

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

На правах рукописи

Загребин Михаил Александрович

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ
ДИАГРАММЫ, ЭЛЕКТРОННЫЕ И МАГНИТНЫЕ
СВОЙСТВА ТРЕХ-, ЧЕТЫРЕХ- И
ПЯТИКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА**

Специальность 01.04.07 —

Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени
доктора физико-математических наук

Научный консультант:
доктор физико-математических наук, профессор
Бучельников Василий Дмитриевич

Челябинск — 2021

Оглавление

	Стр.
Введение	5
Глава 1. Подходы к исследованию свойств	
магнитоупорядоченных веществ	34
1.1 Феноменологический подход	35
1.2 Первопринципные методы исследований	39
1.2.1 Многочастичный гамильтониан: приближение	
Борна-Оппенгеймера	40
1.2.2 Теория функционала плотности	43
1.2.3 Псевдопотенциалы	46
1.2.4 Метод функций Грина Корринги-Кона-Ростокера	50
1.2.5 Плотность состояний и электронная плотность	53
1.2.6 Потенциал формы Muffin-tin	56
1.2.7 Приближение когерентного потенциала	57
1.3 Микроскопические модели	60
1.4 Приближение молекулярного поля	61
1.5 Методика проведения первопринципных вычислений	63
1.6 Методика определения температуры Кюри	66
1.7 Сплавы Гейслера. Кристаллическая структура	70
1.8 Выводы к главе 1	71
Глава 2. Исследование фазовых переходов в сплавах Ni-Mn-Z	
(Z = Ga, In) в рамках феноменологического подхода	72
2.1 Постановка задачи	73
2.2 Свободная энергия кубического ферромагнетика	75
2.3 Влияние модуляции кристаллической решетки на гистерезис в	
сплавах Ni-Mn-Ga	78
2.4 Влияние внешнего магнитного поля на гистерезис в сплаве	
Ni _{2,18} Mn _{0,82} Ga	83

2.5	Термодинамический анализ возможных фазовых состояний в сплаве Гейслера $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,4}\text{In}_{0,6}$	89
2.6	Фазовая диаграмма сплавов Ni-Mn-Ga при учете эффекта Яна-Теллера	98
2.7	Выводы к главе 2	105
Глава 3. Кристаллическая структура, магнитные свойства и фазовые превращения в сплавах Ni-Mn-(Ga, Ge, In, Sn)		
	107	
3.1	Сплавы Ni-Mn-(Ga, Ge, In, Sn). Постановка задачи	108
3.2	Основное состояние аустенитной фазы сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Ga, Ge, In, Sn})$	111
3.3	Тройная диаграмма сплавов Ni-Mn-Ga	113
3.4	Кристаллическая структура сплавов Ni-Mn-Ge	127
3.5	Магнитные свойства сплавов Ni-Mn-Ge	134
3.6	Фазовая диаграмма сплавов Ni-Mn-Ge	143
3.7	Выводы к главе 3	146
Глава 4. Структурные, электронные и магнитные свойства сплавов Co_2YZ ($Y = \text{Cr, Fe, Mn}$ и $Z = \text{Al, Si, Ge, In}$)		
	148	
4.1	Сплавы на основе Co_2 . Постановка задачи	149
4.2	Детали вычислений	151
4.3	Основное состояние и тетрагональные искажения сплавов Co_2YZ ($Y = \text{Cr, Fe, Mn}$ и $Z = \text{Al, Si, Ge}$)	154
4.4	Электронные и магнитные свойства сплавов Co_2YZ ($Y = \text{Cr, Fe, Mn}$ и $Z = \text{Al, Si, Ge}$)	158
4.5	Влияние структурного беспорядка на свойства основного состояния сплава Co_2CrAl	174
4.6	Основное магнитное состояние и свойства сплава Co_2CrIn	188
4.7	Выводы к главе 4	194
Глава 5. Фазовые превращения и магнитные свойства в сплавах Ni(Pt, Co)-Mn(Cr)-(Ga, Ge, In, Sn)		
	198	
5.1	Сплавы Ni(Pt, Co)-Mn(Cr)-(Ga, Ge, In, Sn). Постановка задачи	199
5.2	Детали вычислений	202
5.3	Фазовая диаграмма сплавов $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{Mn}(\text{Ga, Ge, In, Sn})$	203

5.4	Фазовая диаграмма сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ga}$	216
5.5	Структурные и магнитные свойства сплавов $\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$	221
5.6	Влияние добавки Al на магнитные свойства в сплаве Ni-Co-Mn-Sn	226
5.7	Влияние конфигурационного беспорядка на магнитные свойства сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}(\text{Ga}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Sn})$	236
5.8	Влияние беспорядка типа «анти-сайт» на структурные и магнитные свойства сплавов Ni-Co-Mn-In	243
5.9	Выводы к главе 5	246
Глава 6. Магнитные и электронные свойства		
	пятикомпонентных сплавов Ni-Co-Mn-Cr-Sn	250
6.1	Сплавы Ni-Co-Mn-Cr-Sn. Постановка задачи	251
6.2	Детали вычислений	252
6.3	Основное состояние сплава Ni-Co-Mn-Cr-Sn: исследование на примере суперячейки, состоящей из 16 атомов	253
6.4	Основное состояние сплава Ni-Co-Mn-Cr-Sn: исследование на примере суперячейки, состоящей из 32 атомов	260
6.5	Магнитные и электронные свойства сплавов Ni-Co-Mn-Cr-Sn, вычисленные в приближении когерентного потенциала	269
6.6	Магнитные свойства сплавов Ni-Co-Mn-Cr-Sn, вычисленные с помощью подхода суперячеек	277
6.7	Выводы к главе 6	282
Заключение		284
Список публикаций автора по теме диссертации		290
Список цитированной литературы		295

Введение

С быстрым развитием науки и техники растет спрос на высокоэффективные материалы с многофункциональными свойствами. Современные технологии нуждаются в преобразовывающих материалах, также называемых «интеллектуальными» материалами, которые претерпевают существенные изменения в одном или нескольких свойствах в ответ на изменение внешних условий. В отличие от конструкционных материалов, интеллектуальные материалы обладают физическими и химическими свойствами, которые чувствительны к изменению окружающей среды, таким как температура, давление, электрическое поле, магнитное поле, влажность и т.д. Все интеллектуальные материалы являются преобразовывающими материалами, поскольку они преобразуют одну форму энергии в другую, и поэтому они имеют широкое применение как в качестве исполнительных механизмов, так и в качестве датчиков в различных областях, таких как медицинская, оборонная, аэрокосмическая и морская промышленность [1–5].

В последние годы проявился большой интерес к классу соединений, известных как сплавы Гейслера, определяемым как тройные интерметаллические соединения, с общей формулой X_2YZ (так называемые полные сплавы Гейслера, *full-Heusler compounds*) и XYZ (так называемые полусплавы Гейслера, *half-Heusler compounds*). На рисунке 1(а) показана кристаллическая структура полных сплавов Гейслера. Она имеет структуру $L2_1$ (пространственная группа симметрии $Fm\bar{3}m$ №225, прототип Cu_2MnAl). Структуру $C1_b$ полусплавов Гейслера (пространственная группа симметрии $F\bar{4}3m$ №216, прототип $MgAgAs$) можно представить, удалив половину атомов X из структуры полных сплавов Гейслера, как показано на рисунке 1(б).

Обычно элементы, соответствующие X и Y , представляют собой переходные металлы с частично заполненными $3d$ - или $4d$ -электронными оболочками (X — Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Ir, Pt, Au; Y — Ti, V, Cr, Mn, Y, Zr, Nb, Hf, Ta, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), тогда как Z является металлоидом основной группы (Al, Si, Ga, Ge, As, In, Sn, Sb, Te, Pb, Bi). Эти соединения были обнаружены горным инженером Ф. Гейслером (*F. Heusler*) в 1903 г., когда он синтезировал соединение состава Cu_2MnSn и обнаружил, что оно проявляет

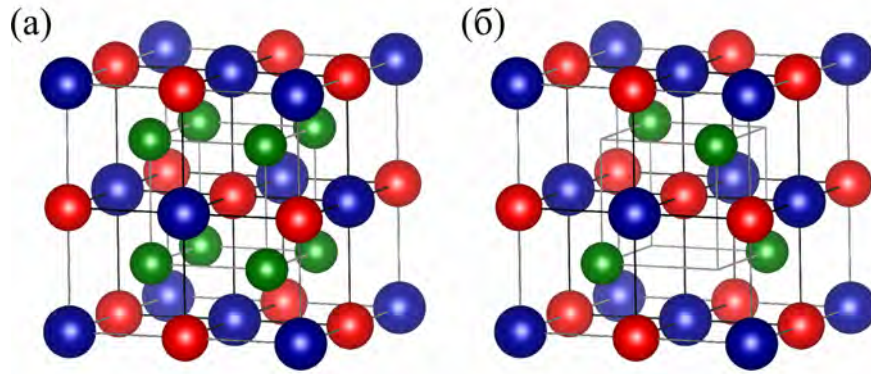


Рисунок 1 — Схематическое изображение кристаллических структур сплавов Гейслера: (а) полные сплавы, (б) полусплавы. На рисунке зеленым цветом обозначены атомы X , красным цветом обозначены атомы Y , синим цветом обозначены атомы Z

ферромагнитные ($\Phi\text{М}$) свойства, несмотря на то, что оно не содержит естественных $\Phi\text{М}$ элементов, таких как Ni , Co или Fe [6]. В течение следующих нескольких десятилетий дальнейшие исследования сплавов Гейслера показали, что их магнитные свойства связаны с их кристаллической структурой, химическим составом и способом изготовления. С момента наблюдения мартенситного фазового перехода ($\Phi\text{П}$) в $\Phi\text{М}$ состоянии в сплаве Гейслера Ni_2MnGa в 1984 г. П.Дж. Вебстером (*P.J. Webster*) с соавторами [7], а также открытия гигантских деформаций управляемых внешними магнитными полями, в 1996 г. К. Уллакко (*K. Ullakko*) с соавторами [8] возник большой исследовательский интерес к стехиометрическим сплавам и нестехиометрическим производным сплавам Гейслера Ni-Mn-Z ($Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$). Этот исследовательский интерес был дополнительно подогрев наблюдением ряда захватывающих физических явлений в сплавах Гейслера, включая гигантское магнитосопротивление (*Giant magnetoresistance*) [9], эффекта обменного смещения (*Exchange bias effect*) [10], магнитокалорического эффекта (*Magnetocaloric effect – MCE*, МКЭ) [11–16], а также предсказанная 100 %-ная электронная спиновая поляризация [17]. Большинство этих замечательных функциональных свойств определяются наличием связанного магнитоструктурного $\Phi\text{П}$ 1-го рода, который проявляется во многих сплавах Гейслера [7; 14; 18; 19]. Магнитоструктурный $\Phi\text{П}$ заключается в одновременном магнитном переходе ферромагнетик-парамагнетик, и структурном переходе из высокотемпературной аустенитной (кубической) фазы в низкотемпературную мартенситную фазу и общей температуре Кюри и температуре мартенситного перехода (T_C и T_m , соответственно).

Открытие гигантских деформаций в монокристалле Ni_2MnGa , управляемых внешними магнитными полями, стало одним из ключевых моментов для интенсивных исследований сплавов Гейслера [8]. Гигантские магнитоиндуцированные деформации (до 9,5 %) возникали в результате переориентации мартенситных доменов под действием приложенного магнитного поля. Таким образом, данные соединения интегрируют преимущества как термически, так и магнитоуправляемого эффекта памяти формы и быстрой динамической реакции. До этого момента «гигантская магнитострикция» была связана с деформациями порядка $\approx 0,2$ %, которые ранее наблюдались в сплавах $\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_2$ (*Terfenol-D*, Терфенол-Д) [20]. После этого в сплавах Гейслера на основе Ni-Mn-Ga наблюдались экспериментальные доказательства магнитоиндуцированного термоупругого мартенситного перехода с реакцией ≈ 1 Тл/К, магнитоиндуцированную память формы, а также доказательства гигантского МКЭ. Все вышеизложенное привело к росту потенциала для новых технологических применений. В настоящее время огромные надежды связаны с семейством сплавов Гейслера из-за их технологического применения в качестве потенциальных материалов для приводов, датчиков, а также хладагентов в технологии магнитного охлаждения. Эти надежды стимулировали большое разнообразие научных, материаловедческих и прикладных работ, посвященных комплексному изучению сплавов Гейслера Ni-Mn-Ga. Данные работы подробно рассматриваются в следующих тематических обзорах [14; 16; 21–25].

Благодаря обилию литературных данных о системах на основе $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Ga}, \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb})$, они служат не только в качестве подходящих модельных систем для развития понимания механизмов, контролируемых магнитные и структурные свойства большого класса сплавов Гейслера [26–28], но и как подходящие отправные точки для дальнейшего исследования. ФМ поведение в этих соединениях, как полагают, локализовано на ближайших соседних атомах Mn через не прямые взаимодействия Рудермана-Киттеля-Касуя-Йосиды (*Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida* – *RKKY*, РККИ), которым способствуют электроны зоны проводимости [29–31]. Предполагается, что взаимодействия типа РККИ являются критически чувствительными к структурной конфигурации соединения, что вводит понятие магнитоструктурного взаимодействия. Мартенситный ФП, управляемый эффектом Яна-Теллера (*Jahn-Teller effect*), находится под влиянием гибридизации *p*- и *d*-электронных орбиталей, причем сила

гибридизации связана с концентрацией валентных электронов на атом (e/a), межатомным расстоянием и электронной структурой [32; 33].

Идея магнитно-индуцированной переориентации мартенситного варианта в Ni_2MnGa была предложена К. Улакко в 1996 в работе [8]. Это была первая демонстрация магнитоиндуцированной деформации 0,2 % вдоль направления [001] в монокристалле Ni_2MnGa при температуре 265 К и магнитном поле 0,8 Тл. Это исследование заложило основу для интенсивных экспериментальных и теоретических исследований различных составов сплавов Ni-Mn-Ga для охвата различных аспектов, таких как кристаллическая структура аустенита и мартенсита [21; 34–37], магнитные и магниторезистивные свойства [38; 39], термически- и магнитоиндуцированная деформация [8; 14; 40], магнитокалорические свойства [16; 41], процессы термообработки [34; 42], фазовые диаграммы [23; 43–47] и другие.

В настоящее время наиболее изученные составы сплавов Ni-Mn-Ga сосредоточены на относительно небольшой площади, расположенной вблизи стехиометрического сплава Ni_2MnGa , несмотря на то, что функциональные свойства, а также температуры магнитного и мартенситного переходов очень чувствительны к составам (или концентрациям валентных электронов на атом e/a).

Стехиометрический сплав Ni_2MnGa при комнатной температуре находится в ФМ состоянии ($T_C = 378$ К) и имеет структуру $L2_1$ (рисунок 1(a)). При охлаждении ($T_m = 202$ К) аустенитная фаза переходит в мартенситную фазу в результате бездиффузионного ФП 1-го рода. Таким образом, мартенсит наследует атомные частицы ближайшего и следующего ближайшего соседа из аустенитной фазы. Во время трансформации атомы в узлах решетки аустенита коллективно сдвигают часть межатомных расстояний вдоль габитусной плоскости аустенита. Мартенситная фаза демонстрирует более низкую кристаллическую симметрию, чем аустенитная фаза. В сплаве Ni_2MnGa мартенситному переходу предшествует предмартенситный ФП [48–52]. При температуре предмартенситного перехода ($T_P \approx 260$ К) происходит значительное смягчение фононной моды TA_1 в направлении $[\xi\xi 0]$. Эта мода при $\xi = 0$ соответствует упругой константе $c' = (c_{11} - c_{12})/2$. Смягчение данной моды показывает, что исходная фаза $L2_1$ становится неустойчивой по отношению к определенной деформации. Общая кубическая симметрия кристаллической решетки ниже температуры T_P сохраняется, однако в ней возникают модуляции кристаллической решетки с пе-

риодом, равным шести межатомным расстояниям в направлении $[110]$ [51; 52]. Следует отметить, что при мартенситном переходе сплав Ni_2MnGa (и сплавы Ni-Mn-Ga в целом) кристаллизуются в более сложные мартенситные структуры, которые сопровождаются волной зарядовой плотности, и демонстрируют $5M$ - и $7M$ -модулированные структуры в мартенситной фазе [40]. Отметим, что часто в работах данные модулированные структуры обозначаются как $6M$ -, $10M$ - и $14M$ -модулированные структуры, соответственно. На рисунке 2 показана схема модуляционного искажения кристаллической решетки в мартенситной фазе [53]. $5M$ -модулированная структура может быть описана таким образом, что каждая пятая плоскость (110) не испытывает смещений, тогда как остальные четыре сдвинуты из регулярных положений объемноцентрированной тетрагональной решетки в направлении $[1\bar{1}0]$ [21; 23]. Аналогично можно описать и $7M$ -модулированную структуру. Наличие модулированных структур в [пред]мартенситных фазах значительно усиливает важность сплавов Гейслера в основных физических аспектах.

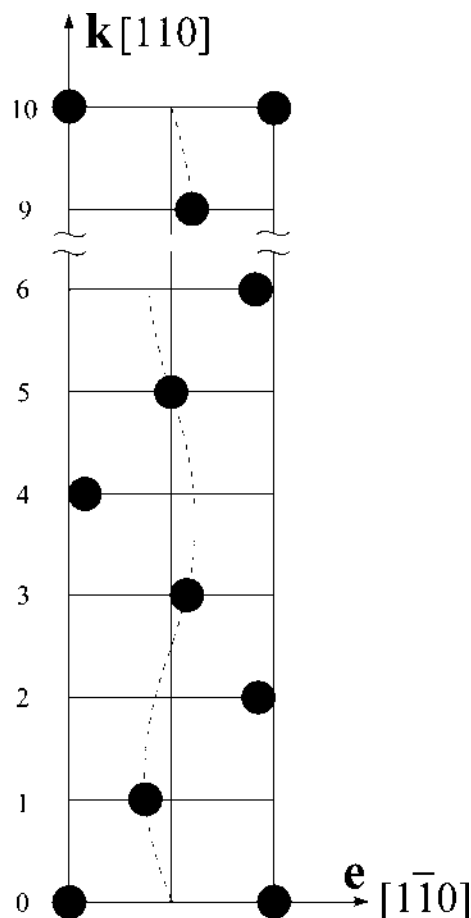


Рисунок 2 — Схема модуляционного искажения кристаллической решетки сплава Ni-Mn-Ga в мартенситной фазе с $5M$ -модулированной структурой из [53]. Показана проекция решетки на плоскость (010)

Хорошо принятыми и наиболее изученными образцами сплавов Ni-Mn-Ga являются $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ в диапазоне композиций $0 \leq x < 0,4$ ($7,5 \leq e/a < 7,8$) [45] и $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$ в диапазоне композиций $0 \leq x < 0,6$ ($7,5 \leq e/a < 8,0$) [54]. Для некоторых из этих составов может происходить связанный магнитоструктурный фазовый переход. Однако другие стехиометрические составы из семейства Ni-Mn-Ga – Mn_2NiGa и Ga_2MnNi и их производные получили меньшее внимание. Тем не менее, из экспериментальных данных [55–57] следует, что сплав Mn_2NiGa кристаллизуется в обратную структуру Гейслера ($F\bar{4}3m$, пространственная группа № 216) и претерпевает мартенситное превращение в ферромагнитное (ФМ) состояние при $T_m = 270$ К с большим температурным гистерезисом (до 50 К). Кроме того, в данном сплаве наблюдается самая высокая температура Кюри $T_C = 588$ К. Теоретические *ab initio* исследования также подтверждают наличие обратной структуры Гейслера в сплаве Mn_2NiGa [58; 59]. Что касается сплава Ga_2MnNi , то для него обнаружено, что при комнатной температуре данный сплав находится в ФМ состоянии с $T_C = 330$ К. Переход в мартенситное состояние происходит при температуре $T_m = 780$ К, что является самым высоким показателем для семейства сплавов Ni-Mn-Ga [60].

В работах [61–63] на основе вычислений *ab initio* были построены тройные диаграммы структурных и магнитных свойств сплавов Ni-Mn-Ga в аустенитной фазе. В данных работах расчеты выполнены с использованием приближения когерентного потенциала в пакете SPR-KKR. Исследований же, выполненных с помощью подхода суперячеек, не проводилось.

Несмотря на множество интересных эффектов, которые наблюдаются в сплаве Ni_2MnGa , хрупкость и низкие температуры перехода мотивируют поиск систем с лучшими механическими свойствами, а также более высокими температурами перехода [60; 65]. Для получения новых ФМ сплавов с эффектом памяти формы, заменяющих сплав Ni_2MnGa , были приложены огромные усилия [64–69]. Исследования *ab initio* предсказали, что Ni_2MnGa , легированный платиной, может быть альтернативой Ni_2MnGa [68]. В частности, замещение Pt в позиции Ni генерирует серию магнитных сплавов с памятью формы со свойствами, аналогичными Ni-Mn-Ga, но с большей величиной деформации (14%) [65; 68]. Это хорошо согласуется с экспериментальными исследованиями сплава Ni-Mn-Ga, легированного 10% Pt, которые показывают, что полученный

сплав имеет более высокую температуру мартенситного перехода ($T_m = 285$ К) по сравнению с Ni_2MnGa ($T_m = 200$ К) [70]. Кроме того, в мартенситной фазе сплава $\text{Ni}_{1,8}\text{Pt}_{0,2}\text{MnGa}$ обнаружена большая магнитокристаллическая анизотропия, подтверждаемая переходом от обратного к прямому МКЭ при изменении внешнего поля на 1,6 Тл [71]. Таким образом, теоретические результаты, подтвержденные первоначальным экспериментальным исследованием сплава Ni-Mn-Ga , легированного 10% Pt, показывают, что четырехкомпонентные сплавы $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{MnGa}$ являются хорошими кандидатами для больших магнитоиндуцированных деформаций.

Сплавы $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{MnGa}$ в концентрационном диапазоне $0 \leq x \leq 0,25$ при комнатной температуре находятся в аустенитной кубической фазе $L2_1$. Атомы Pt в данной структуре случайным образом занимают позиции Ni (позиции Уайкова 8c) [69]. Рентгеноструктурный анализ, проведенный для сплава $\text{Ni}_{1,7}\text{Pt}_{0,3}\text{MnGa}$ показал наличие мартенситной фазы моноклинной группы симметрии $I2/m$ с $7M$ -модулированной структурой. В сплавах с большим содержанием Pt ($0,4 \leq x \leq 1$) при комнатной температуре наблюдается немодулированная мартенситная фаза тетрагональной группы симметрии $I4/mmm$.

На рисунке 3(а) представлена фазовая диаграмма сплавов $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{MnGa}$ в координатах температура (T) – концентрация Pt ($0 \leq x \leq 1$), построенная с использованием экспериментальных данных в работе [69]. В работе отмечается, что мартенситный переход наблюдается для сплавов с содержанием Pt менее 0,4. В данном диапазоне температура мартенситного перехода T_m увеличивается. С дальнейшим увеличением концентрации Pt, как было отмечено ранее, сплав находится в мартенситном состоянии. Можно ожидать, что температура T_m находится в высокотемпературной области. Температура Кюри (T_C) во всем рассматриваемом диапазоне уменьшается. В области концентраций $0 \leq x \leq 0,1$ в сплаве также наблюдается переход в предмартенситную фазу с $3M$ -модулированной структурой. Температура перехода ≈ 259 К.

Другой тип легирования сплавов Ni_2MnGa связан с замещением атомов Mn. Один из примеров такого легирования – серия сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ga}$ ($0 \leq x \leq 0,8$), рассмотренная в работе [72]. Радиус атомов Mn и Cr в этом случае сопоставим, в то время как в случае легирования сплава Ni_2MnGa атомами Pt, атомы Pt имеют радиус больше, чем атомы Ni. Авторы работы отмечают, что

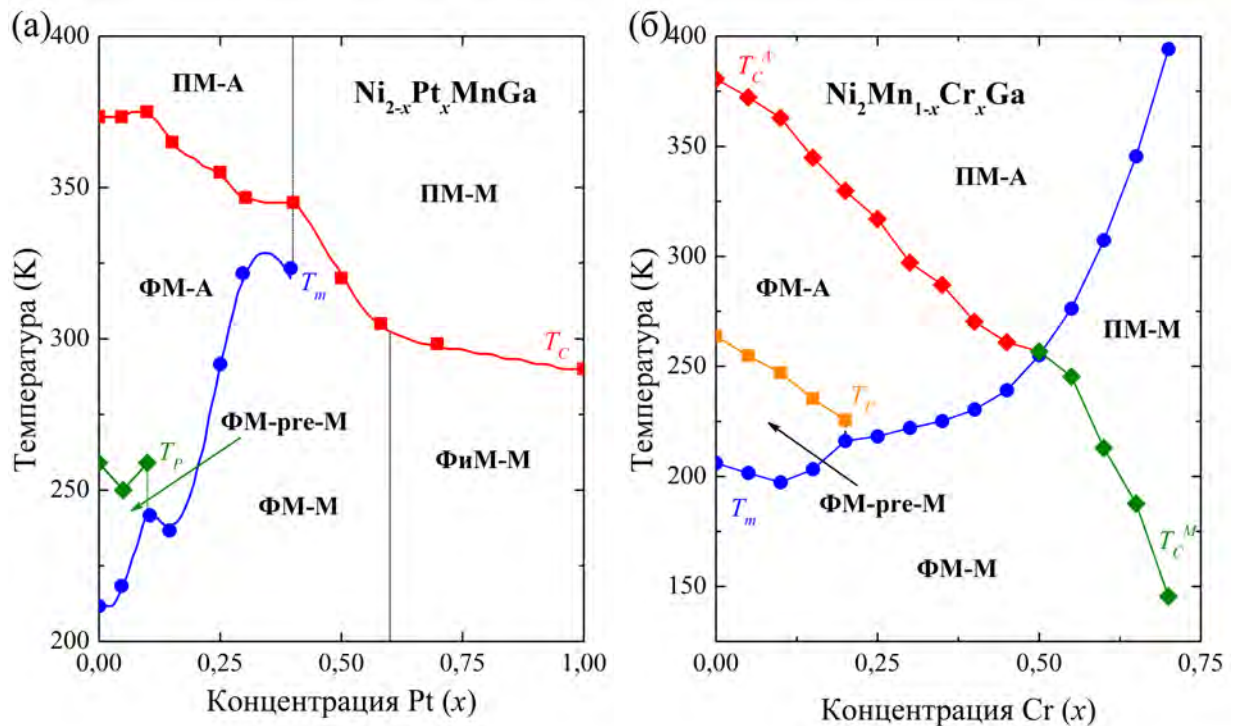


Рисунок 3 — Экспериментальные $T - x$ фазовые диаграммы (а) сплава $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{MnGa}$ ($0 \leq x \leq 1$) из работы [69] и (б) сплава $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ga}$ ($0 \leq x \leq 0,8$) из работы [72].

ПМ-А, **ПМ-М**, **ФМ-А**, **ФМ-pre-M**, **ФМ-М** и **ФМ-М** обозначают парамагнитный аустенит, парамагнитный мартенсит, ФМ аустенит, ФМ предмартенсит, ФМ мартенсит и ФМ мартенсит, соответственно

легирование Cr приводит к перестройке электронной структуры, что, в свою очередь, оказывает сильное влияние на мартенситный ФП.

На рисунке 3(б) представлена фазовая диаграмма сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ga}$ в координатах температура (T) – концентрация Cr ($0 \leq x \leq 0,8$), построенная с использованием экспериментальных данных (по измерению намагниченности и сопротивления) в работе [72]. Экспериментальные результаты демонстрируют, что с увеличением концентрации Cr уменьшается T_C в $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ga}$. Уменьшение T_C происходит из-за ослабления ФМ взаимодействия с увеличением концентрации Cr. Также следует отметить, что зависимость $T_C^M(x)$ для ($x > 0,5$) демонстрирует более крутой наклон в сравнении с наклоном зависимости $T_C^A(x)$ для ($x < 0,5$). Также видно, что T_m сначала уменьшается с увеличением концентрации Cr до $x = 0,1$, а затем медленно увеличивается с дальнейшим увеличением Cr до концентрации $x = 0,5$. Когда x превышает 0,5 (когда мартенситный ФП наблюдается в парамагнитном (ПМ) состоянии), T_m увеличивается намного быстрее. Кроме того, в работе отмечается наличие предмартенситной фазы

в интервале концентраций $x < 0,2$. Температура перехода в предмартенситную фазу T_P уменьшается с увеличением концентрации Cr [72].

С теоретической точки зрения фазовые диаграммы сплавов Ni-Pt-Mn-Ga были исследованы в работах [73; 74] с помощью как первопринципных методов, так и метода расчёта фазовых диаграмм CALPHAD (*CAL*culat*ion of PH*ase *D*igrams) [75]. Однако данные исследования были проведены лишь для сплавов $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{MnGa}$ узкого концентрационного диапазона ($0 \leq x \leq 0,25$).

Следующие успехи в исследовании сплавов Гейслера были вызваны открытием новых нестехиометрических сплавов Ni-Mn- Z ($Z = \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$), демонстрирующих необычное, а иногда и сложное поведение магнитных, структурных и метамагнитных фазовых переходов, вызванных температурой, магнитным полем или гидростатическим давлением [16; 76–79]. Различные фазовые переходы связаны со сложной магнитной природой мартенсита, в которой существует сильная корреляция ферро- и антиферромагнитных (АФМ) обменных взаимодействий между магнитными атомами. Например, превращение аустенит-мартенсит в сплавах Ni-Mn- Z ($Z = \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$) может сопровождаться магнитным переходом из ФМ в АФМ, смешанное ФМ-АФМ или ПМ состояния. Кроме того, в нестехиометрических сплавах $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{In}_{1-x}$ при низких температурах может происходить магнитный фазовый переход из смешанного ФМ-АФМ или ПМ мартенсита в мартенсит с упорядочением типа «спиновое стекло». Такое разнообразие низкотемпературных магнитных фаз приводит к новым эффектам по сравнению со сплавом Ni-Mn-Ga. Метамагнитный эффект памяти формы, гигантский обратный МКЭ, аномальный эффект Холла, гигантское магнитосопротивление, эффект обменного смещения являются примерами этих уникальных свойств. К наиболее интересным сплавам серии Ni-Mn- Z ($Z = \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$) относятся соединения $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{In}_{1-x}$, в которых с 2004 г. наблюдается сильная температурная зависимость температуры мартенситного перехода (T_m) от приложенного магнитного поля (≈ 10 К/Тл) [78]. Кроме того, добавление четвертого компонента в тройной сплав Ni-Mn-In позволяет изменять как температуру структурного, так и магнитного перехода для достижения лучших функциональных свойств. Например, гигантский обратный МКЭ ($\Delta T_{\text{ад.}} \approx -6$ К) наблюдался в поликристаллическом образце $\text{Ni}_{1,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{14,8}\text{In}_{0,52}$ [80]. Можно отметить, что в настоящее время такое большое значение $\Delta T_{\text{ад.}}$ является рекордным среди всех сплавов Гейслера.

Недавно было обнаружено, что сплавы $\text{Ni}_{1,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,464}\text{In}_{0,536}$ [81], $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,36}\text{In}_{0,64}$ (Fe, Cr) [82], $\text{Ni}_{1,72}\text{Co}_{0,48}\text{Mn}_{0,8}\text{Ga}$ [83] и $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{1,56}\text{Sn}_{0,44}$ ($x = 0,28; 0,36$) [84] могут быть сконструированы микроструктурно с помощью вторичной термообработки, генерации микроструктурных дефектов и кристаллографического упорядочения в магнитные и структурные стекла [81; 84]. Считается, что существуют сложные взаимосвязи между этими микроструктурными факторами (такими как внутреннее дальней упорядочение и дефекты типа «анти-сайт»), мартенситным превращением и, зависящим от времени, поведением структурного и магнитного стекла, которые приводят к беспрецедентному многофункциональному поведению этих материалов. Интересно, что стеклообразное поведение в данных сплавах почти всегда совпадает с подавлением или частичной блокировкой мартенситных превращений. Однако природа взаимосвязи между микроструктурой и изменением характеристик мартенситного превращения, а также микроструктурные причины блокировки превращения в зависимости от различных схем магнитотермомеханического нагружения до сих пор четко не выявлены.

В трех- или четырехкомпонентных Co-содержащих сплавах Ni(Co)-Mn-(In, Sn) аустенитная фаза обычно характеризуется кубической структурой $L2_1$ (рисунок 1(а)) и проявляет либо ФМ, либо ПМ поведение [85]. При охлаждении аустенитная фаза переходит в мартенситную фазу. Мартенситная фаза демонстрирует более низкую кристаллическую симметрию, чем аустенитная фаза, и различное магнитное упорядочение за счет зависимых от расстояния взаимодействий типа РККИ между магнитными частицами, в частности между атомами Mn и Co [30].

ФМ фаза в сплавах Гейслера может быть стабилизирована приложенным магнитным полем. В случае Ni(Co)-Mn-In это часто аустенитная фаза, но в других сплавах Гейслера, включая Fe-Mn-Ga [86], Ni-Mn-Ga [64], Co-Mn-Ge(Fe) [87], мартенситная фаза является ФМ, а аустенит может быть ПМ. Приложенное магнитное поле снижает свободную энергию ФМ фазы и, следовательно, стабилизирует фазу в более широком диапазоне температур. Этот эффект наблюдается как уменьшение температуры мартенситного перехода магнитным полем в сплавах Ni(Co)-Mn-In.

Существуют также и другие способы снизить температуру T_m и предотвратить переход аустенит-мартенсит (вызывая блокировку превращения). На-

пример, недавно было обнаружено, что занятость кристаллических узлов или дальний порядок в аустените Ni(Co)-Mn-In изменяет характер превращения и влияет на температуру T_m посредством магнитоструктурного взаимодействия [81]. Бездефектная сверхструктура, показанная на рисунке 4 для стехиометрического состава Ni(Co)₂MnIn, способна демонстрировать упорядочение L2₁ (рисунок 4(а)) и B2 (рисунок 4(б)) в результате обработки отжигом, способствующей диффузии ниже и выше температуры перехода порядок-беспорядок, соответственно. Дефекты типа «анти-сайт» и вакансии, возникающие в результате любой термообработки, часто игнорируются в работах, описывающих дальний порядок в этих сплавах. Тем не менее, дальний порядок, концентрация вакансий и дефектов типа «анти-сайт» – все это влияет на межатомное расстояние магнитных атомов Co и Mn. Таким образом, в результате ожидается, что магнитоструктурное взаимодействие будет изменяться внутри кристаллической решетки в соответствии с взаимодействиями типа РККИ и приводить к различному магнитоструктурному поведению для сплава с одним составом в зависимости от степени структурного порядка.

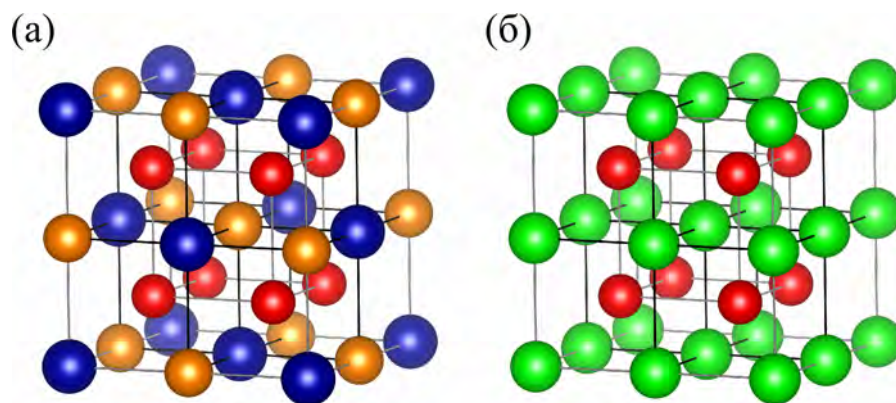


Рисунок 4 — Кристаллическая структура сплава Ni(Co)₂MnIn с упорядочением (а) L1₂ и (б) B2. На рисунке красным цветом обозначены атомы Ni(Co), оранжевым цветом обозначены атомы Mn, синим цветом обозначены атомы In, зеленым цветом обозначены атомы Mn(In) в решетке B2

Серия фазовых превращений в сплавах Ni-Mn-Z ($Z = \text{Ga, In, Sn, Sb}$), наблюдаемая экспериментально может быть описана с помощью теории Ландау для связанных структурных и магнитных фазовых переходов (ФП). Основные результаты по исследованию фазовых превращений в сплавах Ni-Mn-Z ($Z = \text{Ga, In, Sn, Sb}$) с помощью феноменологической теории структурных и магнитных ФП Ландау, получены в 1998–2010 гг [14; 21; 23; 43–45; 47; 88–103].

В работе [44] впервые схематически была представлена фазовая диаграмма серии сплавов Гейслера $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$, которая находится в качественном согласии с фазовой диаграммой, полученной экспериментально (см. рисунок 5). Кроме того, полученная фазовая диаграмма позволила описать наблюдаемую в эксперименте в сплаве Ni_2MnGa аномалию низкополевой магнитной восприимчивости при температуре $T \approx 260$ К.

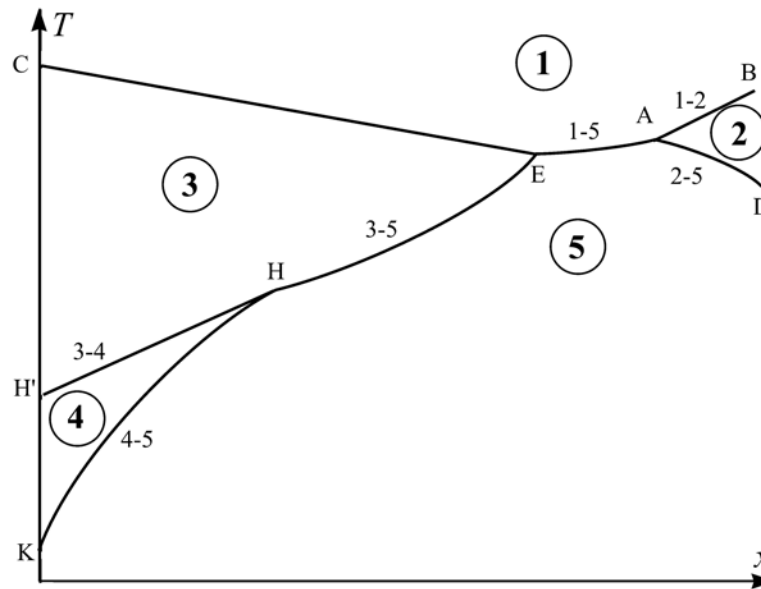


Рисунок 5 — Схематическая $T - x$ фазовая диаграмма кубического ферромагнетика. Сплошными линиями обозначены линии ФП. Адаптировано из работы [44]

Добавление в свободную энергию модуляционного параметра порядка $|\psi|$ позволило получить искаженные фазы с модулированной кристаллической структурой на концентрационной фазовой диаграмме $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ ($0 \leq x \leq 0,25$), полученной в работе [96]. Полученная фазовая диаграмма позволила описать наблюдаемые переходы в предмартенситную, и тетрагональную модулированную фазы.

Приведенные выше результаты и экспериментальные данные показывают, что на фазовой диаграмме сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ имеет место совмещенный магнитный и структурный ФП. Из теоретического анализа фазовой диаграммы следует, что появление магнитоструктурного перехода обусловлено учетом магнитоупругого взаимодействия. Однако, как было отмечено ранее, на теоретической фазовой диаграмме магнитоструктурный переход реализуется в достаточно узком интервале композиций. Результаты экспериментальной работы [45] свидетельствуют, что температуры мартенситного и магнитного переходов T_m и T_C сливаются в достаточно широком интервале композиций $0,18 \leq x \leq 0,27$.

Поскольку в этом интервале сплавы претерпевают переход из ПМ аустенита в ФМ мартенсит, то можно предположить, что влияние анизотропной магнитострикции в интервале композиций, где наблюдается магнитоструктурный ФП, должно быть пренебрежимо малым. В связи с этим при описании ФП в рамках теории Ландау следует учитывать вклад от объемной магнитострикции, которая, как правило, больше в непосредственной близости от магнитного ФП. Учет объемной магнитострикции позволил получить концентрационную фазовую диаграмму серии сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ ($0 \leq x \leq 0,36$) [23;45]. Полученная фазовая диаграмма находится в качественном согласии с экспериментальной фазовой диаграммой из работы [45]. Таким образом, учет объемной магнитострикции позволяет получить такой же интервал связанного магнитоструктурного перехода, как и в эксперименте.

В случае, когда намагниченности подрешеток антиферромагнетика равны по модулю, но не постоянны ($\mathbf{M}_1^2 = \mathbf{M}_2^2 = \mathbf{M}^2$), возможно построить фазовую диаграмму (рисунок 6), содержащую последовательность ФП: ПМ кубическая фаза \rightarrow ФМ кубическая фаза \rightarrow ПМ тетрагональная фаза \rightarrow ФМ тетрагональная фаза [101; 102].

Зависимость вектора ферромагнетизма (намагниченности) $M = 2m \cos \varphi/2$ (здесь m – модуль вектора намагниченности подрешеток, φ – угол между векторами намагниченности подрешеток) от величины модуля упругости 2-го порядка a на данном пути (что аналогично изменению температуры) представлена на рисунке 6(б). Из рисунка 6(б) видно, что ПМ кубическая фаза **PC** путем ФП 2-го рода переходит в ФМ кубическую фазу **FC**. Данный переход сопровождается увеличением намагниченности (рисунок 6(б)). Далее, фаза **FC** путем ФП 1-го рода переходит в ПМ тетрагональную (ромбическую) фазу **PT (PR)**. Переход сопровождается скачкообразным уменьшением намагниченности до нуля (рисунок 6(б)), после чего происходит магнитный ФП 2-го рода в ФМ тетрагональную (ромбическую) фазу **FT (FR)** (рисунок 6(а)).

Следует отметить, что именно такая последовательность ФП наблюдалась экспериментально в сплавах Ni-Mn-Sb [76;79], Ni-Mn-Sn [104] и Ni-Mn-In [18]. На рисунке 6(в) представлена экспериментальная зависимость намагниченности от температуры для сплава $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,48}\text{Sn}_{0,52}$, взятая из работы [104]. Из результатов работ [18; 76; 79; 104] следует, что в исследуемых сплавах наблюдается следующая последовательность ФП: при понижении температуры в аустенитном

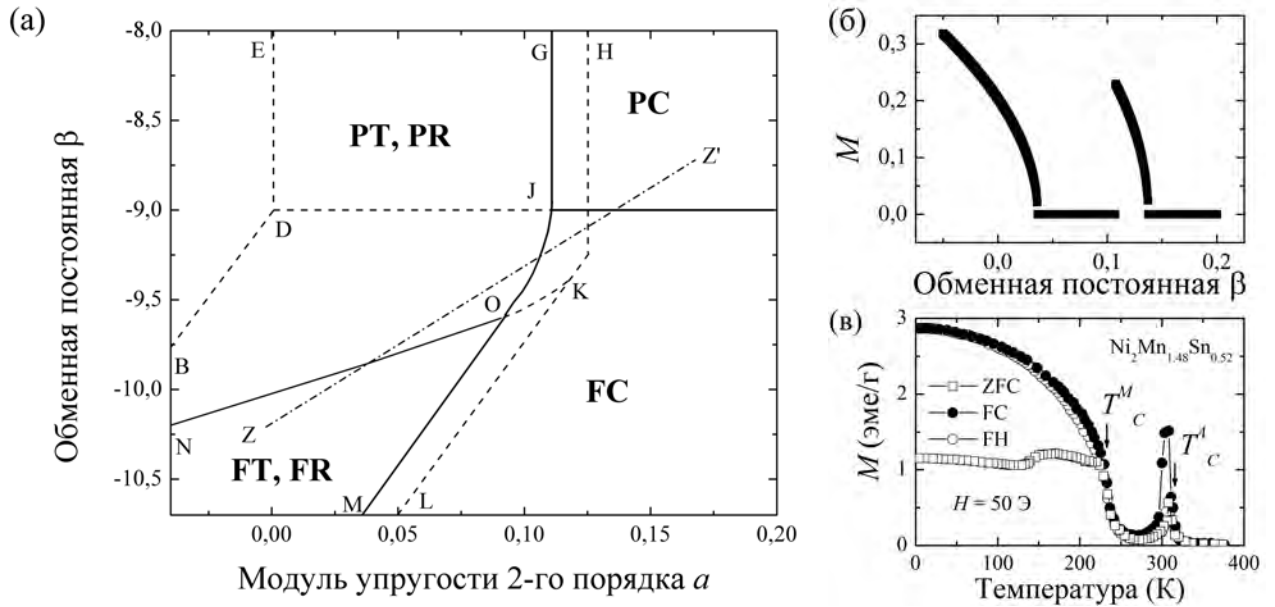


Рисунок 6 — (а) Фазовая диаграмма в координатах обменная постоянная β – модуль упругости 2-го порядка a ; (б) теоретическая зависимость вектора ферромагнетизма M от модуля упругости 2-го порядка a вдоль термодинамического пути ZZ' ; (в) экспериментальная температурная зависимость намагниченности сплава $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.48}\text{Sn}_{0.52}$.

Сплошные линии на фазовой диаграмме обозначают линии ФП, штриховые линии обозначают границы областей устойчивости фаз, штрихпунктирной линией обозначен термодинамический путь. Теоретические результаты адаптированы из работы [101].

Экспериментальная зависимость адаптирована из работы [104]

состоянии происходит магнитный ФП (T_C^A) из ПМ фазы в ФМ фазу, после чего происходит магнитоструктурный ФП в ПМ мартенситное состояние. В мартенситном состоянии при понижении температуры происходит магнитный ФП из ПМ фазы в ФМ (T_C^M).

В работах [105; 106] подобное экспериментальное поведение намагниченности было описано с помощью исследования свободной энергии, записанного для кубического ферромагнетика. В работе [105] была построена $T - x$ фазовая диаграмма сплава $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{In}_{1+x}$, на которой были возможны только 4 равновесных состояния: ПМ аустенитная и мартенситная фазы; ФМ аустенитная и мартенситная фазы. Сечения данной фазовой диаграммы для концентраций $0,36 \lesssim x \lesssim 0,38$ позволяют построить температурную зависимость намагниченности M , которые повторяют вид экспериментальных зависимостей для данных концентраций (см. например, работу [18]). Аналогичные результаты дает исследование свободной энергии, выполненное в работе [106] для сплава $\text{Ni}_{1,88}\text{Mn}_{1,56}\text{In}_{0,56}$. Тем не менее, результаты экспериментальных работ [18; 79] говорят, что в сплавах Ni-Mn-Z ($Z = \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$) кроме ПМ и ФМ фаз наблюдаются

фазы с АФМ упорядочением. Таким образом, данные системы нельзя рассматривать, используя лишь свободную энергию кубического ферромагнетика. Это подтверждается, тем, что в работе [101] была получена фазовая диаграмма, которая позволяет описать иную последовательность ФП: ПМ кубическая фаза \rightarrow ФМ кубическая фаза \rightarrow АФМ тетрагональная фаза (рисунок 7(а, б)), которая аналогична, наблюдаемой экспериментально (рисунок 7(в)).

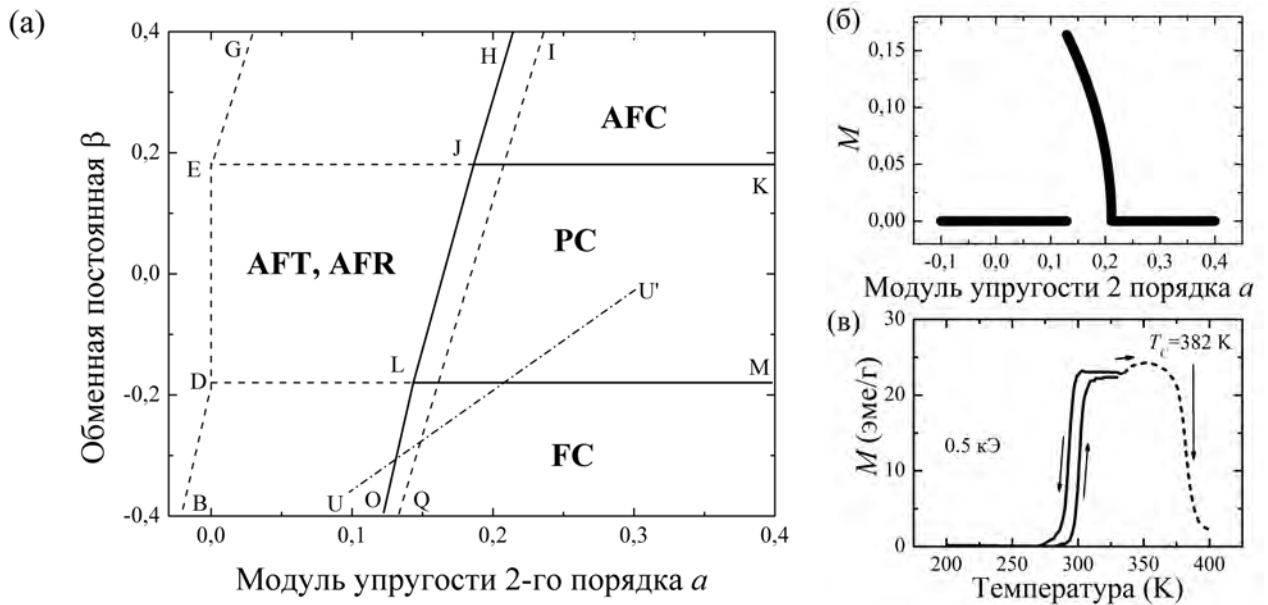


Рисунок 7 — (а) Фазовая диаграмма в координатах обменная постоянная β – модуль упругости 2-го порядка a ; (б) теоретическая зависимость вектора ферромагнетизма M от модуля упругости 2-го порядка a вдоль термодинамического пути UU' ;

(в) экспериментальная температурная зависимость намагниченности сплава $\text{Ni}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{1.464}\text{Sn}_{0.536}$. Сплошные линии на фазовой диаграмме обозначают линии ФП, штриховые линии обозначают границы областей устойчивости фаз, штрихпунктирной линией обозначен термодинамический путь. Теоретические результаты адаптированы из работы [101]. Экспериментальная зависимость адаптирована из работы [78]

Добавление зеемановского слагаемого ($-HM$) в свободную энергию позволяет описать влияние внешнего магнитного поля на фазовые превращения и намагниченность в сплавах $\text{Ni}-(\text{Co})-\text{Mn}-Z$ ($Z = \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$) [103]. В результате численной минимизации свободной энергии были построены зависимости модуля вектора ферромагнетизма (намагниченности) M от обменной постоянной α , при различных значениях внешнего магнитного поля H . Зависимость вектора ферромагнетизма M от обменной постоянной α , построенная для значений внешнего магнитного поля 0,05; 5; 10 Тл представлена на рисунке 8(а), из которого видно, что при понижении значений параметра α (что соответствует уменьшению температуры) система в ФМ кубической фазе испытывает

магнитный ФП (при температуре T_C), который сопровождается увеличением значения намагниченности. При дальнейшем уменьшении α происходит магнитоструктурный переход в АФМ тетрагональную фазу. Данный ФП сопровождается скачкообразным уменьшением вектора ферромагнетизма M и гистерезисом (рисунок 8(а)). При увеличении магнитного поля величина вектора ферромагнетизма M растет. ФП смещается в сторону меньших параметров α (что соответствует уменьшению температуры перехода). Такое поведение намагниченности аналогично наблюдаемому экспериментально поведению для сплава $\text{Ni}_{1,64}\text{Co}_{0,36}\text{Mn}_{1,54}\text{Sb}_{0,56}$ в работе [107]. Температурная зависимость намагниченности для данного сплава, измеренная для значений внешнего магнитного поля 0,05; 5; 10 Тл представлена на рисунке 8(б). Аналогичные исследования были проведены в работе [108] для сплава $\text{Ni}_{1,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,468}\text{In}_{0,532}$.

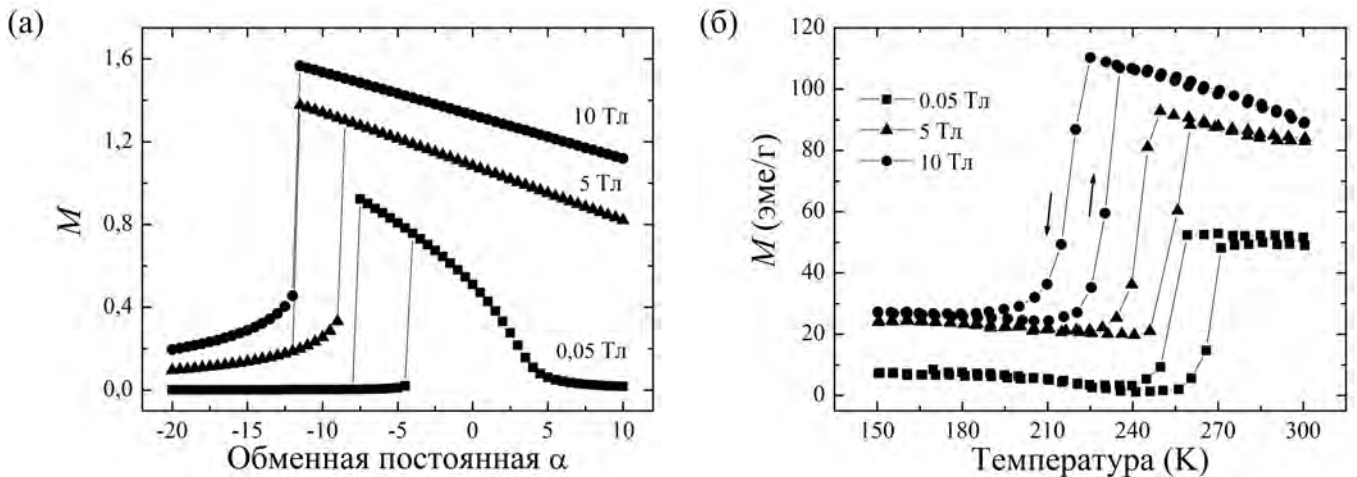


Рисунок 8 — Зависимости намагниченности сплавов Ni-Mn-Z ($Z = \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$) для значений внешнего магнитного поля 0,05; 5; 10 Тл. (а) Теоретическая зависимость вектора ферромагнетизма M от обменной постоянной α , (б) экспериментальная зависимость сплава $\text{Ni}_{1,64}\text{Co}_{0,36}\text{Mn}_{1,54}\text{Sb}_{0,56}$. Теоретическая зависимость адаптирована из работы [103].

Экспериментальная зависимость адаптирована из работы [107]

В последнее десятилетие класс ФМ полных сплавов Гейслера на основе Co_2 (Co_2YZ , где Y — переходный металл, Z — элемент основной группы) привлек большое внимание в основном из-за существования запрещенной зоны плотности электронных состояний (ПЭС) в области уровня Ферми только для одной из проекций спинового состояния (это свойство называется полуметаллический ферромагнетизм [109; 110]), который был предсказан для нескольких возможных составов [111]. Сплавы Гейслера Co_2YZ интенсивно изучаются из-за их высокого потенциала в качестве новых электродных материа-

лов в устройствах спинтроники, таких как магнитные туннельные переходы (*magnetic tunnel junctions*), устройства с гигантским магнитосопротивлением (*giant magnetoresistance*), а также для спиновой инжекции из ФМ электродов в полупроводники [110]. Использование полуметаллических ферромагнетиков представляет большой интерес для развивающейся области исследований спинтроники, поскольку они идеально подходят в качестве источников спинполяризованных токов, что приводит к резкому увеличению производительности устройств магнитосопротивления и спиновой инжекции по сравнению с использованием обычных 3d-ФМ материалов [110].

Активность в этой области стимулировал Т. Блок (*T. Block*) с соавторами, который экспериментально обнаружил большое отрицательное магнитосопротивление при комнатной температуре в четырехкомпонентном сплаве $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$ [112; 113], что демонстрирует возможность перестройки ПЭС на уровне Ферми за счет замещения составляющих элементов. Наиболее яркими примерами являются Co_2MnSi , Co_2FeSi и $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$ (в последнем случае атомы Cr и Fe распределены, в подрешетке атомов Y) [114; 115]. Наличие запрещенной зоны в одном спиновом канале приводит к спиновой поляризации $|P(E_F)| = 100\%$. Спиновая поляризация P на уровне Ферми E_F материала определяется как

$$P = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)} \times 100\%. \quad (1)$$

где $N_{\uparrow}(E_F)$ и $N_{\downarrow}(E_F)$ – ПЭС на уровне Ферми E_F . P обращается в нуль для ПМ или АФМ материалов даже ниже температуры магнитного перехода. Однако в ферромагнетиках или ферримагнетиках ниже температуры магнитного перехода (температура Кюри для ферромагнетика) P имеет конечное значение. Электроны на уровне Ферми полностью поляризованы ($P = 100\%$), если либо $N_{\uparrow}(E_F) = 0$, либо $N_{\downarrow}(E_F) = 0$.

Свойства сплавов Гейслера сильно зависят от атомного упорядочения. Сплавы на основе Co_2 , кристаллизуются в структуру типа Cu_2MnAl (рисунок 1(а)), но в некоторых случаях наблюдаются определенные типы беспорядка [25; 110]. Если атомы Y и Z распределены равномерно, позиции 4a и 4b становятся эквивалентными. Это приводит к структуре типа CsCl, также известной как беспорядок типа B2. Случайное распределение X и Y или X и Z приводят к беспорядку типа D0₃ (структура ViF_3). Противоположно структу-

рам с частичным беспорядком в структуре A2 типа вольфрама с ОЦК-решеткой все позиции становятся эквивалентными [25; 110].

Расчеты зонной структуры показывают, что уже небольшое количество беспорядка в распределении атомов по узлам решетки вызывает заметные изменения в их электронной структуре, а значит, и в их магнитных и транспортных свойствах [25]. В качестве примера можно привести сплав $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$, в котором впервые был обнаружен эффект туннельного магнитосопротивления (*tunneling magnetoresistance effect*) при комнатной температуре в электродах с разупорядочением типа CsCl (B2) [116]. Чтобы прояснить связь между атомным беспорядком и спиновой поляризацией, Ё. Миура (Y. Miura) с соавторами теоретически исследовали электронную структуру неупорядоченного $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$, основываясь на расчетах из первых принципов в приближениях Корринги-Кона-Ростокера и когерентного потенциала [117; 118]. В исходной фазе Co_2CrAl спиновая поляризация остается высокой (более 90%) даже при полной замене атомов Cr и Al. Подробный анализ полных и парциальных ПЭС $3d$ -состояний Co показал, что запрещенная зона для состояний с проекцией спина «вниз» вблизи уровня энергии Ферми в основном построена из $3d$ -состояний Co. Таким образом, беспорядок между Cr и Al не оказывает значительного влияния на электронную структуру вблизи уровня Ферми, и, следовательно, полупроводящий характер состояний с проекцией спина «вниз» сохраняется даже в структуре B2. Спиновая поляризация $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ уменьшается с увеличением концентрации Fe как для упорядоченных структур L2₁, так и для неупорядоченных структур B2. Для сплавов $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ спиновая поляризация оценивается как 90% и 77% для структур типа L2₁ и B2, соответственно [118]. В отличие от замены между атомами Cr-Al, замена между атомами Co-Cr приводит к значительному уменьшению спиновой поляризации из-за появления в запрещенной зоне состояний с проекцией спина «вниз» $3d$ -состояний Co, на позициях Cr. Полный магнитный момент линейно уменьшается с $3 \mu_B/\text{ф.е.}$ с увеличением величины беспорядка Co-Cr. С. Вурмел (S. Wurmehl) с соавторами показала, что это уменьшение полного магнитного момента может быть связано с ферримагнитным упорядочением, заключающемся в антипараллельном выравнивании магнитных моментов Co(Cr), расположенных на позициях атомов Cr(Co) с магнитными моментами на регулярных позициях Cr и Co [119].

