Materials.* – 2022. – V. 15. – P. 4032.
145. Composition-dependent phase transformation path involving 4O martensite in Ni-Mn-Sn magnetic shape memory alloys / Y. Li, J. Bai, S. Sun et al // *J. of Applied Physics.* – 2022. – V. 132. – P. 135110.
146. *Pond, R. C.* Muntifering B., Müllner P. Deformation twinning in  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  / R. C. Pond, B. Muntifering, P. Müllner // *Acta materialia.* – 2012. – V. 60. – P. 3976-3984.
147. *Zelený, M.* Ab initio study of  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  under shear deformation / M. Zelený, L. Straka, A. Sozinov // *MATEC Web of Conferences.* – EDP Sciences. – 2015. – V. 33. – P. 05006.
148. *Gruner, M. E.* Habilitation, Universität Duisburg-Essen, 2012.
149. *Niemann, R.* Geometry of adaptive martensite in Ni-Mn-based Heusler alloys / R. Niemann, S. Fähler // *J. of Alloys and Compounds.* – 2017. – V. 703. – P. 280-288.

150. Magnetic and martensitic transformations of NiMnX ( $X = \text{In, Sn, Sb}$ ) ferromagnetic shape memory alloys / Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda et al. // *Applied Physics Letters*. – 2004. – V. 85. – P. 4358-4360.
151. *Wechsler, M. S.* The theory of the formation of martensite / M. S. Wechsler, D. S. Lieberman, T. A. Read // *Trans. AIME*. – 1953. – V. 197. – P. 1503-1515.
152. *Bowles, J. S.* The crystallography of martensite transformations / J. S. Bowles, J. K. Mackenzie // *Acta Metallurgica*. – 1954. – V. 2. – P. 129-137.
153. *Ball, J. M.* Fine phase mixtures as minimizers of energy / J. M. Ball, R. D. James // *Archive for Rational Mechanics and Analysis*. – 1987. – V. 100. – P. 13-52.
154. *Bhattacharya, K.* *Microstructure of Martensite – why it Forms and how it Gives Rise to the Shape-Memory Effect*, Oxford University Press, Oxford 2003.
155. *Pitteri M., Zanzotto G.* *Continuum Models for Phase Transitions and Twinning in Crystals*. – CRC Press, 2002.
156. Stability of martensitic domains in the ferromagnetic alloy Ni<sub>2</sub>MnGa: a mechanism for shape memory behavior / P. J. Brown, B. Dennis, J. Crangle et al. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2003. – V. 16. – P. 65.

### Публикации автора по теме диссертации

#### *В изданиях, рекомендованных ВАК*

A1. Ерагер, К. Р., Соколовский, В.В., Бучельников В.Д. Первопринципные исследования тенденции к сегрегации в сплавах Гейслера  $Ni_2Mn_{1+x}Sb_{1-x}$  с различным атомным упорядочением //Физика твердого тела. – 2021. – Т. 63. – № 11. – С. 1732-1738.

A2. Ерагер, К. Р. Обменно-корреляционные эффекты в модулированных мартенситных структурах сплава  $Mn_2NiGa$  / К. Р. Ерагер, Д. Р. Байгутлин, В. В., Соколовский и др. //Физика металлов и металловедение. – 2022. – Т. 123. – № 4. С. 403-408.

A3. Ерагер, К. Р. Особенности нанодвойниковых структур в сплавах Гейслера  $Ni_2Mn_{1,5}In_{0,5}$  и  $Ni_2Mn_{1,75}In_{0,25}$  / К. Р. Ерагер, Д. Р. Байгутлин, В. В., Соколовский и др. //Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Математика. Механика. Физика. – 2023. – Т. 15. – № 2. – С. 48-58.

A4. Ерагер, К. Р. Фазовая стабильность сплавов Гейслера  $Ni-(Co)-Mn-Z$  ( $Z = Ga, In, Sb, Sn$ ) / К. Р. Ерагер, В. В. Соколовский, В. Д. Бучельников и др. //Физика металлов и металловедение. – 2023. Т. 124. – № 11. – С. 1137-1144.

#### *Прочее*

A5. Ерагер, К. Р. О возможности полуметаллических свойств в ферромагнитных сплавах Гейслера  $Fe_2RhZ$  ( $Z = Al, Si, Ga, Ge, In, Sn$ ) / К. Р. Ерагер, Д. Р. Байгутлин, В. В., Соколовский и др. //Радиотехника и электроника. – 2023. – Т. 68. № – 4. С. 326-337.

A6. Erager K. R. et al. Ab initio study of the phase stability of modulated structures in Co-doped Ni-Mn-In(Sn) Heusler alloys //IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2022. – V 1213. – № 1. – P. 012008.