Состояния в щели, возникающие из-за дефектов типа «анти-сайт» атомов Co, также наблюдались в сплавах Co_2MnSi и Co_2MnGe С. Пикоцци (*S. Picozzi*) с соавторами на основе полнопотенциального метода линейаризованной присоединенной плоской волны (*Full-potential linearized augmented plane-wave – FLAPW*) [120]. Из-за низкой энергии образования дефекты типа «анти-сайт» как Mn, так и Co, вероятно, будут образовываться в концентрации до 8%; с другой стороны, атомные замены (такие как Co–Mn и Mn–Si) имеют более низкую плотность дефектов. Фактически, состояние полуметаллического ферромагнетизма сохраняется во всех случаях атомного беспорядка, за исключением дефектов типа «анти-сайт» для атомов Co, где на уровне Ферми возникает дефектный пик.

С химической точки зрения ясно, что замена Al на Si должна приводить к более сильной ковалентной связи. Действительно, Co_2FeAl не проявляет упорядоченной структуры $L2_1$, и обычно имеет очень высокую степень беспорядка типа B2, а также A2. В тоже время, сплав Co_2FeSi демонстрирует правильную гейслеровскую структуру $L2_1$, которая необходима для возникновения полуметалличности [110]. Дальнейшие исследования (мессбауэровская спектроскопия, измерения дальней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (*extended X-ray absorption fine structure – EXAFS*), а также низкотемпературная и высокотемпературная магнитометрия) подтверждают высокую степень упорядочения в Co_2FeSi , даже в масштабе ближнего действия, и исключают беспорядки типа $D0_3$, B2 и A2.

В 1983 году Дж. Кюблер (J. Kübler) с соавторами с помощью первопринципных расчетов показал, что ПЭС Co_2MnSn и Co_2MnAl почти равна нулю для состояний одной проекции спина на уровне Ферми (E_F), что приводит к высокой спиновой поляризации и специфическим транспортным свойствам [29]. Это предсказание полуметаллического ферромагнетизма было распространено на большую группу сплавов Гейслера на основе Co_2 [25; 110].

Сплавы на основе Co_2 демонстрируют высокую температуру Кюри. При более подробном рассмотрении магнитных данных известных сплавов Гейслера обнаруживается, что сплавы Гейслера на основе Co_2 удовлетворяют правилу Слейтера–Полинга [110], которое представляет собой простой способ изучить связь между числом валентных электронов и магнитным моментом (см. рисунок 9(а)). Это позволяет предсказать их полный магнитный момент.

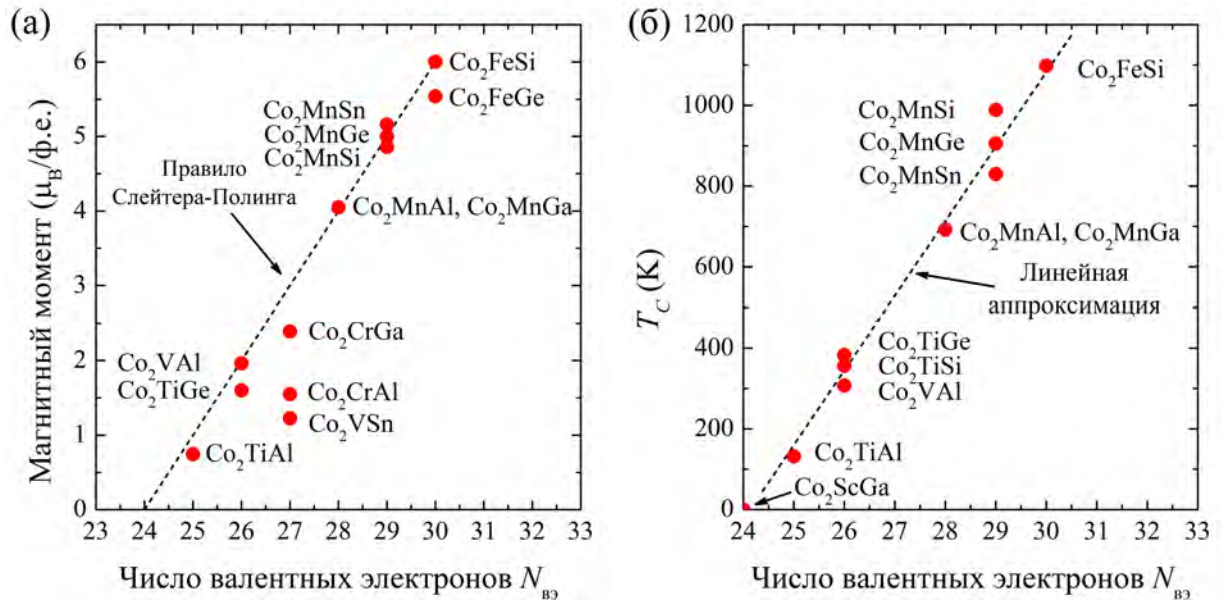


Рисунок 9 — (а) Полный магнитный момент и (б) температура Кюри некоторых сплавов Гейслера Co_2YZ в зависимости от полного числа валентных электронов.

Адаптировано из [110]

В полуметаллических ферромагнетиках, таких как соединения Гейслера на основе Co_2 правило Слейтера–Полинга можно записать следующим образом [110]:

$$m = N_{вэ} - 24. \quad (2)$$

где m – магнитный момент, приведенный на формульную единицу и $N_{вэ}$ – полное число валентных электронов.

Для сплавов на основе Co_2 наблюдается, также и иное поведение: приблизительно линейная зависимость температуры Кюри (T_C) от числа валентных электронов (рисунок 9(б)). Согласно этой зависимости, наибольшее значение T_C наблюдается для полуметаллических ферромагнетиков с большим числом валентных электронов или, что эквивалентно, для соединений, обладающих большим магнитным моментом. Co_2FeSi , по сути, представляет собой сплав Гейслера с наибольшим магнитным моментом $5,97 \mu_B/\text{ф.е.}$ при 5 К и максимальной температурой Кюри $T_C = 1100$ К [121].

Таким образом, представленный выше анализ современных публикаций в высокорейтинговых международных научных изданиях позволяет сделать вывод о том, что теоретические исследования электронных, магнитных свойств многокомпонентных сплавов Гейслера, обуславливают чрезвычайную актуальность исследований, представленных в представленной диссертации. Важно отметить, что тематика исследований является продолжением работы кандидат-

ской диссертации. Основной упор сделан на комбинации первопринципных вычислений и моделировании методом Монте-Карло, а также на усовершенствовании феноменологической модели, что обеспечивает предсказательную силу представленных теоретических исследований.

Целью данной работы является развитие феноменологической теории фазовых переходов в сплавах Гейслера с ферро-, ферри- и антиферромагнитным упорядочением; установление зависимости структурных, электронных и магнитных свойств, а также температур фазовых переходов в сплавах Гейслера на основе Ni и Co от стехиометрического состава и внешнего давления; выяснение закономерностей формирования основного магнитного состояния сплавов Ni-Co-Mn-Cr-Sn от концентрации примесных атомов Co и Cr.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Феноменологическое исследование фазовых диаграмм сплавов Ni-Mn-Z ($Z = \text{Ga}, \text{In}$) с учетом модуляции кристаллической решетки, внешнего магнитного поля, эффекта Яна-Теллера, в рамках случаев ферро- и ферримагнетика кубической симметрии.
2. Исследование *ab initio* структурных и магнитных свойств сплавов Ni-Mn-Z ($Z = \text{Ga}, \text{Ge}$) с использованием подхода суперячеек. Построение тройных диаграмм, структурных и магнитных свойств сплавов Ni-Mn-Ga; построение фазовых диаграмм сплавов Ni-Mn-Ge в координатах (температура, концентрация).
3. Исследование *ab initio* структурных, электронных и магнитных свойств сплавов Co_2YZ ($Y = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}, Z = \text{Al}, \text{Ge}, \text{Si}, \text{In}$) с использованием подхода суперячеек. Исследование влияния внешнего давления, а также локального кулоновского взаимодействия на свойства сплавов; исследование влияния структурного беспорядка на свойства сплава Co_2CrAl .
4. Исследование *ab initio* влияния добавок Pt, Co, Cr на структурные и магнитные свойства, а также фазовые превращения в сплавах Ni-Mn-Z ($Z = \text{Ga}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Sn}$) с использованием подхода суперячеек. Построение фазовых диаграмм в координатах (температура, концентрация); исследование влияния конфигурационного и структурного беспорядка на структурные и магнитные свойства.

5. Исследование *ab initio* влияния добавки Co и Cr на основное состояние, магнитные, а также электронные свойства сплавов Ni-Mn-Sn, как с использованием подхода суперячеек, так и приближения когерентного потенциала.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Фазовые диаграммы структурных и магнитных фазовых переходов в ферро-, ферри- и антиферромагнетиках кубической симметрии при учете магнитоупругого взаимодействия, модуляции кристаллической решетки, инверсии обменного взаимодействия, эффекта Яна-Теллера и внешнего магнитного поля, полученные с помощью феноменологической теории фазовых переходов Ландау позволяют описать все наблюдаемые экспериментально в сплавах Гейслера Ni-Mn-Z ($Z = \text{Ga, In, Sn, Sb}$) и др. структурные, магнитные и магнитоструктурные последовательности фазовых превращений.
2. На тройных диаграммах сплавов Ni-Mn-Ga в области с избытком атомов Ga наблюдается наибольший параметр решетки $a_0 \approx 6,5 \text{ \AA}$ и наименьший магнитный момент $\mu \approx 0,15 \mu_B/\text{ф.е.}$, тогда как в области с избытком атомов Ni наблюдается наименьший параметр решетки $a_0 \approx 5,7 \text{ \AA}$ и наибольший магнитный момент $\mu \approx 6,5 \mu_B/\text{ф.е.}$ В области с избытком атомов Mn сплавы обладают малым параметром решетки $a_0 \approx 5,7 \text{ \AA}$ и небольшим магнитным моментом. На тройной фазовой диаграмме существуют области композиций с ферро- и ферримагнитными состояниями.
3. На $T - x$ фазовых диаграммах структурных и магнитных фазовых переходов сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ge}$ и $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Ge}_{1-x}$, полученных из *ab initio* и моделирования методом Монте-Карло, существуют области, где аустенит и мартенсит могут находиться как в ферромагнитном, так и парамагнитном состояниях. В сплавах $\text{Ni}_{2,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Ge}$ и $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,375}\text{Ge}_{0,625}$ наблюдается связанный магнитоструктурный фазовый переход, вызванный совпадением температур магнитного и структурного переходов.
4. Сплавы Co_2YZ ($Y = \text{Cr, Fe, Mn, } Z = \text{Al, Ge, Si}$) устойчивы в аустенитной фазе, но приложение внешнего давления в сплавах Co_2YZ ($Y = \text{Cr, Fe, } Z = \text{Ge, Si}$) приводит к появлению устойчивой мартенситной фазы, так как давление приводит к подавлению состояния полуметаллического ферромагнетика и увеличению температуры Кюри (кроме сплавов $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ge, Si})$).

5. Магнитный момент сплава Co_2CrAl , наблюдаемый экспериментально, обусловлен наличием структурного беспорядка, который наблюдается при переходе из упорядоченной фазы $L2_1$ в фазу с беспорядком типа $D0_3$.
6. $T - x$ фазовые диаграммы, структурных и магнитных фазовых переходов сплавов $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{Mn}(\text{Ga}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Sn})$ и $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ga}$, полученные из *ab initio* вычислений с использованием подхода суперячеек, совместно с моделированием Монте-Карло, позволяют описать наблюдаемые экспериментально структурные и магнитные фазовые переходы в сплавах $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{MnGa}$ и $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ga}$ при температурах $100 < T < 400$ К в диапазоне концентраций $0 \leq x \leq 0,5$.
7. Малая добавка Al в сплав $\text{Ni}_{1,625}\text{Co}_{0,375}\text{Mn}_{1,625}\text{Sn}_{0,375}$ приводит к реализации мартенситного фазового перехода, сопровождаемого сменой магнитного упорядочения и изменением намагниченности $> 6,5 \mu_B/\text{ф.е.}$, что приводит к адиабатическому изменению температуры $\Delta T_{\text{ад.}} \approx -7,5$ К, при изменении внешнего магнитного поля $\Delta \mu_0 H_{\text{внешн.}} = 2$ Тл.
8. Мартенситная фаза соединений Ni-Co-Mn-Cr-Sn имеет сложную магнитную структуру, в которой могут сосуществовать спиновые конфигурации, как с антипараллельной ориентацией магнитных моментов избыточных атомов Mn, так и антипараллельными ориентациями магнитных моментов избыточных атомов Mn и атомов Cr.
9. При равном числе атомов Co и Cr в суперячейке соединений Ni-Co-Mn-Cr-Sn в аустените и мартенсите устойчивыми являются одинаковые спиновые конфигурации, в то время как при разном количестве атомов Co и Cr в суперячейке спиновые конфигурации в аустенитной и мартенситной фазах разные. Увеличение атомов Co приводит к уменьшению разности энергий аустенитной и мартенситной (а следовательно, и температуры мартенситного перехода T_m) фаз. Наибольшее изменение магнитного момента при мартенситном переходе наблюдается для сплава $\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{1,375}\text{Cr}_{0,125}\text{Sn}_{0,5}$ и составляет $4,4 \mu_B/\text{ф.е.}$

Научная новизна и основные результаты работы:

1. С помощью феноменологической теории фазовых переходов Ландау построены фазовые диаграммы структурных и магнитных фазовых переходов в ферро- ферри- и антиферромагнетиках кубической симметрии при учете магнитоупругого взаимодействия, модуляции кристаллической решет-

ки, инверсии обменного взаимодействия, эффекта Яна-Теллера и внешнего магнитного поля. Фазовые диаграммы позволяют описать и предсказать все наблюдаемые экспериментально в сплавах Гейслера Ni-Mn-Z ($Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$) и др. структурные, магнитные и магнитоструктурные последовательности фазовых превращений.

2. Используя подход суперячеек в первопринципных вычислениях впервые построены тройные диаграммы структурных и магнитных свойств, а также магнитные тройные фазовые диаграммы сплавов Ni-Mn-Ga. На диаграммах определены области наибольших и наименьших параметров решетки и магнитных моментов; определены области существования устойчивых композиций с ферро- и ферромагнитными состояниями.
3. Используя подход суперячеек в первопринципных вычислениях совместно с методом Монте-Карло, впервые построены фазовые диаграммы сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ge}$ и $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Ge}_{1-x}$ в координатах (температура, концентрация). Предсказан связанный магнитоструктурный фазовый переход в данных сплавах.
4. Используя подход суперячеек в первопринципных вычислениях совместно с методом Монте-Карло исследованы структурные, электронные и магнитные свойства сплавов Co_2YZ ($Y = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}, Z = \text{Al}, \text{Ge}, \text{Si}$) в зависимости от давления, локального кулоновского взаимодействия, а также структурного беспорядка. Показано влияние внешнего давления на мартенситное состояние, полуметаллический ферромагнетизм и температуру Кюри в сплавах; показано, что структурный беспорядок типа D0_3 понижает магнитный момент сплава Co_2CrAl по сравнению с упорядоченной фазой L2_1 .
5. Используя подход суперячеек в первопринципных вычислениях совместно с методом Монте-Карло, впервые построены фазовые диаграммы сплавов $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{MnZ}$ ($Z = \text{Ga}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Sn}$) и $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ga}$ в координатах (температура, концентрация) в широком диапазоне концентраций.
6. Используя подход суперячеек в первопринципных вычислениях совместно с методом Монте-Карло, исследовано влияние малой добавки Al на структурные и магнитные свойства, а также фазовые переходы в сплаве Ni-Co-Mn-Sn.
7. Используя подход суперячеек в первопринципных вычислениях исследовано влияние добавок Co и Cr на структурные, электронные и магнитные свойства сплавов Ni-Mn-Sn. Показано, что мартенситная фаза сплавов

Ni-Co-Mn-Cr-Sn имеет сложную магнитную структуру; показано, что содержание атомов Co и Cr в суперячейке соединений Ni-Co-Mn-Cr-Sn оказывает влияние на магнитные состояния при переходе в мартенситную фазу, а также на температуру мартенситного перехода.

Научная и практическая значимость обусловлена тем, что результаты данной работы позволят выработать рекомендации по подбору сплавов оптимального состава с наиболее ярко выраженными эффектами, что может иметь в будущем большое практическое значение при создании магнитных охлаждающих устройств с использованием в качестве рабочего тела исследуемых материалов, а также при создании различных устройств функциональной электроники и микромеханики. Результаты данной работы имеют научный интерес для решения фундаментальной задачи физики конденсированного состояния – влияния взаимодействия различных подсистем на фазовые переходы и свойства магнитоупорядоченных веществ.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием известных и апробированных феноменологического (теория фазовых переходов Ландау), первопринципного (теория функционала плотности) и микроскопического (метод Монте-Карло) подходов. Предварительные вычисления с помощью первопринципных методов были выполнены на известных материалах с целью сопоставления полученных результатов с известными ранее. При моделировании методом Монте-Карло были применены хорошо апробированные микроскопические модели (модель Гейзенберга, Поттса и Блюме-Эмери-Гриффитса) с микроскопическими параметрами (интегралы обменного взаимодействия, магнитные моменты, константы магнитоупругого взаимодействия и магнитной анизотропии), полученными из вычислений *ab initio*. Научные результаты подкреплены соответствиями с доступными экспериментальными данными.

Апробация работы. Основные результаты работы неоднократно докладывались и обсуждались на семинаре вертикали «Физика магнитных явлений» кафедры физики конденсированного состояния ФГБОУ ВО «ЧелГУ», а также докладывались и обсуждались лично автором на следующих форумах: International Conference on Inorganic Materials (Biarritz, France, 2010), Международная зимняя школа физиков-теоретиков «Коуровка» (Новоуральск, 2010; Верхняя Сысерть, 2016), Международная школа-

конференция для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании» (Уфа, 2010, 2015), Moscow International Symposium on Magnetism — MISM (Moscow, Russia, 2011, 2017), European Symposium on Martensitic Transformations — ESOMAT (Saint-Petersburg, Russia, 2012; Antwerpen, Belgium, 2015), Donostia International Conference on Nanoscaled magnetism and Applications — DICNMA (San Sebastian, Spain, 2013), 2nd International Conference on «Recent Trends in Nanomagnetism, Spintronics and their Applications» — RTNSA 2015 (Gipuzkoa, Basque country, Spain, 2015), Международная конференция «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» (Челябинск, 2015; Махачкала, 2017), International Conference «Advances in Magnetism» — AIM (Bormio, Italy, 2016), Международная конференция «Сплавы с эффектом памяти формы» (Санкт-Петербург, 2016; Челябинск, 2018), Symposium on Hysteresis Modeling and Micromagnetics — HMM (Barselona, Spain, 2017; Creta, Greece, 2019), International Baltic Conference on Magnetism — IBCM (Svetlogorsk, Russia, 2017), Joint European Magnetic Symposia — JEMS (Mainz, Germany, 2018), Дни калорики в Дагестане: мультикалорические материалы и их приложения (Гуниб, Дагестан, Россия, 2020).

Диссертационная работа выполнена в рамках Государственного задания (проекты №№ 3.2021.2014/к, 075-00250-20-03, исполнитель), а также при поддержке грантов Российского научного фонда (проекты №№ 14-12-00570, 17-72-20022, основной исполнитель); Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-02-16108-моб_з_рос, руководитель; проекты №№ 10-02-96020-р_урал_а, 11-02-00601-а, 14-02-01085, 17-42-92007, 18-08-01434, исполнитель); Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых — кандидатов наук (проект № МК — 8480.2016.2, исполнитель); Фонда перспективных научных исследований ЧелГУ («ФПНИ–2017», руководитель); Фонда поддержки молодых ученых ЧелГУ («ФПМУ–2012; 2020», руководитель).

Личный вклад автора автора отражен в участии постановок всех задач, рассмотренных в диссертации, выбора методов исследования, проведения численных расчетов, анализа и обсуждения полученных результатов, формулировки основных выводов. Большинство опубликованных работ написано лич-

но автором, остальная часть совместно с соавторами В.Д. Бучельниковым, В.В. Соколовским, причем вклад диссертанта был определяющим.

Основная часть результатов диссертации получена совместно с В.Д. Бучельниковым и В.В. Соколовским.

Результаты *ab initio* вычислений полной энергии сплавов Ni-Mn-Ga, в зависимости от параметра кристаллической решетки на тройной диаграмме (раздел 3.3) получены Ю.А. Соколовской.

Результаты *ab initio* геометрической оптимизации кристаллической решетки с помощью ионной релаксации для сплавов Ni-Mn-Ge (раздел 3.4), результаты моделирования методом Монте-Карло намагниченности и термодинамических свойств сплавов Ni-Co-Mn-(Sn, Al) (раздел 5.6) получены В.В. Соколовским.

Результаты *ab initio* вычислений полной энергии сплава Co_2CrAl в зависимости от параметра кристаллической решетки для разных значений степени структурного беспорядка (раздел 4.5) получены О.О. Павлухиной.

Публикации. Основное содержание диссертационной работы отражено в 36 печатных изданиях (см. список публикаций автора), 5 из которых изданы в российских журналах, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России для опубликования основных научных результатов диссертаций на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, 25 — в международных журналах, входящих в базы цитирования Scopus и Web of Science, 2 — в трудах конференции, 1 глава в коллективной монографии опубликована на английском языке. Список работ приведен в конце диссертации.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, шести глав и заключения. Полный объем диссертации составляет 326 страниц, включая 113 рисунков, 40 таблиц. Список литературы содержит 293 наименования.

Основное содержание работы

Во введении проведен обзор современных экспериментальных и теоретических исследований физических свойств многокомпонентных сплавов Гейслера на основе Ni – Ni(Y)-Mn(Cr)-Z ($Y = \text{Co, Pt}$ и $Z = \text{Ga, Ge, In, Sn}$); на основе $\text{Co} - \text{Co}_2YZ$ ($Y = \text{Cr, Mn, Fe}$, $Z = \text{Al, Si, Ge, In}$), обоснована актуальность работы, сформулированы цели и основные положения, выносимые на защиту, отмечена научная новизна и практическая значимость полученных результатов,

представлены сведения о структуре, содержании диссертации и об апробации работы.

В первой главе представлены основные положения феноменологической теории структурных и магнитных фазовых переходов Ландау, рассмотрены основные положения теории функционала плотности, включая данные об обменно-корреляционных потенциалах; рассказано о методах проекционных присоединенных волн и функций Грина Корринги-Кона-Ростокера; приведено описание приближения когерентного потенциала для формирования беспорядка. Рассмотрены микроскопические гамильтонианы, используемые для вычислений, а также основные моменты метода Монте-Карло.

Во второй главе представлены результаты исследований фазовых превращений в сплавах Ni-Mn-Ga различного состава, а также в сплаве $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,4}\text{In}_{0,6}$ с помощью феноменологической теории структурных и магнитных фазовых переходов Ландау. Построены фазовые диаграммы с учетом влияния различных факторов, таких как модуляция кристаллической решетки, магнитное поле, зонный эффект Яна-Теллера. Проводится сравнение полученных результатов с имеющимися экспериментальными данными, а также данными микроскопических моделей.

В третьей главе представлены результаты исследований *ab initio* основного состояния, а также магнитных свойств сплавов Гейслера Ni-Mn-(Ga, Ge, In, Sn). Равновесные магнитные состояния, а также магнитные свойства (магнитные моменты, параметры магнитного обменного взаимодействия и температура Кюри) исследуются с помощью первопринципных вычислений и моделирования методом Монте-Карло. Нестехиометрические композиции реализуются как с помощью подхода суперячеек, так и в рамках приближения когерентного потенциала. Проводится сравнение полученных результатов с имеющимися экспериментальными данными.

В четвертой главе представлены результаты систематических исследований структурных, электронных и магнитных свойств сплавов Гейслера $\text{Co}_2 Y Z$ ($Y = \text{Cr, Mn, Fe}$ и $Z = \text{Al, Si, Ge, In}$). Равновесные магнитные состояния, электронные, а также магнитные свойства (магнитные моменты, параметры магнитного обменного взаимодействия и температура Кюри) исследуются с помощью первопринципных вычислений и моделирования методом Монте-Карло. Нестехиометрические композиции реализуются как с помощью подхода

суперячеек, так и в рамках приближения когерентного потенциала. Проводится сравнение полученных результатов с имеющимися экспериментальными данными.

В пятой главе представлены результаты исследований фазовых превращений, а также магнитных свойств сплавов Ni-Pt-Mn-(Ga, Ge, In, Sn), Ni-Co-Mn-(In, Sn), Ni-Mn-Cr-(Ga, Ge, In, Sn) с помощью расчетов *ab initio* и моделирования методом Монте-Карло. Равновесные магнитные состояния, магнитные свойства (магнитные моменты, параметры магнитного обменного взаимодействия и температура Кюри) в зависимости от концентрации Pt, Co и Cr исследуются с помощью первопринципных вычислений. Нестехиометрические композиции реализуются как с помощью подхода суперячеек, так и в рамках приближения когерентного потенциала. Проводится сравнение полученных результатов с имеющимися экспериментальными данными.

В шестой главе представлены результаты исследований *ab initio* основного состояния, а также электронных и магнитных свойств сплавов Гейслера Ni-Co-Mn-Cr-Sn. Равновесные магнитные состояния, магнитные свойства (магнитные моменты, параметры магнитного обменного взаимодействия и температура Кюри), а также плотности электронных состояний в зависимости от концентрации Co и Cr исследуются с помощью первопринципных вычислений. Нестехиометрические композиции реализуются как с помощью подхода суперячеек, так и в рамках приближения когерентного потенциала. Проводится сравнение полученных результатов с имеющимися экспериментальными данными.

В заключении сформулированы основные результаты, полученные в диссертационной работе.

Глава 1. Подходы к исследованию свойств магнитоупорядоченных веществ

Благодаря повышению производительности вычислений и разработки сложных алгоритмов теория функционала плотности (ТФП) становится мощным и популярным квантово-механическим методом расчета полной энергии для широкого спектра ионных, ковалентных и металлических систем. ТФП является первопринципным подходом, который, в принципе, является точным, хотя на практике включает некоторые приближения. К сожалению, однако, применение расчетов из первых принципов, как правило, ограничено небольшими системами с простыми конфигурациями при 0 К из-за его высокой стоимости вычислений. В результате, вычисления из первых принципов не могут решить множество интересных проблем в материаловедении, связанные с тепловыми или динамическими свойствами для достаточно большой системы.

На самом деле, сложные термодинамические свойства с помощью атомистического моделирования могут быть легко вычислены путем использования эмпирических или полуэмпирических межатомных потенциальных моделей. Метод Монте-Карло (МК) может быть мощным методом для расчета равновесных свойств и фазового поведения систем в атомном масштабе, тем не менее, построение конкретной реалистичной модели является очень сложной задачей. В частности для моделирования упругих свойств необходимо знать межатомные потенциалы. Также, нужно иметь предварительные сведения о магнитном взаимодействии и величины обменных интегралов. Конечная модель, как правило, решается численным моделированием и требует больших временных затрат.

С момента формулирования теория Ландау непрерывно использовалась в качестве теоретической основы многих исследований систем, испытывающих фазовые переходы. После появления современной статистической теории критических явлений, полезность теории Ландау была наиболее ярко продемонстрирована, когда она была применена к сложным схемам переходов, наблюдаемым в магнитных и жидкокристаллических системах, а также к исследованию устойчивости и свойствам несоразмерных фаз и икосаэдрических квазикристаллических фаз.

Математическая простота теории является следствием умелого подхода, с помощью которого определяется параметр порядка путем замены небольшого набора скалярных (пространственно однородных) величин набором функций, имеющих быстрые изменения на атомном уровне. Эта замена позволяет описать эволюцию сложной пространственной конфигурации частиц посредством обычного полиномиального расширения.

Гибкость теории заключается в ее модульности. Помимо основного параметра порядка, дополнительные степени свободы могут быть включены в теорию, поскольку получение экспериментальных данных требует интерпретации большего набора результатов. Например, при изучении структурного перехода, когда первичный параметр порядка приобретает смысл в терминах атомных смещений, можно успешно сосредоточиться на аномалиях, вызванных рассматриваемым переходом в тепловом расширении, на оптических свойствах, колебательный атомный спектр и т.д. С этой точки зрения в свободную энергию Ландау добавляются члены, соответствующие механическим деформациям, диэлектрической поляризации, другим коллективным атомным смещениям и т.д.

В текущей главе рассмотрены основные положения, ТФП, метода МК и феноменологического подхода.

1.1 Феноменологический подход

Теория фазовых переходов Ландау – это феноменологическая теория: она предполагает наличие ФП в рассматриваемой системе, а также возникновение изменения симметрии в точке перехода. Основные принципы теории ФП были сформулированы Л.Д. Ландау в 1937 г. в работах [122; 123]. С помощью такого подхода удалось трактовать фазовые переходы различной природы [124]. Подробное описание приведено в работах Ю.А. Изюмова и В.Н. Сыромятникова [125] и Ж.-К. Толедано (*J.-C. Toledano*) и П. Толедано (*P. Toledano*) [126]. Целью данной теории является установление взаимной совместимости характеристик симметрии и физических характеристик перехода: взаимосвязи между симметриями двух фаз, согласованность между характером изменения симметрии и природой физических величин, ведущих себя аномально при переходе.

Это достигается путем введения двух основных понятий: параметра порядка и свободной энергии Ландау.

Постулат, сформулированный Л.Д. Ландау говорит, что каждый ФП в кристалле связан с исчезновением или появлением определенных элементов симметрии. И данные элементы симметрии либо есть, либо их нет. Промежуточного состояния не существует [122]. Данная формулировка позволяет ввести понятие параметра порядка для различных типов ФП. Параметр порядка η характеризует новое физическое свойство, появляющееся в системе в результате ФП из исходной фазы. Параметры порядка могут отражать поведение любых физических свойств кристалла, но в основе заложено изменение их симметрии. При этом исходную фазу принято называть высокосимметричной, а конечную фазу – низкосимметричной, соответственно. Кроме того, высокосимметричная фаза обычно является высокотемпературной по отношению к низкосимметричной фазе, которая устойчива при низкой температуре.

В рамках данного подхода запишем разложение термодинамического потенциала (свободной энергии Ландау) F по параметрам порядка η :

$$F = F_0 + \frac{1}{2}a\eta^2 + \frac{1}{4}b\eta^4 + \dots, \quad (1.1)$$

где F_0 – значение свободной энергии в исходной фазе, a , b – некоторые параметры разложения. Члены с нечетными степенями η отсутствуют, за исключением случаев, когда симметрия $F(-\eta) = F(\eta)$ должна быть сохранена. Равновесное значение η определяется минимумом свободной энергии F , давая условия для экстремума и устойчивости:

$$\frac{\partial F}{\partial \eta} = 0; \quad \frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} \geq 0. \quad (1.2)$$

Когда коэффициенты a и b положительны, $F(\eta)$ имеет единственный минимум при $\eta = 0$, так что разложение свободной энергии описывает систему в высокосимметричной фазе в равновесном состоянии. В случае отрицательного a и положительного b $F(\eta)$ имеет максимум при $\eta = 0$ и минимумы при $\pm\eta_0$, которое является равновесным состоянием низкосимметричной фазы. Поскольку знак коэффициента a определяет, какая фаза устойчива, мы можем предположить, что знак a изменяется при прохождении через температуру ФП T_C . Это

может просто быть выражено следующим образом:

$$a = a_0 (T - T_C), \quad (1.3)$$

где a_0 – положительная постоянная. Обычно считается, что коэффициент b и все остальные коэффициенты слагаемых более высокого порядка имеют гораздо более слабую зависимость от температуры, так что их можно считать приблизительно постоянным. При таком предположении свободная энергия Ландау может быть записана в виде, без учета слагаемого F_0

$$F = \frac{1}{2}a_0 (T - T_C) \eta^2 + \frac{1}{4}b\eta^4, \quad (1.4)$$

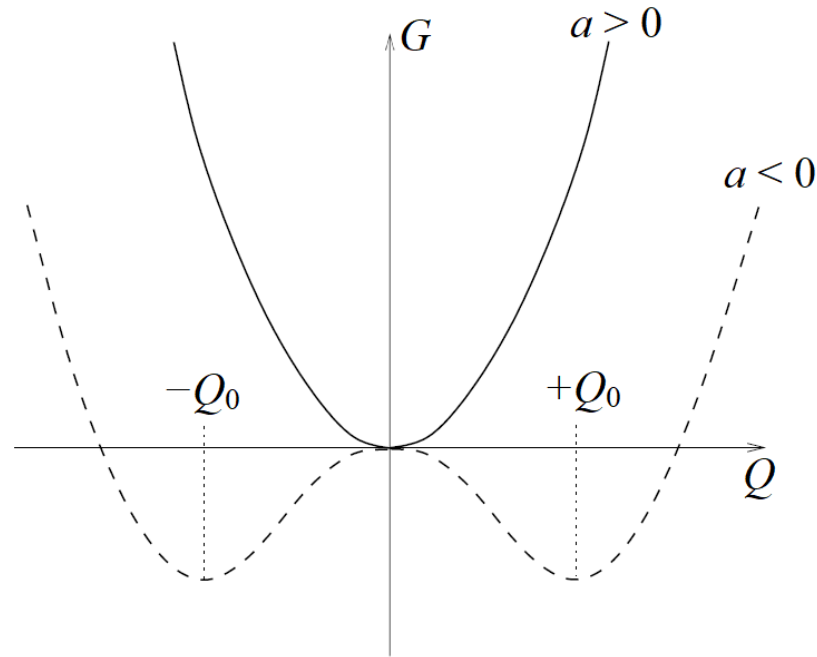


Рисунок 1.1 — Зависимость свободной энергии F от параметра порядка для двух случаев: сплошной линией показан случай $a > 0$, когда устойчива высокосимметричная фаза; пунктирная линия соответствует случаю $a < 0$, когда устойчива фаза с двумя ненулевыми значениями параметра порядка η

Свободная энергия Ландау может быть применена также и к ФП 1-го рода, когда квадратичный член отрицателен, и разложение содержит слагаемое более высокого порядка

$$F = \frac{1}{2}a_0 (T - T_C) \eta^2 - \frac{1}{4}b\eta^4 + \frac{1}{6}\eta^6. \quad (1.5)$$

В этом случае производная свободной энергии по параметру порядка η дает линейное уравнение третьего порядка, корни которого зависят от знака ее дискриминанта. Таким образом, $F(\eta)$ имеет единственный минимум $\eta = 0$ при $T > T_C + b^2/4a_0c$. Чуть ниже этой температуры, $F(\eta)$ имеет три минимума $\eta = 0$ и $\pm\eta_0$.

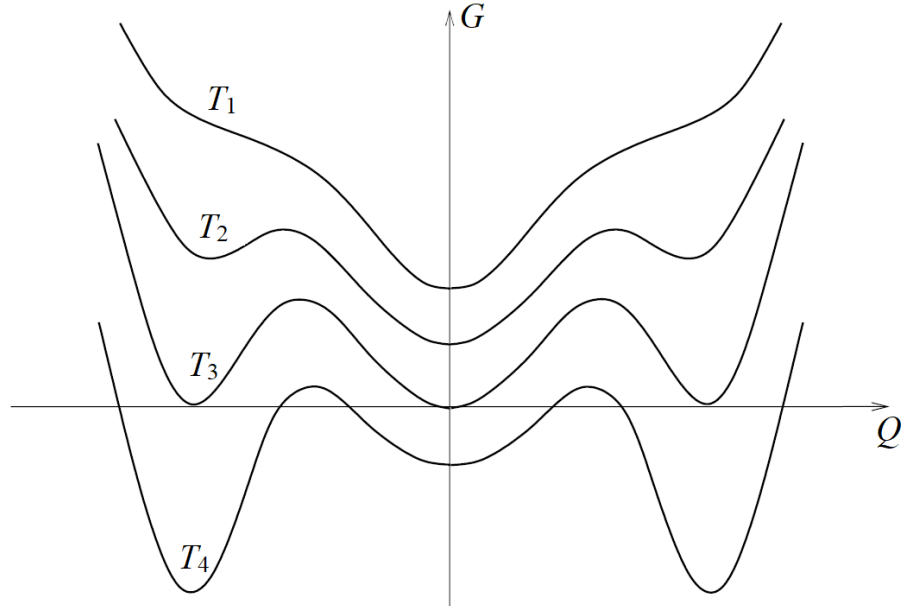


Рисунок 1.2 — Зависимость свободной энергии от параметра порядка при различных температурах $T_1 > T_2 > T_3 > T_4$. Для T_1 есть только один минимум энергии. При T_2 имеются два дополнительных минимума, но высокотемпературная фаза с $\eta = 0$ является наиболее устойчивой. При T_3 все три минимума имеют одинаковую энергию, которая соответствует точке ФП. При T_4 низкотемпературная фаза является наиболее устойчивой по отношению к высокосимметричной родительской фазе

Во многих случаях важно учитывать параметр порядка, который может взаимодействовать с другими (вторичными) параметрами порядка как компоненты намагниченности, например, или некоторые дополнительные искажения ε . Результирующее поведение зависит от симметрии η и ε . Если они имеют одинаковую симметрию, обе величины могут быть записаны в свободной энергии билинейно. В противном случае, следующий наименьший член связи в свободной энергии будет находиться между ε и η^2 .

Свободная энергия Ландау для билинейного взаимодействия записывается в следующем виде

$$F = \frac{1}{2}a\eta^2 + \frac{1}{4}b\eta^4 + \frac{1}{2}\zeta\varepsilon\eta + \frac{1}{2}C_{el}\varepsilon^2. \quad (1.6)$$

В разложении (2.1) ζ – константа связи, C_{el} – упругая константа. Билинейное взаимодействие приводит к повышению температуры ФП. Свободная энергия для квадратичного взаимодействия может быть записана в виде

$$F = \frac{1}{2}a\eta^2 + \frac{1}{4}b\eta^4 + \frac{1}{2}\xi\varepsilon\eta^2 + \frac{1}{2}C_{el}\varepsilon^2, \quad (1.7)$$

где ξ – константа связи. Квадратичное взаимодействие приводит к уменьшению размера коэффициента квадратичного слагаемого, таким образом, что если взаимодействие является достаточно сильным квадратичный коэффициент становится отрицательным, и ФП изменяется со II рода на I род.

$$F = \frac{1}{2}aQ^2 + \frac{1}{4}bQ^4 + \frac{1}{2}\xi\varepsilon Q^2 + \frac{1}{2}C_{el}\varepsilon^2, \quad (1.8)$$

Дополнительные детали теории Ландау будут даны при рассмотрении свободных энергий для случаев кубического ферромагнетика и антиферромагнетика.

1.2 Первопринципные методы исследований

В работе для исследований электронных и магнитных свойств используются метод проекционных присоединенных волн (*Projector Augmented-Wave* – PAW, ППВ) и метод Корринги-Кона-Ростокера (*Korringa-Kohn-Rostoker* – KKR, ККР), реализованные в вычислительных пакетах VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*) [127;128] и SPRKKR (*a Spin Polarized Relativistic Korringa-Kohn-Rostoker code*) [129], соответственно. Методы ППВ и ККР являются одними из эффективных методов расчета электронной структуры. По сути, ККР является теорией многократного рассеяния и относительно быстрее в вычислительном смысле, чем ППВ, тогда как ППВ является более надежным и точным, чем ККР. Оба подхода основаны на принципах расчета всех электронов и основаны на теории функционала плотности [130;131] для электронных структур и других физических свойств кристаллов.

1.2.1 Многочастичный гамильтониан: приближение Борна-Оппенгеймера

Полный гамильтониан для большого числа взаимодействующих электронов и ионов (ядер) приведен ниже.

$$H = T_{\text{эл.}} + V_{\text{эл.-ион.}} + V_{\text{эл.-эл.}} + T_{\text{ион.}} + V_{\text{ион.-ион.}} \quad (1.9)$$

В гамильтониан (1.9) входит кинетическая энергия электронов:

$$T_{\text{эл.}} = \frac{-\hbar}{2m} \sum_i \nabla_i^2; \quad (1.10)$$

энергия электрон-ионного взаимодействия:

$$V_{\text{эл.-ион.}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}; \quad (1.11)$$

электрон-электронного взаимодействия

$$V_{\text{эл.-эл.}} = - \sum_{i,n} \frac{Z_n e^2}{|r_i - R_n|}; \quad (1.12)$$

кинетическая энергия ионов:

$$T_{\text{ион.}} = \frac{-\hbar^2}{2} \sum_n \frac{1}{M_n} \nabla_n^2; \quad (1.13)$$

энергия ион-ионного взаимодействия:

$$V_{\text{ион.-ион.}} = \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} \frac{Z_n Z_m e^2}{|R_n - R_m|}. \quad (1.14)$$

В выражениях (1.10)–(1.14) i, j обозначают индекс электрона, а n, m – индекс иона. Подставляя выражения (1.10)–(1.14) в (1.9), получим следующее выраже-

ние для гамильтониана:

$$H = \frac{-\hbar}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,n} \frac{Z_n e^2}{|r_i - R_n|} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_n \frac{1}{M_n} \nabla_n^2 + \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} \frac{Z_n Z_m e^2}{|R_n - R_m|}. \quad (1.15)$$

Для многоэлектронной атомной, молекулярной или твердотельной системы не зависящее от времени нерелятивистское волновое уравнение Шрёдингера имеет следующий вид:

$$H\Psi = E\Psi, \quad (1.16)$$

$$\begin{aligned} (H_{\text{эл.}} + T_{\text{ион.}} + V_{\text{ион.-ион.}}) \psi(\{r_i\}, \{R_n\}) \varphi(\{R_n\}) = \\ = E\psi(\{r_i\}, \{R_n\}) \varphi(\{R_n\}), \end{aligned} \quad (1.17)$$

где $H_{\text{эл.}} = T_{\text{эл.}} + V_{\text{эл.-эл.}} + V_{\text{эл.-ион.}}$ – электронная часть полного гамильтониана, E – полная энергия, полная волновая функция Ψ представляет собой произведение двух волновых функций $\psi(\{r_i\}, \{R_n\}) \varphi(\{R_n\})$ в зависимости от электронных и ионных координат. Для краткости здесь и далее опускаем явную зависимость от координат. Гамильтониан (1.17) можно переписать следующим образом

$$H_{\text{эл.}} \psi \varphi + (T_{\text{ион.}} + V_{\text{ион.-ион.}}) \psi \varphi = E\psi \varphi; \quad (1.18)$$

$$E_{\text{эл.}} \psi \varphi + T_{\text{ион.}} \psi \varphi + V_{\text{ион.-ион.}} \psi \varphi = E\psi \varphi;$$

$$E_{\text{эл.}} \psi \varphi - \frac{\hbar^2}{2} \sum_n \frac{1}{M_n} [\nabla_n \cdot \nabla_n \psi \varphi] + V_{\text{ион.-ион.}} \psi \varphi = E\psi \varphi;$$

$$\begin{aligned} E_{\text{эл.}} \psi \varphi - \frac{\hbar^2}{2} \sum_n \frac{1}{M_n} [\varphi \nabla_n \cdot \nabla_n \psi + 2\nabla_n \varphi \nabla_n \psi + \psi \nabla_n \cdot \nabla_n \varphi] + \\ + V_{\text{ион.-ион.}} \psi \varphi = E\psi \varphi. \end{aligned} \quad (1.19)$$

Второй и третий члены (существенные для электрон-фононного взаимодействия) в левой части (1.19) представляют собой кинетические части ионов (ядер), действующие на электронные координаты. Эти части слишком затратны для численного решения. Кроме того, обратная масса ядер значительно меньше его электронного аналога и поэтому может рассматриваться как возмущение. Таким образом, пренебрежение этими членами известно как приближение Борна-Оппенгеймера (*Born-Oppenheimer approximation*) [132] или адиабатиче-

ское приближение. В данном приближении левое уравнение

$$E_{\text{эл.}} \psi \varphi - \frac{\hbar^2}{2} \sum_n \frac{1}{M_n} [\psi \nabla_n \cdot \nabla_n \varphi] + V_{\text{ион.-ион.}} \psi \varphi = E \psi \varphi; \quad (1.20)$$

$$E_{\text{эл.}} \varphi + T_{\text{ион.}} \varphi + V_{\text{ион.-ион.}} \varphi = E \varphi; \quad (1.21)$$

$$T_{\text{ион.}} \varphi + (E_{\text{эл.}} + V_{\text{ион.-ион.}}) \varphi = E \varphi. \quad (1.22)$$

В выражении (1.22) сумма в скобках известна как потенциал Борна-Оппенгеймера, который является ничем иным, как рассчитанной полной энергией в кристаллической системе на замороженных ядрах. Это довольно легко решить только в координатах ядра. Тем не менее, чтобы получить устойчивость предполагаемой структуры и полной энергии основного состояния в полном гамильтониане необходимо учитывать также движение ядер.

Слагаемые для ионов (ядер) могут быть решены явно или могут быть добавлены в качестве параметра в электронный гамильтониан. Следовательно, мы имеем дело с электронным гамильтонианом:

$$H_{\text{эл.}} = \frac{-\hbar}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,n} \frac{Z_n e^2}{|r_i - R_n|}. \quad (1.23)$$

Уравнение Шрёдингера в ридберговских атомных единицах ($\hbar^2 = 1$, $e^2 = 2$ и $m = 1/2$) примет вид

$$H_{\text{эл.}} \psi(\{r_i\}, \{R_n\}) = E_{\text{эл.}}(\{R_n\}) \psi(\{r_i\}, \{R_n\}); \quad (1.24)$$

$$\left[- \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,n} \frac{Z_n}{|r_i - R_n|} \right] \psi = E_{\text{эл.}} \psi. \quad (1.25)$$

В (1.25) учтена зависимость собственных значений $E_{\text{эл.}}$ от положения ядер. Энергия $E_{\text{эл.}}(\{R_n\})$ называется адиабатическим вкладом электронов в энергию системы. Остальные неадиабатические члены вносят очень небольшой вклад в энергию. Если ядра находятся в статическом положении, тогда координаты ядер больше не являются переменными, и для N -электронной системы с внеш-

ним потенциалом $V_{\text{внешн.}}$ уравнение Шрёдингера задается в виде.

$$\left[- \sum_i^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_i^N V_{\text{внешн.}}(r_i) \right] \psi(\{r_i\}) = E_{\text{эл.}} \psi(\{r_i\}). \quad (1.26)$$

1.2.2 Теория функционала плотности

До разработки теории функционала плотности (ТФП) существовали функциональные ограничения для обработки неоднородных взаимодействующих электронных систем, например, атомов, молекул и твердых тел, для огромного числа координат, имеющих системы. ТФП сокращает неразрешимую задачу решения многоэлектронного уравнения Шрёдингера к одноэлектронной задаче. Вместо сложной многоэлектронной волновой функции в качестве элементарной величины используется плотность электронов $n(r)$. В принципе, знание атомных номеров атомов, составляющих системы, достаточно для расчета всех других свойств или основного состояния с помощью уравнений ТФП.

Основной формализм в ТФП основан на двух теоремах, доказанных в 1964 г., П. Хоэнбергом (*P. Hohenberg*) и У. Коном (*W. Kohn*) [130]. Во-первых, основное состояние (скажем, невырожденное) неоднородной взаимодействующей электронной системы является функцией электронной плотности. Внешний потенциал (электрон-ионное взаимодействие) $V_{\text{внешн.}}(r)$ является уникальной функцией электронной плотности $n(r)$. Во-вторых, функционал полной энергии минимален для истинной (точной) электронной плотности [133]. ТФП нельзя использовать для системы с вырожденными основными состояниями.

Многочастичное уравнение Шрёдингера (1.26), представленное выше практически неразрешимо из-за $3N$ координат, с которыми нужно иметь дело. Эта критическая точка решается с помощью ТФП путем наложения базовой переменной функции, известной как электронная плотность, имеющей только 3 координаты, и, таким образом, проблема многих тел решается на практике. В операторной форме оператор Гамильтона электронов можно записать в следующем виде:

$$\hat{H}_{\text{эл.}} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}. \quad (1.27)$$

Следовательно, полная энергия – это ожидаемое значение оператора Гамильтона относительно волновой функции основного состояния электрона:

$$E_{\text{эл.}} = \left(\psi, \hat{H}_{\text{эл.}} \psi \right) = \left(\psi, \hat{T} \psi \right) + \left(\psi, \hat{U} \psi \right) + \left(\psi, \hat{V} \psi \right), \quad (1.28)$$

где U включает все кулоновские взаимодействия, а V – внешний потенциал, создаваемый статическими ядрами. Оператор плотности определяется как

$$\hat{n}(r) = \sum_i \delta(r - r_i), \quad (1.29)$$

а электронная плотность

$$n(r) = (\psi, \hat{n} \psi), \quad (1.30)$$

поэтому внешний потенциал определяется выражением

$$\begin{aligned} V &= \left(\psi, \hat{V} \psi \right) = \left(\psi, \sum_i V_{\text{внешн.}}(r_i) \psi \right) = \\ &= \int dr_1, dr_2, \dots, dr_N \psi^* \sum_i V_{\text{внешн.}}(r_i) \psi; \end{aligned} \quad (1.31)$$

$$V = \int dr \int dr_1, dr_2, \dots, dr_N \psi^* \sum_i \delta(r - r_i) V_{\text{внешн.}}(r) \psi; \quad (1.32)$$

$$\begin{aligned} V &= \int dr V_{\text{внешн.}}(r) \int dr_1, dr_2, \dots, dr_N \psi^* \hat{n}(r) \psi = \\ &= \int dr V_{\text{внешн.}}(r) (\psi, \hat{n} \psi) = \int dr V_{\text{внешн.}}(r) n(r); \end{aligned} \quad (1.33)$$

$$V = V[n(r)]. \quad (1.34)$$

Используя в выражениях (1.31)-(1.33) соотношение дельта-функции $V_{\text{внешн.}}(r_i) = \sum_i \delta(r - r_i) V_{\text{внешн.}}(r_i)$, можно заметить, что внешний потенциал $V_{\text{внешн.}}$ является функционалом электронной плотности. В терминах этой электронной плотности функционал полной (электронной) энергии в формулировке Кона-Шэма может быть записан как

$$E_{\text{К-Ш}} = V_{\text{внешн.}}[n] + V_X[n] + G[n], \quad (1.35)$$

$$G[n(r)] \equiv T[n] + E_{XC}[n], \quad (1.36)$$

где $G[n]$ – глобальный функционал энергии, определяемый как сумма функционала кинетической энергии для одноэлектронной или невзаимодействующей системы электронов и функционал обменно-корреляционной (*exchange-correlation* – XC) энергии для взаимодействующей системы электронов. Дополнительное слагаемое E_{XC} отсутствует в приближении Хартри или Хартри-Фока. Независимое от времени и нерелятивистское одноэлектронное уравнение Кона-Шама имеет вид

$$H_{\text{К-Ш}}\psi_i(r) = \epsilon_i\psi_i(r), \quad (1.37)$$

где ϵ_i единичная орбитальная энергия электрона и плотность электронов, суммированная по занятым орбиталям $i = \overline{1, m}$:

$$n(r) = \sum_i^m |\psi_i(r)| \quad (1.38)$$

Таким образом, система из N одноэлектронных уравнений может быть записана в виде

$$[-\nabla^2 + V_{\text{К-Ш}}(r)]\psi_i = \epsilon_i\psi_i, \quad (1.39)$$

где

$$V_{\text{К-Ш}}(r) = V_X(r) + V_{\text{внешн.}}(r) + V_{XC}(r) \quad (1.40)$$

является эффективной энергией взаимодействия Кона-Шэма, при условии, что многоэлектронный обменно-корреляционный потенциал задан функциональной производной функционала обменно-корреляционной энергии

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[n(r)]}{\delta n(r)}. \quad (1.41)$$

При определенных условиях функционал обменно-корреляционной энергии для системы из N электронов, которые ведут себя как однородный электронный газ, можно довольно точно рассчитать следующим образом как

$$\frac{E_{XC}[n]}{N} = \epsilon_{XC}(n). \quad (1.42)$$

Общая форма $E_{XC}[n]$ может быть записана как

$$E_{XC}[n] = \int n(r) \epsilon_{XC}[n(r)] dr, \quad (1.43)$$

где ϵ_{XC} зависит от формы электронной плотности $n(r)$.

В приближении локальной спиновой плотности (*Local spin density approximation – LSDA*) неоднородная электронная система рассматривается как локально однородная с однородной электронной плотностью $n(r)$:

$$E_{XC}^{\text{LSDA}}[n] \approx \int (n_{\uparrow}(r) + n_{\downarrow}(r)) \epsilon_{XC}^h(n_{\uparrow}(r) + n_{\downarrow}(r)) dr, \quad (1.44)$$

где $\epsilon_{XC}^h(n)$ – обменно-корреляционный вклад в полную энергию (на один электрон) однородного, но взаимодействующего электронного газа плотности $n(r)$. Функция $\epsilon_{XC}^h(n)$ сама по себе известна лишь приближенно. Следовательно, обменно-корреляционный потенциал определяется как

$$V_{XC}^{\text{LSDA}}(n) \approx \epsilon_{XC}^h(n_{\uparrow}(r) + n_{\downarrow}(r)) + (n_{\uparrow}(r) + n_{\downarrow}(r)) \frac{\partial \epsilon_{XC}^h(n_{\uparrow}(r) + n_{\downarrow}(r))}{\partial (n_{\uparrow}(r) + n_{\downarrow}(r))}, \quad (1.45)$$

где ϵ_{XC}^h зависит только от плотности и довольно точно для однородного электронного газа.

Приближение обобщенного градиента (*Generalized gradient approximation – GGA*) получается путем включения градиентных членов в приближение LSDA:

$$E_{XC}^{\text{GGA}}[n] \approx \int (n_{\uparrow}(r) + n_{\downarrow}(r)) \epsilon_{XC}^h \times \times ((n_{\uparrow}(r) + n_{\downarrow}(r)), \nabla(n_{\uparrow}(r) + n_{\downarrow}(r)), \dots) dr, \quad (1.46)$$

где ϵ_{XC}^h зависит от плотности и ее градиента (+ члены более высокого порядка).

1.2.3 Псевдопотенциалы

Использование ранее обсужденных методов все еще сталкивается с проблемами, касающимися его практического применения. Использование полного потенциала V_{K-III} в уравнении (1.40) для расчета функционала плотности становится дорогостоящим и требует огромных вычислительных усилий,

что приводит к ограничениям, например, относительно размера элементарной ячейки. Это происходит из-за большого количества электронов и, следовательно, количества орбиталей, для которых необходимо решить уравнения Кона-Шэма (1.40) в твердом теле. Однако, в то время как только несколько электронов, в частности валентные электроны, играют роль в процессах связи твердого тела, так называемые остовные электроны, которые принадлежат внутренним оболочкам атомов, не принимают участия в процессах связи в целом. Поскольку орбитали Кона-Шама должны быть ортогональны друг другу, присутствие остовных электронов также увеличивает размер базисного набора, который необходим для правильного описания волновой функции.

Создание метода псевдопотенциала позволило частично решить указанную проблему. Метод псевдопотенциала пренебрегает остовными электронами, заменяя кулоновский потенциал остова некоторым искусственным потенциалом таким образом, что спектр исходного оператора Гамильтона с кулоновским потенциалом почти точно воспроизводится оператором Гамильтона с искусственным потенциалом [134]. В качестве основного критерия волновые функции, полученные с использованием метода псевдопотенциалов, должны в основном согласовываться с волновыми функциями, которые получены без использования псевдопотенциалов в областях с определенным расстоянием до ядер атомов. Это расстояние и есть так называемый радиус ядра.

Рассмотрим теорию псевдопотенциалов, на основе метода ортогонализированных плоских волн (*orthogonalized plane waves – OPW*) [135; 136]. Данная теория здесь дается в качестве примера решения проблемы остовных электронов. Если предположить, что волновую функцию можно описать плоскими волнами, то валентные состояния описываются следующим образом

$$\chi(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} - \sum_j \langle c_j | \mathbf{k} \rangle c_j(\mathbf{r}), \quad (1.47)$$

где $\langle c_j | \mathbf{k} \rangle = \int d\mathbf{r} c_j(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ – проекция функции $c_j(\mathbf{r})$ на плоскую волну $e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}$. По построению $\chi(\mathbf{r})$ и $c_j(\mathbf{r})$ ортогональны. Если дополнительно $c_j(\mathbf{r})$ локализованы вокруг ядер атомов и исчезают в межузельных областях между ядрами, $\chi(\mathbf{r})$ эквивалентны $e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ в этих областях. Правильный выбор функции $e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ позволяет воспроизвести рассеивающие свойства атомов, используя меньшее

количество волновых векторов \mathbf{k} , чем количество волновых векторов, которое необходимо при учете всех электронов как валентных электронов.

Другой класс псевдопотенциалов – это так называемые псевдопотенциалы, сохраняющие нормировку (*norm-conserving pseudopotentials*). Псевдопотенциалы, сохраняющие нормировку генерируются с использованием эффективного потенциала полноэлектронных (*all-electron*) вычислений (также называемых расчетами полного потенциала), так что псевдоволновые функции, удовлетворяющие уравнениям Кона-Шэма, нормализованы. Как следствие, нет связи между полноэлектронными волновыми функциями и псевдоволновыми функциями в области ядра. Это отличается от метода ортогонализированных плоских волн, в котором обсуждаемые функции $c_j(\mathbf{r})$, которые локализованы вокруг остова, могут быть связаны с реальными состояниями электронного остова.

Распространенной проблемой, связанной псевдопотенциалами, сохраняющими нормировку, является тот факт, что эффективный потенциал полноэлектронного вычисления содержит вклады от потенциала Хартри и вклады от обменно-корреляционного потенциала. Хотя в принципе потенциал Хартри можно вычесть из эффективного потенциала, это невозможно сделать для обменно-корреляционного потенциала, так как он не может быть разделен на валентную часть и часть остова.

Псевдопотенциалы, сохраняющие нормировку, могут по-прежнему сталкиваться с проблемами в определенных системах. К таким системам относятся, например, атомы из первого периода периодической таблицы химических элементов или атомы, содержащие d - или f -электроны, где невозможно найти псевдоволновые функции, более мягкие, чем волновые функции, которые были получены с использованием полноэлектронных вычислений (что означает, что обе волновые функции показывают примерно одинаковое количество колебаний в области вокруг ядра). Ультрамягкие (*ultrasoft*) псевдопотенциалы позволяют решить эту проблему, отказавшись от критерия сохранения нормировки. Это означает, что псевдоволновые функции больше не нормализуются, что приводит к более мягким волновым функциям и уменьшает размер базисного набора, необходимого для правильного описания волновой функции.

Ультрамягкие псевдопотенциалы генерируются из электронной плотности системы. Поскольку плотность изменяется с каждой итерацией, псевдопотенциалы также должны генерироваться итеративно во время расчета. Хотя это, по-

видимому, требует дополнительных вычислительных усилий, необходимых для решения проблемы, ультрамягкие псевдопотенциалы все же способны давать разумные результаты за приемлемое время вычислений при изучении систем, в которых усилия по генерации псевдопотенциала малы по сравнению с расчетом самой электронной структуры [137].

Несмотря на то, что псевдопотенциалы позволяют рассчитывать очень сложные системы, их использование исключает возможность получения информации о поведении волновой функции вблизи ядер атомов. Одним из подходов к преодолению этой проблемы является метод проекционных присоединенных волн (ППВ), разработанный П. Блохлем (*P. Blöchl*) в 1994 г. [138].

Метод ППВ – это полнопотенциальное вычисление, которое сохраняет полноэлектронную волновую функцию. В то же время он также использует методы псевдопотенциала. В частности, в данном методе также используются многие части основной идеи, лежащей в основе ранее представленного метода ортогонализированных плоских волн. Псевдоволновая функция и полностью электронная волновая функция расходятся в так называемых областях увеличения, которые сосредоточены вокруг атомного ядра, но равны вне этих областей. Предполагается, что полноэлектронная волновая функция может быть сгенерирована из псевдоволновой функции с использованием линейного преобразования. В этом случае ожидаемые значения операторов, которые применяются к полноэлектронной волновой функции, согласуются с ожидаемыми значениями, которые получаются при применении этого линейного преобразования к операторам и применению результата к псевдоволновой функции.

Базисный набор представляет собой комбинацию разложений на атомные орбитали каждого атома и так называемых огибающих функций, которые состоят из плоских волн, псевдоволновых функций, для описания связи и области больших отклонений. Разложения на атомные орбитали правильно описывают узловую структуру волновых функций вблизи ядра, в то время как псевдоволновые функции хорошо подходят для правильного описания связи и областей больших отклонений. Эти частичные решения объединяются на границе раздела, и только валентные электроны входят в расчет. Метод ППВ обеспечивает доступ к электронной плотности.

1.2.4 Метод функций Грина Корринги-Кона-Ростокера

Метод предложен Я. Корринга (*J. Korringa*), У. Коном и Н. Ростокером (*N. Rostoker*) [139–141]. Рассмотрим функцию Грина (ФГ) периодического набора центральных потенциалов. Потенциал можно записать в виде:

$$V(r + R^i) = V^i(r), \quad (1.48)$$

где атомное положение в кристалле определяется вектором решетки R^i (период), а функция Грина в атомных единицах определяется как

$$[-\nabla^2 + V^i(r) - E] G(r + R^i, r' + R^j, E) = -\delta_{ij} \delta(r - r'). \quad (1.49)$$

Для $i \neq j$ ФГ удовлетворяет однородному уравнению Шрёдингера, и полная волновая функция (здесь ФГ) может быть разложена в регулярные решения $R_L^i(r, E)$ и $R_L^j(r, E)$ уравнения Шрёдингера. В приближении сферического потенциала формы Muffin-tin (МТ) решения задаются как произведение радиальной части и сферических гармоник $R_L^i(r, E) = R_\ell^i(r, E) Y_L(r)$. Радиальные волновые функции $R_\ell^i(r, E)$ удовлетворяют радиальному уравнению Шрёдингера

$$\left[-\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V^i(r) - E \right] R_\ell^i(r, E) = 0, \quad (1.50)$$

и $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$ – сферические гармоники, определенные как собственные функции L^2 и L_z :

$$\hat{L}^2 Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = L^2 Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = \hbar^2 \ell(\ell+1) Y_{\ell m}(\theta, \varphi), \quad (1.51)$$

$$\hat{L}_z Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = L_z Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = m \hbar Y_{\ell m}(\theta, \varphi). \quad (1.52)$$

Сферические гармоники Лапласа обычно определяются как

$$Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = \left[\frac{(2\ell+1)(\ell-|m|)!}{4\pi(\ell+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_\ell^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi}, \quad (1.53)$$

которые нормированы на единицу

$$\int_{\theta=0}^{\pi} \sin\theta d\theta \int_{\varphi=0}^{2\pi} d\varphi |Y_{\ell m}(\theta, \varphi)|^2 = 1, \quad (1.54)$$

где $P_\ell^m(\cos\theta)$ – связанные многочлены Лежандра.

Для $i = j$ ФГ для центрального потенциала с граничным условием обратного (многократного) рассеяния на всех других потенциалах в кристалле определяется как

$$\begin{aligned} G(r, r', E) &= -i\sqrt{E} \sum_L R_\ell(r_<, E) H_\ell(r_>, E) Y_L(\hat{r}) Y_L(\hat{r}') \equiv \\ &\equiv \sum_L G_\ell G(r, r', E) Y_L(\hat{r}) Y_L(\hat{r}'), \end{aligned} \quad (1.55)$$

где R_ℓ (регулярный, т.е. сходящийся при $r \rightarrow 0$) и H_ℓ (нерегулярный, т.е. расходящийся при $r \rightarrow 0$) – два линейно независимых решения радиального уравнения.

В смешанном узле кристалла ФГ в угловом (клеточно-центрированном) представлении представляет собой сумму одноузельной ФГ слагаемого многократного (обратного) рассеяния: $G = G_s + G_m$, где одноузельная ФГ для одиночного потенциала формы МТ V^i на i -м узле задается в виде

$$G(r, r', E) = -i\sqrt{E} \sum_L R_L^i(r_<, E) H_L^i(r_>, E). \quad (1.56)$$

Здесь мы определяем $R_L(r, E) = j_\ell(\sqrt{E}r) Y_L(\hat{r})$ и $H_L(r, E) = h_\ell^{(1)}(kr) Y_L(\hat{r})$ в обозначениях сферических функций Бесселя и Ганкеля, соответственно. ФГ кристалла имеет вид:

$$\begin{aligned} G(r + R^i, r' + R^j, E) &= \underbrace{\sum_{LL'} R_L^i(r, E) G_{LL'}^{ij}(E) R_{L'}^j(r', E)}_{\text{однородная часть}} + \\ &+ \underbrace{\delta_{ij} \sum_L R_L^i(r_<, E) H_L^i(r_>, E)}_{\text{неоднородная часть}}, \end{aligned} \quad (1.57)$$

где $L \equiv (\ell m)$ – индексы углового момента, $r_<(r_>)$ – короткий (длинный) из радиусов r и r' , а $R_L^i(r, E)$ и $H_L^i(r, E)$ – нормализованные регулярное и нерегулярное рассеивающие решения, соответствующие потенциалу, центрированному в положении R_i . Неоднородная часть – это разложение одноузельных парциальных волн. Однородная часть ФГ матрицы $G(E) = \{G_{LL'}^{ij}(E)\}$ может быть выражена следующим алгебраическим уравнением Дайсона, определяю-

щем структурную $\Phi\Gamma$, известную как структурная константа:

$$\begin{aligned} G &= G^0 + G^0 t G^0 + G^0 t G^0 t G^0 + \dots = G^0 (I - t G^0)^{-1} = \\ &= (I - t G^0)^{-1} G^0 = G^0 + G^0 t G, \end{aligned} \quad (1.58)$$

где $G^0(E) = \{G_{LL'}^{0,ij}(E)\}$ – $\Phi\Gamma$ свободного пространства (невозмущенной системы) или начальная $\Phi\Gamma$ и одноузельные t -матрицы $t(E) = \{t_{LL'}^i(E) \delta_{ij}\}$, которые становятся диагональными в индексах углового момента, если используется форма МТ-потенциала. Для краткости явная энергетическая зависимость матриц в (1.58) была опущена, и I обозначают единичную матрицу в смешанном представлении угловых моментов.

На практике структурные $\Phi\Gamma$ сначала вычисляются в k -пространстве с использованием матричной инверсии, а преобразование Фурье возвращает действительные пространственные величины.

$$G_{LL'}(k, E) = \sum_j G_{LL'}^{ij} e^{-ik \cdot (R^i - R^j)}, \quad (1.59)$$

который не зависит от узла i для трансляционной симметрии, и в периодическом кристалле используется условие Блоха, из которого следует, что амплитуда рассеянной волны в положении R^i отличается от амплитуды рассеянной волны в узле R на фазовый коэффициент $e^{-ik \cdot (R^i - R^j)}$. Структурная $\Phi\Gamma$, начальная $\Phi\Gamma$ и t -матрица являются матрицами в L и L' и решается путем инверсии матрицы после отсечки при некотором $\ell = \ell_{\max}$, для которого t -матрица становится пренебрежимо малой, и результат равен [141]

$$G_{LL'}^{ij}(E) = \frac{1}{\tau} \int_{\tau} dk e^{-ik \cdot (R^i - R^j)} \left[(1 - G^0(k, E))^{-1} G^0(k, E) t(E) \right]_{LL'}, \quad (1.60)$$

где τ – объем зоны Бриллюэна. Для расчета зарядовой плотности или плотности состояний требуется только одноузельный член $i = j$, $G_{LL'}^{ii}(E)$. $\Phi\Gamma$ кристалла тогда можно записать следующим образом

$$\begin{aligned} G(r + R^i, r' + R^j, E) &= \delta_{ij} G_s^i + \\ &+ \sum_{LL'} R_L^i(r, E) \left[\frac{1}{\tau} \int_{\tau} dk e^{-ik \cdot (R^i - R^j)} \left\{ (1 - G^0)^{-1} G^0 t \right\}_{LL'} \right] R_{L'}^j(r', E), \end{aligned} \quad (1.61)$$

Оператор пути рассеяния, $\tau(E)$, может быть определен как

$$\tau = [t^{-1} - G^0]^{-1}, \quad (1.62)$$

который связан с однородной частью матрицы ФГ (1.61) через выражение:

$$G = G^0 + G^0 \tau G^0 = t^{-1} \tau t^{-1} - t^{-1}. \quad (1.63)$$

В методе ФГ ККР основным шагом является вычисление констант кристаллической структуры, введенных в выражение (1.61), которое включает в себя инверсию бесконечной матрицы. Однако, если все элементы G^{ij} распадаются достаточно быстро, как с увеличением расстояния $|R^i - R^j|$ увеличивается, то (1.61) может быть решена для конечного ансамбля атомных узлов.

1.2.5 Плотность состояний и электронная плотность

Однородная форма одноэлектронного уравнения Кона-Шэма (К-Ш) имеет вид $(E_i - \hat{H}) \varphi_i = 0$, где \hat{H} – гамильтониан или оператор полной энергии, а φ_i – собственное состояние К-Ш. Соответствующая ФГ может быть записана:

$$(z - \hat{H}) G(r, r', z) = \delta(r - r'). \quad (1.64)$$

Здесь z – комплексный энергетический параметр: $z = E + i\varepsilon$. Запишем G в обозначениях собственных состояний уравнения Кона-Шэма:

$$G(r, r', z) = \sum_k c_k(r') \varphi_k(r). \quad (1.65)$$

В выражении (1.65) $c_k(r')$ – коэффициент разложения, который будет определен. Подставляя (1.65) в (1.64), получим

$$(z - \hat{H}) \sum_k c_k(r') \varphi_k(r) = \delta(r - r'), \quad (1.66)$$

$$\sum_k c_k(r') (z - E_k) \varphi_k(r) = \delta(r - r'). \quad (1.67)$$

Домножим обе части на $\varphi_k^*(r)$, проинтегрируем, и принимая во внимание свойства дельта-функции Дирака $\delta(x)$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \delta(x - a) dx = f(a),$$

в результате получим:

$$c_k(r') = \frac{\varphi_k^*(r')}{(z - E_k)}. \quad (1.68)$$

Следовательно, подставляя (1.68) в (1.65), мы получаем комплексную матрицу $\Phi\Gamma$ в виде

$$G(r, r', z) = \sum_k \frac{\varphi_k^*(r') \varphi_k(r)}{(z - E_k)} = \sum_k \frac{\varphi_k^*(r') \varphi_k(r)}{(E - E_k + i\varepsilon)}. \quad (1.69)$$

Это следует из тождества Дирака:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(x)}{x - x_0 \pm i\varepsilon} dx = P \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(x)}{x - x_0} dx \right] \mp i\pi \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x - x_0) f(x) dx (= \mp f(x_0)),$$

где P обозначает главную часть интеграла Коши.

$$G(r, r', E + i\varepsilon) = P \left[\sum_k \frac{\varphi_k^*(r') \varphi_k(r)}{(z - E_k)} \right] - i\pi \sum_k \varphi_k^*(r') \varphi_k(r) \delta(E - E_k). \quad (1.70)$$

В целом, собственная функция и, следовательно, $\Phi\Gamma$ имеют сложный характер. Следовательно, в случае $r = r'$ мнимая часть $\Phi\Gamma$ имеет вид

$$G(r, r', E + i\varepsilon) = -\pi \sum_k \varphi_k^*(r') \varphi_k(r) \delta(E - E_k). \quad (1.71)$$

где ε – положительная бесконечно малая величина. Плотность электронных состояний (ПЭС) $n(r, E)$ на единицу энергии E в представлении углового мо-

мента (L) получается из диагональной части G с $r' = r$:

$$n(r, E) = \sum_k |\varphi_k(r)|^2 \delta(E - E_k) \quad (1.72)$$

и, следовательно,

$$n(r, E) = -\frac{1}{\pi} \Im G(r, r, E + i\varepsilon). \quad (1.73)$$

Электронная плотность может быть получена путем интегрирования ПЭС до энергии Ферми:

$$\begin{aligned} n(r) &= -\frac{1}{\pi} \Im \int_{-\infty}^{E_F} G(r, r, E + i\varepsilon) dE = \\ &= -\frac{1}{\pi} \Im \int_{-\infty}^{E_F + i\varepsilon} G(r, r, z) dz = -\frac{1}{\pi} \oint_C G(r, r, z) dz, \\ n(r) &= \int_{-\infty}^{E_F} \sum_k |\varphi_k(r)|^2 \delta(E - E_k) dE. \end{aligned} \quad (1.74)$$

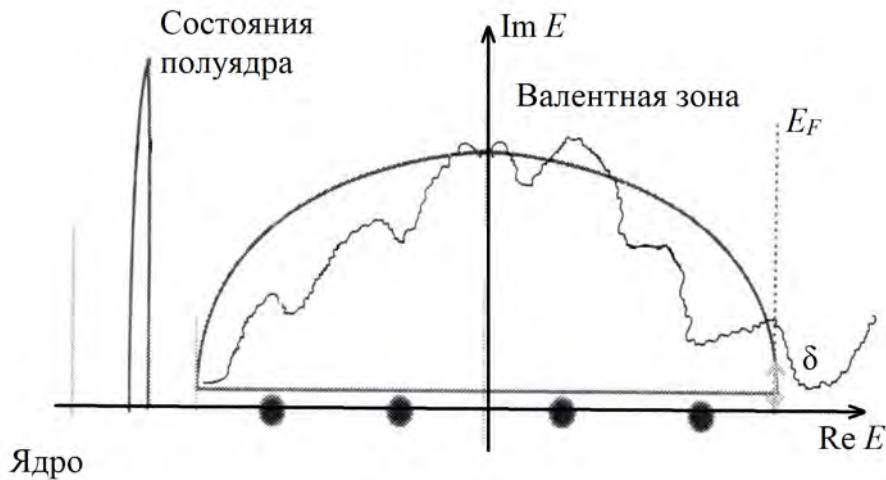


Рисунок 1.3 — Путь интегрирования функции Грина по контуру

Энергетический контур для интегрирования комплексной части энергии показан на рисунке 1.3. На практике состояния ядра очень глубокие, состояния полуждра находятся выше, и они полностью заняты дискретными уровнями энергии. Интегрирование энергии осуществляется между нижней границей валентной зоны и энергией Ферми, добавляя небольшую мнимую часть энергии. Вклад ядра в зарядовую плотность электрона добавляется позже. Мни-

мая часть $\Phi\Gamma$ в уравнении (1.71) является дельта-функцией и не может выполнять интегрирование буквально. Поэтому, выполняется интегрирование для комплексной части энергии (или выборок энергии) вдоль контура пути.

Обобщенную формулу Ллойда [142] для ПЭС можно записать в виде

$$n(E) = n^0(E) + \frac{2}{\pi} \frac{d}{dE} \Im \text{Tr} \ln T(E), \quad (1.75)$$

где $n(E)$ и $n^0(E)$ – ПЭС системы и системы отсчета соответственно, а $T(E)$ – t -матрица системы относительно системы отсчета, определяемая как

$$T(E) = t \frac{1}{1 - G^0 t}. \quad (1.76)$$

1.2.6 Потенциал формы Muffin-tin

В формализме $\Phi\Gamma$ ККР можно легко решить одноэлектронное уравнение Кона-Шэма, используя потенциал формы Muffin-Tin (МТ) на каждом атомном узле. Плотность электронов принимается как форма МТ, совпадает с потенциалом изолированного иона внутри сфер с определенным радиусом вокруг иона и равен нулю в остальной области. Следовательно, на атомном участке сфера радиуса $R_{\text{МТ}}$, называемым радиусом МТ, потенциал может быть определен следующим образом

$$V_{\text{МТ}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_i V_i(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|), & |\mathbf{r} - \mathbf{R}_i| \leq R_{\text{МТ}} \\ 0, & |\mathbf{r} - \mathbf{R}_i| > R_{\text{МТ}} \end{cases}. \quad (1.77)$$

где r – расстояние от произвольного начала координат, R_i – атомные позиции, $|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|$ меньше или равно половине расстояния до ближайшего соседа, чтобы стать сферами, как вписано, и сумма покрывает атомную сборку. Скопление атомов, которые копируют потенциалы МТ, показано на рисунке 1.4.

Схематическая форма потенциалов МТ показана на рисунке 1.5(а), тогда как фактические кристаллические потенциалы показаны на рисунке 1.5(б), которые являются довольно плоскими и конечными (ненулевыми) в областях \mathbf{I} и

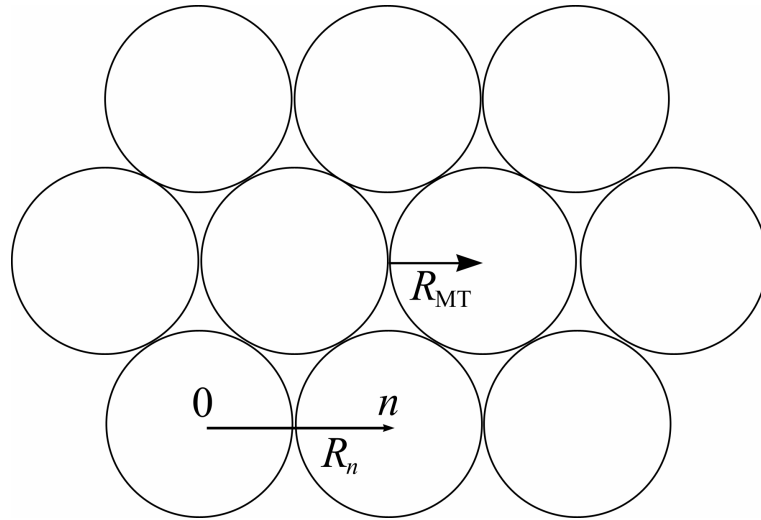


Рисунок 1.4 — Кластер потенциала формы Muffin-tin в кристалле, R_{MT} — радиус сферы МТ. R_n — вектор трансляции (периода) кристалла

очень глубокими или расходящимися в областях **C**. Потенциал кристалла в любой точке получается суммированием кулоновских членов по каждому заряду ионов и других электронов в кристалле. Средний кристаллический потенциал, действующий на каждый электрон: $U(r) = U_{\text{ион.}}(r) + U_{\text{эл.}}(r)$.

1.2.7 Приближение когерентного потенциала

Приближение когерентного (эффективного) потенциала (*Coherent potential approximation* — CPA), концепция теории среднего поля, является эффективным способом создания легированной системы в методе ККР. В приближении когерентного потенциала (КП) неупорядоченную (аперiodическую) систему рассматривают как периодический массив усредненного атома и определяют когерентную t -матрицу на каждом узле. Приближение КП в сочетании с ФГ дает элегантный подход к получению одноузельного рассеяния внедренного атома в эффективной среде. Используется усреднение по возможным конфигурациям легированных систем. Эффективная среда представляет собой массив атомов, атомные потенциалы которых определяются когерентной t -матрицей $\tilde{t}(E)$ потенциала формы МТ. Как только когерентная t -матрица получена, любые свойства основного состояния системы могут быть определены в одноузельном приближении (см. рисунок 1.6).

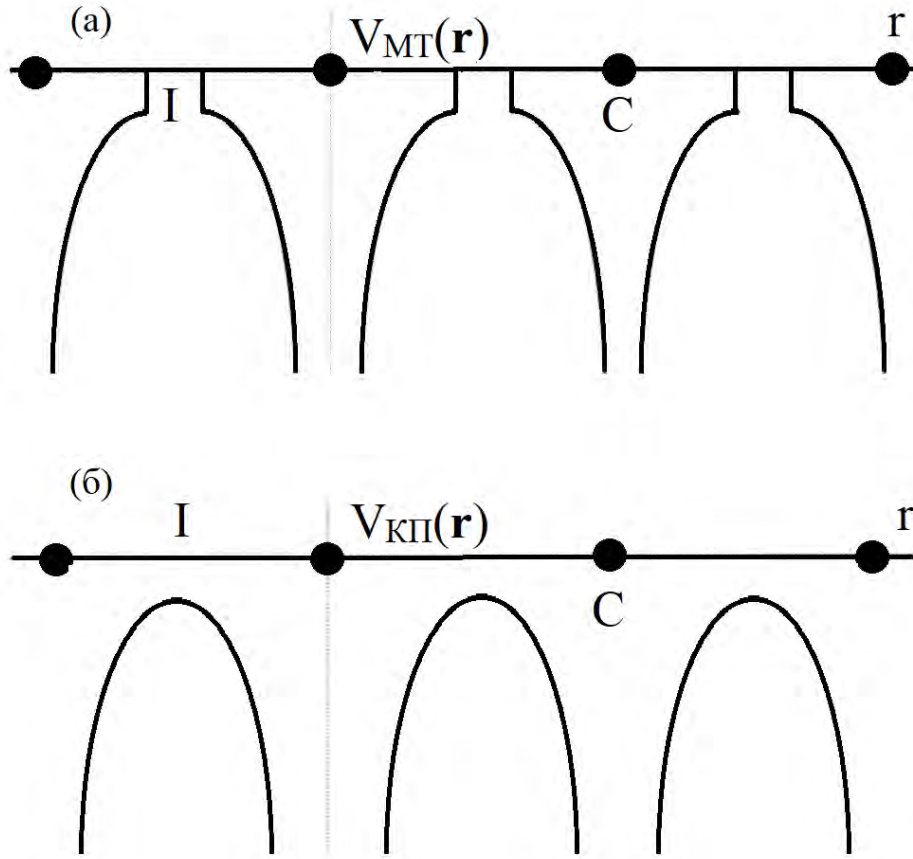


Рисунок 1.5 — (а) Потенциал формы Muffin-tin, нанесенный вдоль линии ионов, (б) фактический кристаллический потенциал

Для определения $\tilde{t}(E)$ рассмотрим случайный сплав с примесью атома сорта А или сорта В, внедренный в эффективную среду. ФГ для легированной системы имеет вид:

$$G_{LL'}^A \text{ (или В)} = \sum_{L''} \tilde{G}_{LL''}^{00} \left[1 - \left(t_A \text{ (или В)} - \tilde{t} \tilde{G}^{00} \right) \right]_{L''L'}^{-1}, \quad (1.78)$$

где $\tilde{G}_{LL''}^{00}$ — обратный (многократный) член рассеяния для кристалла-хозяина с примесными центрами $A = B = 0$

$$\tilde{G}_{LL''}^{00} = \int_{\tau} \frac{dk}{\tau} \sum_{L''} \tilde{G}_{LL'}(k) = \int_{\tau} \frac{dk}{\tau} \sum_{L''} \mathcal{G}_{LL''}(k) \left[1 - \tilde{t} \mathcal{G}(k) \right]_{L''L'}^{-1}. \quad (1.79)$$

ФГ эффективной среды (периодической), определяется с помощью средневзвешенной ФГ от примесных атомов, помещенных в начало основной среды (см. рисунок 1.7).

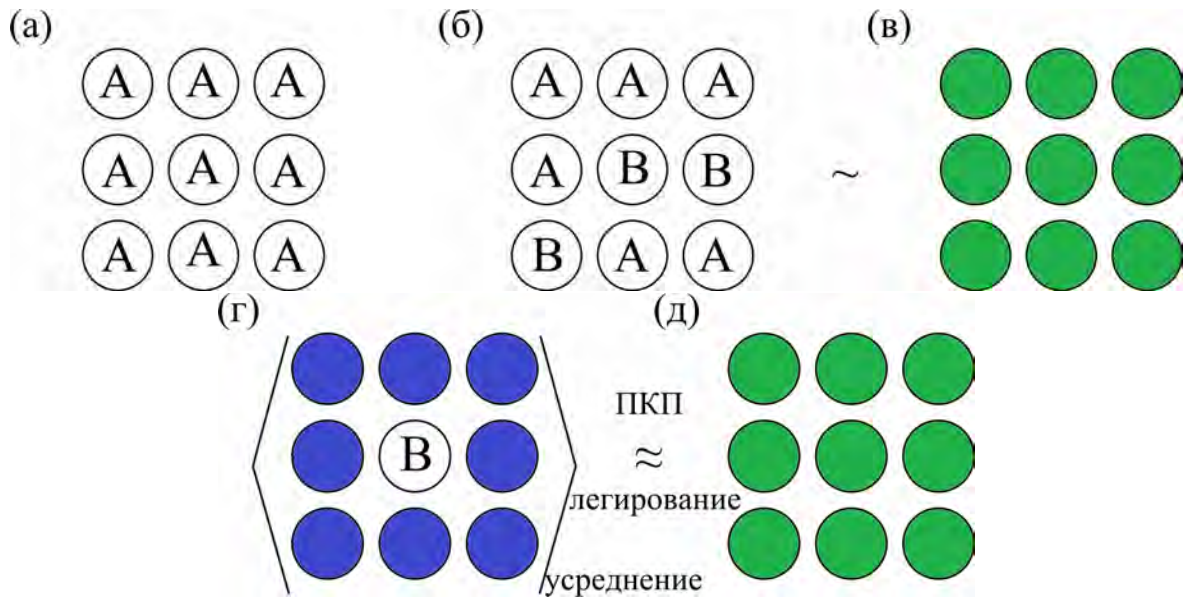


Рисунок 1.6 — (а) Периодический кристалл, составленный из атома сорта А, (б) некоторые атомы сорта А случайным образом замещены атомами сорта В. и (в) эффективное усреднение по узлам. Все атомы сорта А и сорта В рассматриваются как атом одного сорта, (г) примесное легирование, (д) конфигурационное усреднение в приближении когерентного потенциала

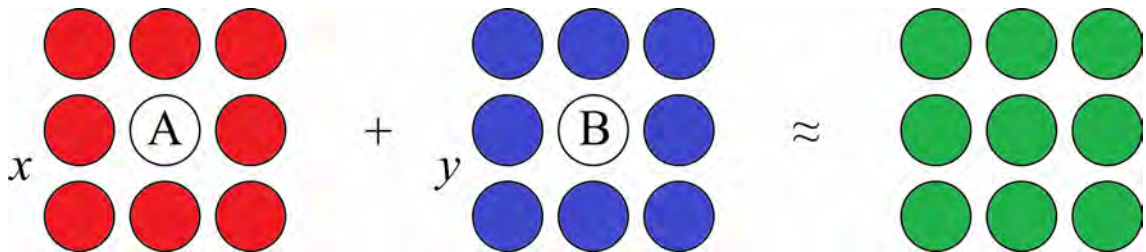


Рисунок 1.7 — Случайное перемешивание примесей на узлах основной среды

Кластер зеленых сфер (справа) представляет собой эффективную среду, а уравнение обозначает, что средневзвешенное значение по узлам А и В с концентрациями x и равно усреднению приближения КП, как показано на рисунке 1.7. Это приводит к сложному потенциалу приближения КП в представлении ФГ после итеративного решения когерентной t -матрицы. Условие самосогласования для t [143]:

$$x \left[t_A^{-1} - \tilde{t}^{-1} + \tilde{S}^{-1} \right] + y \left[t_B^{-1} - \tilde{t}^{-1} + \tilde{S}^{-1} \right]^{-1} = \tilde{S}, \quad (1.80)$$

где $t(\omega)$ – t -матрица каждого МТ-потенциала (ω – энергетический параметр), а S определяется как пропагатор в эффективной среде (матрица в представлении $L = (\ell, m)$):

$$\tilde{S} = \int_{\tau} \frac{dk}{\tau} [\tilde{t}^{-1} - G(k)]^{-1}. \quad (1.81)$$

В выражении τ – объем зоны Бриллюэна, а $G(k)$ – структурная ФГ k -пространства. Система уравнений в усеченных сериях состояний L (s , p и d) должна решаться итеративно. После получения когерентной (средней или эффективной) t -матрицы другие локальные и общие величины могут быть рассчитаны соответствующим образом.

1.3 Микроскопические модели

Ключевым аспектом магнитного моделирования является описание отдельных спинов. Спины могут быть квантово-механическими или классическими, изотропными или анизотропными, связаны с отдельными атомными узлами или образовывать континуум.

Моделирование атомных спинов – ключевой аспект магнетизма при конечных температурах. Простейшей моделью является модель Изинга, в которой каждый атом имеет два спиновых состояния $s_i = \pm 1$:

$$\mathcal{H} = - \sum_{i>j} J_{ij} s_i s_j - \mu_0 \mu_B \sum_i H_i s_i, \quad (1.82)$$

где J_{ij} – обменное взаимодействие между i -м и j -м спинами. Модель Изинга отражает некоторые существенные черты магнетизма, но игнорирует квантово-механические эффекты и сводится к нефизическому предсказанию бесконечной магнитной анизотропии. Изотропная модель – это модель Гейзенберга, которая существует как в форме классической, так и в квантово-механической реализации. Квантово-механическая модель Гейзенберга со спином $1/2$ определяется формулой

$$\mathcal{H} = -2 \sum_{i>j} J_{ij} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j - g \mu_0 \mu_B \sum_i \mathbf{H}_i \cdot \mathbf{s}_i, \quad (1.83)$$

где оператор спина тесно связан с матрицами Паули, $\mathbf{s} = 1/2\sigma$. Игнорируя вклад орбитального момента, $g = 2$. Проблема, поставленная (1.83), состоит в том, что операторы s_x , s_y и s_z не коммутируют. Квантово-механические модели Гейзенберга с произвольным спином S демонстрируют $2S+1$ состояний на атом. Частными случаями являются упомянутая выше модель Гейзенберга $S = 1/2$ с двумя состояниями (\uparrow и \downarrow) и классическая модель Гейзенберга, с континуумом состояний, $S = \infty$. Классическую модель Гейзенберга удобно определить как

$$\mathcal{H} = - \sum_{i>j} J_{ij} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j - g\mu_0\mu_B \sum_i \mathbf{H}_i \cdot \mathbf{s}_i, \quad (1.84)$$

где \mathbf{s}_i – нормализованные классические спиновые векторы, $|\mathbf{s}_i| = 1$. Это гарантирует, что энергии ФМ и АФМ связей равны $\pm J$.

Как в квантово-механической, так и в классической моделях J_{ij} может быть положительным (ферромагнетизм) или отрицательным (антиферромагнетизм). В сложных магнитных соединениях и неупорядоченных магнетиках \mathbf{H}_i и J_{ij} зависят от позиций, и один магнетик может содержать атомы с разными спинами \mathbf{s}_i и взаимодействиями J_{ij} . Это приводит к возникновению сложных спиновых структур, таких как ферримагнетизм, неколлинеарные структуры и спиновые стекла. Примером может служить обмен РККИ, который представляет собой обменные константы $J_{ij} = J(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$. Это уравнение также указывает на то, что обмен Гейзенберга не ограничивается ближайшими соседями, хотя взаимодействия имеют тенденцию быстро уменьшаться с расстоянием.

1.4 Приближение молекулярного поля

Приближение молекулярного поля (МП), также известное как модель самосогласованного поля или приближение среднего поля (*mean-field approximation*) является важным инструментом для аппроксимации взаимодействий многих тел [144].

ФМ упорядочение в большинстве магнетиков обусловлено дальним магнитным порядком, обычно создаваемым межатомным обменом. Для определения равновесных свойств, таких как средний спин $\langle s \rangle$, достаточно знать статистику

стическую сумму $Z = \sum_{\mu} \exp(-E_{\mu}/k_B T)$, где E_{μ} – энергия состояния, k_B – постоянная Больцмана. Однако большое количество магнитных степеней свободы делает эту задачу нетривиальной. Например, изинговские магнетики имеют 2^N различных состояний намагниченности, где N – число атомов. Идея модели МП состоит в замене обменного взаимодействия с отдельными соседями (J_{ij}) полем взаимодействия, так что статистическая сумма сводится к статистической сумме отдельного атома (см. рисунок 1.8). Поле известно как эффективное, молекулярное или среднее поле $H_{\text{эфф.}}$.

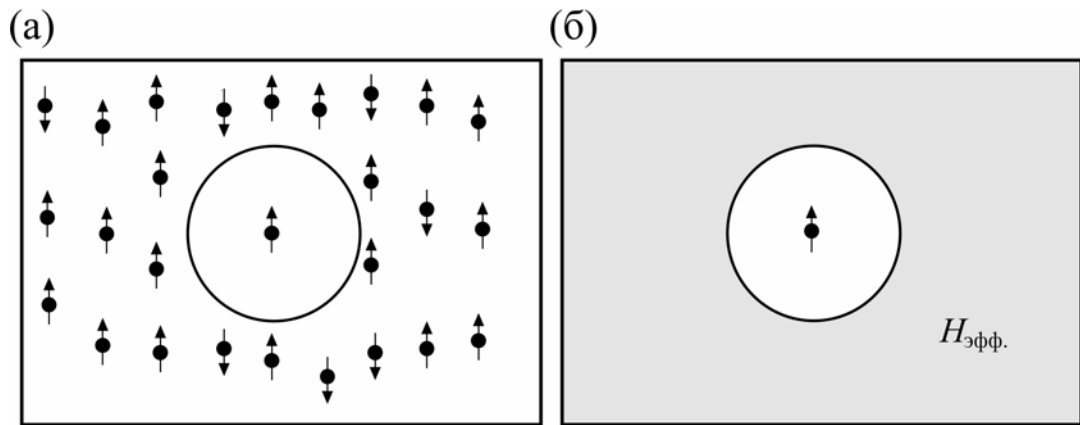


Рисунок 1.8 — Приближение молекулярного поля: (а) точное окружение и (б) соответствующее описание молекулярного поля. Эффективное поле $H_{\text{эфф.}}$ содержит внешнее поле и обменное поле. Эффективное поле пропорционально $J_{ij}\langle s \rangle$, где $\langle s \rangle$ – среднее значение спина, то есть намагниченности

Молекулярное поле пропорционально средней намагниченности, $H_{\text{эфф.}} = \lambda \langle s \rangle$, где λ – постоянная МП. Данная переменная была введена П.-Э. Вейсом (*P.-E. Weiss*) в 1907 г., который стремился объяснить ферромагнетизм, но не знал его физического происхождения. Экспериментальные значения λ очень высокие, обычно несколько сотен Тл. Это связано с тем, что молекулярное поле создается обменным взаимодействием, которое намного сильнее магнитостатических взаимодействий. Модель МП также может быть получена непосредственно из микроскопических гамильтонианов и в этом случае имеет характер приближения.

Линеаризация уравнения МП дает температуру Кюри $T_C \sim zJ$, где z – число взаимодействующих соседей, а J – межатомный обмен. Ниже T_C уравнения МП имеют два ФМ решения $\pm M_S(T)$. Модель МП легко обобщается на две или более подрешетки, где она дает сложные спиновые структуры, такие как ферримагнетики, антиферромагнетики и неколлинеарные магнетики.

В наиболее общем случае N подрешеток (или N неэквивалентных атомных узлов) требуется решение N связанных алгебраических уравнений. Приближение МП обеспечивает разумное описание намагниченности при конечной температуре для широкого диапазона моделей, включая модели Изинга и Гейзенберга. Теория МП не работает при очень низких температурах, когда возбуждения имеют характер спиновых волн, и вблизи T_C , где интерферируют критические флуктуации. В частности, модели МП имеют тенденцию переоценивать температуру Кюри. Этот отказ наиболее заметен в одномерных магнетиках, где $T_C = 0$, но теория МП предсказывает $T_C > 0$ [144].

1.5 Методика проведения первопринципных вычислений

Первый шаг вычислений – геометрическая оптимизация кристаллической структуры, которая заключается в определении равновесных параметров кристаллической решетки путем расчета полной энергии системы $E_{\text{полн.}}$ в зависимости от параметра решетки a . Подобные вычисления проводятся для всех возможных (магнитных или структурных) состояний, рассматриваемых для данной системы (рисунок 1.9(а)). Оценка равновесных параметров кристаллической решетки a_0 и равновесной энергии E_0 , а также объемного модуля упругости B для исследуемых сплавов, выполняется из зависимости полной энергии от объема ячейки $E_{\text{полн.}}(V)$, в соответствии с уравнением состояния Берча-Мурнагана (*Birch-Murnaghan equation of state*) [145]. На рисунке 1.9(б) построена зависимость $E_{\text{полн.}}(V)$, полученная в результате вычислений и в результате аппроксимации с использованием уравнения Берча-Мурнагана.

Для того чтобы исследовать возможность мартенситного превращения в исследуемых сплавах, проводятся расчеты полной энергии системы $E_{\text{полн.}}$ в зависимости от тетрагонального искажения c/a кубической структуры вдоль оси z . Для достижения этой цели, объем [сверх]решетки принимается $V_0 = a_0^3 \approx a^2 c$. Разность полной и равновесной энергий в зависимости от тетрагональных искажений c/a представлена на рисунке 1.10(а). В этом случае нулевое значение ΔE соответствует аустенитной фазе.

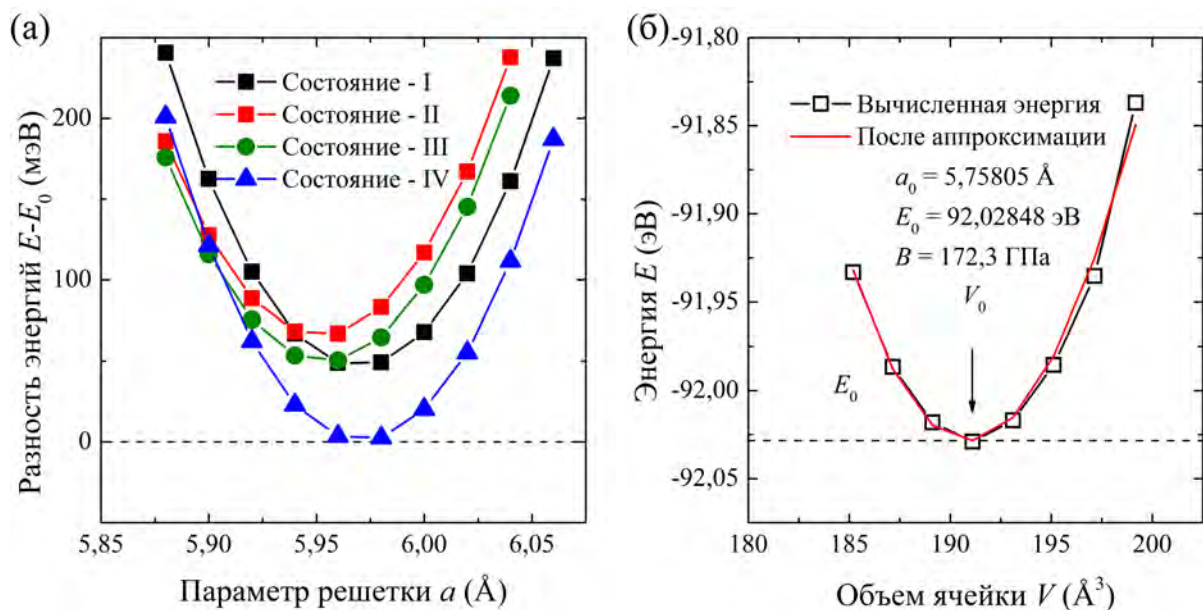


Рисунок 1.9 — (а) Разность полной энергии и равновесной энергии системы в зависимости от параметра кристаллической решетки a , вычисленная для различных состояний; (б) зависимость полной энергии системы от объема ячейки, вместе с результатом аппроксимации с использованием уравнения Берча-Мурнагана

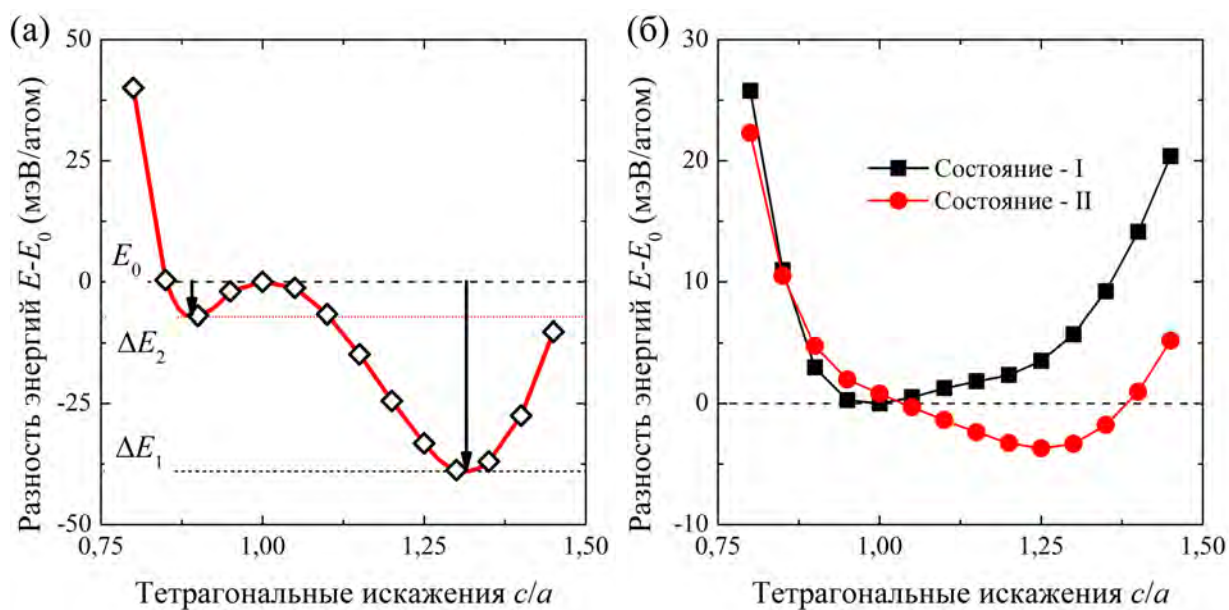


Рисунок 1.10 — Разность полной и равновесной энергии системы в зависимости от тетрагональных искажений (c/a), вычисленная (а) для одного состояния; (б) для различных состояний

Наличие минимума при $c/a \neq 1$ на кривых $E_{\text{полн.}}(c/a)$ говорит о существовании устойчивого мартенситного состояния в системе и возможном мартенситном переходе. Наличие на зависимости $E_{\text{полн.}}(c/a)$ минимума, с энергией большей чем энергия устойчивой мартенситной фазы (ΔE_2 на рисунке 1.10), говорит о существовании метастабильного мартенситного состояния.

В случае, если рассматриваются несколько состояний (магнитных), то для каждого состояния вычисляется зависимость $E_{\text{полн.}}(c/a)$ (см. рисунок 1.10(б)). Если зависимость $E_{\text{полн.}}(c/a)$ для одного из состояний имеет наименьшую энергию для всех значений тетрагональных деформаций c/a (в том числе и в случае мартенситной фазы), то мартенситный переход происходит без смены магнитного состояния. В случае же, если зависимость $E_{\text{полн.}}(c/a)$ для одного состояния имеет наименьшую энергию в аустенитном состоянии ($c/a = 1$), а в мартенситной фазе ($c/a \neq 1$) наименьшую энергию имеет другое состояние (см. рисунок 1.10(б)), то мартенситный переход происходит со сменой магнитного состояния – наблюдается магнитоструктурный ФП.

Зная разность энергий между аустенитной и мартенситной фазами, можно провести оценку температуры мартенситного перехода согласно следующему выражению:

$$\Delta E_{\text{полн.}} \approx k_B T_m, \quad (1.85)$$

где $\Delta E_{\text{полн.}}$ – разность полных энергий аустенитной и мартенситной фаз (ΔE_1 или ΔE_2 на рисунке 1.10), T_m – температура мартенситного перехода и k_B – постоянная Больцмана. Отметим, что предложенный способ оценки T_m является грубым, и для более точных расчетов необходимо выполнить расчеты свободной энергии [146], которые включают электронные, колебательные и магнитные возбуждения, дающие температуры превращения, близкие к экспериментальным. Однако расчеты свободной энергии – это долгие по времени счета операции.

Для проверки устойчивости рассматриваемых сплавов вычисляется энергия формирования, как разность между полной энергией и суммой энергиями чистых элементов следующим образом:

$$E_{\text{форм.}} = E_{\text{полн.}} - \sum_i x_i E_{\text{ат.}}(X_i). \quad (1.86)$$

Здесь $E_{\text{полн.}}$ – полная энергия сплава; x_i , $E_{\text{ат.}}(X_i)$ – концентрация и полная энергия i -го чистого элемента, соответственно. Отрицательное значение энергии формирования $E_{\text{форм.}}$ указывает на устойчивость фазы.

Дальнейшее исследование сплавов связано с первопринципными вычислениями параметров магнитного обменного взаимодействия Гейзенберга, с использованием равновесных параметров кристаллической решетки и степени тетрагональных искажений (полученных на предыдущем шаге). Данные расче-

ты выполняются для ячейки, состоящей из четырех атомов, с использованием приближения когерентного потенциала, в пакете SPRKKR. На рисунке 1.11(а) приведены параметры магнитного обменного взаимодействия в зависимости от расстояния между парами атомов i и j , вычисленных для кубической решетки. В качестве примера рассмотрен сплав Ni_2MnGa . На рисунке 1.11(б) показаны взаимодействия между ближайшими соседними атомами для кубической решетки $L2_1$ (первые точки на зависимости на рисунке 1.11(а)).

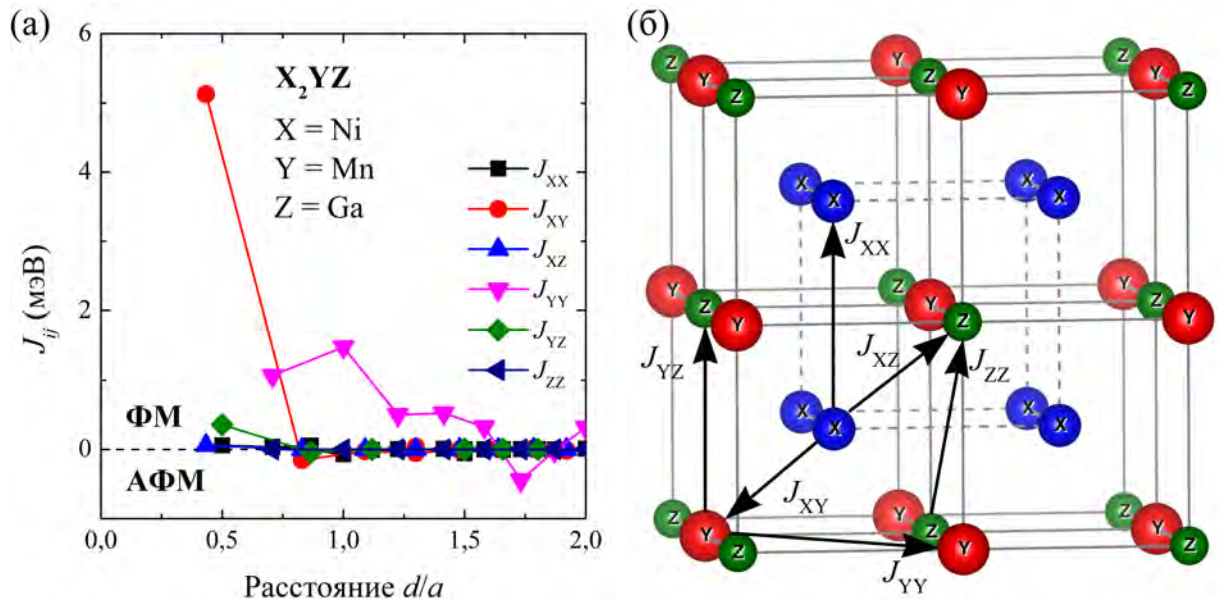


Рисунок 1.11 — (а) Параметры магнитного обменного взаимодействия как функция расстояния (d/a) между атомами i и j сплава Гейслера Ni_2MnGa , вычисленные для кубической решетки $L2_1$; (б) кубическая решетка $L2_1$ сплава Гейслера Ni_2MnGa , на которой схематически показаны взаимодействия между ближайшими соседними атомами

1.6 Методика определения температуры Кюри

Для того, чтобы расширить результаты *ab initio* вычислений при нулевой температуре до конечных температур можно вычислить температуру Кюри. Вычисления можно проводить как в рамках приближения МП, так и с помощью моделирования с помощью метода МК.

Рассмотрим способ оценки температуры Кюри в рамках приближения МП [70;147;148]. Для данных вычислений необходимы эффективные параметры магнитного обменного взаимодействия. Эффективный параметр магнитного об-

менного взаимодействия означает параметр магнитного обменного взаимодействия J_{ij} между парами атомов, просуммированный по всем координационным сферам:

$$\mathbf{J}^{\text{эфф.}} = \sum_{i,j} J_{ij}. \quad (1.87)$$

Определение температуры Кюри T_C в рамках приближения МП получается путем решения системы связанных уравнений (1.88).

$$\begin{cases} \frac{3}{2}k_B T S_A = n_A \mathbf{J}_{AA} S_A + n_A n_B \mathbf{J}_{AB} S_B + n_A n_C \mathbf{J}_{AC} S_C, \\ \frac{3}{2}k_B T S_B = n_B n_A \mathbf{J}_{BA} S_B + n_B \mathbf{J}_{BB} S_B + n_B n_C \mathbf{J}_{BC} S_C, \\ \frac{3}{2}k_B T S_C = n_C n_A \mathbf{J}_{CA} S_C + n_C n_B \mathbf{J}_{CB} S_C + n_C \mathbf{J}_{CC} S_C. \end{cases} \quad (1.88)$$

В системе уравнений (1.88) \mathbf{J}_{XY} обозначают эффективные параметры магнитного обменного взаимодействия между парами атомов i и j ; А, В и С обозначают подрешетки в сплаве; n_A , n_B , n_C – концентрации атомов на соответствующих подрешетках; S_A , S_B и S_C – средние компоненты спина. Система уравнений (1.88) имеет нетривиальное решение, если ее определитель равен нулю. В этом случае наибольшее собственное значение дает температуру Кюри [147; 148].

Для определения температуры Кюри с помощью моделирования МК температурной зависимости намагниченности была использована классическая трехмерная модель Гейзенберга при нулевом значении магнитного поля:

$$\mathcal{H} = - \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j. \quad (1.89)$$

Здесь, $\mathbf{S}_i = \{S_i^x, S_i^y, S_i^z\}$ – классическая спиновая переменная Гейзенберга $|\mathbf{S}_i| = 1$ и J_{ij} – параметры магнитного обменного взаимодействия (положительные в случае ФМ взаимодействий и отрицательные в случае АФМ взаимодействий, в зависимости от расстояния между атомами). В качестве входных параметров используются параметры магнитного обменного взаимодействия (J_{ij}) и парциальные магнитные моменты (μ_i).

МК моделирование проводится для модельной решетки с реальной элементарной ячейкой, состоящей из 3925 атомов (1098 атомов сорта Y , 1099 атомов сорта Z и 1728 атомов сорта X) с периодическими граничными условиями, с использованием алгоритма Метрополиса [149]. В данном алгоритме на

первом этапе генерируется сетка и случайным образом выбирается состояние с некоторой ориентацией спина. Далее вычисляется разность энергий между исходным состоянием и состоянием с новой ориентацией спина, сохраняется. Изменения независимых спиновых переменных $\mathbf{S}_i = \{S_i^x, S_i^y, S_i^z\}$ принимается или отклоняется в соответствии с вероятностью одноузельного перехода $W = \min \{1, \exp(-\Delta\mathcal{H}/k_B T)\}$. В единицу времени, используется один шаг МК, состоящий из N попыток изменить спиновые переменные. Новое направление спина может быть выбрано случайным образом. Спиновые компоненты выбираются следующим образом [149]. Два случайных числа r_1 и r_2 выбираются из интервала $[0, 1]$, чтобы получить вектор с двумя компонентами $\zeta_1 = 1 - 2r_1$ и $\zeta_2 = 1 - 2r_2$. Длина вектора определяется из выражения $\zeta^2 = \zeta_1^2 + \zeta_2^2$ и если $\zeta^2 < 1$, то компоненты нового спинового вектора вычисляются следующим образом:

$$\begin{aligned} S_i^x &= 2\zeta_1 \sqrt{1 - \zeta^2}, \\ S_i^y &= 2\zeta_2 \sqrt{1 - \zeta^2}, \\ S_i^z &= 1 - 2\zeta^2. \end{aligned} \quad (1.90)$$

Магнитный параметр порядка определяется следующим образом:

$$m^\alpha = \frac{1}{N^\alpha} \sum_i \sqrt{(S_i^{\alpha,x})^2 + (S_i^{\alpha,y})^2 + (S_i^{\alpha,z})^2}, \quad (1.91)$$

где α обозначает атомы Y и X, N^α – полное число атомов α ; i изменяется по всем соответствующим позициям решетки атомов α .

Полная намагниченность стехиометрического сплава X_2YZ может быть записана в следующем виде:

$$M = 2\mu_X m^X + \mu_Y m^Y. \quad (1.92)$$

Для того, чтобы оценить температуру Кюри, строится зависимость $m(T) = M^{1/\beta}(T)$, которая приблизительно линейной уменьшается с ростом температуры. Температура Кюри может быть оценена на пересечении m с осью температуры T . Здесь M – полная намагниченность и β – критический индекс. Следует обратить внимание, что в случае трехмерной модели Гейзенберга индекс $\beta \approx 0,3646$.

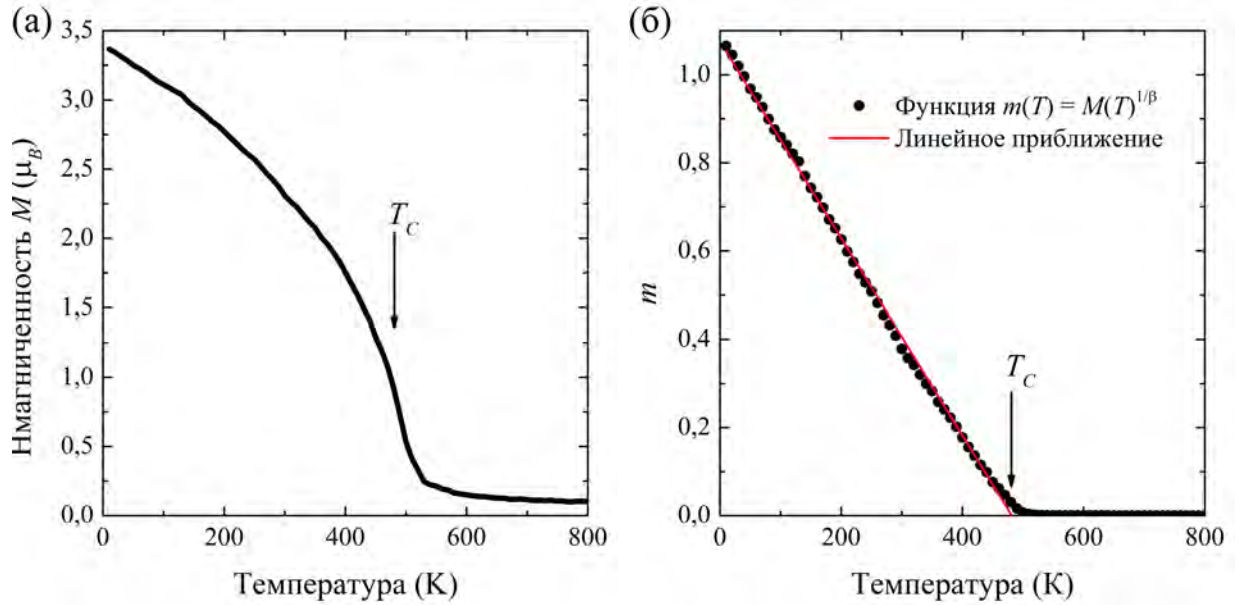


Рисунок 1.12 — (а) Температурная зависимость намагниченности сплава Co_2CrAl ; (б) определение температуры Кюри из линейного приближения функции $m(T) = M^{1/\beta}(T)$

Для определения температуры Кюри, с помощью моделирования МК температурных зависимостей намагниченности также был использован гамильтониан Поттса q -состояний, с различными q состояниями для магнитных атомов. Хорошо известно, что модель Поттса в отличие от модели Гейзенберга позволяет описывать как ФП 1-го рода, так и ФП 2-го рода, наблюдаемые в сплавах Гейслера. Полученные с помощью модели Поттса результаты хорошо согласуются с результатами, полученными с помощью модели Гейзенберга. Более подробную информацию об этом можно получить в работе [150]. Поскольку цель связана с оценкой температуры Кюри аустенита в работе примем во внимание лишь магнитную часть гамильтониана, которая включает параметры обменного взаимодействия полученные из вычислений *ab initio*. Информацию о полном выражении гамильтониана, содержащем магнитное, упругое и магнитоупругое слагаемые можно найти в работе [151]. Магнитная часть гамильтониана в нулевом магнитном поле может быть записана в следующем виде:

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j} J_{ij} \delta_{S_i, S_j}, \quad (1.93)$$

где J_{ij} параметры магнитного обменного взаимодействия между магнитными атомами в узлах i и j , полученные из первопринципных вычислений. S_i магнитная степень свободы в i узле, которая может принимать целые значения q в зависимости от полного спинового момента S атома. Символ Кронекера δ_{S_i, S_j}

ограничивает спин-спиновое взаимодействие с взаимодействием между теми же состояниями S_i . Моделирование проводится с использованием с классического алгоритма Метрополиса [151].

Магнитный параметр порядка определяется следующим образом:

$$m = \frac{1}{N} \sum_i \left(\frac{q_i N_{\max}^i - N_i}{q_i - 1} \right). \quad (1.94)$$

В выражении (1.94) N – общее количество атомов X, Y и Z; q_i – состояния Поттса для атомов X, Y или Z; N_{\max}^i – максимальное количество тех или иных атомов, находящихся в одинаковых спиновых состояниях; N_i – количество атомов X, Y или Z в модельной решетке.

Полная намагниченность стехиометрического сплава X_2YZ может быть записана в следующем виде:

$$M = 2\mu_X m^X + \mu_Y m^Y. \quad (1.95)$$

1.7 Сплавы Гейслера. Кристаллическая структура

В работе рассматриваются сплавы Гейслера с двумя кристаллическими структурами: с прямой кристаллической структурой и с обратной кристаллической структурой. Данные структуры представлены на рисунке 1.13.

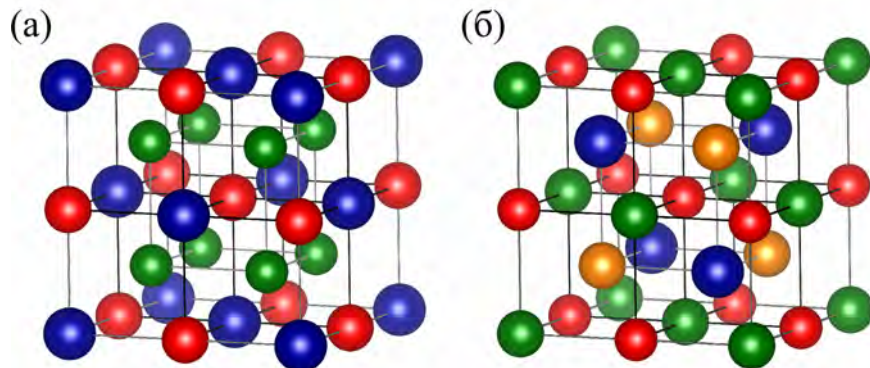


Рисунок 1.13 — Схематическое изображение кристаллических структур сплавов Гейслера:

(а) с прямой кристаллической решеткой, (б) с обратной кристаллической решеткой. На рисунке зеленым (желтым) цветом обозначены атомы X (X'), красным цветом обозначены атомы Y, синим цветом обозначены атомы Z

Прямая кристаллическая структура $L2_1$ (рисунок 1.13(а)) (пространственная группа симметрии $Fm\bar{3}m$ №225, прототип Cu_2MnAl) представляет собой 4 взаимопроникающие гранецентрированные кубические решетки. Обратную структуру сплавов Гейслера (пространственная группа симметрии $F\bar{4}3m$ №216, прототип Hg_2TiCu) можно получить из $L2_1$ путем перестановки атома Z и одного атома X (на позиции $\left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right)$), как показано на рисунке 1.13(б).

Таблица 1 — Позиции атомов X , Y и Z в сплавах Гейслера

Тип сплава	Прототип	$(0, 0, 0)$	$\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$	$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$	$\left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right)$
Полный сплав	Cu_2MnAl	Z	X	Y	X
Обратный сплав	Hg_2TiCu	X	X'	Y	Z

1.8 Выводы к главе 1

Приведённый выше обзор подходов к исследованию свойств магнитоупорядоченных веществ показывает, что в работе использованы известные и апробированные подходы. Используемые в работе первопринципные вычислительные пакеты VASP и SPRKKR являются хорошо известными и зарекомендовавшими себя, в качестве программного обеспечения для проведения расчетов электронной структуры в физике и химии твердого тела. При моделировании методом Монте-Карло использованы хорошо апробированные микроскопические модели (модель Гейзенберга, Поттса и Блюме-Эмери-Гриффитса) с микроскопическими параметрами (интегралы обменного взаимодействия, магнитные моменты), полученными из *ab initio* вычислений. Феноменологическая теория фазовых переходов Ландау хороша тем, что при помощи нее можно получить самые общие результаты, то есть все те состояния, которые могут существовать в рассматриваемых сплавах. Это невозможно сделать с помощью первопринципных и других модельных расчетов.

Глава 2. Исследование фазовых переходов в сплавах Ni-Mn-Z (Z = Ga, In) в рамках феноменологического подхода

Исследование фазовых превращений в сплавах Гейслера с помощью феноменологической теории фазовых переходов Ландау занимает особое место в ряду теоретических исследований. Теория Ландау хороша тем, что при помощи нее можно получить самые общие результаты. То есть все те состояния, которые могут существовать в рассматриваемых сплавах, могут быть описаны с помощью теории Ландау. Этого нельзя получить с помощью первопринципных и других модельных расчетов. Для описания структурных, магнитных и магнитоструктурных свойств кристаллов неплохо подходят статистические методы, представленные различными моделями (Гейзенберга, Блюме-Эмери-Гриффитса, Поттса и т.д.). Тем не менее построение реалистичной модели с применением статистических методов является очень сложной задачей. Так, для того, чтобы смоделировать упругие свойства, требуется знание межатомных потенциалов. Кроме того, нужно иметь представление о характере магнитного взаимодействия и знать значения параметров магнитного обменного взаимодействия. Полученная в результате модель решается, как правило, лишь численно и требует больших времен счета. Первопринципные расчеты ограничены вычислительными мощностями и размером систем. В этом отношении теория Ландау является наиболее простым и эффективным инструментом для описания возможных структурных и магнитных фазовых переходов. Для этого необходимо записать термодинамический потенциал, который будет отвечать рассматриваемой системе. Процедура минимизации данного потенциала, как функции многих переменных с использованием аналитических и численных методов, позволяет получить структурные и магнитные состояния, реализующиеся в рассматриваемой системе.

Объектами исследования данной главы являются трехкомпонентные магнитоупорядоченные сплавы Ni-Mn-Ga и Ni-Mn-In.

В данной главе представлены результаты исследований фазовых превращений в сплавах Ni-Mn-Ga различного стехиометрического состава, а также в сплаве $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,4}\text{In}_{0,6}$ с помощью феноменологической теории структурных и магнитных фазовых переходов Ландау. Построены фазовые диаграммы с уче-

том влияния различных факторов, таких как модуляция кристаллической решетки, магнитное поле, зонный эффект Яна-Теллера. Проводится сравнение полученных результатов с имеющимися экспериментальными данными, а также данными микроскопических моделей.

2.1 Постановка задачи

Как было отмечено во введении, сплавы Гейслера Ni-Mn-Ga интересны для практического применения благодаря многочисленным уникальным эффектам, таким как ЭПФ в ФМ состоянии, гигантский МКЭ, магнитострикция и т.д. Эти эффекты можно ассоциировать со связанным магнитоструктурным ФП из высокотемпературной (аустенитной) фазы в низкотемпературную (мартенситную) фазу при охлаждении [21; 23; 45]. Этот переход наблюдается для сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ с избытком Ni: $0,18 \leq x \leq 0,27$ [21; 23; 43–45]. Очевидно, что из-за природы ФП 1-го рода, связанный магнитоструктурный переход сопровождается температурным гистерезисом. Кроме того, ширина гистерезиса зависит от внутренних вкладов (связанных с электронной структурой, магнетизмом, химическим порядком и т.д.) и внешнего влияния (связанных с микроструктурой). Источники теплового гистерезиса в материалах с ФП 1-го рода были подробно обсуждены О. Гутфляйшем (*O. Gutfleisch*) с соавторами в работе [152]. Поэтому указанная проблема уменьшения ширины гистерезиса в многофункциональных материалах привлекает большое внимание и интерес благодаря перспективным технологическим применениям.

Сплавы Ni-Mn- Z ($Z = \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$) занимают особое положение среди сплавов Гейслера, поскольку в данных сплавах наблюдается как ФМ, так и АФМ состояние. АФМ взаимодействие в сплавах Гейслера Ni-Mn- Z ($Z = \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$) определяется тем, что атомы Mn на позициях атомов элементов $Z = \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$ взаимодействуют антиферромагнитно с атомами Mn на своих позициях [79]. В результате этого в некоторых сплавах Гейслера серии Ni-Mn- Z ($Z = \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$) можно наблюдать более сложную последовательность магнитных и структурных ФП: из ПМ кубической фазы в ФМ аустенитную фазу; ФМ аустенитная фаза далее переходит в ПМ мартенситную фазу, которая в свою очередь пере-

ходит в ФМ мартенситную фазу [18; 76]. Данная последовательность ФП была ранее описана в рамках феноменологической теории Ландау в работах [99–102]. В этих публикациях была разработана двухподрешеточная модель с равными (по абсолютной величине) намагниченностями для описания свойств ферро- и АФМ конфигураций. Л. Беннет (*L. Bennett*) с соавторами в работе [153] предложил иное описание поведения намагниченности в сплаве $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,4}\text{In}_{0,6}$, а именно, из ПМ кубической фазы сплав переходит в ФМ тетрагональную фазу, и после этого происходит переход в ФМ тетрагональную фазу. Причем оба перехода являются ФП 1-го рода. Подтверждением возможности такой последовательности ФП могут служить экспериментальные доказательства, полученные в работах [38; 154]. Прямые измерения намагниченности и дифференциальной сканирующей калориметрии, выполненные И. Дубенко (*I. Dubenko*) с соавторами в работе [38] для близкого по составу сплава $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,392}\text{In}_{0,568}\text{V}_{0,04}$ показали, что в данном сплаве имеет место магнитоструктурный ФП 1-го рода из ФМ мартенситной фазы в ПМ аустенитную фазу. Измерения адиабатического изменения температуры и скрытой теплоты в сплаве Ni_2MnIn , выполненные в работе [154], показали, что переход из ФМ в ФМ состояние также является ФП 1-го рода.

Расчеты *ab initio* и экспериментальные исследования электронных структур и спектров сплавов Ni-Mn-Ga выявили наличие пика ПЭС вблизи уровня Ферми в спектре *d*-электронов. Это важный фактор структурного перехода, который подтверждает существование зонного эффекта Яна-Теллера (*band Jahn-Teller effect*) в этих сплавах [155; 156]. Эффект Яна-Теллера для изотропного ферромагнетика с двойной вырожденной зоной с использованием модели Хаббарда был изучен в работе [156], в которой была построена фазовая диаграмма. Однако эту модель трудно использовать для описания ФП в сплавах Ni-Mn-Ga, поскольку она не объясняет сосуществование магнитных и деформированных структурных фаз. Простая модель эффекта Яна-Теллера в проводящем ферромагнетике с двумя вырожденными подзонами рассмотрена в работе [157]. В этой модели учтен ангармонический член третьего порядка для упругой подсистемы.

В данной главе с помощью феноменологической теории ФП Ландау исследуются вопросы манипулирования шириной температурного гистерезиса магнитоструктурного фазового перехода, а также вопрос влияния учета эффекта Яна-Теллера на фазовую диаграмму в сплавах Гейслера Ni-Mn-Ga. Кроме то-

го, исследуются возможные фазовые состояния в сплаве $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,4}\text{In}_{0,6}$. В первой части главы приводятся результаты исследования фазовых диаграмм с учетом модуляции кристаллической решетки, а также магнитного поля. Во второй части главы приведены результаты термодинамического анализа возможных равновесных состояний в сплаве $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,4}\text{In}_{0,6}$. Наконец, в третьей части приведены результаты исследования влияния зонного эффекта Яна-Теллера на фазовую диаграмму, с помощью макроскопической свободной энергии, полученной из микроскопического гамильтониана на основе модели Хаббарда для ферромагнетика с учетом эффекта Яна-Теллера.

2.2 Свободная энергия кубического ферромагнетика

Наблюдаемая экспериментально последовательность фазовых превращений в сплавах Ni-Mn-Ga может быть описана при помощи теории Ландау для связанных структурных и магнитных фазовых переходов. Особенности кристаллической и магнитной структуры ФМ сплавов Гейслера Ni-Mn-Ga требуют введения трех взаимодействующих параметров порядка, описывающих изменение структуры кристаллической решетки, ее модуляцию и намагниченность. В этой системе параметров при низких температурах могут осуществляться как ФМ кубическое, так и ФМ тетрагональное состояния (модулированные или немодулированные) [21].

Полное выражение для свободной энергии кубического ферромагнетика, которое описывает три типа фазовых переходов: точку Кюри, переход в модулированное состояние и переход в тетрагональную фазу может быть записано

в следующем виде [21; 23; 96] :

$$\begin{aligned}
F = & -Ee_1 + \frac{1}{2}E_0e_1^2 + \frac{1}{2}a_1(e_2^2 + e_3^2) + c_{44}(e_4^2 + e_5^2 + e_6^2) + \\
& + E_1e_1(e_2^2 + e_3^2) + \frac{1}{3}be_3(e_3^2 - 3e_2^2) + \frac{1}{4}c_1(e_2^2 + e_3^2)^2 + \\
& + \frac{1}{2}A_1|\psi|^2 + \frac{1}{4}B|\psi|^4 + \frac{1}{6}C'|\psi|^6 + \\
& + \left[\frac{1}{\sqrt{2}}D_1e_1 + \frac{2}{\sqrt{6}}D_2e_3 + D_3e_4 \right] |\psi|^2 + \frac{1}{2}\alpha_1\mathbf{m}^2 + \frac{1}{4}\delta_1\mathbf{m}^4 + \\
& + K_1(m_x^2m_y^2 + m_y^2m_z^2 + m_x^2m_z^2) + B_0e_1\mathbf{m}^2 + \\
& + \tilde{B}_1 \left[\frac{1}{2}e_2(m_x^2 - m_y^2) + \frac{1}{\sqrt{6}}e_3(3m_z^2 - \mathbf{m}^2) \right] + \\
& + B_2(e_4m_xm_y + e_5m_y m_z + e_6m_xm_z) - \mathbf{H}M_0\mathbf{m} + \\
& + \left[\frac{1}{3}N_1\mathbf{m}^2 + N_2 \left(m_z^2 - \frac{1}{3}\mathbf{m}^2 \right) + N_3m_xm_y \right] |\psi|^2.
\end{aligned} \tag{2.1}$$

Здесь e_i – линейные комбинации компонент тензора деформации [94], $e_1 = (e_{xx} + e_{yy} + e_{zz})/\sqrt{3}$, $e_2 = (e_{xx} - e_{yy})/\sqrt{2}$, $e_3 = (2e_{zz} - e_{yy} - e_{xx})/\sqrt{6}$, $e_4 = e_{xy}$, $e_5 = e_{yz}$, $e_6 = e_{zx}$. $\psi = |\psi| \exp(i\varphi)$ – параметр порядка, который описывает модуляцию кристаллической решетки, которая связана с вектором смещения \mathbf{u} вдоль оси $[\bar{1}10]$, $\mathbf{u}(\mathbf{r}) = |\psi| \mathbf{p} \sin(\mathbf{k}\mathbf{r} + \varphi)$, где $\mathbf{k} = 1/3(110)$ и \mathbf{p} – вектор поляризации; $\mathbf{m} = \mathbf{M}/M_0$ – безразмерный вектор намагниченности (M_0 – намагниченность насыщения), E – коэффициент, пропорциональный коэффициенту теплового расширения, $E_0 = (c_{11} + 2c_{12})/\sqrt{3}$ – модуль всестороннего сжатия, a_1, b_1, E_1, c_1 – линейные комбинации модулей упругости 2-го, 3-го и 4-го порядка, соответственно [94], $a_1 = c_{11} - c_{12}$, $b_1 = (c_{111} - c_{112} + 2c_{123})/6\sqrt{6}$, $E_1 = (c_{111} - c_{123})/2\sqrt{3}$, $c_1 = (c_{1111} + 6c_{1112} - 3c_{1122} - 8c_{1123})/48$, A_1, B, C' – коэффициенты разложения функционала по модуляционному параметру порядка ψ , D_i – коэффициенты взаимодействия деформационного и модуляционного параметров порядка, α_1 и δ_1 – обменные константы, K_1 – первая константа кубической анизотропии, B_0 – объемная магнитоупругая постоянная, $B_{1,2}$ анизотропные магнитоупругие постоянные, N_i – постоянные взаимодействия магнитного и модуляционного параметров порядка. Параметры a_1, A_1 и α_1 линейно зависят от температуры следующим образом: $a_1 = a_0(T - T_m)$, $A_1 = A_0(T - T_\psi)$, $\alpha_1 = \alpha_0(T - T_C)$ [23].

Полное выражение для плотности свободной энергии системы (2.1) содержит переменные, не ответственные за фазовые переходы, т.е. являющиеся косвенными параметрами порядка: e_1 , e_4 , e_5 , e_6 . Проминимизируем плотность свободной энергии по e_1 , e_4 , e_5 и e_6 и получим следующие выражения:

$$\begin{aligned} e_1 &= \left(E - E_1 (e_2^2 + e_3^2) - D_1 |\psi|^2 / \sqrt{2} - B_0 \mathbf{m}^2 \right) / E_0; \\ e_4 &= - \left(D_3 |\psi|^2 + B_2 m_x m_y \right) / 2c_{44}; \\ e_5 &= -B_2 m_y m_x / 2c_{44}; \quad e_6 = -B_2 m_z m_x / 2c_{44}. \end{aligned} \quad (2.2)$$

После подстановки выражений (2.2) в (2.1) запишем окончательное выражение для свободной энергии, которое описывает структурные и магнитные фазовые превращения, наблюдаемые экспериментально в сплаве Гейслера Ni-Mn-Ga, в следующем виде:

$$\begin{aligned} F &= F_0 + \frac{1}{2}a (e_2^2 + e_3^2) + \frac{1}{3}be_3 (e_3^2 - 3e_2^2) + \\ &+ \frac{1}{4}c (e_2^2 + e_3^2)^2 + \frac{1}{2}A |\psi|^2 + \frac{1}{4}B' |\psi|^4 + \frac{1}{6}C' |\psi|^6 + \\ &+ \frac{2}{\sqrt{6}}D_2 e_3 |\psi|^2 + \frac{1}{2}\alpha \mathbf{m}^2 + \frac{1}{4}\delta \mathbf{m}^4 - \mathbf{H}M_0 \mathbf{m} + \\ &+ K (m_x^2 m_y^2 + m_y^2 m_z^2 + m_x^2 m_z^2) + \tilde{B}_0 \mathbf{m}^2 (e_2^2 + e_3^2) + \\ &+ \tilde{B}_1 \left[\frac{1}{2}e_2 (m_x^2 - m_y^2) + \frac{1}{\sqrt{6}}e_3 (3m_z^2 - \mathbf{m}^2) \right] + \\ &+ \left[N'_1 \mathbf{m}^2 + N_2 \left(m_z^2 - \frac{1}{3}\mathbf{m}^2 \right) + N'_3 m_x m_y \right] |\psi|^2, \end{aligned} \quad (2.3)$$

где

$$\begin{aligned} F_0 &= -\frac{1}{2} \frac{E^2}{E_0}; \quad a = a_1 + 2 \frac{EE_1}{E_0}; \quad c = c_1 - 2 \frac{E_1^2}{E_0}; \\ A &= A_1 + \sqrt{2} \frac{D_1 E}{E_0}; \quad B' = B + \frac{D_1^2}{E_0} - \frac{D_3^2}{c_{44}}; \\ \alpha &= \alpha_1 + 3 \frac{EB_0}{E_0}; \quad \delta = \delta_1 - \frac{1}{2} \frac{B_0^2}{E_0}; \quad K = K_1 - \frac{B_2^2}{4c_{44}}; \\ N'_1 &= \frac{1}{3}N_1 - \sqrt{2} \frac{3}{2} \frac{D_1 B_0}{E_0}; \quad N'_3 = N_3 + \frac{D_3 B_2}{c_{44}}; \quad \tilde{B}_0 = -3 \frac{E_1 B_0}{E_0}. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Для нахождения всех равновесных состояний кубического ферромагнетика необходимо проминимизировать выражение (2.3) по всем параметрам порядка, ответственным за фазовые переходы: e_2 , e_3 , $|\psi|$, m_x , m_y , m_z . Анализ

получившейся системы нелинейных алгебраических уравнений показывает, что точное аналитическое решение получить невозможно.

Рассмотрим случай, когда магнитное поле параллельно оси z : $\mathbf{H} \parallel z$. В этом случае, намагниченность будет параллельна оси z , т.е. $m_x = m_y = 0$, $m_z = m$. Минимизация функционала Ландау кубического ферромагнетика по e_2 приводит к уравнению для определения этой деформации. Одним из решений этого уравнения является $e_2 = 0$. Функционал Ландау для сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1+x}\text{Ga}$ с избытком Ni можно записать после упрощения в следующем виде:

$$\begin{aligned} F = & \frac{1}{2}ae_3^2 + \frac{1}{3}be_3^3 + \frac{1}{4}ce_3^4 + \frac{1}{2}A|\psi|^2 + \frac{1}{4}B|\psi|^4 + \\ & + \frac{1}{6}C|\psi|^6 + De_3|\psi|^2 + \frac{1}{2}\alpha m^2 + \frac{1}{4}\delta m^4 + \\ & + Nm^2|\psi|^2 + \frac{1}{2}B_0e_3^2m^2 + \frac{1}{2}B_1e_3m^2 - M_0Hm. \end{aligned} \quad (2.5)$$

2.3 Влияние модуляции кристаллической решетки на гистерезис в сплавах Ni-Mn-Ga

На первом этапе рассматривается случай нулевого магнитного поля ($H = 0$). Для удобства были использовано следующее переопределение параметров функционала (2.5):

$$\begin{aligned} \bar{e}_3 = \frac{c}{|b|}e_3; \quad \bar{\psi} = \sqrt{\frac{C}{|B|}}\psi; \quad \bar{a} = \frac{c}{b^2}a; \quad \bar{A} = \frac{C}{B^2}A; \\ \bar{D} = \frac{b|B|}{cC}D; \quad \bar{B}_0 = \frac{b^2}{2c^2}B_0; \quad \bar{B}_1 = \frac{|b|}{2c}B_1; \quad \bar{N} = \frac{|B|}{C}N. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Обозначим $F_e = b^4/c^3$ и $F_\psi = |B|^3/C^2$, после чего новое выражение для функционала можно получить в следующем виде:

$$\begin{aligned} F = F_e \left(\frac{1}{2}a\bar{e}_3^2 + \frac{1}{3}\text{sign}b\bar{e}_3^3 + \frac{1}{4}\bar{e}_3^4 \right) + \\ + F_\psi \left(\frac{1}{2}A|\bar{\psi}|^2 + \frac{1}{4}\text{sign}B|\bar{\psi}|^4 + \frac{1}{6}|\bar{\psi}|^6 \right) + \\ + D\bar{e}_3|\bar{\psi}|^2 + \frac{1}{2}\alpha m^2 + \frac{1}{4}\delta m^4 + B_0\bar{e}_3^2m^2 + B_1\bar{e}_3m^2 + Nm^2|\bar{\psi}|^2. \end{aligned} \quad (2.7)$$

Проведенное преобразование позволило исключить из выражения для энергии (2.7) постоянные c , b , C и B . Заметим, что эти постоянные продолжают косвенно входить в энергию через величины F_e и F_ψ , которые имеют размерность энергии. Функции $\text{sign}b$ и $\text{sign}B$ необходимы для учета знаков параметров b и B . Чтобы найти все возможные равновесные состояния, необходимо минимизировать выражение (2.7) по всем параметрам порядка e_3 , $|\bar{\psi}|$ и m .

Предыдущий анализ фазовых диаграмм сплавов Ni-Mn-Ga, проведенный в работах [47;97;98] показал, что тип ФП из ФМ кубической в ФМ модулированную тетрагональную фазу определяет знак параметра B . В случае $B < 0$ этот ФП является ФП 1-го рода и наоборот при $B > 0$ ФП между ФМ кубической и ФМ модулированной тетрагональной фазами является ФП 2-го рода [97]. Кроме того, было показано, что знак параметра b определяет только знак деформации e_3 и не меняет тип фазовой диаграммы. При $b > 0$ деформации отрицательны в немодулированных тетрагональных фазах. При $b < 0$ знак деформаций обратный, но качественная картина фазовых диаграмм не меняется [97].

В расчетах предположим, что оба параметра B и b положительны. В общем случае, аналитическая минимизация функционала (2.7) приводит к пяти возможным равновесным состояниям.

(I) ПМ кубическая фаза (**PM-C**)

$$m = 0, \bar{e}_3 = 0, |\bar{\psi}| = 0. \quad (2.8)$$

Условия устойчивости: $a \geq 0$, $A \geq 0$ и $\alpha \geq 0$.

(II) ПМ тетрагональная фаза (**PM-T**)

$$m = 0, \bar{e}_3 = \frac{-\text{sign}b \pm \sqrt{1 - 4a}}{2}, |\bar{\psi}| = 0. \quad (2.9)$$

Условия устойчивости:

$$a + 2\text{sign}b\bar{e}_3 + 3\bar{e}_3^2 \geq 0, F_\psi A + 2D\bar{e}_3 \geq 0, 2B_0\bar{e}_3^2 + 2B_1\bar{e}_3 + \alpha \geq 0.$$

(III) ПМ тетрагональная модулированная фаза (**PM-TM**)

$$\begin{aligned}
& m = 0, F_e (a\bar{e}_3 + \text{sign}be_3^2 + e_3^3) + \\
& + D \left(\frac{-\text{sign}B \pm \sqrt{1 - 4(2D\bar{e}_3/F_\psi + A)}}{2} \right) = 0, \\
& |\bar{\psi}| = \sqrt{\frac{-\text{sign}B \pm \sqrt{1 - 4(2D\bar{e}_3/F_\psi + A)}}{2}}.
\end{aligned} \tag{2.10}$$

Условия устойчивости:

$$\begin{aligned}
& 2B_0\bar{e}_3^2 + 2B_1\bar{e}_3 + \alpha + 2N|\bar{\psi}|^2 \geq 0, \\
& F_\psi \left(A + 3\text{sign}B|\bar{\psi}|^2 + 5|\bar{\psi}|^4 \right) + 2D\bar{e}_3 \geq 0, \\
& \left[F_\psi \left(A + 3\text{sign}B|\bar{\psi}|^2 + 5|\bar{\psi}|^4 \right) + 2D\bar{e}_3 \right] \times \\
& \times F_e (a + 2\text{sign}b\bar{e}_3 + 3\bar{e}_3^2) - 4D^2|\bar{\psi}|^2 \geq 0.
\end{aligned}$$

(IV) ФМ тетрагональная фаза (**FM-T**)

$$\begin{aligned}
& m_{\text{I}} = \sqrt{-\frac{\alpha}{\delta} - 2\bar{e}_3^2\frac{B_0}{\delta} - 2\bar{e}_3\frac{B_1}{\delta}}, |\bar{\psi}| = 0, \\
& F_e(a\bar{e}_3 + \bar{e}_3^2 + \bar{e}_3^3) + (2B_0\bar{e}_3 + B_1)m_{\text{I}}^2 = 0.
\end{aligned} \tag{2.11}$$

Условия устойчивости:

$$\begin{aligned}
& F_e (a + 2\text{sign}b\bar{e}_3 + 3\bar{e}_3^2) + 2B_0m^2 \geq 0, F_\psi A + 2D\bar{e}_3 + 2Nm_{\text{I}}^2 \geq 0, \\
& (2B_0\bar{e}_3^2 + 2B_1\bar{e}_3 + \alpha + 3\delta m_{\text{I}}^2) [F_e (a + 2\text{sign}b\bar{e}_3 + 3\bar{e}_3^2) + 2B_0m_{\text{I}}^2] - \\
& - 4m_{\text{I}}^2 (2B_0\bar{e}_3 + B_1)^2 \geq 0.
\end{aligned}$$

Уравнение (2.11) не имеет аналитического решения, однако согласно численному решению (уравнения 2.11) можно получить два структурных состояния со слабыми и сильными тетрагональными искажениями \bar{e}_3 . Решение со слабыми деформациями \bar{e}_3 обозначим как ФМ (квази)кубическую фазу (**FM-QC**), а решение с сильными деформациями \bar{e}_3 обозначим как ФМ тетрагональную немодулированную фазу (**FM-T**).

(V) ФМ тетрагональная модулированная фаза (**ФМ-ТМ**)

$$\begin{aligned}
m_{\text{II}} &= \sqrt{-\frac{\alpha}{\delta} - 2|\bar{\psi}|^2 \frac{N}{\delta} - 2\bar{e}_3^2 \frac{B_0}{\delta} - 2\bar{e}_3 \frac{B_1}{\delta}}, \\
|\bar{\psi}| &= \left(\frac{-1 + \frac{4N^2}{\delta}}{2F_\psi} \pm \right. \\
&\left. \pm \sqrt{\left(1 - \frac{4N^2}{\delta}\right)^2 - 4F_\psi(2D\bar{e}_3 + F_\psi A + 2Nm_{\text{II}}^2)} \right)^{1/2}, \\
F_e(a\bar{e}_3 + \bar{e}_3^2 + \bar{e}_3^3) + D|\bar{\psi}|^2 + (2B_0\bar{e}_3 + B_1)m_{\text{II}}^2 &= 0.
\end{aligned} \tag{2.12}$$

Условия устойчивости:

$$\begin{aligned}
&F_e(a + 2\text{sign}b\bar{e}_3 + 3\bar{e}_3^2) + 2B_0m_{\text{II}}^2 \geq 0, \\
&\left[F_\psi \left(A + 3\text{sign}B|\bar{\psi}|^2 + 5|\bar{\psi}|^4 \right) + 2D\bar{e}_3 + 2Nm_{\text{II}}^2 \right] \times \\
&\times (F_e(a + 2\text{sign}b\bar{e}_3 + 3\bar{e}_3^2) + 2B_0m_{\text{II}}^2) - 4D^2|\bar{\psi}|^2 \geq 0, \\
&\left(F_\psi \left(A + 3\text{sign}B|\bar{\psi}|^2 + 5|\bar{\psi}|^4 \right) + 2D\bar{e}_3 + 2Nm_{\text{II}}^2 \right) \times \\
&\times [\{ F_e(a + 2\text{sign}b\bar{e}_3 + 3\bar{e}_3^2) + 2B_0m_{\text{II}}^2 \} \times \\
&\times (2B_0\bar{e}_3^2 + 2B_1\bar{e}_3 + \alpha + 3\delta m^2 + 2N|\bar{\psi}|^2) - \\
&- 4m_{\text{II}}^2(2B_0\bar{e}_3 + B_1)^2] + 16N|\bar{\psi}|^2 m_{\text{II}}^2 \times \\
&\times \{ N [F_e(a + 2\text{sign}b\bar{e}_3 + 3\bar{e}_3^2) + 2B_0m_{\text{II}}^2] + D(2B_0\bar{e}_3 + B_1) \} - \\
&- 4D^2|\bar{\psi}|^2 (2B_0\bar{e}_3^2 + 2B_1\bar{e}_3 + \alpha + 3\delta m_{\text{II}}^2 + 2N|\bar{\psi}|^2) \geq 0.
\end{aligned}$$

В результате численной минимизации построена фазовая диаграмма в координатах $\bar{a} - \bar{A}$, которая приведена схематически на рисунке 2.1(а). Здесь и далее сплошные линии соответствуют линиям ФП, а пунктирные линии определяют границы областей устойчивости фаз.

Из фазовой диаграммы следует существование двух возможных состояний: ФМ кубическая и ФМ тетрагональная модулированная фаза. ФМ кубическая фаза устойчива в области, ограниченной линиями GI и IJ. ФМ тетрагональная модулированная фаза устойчива в области, расположенной слева от линии GH и ниже линии НК. Линия HL на рисунке 2.1(а) соответствует ФП 1-

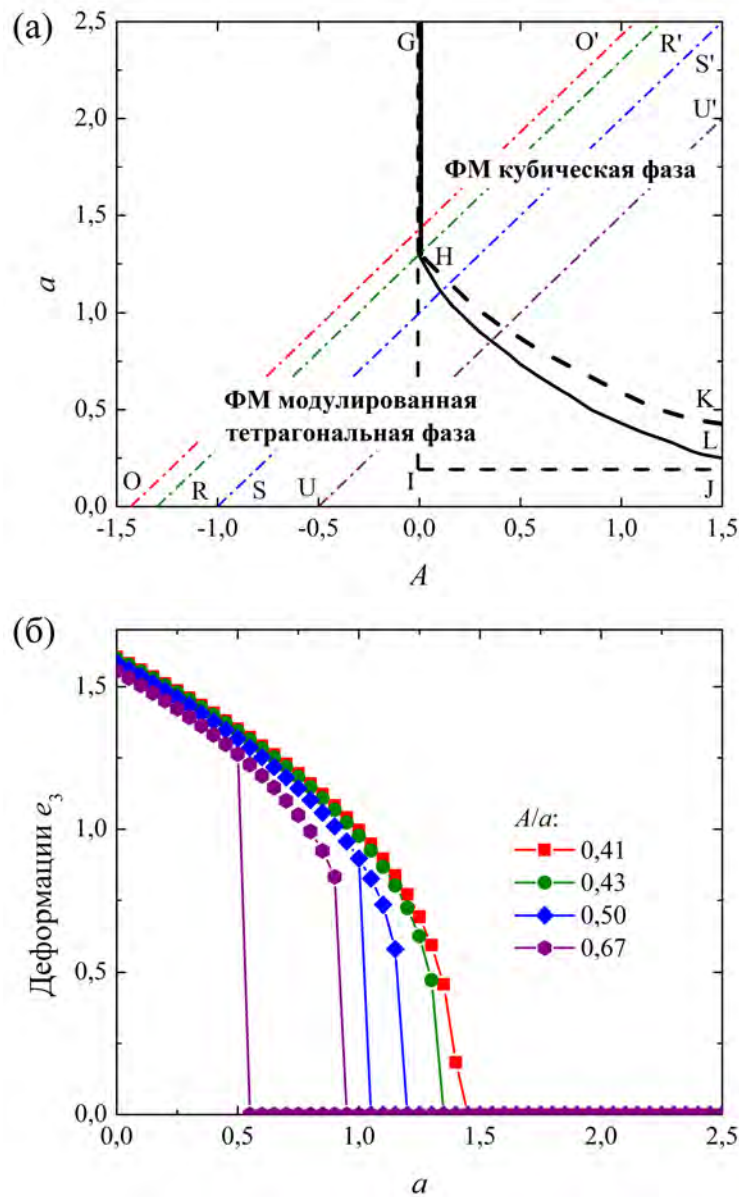


Рисунок 2.1 — (а) Фазовая диаграмма сплава Ni-Mn-Ga, построенная в координатах (A, a) .

Здесь OO' , RR' , SS' , UU' – термодинамические пути, построенные при постоянных отношениях параметров A/a : 0,41; 0,43; 0,50 и 0,67, соответственно, (б) тетрагональные деформации \bar{e}_3 , в зависимости от модуля упругости a при постоянных отношениях параметров A/a : 0,41; 0,43; 0,50 и 0,67, соответственно. При построениях были использованы следующие значения параметров функционала: $F_e = 5 \times 10^6$ эрг/см³, $F_\psi = 5 \times 10^6$ эрг/см³, $D = -4 \times 10^6$ эрг/см³, $\alpha = -1 \times 10^9$ эрг/см³, $\delta = 5 \times 10^9$ эрг/см³, $B_0 = 2,4 \times 10^6$ эрг/см³, $B_1 = -1 \times 10^5$ эрг/см³, $N = -1 \times 10^5$ эрг/см³

го рода из ФМ кубической фазы в ФМ тетрагональную модулированную фазу, и этот переход имеет конечную (критическую) точку Н. Слева от этой точки вдоль линии НG, ФП является ФП 2-го рода.

Зависимость тетрагональной деформации e_3 от параметра a , полученного при постоянных соотношениях параметров A/a , показана на рисунке 2.1(б). Следует отметить, что параметр A связан с квадратом фононной энергии мягкой фононной моды TA_2 , ($A \approx (\hbar\omega)^2$), и a соответствует упругой константе $C' = (c_{11} - c_{12})/2$ [48;50]. Видно, что ширина гистерезиса структурного фазового перехода уменьшается с уменьшением отношения A/a и исчезает при соотношении $A/a = 0,43$. Аналогичный результат был получен в работе [158], используя моделирование Монте-Карло модели Блюме-Эмери-Гриффитса-Поттса. На рисунке 2.2(а) показана фазовая диаграмма в координатах $(T_m - K/J)$. Параметры K и J являются параметрами структурной части гамильтониана Блюме-Эмери-Гриффитса-Поттса. Соответствующее поведение параметра порядка деформации (ε) в зависимости от температуры при разных значениях K/J показано на рисунке 2.2(б). Показано, что ширина гистерезиса зависит от соотношения между обменными константами в структурной подсистеме (K/J). Обратим внимание, что соотношение K/J совпадает с A/a в данной модели. Как можно видеть, существует хорошее качественное согласие, полученное с использованием предложенной феноменологической модели с результатами микроскопического подхода.

2.4 Влияние внешнего магнитного поля на гистерезис в сплаве $\text{Ni}_{2,18}\text{Mn}_{0,82}\text{Ga}$

Следующий шаг связан с исследованием влияния внешнего магнитного поля на температурный гистерезис. Для простоты численных расчетов рассмотрим случай отсутствия модуляции кристаллической решетки ($|\psi| = 0$) в выражении (2.5). В результате новое выражение для свободной энергии имеет

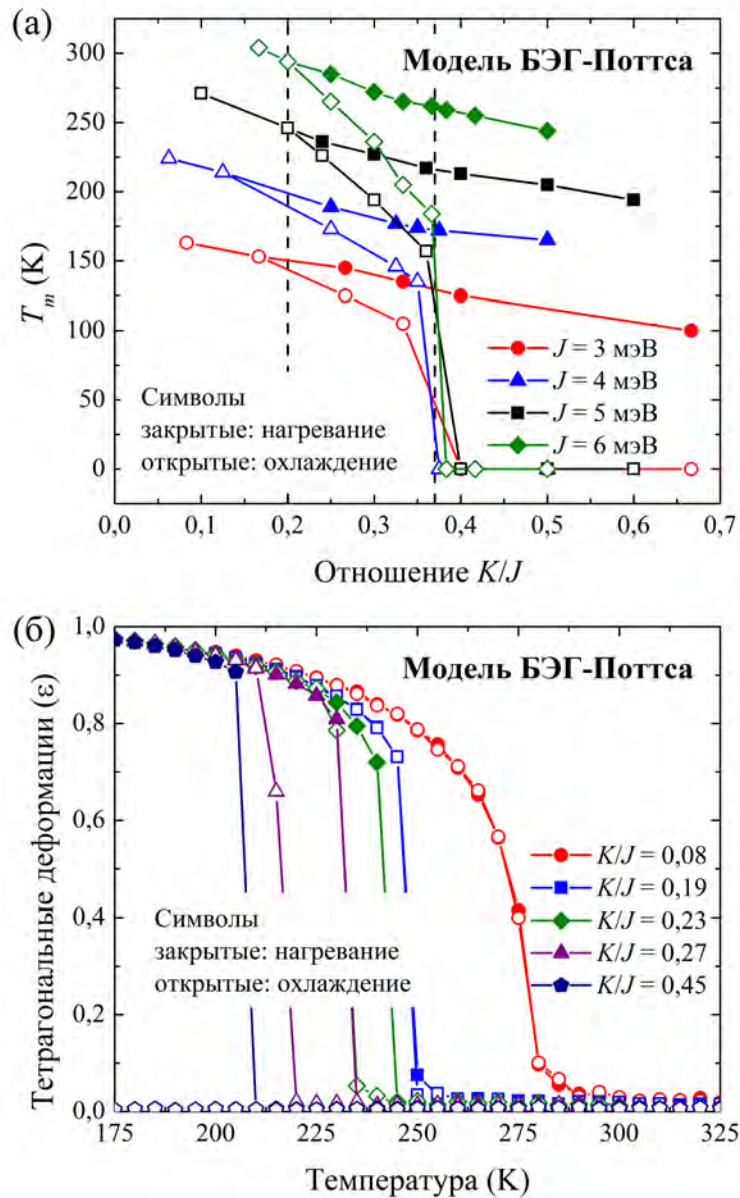


Рисунок 2.2 — (а) Фазовая диаграмма сплава Ni-Mn-Ga в координатах $(T_m - K/J)$, полученная из моделирования Монте-Карло с использованием модельного гамильтониана модели Блуме-Эмери-Гриффитса-Поттса для $J = 3, 4, 5$ и 6 мэВ. (б) Тетрагональные деформации (ϵ), построенные в зависимости от температуры при постоянных соотношениях K/J : 0,08; 0,19; 0,23; 0,27 и 0,45. Рисунки адаптированы из [158]

следующий вид:

$$F = \frac{1}{2}ae_3^2 + \frac{1}{3}be_3^3 + \frac{1}{4}ce_3^4 + \frac{1}{4}\alpha m^2 + \frac{1}{4}\delta m^4 + \frac{1}{2}B_0e_3^2m^2 + \frac{1}{2}B_1e_3m^2 - M_0Hm. \quad (2.13)$$

Аналитическая минимизация свободной энергии (2.13) по параметрам порядка e_3 и m дает следующие выражения:

$$m_{\text{III}} = \sqrt{\frac{-2(ae_3 + b_3^2 + c_3^3)}{2B_0e_3 + B_1}}, \quad (2.14)$$

$$(\alpha + B_0e_3^2 + B_1e_3)m_{\text{III}} + \delta m_{\text{III}}^3 - HM_0 = 0.$$

Условия устойчивости описываются следующими неравенствами

$$\alpha + 3\delta m_{\text{III}}^2 + B_0e_3^2 + B_1e_3 \geq 0,$$

$$(\alpha + 3\delta m_{\text{III}}^2 + B_0e_3^2 + B_1e_3)(a + 2be_3 + 3ce_3^2 + B_0m_{\text{III}}^2) - (2B_0e_3m_{\text{III}} + B_1m_{\text{III}})^2 \geq 0.$$

Численное решение уравнения (2.14) дает два структурных состояния: (квази)кубическую фазу со слабыми деформациями e_3 и тетрагональную фазу с сильными деформациями e_3 .

Чтобы продемонстрировать влияние магнитного поля на структурный ФП и ширину гистерезиса, были проведены численные расчеты для сплава $\text{Ni}_{2,18}\text{Mn}_{0,82}\text{Ga}$ со связанным магнитоструктурным ФП. Следует отметить, что магнитоструктурный переход в сплавах $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ наблюдается, начиная с $x = 0,18$ при $T \approx 340$ К [45].

Фазовая диаграмма в координатах $T - H$, полученная с помощью численных расчетов, показана на рисунке 2.3.

ФМ кубическая фаза существует справа от линии СВ, а ФМ тетрагональная фаза отображается слева от линии АВ. Линия ДВ соответствует ФП 1-го рода из ФМ кубической фазы в ФМ тетрагональную фазу. Этот переход имеет конечную точку (T_{cr}, H_{cr}) , соответствующую критической точке. Выше этой точки мартенситный ФП происходит без теплового гистерезиса.

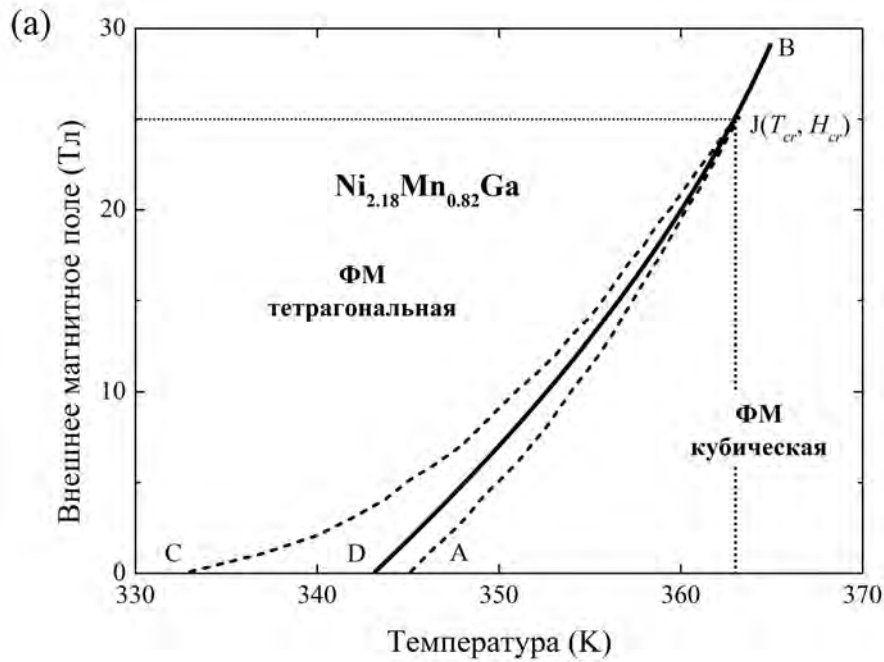


Рисунок 2.3 — Фазовая диаграмма, построенная в координатах (T, H) для сплава $\text{Ni}_{2,18}\text{Mn}_{0,82}\text{Ga}$. В вычислениях были использованы следующие значения параметров функционала: $a_0 = b / (50c)$, $b = 3,8 \times 10^{10}$ эрг/см³, $c / |b| = 11,1$, $\alpha_0 = \delta / T_{C0}$, $\delta = 1,5 \times 10^8$ эрг/см³, $B_0 = 2,4 \times 10^9$ эрг/см³, $B_1 = 4,9 \times 10^7$ эрг/см³, $M_0 = 210$ Э

Температурные зависимости деформаций при постоянных магнитных полях 5, 10, 20, 25 и 30 Тл представлены на рисунке 2.4. Видно, что ширина гистерезиса структурного ФП уменьшается с увеличением значения внешнего поля, и во внешнем магнитном поле с величиной ≈ 25 Тл гистерезис исчезает.

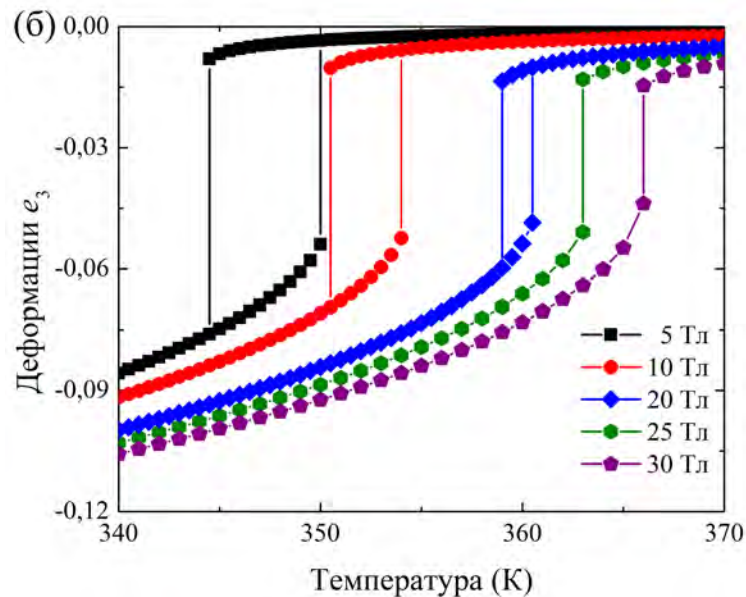


Рисунок 2.4 — Тетрагональные деформации e_3 в зависимости от температуры во внешнем магнитном поле 5, 10, 20, 25 и 30 Тл

Экспериментальные измерения намагниченности Ni-Mn-Ga в высоких магнитных полях до 14 Тл были выполнены недавно Каманцевым и др. [41]. Они показали, что приложение магнитного поля приводит к небольшому уменьшению ширины теплового гистерезиса. Однако магнитного поля 14 Тл недостаточно для уменьшения гистерезиса. Это ясно указывает на то, что критическое магнитное поле выше 14 Тл. Тем не менее, следует отметить, что критические точки на фазовых диаграммах ($T - H$) наблюдались экспериментально в манганитах. Например, Ш.Б. Абдулвагидов с соавторами в [159] провели измерения намагниченности для $\text{Sm}_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{MnO}_3$ в магнитном поле до 15 Тл и показали, что критическая точка появляется при 4 Тл. Аналогичный результат для монокристалла $\text{Sm}_{0,55}(\text{Sr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5})_{0,45}\text{MnO}_3$ был получен Д. Моханом Радхипом (*D. Mohan Radheep*) с соавторами [160]. Было показано, что гистерезис исчезает при значении критического магнитного поля $H_{cr} \approx 11,5$ Тл.

Результаты недавних экспериментальных исследований, выполненных Ю. Кошкидько для сплава $\text{Ni}_{2,16}\text{Mn}_{0,84}\text{Ga}$ в импульсных магнитных полях до 50 Тл, позволили выполнить сравнение предложенной модели с экспериментальными данными.

Для вычислений были взяты следующие параметры свободной энергии $a_0 = 1,33 \times 10^{10}$ эрг/см³, $b = 4,8 \times 10^{10}$ эрг/см³, $c/|b| = 11,1$, $\alpha_0 = 0,5 \times 10^8$ эрг/см³, $\delta = 1,5 \times 10^8$ эрг/см³, $B_0 = -4,9 \times 10^7$ эрг/см³, $B_1 = 4,89 \times 10^7$ эрг/см³, $M_0 = 210$ Э.

Полученная фазовая диаграмма в координатах (T, H) показана на рисунке 2.5. Вид полученной фазовой диаграммы аналогичен фазовой диаграмме сплава $\text{Ni}_{2,18}\text{Mn}_{0,82}\text{Ga}$ (рисунок 2.3). В этом случае критическая точка J имеет следующие координаты: $T_{cr} = 324$ К, $H_{cr} = 30,1$ Тл. Для сравнения с экспериментальными данными [161] на данной фазовой диаграмме также нанесены экспериментальные температуры: начала аустенитной (мартенситной) фазы – A_S (M_S), окончания аустенитной (мартенситной) фазы A_F (M_F), соответственно. Как видно из рисунка 2.5, большинство экспериментальных точек находятся внутри области сосуществования фаз (область ограниченная линиями CJ и JA).

Температурные зависимости намагниченности m и деформаций e_3 при постоянных магнитных полях 0,05, 5, 14, 25 и 30 Тл представлены на рисунке 2.6. Видно, что гистерезис структурного ФП обращается в нуль во внешнем магнитном поле с величиной ≈ 30 Тл.

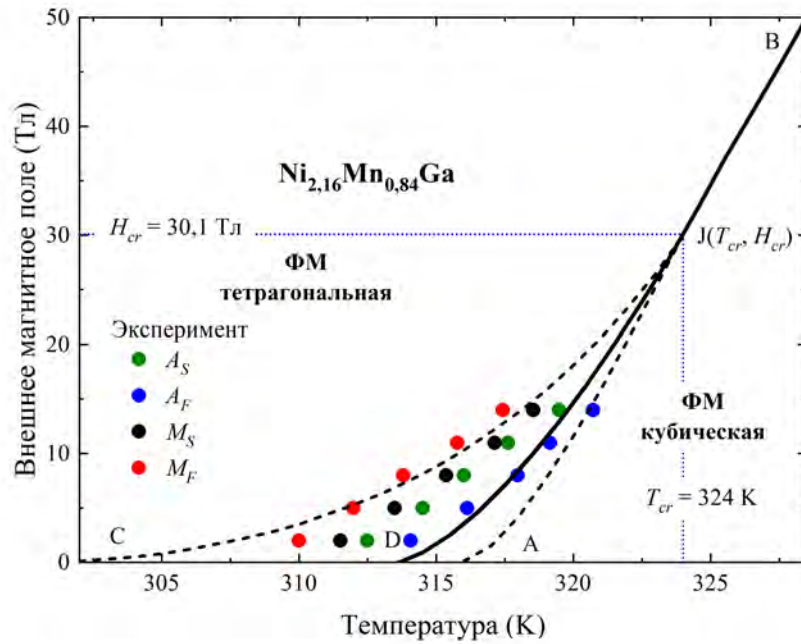


Рисунок 2.5 — Фазовая диаграмма, построенная в координатах (T, H) для сплава $\text{Ni}_{2,16}\text{Mn}_{0,84}\text{Ga}$. В вычислениях были использованы следующие значения параметров функционала: $a_0 = 1,33 \times 10^{10}$ эрг/см³, $b = 4,8 \times 10^{10}$ эрг/см³, $c/|b| = 11,1$, $\alpha_0 = 0,5 \times 10^8$ эрг/см³, $\delta = 1,5 \times 10^8$ эрг/см³, $B_0 = -4,9 \times 10^7$ эрг/см³, $B_1 = 4,89 \times 10^7$ эрг/см³, $M_0 = 210$ Э

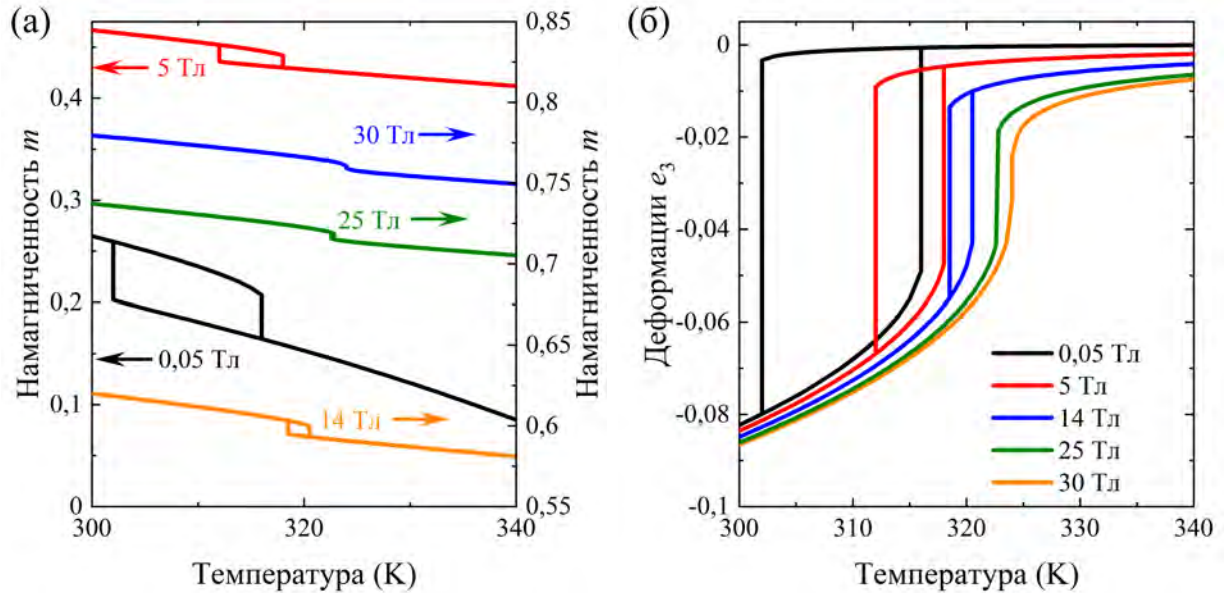


Рисунок 2.6 — (а) Намагниченность m и (б) тетрагональные деформации e_3 в зависимости от температуры сплава $\text{Ni}_{2,16}\text{Mn}_{0,84}\text{Ga}$ во внешнем магнитном поле 0,05; 5; 14; 25; 30 Тл

2.5 Термодинамический анализ возможных фазовых состояний в сплаве Гейслера $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,4}\text{In}_{0,6}$

Наблюдаемые экспериментально фазовые превращения в сплавах Ni-Mn-Z ($Z = \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$) можно описать при помощи теории Ландау для связанных структурных и магнитных фазовых переходов. Для этого необходимо записать плотность свободной энергии по параметрам порядка, описывающим структурные и магнитные превращения в данных сплавах. Сплавы Ni-Mn-Z ($Z = \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$) занимают особое положение среди сплавов Гейслера, поскольку в данных сплавах наблюдается как ФМ, так и АФМ состояние. АФМ взаимодействие в сплавах Гейслера Ni-Mn-Z ($Z = \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$) определяется тем, что атомы Mn на позициях атомов элементов $X = \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$ взаимодействуют антиферромагнитно с атомами Mn на своих позициях [79]. Таким образом, для описания магнитной структуры сплавов рассмотрим двухподрешеточный антиферромагнетик. Итоговое выражение для двухподрешеточного антиферромагнетика описывает три типа фазовых переходов: точку Кюри, переход в АФМ состояние и мартенситный переход, и имеет следующий вид:

$$\begin{aligned}
F = & \frac{1}{2}\tilde{A}\mathbf{L}^2 + \frac{1}{4}\tilde{B}\mathbf{L}^4 + \frac{1}{2}\tilde{A}_1\mathbf{M}^2 + \frac{1}{2}\tilde{D}(\mathbf{M}\mathbf{L})^2 + \frac{1}{2}\tilde{D}_1\mathbf{M}^2\mathbf{L}^2 + \\
& + \tilde{K}(L_x^2L_y^2 + L_y^2L_z^2 + L_x^2L_z^2) + \tilde{K}'(M_x^2M_y^2 + M_y^2M_z^2 + M_x^2M_z^2) + \\
& + \tilde{B}_0e_1\mathbf{L}^2 + G_0e_1\mathbf{M}^2 + \tilde{B}_1\left[\frac{1}{2}e_2(L_x^2 - L_y^2) + \frac{1}{\sqrt{6}}e_3(3L_z^2 - \mathbf{L}^2)\right] + \\
& + G_1\left[\frac{1}{2}e_2(M_x^2 - M_y^2) + \frac{1}{\sqrt{6}}e_3(3M_z^2 - \mathbf{M}^2)\right] + \\
& + \tilde{B}_2(e_4L_xL_y + e_5L_yL_z + e_6L_xL_z) + \\
& + G_2(e_4M_xM_y + e_5M_yM_z + e_6M_xM_z) - \\
& - Ee_1 + \frac{1}{2}E_0e_1^2 + \frac{1}{2}a_1(e_2^2 + e_3^2) + c_{44}(e_4^2 + e_5^2 + e_6^2) + \\
& + E_1e_1(e_2^2 + e_3^2) + \frac{1}{3}b_1e_3(e_3^2 - 3e_2^2) + \frac{1}{4}c_1(e_2^4 + e_3^4)^2.
\end{aligned} \tag{2.15}$$

Здесь $M = (M_1 + M_2)/2M_0$, $L = (M_1 - M_2)/2M_0$ – модули векторов ферро- и антиферромагнетизма, где M_1, M_2 – модули векторов намагниченности подрешеток и M_0 – намагниченность насыщения; e_i – линейные комбинации компо-

нент тензора деформации [94], $e_1 = (e_{xx} + e_{yy} + e_{zz})/\sqrt{3}$, $e_2 = (e_{xx} - e_{yy})/\sqrt{2}$, $e_3 = (2e_{zz} - e_{yy} - e_{xx})/\sqrt{6}$, $e_4 = e_{xy}$, $e_5 = e_{yz}$, $e_6 = e_{zx}$. \tilde{A} , \tilde{B} , A_1 , \tilde{D} , D_0 – параметры обменного взаимодействия; K и K' – постоянные магнитной анизотропии; B_i и G_i – феноменологические магнитоупругие постоянные [94]; E – коэффициент, пропорциональный коэффициенту теплового расширения [47], $E_0 = (c_{11} + 2c_{12})/\sqrt{3}$ – модуль всестороннего сжатия, a_1 , b_1 , E_1 , c_1 – линейные комбинации модулей упругости 2-го, 3-го и 4-го порядка, соответственно [94], $a_1 = c_{11} - c_{12}$, $b_1 = (c_{111} - c_{112} + 2c_{123})/6\sqrt{6}$, $E_1 = (c_{111} - c_{123})/2\sqrt{3}$, $c_1 = (c_{1111} + 6c_{1112} - 3c_{1122} - 8c_{1123})/48$.

Полное выражение для плотности свободной энергии системы (2.15) содержит переменные, не ответственные за фазовые переходы, т.е. являющиеся косвенными параметрами порядка: e_1 , e_4 , e_5 , e_6 . Проминимизируем плотность свободной энергии по e_1 , e_4 , e_5 и e_6 и получим следующие выражения:

$$\begin{aligned} e_1 &= \left(E - E_1 (e_2^2 + e_3^2) - \tilde{B}_0 \mathbf{L}^2 + G_0 \mathbf{M}^2 \right) / E_0; \\ e_4 &= - \left(\tilde{B}_2 L_x L_y + G_2 M_x M_y \right) / c_{44}; \\ e_5 &= - \left(\tilde{B}_2 L_y L_x + G_2 M_y M_x \right) / c_{44}; \\ e_6 &= - \left(\tilde{B}_2 L_z L_x + G_2 M_z M_x \right) / c_{44}. \end{aligned} \quad (2.16)$$

После подстановки выражений (2.16) в (2.15) запишем окончательное выражение для свободной энергии, которое описывает структурные и магнитные фазовые превращения, наблюдаемые экспериментально в сплавах Гейслера Ni-Mn- Z ($Z = \text{In, Sn, Sb}$), в следующем виде:

$$\begin{aligned} F &= F_0 + \frac{1}{2} \tilde{A}' \mathbf{L}^2 + \frac{1}{4} \tilde{B}' \mathbf{L}^4 + \frac{1}{2} \tilde{A}'_1 \mathbf{M}^2 + \\ &+ \frac{1}{4} \tilde{B}'_1 \mathbf{M}^4 + \frac{1}{2} \tilde{D} (\mathbf{ML})^2 + \frac{1}{2} \tilde{D}'_1 \mathbf{M}^2 \mathbf{L}^2 + \\ &+ K (L_x^2 L_y^2 + L_y^2 L_z^2 + L_x^2 L_z^2) + \\ &+ K' (M_x^2 M_y^2 + M_y^2 M_z^2 + M_x^2 M_z^2) + \\ &+ \tilde{B}_1 \left[\frac{1}{2} e_2 (L_x^2 - L_y^2) + \frac{1}{\sqrt{6}} e_3 (3L_z^2 - \mathbf{L}^2) \right] + \\ &+ G_1 \left[\frac{1}{2} e_2 (M_x^2 - M_y^2) + \frac{1}{\sqrt{6}} e_3 (3M_z^2 - \mathbf{M}^2) \right] + \\ &+ \frac{1}{2} a (e_2^2 + e_3^2) + \frac{1}{3} b e_3 (e_3^2 - 3e_2^2) + \frac{1}{4} c (e_2^4 + e_3^4)^2, \end{aligned} \quad (2.17)$$

где

$$\begin{aligned}
F_0 &= -\frac{1}{2} \frac{E^2}{E_0}; \quad a = a_1 + 2 \frac{EE_1}{E_0}; \quad c = c_1 - 2 \frac{E_1^2}{E_0}; \quad K = \tilde{K} - \frac{\tilde{B}_2^2}{2c_{44}}; \\
K' &= \tilde{K}' - \frac{G_2^2}{2c_{44}}; \quad \tilde{A}' = \tilde{A} + 2 \frac{E\tilde{B}_0}{E_0}; \quad \tilde{A}'_1 = \tilde{A}_1 + 2 \frac{EG_0}{E_0}; \\
\tilde{B}' &= \tilde{B} - 2 \frac{\tilde{B}_0^2}{E_0}; \quad \tilde{B}_1 = -2 \frac{G_0^2}{E_0}; \quad \tilde{D}'_1 = \tilde{D}_1 - 2 \frac{\tilde{B}_0 G_0}{E_0}.
\end{aligned}$$

Пренебрегая магнитной анизотропией и анизотропным магнитоупругим взаимодействием, перенормируем коэффициенты выражения (2.17) с учетом равновесных значений деформаций e_1, e_4, e_5, e_6 . В результате получено следующее выражение для плотности свободной энергии:

$$\begin{aligned}
F &= \frac{1}{4} \alpha (m_1^4 + m_2^4) + \frac{1}{4} \beta m_1^2 m_2^2 + \frac{1}{2} \gamma_1 (m_1^2 + m_2^2) + \frac{1}{2} \gamma_2 m_1 m_2 - \\
&- \frac{1}{2} \omega_1 (e_2 + e_3) (m_1^2 + m_2^2) + \frac{1}{2} \omega_2 (e_2 + e_3) m_1 m_2 + \\
&+ \frac{1}{2} a (e_2^2 + e_3^2) + \frac{1}{3} b e_3 (e_3^2 - 3e_2^2) + \frac{1}{4} c (e_2^2 + e_3^2)^2.
\end{aligned} \tag{2.18}$$

В уравнении (2.18) α, β и $\gamma_{1,2}$ – перенормированные обменные постоянные; $\omega_{1,2}$ – перенормированные магнитоупругие постоянные; a, b, c – перенормированные модули упругости 2-го, 3-го и 4-го порядков. Параметры γ_1 и a вблизи температуры фазовых переходов линейно зависят от температуры [94]. Параметр γ_2 – отвечает за инверсию обменного взаимодействия и также зависит от температуры [163].

Чтобы найти все возможные равновесные состояния системы, необходимо минимизировать функционал Ландау (2.18) с учетом всех параметров порядка m_1, m_2, e_2 и e_3 , которые отвечают за структурные и магнитные фазовые переходы. Минимизация дает решения с $e_2 = 0$, которые соответствуют тетрагональным фазам. Анализ равновесных состояний сплавов Гейслера Ni-Mn-Z ($Z = \text{In, Sn, Sb}$), выполненный в работах [99–102], показывает, что области устойчивости и энергии для тетрагональных ($e_2 = 0, e_3 \neq 0$) и ромбических ($e_2 \neq 0, e_3 \neq 0$) фаз совпадают. Поэтому для простоты ограничимся $e_2 = 0$.

В этом приближении выражение для свободной энергии можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned}
F = & \frac{1}{4}\alpha (m_1^4 + m_2^4) + \frac{1}{4}\beta m_1^2 m_2^2 + \frac{1}{2}\gamma_1 (m_1^2 + m_2^2) + \frac{1}{2}\gamma_2 m_1 m_2 - \\
& - \frac{1}{2}\omega_1 e_3 (m_1^2 + m_2^2) + \frac{1}{2}\omega_2 e_3 m_1 m_2 + \frac{1}{2}a e_3^2 + \frac{1}{3}b e_3^3 + \frac{1}{4}c e_3^4.
\end{aligned} \tag{2.19}$$

Для дальнейшего численного построения фазовой диаграммы проведем переопределение параметров в выражении (2.19)

$$\begin{aligned}
\tilde{F} = & \frac{c^3}{b^4} F; \quad \tilde{e}_3 = \frac{c}{|b|} e_3; \quad \tilde{\alpha} = \frac{c^3}{2b^4} \alpha; \quad \tilde{\beta} = \frac{c^3}{2b^4} \beta; \\
\tilde{\gamma}_{1,2} = & \frac{c^3}{4b^4} \gamma_{1,2}; \quad \tilde{\omega}_{1,2} = \frac{c^3}{4b^4} \omega_{1,2}; \quad \tilde{a} = \frac{c}{2b^2} a.
\end{aligned} \tag{2.20}$$

В дальнейшем, для упрощения будем использовать переопределенные параметры свободной энергии без черточек над ними. В работах [94; 101] было показано, что знак модуля упругости 3-го порядка b определяет только знак тетрагональных деформаций e_3 и не меняет тип фазовых диаграмм. В случае $b > 0$ деформации e_3 отрицательны в тетрагональных фазах, в то время как в случае $b < 0$ деформации – положительны. Дальнейший анализ будет производиться для случая положительного знака b , $b > 0$. Окончательное выражение для плотности свободной энергии записывается в следующем виде

$$\begin{aligned}
F = & \frac{1}{2}\alpha (m_1^4 + m_2^4) + \frac{1}{2}\beta (m_1^2 m_2^2) + 2\gamma_1 (m_1^2 + m_2^2) + 2\gamma_2 m_1 m_2 - \\
& - \omega_1 e_3 (m_1^2 + m_2^2) + \omega_2 e_3 (m_1 m_2) + a e_3^2 + \frac{1}{3} e_3^3 + \frac{1}{4} e_3^4.
\end{aligned} \tag{2.21}$$

Такое переопределение позволяет не использовать напрямую значения модулей упругости 3-го и 4-го порядков в процессе численной минимизации. Однако, эти параметры по-прежнему учитываются в других членах плотности свободной энергии (2.21).

Чтобы найти все возможные равновесные состояния уравнения (2.21), необходимо минимизировать функционал Ландау с учетом всех параметров порядка m_1 , m_2 и e_3 , которые отвечают за структурные и магнитные фазовых переходов. Аналитическая минимизация функционала (2.21) приводит к восьми равновесным состояниям.

1. ПМ кубическая фаза (**PM-C**)

$$m_1 = m_2 = 0, e_3 = 0.$$

Условия устойчивости:

$$a \geq 0, \gamma_1 \geq 0, 4\gamma_1^2 - \gamma_2^2 \geq 0.$$

2. ПМ тетрагональная фаза (**PM-T**)

$$m_1 = m_2 = 0, e_3 = \frac{-1 \pm \sqrt{1 - 8a}}{2}.$$

Условия устойчивости:

$$2a + 2be_3 + 3e_3^2 \geq 0, 2\gamma_1 - e_3^2\omega_1 \geq 0, \\ (2\gamma_1 - e_3^2\omega_1)^2 - (2\gamma_2 + e_3^2\omega_2)^2 \geq 0.$$

3. ФМ кубическая фаза (**FM-C**)

$$m_1 = m_2 = m_3 = \sqrt{-\frac{2(2\gamma_1 + \gamma_2)}{2\alpha + \beta}}, e_3 = 0;$$

Условия устойчивости:

$$m_1^2 (6\alpha + \beta) + 4\gamma_1 \geq 0, \\ (m_1^2 (6\alpha + \beta) + 4\gamma_1)^2 - (2m_1^2\beta + 2\gamma_2)^2 \geq 0, \\ m_1^2 (\omega_2 - 2\omega_1) + a \geq 0.$$

4. ФМ тетрагональная фаза (**FM-T**)

$$m_1 = m_2 = m_{\text{II}} = e_3 \sqrt{\frac{(2\omega_1 - \omega_2) - 4\gamma_1 - 2\gamma_2}{2\alpha + \beta}},$$

$$e_3 = -\frac{2\alpha + \beta}{2(2\alpha + \beta - 2(2\omega_1 - \omega_2)^2)} \pm$$

$$\frac{\sqrt{(2\alpha + \beta)^2 - 4(2\alpha + \beta - 2(2\omega_1 - \omega_2)^2)}}{2(2\alpha + \beta - 2(2\omega_1 - \omega_2)^2)} \times,$$

$$\sqrt{2a(2\alpha + \beta) - 4(2\gamma_1 + \gamma_2)(\omega_2 - 2\omega_1)};$$

Условия устойчивости:

$$m_{\text{II}}^2(6\alpha + \beta) + 4\gamma_1 - 2e_3^2\omega_1 \geq 0,$$

$$(m_{\text{II}}^2(6\alpha + \beta) + 4\gamma_1 - 2e_3^2\omega_1)^2 - (2m_{\text{II}}^2\beta + 2\gamma_2 + \omega_2 e_3^2)^2 \geq 0,$$

$$m_1^2\omega_2 - 2m_1^2\omega_1 + a \geq 0.$$

5. АФМ кубическая фаза (**AFM-C**)

$$m_1 = \sqrt{\frac{2(\gamma_2 - 2\gamma_1)}{2\alpha + \beta}}, m_2 = -\sqrt{\frac{2(\gamma_2 - 2\gamma_1)}{2\alpha + \beta}},$$

$$e_3 = 0;$$

Условия устойчивости:

$$6\alpha m_1^2 + m_2^2\beta + 4\gamma_1 \geq 0,$$

$$(6\alpha m_1^2 + m_2^2\beta + 4\gamma_1)^2 - (2m_1 m_2 \beta + 2\gamma_2)^2 \geq 0,$$

$$m_1 m_2 \omega_2 - (m_1^2 + m_2^2)\omega_1 + a \geq 0.$$

6. АФМ тетрагональная фаза (**AFM-T**)

$$\begin{aligned}
m_1 &= e_3 \sqrt{\frac{(2\omega_1 + \omega_2) - 4\gamma_1 + 2\gamma_2}{2\alpha + \beta}}, \\
m_2 &= -e_3 \sqrt{\frac{(2\omega_1 + \omega_2) - 4\gamma_1 + 2\gamma_2}{2\alpha + \beta}}, \\
e_3 &= -\frac{\pm}{2(2\alpha + \beta + 4(\omega_2^2 - 2\omega_1^2))} \pm \\
&\frac{\sqrt{(2\alpha + \beta)^2 - 4(2\alpha + \beta + 2(\omega_2^2 - 4\omega_1^2))}}{2(2\alpha + \beta + 4(\omega_2^2 - 2\omega_1^2))} \times, \\
&\frac{\sqrt{2\alpha(2\alpha + \beta) - 4(2\gamma_1 - \gamma_2)(\omega_2 - 2\omega_1)}}{2(2\alpha + \beta + 4(\omega_2^2 - 2\omega_1^2))} \times,
\end{aligned}$$

7. Фим кубическая фаза (**FIM-C**)

$$\begin{aligned}
m_1 &= \sqrt{\frac{\gamma_1(2\alpha - \beta) \pm \sqrt{\gamma_1^2(2\alpha - \beta)^2 - 4(\alpha\gamma_2)^2}}{\alpha(2\alpha - \beta)}}, \\
m_2 &= \frac{2\gamma_2}{(2\alpha - \beta)m_1}, e_3 = 0;
\end{aligned}$$

Условия устойчивости:

$$\begin{aligned}
6\alpha m_1^2 + m_2^2\beta + 4\gamma_1 &\geq 0, \\
(6\alpha m_1^2 + m_2^2\beta + 4\gamma_1)^2 - (2m_1m_2\beta + 2\gamma_2)^2 &\geq 0, \\
m_1m_2\omega_2 - (m_1^2 + m_2^2)\omega_1 + a &\geq 0.
\end{aligned}$$

8. Фим тетрагональная фаза (**FIM-T**)

$$\begin{aligned}
m_1 &= \frac{1}{\sqrt{2\alpha(2\alpha - \beta)}} [(\omega_1 e_3^2 - 2\gamma_1)(2\alpha - \beta) \pm \\
&\sqrt{(2\gamma_1 - \omega_1 e_3^2)^2 (2\alpha - \beta)^2 - 4\alpha^2 (2\gamma_2 + \omega_2 e_3^2)^2}]^{1/2}, \\
m_2 &= \frac{2\gamma_2 + \omega_2 e_3^2}{(2\alpha - \beta)m_1}, \\
e_3 &= -\frac{\pm}{2((2\alpha - \beta)(\alpha - 2\omega_1^2) + 2\alpha\omega_2^2)} \pm \\
&\frac{1}{2((2\alpha - \beta)(\alpha - 2\omega_1^2) + 2\alpha\omega_2^2)} \times \\
&[(\alpha(2\alpha - \beta))^2 + 4((2\alpha - \beta)(\alpha - 2\omega_1^2) + 2\alpha\omega_2^2)] \times \\
&(2(2\alpha - \beta)(2\gamma_1\omega_1 + a\alpha) + 4\alpha\omega_2\gamma_2)^{1/2}.
\end{aligned}$$

Выражения для условий устойчивости данной фазы довольно сложны и опущены здесь.

В результате численного расчета была построена фазовая диаграмма. В расчетах обменная постоянная γ_2 была оценена, используя выражение из приближения молекулярного поля, взятое из работы [164]. В этом приближении обменная постоянная зависит от плотности, молярной массы, температуры Кюри и т.д. Некоторые из этих значений были оценены по экспериментальным данным. Модули упругости a , b , c и магнитоупругие постоянные $\omega_{1,2}$ были оценены по данным сплава Ni-Mn-Ga, взятым из работы [47]. Остальные значения были исходя из того соображения, что в точке ФП каждый член разложения должен давать одинаковый вклад, и, следовательно, по порядку величины данные члены должны быть одинаковыми. Поэтому расчеты здесь следует рассматривать строго как качественные. Для расчета фазовой диаграммы были учтены следующие параметры: $\alpha = 1,67$, $\beta = 16,67$, $\gamma_1 = 0,04$, $\omega_1 = 0,25$, $\omega_2 = -0,6$; параметры γ_2 и a изменяются в следующих пределах: $-0,75 < \gamma_2 < 0,75$ и $0,07 < a < 0,17$.

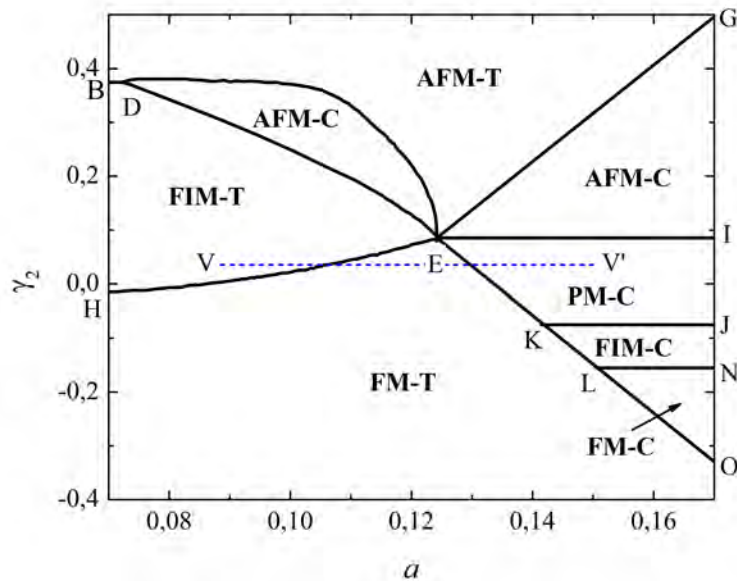


Рисунок 2.7 — Фазовая диаграмма, построенная в координатах (a, γ_2) для сплава $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,4}\text{Ga}_{0,6}$. В вычислениях были использованы следующие значения параметров функционала: $\alpha = 1,67$, $\beta = 16,67$, $\gamma_1 = 0,04$, $\omega_1 = 0,25$, $\omega_2 = -0,6$. Сплошные линии на фазовой диаграмме соответствуют линиям ФП, пунктирная линия VV' соответствует термодинамическому пути

Фазовая диаграмма в координатах (a, γ_2) представлена на рисунке 2.7. На данной диаграмме сплошные линии отмечают фазовые переходы. Из фазо-

вой диаграммы следует, что могут существовать следующие семь фаз: **PM-C**, **FM-C**, **FM-T**, **AFM-C**, **AFM-T**, **FIM-C** и **FIM-T**. Фаза **PM-C** устойчива в области, ограниченной линиями IE, EK и KJ. Фаза **FM-C** устойчива в области, ограниченной линиями NL и LO. Фаза **FM-T** устойчива ниже линий HE и EO. Фаза **AFM-C** устойчива выше линий DE и EI и ниже линий BE и EG. Фаза **AFM-T** устойчива выше линий BE и EG. Фаза **FIM-C** устойчива в области, ограниченной линиями JK, KL и LN. Фаза **FIM-T** устойчива в области, ограниченной линиями DE и EH.

Всего на фазовой диаграмме имеется десять ФП. Вдоль линии BE происходит переход из фазы **AFM-C** к **AFM-T**; вдоль линии DE происходит ФП из фазы **AFM-C** в **FIM-T**; вдоль линии HE происходит ФП из фазы **FIM-T** в **FM-T**; вдоль LO происходит ФП из фазы **FM-T** в **FM-C**; по линии LN происходит ФП из фазы **FM-C** в **FIM-C**; по линии KL происходит ФП из фазы **FM-T** в **FIM-C**; вдоль линии KJ ФП из фазы **FIM-C** в **PM-C**; по линии EK происходит ФП из фазы **FM-T** в **PM-C**; по линии EI происходит ФП из фазы **PM-C** в **AFM-C**; вдоль линии EG происходит ФП из фазы **AFM-C** в **AFM-T**. Заметим, что на фазовой диаграмме присутствует критическая точка E, в которой сосуществуют пять фаз: **FIM-T**, **AFM-C**, **AFM-T**, **PM-C** и **FM-T**.

Рассмотрим термодинамический путь VV' (пунктирная горизонтальная линия на рисунке 2.7). Зависимости полной намагниченности m (которая была рассчитана с использованием выражения $m = m_1 + m_2$) и соответствующих тетрагональных деформаций e_3 показаны на рисунке 2.8. Из рисунка видно, что ПМ фаза **PM-C** путем ФП 1-го рода вдоль линии EK переходит в ФМ фазу **FM-T**. Данный ФП сопровождается скачкообразным изменением параметров порядка m и e_3 . Далее ФМ фаза **FM-T** посредством ФП 1-го рода на линии EH переходит в Фим фазу **FIM-T**. Этот переход сопровождается резким уменьшением полной намагниченности m и небольшим увеличением деформационного параметра порядка e_3 , после чего полная намагниченность (деформации) увеличивается (уменьшаются) с дальнейшим уменьшением параметра a .

Важно отметить, что подобная последовательность фазовых переходов была экспериментально обнаружена в сплаве $Ni_2Mn_{1,4}In_{0,6}$ [153]. Л. Беннет с соавторами показали, что намагниченность этого сплава характеризуется двумя критическими температурами. Ниже более низкой критической температуры

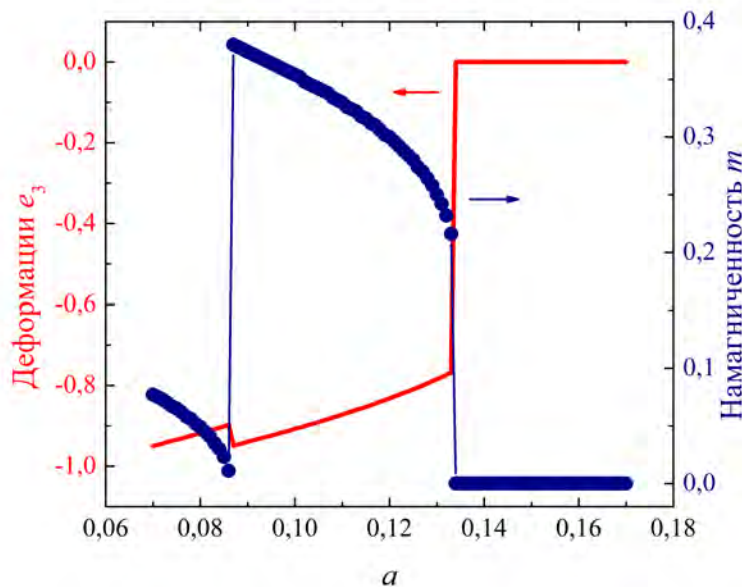


Рисунок 2.8 — Полная намагниченность m и деформации ϵ_3 в зависимости от параметра a вдоль термодинамического пути VV' на рисунке 2.7. Были использованы следующие значения параметров функционала: $\alpha = 1,67$, $\beta = 16,67$, $\gamma_1 = 0,04$, $\omega_1 = 0,25$, $\omega_2 = -0,6$.

сплав представляет собой ФМ мартенсит, между двумя критическими температурами сплав находится в ФМ мартенситной фазе, а выше более высокой критической температуры это ПМ аустенит. Авторы этого исследования также отметили, что ФП в обеих критических температурах являются ФП 1-го рода [153].

2.6 Фазовая диаграмма сплавов Ni-Mn-Ga при учете эффекта Яна-Теллера

Согласно расчетам *ab initio* электронной структуры сплавов Гейслера Ni-Mn-Ga определяющим механизмом в эффекте Яна-Теллера является расщепление пика ПЭС в одной из спиновых подзон d -электронов атомов никеля, связанное с тетрагональным искажением кубической решетки. Для описания эффекта Яна-Теллера можно использовать модель Хаббарда. Рассмотрим гамильтониан Хаббарда для двукратно вырожденного ферромагнетика с учетом

эффекта Яна-Теллера, как в [156; 157]:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} (C_{i1\sigma}^+ C_{i1\sigma} + C_{i2\sigma}^+ C_{i2\sigma}) + U \sum_i (n_{i1\uparrow} n_{i1\downarrow} + n_{i2\uparrow} n_{i2\downarrow}) - \\ & - U' \sum_{i,\sigma,\sigma'} n_{i1\sigma} n_{i2\sigma'} - J \sum_{i,\sigma} n_{i1\sigma} n_{i2\sigma} + Ge \sum_{i,\sigma} (n_{i1\sigma} - n_{i2\sigma}) + \\ & + \frac{3}{4} N C_0 e^2 + \frac{1}{3} N C_1 e^3, \end{aligned} \quad (2.22)$$

где t_{ij} – интеграл перескока, определяющий перемещение электронов между узлами решетки, обозначенными i и j , $n_{ij\sigma} = C_{ij\sigma}^+ C_{ij\sigma}$ – число спин-зависимых атомов, $C_{ij\sigma}^+ C_{ij\sigma}$ – оператор рождения (уничтожения) для электрона в γ -состоянии на узле решетки i со спином σ . $\gamma = 1, 2$ обозначают орбитали, N – общее число атомов, U и U' – внутриатомные внутриорбитальные и межорбитальные кулоновские члены взаимодействия, J – обменное взаимодействие между двумя орбиталями в одном и том же месте, G – константа, отвечающая за взаимодействие Яна-Теллера, $C_0 \sim (C_{11} - C_{12})$, $C_1 \sim (C_{111} - 3C_{112} + 2C_{123})$ – упругие постоянные. Параметр e соответствует тетрагональным деформациям $e_3 = (2e_{zz} - e_{yy} - e_{xx}) / \sqrt{6}$. После Фурье-преобразований гамильтониан в приближении Хартри-Фока можно записать в виде

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^{\text{HF}} = & \sum_{k,\gamma,\sigma} E_{k\gamma\sigma} n_{k\gamma\sigma} + \frac{1}{8} N A (\delta n)^2 + \frac{1}{8} N B m^2 + \\ & + \frac{1}{8} N D (\delta m)^2 + \frac{3}{4} N C_0 e^2 + \frac{1}{3} N C_1 e^3. \end{aligned} \quad (2.23)$$

В гамильтониане (2.23) $A = 2U' - U - J$, $B = U + J$, $D = U - J$, $\delta n = [n_{2\uparrow} + n_{2\downarrow}] - [n_{1\uparrow} + n_{1\downarrow}]$, $m = [n_{1\uparrow} - n_{2\uparrow}] - [n_{1\downarrow} - n_{2\downarrow}]$, $\delta m = [n_{2\uparrow} - n_{2\downarrow}] - [n_{1\uparrow} - n_{1\downarrow}]$, m дает полный магнитный момент на атом, а δm дает разность магнитных моментов между двумя соседними орбиталями. Здесь мы пренебрегли постоянным сдвигом зоны в кубической ПМ фазе из-за кулоновского и обменного взаимодействий $(E/4)n$, где $E = U + 2U' - J$, а n – общее число электронов на атом. Энергии четырех спин-орбитальных подзон $E_{k\gamma\sigma}$ определяются следующим выражением:

$$E_{k\gamma\sigma} = \varepsilon_k + \lambda \left(Ge + \frac{A}{4} \delta n \right) - \sigma \frac{Bm}{4} + \sigma \lambda \frac{D}{4} \delta m, \quad (2.24)$$

где $\sigma = \pm 1$ для состояний с проекциями спина «вверх» и «вниз», соответственно, а $\lambda = \pm 1$ для орбиталей 1 и 2. В соответствии с гамильтонианом (2.23)

свободную энергию на атом можно записать так же, как в работе [165]

$$F = -N \frac{1}{\beta} \sum_{k,\gamma,\sigma} \ln [1 + \exp \{-\beta (E_{k\gamma\sigma} - \mu)\}] + \sum_{k,\gamma,\sigma} \mu n_{k\gamma\sigma} + \frac{1}{8} NA (\delta n)^2 + \frac{1}{8} NB m^2 + \frac{1}{8} ND (\delta m)^2 + \frac{3}{4} NC_0 e^2 + \frac{1}{3} NC_1 e^3. \quad (2.25)$$

В выражении (2.25) $\beta = 1/kT$ и μ – химический потенциал в мартенситной фазе, заданный $\mu = \mu_{PC} + \Delta\mu$, μ_{PC} – химический потенциал в ПМ кубической фазе. Это следует из термодинамического равновесия электронов в четырех подзонах в мартенситной фазе. Свободная энергия (2.25) включает в себя четыре параметра порядка e , m , δn , δm , но в нашей задаче есть только два основных параметра порядка – e и m . Нужно выразить два других параметра порядка δn и δm через e и m . Затем для изучения ФП свободную энергию F следует разложить по параметрам e и m вплоть до четвертого порядка. Для упрощения записываем параметры δn и δm следующим образом

$$\begin{aligned} \delta n &= \sum_{k,\sigma} [f(E_{k2\sigma}) - f(E_{k1\sigma})], \\ \delta m &= \sum_{k,\sigma} [f(E_{k2\sigma}) - f(E_{k1\sigma})], \end{aligned} \quad (2.26)$$

где $f(E)$ – функция Ферми:

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp \{\beta (E - \mu)\}}. \quad (2.27)$$

Раскладывая функции Ферми по их значениям в ПМ кубической фазе, выразим δn и δm как функции от e , m , $\Delta\mu$ и интегралов Стонера I_n :

$$I_n = \int_{-\infty}^{-\infty} \rho(\varepsilon) \left(\frac{\partial^n f}{\partial \varepsilon^n} \right) d\varepsilon \quad (2.28)$$

$\rho(\varepsilon)$ в выражении (2.28) – ПЭС в пересчете на один атом в ПМ кубической фазе.

Далее приходим к следующему выражению для δn и δm , где были сохранены слагаемые вплоть до третьих степеней e , m , достаточных для получения свободной энергии до четвертого порядка по параметрам порядка e и m . По-

сле всех преобразований окончательное выражение свободной энергии можно записать в следующем виде

$$F = F_0 + \frac{1}{2}a_2e^2 + \frac{1}{3}a_3e^3 + \frac{1}{4}a_4e^4 + \frac{1}{2}b_2m^2 + \frac{1}{4}b_4m^4 + \frac{1}{2}Ce^2m^2, \quad (2.29)$$

где

$$\begin{aligned} a_2 &= \frac{[1 - (A + 4\alpha)I_1]G^2}{\alpha(1 - AI_1)}, \quad a_3 = C_1, \quad a_4 = \frac{2}{3} \frac{I_1X_2G^4}{(1 - AI_1)^4}, \\ b_2 &= \frac{B}{4}(1 - BI_1), \quad b_4 = \frac{2}{3} \left(\frac{B}{4}\right)^4 I_1X_2, \quad C = 2 \left(\frac{B}{4}\right)^4 \frac{I_1X_3G^2}{(1 - AI_1)^2}, \\ \alpha &= \frac{2G^2}{3C_0}, \quad X_2 = 3 \left(\frac{I_2}{I_1}\right)^2 - \frac{I_3}{I_1}, \quad X_3 = \left(\frac{I_2}{I_1}\right)^2 - \frac{I_3}{I_1} - \frac{2DI_1}{1 - DI_1} \left(\frac{I_2}{I_1}\right)^2. \end{aligned} \quad (2.30)$$

$I_{1,2,3}$ – интегралы Стонера, зависящие от температуры и значений ПЭС, первой и второй производных ПЭС для $\varepsilon = E_F$. Первый интеграл Стонера I_1 можно записать в виде

$$I_1 = \rho(E_F) \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left[\left(\frac{\rho''(E_F)}{\rho(E_F)} \right)^2 - \frac{\rho''(E_F)}{\rho(E_F)} \right] \right\}. \quad (2.31)$$

Разложение свободной энергии (2.29) справедливо при конечной температуре и для любой формы ПЭС. На основе свободной энергии можно получить равновесные состояния с помощью минимизации по параметрам порядка m и e . Аналитическая минимизация функционала приводит к четырем равновесным состояниям:

1. ПМ кубическая фаза (**PM-C**)

$$m = 0, e = 0;$$

Условия устойчивости:

$$a_2 \geq 0, b_2 \geq 0.$$

2. ПМ тетрагональная фаза (**PM-T**)

$$m = 0, e = \frac{-a_3 \pm \sqrt{a_3^2 - 4a_2a_4}}{2a_4};$$

Условия устойчивости:

$$a_2 + 3e^2a_4 \geq 0, Ce^2 + b_2 \geq 0.$$

3. ФМ кубическая фаза (**FM-C**)

$$m = \sqrt{-\frac{b_2}{b_4}}, e = 0;$$

Условия устойчивости:

$$Cm^2 + a_2 \geq 0, b_2 + 3m^2b_4 \geq 0.$$

4. ФМ тетрагональная фаза (**FM-T**)

$$m = \sqrt{-\frac{b_2a_4 + Ce^2}{b_4}},$$

$$e = \frac{-a_3b_4 \pm \sqrt{(a_3b_4)^2 - 4(a_4b_4 - C^2)(a_2b_4 - Cb_2)}}{2(a_4b_4 - C^2)}.$$

Условия устойчивости:

$$a_2 + 3e^2a_4 + Cm^2 \geq 0,$$

$$(a_2 + 3e^2a_4 + Cm^2a)(b_2 + 3m^2b_4 + Ce^2) - (2Cem)^2 \geq 0.$$

После аналитической минимизации энергии (2.29) можно построить фазовую диаграмму при $T = 0$ и изучить ФП для любой модели ПЭС и для любого заполнения зоны. При $T = 0$ интегралы Стонера $I_{1,2,3}$ пропорциональны $\rho(E_F)$, $\rho'(E_F)$ и $\rho''(E_F)$, соответственно. Интересным является случай полузаполненной зоны, где $\rho'(E_F) = 0$ [166]. В этом случае $\rho'(E_F) = 0$ и, следовательно, энергии в разных фазах могут быть выражены как кратные $I_3/I_1 = \rho''(E_F)/\rho(E_F)$. Фазовая диаграмма в координатах $(4\alpha\rho(E_F), B\rho(E_F))$ для случая полузаполненного состояния представлена на рисунке 2.9(а). Сплошные линии на фазовой диаграмме соответствуют линиям фазовых переходов.

Из фазовой диаграммы видно, что существует четыре возможных состояния. В отличие от модели эффекта Яна-Теллера в изотропном ферромагнетике [156] предложенная модель позволяет описать сосуществование ферромаг-

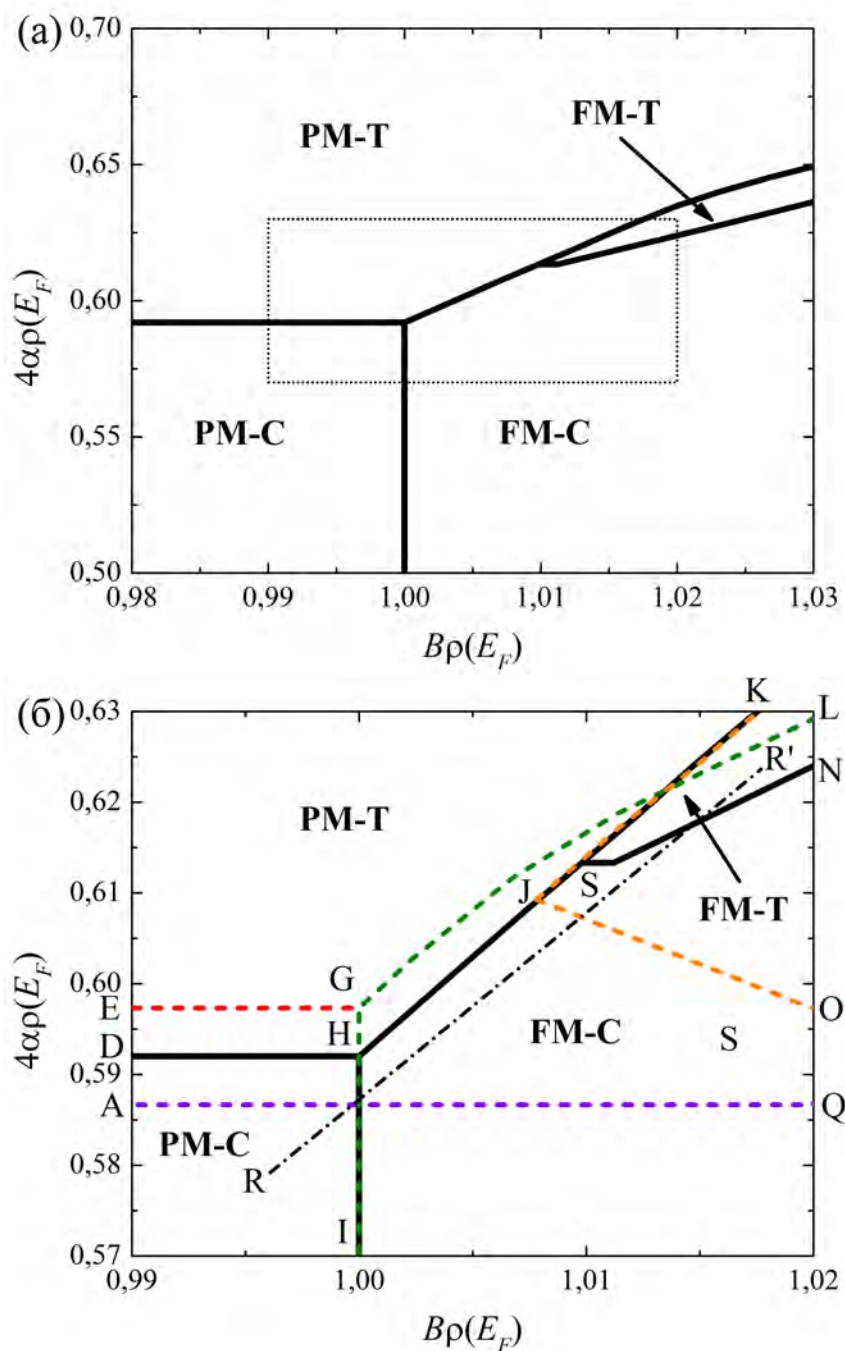


Рисунок 2.9 — (а) Фазовая диаграмма сплава Ni-Mn-Ga в координатах $(4\alpha\rho(E_F), B\rho(E_F))$ при $T = 0$ для случая полузаполненной зоны; (б) область фазовой диаграммы в увеличенном масштабе. Сплошными линиями обозначены линии ФП, пунктирными линиями обозначены линии потери устойчивости фаз, штрих-пунктирной линией обозначен термодинамический путь

нетизма и искаженной структурной фазы. Рассмотрим более детально увеличенную область данной диаграммы, изображенную на рисунке 2.9(б). Пунктирными линиями на данном рисунке обозначены линии потери устойчивости фаз. Фаза **PM-C** устойчива внутри области EGI. Фаза **PM-T** устойчива выше линии AQ. Фаза **FM-C** устойчива в области, ограниченной линиями IG и GL. Фаза **FM-T** в области KJO. Между фазами существуют следующие ФП: вдоль линии DH – ФП 1-го рода между ПМ кубической и тетрагональной фазами; вдоль линии HI – магнитный ФП 2-го рода между ПМ и ФМ кубическими фазами; вдоль линии HS – ФП 1-го рода между ФМ кубической и ПМ тетрагональной фазами; вдоль линии SN – ФП 1-го рода между ФМ кубической и тетрагональной фазами; вдоль линии SK – ФП 2-го рода между ПМ и ФМ тетрагональными фазами. Рассмотрим термодинамический путь RR' на рисунке 2.9(б). Видно, что по этому пути система из ПМ аустенитной фазы (**PM-C**) переходит в ФМ кубическую фазу (**FM-C**), а последняя, в свою очередь, переходит в ФМ тетрагональную фазу (**FM-T**). Расчеты показывают, что этот переход сопровождается гистерезисом параметров порядка. Этот факт доказывает, что мы имеем ФП 1-го рода. Экспериментально наблюдаются те же последовательности ФП в сплавах Ni-Mn-Ga [45].

Используя результаты расчетов ПЭС *ab initio* для сплавов Ni₂MnGa и Ni_{2,25}Mn_{0,75}Ga [19], можно вычислить энергии состояний в данных концентрациях и затем разность энергий при $T = 0$. Полученная таким образом разность энергий определяет энергетический барьер между фазами, который должен преодолеваться при повышении температуры и соответствует температуре ФП между состояниями.

На рисунке 2.10(а) представлены рассчитанные численно концентрационные зависимости разности энергий ΔE между фазами **PM-C**, **FM-C** – $E(\text{PM-C}) - E(\text{FM-C})$ и **FM-C**, **FM-T** – $E(\text{FM-C}) - E(\text{FM-T})$. Первая разность соответствует температуре магнитного ФП (точка Кюри – T_C), а вторая – температуре структурного мартенситного ФП (T_m). Из рисунка 2.10(а) видно, что с увеличением концентрации x разность $E(\text{PM-C}) - E(\text{FM-C})$ монотонно уменьшаются, а разность $E(\text{FM-C}) - E(\text{FM-T})$ монотонно увеличивается. Данное поведение качественно описывает наблюдаемое экспериментально поведение температур $T_C(x)$ и $T_m(x)$ (рисунок 2.10(б)) в сплавах Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga [45].

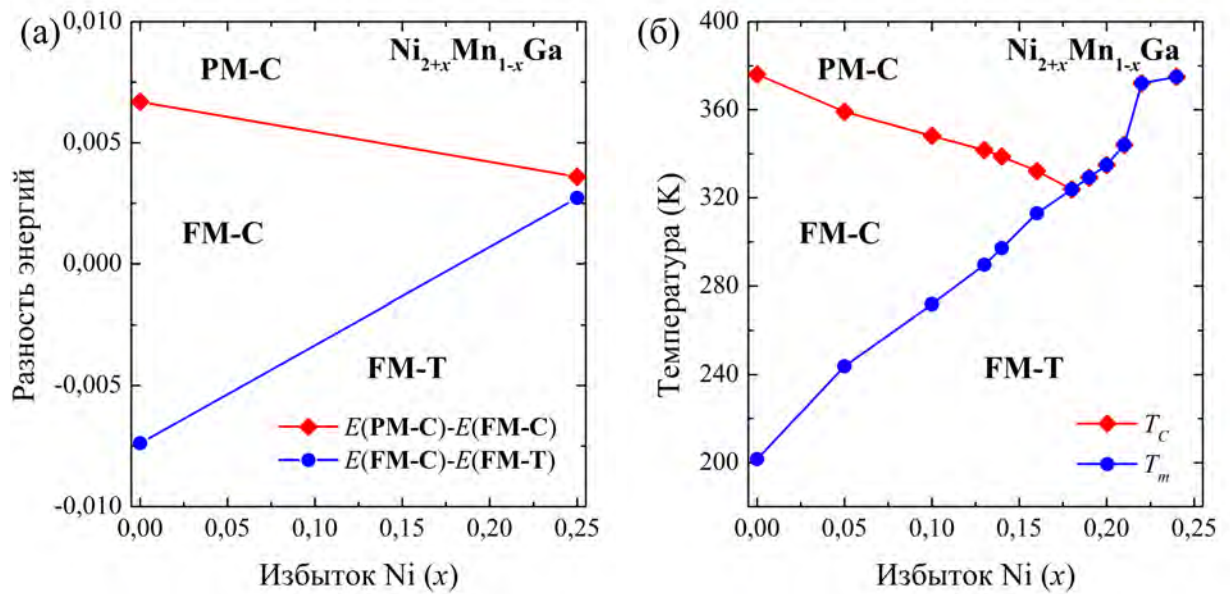


Рисунок 2.10 — (а) Вычисленные разностей энергий между фазами ΔE и (б) экспериментальные температуры ФП в зависимости от избытка Ni (x) серии сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ ($0 \leq x \leq 0,25$). Экспериментальные данные взяты из работы [45]

2.7 Выводы к главе 2

В данной главе проведено исследование фазовых превращений в сплавах Гейслера Ni-Mn-Z ($Z = \text{Ga}, \text{In}$) с помощью феноменологической теории фазовых переходов Ландау.

Анализ температурного гистерезиса в сплавах Гейслера Ni-Mn-Ga со связанным магнитоструктурным фазовым переходом с помощью теории Ландау, включающей упругий, магнитный и модуляционный параметры порядка показал, что ширина гистерезиса структурного фазового перехода (из ФМ кубической фазы в ФМ тетрагональную модулированную) уменьшается с увеличением отношения A/a и исчезает при соотношении $A/a = 0,43$. Параметр A в данном отношении связан с квадратом энергии мягкой фононной моды акустической ветви TA_2 , а a соответствует упругой постоянной C_0 .

Анализ температурного гистерезиса в сплаве Гейслера $\text{Ni}_{2,18}\text{Mn}_{0,82}\text{Ga}$ с магнитоструктурным переходом в сильных магнитных полях показал, что критическое магнитное поле, при котором исчезает гистерезис фазового перехода, составляет около 250 кЭ.

Феноменологическое описание сплавов Гейслера с инверсией обменного взаимодействия в рамках модели двухподрешеточного антиферромагнетика с

неодинаковыми подрешеточными намагниченностями показало, что в общем случае могут существовать четыре разные магнитные фазы: ПМ, ФМ, АФМ и ФиМ. В рассматриваемом приближении (без учета магнитной анизотропии, анизотропного магнитоупругого взаимодействия) симметрия ПМ и магнитоупорядоченных фаз может быть только кубической или тетрагональной. Рассчитана фазовая диаграмма в координатах внутривещного обменного взаимодействия и модуля упругости 2-го порядка, на которой существует термодинамический путь со следующими фазовыми превращениями: из ПМ кубической фазы в ФМ тетрагональную, затем ФП между ФМ тетрагональной в ФиМ тетрагональной фазами. Данная последовательность качественно совпадает и позволяет описать экспериментально наблюдаемые ФП в сплаве Гейслера $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,4}\text{In}_{0,6}$ [153].

При исследовании влияния эффекта Яна-Теллера на фазовые превращения в сплаве Ni-Mn-Ga была получена макроскопическая свободная энергия, из микроскопического гамильтониана на основе модели Хаббарда ферромагнетика с учетом зонного эффекта Яна-Теллера и ангармонического члена третьего порядка для упругой подсистемы. В результате аналитической минимизации свободной энергии построена фазовая диаграмма в координатах обменное взаимодействие – взаимодействия Яна-Теллера. Эта фазовая диаграмма включает ферромагнитную тетрагональную фазу (в отличие от модели зонного эффекта Яна-Теллера в изотропном ферромагнетике) и позволяет описать экспериментально наблюдаемую последовательность фазовых переходов в сплаве Ni-Mn-Ga. Кроме того, предложенная модель позволяет качественно описать поведение температур фазовых переходов T_C и T_m с различной концентрацией x в сплавах $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$.

Основные результаты главы отражены в работах [A1–A4; A7; A18; A19; A31].

Глава 3. Кристаллическая структура, магнитные свойства и фазовые превращения в сплавах Ni-Mn-(Ga, Ge, In, Sn)

В настоящее время ферромагнитные 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 Ni₂MnGa. Он является ферромагнитным в аустенитном и мартенситном состояниях. Как правило, регулирование температур как структурных, так и магнитных переходов может быть полезно для достижения лучших функциональных свойств. Очевидно, что возможность получения различных композиционных фазовых диаграмм, включающих желаемые физические свойства, является основной проблемой для улучшения технологий, в основе которых лежат сплавы Гейслера. С одной стороны, композиционные фазовые диаграммы могут быть получены экспериментально с использованием композиционных диапазонов, которые позволяют контролировать одновременный синтез и характеризацию больших массивов образцов. С другой стороны, композиционные диаграммы могут быть получены теоретически с помощью первых принципов и моделирования Монте-Карло.

Объектами исследования данной главы являются трехкомпонентные магнитоупорядоченные сплавы, составленные на основе Ni – Ni-Mn-(Ga, Ge, In, Sn).

В данной главе представлены результаты исследований *ab initio* основного состояния, а также магнитных свойств сплавов Гейслера Ni-Mn-(Ga, Ge, In, Sn). Равновесные магнитные состояния, а также магнитные свойства (магнитные моменты, параметры магнитного обменного взаимодействия и температура Кюри) исследуются с помощью первопринципных вычислений и МК-моделирования. Нестехиометрические композиции реализуются как с помощью подхода суперячеек, так и в рамках приближения когерентного потенциала.

Проводится сравнение полученных результатов с имеющимися экспериментальными данными.

3.1 Сплавы Ni-Mn-(Ga, Ge, In, Sn). Постановка задачи

В настоящее время интенсивно исследуются новые магнитные материалы – сплавы Гейслера Ni-Mn-(Ga, In, Sn, Sb), проявляющие эффект памяти формы в магнитном поле [8; 21; 40; 78; 168; 169]. Эти сплавы при охлаждении испытывают мартенситное превращение из ФМ или ПМ аустенита в ФМ или слабомагнитный мартенсит в зависимости от содержания атомов Ni или Mn [21; 45; 76; 78; 168; 169]. Сосуществование магнитных и структурных фазовых переходов в нестехиометрических сплавах Гейслера с эффектом памяти формы Ni-Mn-(Ga, In, Sn, Sb) способствует их потенциальному применению в магнитном холодильном оборудовании. Кроме того, в серии композиций реализуется связанный магнитоструктурный переход, сопровождающийся большим изменением намагниченности. В результате большое изменение намагниченности тесно связано с магнитокалорическими, магнитомеханическими и магниторезистивными свойствами [14; 16; 21–23; 40; 169; 170]. Предыдущие исследования показывают, что изменения в химическом составе играют важную роль в эффективном взаимодействии обеих температур перехода, что приводит к их слиянию и улучшает свойства сплавов. Потенциальные технологические применения, использующие эти уникальные свойства, делают сплавы Гейслера интересными и интригующими. Поэтому идет поиск новых композиций с улучшенными свойствами.

Среди ФМ сплавов Гейслера с памятью формы наиболее изученными являются сплавы Ni-Mn-Ga. Такой большой интерес к ним связан с уникальными свойствами, которые демонстрирует прототип – соединение стехиометрического состава Ni₂MnGa [14; 21; 170]. Множество различных нестехиометрических композиций Ni-Mn-Ga, которые были синтезированы и охарактеризованы в последние двадцать лет, нанесены на тройную фазовую диаграмму. Наиболее популярные композиции локализованы в средней части тройной диаграммы, близкой к стехиометрической системе. Большинство хорошо изученных соединений

принадлежат к семействам $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ ($x = 0,0 - 0,39$) и $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$ ($x = 0,0 - 0,40$). Они демонстрируют сильную связь между магнитной и структурной подсистемами [23].

В работах [61–63] были представлены тройные композиционные фазовые диаграммы, из которых следует изменчивость нескольких основных физических свойств в зависимости от химического состава Ni-Mn-Ga. Эти диаграммы являются композиционными картами, которые показывают наиболее устойчивые составы сплавов или составы, которые имеют наибольший магнитный момент, или те составы, которые представляют наиболее твердую кристаллическую структуру. Это был принципиальный шаг, который показал, что даже составы сплавов Гейслера, далекие от стехиометрического, могут иметь значительный потенциал для применений. Тем не менее, эти расчеты были сделаны с помощью метода SPRKKR, который отлично подходит для изучения нестехиометрических соединений, однако, может быть недостаточен для подробного описания локальной химической связи, из-за приближения молекулярного поля, используемого в этом методе. В данной главе исследуются тройные диаграммы, описанные выше, но с использованием более точного подхода — подхода суперячейки, который учитывает локальные химические эффекты без приближения молекулярного поля.

Экспериментальные и теоретические данные показывают, что магнитные свойства (такие как параметры обменного взаимодействия, магнитный момент, температура Кюри и т.д.) сплавов зависят от стехиометрии [45; 148; 151; 171–173]. Расчеты сплавов Ni-Mn-Ga из первых принципов показывают, что атомы Mn, занимающие другие, чем Mn, подрешетки, связаны антиферромагнитно [172; 173]. Также расчеты показывают, что структурный беспорядок оказывает существенное влияние на параметры магнитного обмена [148; 172].

В последние годы возник интерес к сплавам Гейслера Ni-Mn-Ge. На сегодняшний день эта группа сплавов остается практически не исследованной с теоретической и экспериментальной точек зрения [174–184]. Тем не менее, имеется несколько недавних экспериментальных исследований тонкопленочных и объемных образцов Ni_2MnGe [174–178]. М.С. Лунд (*M.S. Lund*) [174] и Дж. Лу (*J. Lu*) [175] изучали тонкие пленки $L2_1\text{-Ni}_2\text{MnGe}$, растущие методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложке GaAs, и получили пленки с ферромагнитным поведением и температурой Кюри 300 и 320 К соот-

ветственно. Структурные и магнитные свойства как упорядоченных $L2_1$ тонкопленочных, так и объемных образцов Ni_2MnGe были изучены В.А. Оксененко (*V.A. Oksenenko*) [176]. Было получено сложное поведение намагниченности с температурами Кюри для пленок и объемных образцов как 280 и 257 К, соответственно. Магнитные и магнитокалорические свойства объемного $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ge$ ($x = 0,1$ и $0,2$) были представлены П.З. Си (*P.Z. Si*) [177]. Обнаружено, что температура Кюри уменьшается с 246 до 151 К с увеличением избыточного содержания Ni. У. Адем (*U. Adem*) [178] изучил влияние температуры отжига на структурные и магнитные свойства объемного сплава Ni_2MnGe . Оказалось, что стехиометрический образец демонстрирует только ФП ферромагнетик-парамагнетик в аустените при нагревании без мартенситного превращения. Температура Кюри аустенита близка к комнатной температуре (≈ 300 К) [178].

С теоретической точки зрения системы Ni-Mn-Ge были недавно исследованы в серии работ с использованием расчетов из первых принципов [179–184]. А. Заяк (*A. Zayak*) и П. Энтель (*P. Entel*) [179] обсудили дисперсии фононов, структурные неустойчивости и характер мартенситных превращений в серии стехиометрических сплавов Гейслера на основе Ni и Co, включая Ni_2MnGe . Было показано, что в случае Ni_2MnGe происходит размягчение в акустической фононной моде с двумя минимумами, наблюдаемыми при малых и больших значениях волнового числа. Авторы сообщили о неустойчивости структуры $L2_1$ этого кристалла. Электронная структура и магнитные свойства $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ge$ в зависимости от приложенного давления изучались М. Пугачевой-Михальской (*M. Pugaczowa-Michalska*) [180; 181]. Показано, что структура $L2_1$ Ni_2MnGe устойчива, как следует из расчетов когезионной энергии [180]. Также было обнаружено, что общий магнитный момент уменьшается с увеличением избыточных атомов Ni [181]. Следует отметить, что в последнем случае нестехиометрические составы изучались с использованием приближения КП. Кроме того, в [180] было показано, что полный и парциальные магнитные моменты линейно уменьшаются при приложении давления, а плотность состояний слабо зависит от давления. Термодинамические и электронные свойства Ni_2MnGe были изучены из первых принципов и в приближении Дебая в [183; 184]. Стабильная структура $L2_1$ следует из выполнения условий Коши для модулей упругости [183]. Х. Ло (*H. Luo*) [184] обсуждалась возможность мартенситного превращения в

Ni_2MnGe и Mn_2NiGe . Сравнивая разность энергий между мартенситом и аустенитом, они предсказали структурную трансформацию в обоих составах. В целом в большинстве случаев оптимизированные параметры решетки, полные и парциальные плотности состояний и магнитных моментов были получены только для стехиометрического случая с кубической структурой $L2_1$.

В данной главе представлены результаты исследования основного состояния сплавов Ni-Mn-(Ga, In, Sn, Sb), тройной диаграммы сплавов Ni-Mn-Ga, а также влияния избыточных атомов Ni и Mn на структурные и магнитные свойства в рамках первых принципов и метода Монте-Карло. В первой части главы исследуется основное состояние стехиометрических сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Ga}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Sn})$. Во второй части исследуются кристаллическая структура, а также магнитные свойства сплавов Ni-Mn-Ga на тройной диаграмме. В третьей части исследуются свойства сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ge}$ и $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Ge}_{1-x}$, а также фазовые превращения в данных сплавах.

3.2 Основное состояние аустенитной фазы сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Ga}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Sn})$

В данном параграфе проводится исследование основного магнитного состояния стехиометрических сплавов Гейслера $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Ga}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Sn})$ с помощью геометрической оптимизации кристаллической структуры.

Расчеты основного состояния проводились с использованием вычислительного пакета VASP [127; 128] в рамках приближения обобщенного градиента (GGA), в параметризации ППердью, Бурке и Эрнцернхофа (*Perdew, Burke, Ernzerhof* – *PBE*) [185]. При проведении геометрической оптимизации первая зона Бриллюэна была разделена на сетку $8 \times 8 \times 8$ по схеме Монхорста-Пака [186]. Энергия обрезания плоских волн в расчетах принималась равной 400 – 750 эВ. В вычислениях использовались ППВ-потенциалы со следующими электронными конфигурациями: Ni($3d^8 3p^6 4s^2$), Mn($3p^6 3d^5 4s^2$), Ga($3d^{10} 4p^{14} s^2$), In($4d^{10} 5p^{15} s^2$), Ge($3d^{10} 4p^2 4s^2$), Sn($4d^{10} 5p^2 5s^2$).

Для расчетов была использована суперячейка из 16 атомов с ГЦК-структурой типа $L2_1$ (пространственная группа $Fm\bar{3}m$, №225) со структурой

Cu_2MnAl в качестве прототипа. Следует отметить, что расчеты основного состояния выполнялись для ФМ и АФМ-упорядочений магнитных моментов атомов Mn, как показано на рисунке 3.1.

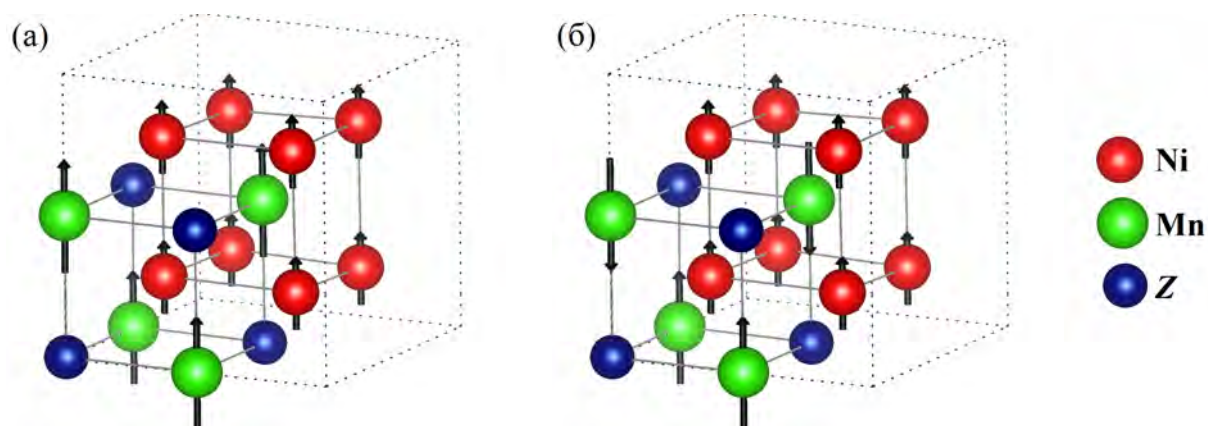


Рисунок 3.1 — Рассматриваемые магнитные состояния в суперячейке из 16 атомов для сплавов Ni_2MnZ ($Z = \text{Ga}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Sn}$): (а) ФМ и (б) АФМ конфигурации атомов Mn

На рисунке 3.2 представлены зависимости разностей энергий от параметра решетки в сплавах Ni_2MnZ по отношению к состояниям с наименьшей энергией. Сплавы, приведенные на рисунке 3.2, характеризуются числом валентных электронов на атом, e/a , следующим образом: 7,50 для Ni_2MnGa , Ni_2MnIn и 7,75 для Ni_2MnGe , Ni_2MnSn соответственно. Из рисунка видно, что для всех сплавов Ni_2MnZ ($Z = \text{Ga}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Sn}$) ФМ упорядочение более выгодно, чем АФМ.

Для проверки устойчивости аустенитной фазы рассматриваемых сплавов была вычислена энергия формирования следующим образом:

$$E_{\text{форм.}} = E_{\text{полн.}}(\text{Ni}_2\text{MnZ}) - [2E_{\text{ат.}}(\text{Ni}) + E_{\text{ат.}}(\text{Mn}) + E_{\text{ат.}}(\text{Z})]. \quad (3.1)$$

Здесь $E_{\text{полн.}}$ — полная энергия системы; $E_{\text{ат.}}(\text{Ni})$, $E_{\text{ат.}}(\text{Mn})$ и $E_{\text{ат.}}(\text{Z})$ — полные энергии на атом чистых элементов Ni, Mn и Z, соответственно.

Проведенные вычисления энергии формирования показывают, что сплавы Ni_2MnZ ($Z = \text{Ga}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Sn}$) в аустенитном состоянии с ФМ упорядочением являются устойчивыми.

Равновесные параметр кристаллической решетки, магнитный момент, а также значение энергии формирования для сплавов Ni_2MnZ приведены в таблице 2. Здесь также приведены равновесные параметры кристаллической решетки и магнитные моменты, взятые из других теоретических и экспериментальных работ.

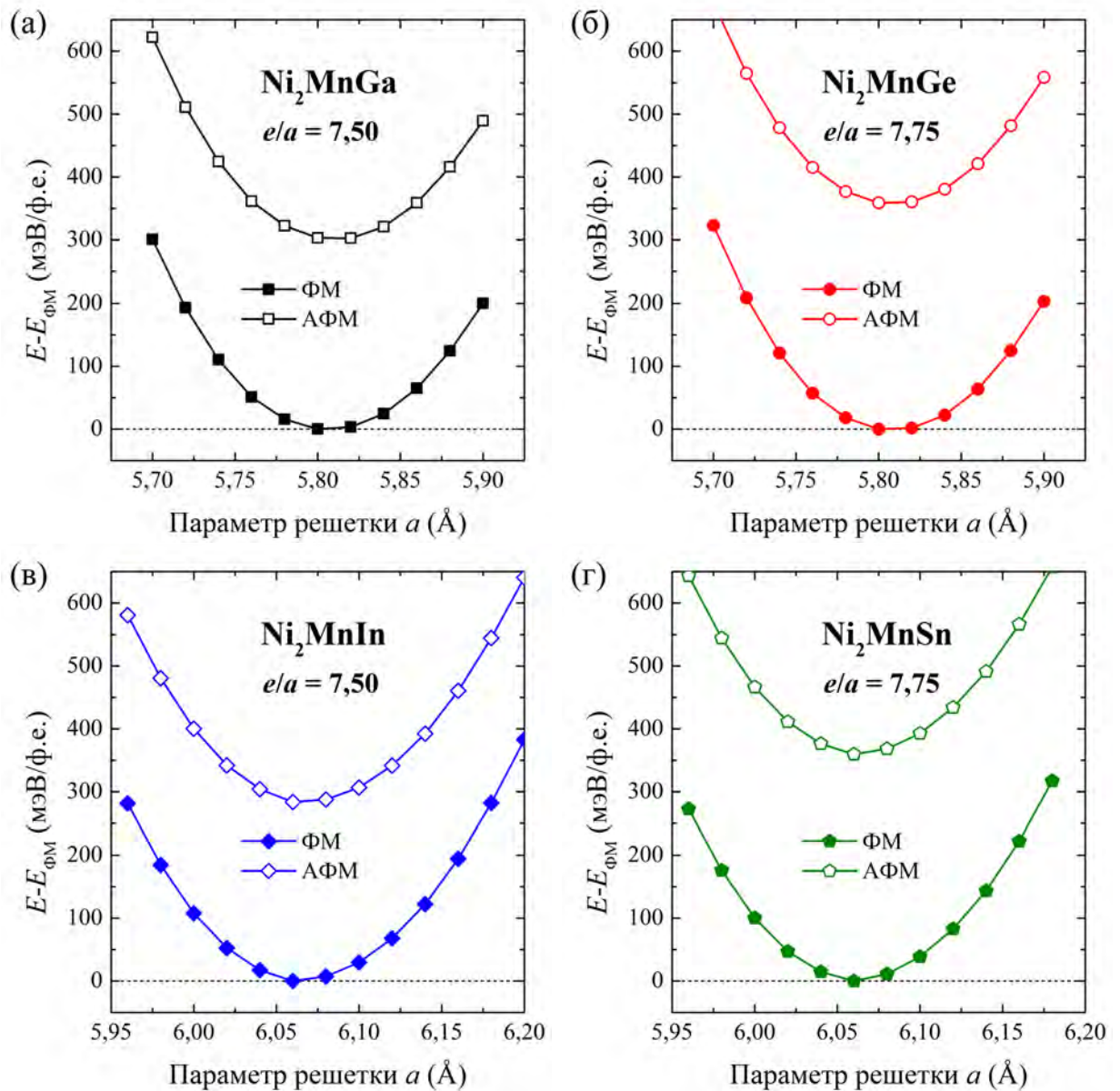


Рисунок 3.2 — Разности полной энергии в зависимости от параметра кристаллической решетки по отношению к ФМ конфигурации для сплавов Ni_2MnZ ($Z = \text{Ga}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Sn}$) с ФМ (закрытые символы) и АФМ (открытые символы) спиновыми конфигурациями

3.3 Тройная диаграмма сплавов Ni-Mn-Ga

В данном параграфе исследуются тройные диаграммы, построенные с помощью подхода суперячеек, который учитывает локальные химические эффекты. Приводятся результаты систематических исследований нестехиометрических композиций сплавов Ni-Mn-Ga в широком интервале композиций.

Все расчеты выполнялись с использованием теории функционала плотности в рамках пакета VASP [127; 128]. Для учета обменно-корреляционных

Таблица 2 — Равновесные параметры кристаллической решетки a_0 (в Å), магнитные моменты μ_0 (в $\mu_B/\text{ф.е.}$), а также энергии формирования $E_{\text{форм.}}$ (в эВ/ф.е.) сплавов Гейслера $\text{Ni}_2\text{Mn}Z$ ($Z = \text{Ga, Ge, In, Sn}$). Для сравнения приводятся имеющиеся теоретические [23; 188] и экспериментальные [7; 178; 189] данные, обозначенные как $a_0^{\text{теор.}}$ ($\mu_0^{\text{теор.}}$) и $a_0^{\text{эксп.}}$ ($\mu_0^{\text{эксп.}}$)

Сплав	Ni_2MnGa	Ni_2MnGe	Ni_2MnIn	Ni_2MnSn
e/a	7,50	7,75	7,50	7,75
a_0	5,80	5,80	6,07	6,06
μ_0	4,00	3,69	4,07	3,87
$E_{\text{форм.}}$	−1.059	−0.696	−0.281	−0.591
Теоретические данные из других работ				
$a_0^{\text{теор.}}$	5,80	5,82	6,09	6,07
$\mu_0^{\text{теор.}}$	4,01	4,01	4,41	4,06
Экспериментальные данные				
$a_0^{\text{эксп.}}$	5,83	5,82	6,07	6,05
$\mu_0^{\text{эксп.}}$	4,17	3,81	4,04	4,01

эффектов использовалось приближение (GGA-PBE) [185]. Вычисления основного состояния выполнялись с помощью подхода суперячейки, составленной из 16 атомов. В расчетах были использованы следующие электронные конфигурации псевдопотенциалов: Ni ($3p^6 3d^8 4s^2$), Mn ($3p^6 3d^6 4s^1$), Ga ($3d^{10} 4s^2 4p^1$), соответственно. Энергия обрезания составляла 400 эВ, энергия обрезания плоских волн – 800 эВ. Выбор k -точек в зоне Бриллюэна для проведения расчетов геометрической оптимизации кристаллической структуры осуществлялся автоматически с помощью метода Монкхорста-Пака (*Monkhorst-Pack*) на сетке $8 \times 8 \times 8$ [186].

Геометрическая оптимизация кристаллической структуры проводилась с помощью двух подходов – электронной и ионной релаксации. В случае электронной релаксации оценка оптимизированных параметров кристаллической решетки осуществлялась с использованием зависимости полной энергии от объема ячейки в соответствии с уравнением состояния Берча-Мурнагана. В то вре-

мя как ионная релаксация была выполнена, в предположении изменения формы ячейки и положения ионов в решетке. Для исследования устойчивости соединений Ni-Mn-Ga была вычислена энергия формирования $E_{\text{форм.}}$ следующим образом:

$$E_{\text{форм.}} = E_{\text{полн.}}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Ga}_z) - [xE_{\text{ат.}}(\text{Ni}) + yE_{\text{ат.}}(\text{Mn}) + zE_{\text{ат.}}(\text{Ga})], \quad (3.2)$$

где $E_{\text{полн.}}$ – полная энергия сплава, x , y , z и $E_{\text{ат.}}(\text{Ni})$, $E_{\text{ат.}}(\text{Mn})$, $E_{\text{ат.}}(\text{Ga})$ – концентрации и полные энергии чистых элементов, соответственно.

В данной части исследования было рассмотрено 105 композиций, представленных на рисунке 3.3. Диаграмму, представленную на рисунке 3.3(а), можно условно разделить на 3 области. Первая область – все композиции с содержанием атомов марганца в суперячейке ≤ 4 («Область I», на рисунке 3.3(а)). Вторая область – все композиции с содержанием атомов марганца в суперячейке $4 - 8$ («Область II», на рисунке 3.3(а)). Третья область – все композиции с содержанием атомов марганца в суперячейке ≥ 8 («Область III», на рисунке 3.3(а)). Очевидно, что в первой области будет устойчиво лишь ФМ упорядочение, поскольку нет избыточных атомов Mn. Как следует из предыдущих расчетов, выполненных с помощью приближения КП [61–63] в средней части второй области возможна реализация ферримагнитного (Фим) упорядочения. Что касается третьей области, то здесь реализуются композиции типа Mn_2NiGa . В данном случае необходимо использовать новую решетку группы симметрии № 216. Данная структура является более устойчивой по сравнению с № 225. В связи с тем, что в элементарной ячейке структуры № 216 два атома Mn ($[\text{Mn}_1]$ и $[\text{Mn}_2]$) расположены в двух соседних подрешетках на расстоянии $d = \sqrt{3}/4$, то между ними заведомо возникает АФМ упорядочение.

Как видно из рисунка 3.3(б) три композиции из 105 рассмотренных являются стехиометрическими (Ni_2MnGa , Mn_2NiGa и Ga_2MnNi). Кроме того, на данной диаграмме можно отметить серию сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ ($x = 0,25; 0,5; 0,75$).

Для создания нестехиометрических композиций были использованы три типа кристаллических решеток. Схематическое изображение приведено на рисунке 3.4.

Первый тип (в дальнейшем описании будем обозначать # 225) – решетка с группой симметрии $Fm\bar{3}m$. В этом случае для всех композиций атомы Ni,

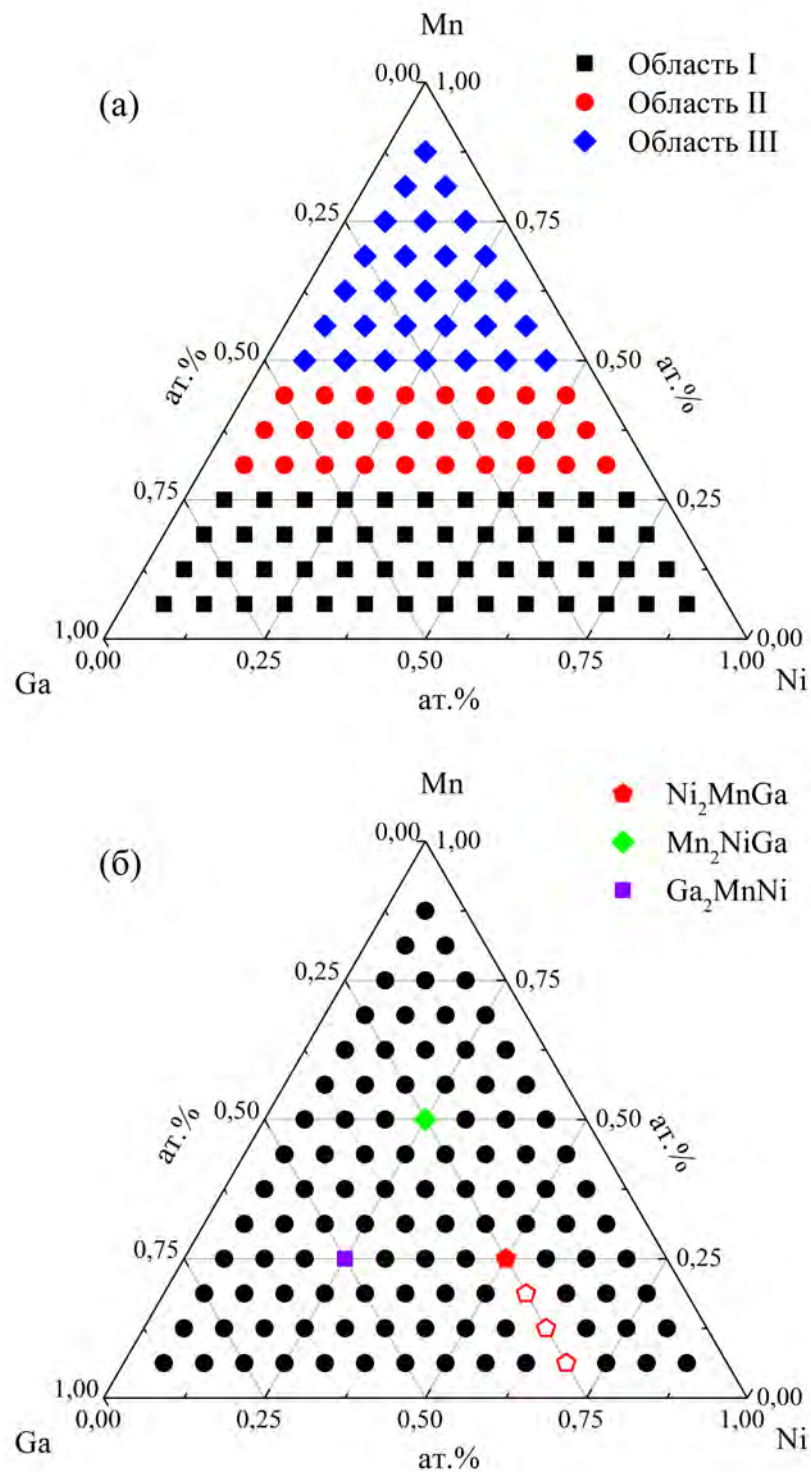


Рисунок 3.3 — Тройная фазовая диаграмма сплавов Ni-Mn-Ga. Символами обозначены композиции, для которых выполнялись вычисления. (а) Показаны характерные области. (б) Цветными символами показаны стехиометрические композиции: Ni_2MnGa , Mn_2NiGa , and Ga_2MnNi (закрытыми символами), а также серия сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ ($x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$) (открытые символы)

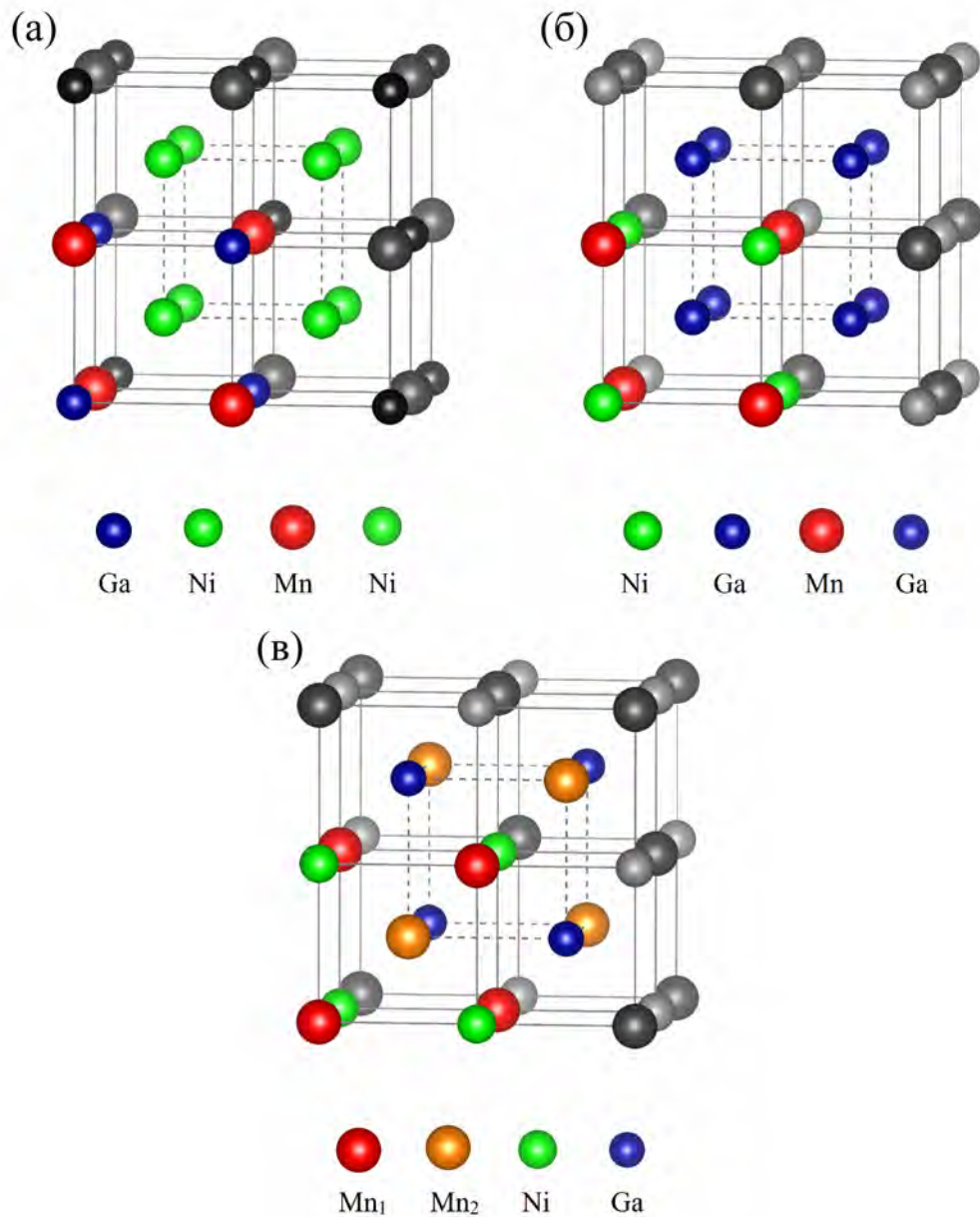


Рисунок 3.4 — Кристаллические решетки кубической структуры сплавов Ni-Mn-Ga. (а) Ni_2MnGa ($Fm\bar{3}m$, # 225); (б) Ga_2MnNi ($Fm\bar{3}m$, # 225'); (в) Mn_2NiGa ($F\bar{4}3m$, # 216). Цветом показаны суперячейки из 16 атомов, которые использовались в вычислениях

Mn и Ga размещаются в позициях Уайкова $8c$, $4b$ и $4a$, соответственно. Вторым тип (# 225') – решетка с группой симметрии $Fm\bar{3}m$, использовалась в случае, когда суперячейка содержит не менее 8 атомов Ga. В этом случае атомы Ga помещаются в позицию Уайкова $8c$, а атомы Mn и Ni в положениях $4a$ и $4b$, соответственно. Третий, последний тип кристаллической решетки, имеет группу симметрии $F\bar{4}3m$. В этом случае атомы Mn помещаются в позиции $4a$ (Mn_1) и $4c$ (Mn_2), атомы Ga и Ni – в позиции $4b$ и $4d$ соответственно. Данный тип используется, когда суперячейка содержит не менее 8 атомов Mn. Позиции атомов Ni,

Mn и Ga для всех рассмотренных типов кристаллических решеток приведены в таблице 3.

Таблица 3 — Позиции атомов Ni, Mn и Ga в различных кристаллических структурах, используемые в вычислениях

Позиции Уайкова		# 225	# 225'	# 216
4a	(0,0,0)	Ga	Ni	Mn
4b	$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$	Mn	Mn	Ni
8c*	$\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$	Ni	Ga	Mn
	$\left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right)$	Ni	Ga	Ga

* Для кристаллической структуры # 216 позиция Уайкова 8c разделяется на две позиции: 4c (1/4, 1/4, 1/4) и 4d (3/4, 3/4, 3/4).

Как известно, в нестехиометрических сплавах Ni-Mn-Ga реализуются АФМ взаимодействия между атомами Mn, расположенными в разных подрешетках. Необходимо учитывать различные магнитные конфигурации атомов Mn. Для композиций с избытком Ni и Ga были рассмотрены три магнитные конфигурации, обозначенные как ФМ (спины атомов Mn, расположенных на позициях Ni, Mn и Ga, параллельны) и две ФМ: ФМ-1 и ФМ-2. Для композиций с избытком Mn рассматривались одна ФМ и семь ФМ магнитных конфигураций. Знак магнитных моментов атомов Mn, расположенных в разных подрешетках приведен в таблице 4.

Экспериментальные исследования кристаллической структуры исследуемых сплавов показывают, что в зависимости от концентрации избыточных атомов Mn, Ni или Ga (выше 50 %) сплавы могут кристаллизоваться в кубические структуры групп симметрии #225 и #216 [187]. Результаты систематических расчетов равновесных энергий и магнитного упорядочения упомянутых выше структур с учетом разного размещения атомов представлены на рисунках 3.5-3.7. На рисунке 3.5 показано распределение равновесного параметра кристаллической решетки вместе с областями устойчивых типов кристаллической решетки. Эти расчеты показывают, что на тройной фазовой диаграмме реализовано только 3 типа кристаллических структур. Это #225, #225' (группа симметрии

Таблица 4 — Знак магнитного момента атомов Mn, размещенных в различных позициях различных кристаллических структур, используемых в вычислениях

Конфигурация	$(0, 0, 0)$	$\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$	$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$	$\left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right)$
ФМ	> 0	> 0	> 0	> 0
ФиМ-1	> 0	< 0	> 0	< 0
ФиМ-2	< 0	> 0	> 0	> 0
ФиМ-3	< 0	> 0	> 0	> 0
ФиМ-4	> 0	> 0	< 0	> 0
ФиМ-5	> 0	> 0	> 0	< 0
ФиМ-6	> 0	> 0	< 0	< 0
ФиМ-7	< 0	> 0	< 0	> 0
ФиМ-8	< 0	> 0	> 0	< 0
ФиМ-9	< 0	> 0	< 0	< 0

#225 с избытком Ga в позициях Уайкова $8c$) и #216. Следует отметить, что сплав, с решеткой типа #225' (группа симметрии #225 с избытком атомов Mn в позициях Уайкова $8c$) на этой диаграмме неустойчив.

Как видно из рисунка 3.5(а), наибольшее значение параметра кристаллической решетки ($\approx 6,5 \text{ \AA}$) наблюдается в нижнем левом углу тройной диаграммы, указывающим на композиции с самым высоким содержанием Ga. Области с минимальным параметром кристаллической решетки ($\approx 5,7 \text{ \AA}$) расположены в верхнем и правом углах диаграммы, соответствующим композициям с наибольшими концентрациями Mn и Ni, соответственно. Наибольшие параметры кристаллической решетки для соединений с избытком Ga обусловлены большим атомным радиусом Ga по сравнению с Mn и Ni, радиусы которых примерно равны друг другу. Этот результат согласуется с предыдущими расчетам, выполненными с помощью метода ККР в рамках приближения КП [63]. На рисунке 3.5(б) показаны области устойчивых типов кристаллической структуры вместе с распределением равновесной полной энергии относительно полной энергии кристаллической решетки типа #225. Вычисленная разность энергий

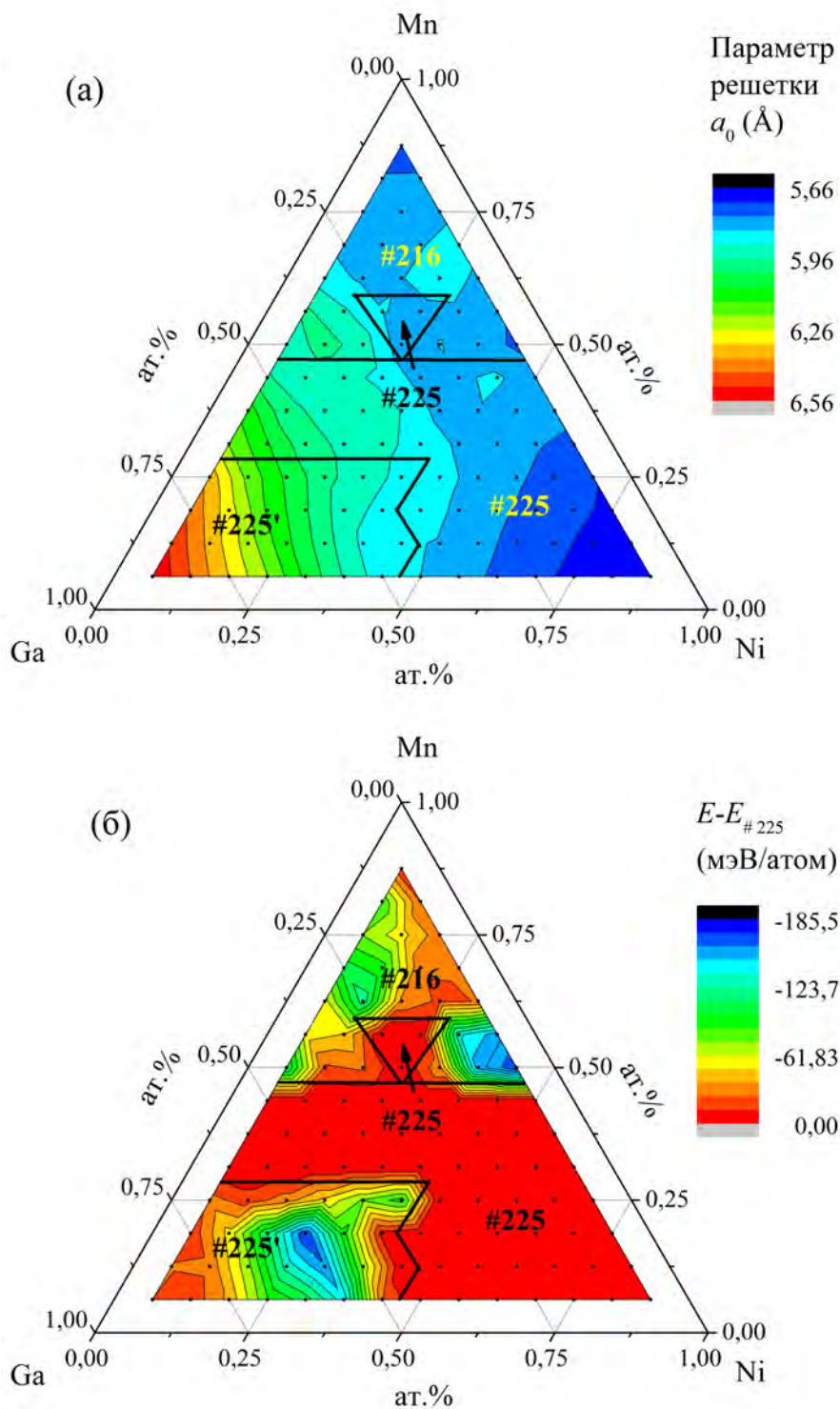


Рисунок 3.5 — Распределения (а) равновесного параметра кристаллической решетки и (б) равновесной полной энергии системы, вычисленной относительно полной энергии кристаллической решетки #225, нанесенные на тройную диаграмму сплава Ni-Mn-Ga.

Вычисления выполнены с помощью электронной релаксации

позволяет оценить температуру фазовых переходов между фазами, используя следующее выражение: $\Delta E \approx k_B T$ (где k_B – постоянная Больцмана).

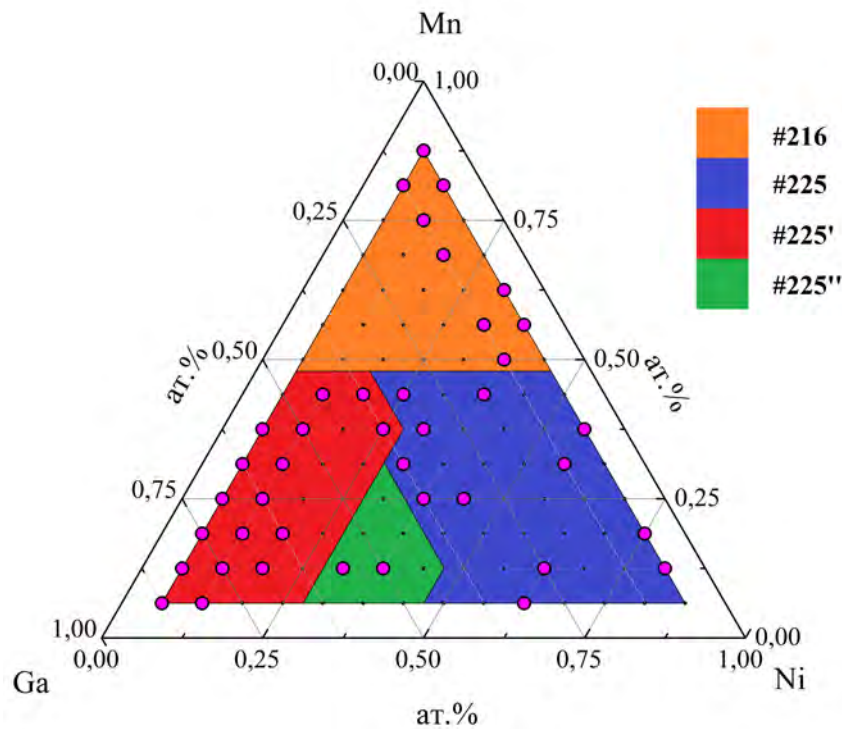


Рисунок 3.6 — Тройная фазовая диаграмма сплавов Ni-Mn-Ga в аустенитной фазе, построенная по данным ионной релаксации. Символами (o) показаны композиции, в которых кубическая структура неустойчива, а устойчива искаженная мартенситная структура более низкой симметрии. Область #225'' обозначает решетку с группой симметрии #225, в которой атомы Ga и Ni расположены на позиции Уайкова 8с

В результате ионной релаксации было получено, что из 105 рассмотренных композиций кубическая структура устойчива лишь в 65. Также установлено, что области существования структурных состояний, полученные с помощью ионной релаксации отличаются от таковых, полученных с помощью электронной релаксации. Также на тройной диаграмме ионной релаксации можно выделить область, которая не наблюдалась на диаграмме для случая электронной релаксации. Это область, которую обозначим #225''. В этой области в решетке группы симметрии атомы Ga и Ni располагаются на позиции Уайкова 8с. К этой области относятся 7 композиций, устойчивых в аустенитной фазе: $\text{Ga}_{2,50}\text{Mn}_{0,25}\text{Ni}_{1,25}$, $\text{Ga}_{2,25}\text{Mn}_{0,50}\text{Ni}_{1,25}$, $\text{Ga}_{2,00}\text{Mn}_{0,75}\text{Ni}_{1,25}$, $\text{Ga}_{1,75}\text{Mn}_{1,00}\text{Ni}_{1,25}$, $\text{Ga}_{2,25}\text{Mn}_{0,25}\text{Ni}_{1,50}$, $\text{Ga}_{1,75}\text{Mn}_{0,75}\text{Ni}_{1,50}$, $\text{Ga}_{2,00}\text{Mn}_{0,25}\text{Ni}_{1,75}$. Кроме того, ионная релаксация показывает, что сплав $\text{Ni}_{2,50}\text{Mn}_{0,50}\text{Ga}_{1,00}$ ($x = 0,50$ серии сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$) является неустойчивым в аустенитной фазе.

Рассмотрим более подробно серию сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ ($x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$). Данные, полученные в ходе электронной и ионной релаксации, приведены в таблице 5.

Таблица 5 — Равновесный параметр кристаллической решетки a_0 (в Å), степень тетрагональных искажений c/a , энергия формирования аустенитной фазы $E_{\text{форм.}}$ (в эВ/ф.е.), а также разность полных энергий аустенитной и искаженной мартенситной фаз $\Delta E = E_{\text{Ауст.}} - E_{\text{Март.}}$ (в мэВ/атом) серии сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ ($x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$)

x	Электронная релаксация				Ионная релаксация			
	a_0	c/a	$E_{\text{форм.}}$	ΔE	a_0	c/a	$E_{\text{форм.}}$	ΔE
0,0	5,812	1,260	-1,227	7,258	5,811	1,256	-1,223	8,284
0,25	5,787	1,230	-1,164	9,481	5,769	1,249	-1,169	10,991
0,50	5,758	1,270	-1,116	12,509	—	1,272	—	—
0,75	5,730	1,280	-1,058	23,921	5,710	1,290	-1,061	23,858

Равновесный параметр кристаллической решетки для Ni_2MnGa в случае электронной (ионной) релаксации равен $a_0 = 5,812$ (5,811) Å, что находится в хорошем согласии с экспериментальными данными [7]. С увеличением избытка Ni (x) равновесный параметр решетки уменьшается. Расчеты показывают, что разница между параметрами решетки для сплавов Ni_2MnGa и $\text{Ni}_{2,75}\text{Mn}_{0,25}\text{Ga}$ составляет приблизительно $\approx 1,5$ %.

Расчеты величины тетрагональных искажений c/a показывают, что в сплаве Ni_2MnGa , устойчивое мартенситное состояние может быть реализовано при $c/a = 1,26$. Величина тетрагональных искажений c/a возрастает с увеличением избытка Ni (x). Для сплава $\text{Ni}_{2,75}\text{Mn}_{0,25}\text{Ga}$ устойчивый мартенсит реализуется при $c/a = 1,28$. Можно также отметить, что разность энергий между аустенитным и мартенситным состояниями возрастает с увеличением содержания Ni (x). В результате ожидается увеличение T_m с увеличением содержания Ni (количества валентных электронов, в расчете на атом, e/a), что согласуется с экспериментальными данными и другими теоретическими результатами [146].

Энергии формирования кубической решетки сплавов Ni-Mn-Ga, нанесенные на тройную диаграмму, показаны на рисунке 3.7.

Из рисунка 3.7 видно, что энергии формирования соединений с избыточными атомами Ni и Mn имеют отрицательные значения, а положительные значения энергии формирования указывают на то, что сплавы с высоким содержа-

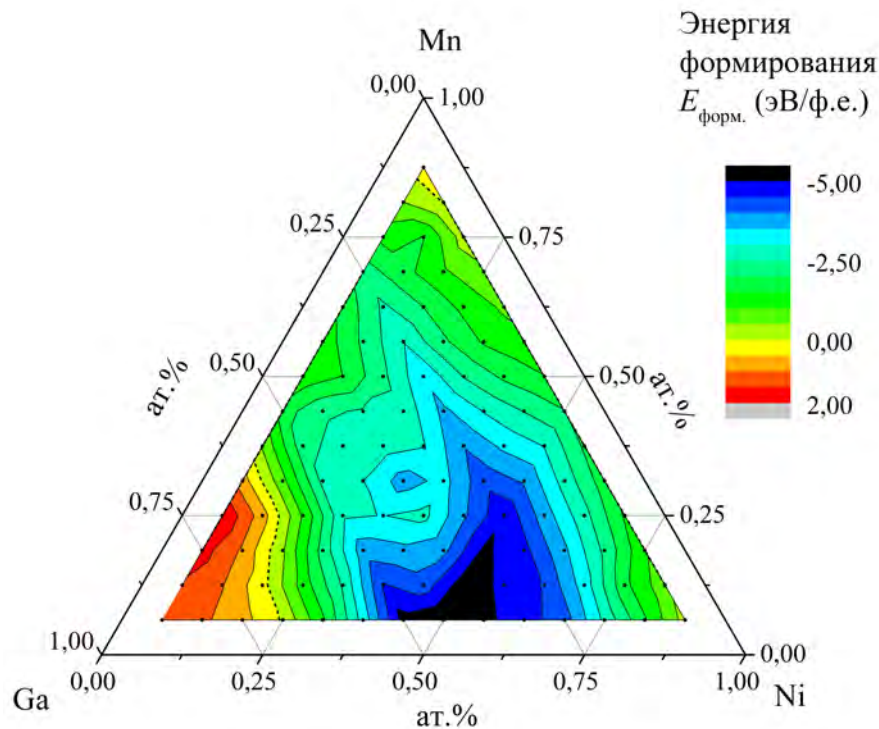


Рисунок 3.7 — Распределение энергии формирования, нанесенное на тройную диаграмму сплава Ni-Mn-Ga. Штриховые линии на диаграмме отвечают нулевой энергии формирования

нием Ga являются неустойчивыми в кубической фазе. Аналогичный результат дает ионная релаксация.

Следующим шагом были вычислены магнитные моменты сплавов Ni-Mn-Ga. На рисунке 3.9(а) показано распределение полного магнитного момента на тройной диаграмме Ni-Mn-Ga вместе с устойчивыми магнитными конфигурациями. Из этого распределения видно, что наибольший магнитный момент наблюдается для сплавов со значительным избытком Ni и с небольшим содержанием атомов Ga ($\approx 6,5 \mu_B/\text{ф.е.}$). В то же время для композиций с избытком атомов Mn и Ga наблюдаются области с наименьшими ($\approx 0,15 \mu_B/\text{ф.е.}$) значениями магнитного момента. На рисунке 3.9(б) показаны области устойчивых магнитных конфигураций вместе с распределением равновесной полной энергии относительно полной энергии ФМ состояния.

Расчеты также показали, что для композиций с избытком Mn ФМ-упорядочения (ФМ-3 и ФМ-7, см. таблицу 4) являются энергетически выгодным. Что касается композиций с избытком атомов Ni и Ga (почти 2/3 диаграммы), то здесь энергетически выгодно ФМ-упорядочение, за исключением небольшой площади композиций с упорядочением ФМ-1 и ФМ-2. ФМ-

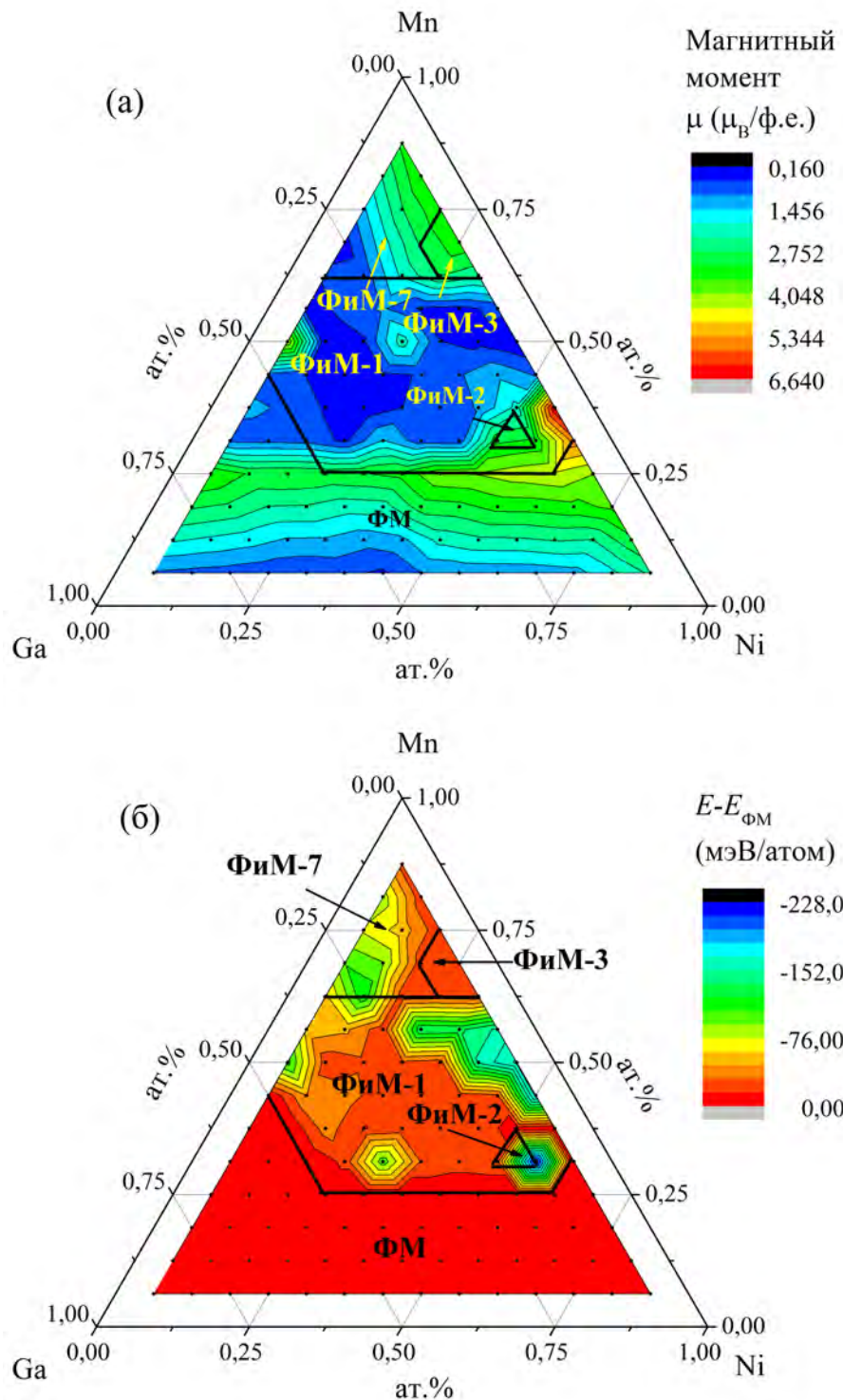


Рисунок 3.8 — Распределения (а) полного магнитного момента и (б) равновесной полной энергии системы, вычисленной относительно полной энергии ΦM магнитной конфигурации, нанесенные на тройную диаграмму сплава Ni-Mn-Ga

упорядочение возникает из-за АФМ-взаимодействий между атомами Mn, расположенными на самом коротком расстоянии в кубических решетках типа #225 и #216. Расчеты также показывают, что большинство ΦM спиновых конфи-

гураций являются энергетически невыгодными для всех кубических структур Ni-Mn-Ga.

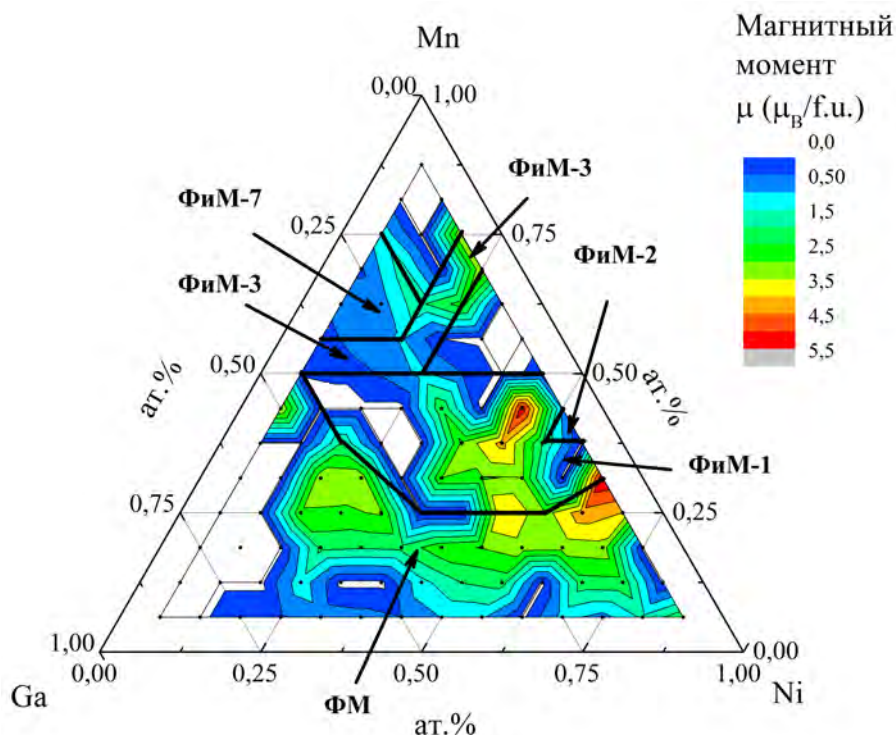


Рисунок 3.9 — Распределение полного магнитного момента по данным ионной релаксации, нанесенные на тройную диаграмму сплава Ni-Mn-Ga

В случае ионной релаксации в аустенитной фазе выгодными являются ФМ и 4 ФМ (ФМ-1, ФМ-2, ФМ-3, ФМ-7) магнитные состояния, так же как и в случае электронной релаксации. Ионная релаксация приводит к видоизменению границ областей существования устойчивых магнитных состояний, не изменяя местоположения на тройной диаграмме.

Рассмотрим более подробно магнитные моменты серии сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ ($x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$). Полные и парциальные спиновые магнитные моменты собраны в таблице 6. Чтобы различать два типа атомов Ni в нестехиометрических соединениях, будем использовать следующее обозначение: Ni_1 – атомы Ni, расположенные на регулярной подрешетке Ni, и Ni_2 – избыточные атомы Ni, которые занимают подрешетку Mn.

Вычисления *ab initio* показывают, что магнитные моменты (как полные, так и парциальные, кроме магнитного момента Ga) уменьшаются с увеличением избытка Ni (x). Парциальные моменты Ga отрицательны и незначительно возрастают с увеличением избытка Ni (x).

Таблица 6 — Полные и парциальные магнитные моменты (в $\mu_B/\text{ф.е.}$) серии сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ ($x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$)

x	$\mu_{\text{полн.}}$	μ_{Ni_1}	μ_{Ni_2}	μ_{Mn}	μ_{Ga}
0,0	4,04	0,31	—	3,50	−0,07
0,25	3,11	0,27	0,18	3,44	−0,05
0,50	2,14	0,22	0,12	3,37	−0,03
0,75	1,13	0,14	0,06	3,32	−0,02

Далее для проведения более подробного исследования магнитных свойств серии сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ ($x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$) были вычислены параметры магнитного обменного взаимодействия для аустенитного состояния при равновесных параметрах кристаллической решетки. Полученные данные были далее использованы для вычисления температуры Кюри с помощью моделирования с использованием метода МК и классической трехмерной модели Гейзенберга. В МК-вычислениях использовались параметры обменного взаимодействия, ограниченные тремя и восемью координационными сферами. Кроме того, температура Кюри была оценена с помощью теории молекулярного поля (ТМП) [190]. Полученные значения приведены в таблице 7.

Таблица 7 — Температуры Кюри (в К) серии сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ ($x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$), вычисленные с помощью МК-моделирования, с использованием параметров обменного взаимодействия, ограниченных 3 (МК – 3 к.с.) и 8 (МК – 8 к.с.) координационными сферами, а также оцененные с помощью теории молекулярного поля (ТМП)

T_C	0,0	0,25	0,50	0,75
МК – 3 к.с.	325	225	130	40
МК – 8 к.с.	371	274	154	44
ТМП	415	235	116	36

Получено, что температура Кюри для аустенита сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ линейно уменьшается с увеличением избытка Ni. Наиболее близкое значение к экспериментальному дает результаты МК-моделирования с использованием па-

раметров обменного взаимодействия ограниченных 8 координационными сферами.

3.4 Кристаллическая структура сплавов Ni-Mn-Ge

Как мы уже упоминали выше, электронные, структурные и магнитные свойства сплава Ni₂MnGe со структурой L2₁ были исследованы ранее с помощью расчетов *ab initio* [179–184]. В настоящей работе для исследования основных магнитных состояний и возможности мартенситного превращения в сплавах Ni-Mn-Ge были проведены расчеты электронной структуры для разных составов с химическим беспорядком. Во-первых, было изучено влияние замещения атомами Ni на свойства серии сплавов Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ge ($x = 0; 0,125; 0,25; 0,375; 0,5; 0,625; 0,75; 0,875$), где избыточные атомы Ni расположены на позициях атомов Mn. В этом случае была рассмотрена только ФМ спиновая конфигурация. Связано это с тем, что ФМ упорядочение в основном определяется атомами Mn, расположенными в позиции Уайкова 4b. Во-вторых, было исследовано влияние замещения атомами Mn на свойства серии сплавов Ni₂Mn_{1+x}Ge_{1-x} ($x = 0; 0,125; 0,25; 0,375; 0,5; 0,625; 0,75; 0,875$), где избыточные атомы Mn (далее будем их обозначать – Mn₂) занимают позиции Ge. Здесь были исследованы две спиновые конфигурации ФМ и ФМ. В первом случае все магнитные моменты атомов Ni, Mn₁ и Mn₂ параллельны, а во втором – магнитный момент атомов Mn₂ является антипараллельным.

На первом этапе для определения равновесных параметров кристаллической решетки серии сплавов Ni-Mn-Ge были проведены расчеты по геометрической оптимизации кристаллической структуры. Геометрическая оптимизация кристаллической структуры была проведена с использованием пакета VASP в сочетании с подходом суперячеек в рамках приближения GGA-PBE [185]. Была использована суперячейка, составленная из 32 атомов со структурой L2₁ (пространственная группа $Fm\bar{3}m$, №225, со структурой Cu₂MnAl в качестве прототипа). Что касается используемых в VASP ППВ-псевдопотенциалов, то были рассмотрены следующие электронные конфигурации: Ni($3p^6 3d^8 4s^2$), Mn($3p^6 3d^6 4s^1$) и Ge($3d^{10} 4s^2 4p^2$), соответственно. Энергия обрезания плоских

волн в расчетах принималась равной 400 эВ. При проведении геометрической оптимизации первая зона Бриллюэна была разделена на сетку $8 \times 8 \times 8$ по схеме Монхорста-Пака [186]. Оптимизацию кристаллической структуры, выполненную с использованием метода сопряженных градиентов, также проводили с учетом изменений объема, формы ячейки и положения атомов до тех пор, пока разница между полными энергиями двух последовательных шагов не становилась меньше 0,1 мэВ. Оптимизированные структуры имели остаточные силы менее 5 мэВ \AA^{-1} .

Равновесные параметры решетки для $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ge}$, соответствующие минимумам зависимости полной энергии от параметра кристаллической решетки $E(a)$, показаны на рисунке 3.10(а). Для наглядности на рисунке 3.10(а) содержится вставка с разностями полных энергий, $E^{\text{эл.}}(a)$, относительно равновесных энергий $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ge}$ ($x = 0,0$ и $0,875$). Отметим, что теоретическое значение параметра кристаллической решетки ($a_0 \approx 5,816 \text{ \AA}$) для исходного соединения Ni_2MnGe находится в хорошем согласии с другими результатами [178; 183; 184; 191]. Также видно, что параметр решетки $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ge}$ линейно уменьшается с увеличением содержания Ni из-за меньшего атомного радиуса Ni по сравнению с размером Mn. Сходное поведение ранее было обнаружено для сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ [61; 192].

Для определения устойчивого основного магнитного состояния в аустените для сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Ge}_{1-x}$ на рисунке 3.10(б) показано распределение разности энергий между решениями ФМ и ФМ, рассчитанными как функции параметра кристаллической решетки (a) и содержания Mn (x). Здесь также отображены равновесные параметры кристаллической решетки (a_0) аустенита как для ФМ, так и для ФМ-магнитных состояний в зависимости от концентрации избыточных атомов Mn (x). Из рисунка 3.10(б) видно, что в случае композиций с $0 < x \leq 0,75$ состояние ФМ имеет более низкое значение энергии по сравнению с ФМ состоянием, поэтому для этих структур с избыточным атомом Mn предпочтительным является ФМ состояние. Следует отметить, что устойчивое ФМ упорядочение было найдено ранее для сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Ge}_{1-x}$ [192; 193]. Напротив, для сплава $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,875}\text{Ge}_{0,125}$ расчеты показали, что устойчивое магнитное состояние оказывается ФМ. Следует напомнить, что представленные расчеты проводились для ГЦК-решетки (пространственная группа $Fm\bar{3}m$, № 225). Чтобы объяснить возникновение устойчивого

ФМ упорядочения в композиции с $x = 0,875$, обсудим последние результаты расчетов основного состояния для бинарного сплава Ni-Mn ($\text{Ni}_{16}\text{Mn}_{16}$), которые представлены в работе [194]. Согласно этим результатам, энергетически выгодной структурой для аустенитного состояния сплава NiMn оказалась решетка ОЦК-типа с ФМ упорядочением по сравнению с решеткой ГЦК-типа.

Хотелось бы отметить, что композиция с $x = 0,875$ ($\text{Ni}_{16}\text{Mn}_{15}\text{Ge}_1$) близка к бинарному сплаву NiMn ($\text{Ni}_{16}\text{Mn}_{16}$). Учитывая данный факт, также были выполнены вычисления *ab initio* энергии основного состояния для соединений $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{Ge}_{0,25}$ и $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,875}\text{Ge}_{0,125}$ с ОЦК решеткой (структура типа CsCl, пространственная группа симметрии $Pm\bar{3}m$). Сравнивая основные энергии ГЦК и ОЦК-структур для рассмотренных сплавов, было обнаружено, что в случае состава с $x = 0,75$ ГЦК-структура $L2_1$ более энергетически устойчива по сравнению с ОЦК-структурой. В то время как соединение $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,875}\text{Ge}_{0,125}$ с ОЦК-структурой CsCl имеет более низкую энергию основного состояния по сравнению с ГЦК-структурой $L2_1$.

Далее были выполнены вычисления зависимости полной энергии от степени тетрагонального искажения кубической структуры вдоль оси z . Разность полных энергий между искаженными тетрагональными и кубическими фазами для сплава $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ge}$ в зависимости от отношения c/a показана на рисунке 3.11. В этом случае нулевое значение ΔE^{el} соответствует аустенитной фазе.

Что касается исходной композиции, мы можем наблюдать, что данный сплав Ni_2MnGe не демонстрирует возможности превращения аустенит-мартенсит из-за отсутствия минимума на кривой энергии $E(c/a)$ с отрицательными значениями, как показано на рисунке 3.11. Можно отметить, что это наблюдение было подтверждено недавними экспериментами [176–178]. Напротив, добавление избыточных атомов Ni или Mn атомов в систему Ni-Mn-Ge и увеличение их содержания приводит к появлению устойчивой мартенситной фазы при c/a , близкой к 1,25. В случае сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Ge}_{1-x}$ расчеты показали, что состояние ФМ является энергетически более выгодным для всех отношений c/a по сравнению с ФМ конфигурацией для всех изученных композиций. Поэтому на рисунке 3.11(б) показаны зависимости энергии, в зависимости от степени тетрагональности c/a , рассчитанные для устойчивой магнитной конфигурации ФМ. Из рисунка 3.11(а) (3.11(б)) видно, что степень тетрагональных искажений c/a постепенно увеличивается с 1,16 до 1,34 (с 1,28 до 1,37) с уве-

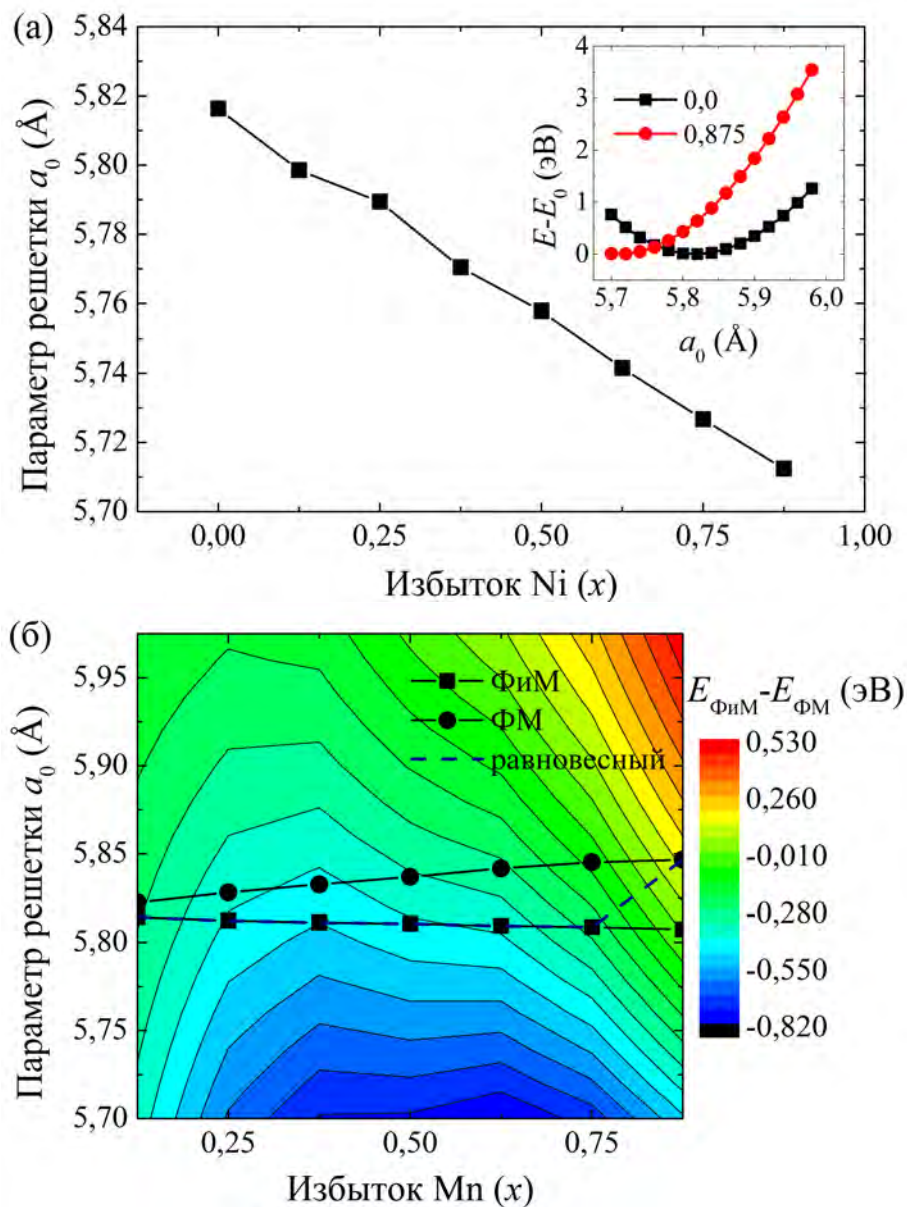


Рисунок 3.10 — (а) Оптимизированные параметры кристаллической решетки для аустенитного состояния сплава $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ge}$ в зависимости от содержания Ni. Разности энергии $(E - E_0)$, вычисленные относительно равновесного значения для исходного соединения и состава с $x = 0,875$ показаны на вставке; (б) разность энергий $(E_{\text{Фим}} - E_{\text{ФМ}})$, вычисленные для сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Ge}_{1-x}$ в зависимости от параметра кристаллической решетки a и содержания Mn x вместе с оптимизированными постоянными решетки a_0 исследуемых сплавов относительно их магнитного упорядочения

личением содержания Ni (Mn). Кроме того, для композиций с высоким содержанием Ni и Mn на энергетических кривых можно найти еще один минимум, соответствующий метастабильной мартенситной фазе на 0,9. Кроме того, для сплавов Ni-Mn-Ge с избытком Ni разность полных энергий между аустенитом и мартенситом, которая может быть связана с температурой мартенситного преобразования (T_m) увеличивается с увеличением содержания Ni (Mn). Более того,

в случае композиций с избытком Mn эта разница в энергии значительно увеличивается, чем для соединений с избытком Ni. Тем не менее ожидается, что увеличение T_m с увеличением содержания Ni(Mn) (т.е. с увеличением числа валентных электронов, приходящихся на атом, e/a) будет воспроизводить экспериментальные тенденции и другие теоретические результаты, аналогичные, наблюдаемые для соединений Ni-Mn-(Ga, In, Sn, Sb) [16;22;45;68;76;146;197;198].

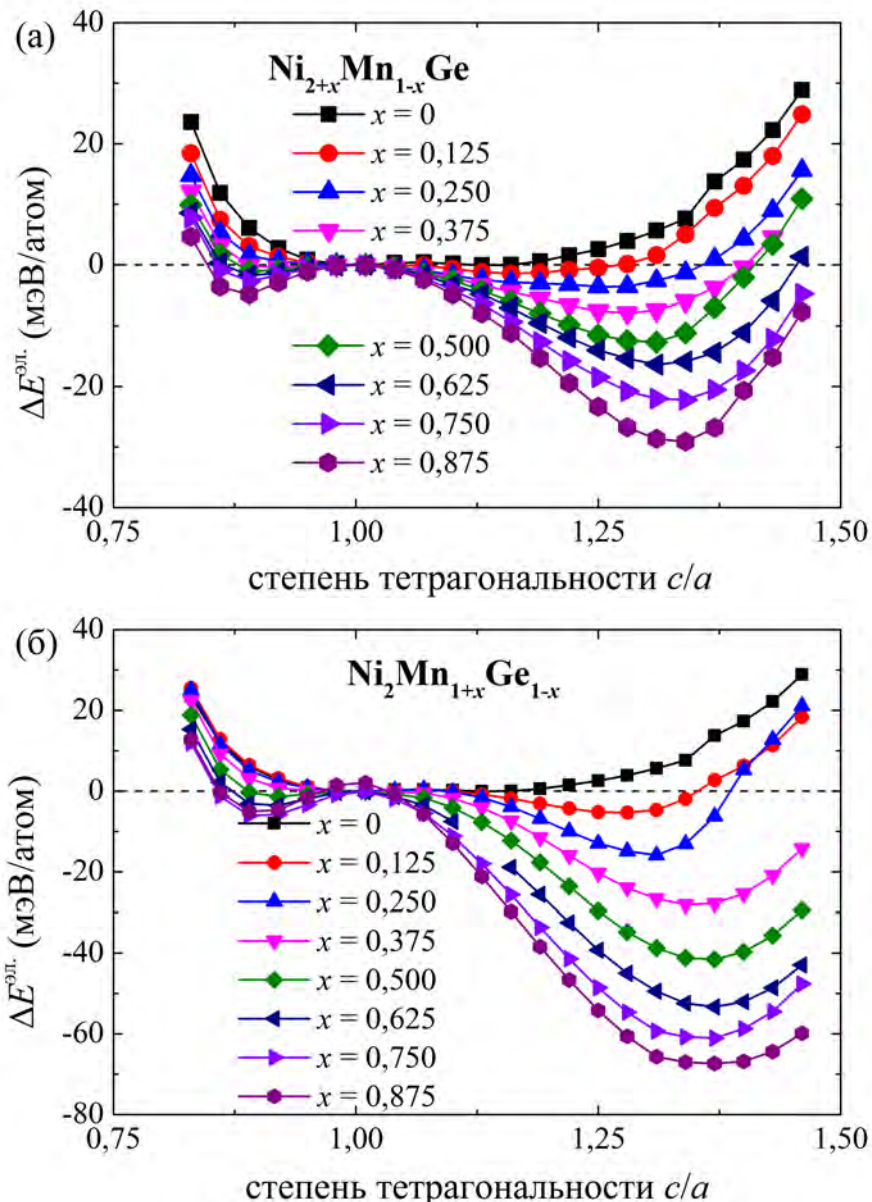


Рисунок 3.11 — Полные энергии, вычисленные относительно равновесной энергии как функции тетрагонального искажения (c/a) для сплавов (а) $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ge$ и (б) $Ni_2Mn_{1+x}Ge_{1-x}$

Для исследования влияния избыточного элемента Ni (Mn) на устойчивость кубической фазы сплавов $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ge$ ($Ni_2Mn_{1+x}Ge_{1-x}$), были вычислены энергии формирования.

$$E_{\text{форм.}} = E_{\text{полн.}}^{el(ion)} (\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ge}) - \\ - [(2+x) E_{\text{ат.}} (\text{Ni}) + (1-x) E_{\text{ат.}} (\text{Mn}) + E_{\text{ат.}} (\text{Ge})], \quad (3.3)$$

$$E_{\text{форм.}} = E_{\text{полн.}}^{el(ion)} (\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Ge}_{1-x}) - \\ - [2E_{\text{ат.}} (\text{Ni}) + (1+x) E_{\text{ат.}} (\text{Mn}) + (1-x) E_{\text{ат.}} (\text{Ge})]. \quad (3.4)$$

Энергия формирования, равновесные параметры кристаллической решетки, тетрагональные деформации c/a , и значение числа валентных электронов, приходящихся на атом (e/a) приведены в таблице 8. Видно, что энергии формирования для всех соединений, исследуемых здесь, являются отрицательными и абсолютные значения данной энергии значительны. В связи с чем, ожидается экспериментальная возможность синтеза этих сплавов. Следует отметить, что равновесный параметр кристаллической решетки и отношение c/a для каждой композиции берутся из расчетов электронной релаксации. Поскольку значения a_0 и c/a , полученные с использованием ионной релаксации, примерно такие же, как в случае электронной релаксации (различия составляют около 0,3 %), данные значения не были включены в таблицу 8.

Таблица 8 — Равновесные параметры кристаллической решетки a_0 (в Å), энергии формирования $E_{\text{форм.}}$ (в эВ/ф.е.), а также отношение числа валентных электронов, приходящихся на атом (e/a)

x	0	0,125	0,25	0,375	0,5	0,625	0,750	0,875
$\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ge}$								
e/a	7,75	7,84	7,94	8,03	8,12	8,22	8,31	8,41
a_0	5,816	5,798	5,789	5,771	5,757	5,741	5,726	5,712
c/a	–	1,16	1,25	1,28	1,31	1,31	1,34	1,34
$E_{\text{форм.}}$	–1,206	–1,117	–1,141	–1,121	–1,102	–1,096	–1,088	–1,081
$\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Ge}_{1-x}$								
e/a	7,75	7,84	7,94	8,03	8,12	8,22	8,31	8,41
a_0	5,816	5,814	5,812	5,811	5,810	5,809	5,808	5,846
c/a	–	1,28	1,31	1,34	1,37	1,37	1,32	1,37
$E_{\text{форм.}}$	–1,206	–1,111	–1,008	–0,898	–0,778	–0,665	–0,527	–0,407

В таблице 9 приведены разности энергий и соответствующие температуры мартенситного перехода, полученные с помощью электронной и ионной релаксаций.

Таблица 9 — Разности энергий между аустенитом и мартенситом с использованием электронной (ΔE^{el}) и ионной (ΔE^{ion}) релаксаций (в мэВ/атом) и соответствующие значения $T_m^{el(ion)}$ (в К) для сплавов Ni-Mn-Ge

x	0,125	0,25	0,375	0,5	0,625	0,75	0,875
$Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ge$							
ΔE^{el}	1,429	3,621	7,864	12,665	16,379	22,186	29,112
ΔE^{ion}	1,983	5,456	12,503	19,3	21,812	27,089	31,678
T_m^{el}	16,57	42,02	91,22	146,91	189,99	257,36	337,69
T_m^{ion}	23,01	63,29	145,04	223,88	253,02	314,23	367,46
$Ni_2Mn_{1+x}Ge_{1-x}$							
ΔE^{el}	5,324	15,867	28,087	41,526	53,321	61,066	67,323
ΔE^{ion}	4,988	14,957	28,385	43,531	57,987	68,822	80,567
T_m^{el}	61,76	184,06	325,81	481,7	618,52	708,36	780,95
T_m^{ion}	57,86	173,50	329,27	504,95	672,65	798,33	934,58

В целом, можно заметить, что оптимизация кристаллической структуры с учетом расчетов ионной релаксации приводит к большей разности энергий между устойчивыми аустенитной и мартенситной фазами, что обеспечивает устойчивость мартенсита. Однако для составов с избытком Mn $x = 0,125$ и $0,25$ было обнаружено противоположное направление ($\Delta E^{el} > \Delta E^{ion}$), несмотря на то, что энергии основного состояния, которые были рассчитаны с использованием ионной релаксации, ниже по сравнению со значениями, полученные с помощью электронной релаксации. Эти значения энергии собраны в таблице 10.

Существует несколько возможных причин, которые могут считаться ответственными за это наблюдение. Во-первых, поскольку атомы Ge имеют больший атомный вес ($72,64 \text{ г} \times \text{моль}^{-1}$), они являются менее подвижными атомами по сравнению с атомами Mn и Ni ($54,94$ и $58,69 \text{ г} \times \text{моль}^{-1}$) соответственно. Следовательно, чем больше атомов Ge будет заменено атомами Mn, тем больше ожидается мобильность ионов в суперячейке. Другая причина может быть свя-

Таблица 10 — Равновесные энергии $E_0^{el(ion)}$ аустенита ($c/a = 1$) и мартенсита ($c/a \neq 1$) (в эВ/атом) для сплавов Ni-Mn-Ge с использованием электронной и ионной релаксаций

x	0,125	0,25	0,375	0,5	0,625	0,75	0,875
$E_0^{el} (c/a = 1)$	-6,658	-6,782	-6,904	-7,024	-7,143	-7,261	-7,381
$E_0^{el} (c/a \neq 1)$	-6,664	-6,798	-6,933	-7,066	-7,196	-7,322	-7,448
$E_0^{ion} (c/a = 1)$	-6,663	-6,791	-6,915	-7,037	-7,152	-7,274	-7,382
$E_0^{ion} (c/a \neq 1)$	-6,668	-6,806	-6,944	-7,081	-7,210	-7,344	-7,463

зана с обработкой беспорядка в расчетах суперячеек нестехиометрических композиций. Так как мы имеем дело с 32-атомной суперячейкой ($\text{Ni}_{16}\text{Mn}_{8+x}\text{Ge}_{8-x}$), для композиции с $x = 1$ ($\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,125}\text{Ge}_{0,875}$) появляются восемь атомных конфигураций для одного атома Mn в подрешетке Ge. В принципе, один из них может привести к увеличению разности энергий ΔE^{ion} в отличие от ΔE^{el} . Очевидно, что увеличение избыточных атомов Mn значительно снижает число возможных конфигураций в подрешетке Ge. С другой стороны, предполагается, что в экспериментальном образце избыточные атомы распределены случайным образом по подрешетке. Поэтому в расчетах с использованием суперячеек необходимо учитывать различные атомные конфигурации одного и того же состава, а также их усреднение. Другой способ связан с рассмотрением метода специальных квазислучайных структур (*special quasirandom structures* – *SQS*) [195].

Очевидно, что температуры мартенситного перехода (T_m^{el} и T_m^{ion}), оцененные из расчетов электронной и ионной релаксаций, с использованием соотношения $\Delta E \approx k_B T_m$ будут несколько различаться.

3.5 Магнитные свойства сплавов Ni-Mn-Ge

Обсудим далее магнитные свойства сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ge}$ и $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Ge}_{1-x}$. Параметры магнитного обменного взаимодействия J_{ij} были рассчитаны с помощью пакета SPRKKR, в сочетании с подходом GGA-PBE [185]. Для этого были использованы оптимизированные параметры решетки

ки и основные магнитные состояния. Для проведения как SCF-вычислений, так и вычислений параметров обменного взаимодействия, было сгенерировано 4495 k -точек k -сеткой размером $57 \times 57 \times 57$. Для достижения лучшей сходимости была принята во внимание схема BROYDEN2 [199; 200]. Все расчеты были выполнены с использованием приближений атомных сфер (*atomic sphere approximation* – ASA) и когерентного потенциала.

Отметим, что в случае сплавов с избытком Ni имеется два атома Ni, расположенных в разных подрешетках. Чтобы отличить два типа атомов, будем использовать следующее обозначение: Ni₁ (атомы Ni, расположенные на подрешетке Ni) и Ni₂ (атомы Ni, расположенные на подрешетке Mn). В случае сплавов с избытком Mn имеются также два атома Mn, расположенные в разных подрешетках. Будем использовать обозначения Mn₁ (атомы Mn, которые занимают регулярные позиции) и Mn₂ (атомы Mn, которые занимают позиции в подрешетке Ge), соответственно.

Параметры магнитного обменного взаимодействия J_{ij} в зависимости от расстояния между взаимодействующими атомами для стехиометрического состава и составов с избытком Ni и Mn в аустенитной и мартенситной фазах показаны на рисунках 3.12-3.14.

Рассмотрим, во-первых, параметры обменного взаимодействия для исходного сплава Ni₂MnGe со структурой L2₁ в сравнении со сплавами Ni₂Mn(Ga, In, Sn) со структурой L2₁. Вычисления в последнем случае проводились при следующих постоянных кристаллической решетки: $a_0 = 5,80 \text{ \AA}$ для Ni₂MnGa, $a_0 = 6,06 \text{ \AA}$ для Ni₂MnSn и $a_0 = 6,07 \text{ \AA}$ для Ni₂MnIn, которые были получены в разделе 3.2.

Из рисунка 3.12 видно, что в случае Ni₂Mn(Ge, Sn) обменные взаимодействия Mn-Mn имеют преимущественно ФМ характер и немного сильнее в первой и второй координационных сферах, тогда как взаимодействия J_{ij} в дальнейших координационных сферах проявляют осциллирующий затухающий характер с явным соперничеством между ФМ и АФМ-взаимодействиями по сравнению с Ni₂Mn(Ga, In). Следует отметить, что атомы Ga и In (Ge и Sn) имеют три и четыре валентных электрона соответственно.

В общем случае, исследование зависимости обменных взаимодействий от типа атома Z ($Z = \text{Ga, In, Sn, Sb}$) представлена в работе Е. Сасиоглу (*E. Şaşoğlu*) с соавторами [201]. Используя так называемый метод заморожен-

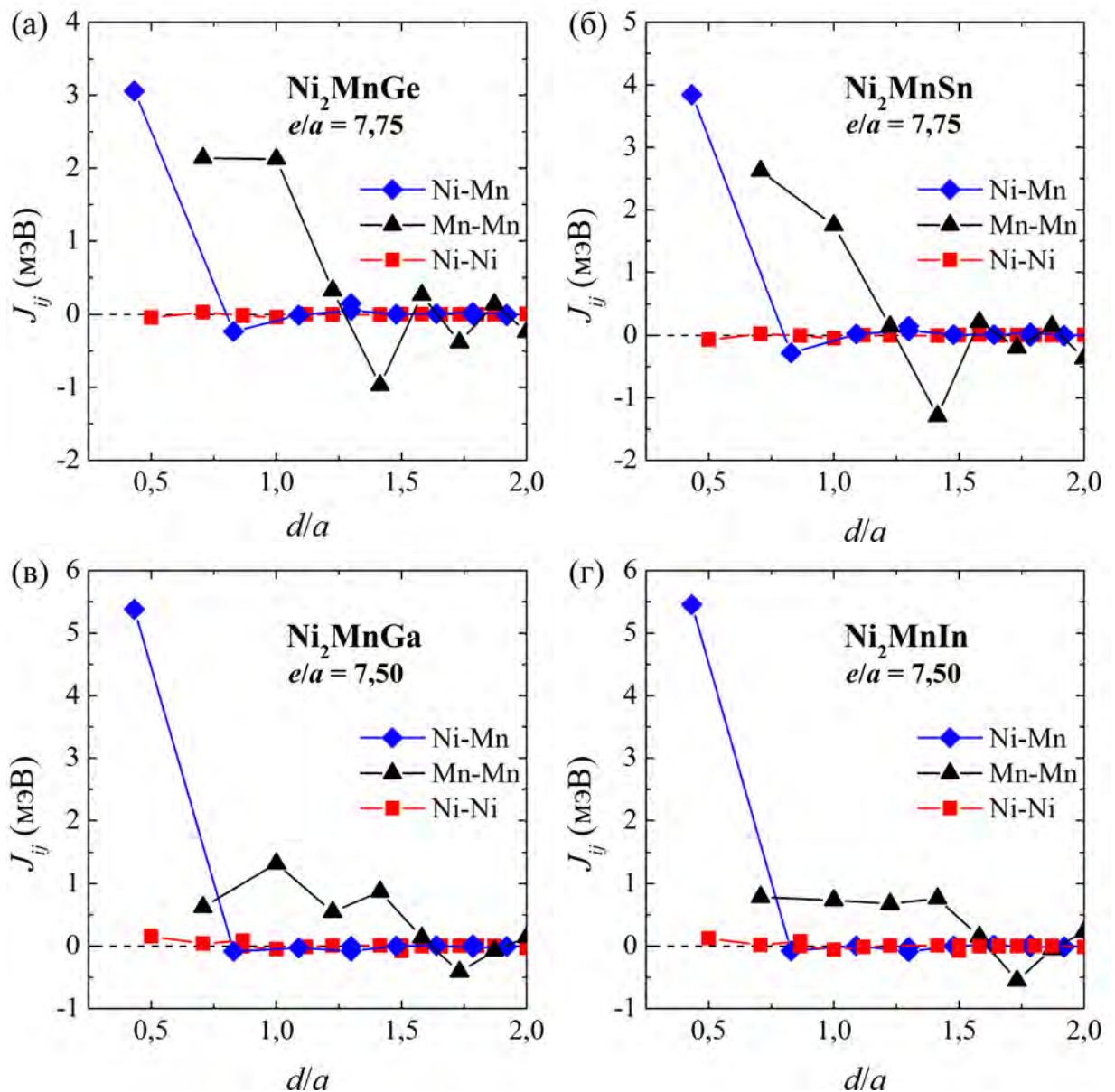


Рисунок 3.12 — Параметры магнитного обменного взаимодействия в аустенитной фазе сплавов (а) Ni_2MnGe ($\mu_{\text{Ni}} \approx 0,238 \mu_B$ и $\mu_{\text{Mn}} \approx 3,597 \mu_B$), (б) Ni_2MnSn ($\mu_{\text{Ni}} \approx 0,259 \mu_B$ и $\mu_{\text{Mn}} \approx 3,585 \mu_B$), (в) Ni_2MnGa ($\mu_{\text{Ni}} \approx 0,332 \mu_B$ и $\mu_{\text{Mn}} \approx 3,547 \mu_B$) и (г) Ni_2MnIn ($\mu_{\text{Ni}} \approx 0,325 \mu_B$ и $\mu_{\text{Mn}} \approx 3,605 \mu_B$) в зависимости от расстояния (d/a) между атомами i и j

ного магнона, были обнаружены сильные изменения констант обменного взаимодействия для стехиометрических сплавов Ni_2MnZ в $L2_1$ фазе, содержащих атомы Z , принадлежащие разным столбцам периодической системы и имеющие различное количество валентных электронов. А именно, увеличение (уменьшение) внутриподрешеточных (межподрешеточных) взаимодействий Mn-Mn (Mn-Ni) с увеличением числа валентных электронов для атома Z обусловлено увеличением (уменьшением) энергии магнона, построенной в зависимости от волнового вектора q для одного направления в зоне Бриллюэна. Более того, от-

личительная особенность взаимодействия Mn-Ni связана с сильными зависимостями от магнитных моментов атомов Ni и расстоянием Mn-Ni, что приводит к перекрытию трехмерных волновых функций этих атомов (прямой обмен). В результате абсолютные значения взаимодействий Mn-Ni пропорциональны фактору $\mu_{\text{Mn}}\mu_{\text{Ni}}$ [30; 196; 202].

Что касается взаимодействий Mn-Ni, представленных на рисунке 3.12, данные взаимодействия между ближайшими соседями для всех соединений демонстрируют доминирующий ФМ характер, несмотря на то, что вклад Ni в величину полного магнитного момента гораздо меньше, чем вклад Mn. Отметим, что Дж. Энковаара (*J. Enkovaara*) с соавторами теоретически изучил спин-спиральные магнитные конфигурации в сплавах $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Al}, \text{Ga})$ и продемонстрировал важную роль подрешетки Ni в магнитных свойствах систем [173]. Кроме того, можно наблюдать почти равные значения взаимодействий ближайших соседей Ni-Mn для $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Ga}, \text{In})$ с $e/a = 7,5$ и $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Ge}, \text{Sn})$ с $e/a = 7,75$. Очевидно, что различие в соотношении e/a связано с различной валентностью атомов Ga (In) и Ge (Sn). Более того, величина взаимодействия J_{ij} Mn-Ni для Ni_2MnGe в $\approx 1,7$ раза меньше, чем в случае Ni_2MnGa из-за меньшего магнитного момента атома Ni в $L_{21}\text{-Ni}_2\text{MnGe}$ ($\mu_{\text{Ni}} \approx 0,24 \mu_B$) по сравнению с атомом Ni в $L_{21}\text{-Ni}_2\text{MnGa}$ ($\mu_{\text{Ni}} \approx 0,3 \mu_B$). Очевидно, что это объясняет меньшие экспериментальные значения температуры Кюри (≈ 300 K) для Ni_2MnGe [178] по сравнению с величиной для сплава Ni_2MnGa (≈ 375 K) [22; 45].

На рисунках 3.13 и 3.14 приведены параметры магнитного обменного взаимодействия для нестехиометрических сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ge}$ и $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Ge}_{1-x}$ в аустените (при равновесном параметре кристаллической решетки) и мартенсите (для соответствующих значений тетрагональных искажений c/a).

Из рисунка 3.13(а)-(е) видно, что в случае аустенита и мартенсита между ближайшими соседними атомами Mn-Ni₁ наблюдается наибольшее ФМ взаимодействие. Более того, данное взаимодействие немного сильнее в мартенсите по сравнению с аустенитом. Однако увеличение содержания Ni(x) приводит к уменьшению величины взаимодействия между ближайшими соседями Mn-Ni₁, как показано на рисунке 3.13. Разумно предположить, что уменьшение этих обменных взаимодействий связано с разбавлением магнитной подсистемы при отклонении от стехиометрии. Что касается взаимодействия Mn-Mn в аустените, обнаружено, что взаимодействие между ближайшими соседями изменяется

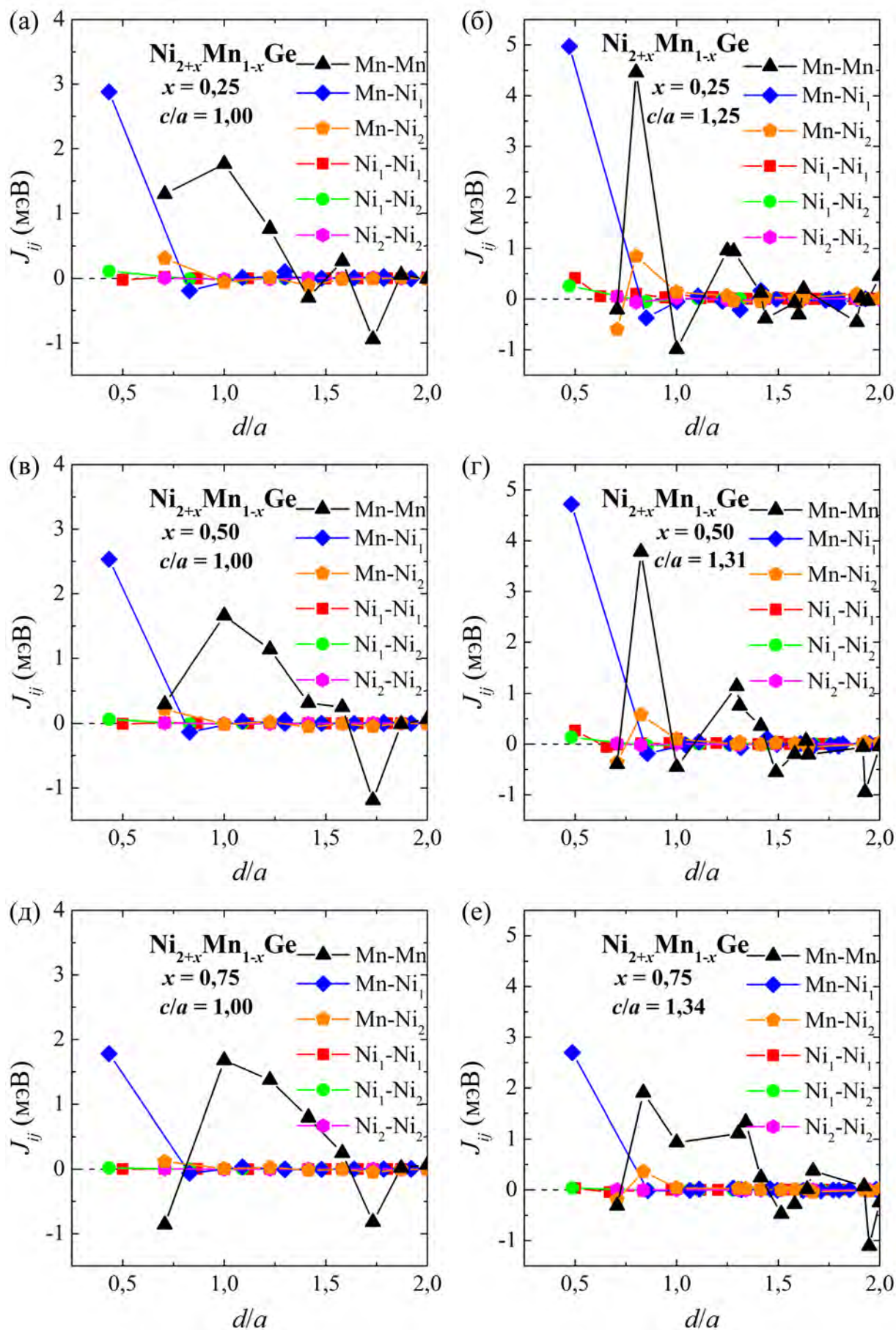


Рисунок 3.13 — Параметры магнитного обменного взаимодействия в аустенитной (а, в, д) и мартенситной (б, г, е) фазах сплавов (а, б) $\text{Ni}_{2,25}\text{Mn}_{0,75}\text{Ge}$, (в, г) $\text{Ni}_{2,50}\text{Mn}_{0,50}\text{Ge}$, (д, е) $\text{Ni}_{2,75}\text{Mn}_{0,25}\text{Ge}$ в зависимости от расстояния (d/a) между атомами i и j

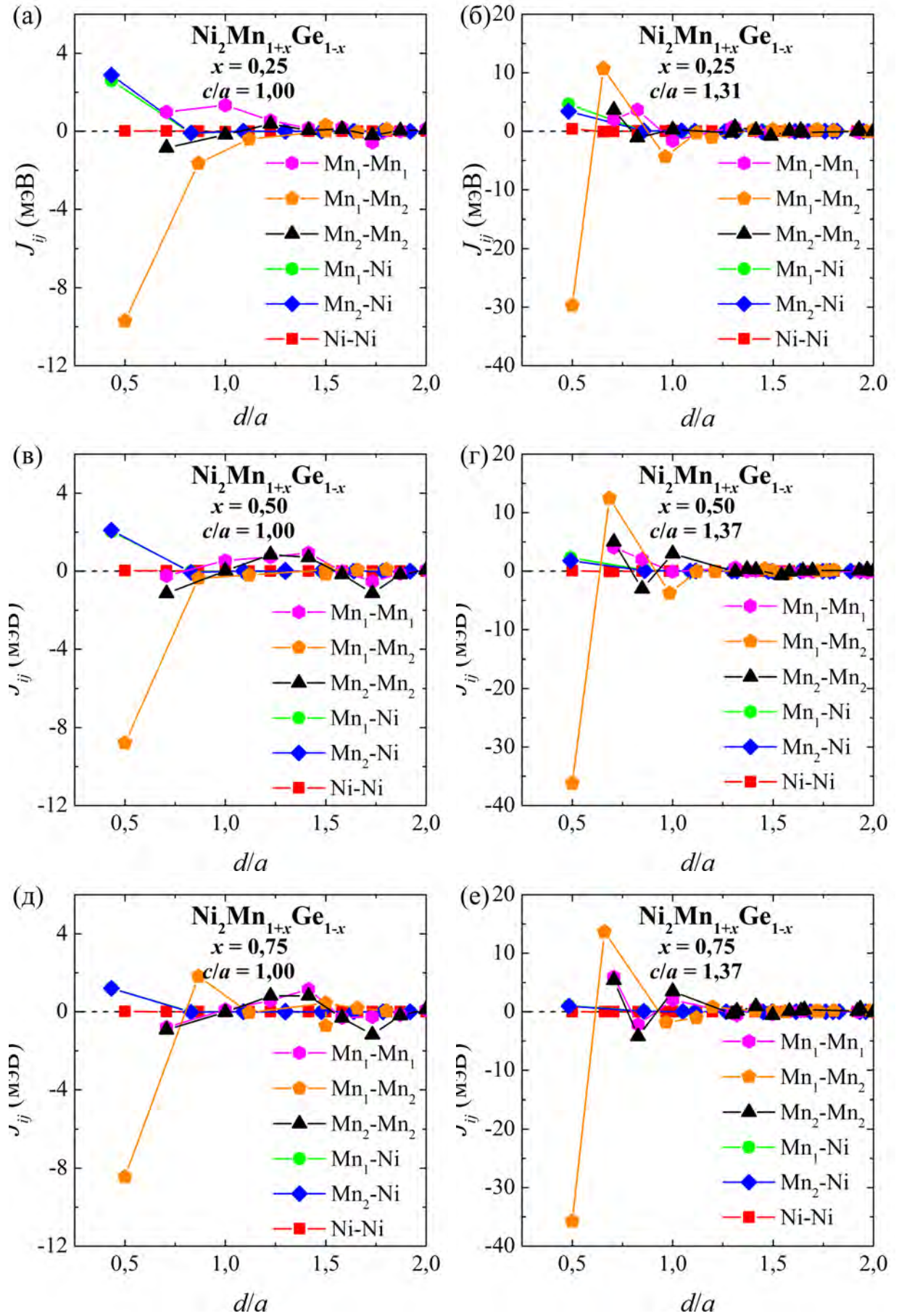


Рисунок 3.14 — Параметры магнитного обменного взаимодействия в аустенитной (а, в, д) и мартенситной (б, г, е) фазах сплавов (а, б) $\text{Ni}_2\text{Mn}_{2,25}\text{Ge}_{0,75}$, (в, г) $\text{Ni}_2\text{Mn}_{2,50}\text{Ge}_{0,50}$, (д, е) $\text{Ni}_2\text{Mn}_{2,75}\text{Ge}_{0,25}$ в зависимости от расстояния (d/a) между атомами i и j

от ФМ до АФМ, тогда как последующие взаимодействия, которые проявляют преимущественно ФМ характер, слабо изменяются с увеличением содержания Ni. Напротив, в мартенсите наблюдается более выраженная конкуренция между ФМ и АФМ взаимодействиями, которая также уменьшается с увеличением избыточных атомов Ni. Как видно из рисунка 3.13, взаимодействия между парами Ni₁-Ni₁ и Mn-Ni₂ для соединений Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ge пренебрежимо малы из-за малого магнитного момента атомов Ni.

На рисунке 3.14 показаны параметры магнитного обменного взаимодействия J_{ij} в аустените и мартенсите сплавов Ni₂Mn_{1+x}Ge_{1-x} с избытком Mn. Вычисления проводились в предположении, что для всех соединений как в аустените, так и в мартенсите устойчивым является магнитное состояние – ФМ. В общем случае, межподрешеточные взаимодействия (Mn₁₍₂₎-Ni и Mn₁-Mn₂) дают наибольший вклад в суммарный обмен по сравнению с внутривидрешеточными взаимодействиями (Ni-Ni, Mn₁-Mn₁ и Mn₂-Mn₂). Отметим, что аналогичные результаты были получены ранее для других сплавов Гейслера на основе Ni-Mn [146;193;198]. Как видно из рисунка, отклонение от стехиометрии приводит к существенному уменьшению ФМ обменных взаимодействий между ближайшими атомами Mn₁₍₂₎-Ni, тогда как АФМ обменное взаимодействие между ближайшими атомами Mn₁-Mn₂ уменьшается (увеличивается) в аустените (мартенсите), соответственно. Более того, АФМ обменное взаимодействие Mn₁-Mn₂ в первой координационной сфере в мартенсите примерно в четыре раза больше по сравнению с аустенитом из-за более короткого расстояния между атомами Mn₁ и Mn₂. С другой стороны, в случаях аустенита и мартенсита внутривидрешеточные взаимодействия (Mn₁-Mn₁ и Mn₂-Mn₂) демонстрируют аналогичный осциллирующий затухающий характер с увеличением содержания Mn.

Распределение полного магнитного момента для сплавов Ni-Mn-Ge с избытком Ni и Mn в зависимости от концентрации избыточного атома (x) и тетрагональности (c/a) проиллюстрировано на рисунке 3.15.

Вычисления *ab initio* показывают, что значение полного магнитного момента для Ni₂MnGe в аустенитной фазе отличается от магнитного момента Ni₂MnGa в аустените. Отклонение от стехиометрии путем замещения избыточными атомами Ni или Mn приводит к существенному уменьшению полного магнитного момента при увеличении содержания Ni или Mn соответственно.

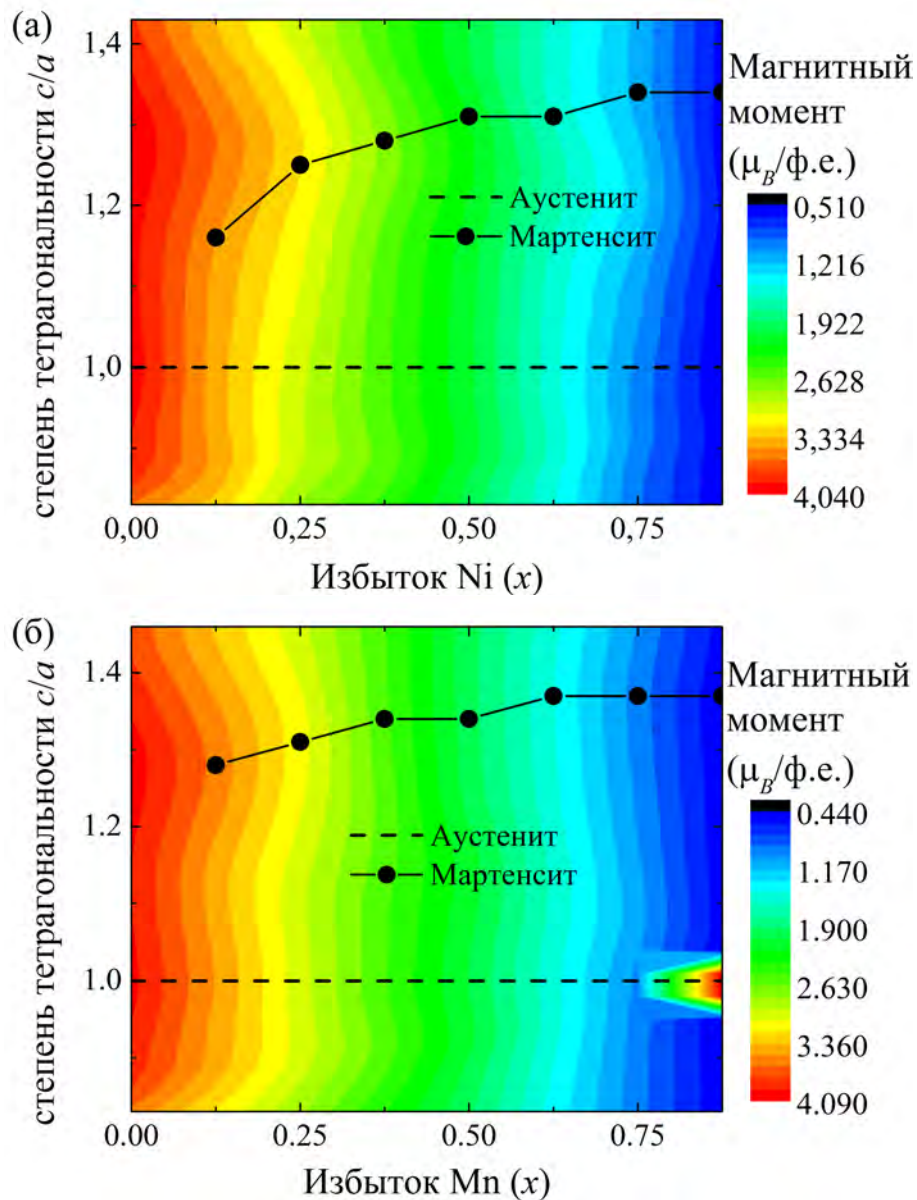


Рисунок 3.15 — Контур полного магнитного момента для сплавов (а) $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ge}$ и (б) $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Ge}_{1-x}$ в зависимости от концентрации (x) и степени тетрагонального искажения (c/a). Значения магнитного момента взяты из расчетов с помощью пакета VASP с использованием суперячейки из 32 атомов. Здесь устойчивые мартенситные структуры в зависимости от композиций показаны символами

Следует отметить, что обсуждаемые тенденции полного магнитного поведения композиций с $x > 0,75$ хорошо согласуются с другими экспериментальными и теоретическими данными для бинарных сплавов Ni_3Ge . Например, Т. Изуми (*T. Izumi*) с соавторами [203] изучил магнитные свойства Ni_3Ge и Fe_3Ge и сообщил, что недеформированный сплав Ni_3Ge демонстрирует слабые ФМ свойства при 5 К ниже точки Кюри с величиной намагниченности насыщения близкой к $0,6 \text{ э.м.е} \times \text{г}^{-1}$ (или $0,03 \mu_B$).

В таблицах 11 и 12 приведены полные и парциальные магнитные моменты для различного содержания Ni в сплавах Ni-M-Ge.

Таблица 11 — Полные и парциальные магнитные моменты (в $\mu_B/\text{ф.е.}$) сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ge}$ в аустените и мартенсите

x	Аустенит					Мартенсит				
	μ_{Ni_1}	μ_{Ni_2}	μ_{Mn}	μ_{Ge}	$\mu_{\text{полн.}}$	μ_{Ni_1}	μ_{Ni_2}	μ_{Mn}	μ_{Ge}	$\mu_{\text{полн.}}$
0,0	0,24	—	3,60	−0,06	4,01	—	—	—	—	—
0,125	0,22	0,15	3,55	−0,06	3,50	0,24	0,26	3,51	−0,06	3,53
0,25	0,20	0,15	3,51	−0,05	3,03	0,29	0,21	3,44	−0,05	3,18
0,375	0,18	0,13	3,47	−0,04	2,55	0,29	0,17	3,39	−0,04	2,73
0,5	0,16	0,10	3,44	−0,03	2,05	0,25	0,13	3,34	−0,03	2,19
0,625	0,13	0,08	3,40	−0,02	1,57	0,17	0,09	3,31	−0,03	1,62
0,75	0,10	0,05	3,36	−0,02	1,06	0,12	0,06	3,26	−0,02	1,09
0,875	0,05	0,03	3,33	−0,01	0,54	0,07	0,046	3,23	−0,01	0,56

Таблица 12 — Полные и парциальные магнитные моменты (в $\mu_B/\text{ф.е.}$) для сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Ge}_{1-x}$ в аустените и мартенсите

x	Аустенит					Мартенсит				
	μ_{Ni}	μ_{Mn_1}	μ_{Mn_2}	μ_{Ge}	$\mu_{\text{полн.}}$	μ_{Ni}	μ_{Mn_1}	μ_{Mn_2}	μ_{Ge}	$\mu_{\text{полн.}}$
0,125	0,21	3,57	−3,79	−0,06	3,46	0,33	3,51	−3,68	−0,06	3,65
0,25	0,18	3,56	−3,77	−0,06	2,94	0,30	3,48	−3,63	−0,06	3,13
0,375	0,16	3,55	−3,76	−0,06	2,43	0,21	3,43	−3,57	−0,07	2,88
0,5	0,14	3,55	−3,74	−0,06	1,92	0,17	3,39	−3,50	−0,06	1,95
0,625	0,11	3,55	−3,72	−0,06	1,42	0,12	3,41	−3,52	−0,07	1,44
0,75	0,07	3,56	−3,69	−0,06	0,93	0,08	3,45	−3,53	−0,06	0,95
0,875	0,65	3,66	−3,47	−0,07	3,84	0,04	3,42	−3,46	−0,05	0,46

Видно, что основной вклад в магнетизм сплавов Ni-Mn-Ge связан с магнитными моментами Mn (Mn_1 и Mn_2). Кроме того, как полные, так и парциальные магнитные моменты уменьшаются с увеличением концентрации Ni или Mn

(x). С другой стороны, магнитные моменты Ge отрицательны и незначительно меняются с увеличением степени нестехиометрии.

Знание значений магнитных обменных взаимодействий и магнитных моментов позволяет оценить температуры Кюри сплавов Ni-Mn-Ge в аустенитном и мартенситном состояниях в рамках МК-моделирования.

3.6 Фазовая диаграмма сплавов Ni-Mn-Ge

В этом разделе построены фазовые диаграммы сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ge}$ и $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Ge}_{1-x}$, полученные в широкой области концентраций избыточных атомов Ni и Mn. Для построения фазовых диаграмм были использованы температуры Кюри аустенита (T_C^A), мартенсита (T_C^M) и температуры мартенситного перехода (T_m). Для определения температуры Кюри были вычислены температурные зависимости намагниченности для сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ge}$ и $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Ge}_{1-x}$ с помощью моделирования МК с использованием классической модели Гейзенберга с дальнедействующими обменными взаимодействиями, взятыми в качестве входных данных из расчетов *ab initio* для аустенита и мартенсита. В результате был получен набор кривых намагниченности аустенита и мартенсита в зависимости от температуры для исследуемых сплавов. Ввиду того, что во всех случаях наблюдалось сходное поведение, характерное для ФП ферромагнетик-парамагнетик, подробное обсуждение данных кривых здесь будет опущено, и мы перейдем к обсуждению фазовых диаграмм в координатах: температура (T) – концентрация избыточных атомов Ni или Mn (x) для сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ge}$ и $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Ge}_{1-x}$, приведенных на рисунке 3.16.

Что касается температуры мартенситного превращения, то она была оценена с помощью соотношения ($\Delta E^{el(ion)} \approx k_B T_m^{el(ion)}$), упомянутого выше. На рисунке 3.16 приведены температуры T_m , оцененные по данным расчетов электронной и ионной релаксации. Значения T_m , полученные из ионной релаксации ($T_m^{\text{ион.}}$), оказываются большими по сравнению со значениями, полученными из электронной релаксации ($T_m^{\text{эл.}}$).

Обсудим $T - x$ фазовые диаграммы для сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ge}$ и $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Ge}_{1-x}$, полученные в широкой области концентраций избыточных ато-

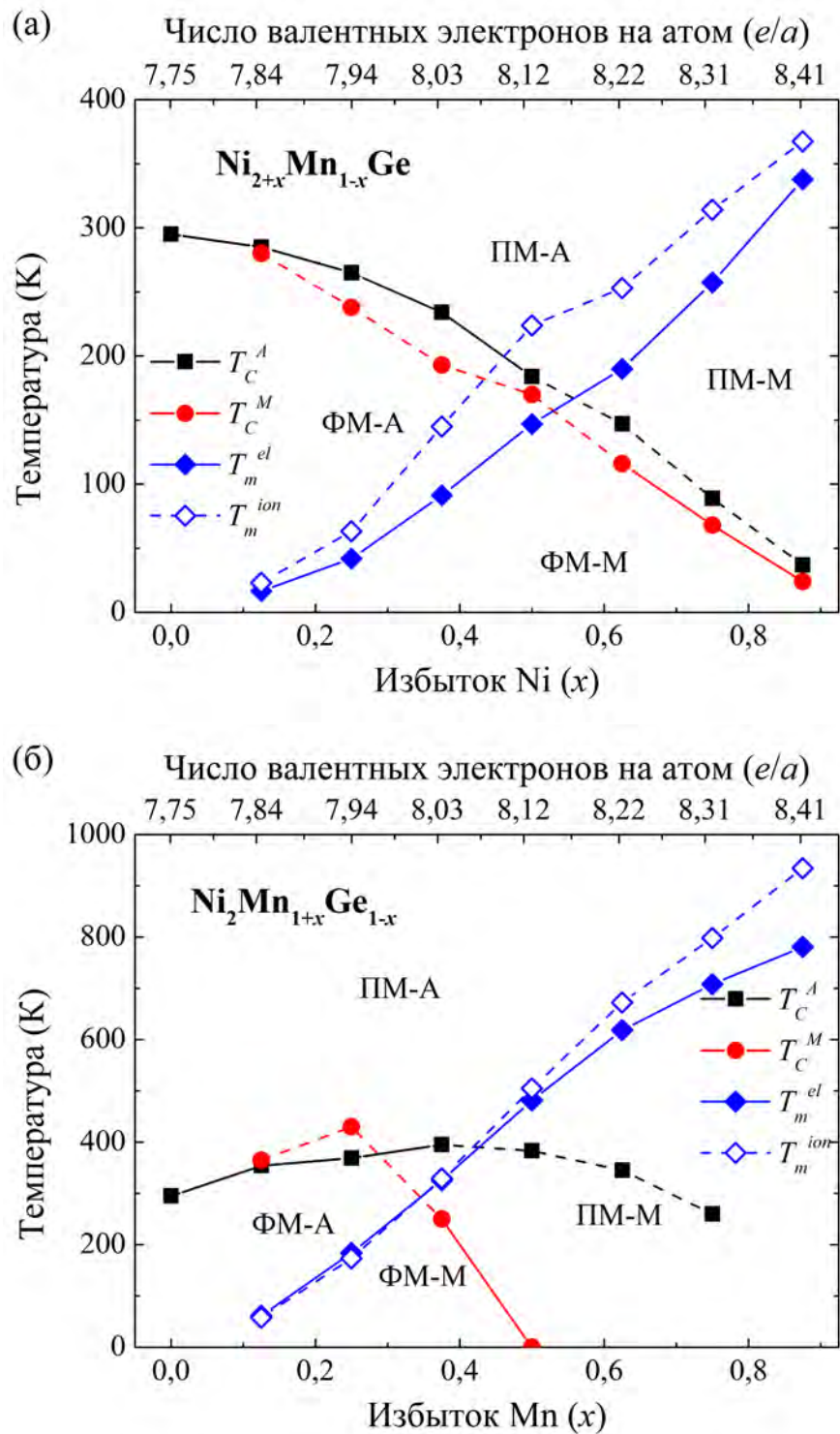


Рисунок 3.16 — Теоретические $T - x$ фазовые диаграммы для сплавов Ni-Mn-Ge. Температуры мартенситного перехода оценены из расчетов *ab initio*, с использованием электронной (заполненные символы) и ионной (открытые символы) релаксации. Температуры Кюри аустенита и мартенсита вычислены с помощью моделирования Монте-Карло

мов Ni и Mn. В случае серии сплавов Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ge с избытком Ni наблюдается следующее поведение критических температур. Температуры Кюри как

аустенита (T_C^A), так и мартенсита (T_C^M) уменьшаются с увеличением концентрации Ni (что соответствует увеличению количества валентных электронов, приходящихся на атом, e/a), в то время как температура мартенситного перехода (T_m) повышается. Следует отметить, что аналогичная тенденция критических температур была экспериментально и теоретически получена для сплавов $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ [14; 22; 45; 146; 198]. Более того, как видно из рисунка 3.16(а), для состава с концентрацией $x \approx 0,5$ при нагревании может быть реализован связанный магнитоструктурный фазовый переход из ФМ мартенсита в ПМ аустенит при температуре 180 К.

Что касается фазовой диаграммы для сплавов $Ni_2Mn_{1+x}Ge_{1-x}$ с избытком Mn, представленной в рисунке 3.16(б), в этом случае была обнаружена тенденция поведения критических температур отличная от предыдущего случая. В этом случае обнаружено, что температура мартенситного перехода T_m увеличивается с увеличением содержания Mn (что соответствует увеличению количества валентных электронов, приходящихся на атом, e/a). Видно, что температура Кюри аустенита (T_C^A) слабо возрастает, в то время как температура Кюри аустенита (T_C^M) резко возрастает с увеличением содержания Mn. Следует подчеркнуть, что аналогичные тенденции на $T - x$ фазовых диаграммах для сплавов $Ni_2Mn_{1+x}(In, Sn, Sb)_{1-x}$ экспериментально наблюдаются, а также теоретически получены с использованием расчетов *ab initio* [16; 68; 76; 146; 197; 198]. Рассмотрим узкий диапазон концентраций ($0,35 \leq x \leq 0,44$) в сплавах $Ni_2Mn_{1+x}Ge_{1-x}$, где при охлаждении возникают три типа ФП. Первый – ФП парамагнетик-ферромагнетик в аустенитной кубической фазе. Второй – связанный магнитоструктурный ФП из ФМ аустенита в ПМ мартенсит. Наконец, третий – ФП парамагнетик-ферромагнетик в мартенситной тетрагональной фазе с сильной конкуренцией между ФМ и АФМ взаимодействиями. Сильные АФМ-взаимодействия преимущественно реализуются между атомами Mn_1 и Mn_2 из-за, более короткого расстояния Mn_1-Mn_2 по сравнению с расстоянием $Mn_{1(2)}-Mn_{1(2)}$. В результате этого можно ожидать большие изменения намагниченности и обратного магнитокалорического эффекта в окрестности структурного перехода из-за низкого магнитного момента мартенсита и высокого магнитного момента аустенита. Поэтому этот узкий диапазон состава ($0,35 \leq x \leq 0,44$) в сплавах $Ni_2Mn_{1+x}Ge_{1-x}$ представляет практический интерес из-за возможных ожидаемых особенностей.

3.7 Выводы к главе 3

В данной главе исследованы магнитные свойства сплавов Гейслера $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Ga}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Sn})$ стехиометрического состава, а также сплавов $\text{Ni-Mn}-(\text{Ga}, \text{Ge})$ различного стехиометрического состава, вычисленные первопринципными методами.

Расчеты энергии формирования сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Ga}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Sn})$ показали, что все рассмотренные соединения являются устойчивыми. Основное магнитное состояние для аустенитной фазы $L2_1$ данных сплавов является – ферромагнитным, в котором магнитные моменты атомов Mn сонаправлены.

Систематическое исследование тройной фазовой диаграммы сплавов Ni-Mn-Ga , проведенное с использованием подхода суперячейки показало, что область с избытком атомов Ga имеет наибольший параметр решетки и наименьший магнитный момент, тогда как области с избытком атомов Ni имеют наименьший параметр решетки. Область с избытком атомов Mn также характеризуется малым параметром решетки и небольшим магнитным моментом. Применение ионной релаксации для геометрической оптимизации кристаллической структуры, показало, что из 105 рассмотренных композиций в аустенитной фазе устойчивы лишь 65. Расчеты магнитного основного состояния показали, что для композиций с избытком Mn, магнитное упорядочение, в котором магнитные моменты атомов Mn на подрешетке Mn и Ga антипараллельны магнитным моментам на Mn на других подрешетках, является энергетически выгодным. Для композиций с избытком атомов Ni и Ga, то для данных композиций энергетически выгодным является ферромагнитное упорядочение, за исключением небольшой площади композиций, где наблюдается ферримагнитное упорядочение. Ферримагнитное упорядочение возникает из-за АФМ-взаимодействий между атомами Mn, расположенными на самом коротком расстоянии в кубических решетках со структурой типа № 225 и № 216. Расчеты также показывают, что большинство ферримагнитных спиновых конфигураций являются энергетически невыгодными для всех кубических структур Ni-Mn-Ga . Результаты расчетов с использованием ионной релаксации, в целом, совпадают с результатами, полученными с использованием электронной релаксации.

Вычисления для серии нестехиометрических композиций сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ge}$ и $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Ge}_{1-x}$ ($x = 0 \div 0,875$) обнаружили, что для композиций $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Ge}_{1-x}$ с $x < 0,875$ конфигурация, с антипараллельными магнитными моментами атомов Mn, на позициях Ge энергетически более устойчива в отличие от ферромагнитной конфигурации. Расчеты *ab initio* тетрагонально искаженных структур показали, что мартенситное превращение может быть реализовано как в составах, содержащих как избыток Ni, так и избыток Mn. Кроме того, было обнаружено, что разность энергий между аустенитом и мартенситом увеличивается с увеличением содержания Ni или Mn. Это ясно указывает на то, что температура мартенситного превращения повышается как для отклонения от стехиометрии, так и с увеличением отношения валентных электронов e/a . Были вычислены параметры обменного взаимодействия в зависимости от расстояния между атомами в аустенитной и мартенситной фазах. Знание этих констант позволило оценить температуры Кюри для аустенитной и мартенситной фаз сплавов в рамках моделирования Монте-Карло. В результате были получены теоретические фазовые $T - x$ диаграммы для $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ge}$ и $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Ge}_{1-x}$. В целом поведение критических температур для сплавов Ni-Mn-Ge как с избытком Ni, так с избытком Mn находится в хорошем согласии с имеющимися $T - x$ диаграммами для сплавов Ni-Mn-(Ga, In, Sn, Sb).

Основные результаты данной главы отражены в работах [A5; A13; A16; A20; A24; A36].

Глава 4. Структурные, электронные и магнитные свойства сплавов Co_2YZ ($Y = \text{Cr, Fe, Mn}$ и $Z = \text{Al, Si, Ge, In}$)

В последнее время значительные усилия направлены на изучение свойств полуметаллических ферромагнетиков (ПМФМ) в связи с наличием в них 100 % спиновой поляризации плотности электронных состояний на уровне Ферми. Это означает, что в данном случае имеется энергетическая щель ПЭС одного из спиновых направлений, и можно извлечь 100 % спин-поляризованный ток в таких материалах [109; 110]. Среди ПМФМ сплавы Гейслера на основе Co_2 привлекли значительное внимание из-за недавнего открытия в них высокой спиновой поляризации, широкой энергетической щели, а также больших значений полных магнитных моментов и температуры Кюри [110]. Происхождение запрещенной зоны связано с тем, что состояния с проекцией спина «вверх» (\uparrow) являются заполненными на уровне Ферми E_F , а спиновые состояния с проекцией спина «вниз» (\downarrow) остаются незаполненными. Таким образом, в первом и втором случаях вблизи E_F реализуются и металлическое, и полупроводниковое поведения одновременно. Вследствие 100 % спиновой поляризации, в таких материалах может быть достигнуто высокое туннельное магнитосопротивление [109]. С учетом этих особенностей, сплавы Гейслера с полуметаллическим ферромагнетизмом являются перспективными кандидатами для различных приложений, таких как устройства спинтроники, туннельный спиновый затвор и устройства хранения информации.

Объектами исследования данной главы являются стехиометрические трехкомпонентные магнитоупорядоченные сплавы составленные на основе $\text{Co}_2 - \text{Co}_2YZ$ ($Y = \text{Cr, Fe, Mn}$, $Z = \text{Al, Si, Ge, In}$).

В данной главе представлены результаты систематических исследований структурных, электронных и магнитных свойств сплавов Гейслера Co_2YZ ($Y = \text{Cr, Mn, Fe}$ и $Z = \text{Al, Si, Ge, In}$). Равновесные магнитные состояния, электронные, а также магнитные свойства (магнитные моменты, параметры магнитного обменного взаимодействия и температура Кюри) исследуются с помощью первопринципных вычислений и МК-моделирования. Нестехиометрические композиции реализуются как с помощью подхода суперячеек, так и

в рамках приближения КП. Проводится сравнение полученных результатов с имеющимися экспериментальными данными.

4.1 Сплавы на основе Co_2 . Постановка задачи

В настоящее время наиболее изученными сплавами Гейслера с полуметаллическим ферромагнетизмом на основе Co_2 являются сплавы Co_2YZ ($Y = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}$, $Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ga}, \text{Ge}$) [17; 117; 204–211]. Недавние экспериментальные и теоретические исследования, проведенные Н.И. Коуровым с соавторами [204], для сплава Co_2CrAl , показали, что сплав Co_2CrAl представляет собой ПМФМ с температурой Кюри 305 К и магнитным моментом $1,62 \mu_B$, который был определен из кривой намагниченности, измеренной при 2 К. Аналогичное наблюдение магнитного момента для Co_2CrAl было сделано М. Хакими (*M. Hakimi*) с соавторами [205]. В то же время результаты расчетов из первых принципов дают полный магнитный момент $3 \mu_B$ [117; 206–208]. Влияние структурного беспорядка на магнитные и электронные свойства Co_2CrAl было изучено в работах [117; 204; 205]. С одной стороны, экспериментальные исследования Co_2CrAl в зависимости от механического легирования показали, что структурный беспорядок приводит к исчезновению ФМ упорядочения [204; 205]. С другой стороны, влияние пластической деформации на структурный беспорядок недостаточно меняет магнитные и электронные свойства сплава Co_2CrAl [204]. Й. Миура (*Y. Miura*) и соавторы [117] сообщили, что беспорядок типа B2, где небольшое количество атомов Cr заменено атомами Al, не оказывает сильного влияния на магнитный момент, в то время как беспорядок типа D0₃, где небольшое количество атомов Co замещаются атомами Cr, приводят к уменьшению магнитного момента до $2 \mu_B$. Аналогичный результат наблюдался М. Хакими с соавторами [205]. Недавнее экспериментальное исследование $\text{Co}_2\text{Cr}(\text{Ga}_{1-x}\text{Si}_x)$ ($0 \leq x \leq 0,5$), выполненное Р. Умэцу (*R. Umetsu*) с соавторами [209] показало, что температура перехода из упорядоченной структуры L2₁ в неупорядоченную B2 структуру равна ≈ 1450 К. Кроме того, было установлено, что значение температуры Кюри для Co_2CrSi составляет 650 К. Р. Кумар (*R. Kumar*) с соавторами [210] показали, что сплав Co_2FeGe обладает магнитным моментом

5,74 μ_B при 5 К и температурой Кюри 981 К. Более того, авторы сообщили, что объемный образец имеет структуру B2, а ленты, полученные из расплава, кристаллизуются в структуру L2₁ с параметром решетки 5,736 Å. Экспериментальное исследование сплава Co₂FeSi, выполненное Б. Дека (*B. Deka*) с соавторами [211], также показало, что это соединение является ПМФМ с температурой Кюри 1015 К и магнитным моментом 5,65 μ_B . Недавно М. Джоурдан (*M. Jourdan*) с соавторами [17] экспериментально наблюдали структуру ПМФМ со спиновой поляризацией 93,5 % для тонких пленок сплава Co₂MnSi при комнатной температуре.

С теоретической точки зрения сплавы Гейслера на основе Co₂ были исследованы во многих работах (см., например [117; 206–208; 212–224]). Первопринципные исследования сплава Co₂CrGe показали, что он обладает магнитным моментом 4,00 μ_B и 100 % спиновой поляризацией на уровне Ферми E_F [212–214]. Кроме того, К. Сима (*K. Seema*) с соавторами [213] сообщили, что при приложении давления магнитный момент увеличивается, а валентная зона и зона проводимости смещаются к более низким энергиям. Авторы также изучали влияние давления на магнитные и электронные свойства сплава Co₂CrSi. Используя расчеты *ab initio*, К. Чен (*X. Chen*) с соавторами [215] сообщили, что Co₂CrSi является ПМФМ с температурой Кюри 747 К. Для оценки температуры Кюри в работе использовалось эмпирическое правило, предложенное С. Вурмель (*S. Wurmehl*) с соавторами в работе [216], которая показывает линейную зависимость температуры Кюри от магнитного момента. Магнитные свойства соединения Co₂FeAl изучались в работах [217–221]. В целом, все расчеты дают полный магнитный момент 5 μ_B , что хорошо согласуется с правилом Слэтера-Полинга (*Slater-Pauling rule*). Кроме того, теоретическая температура Кюри, рассчитанная с использованием методов Монте-Карло, оказалась равной 1050 К [220]. Недавние первопринципные исследования соединений Co₂Mn(Al, Ge) показали, что сплав Co₂MnAl имеет магнитный момент 4,02 μ_B [222], 4,03 μ_B [220] и 4,05 μ_B [224], тогда как в случае Co₂MnGe магнитный момент равен 5 μ_B [223]. Что касается расчетов температуры Кюри для Co₂MnAl, Дж. Кублер (*J. Kübler*) с соавторами [224] использовали приближение случайных фаз и нашли значение $T_C = 697$ К. С другой стороны, меньшее значение T_C (≈ 510 К), полученное из моделирования методом Монте-Карло было сообщено Д. Комтеззе (*D. Comtesse*) с соавторами [220].

Таким образом, в данной главе проводятся систематические исследования структурных, электронных и магнитных свойств ряда сплавов Гейслера на основе Co_2 . В первой части приводятся результаты исследований электронных и магнитных свойств сплавов Co_2YZ ($Y = \text{Cr, Mn, Fe}$ и $Z = \text{Al, Si, Ge}$) в зависимости от разных уровней аппроксимации теории функционала плотности и внешнего давления. Во второй части исследуется влияние структурного беспорядка на основное состояние и магнитные и электронные свойства сплава Co_2CrAl . В третьей части исследуются основное магнитное состояние, а также магнитные и электронные свойства сплава Co_2CrIn .

4.2 Детали вычислений

Для исследования электронной структуры, магнитного и структурного основного состояния сплавов Гейслера на основе Co , были использованы методы проекционных присоединенных волн и функций Грина ККР, реализованных в пакетах VASP [127; 128] и SPRKKR [129], соответственно.

Для учета обменных корреляционных эффектов было использовано приближение GGA-PBE [185]. Геометрическая оптимизация кристаллической структуры аустенитной фазы проводилась с использованием пакета VASP в сочетании с подходом суперячеек из 16 атомов. Были использованы следующие электронные конфигурации для псевдопотенциалов: $\text{Co}(3d^84s^1)$, $\text{Cr}(3p^63d^54s^1)$, $\text{Mn}(3p^63d^64s^1)$, $\text{Fe}(3p^63d^74s^1)$, $\text{Al}(3s^23p^1)$, $\text{Si}(3s^23p^2)$, $\text{Ge}(4s^24p^2)$, $\text{In}(4d^{10}5p^15s^2)$, соответственно. Кинетическая энергия обрезания принималась равной 400 эВ, а кинетическая энергия обрезания для зарядов дополнения принималась равной 800 эВ. В вычислениях использовалась сетка, сгенерированная для образца в зоне Бриллюэна по схеме Монхроста-Пака [186]. Для циклов самосогласованных вычислений в зоне Бриллюэна была сгенерирована сетка, содержащая набор \mathbf{k} -точек $12 \times 12 \times 12$.

Для того, чтобы выполнить оптимизацию кристаллической структуры, использовалась суперячейка, состоящая из 16 атомов для структуры $L2_1$ (пространственная группа $Fm\bar{3}m$, № 225, прототип Cu_2MnAl). Атомы Co в такой

структуре расположены на позиции Уайкова $8c$ ($(1/4, 1/4, 1/4)$ и $(3/4, 3/4, 3/4)$), а атомы Z и Y занимают позиции $4a$ $(0, 0, 0)$ и $4b$ $(1/2, 1/2, 1/2)$, соответственно.

Полученные в результате оптимизации кристаллической структуры параметры кристаллической решетки далее были использованы для расчета параметров магнитного обменного взаимодействия (J_{ij}), полных и парциальных ПЭС и магнитных моментов с помощью пакета SPRKKR. Вычисления самосогласованных функций в пакете SPRKKR были выполнены с помощью сетки \mathbf{k} -точек $22 \times 22 \times 22$. Расширение углового момента (l_{\max}) было ограничено до трех. Критерий сходимости расчетов был выбран равным 0,01 мРд. Для достижения лучшей сходимости была использована схема BROYDEN2 [199; 200] с обменно-корреляционным потенциалом GGA-PBE.

Важно подчеркнуть, что сплавы Гейслера на основе Co_2 демонстрируют сильные электрон-электронные корреляции и, следовательно, для лучшего описания электронных свойств должно быть принято во внимание эффективное локальное кулоновское взаимодействие в схеме $\text{GGA} + U$ [109; 225–227]. Таким образом, были также выполнены вычисления с использованием схемы $\text{GGA} + U$, и значениями локального кулоновского отталкивания U и обменного взаимодействия J равными 1,5; 2,4; 3,0 эВ и 0,8 эВ для всех d -электронов $3d$ переходных металлов Y , соответственно. Следует отметить, что данные значения являются близкими к значениям U и J , широко используемых в расчетах для сплавов Гейслера на основе Co_2 [109; 225–227].

Параметры магнитного обменного взаимодействия Гейзенберга и кривые ПЭС были рассчитаны с использованием спин-поляризованного скалярно-релятивистского (SP-SREL) гамильтониана Дирака с $l_{\max} = 3$ и сетки \mathbf{k} -точек $57 \times 57 \times 57$. Для оценки влияния различных уровней теории функционала плотности на параметры J_{ij} и ПЭС сплавов на основе Co , расчеты в пакете SPRKKR были выполнены для приближений полного потенциала (*full potential* – FP) и атомных сфер (*atomic sphere approximation* – ASA), с дополнительными пустыми сферами, в междоузлиях.

Для вычисления температуры Дебая была использована квази-гармоническая модель Дебая [228], в рамках которой температура Дебая может быть записана в следующем виде:

$$\Theta_D = \frac{h}{2\pi k_B} \left(6\pi^2 V_0^{1/2} n \right)^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B}{M}}, \quad (4.1)$$

где, k_B – постоянная Больцмана, V_0 – равновесный объем, n – число атомов приходящихся на элементарную ячейку, B – объемный модуль упругости, M – молярная масса соединения. Функция $f(\sigma)$ определяется следующим выражением:

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2(1+\sigma)}{3(1-2\sigma)} \right)^{3/2} + \left(\frac{1+\sigma}{3(1-\sigma)} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3}, \quad (4.2)$$

где σ – соотношение Пуассона. Для простоты значение σ было взято постоянным для всех сплавов и равным 0,25. Данное значение было использовано в теоретических исследованиях сплавов Co_2YZ [222].

Согласно расчетам, выполненным В.Л. Морuzzi (*V.L. Moruzzi*) с соавторами в работе [229], выражение (4.1) можно переписать в более простой форме:

$$\Theta_D = 41,63(n)^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{a_0 B}{M}}. \quad (4.3)$$

Для того чтобы получить температуру Дебая в К с использованием выражения (4.3), параметры выражения: B , a_0 и M должны быть в кБар, а.е. и г/моль, соответственно. Объемный модуль упругости оценивается для равновесного значения параметра кристаллической решетки a_0 при $T = 0$ К, и может быть выражен:

$$B = -V_0 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = V_0 \left(\frac{\partial^2 E(V)}{\partial V^2} \right)_T. \quad (4.4)$$

Для того, чтобы расширить результаты вычислений *ab initio* при нулевой температуре до конечных температур, далее было проведено моделирование Монте-Карло (МК) с использованием классической трехмерной модели Гейзенберга при нулевом значении магнитного поля:

$$\mathcal{H} = - \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j. \quad (4.5)$$

Здесь, $\mathbf{S}_i = (S_i^x, S_i^y, S_i^z)$ – классическая гейзенберговская спиновая переменная $|\mathbf{S}_i| = 1$ и J_{ij} – параметры магнитного обменного взаимодействия (положительные в случае ФМ взаимодействий и отрицательные в случае АФМ взаимодей-

ствий, в зависимости от расстояния между атомами). В качестве входных параметров используются параметры магнитного обменного взаимодействия (J_{ij}) и парциальные магнитные моменты (μ_i). Поскольку поведение J_{ij} в зависимости от расстояния между атомами (d/a) демонстрирует дальнедействующий осциллирующий характер, в вычислениях обменные взаимодействия были ограничены вплоть до шестой координационной сферы для всех пар взаимодействий (Co- Y и Y - Y).

Каждая температурная характеристика (внутренняя энергия системы $\langle \mathcal{H} \rangle$ и магнитный параметр порядка $\langle m \rangle$) оценивались с учетом 10^6 шагов МК и 10^5 шагов термализации и усреднялись по 2250 конфигурациям на каждый 400 МК шаг. Моделирование начиналось с ФМ фазы, в которой $S_i^z = 1$.

4.3 Основное состояние и тетрагональные искажения сплавов Co_2YZ ($Y = \text{Cr, Fe, Mn}$ и $Z = \text{Al, Si, Ge}$)

Для удобства разделим выбранные сплавы Гейслера на основе Co_2 на три группы (Co_2YAl , Co_2YSi , и Co_2YGe , где $Y = \text{Cr, Mn, Fe}$), в соответствии с молярной массой и числом валентных электронов, приходящихся на атом (отношение e/a). Например, соединения из первой группы (Co_2YAl) обладают наименьшей молярной массой по сравнению с другими группами сплавов, в то время как молярная масса соединений третьей группы (Co_2YGe) самая большая. Кроме того, в каждой группе, увеличение отношения e/a наблюдается с заменой атомов Cr на атомы $Y = \text{Mn}$ и Fe. Далее будет показано, что три выбранные группы сплавов Гейслера имеют различные структурные, электронные и магнитные свойства.

Первый шаг вычислений – определение равновесных параметров кристаллической решетки серии сплавов Гейслера Co_2YZ ($Y = \text{Cr, Mn, Fe}$ и $Z = \text{Al, Si, Ge}$) путем расчета полной энергии системы в зависимости от параметра решетки. Все расчеты были выполнены в предположении ФМ упорядочения. Для лучшей визуализации полученных результатов, на рисунке 4.1 представлены кривые разности полной энергии системы и равновесной энергии (ΔE) всех исследуемых сплавов.

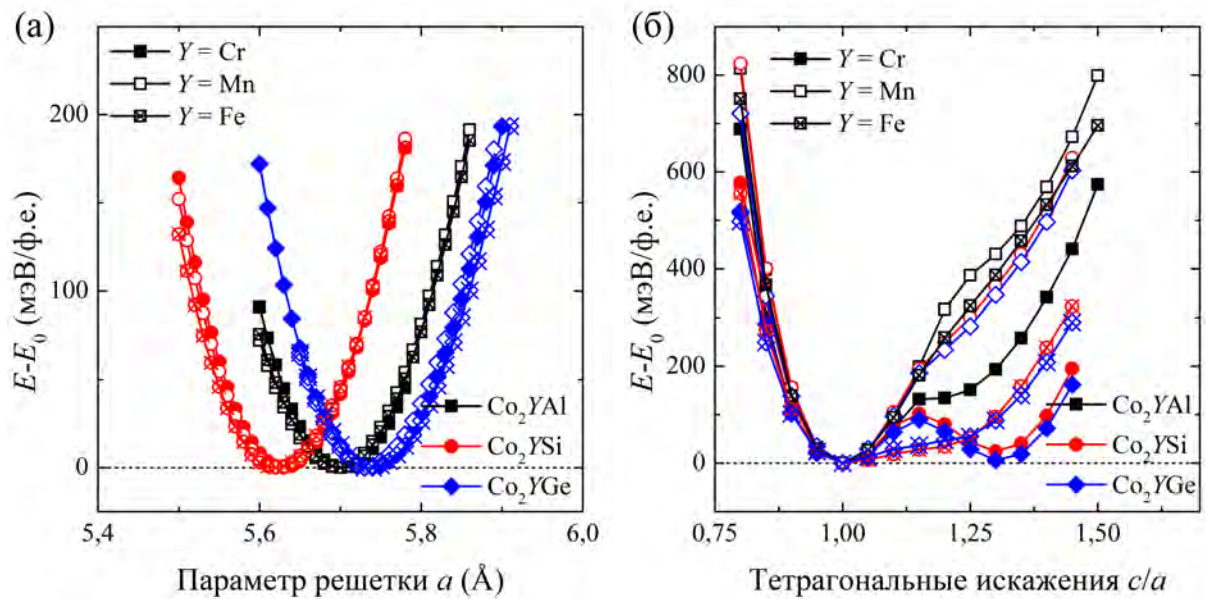


Рисунок 4.1 — Разность полной и равновесной энергии серии сплавов Co_2YZ в зависимости от (а) параметра кристаллической решетки a и (б) тетрагональных искажений c/a

Как видно из рисунка 4.1(а), вычисленные равновесные параметры кристаллической решетки для аустенита сплавов Co_2YSi ($Y = \text{Cr, Mn, Fe}$) меньше ($\approx 5,62 \text{ \AA}$), чем для сплавов Co_2YAl и Co_2YGe из-за меньшего радиуса атома Si по сравнению с Al и Ge. Любопытно, что несмотря на то, что атомный радиус Ge меньше, чем атомный радиус Al, равновесные параметры кристаллической решетки для Co_2YGe немного больше, чем равновесные параметры решетки систем Co_2YAl . Аналогичная ситуация наблюдается экспериментально.

Для того чтобы исследовать возможность мартенситного превращения в исследуемых сплавах, были проведены расчеты полной энергии от тетрагонального искажения кубической структуры вдоль оси z . Разность полной и равновесной энергий в зависимости от тетрагональных искажений c/a для сплавов Co_2YZ представлена на рисунке 4.1(б). В этом случае нулевое значение ΔE соответствует аустенитной фазе. Отчетливо видно, что для ряда композиций ($\text{Co}_2\text{Cr}(\text{Si, Ge})$ и $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Si, Ge})$) обнаруживается тенденция псевдомартенситного превращения, которая связывается с появлением явных минимумов на кривых $E(c/a)$ с соотношением $c/a > 1$. Несмотря на данный факт, энергия псевдотетрагональной искаженной фазы ($c/a > 1$), немного выше, чем у кубической фазы. Кроме того, более выраженные минимумы на кривых разности энергии наблюдаются для композиций $\text{Co}_2\text{Cr}(\text{Si, Ge})$ с низким значением $e/a = 7,00$.

Наличие такого поведения кривых разности энергий от тетрагональных искажений c/a позволяет предположить, что переход из аустенита в мартенсит в обсуждаемых сплавах Гейслера может индуцирован приложением внешнего давления. Результаты расчетов, представленные на рисунке 4.2 показывают, что учет гидростатического давления до 20 ГПа может привести к появлению устойчивой мартенситной фазы с отношением $c/a \approx 1,2$ (1,3) для $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Si}, \text{Ge})$ ($\text{Co}_2\text{Cr}(\text{Si}, \text{Ge})$), соответственно. С другой стороны, остаются сплавы, которые не проявляют тенденции для мартенситного превращения и появления тетрагональных искажений при приложении внешнего давления.

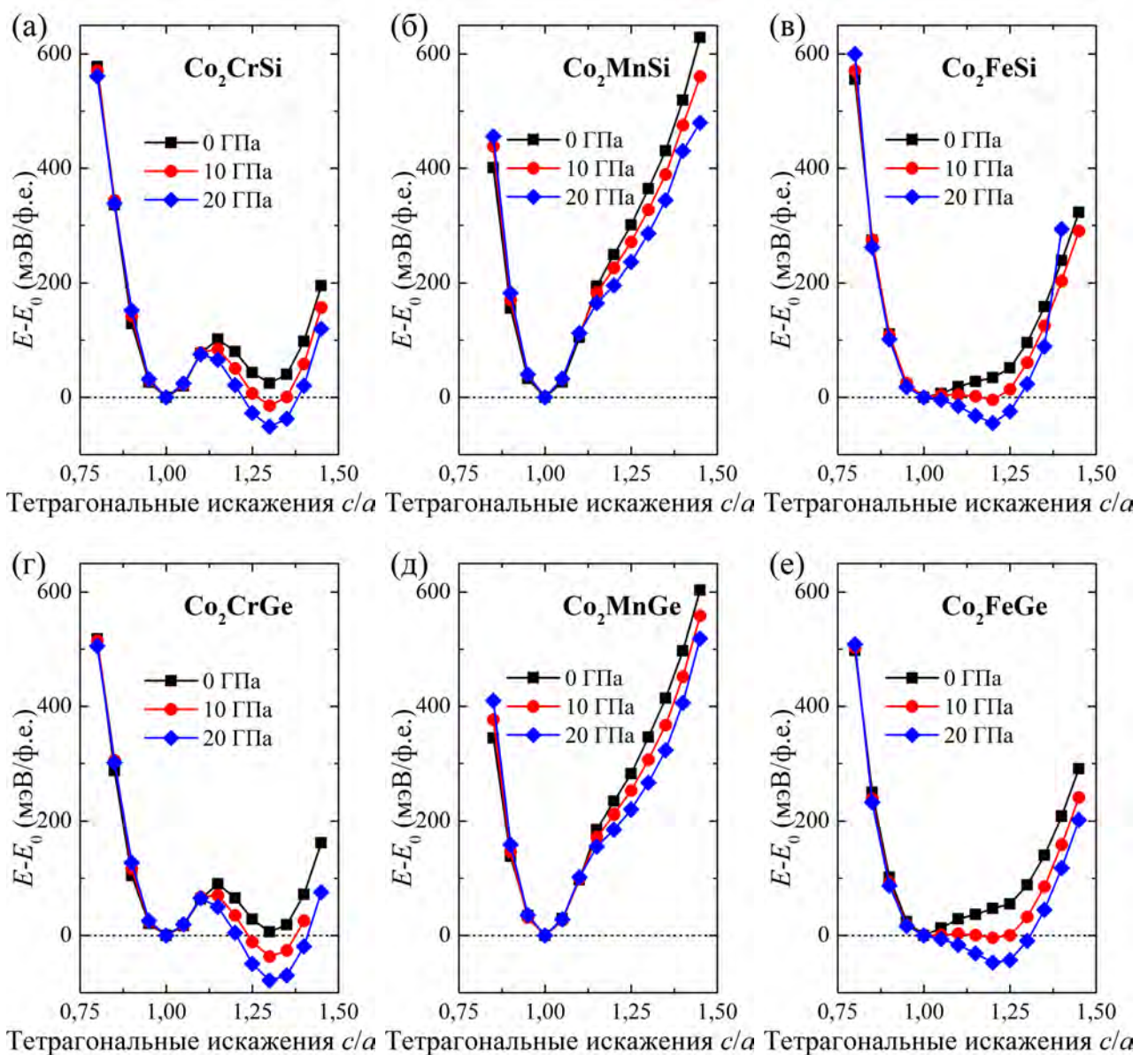


Рисунок 4.2 — Разность полной и равновесной энергий серии сплавов Co_2YZ в зависимости от тетрагональных искажений (c/a), вычисленная при давлении 0, 10 и 20 ГПа

Подводя итог, в таблице 13 собраны вычисленные равновесные параметры кристаллической решетки, объемные модули упругости и температура Дебая для сплавов Co_2YZ в сравнении с имеющимися экспериментальными и теоретическими данными.

Таблица 13 — Равновесные постоянные кристаллической решетки a_0 (в Å), модули объемной упругости B (в ГПа) и температуры Дебая Θ_D (в К) серии сплавов Co_2YZ , а также отношение числа валентных электронов, приходящихся на атом (e/a). Для сравнения приведены имеющиеся экспериментальные ($a_0^{\text{эксп.}}$) и теоретические ($a_0^{\text{расч.}}$ и $B^{\text{расч.}}$) данные

Сплав	e/a	a_0	B	Θ_D	$a_0^{\text{эксп.}}$	$a_0^{\text{расч.}}$	$B^{\text{расч.}}$
Co_2CrAl	6,75	5,703	200,1	594,8	5,74 [205]	5,71 [231]	210,11 [234]
Co_2MnAl	7,00	5,694	194,6	581,6	5,76 [230]	5,65 [223]	216,35 [223]
Co_2FeAl	7,25	5,697	191,8	576,3	5,74 [217]	5,69 [231]	210,00 [235]
Co_2CrSi	7,00	5,630	224,9	624,8	5,65 [209]	5,65 [231]	227,00 [215]
Co_2MnSi	7,25	5,627	218,8	611,4	5,65 [230]	5,64 [232]	240,89 [232]
Co_2FeSi	7,50	5,623	204,9	590,1	5,64 [217]	5,62 [221]	204,00 [215]
Co_2CrGe	7,00	5,738	203,3	541,7	—	5,75 [213]	220,00 [213]
Co_2MnGe	7,25	5,732	211,6	549,1	5,74 [230]	5,71 [233]	211,59 [223]
Co_2FeGe	7,50	5,738	191,6	521,8	5,74 [217]	5,72 [221]	162,68 [236]

Отчетливо видно, что равновесные параметры кристаллической решетки для $\text{Co}_2Y(\text{Si}, \text{Al}, \text{Ge})$ оказываются близки друг к другу. Тем не менее, можно отметить небольшое уменьшение параметра решетки с ростом отношения e/a (т.е. при замещении Cr на Mn и Fe). Поскольку атомные радиусы как Co так и элементов Y почти равны, равновесный параметр решетки зависит от атомного радиуса элемента $Z = \text{Si}, \text{Al}, \text{Ge}$. В целом, можно отметить, что теоретические равновесные параметры кристаллической решетки для $\text{Co}_2Y(\text{Si}, \text{Al}, \text{Ge})$ находятся в хорошем согласии с опубликованными экспериментальными и теоретическими значениями. Как видно также из этой таблицы, наибольшие значения объемного модуля упругости найдены для сплавов Co_2YSi , обладающих

меньшим параметром кристаллической решетки. С другой стороны, для сплава Co_2YGe с наибольшими параметрами решетки, отмечаются меньшие значения объемного модуля упругости. Эти результаты оказались в хорошем соответствии с соотношением между объемным модулем упругости и параметром решетки (объемом ячейки), которое демонстрирует обратно пропорциональное поведение [237]. Наибольшие значения температуры Дебая найдены для сплавов Co_2YSi с наименьшими параметрами решетки. Дальнейшая замена Si на Al и Ge приводит к уменьшению температуры Дебая. Кроме того, можно видеть, что увеличение валентных электронов атома Y для сплавов $\text{Co}_2\text{Y}(\text{Si}, \text{Al}, \text{Ge})$ также приводит к уменьшению температуры Дебая. Такое поведение может быть связано с тем, что увеличение валентных электронов должно изменять фононные спектры в сплавах, так как температура Дебая зависит от числа атомов и параметра решетки. Как уже упоминалось выше, было обнаружено, что зависимость $a_0(e/a)$ незначительно уменьшается с ростом e/a в сплавах $\text{Co}_2\text{Y}(\text{Si}, \text{Al}, \text{Ge})$. Соответственно, следует ожидать аналогичную тенденцию $\Theta_D(e/a)$ из-за отношения между $\Theta_D(e/a)$ и $a_0(e/a)$.

4.4 Электронные и магнитные свойства сплавов Co_2YZ ($Y = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}$ и $Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ge}$)

Вторым шагом в данной главе является исследование электронных свойств сплавов Co_2YZ , полученных из расчетов ПЭС. Эти расчеты проводились для ячейки, состоящей из четырех атомов с помощью пакета SPRKKR в приближениях FP и ASA. Анализ полученных результатов показал, что кривые ПЭС, рассчитанные в приближениях имеют FP и ASA аналогичный характер. Кроме того, на кривых ПЭС, вычисленных в приближении FP щель подзоны с проекцией спина «вниз» вблизи уровня Ферми немного шире, чем для ASA. В связи с этим, далее будем обсуждать результаты, полученные при использовании приближения FP.

На рисунке 4.3 показаны полные и парциальные ПЭС сплавов Co_2YZ ($Y = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$ и $Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ge}$), вычисленные с использованием равновесных параметров кристаллической решетки. Можно отметить, что полные ПЭС

сплавов Co_2YZ разделены на совершенно аналогичные подзоны с проекциями спина «вверх» и «вниз». Связано данное обстоятельство с тем фактом, что кристаллические структуры всех рассматриваемых сплавов являются сходными. Низкоэнергетические области ПЭС вблизи -12 и -7 эВ для сплавов Co_2YAl и -12 и -10 эВ для сплавов $\text{Co}_2Y(\text{Ge}, \text{Si})$ характеризуются главным образом p -состояниями атомов Al, Ge, а также Si. Основная же часть ПЭС находится при более высоких энергиях и, в основном, связана с $3d$ -состояниями Co и Y. Можно также видеть, что во всех случаях валентная зона характеризуется преимущественно $3d$ -состояниями Co и в меньшей мере вкладом от элемента Y. В случае зоны проводимости, наоборот, можно отметить примерно равные вклады от $3d$ -состояний как Co так и элемента Y.

Ясно видно, что вычисленные ПЭС подзоны с проекцией спина «вверх» всех исследуемых сплавов проявляют металлический характер из-за заполненной зоны на уровне Ферми. Кроме того, сильное металлическое поведение наблюдается для сплавов $\text{Co}_2\text{Cr}Z$ из-за большего числа электронных состояний с проекцией спина «вверх» (N_{\uparrow}) на уровне Ферми E_F . Следует также отметить, что $N_{\uparrow}(E_F)$ слегка уменьшается с увеличением отношения числа валентных электронов, приходящихся на атом (e/a), а именно, когда атомы Cr замещаются атомами Mn или Fe. Для подзоны с проекцией спина «вниз» существует энергетическая щель для сплавов Co_2YZ ($Y = \text{Cr}, \text{Mn}$ и $Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ge}$) и энергетическая псевдо-щель для сплавов $\text{Co}_2\text{Fe}Z$ ($Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ge}$), что говорит о поведении полуметаллического и псевдо-полуметаллического ферромагнетика этих сплавов, соответственно. В сплавах $\text{Co}_2\text{Fe}Z$ ($Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ge}$) псевдо-щель смещается в сторону меньших энергий относительно E_F . Из кривых парциальных ПЭС $3d$ -состояний Co и Y следует, что происхождение энергетической щели связано с $d-d$ гибридизацией между $3d$ -орбиталями ближайших соседей Y-Y, а также между $3d$ -орбиталями следующих ближайших соседей Co-Y подзоны с проекцией спина «вниз» из-за расщепления электронных уровней. Этот момент подробно обсуждается И. Галанакисом (*I. Galanakis*) и соавторами в работе [238]. Из рисунка 4.3 можно наблюдать другую тенденцию $3d$ -состояний Co и Y, где атомы Co показывают почти полностью занятые состояния без обменного расщепления, в отличие от атомов Y, которые демонстрируют четкое обменное расщепление между валентной зоной и зоной проводимости. Таким

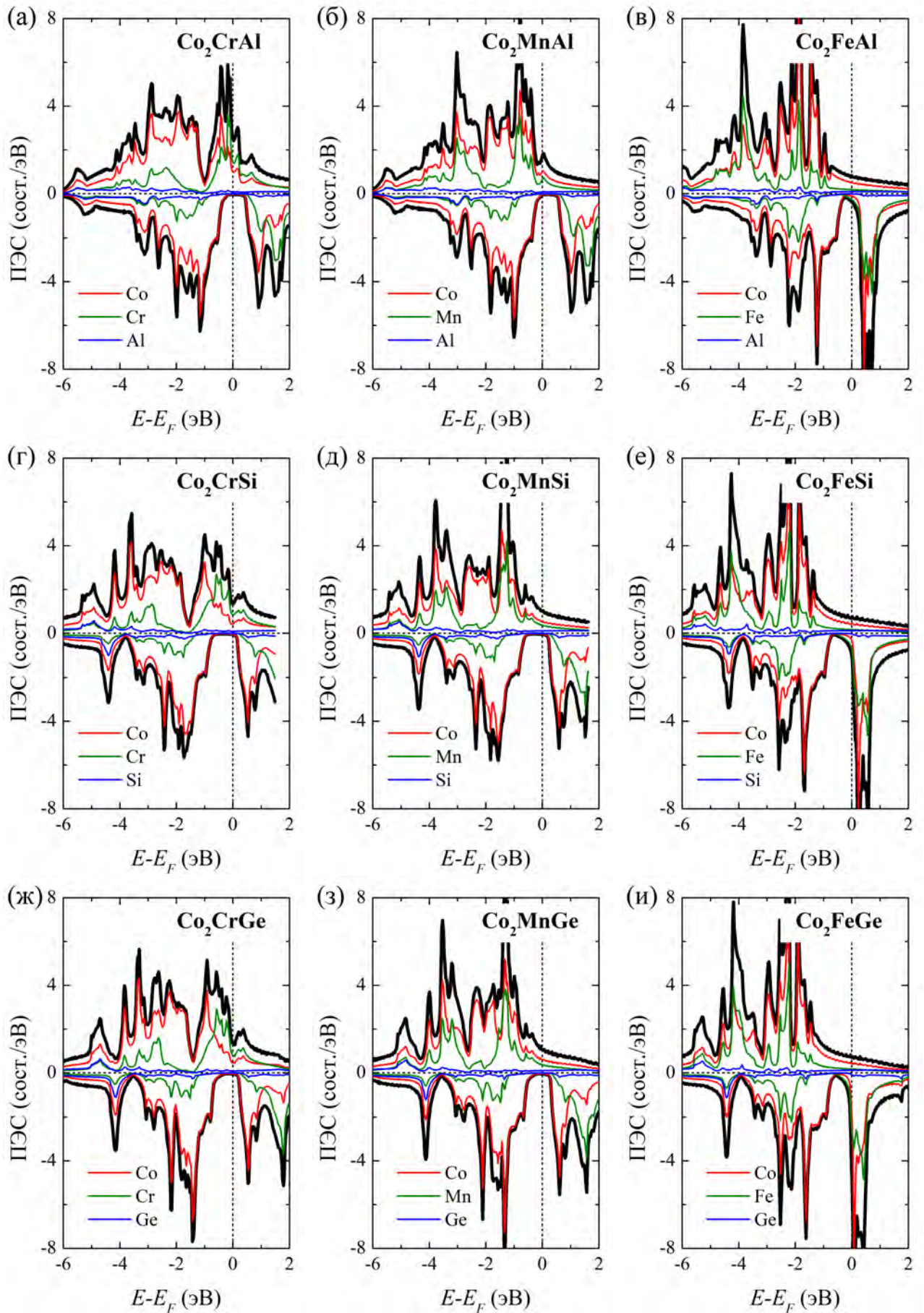


Рисунок 4.3 — Плотности электронных состояний серии сплавов Co_2YZ

образом, магнитный момент атомов Co оказывается меньше, чем магнитный момент атомов Y.

Для того, чтобы проверить устойчивость поведения ПМФМ в сплавах Co_2YZ , были рассчитаны кривые ПЭС, вычисленные для внешнего давления 20 ГПа в сравнении с кривыми ПЭС, вычисленных при нормальном давлении (т.е. для равновесных значений постоянных кристаллической решетки). Кривые полных ПЭС сплавов Co_2YZ ($Y = \text{Cr, Mn, Fe}$ и $Z = \text{Al, Si, Ge}$) вблизи уровня Ферми изображены на рисунке 4.4. Следует отметить, что приложенное давление 20 ГПа соответствует параметру решетки $\approx 0,98a_0$ в соответствии с уравнением состояния $P(V)$, которые были получены из зависимостей полных энергий от объема. Таким образом, приложенное давление 20 ГПа в кристалле вызывает деформацию кристаллической решетки 2 %.

Можно отметить, что для всех случаев давление приводит к смещению пиков электронной структуры подзон с проекциями спина «вверх» и «вниз» в сторону меньших энергий. С одной стороны, видно, что при приложении давления несколько уменьшается величина этих пиков. Например, наибольшая разница между ПЭС электронов с направлением спина «вверх» на уровне Ферми E_F для ненулевого давления и давления окружающей среды ($N_{\uparrow}(E_F)_{(P \neq 0)} - N_{\uparrow}(E_F)_{(P=0)}$) получена для Co_2CrAl с наименьшим отношением e/a , которое равно 6,75. Дальнейшее увеличение отношения e/a (т.е. замещение атомов Cr атомами Mn или Fe) приводит к уменьшению этой разницы до точки исчезновения. С другой стороны, для сплавов $\text{Co}_2(\text{Cr, Mn})Z$ энергетическая щель в подзоне с проекцией спина «вниз» возрастает с приложением давления. В результате, состояние полуметаллического ферромагнетизма стабилизируются при уменьшении объема ячейки. Также можно заметить, что в случае сплава Co_2FeSi ($e/a = 7,5$) приложенное давление приводит к изменению поведения с поведения псевдо-полуметаллического ферромагнетика на типичное поведение ПМФМ.

Таким образом, расчеты ПЭС с использованием схемы GGA показали, что сплавы $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Al, Si, Ge})$ демонстрируют поведение псевдо-полуметаллического ферромагнетика, несмотря на то, что другие теоретические исследования говорят о характере полуметаллического ферромагнетизма [218; 235; 239]. Такое несоответствие связано с различными подходами к обменно-корреляционному функционалу. Сплавы Гейслера на основе Co_2 (в частности Co_2FeZ) являются

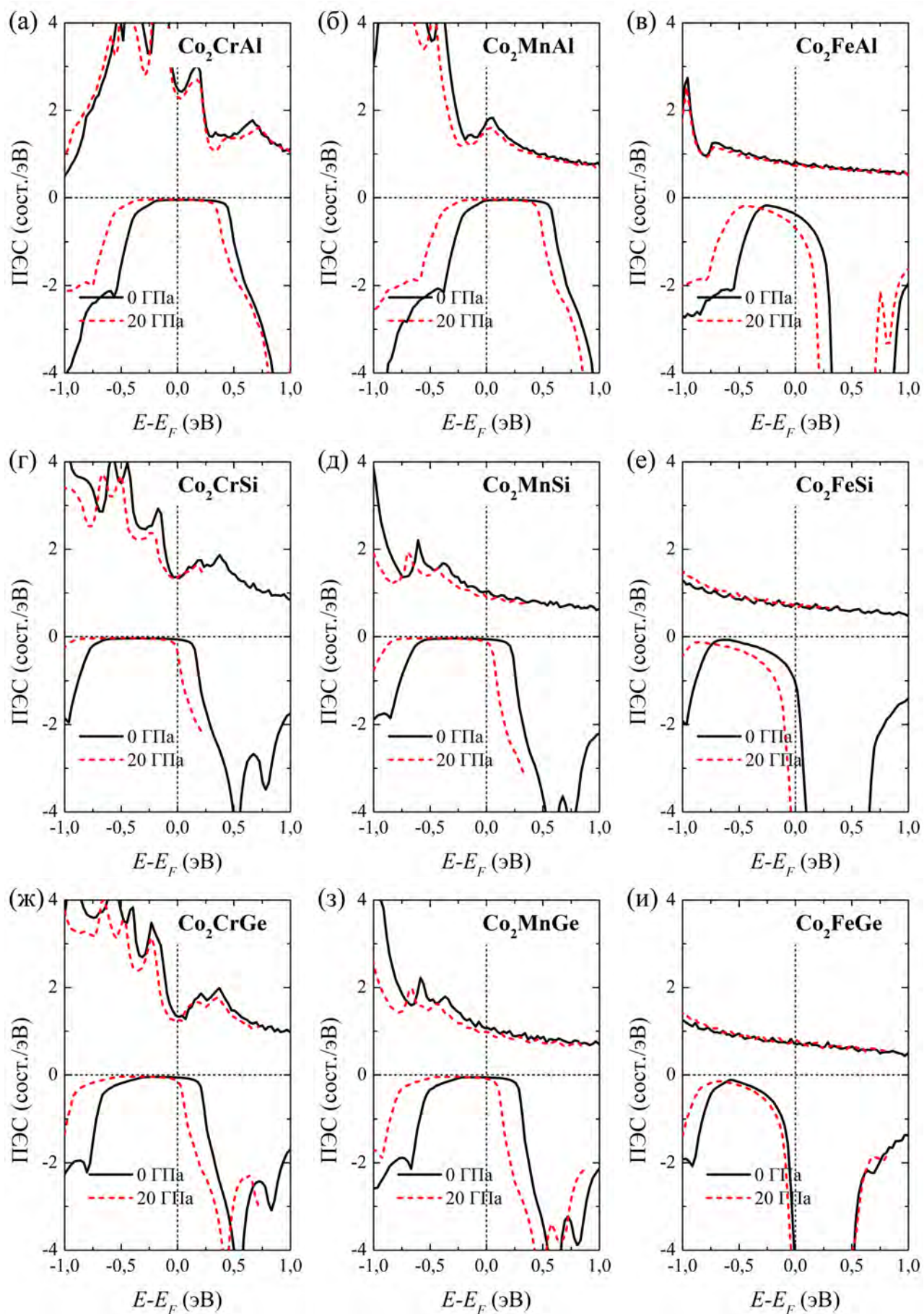


Рисунок 4.4 — Плотности электронных состояний серии сплавов Co_2YZ вблизи уровня Ферми. Сплошные (пунктирные) линии обозначают давление 0 (20) ГПа, соответственно

сильно коррелированными системами, где электрон-электронные корреляции могут играть решающую роль. В этом случае подходы LDA и GGA некорректно описывают электронные свойства, и требуется использовать подход $GGA+U$ с сильным локальным кулоновским взаимодействием локализованных электронов. В этом случае локальные взаимодействия, как правило, описываются параметрами U (кулоновская часть) и J (обменная часть). В результате, ожидается, что подход $GGA+U$ обеспечит лучшее описание электронных свойств для сплавов Гейслера на основе Co, в сравнении со стандартной схемой GGA.

Для исследования влияния U на электронные свойства сплавов Co_2YZ , были вычислены кривые ПЭС с помощью приближения $GGA+U$, которые показаны на рисунке 4.5. В частности, значения U и J были взяты для всех атомов $3d$ -переходных элементов Y 3 и 0,8 эВ, соответственно. Из рисунка видно, что все исследованные соединения демонстрируют поведение, типичное для ПМФМ из-за появления энергетической щели в подзоне с проекцией спина «вниз». В целом, результаты выполненные с использованием приближений GGA и $GGA+U$ демонстрируют аналогичные тенденции в пиках ПЭС, за исключением зоны проводимости и канала в подзоне с проекцией спина «вниз». В этом случае для $GGA+U$ обнаружены наиболее интенсивные пики около 1 эВ из-за сильной гибридизации между $3d$ -состояниями Co и $3d$ -состояниями атомов Y , в отличии от приближения GGA.

Для изучения влияния кулоновского взаимодействия U на ширину щели вблизи уровня Ферми, были проведены расчеты ПЭС для сплавов Co_2YAl при различных значениях U (1,5, 2,4 и 3 эВ) при фиксированном значении $J = 0,8$ эВ для атомов Co и Y . Результаты этих расчетов приведены на рисунке 4.6. Хорошо видно, что добавление U в расчеты практически не изменяет вид кривых ПЭС в подзоне с проекцией спина «вверх» вокруг уровня Ферми, в то время как в случае подзоны с проекцией спина «вниз» можно наблюдать, что увеличение кулоновского взаимодействия приводит к увеличиваю энергетической щели на уровне Ферми. К тому же, в случае сплава Co_2CrAl щель в подзоне с проекцией спина «вниз» значительно шире по сравнению с Co_2FeAl с более сильной гибридизацией. Аналогичный характер наблюдается в кривых ПЭС в недавней работе [240].

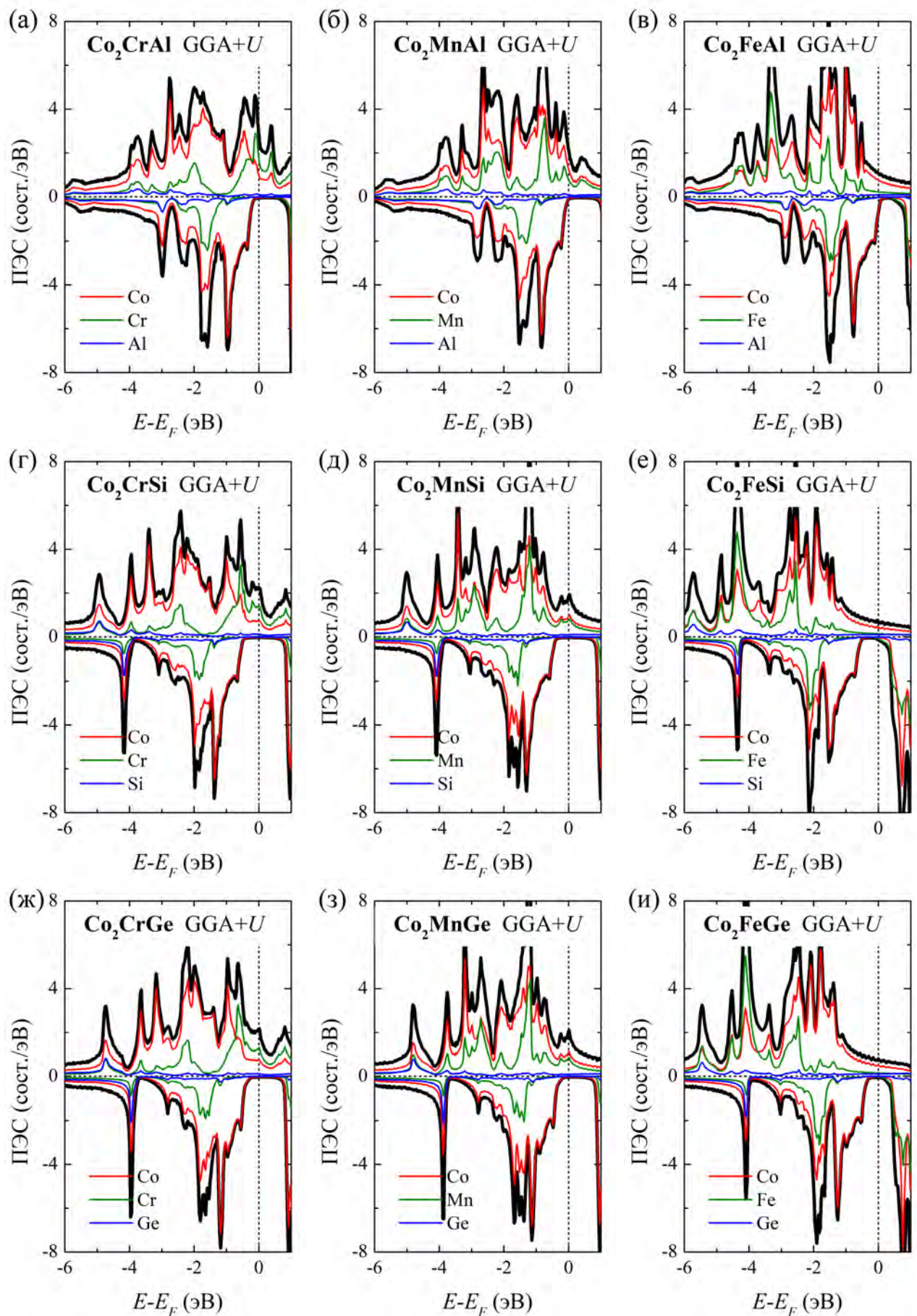


Рисунок 4.5 — Плотности электронных состояний серии сплавов $\text{Co}_2 YZ$, вычисленные в приближении $\text{GGA}+U$

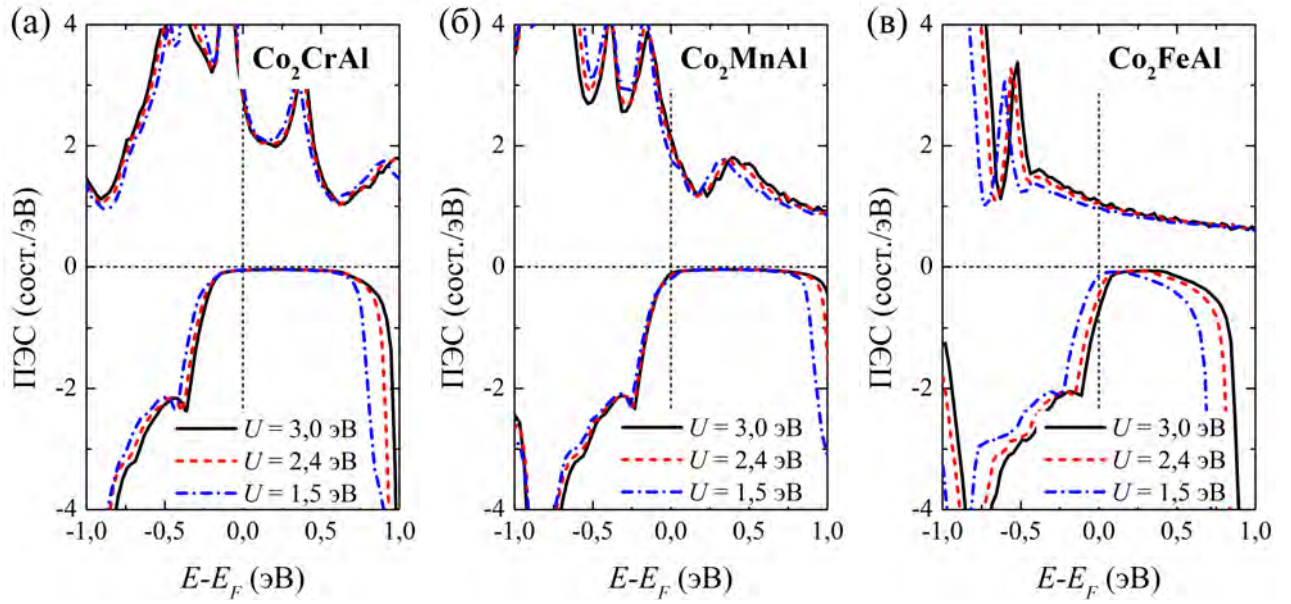


Рисунок 4.6 — Плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми, вычисленные в приближении $GGA+U$ при различных значениях U для сплавов (а) Co_2CrAl , (б) Co_2MnAl , (в) Co_2FeAl

Спиновая поляризация, вычисленная согласно выражению

$$P = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)}, \quad (4.6)$$

а также энергетическая щель для сплавов Co_2YZ ($Y = Cr, Mn, Fe$ и $Z = Al, Si, Ge$) в зависимости от приложенного давления 20 ГПа представлены в таблице 14.

Дальнейшее исследование сплавов Гейслера Co_2YZ ($Y = Cr, Mn, Fe$ и $Z = Al, Si, Ge$) связаны с первопринципными вычислениями гейзенберговских параметров магнитного обменного взаимодействия для аустенитной фазы, вычисленных с использованием равновесных параметров кристаллической решетки. Для того, чтобы выяснить влияние различных приближений на величину параметров магнитного обменного взаимодействия, были выполнены расчеты как в приближении FP, так и в приближении ASA. Рисунок 4.7 иллюстрирует поведение параметров магнитного обменного взаимодействия для сплавов Co_2CrAl , Co_2FeGe и Co_2MnSi в зависимости от расстояния между взаимодействующими парами атомов, рассчитанных для приближений FP и ASA. Отметим, что взаимодействия с участием атомов Z очень малы и исключены из рисунков.

Таблица 14 — Спиновая поляризация P и энергетическая щель ΔE (в эВ) серии сплавов Co_2YZ при давлении 0 и 20 ГПа

Сплав	$P(0 \text{ ГПа})$	$P(20 \text{ ГПа})$	$\Delta E(0 \text{ ГПа})$	$\Delta E(20 \text{ ГПа})$
Co_2CrAl	0,965	0,974	0,44	0,55
Co_2MnAl	0,939	0,943	0,41	0,46
Co_2FeAl	0,394	0,035	0	0
Co_2CrSi	0,923	0,614	0,62	0,72
Co_2MnSi	0,920	0,769	0,55	0,65
Co_2FeSi	-0,158	-0,814	0	0
Co_2CrGe	0,923	0,803	0,35	0,41
Co_2MnGe	0,919	0,834	0,34	0,38
Co_2FeGe	-0,713	-0,814	0	0

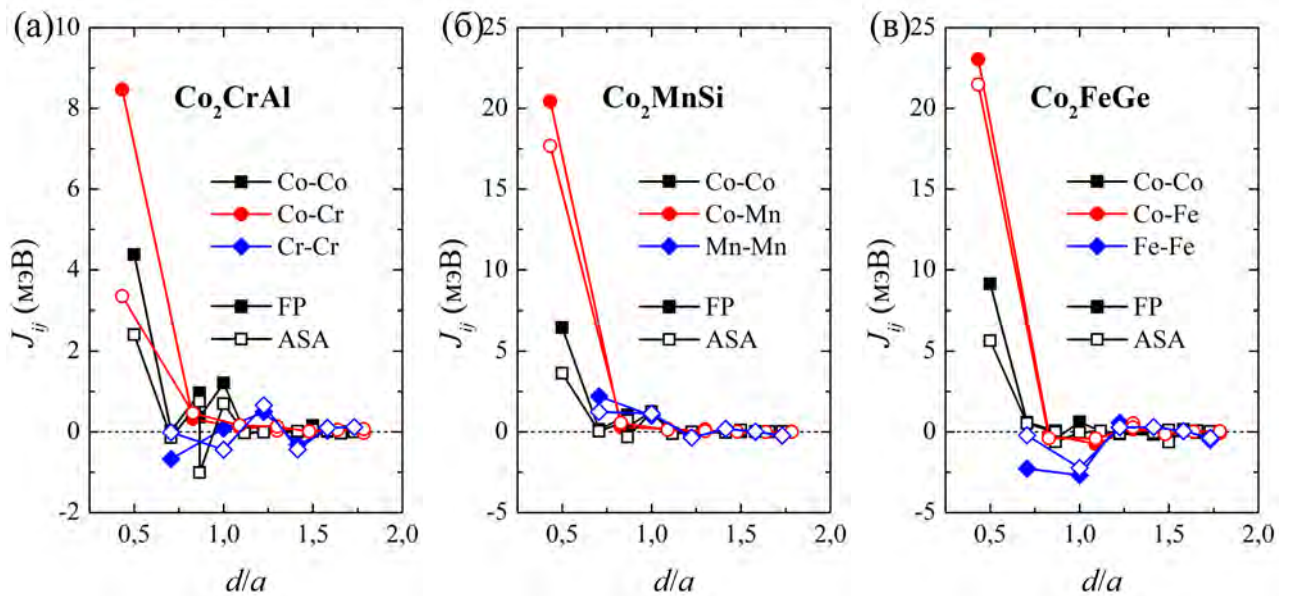


Рисунок 4.7 — Параметры магнитного обменного взаимодействия в зависимости от расстояния (d/a) между парами атомов i и j сплавов (а) Co_2CrAl , (б) Co_2MnSi , (в) Co_2FeGe . Открытые (закрытые) символы обозначают результаты, полученные с использованием приближения ASA (FP), соответственно

Параметры магнитного обменного взаимодействия ясно показывают осциллирующее поведение для всех композиций, которые могут быть связаны с различными механизмами обменного взаимодействия, такими, как обменное

РККИ-взаимодействие, суперобменное взаимодействие и смешанный андерсоновский $sp-d$ вклад в косвенное обменное взаимодействие [30]. Очевидно, что наибольшие ФМ взаимодействия наблюдаются между ближайшими атомами Co и Cr(Mn, Fe), расположенных в разных подрешетках. Такое сильное ФМ межподрешеточное взаимодействие может быть связано с более коротким расстоянием Co-Y расстояние ($d = \sqrt{3}/4a_0$) по сравнению с внутримодрешеточными расстояниями Co-Co и Y-Y ($d = 1/2a_0$ и $d = \sqrt{2}/2a_0$), соответственно. Можно видеть, что полученные внутримодрешеточные взаимодействия между ближайшими парами Co демонстрируют более сильную величину взаимодействия в отличие от взаимодействия между парами Y-Y. Очевидно, что наибольшая энергия обменного взаимодействия между любыми парами атомов в первой координационной сфере будет больше, по сравнению с взаимодействием в следующих координационных сферах. Более того, ФМ взаимодействия Co-Y и Co-Co ответственны за ФМ упорядочение и большие значения температуры Кюри. Из рисунка 4.7 видно, что в случае приближения FP величины параметров магнитного обменного взаимодействия пар атомов являются немного выше, в сравнении со случаем приближения ASA.

Это несоответствие может быть вызвано выбором радиуса сферы, используемой в приближении ASA, где несферические части потенциала не учитываются в междоузельной области. Как правило, результаты гораздо более чувствительны к выбору сфер в ASA, чем в случае FP, отчасти потому, что энергетический функционал (и потенциал) изменяются с радиусом сферы в приближении маффин-тин сферы, тогда как в случае FP, имеется слабая зависимость от радиуса сферы. В результате, наблюдаются небольшие различия в кривых ПЭС и параметрах магнитного обменного взаимодействия J_{ij} , рассчитанных с учетом приближений ASA и FP. Отметим, что о подобном расхождении в значениях J_{ij} было недавно сообщено Л. Ке (L. Ke) с соавторами в работе [241].

Далее обсудим поведение параметров магнитного обменного взаимодействия для сплавов Co_2YZ ($Y = Cr, Mn, Fe$ и $Z = Al, Si, Ge$) при приложенном внешнем давлении 20 ГПа. В этом случае расчеты пакетом SPRKKR были выполнены, с использованием приближения FP. Эти результаты показаны на рисунке 4.8.

Как видно из рисунка, во всех случаях межподрешеточное взаимодействие между ближайшими парами атомов Co-Y обеспечивают наибольший вклад в

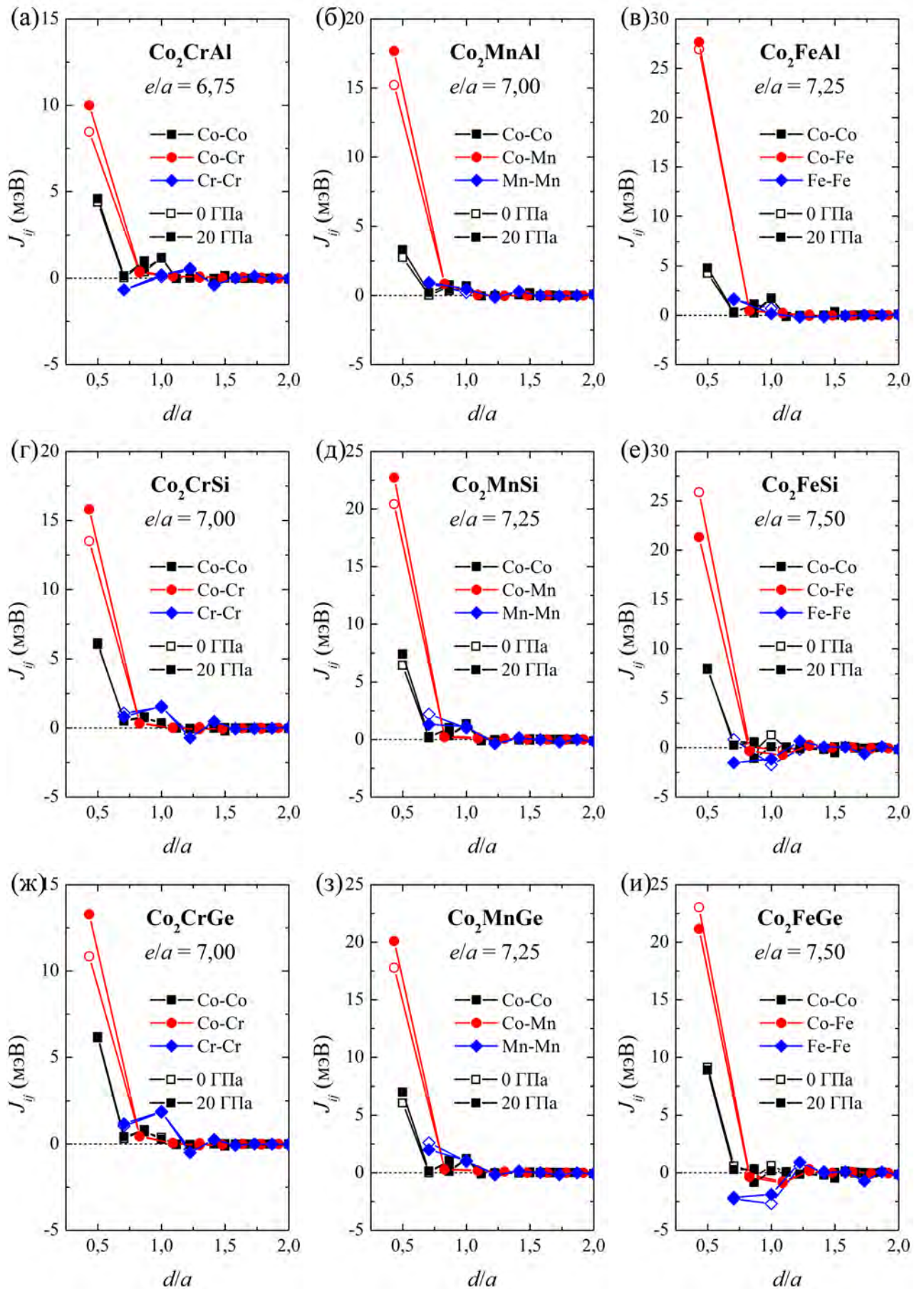


Рисунок 4.8 — Параметры магнитного обменного взаимодействия в зависимости от расстояния (d/a) между парами атомов i и j серии сплавов $\text{Co}_2 YZ$, вычисленные при давлении 0 ГПа (открытые символы) и 20 ГПа (закрытые)

обмен в сравнении с внутримодрешеточными взаимодействиями (Co-Co и Y-Y). Аналогичные результаты были получены ранее для других сплавов Гейслера на основе Ni-Mn [147; 196; 201; 202; 239; 242]. Кроме того, можно наблюдать сильные ФМ взаимодействия между ближайшими парами атомов Co-Fe для сплавов Co_2FeZ . Эти взаимодействия в несколько раз больше, в сравнении со сплавами $\text{Co}_2(\text{Mn}, \text{Cr})\text{Z}$. В результате, из-за сильных ФМ взаимодействий для сплавов Co_2FeZ ожидаются большие температуры Кюри аустенита. Для пары атомов Co-Cr, то видно, что за счет меньшего количества валентных электронов и магнитного момента атома Cr по сравнению с Mn и Fe взаимодействия Co-Cr оказываются наименьшим в сравнении с взаимодействиями Co-Mn и Co-Fe. Кроме того, было обнаружено, что в случае сплавов $\text{Co}_2(\text{Cr}, \text{Mn})\text{Z}$ межмодрешеточное взаимодействие Co-Y в первой координационной сфере увеличивается с приложением внешнего давления, в то время, как в случае сплавов Co_2FeZ эти взаимодействия уменьшаются с приложением внешнего давления при замещении Al на Ge и Si. С другой стороны, внутримодрешеточные взаимодействия (Co-Co, Y-Y) для всех изученных сплавов практически не изменяются с изменением давления.

Наблюдаемые поведения параметров магнитного обменного взаимодействия между ближайшими соседями в зависимости от приложенного давления могут быть связаны с различными расстояниями между межмодрешеточным Co-Y и внутримодрешеточными Co-Co или Y-Y парными взаимодействиями. В первом случае это расстояние равно $d = \sqrt{3}/4a_0$, тогда как для других случаев расстояния принимают следующие значения: $d = 1/2a_0$ и $d = \sqrt{2}/2a_0$, соответственно. Так, параметр решетки a с приложением давления 20 ГПа изменяются следующим образом $0,98a_0$, следовательно, парное взаимодействие между атомами не изменяется в достаточной мере. В результате парное взаимодействие атомов, расположенных в пределах одной подрешетки слабо изменяются из-за большего расстояния между взаимодействующими атомами в отличие от случая, межмодрешеточных взаимодействий, для которого было найдено самое короткое расстояние между ближайшими парами атомов Co и Y.

Аналогичная тенденция описана для сплава Ni_2MnSn Э. Сасиоглу с соавторами [147]. Поэтому, разумно ожидать, что приложенное давление приведет к стабилизации ФМ упорядочения и увеличения температуры Кюри в спла-

вах $\text{Co}_2(\text{Cr}, \text{Mn})Z$, а также уменьшения температуры Кюри в случае сплавов $\text{Co}_2\text{Fe}Z$.

В таблице 15 приведены вычисленные полные магнитные моменты для сплавов Co_2YZ при нормальном давлении и давлении 20 ГПа в сравнении с имеющимися теоретическими и экспериментальными данными. Как видно из таблицы, в случае приближения $\text{GGA}+U$, значение полных магнитных моментов для всех исследованных сплавов имеет почти целочисленное значение и удовлетворяет правилу Слэтера-Полинга ($\mu = N_{\text{вэ}} - 24$), где $N_{\text{вэ}}$ – число валентных электронов в элементарной ячейке, состоящей из четырех атомов [238]. Расчеты показали, что соединения на основе Co_2Cr обладают меньшим магнитным моментом из-за малого значения отношения e/a по сравнению с соединениями на основе Co_2Fe с более высоким магнитным моментом. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с другими теоретическими и экспериментальными данными.

Таблица 15 — Полные магнитные моменты $\mu_{\text{полн.}}$ (в $\mu_B/\text{ф.е.}$) серии сплавов Co_2YZ , вычисленные с помощью приближений ASA, FP и $\text{GGA}+U$ при давлении 0 и 20 ГПа, а также числа валентных электронов ($N_{\text{вэ}}$). Для сравнения приведены имеющиеся экспериментальные ($\mu^{\text{эксп.}}$) и теоретические ($\mu^{\text{расч.}}$) данные

Сплав	$N_{\text{вэ}}$	$\mu_{\text{полн.}}^{\text{ASA}}$		$\mu_{\text{полн.}}^{\text{FP}}$		$\mu_{\text{полн.}}^{\text{GGA}+U}$	$\mu^{\text{эксп.}}$	$\mu^{\text{расч.}}$
		0 ГПа	20 ГПа	0 ГПа	20 ГПа	0 ГПа	0 ГПа	0 ГПа
Co_2CrAl	27	3,28	3,31	3,29	3,33	3,02	1,62 [204]	3,00 [208]
Co_2MnAl	28	4,29	4,31	4,28	4,32	4,02	4,01 [230]	4,03 [220]
Co_2FeAl	29	5,07	4,91	5,18	5,03	5,09	4,96 [243]	4,99 [220]
Co_2CrSi	28	4,20	4,01	4,29	4,32	4,01	4,00 [244]	4,00 [215]
Co_2MnSi	29	5,28	5,11	5,28	5,32	5,02	4,78 [245]	5,00 [220]
Co_2FeSi	30	5,39	4,68	5,55	4,97	6,03	5,65 [211]	5,48 [215]
Co_2CrGe	28	4,25	4,09	4,28	4,31	4,01	-	4,00 [212]
Co_2MnGe	29	5,26	5,20	5,27	5,30	5,03	5,11 [230]	5,00 [206]
Co_2FeGe	30	5,37	4,87	5,58	5,16	6,04	5,60 [246]	5,70 [231]

Следующий этап настоящего исследования связан с расчетами температурной зависимости намагниченности для сплавов для Co_2YZ с помощью метода МК. Полученные температурные зависимости намагниченности для сплавов Co_2YZ представлены на рисунке 4.9. Для того, чтобы определить влияние различных приближений на температуры Кюри, приводятся два набора кривых намагниченности, которые были смоделированы с помощью гамильтониана Гейзенберга (выражение 4.5), где параметры магнитного обменного взаимодействия J_{ij} были получены с использованием приближений ASA (рисунок 4.9(а)) и FP (рисунок 4.9(б)) соответственно. Как видно из рисунков, для всех исследуемых сплавов в аустенитной фазе при нагревании происходит переход фазовый ферромагнетик-парамагнетик.

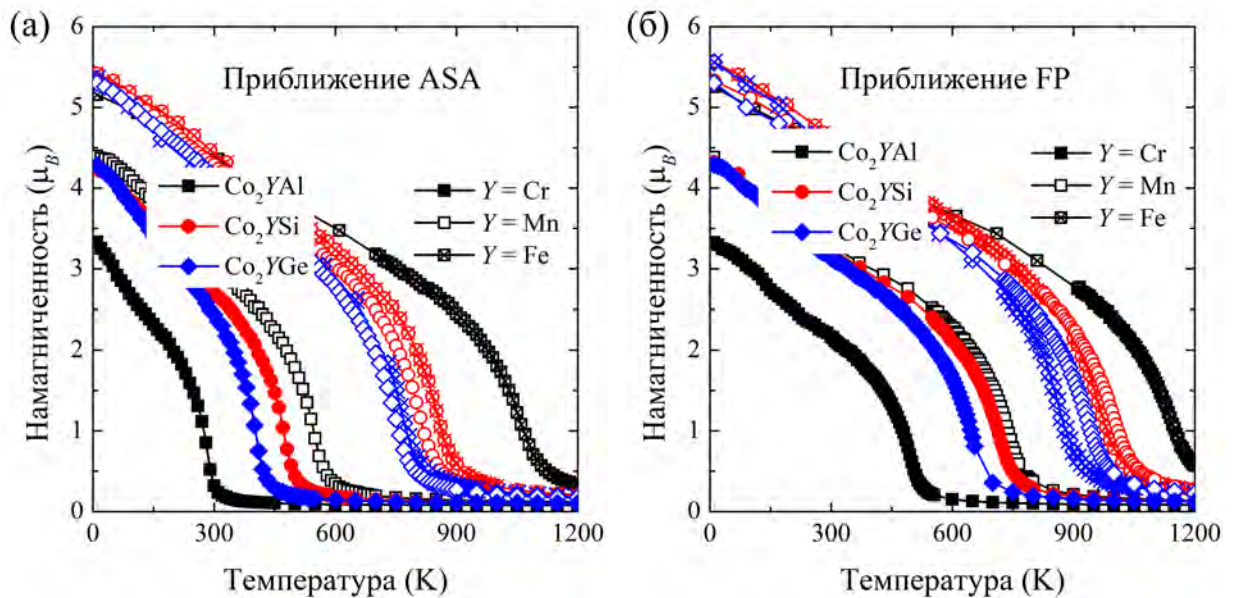


Рисунок 4.9 — Температурные зависимости намагниченности для серии сплавов Co_2YZ , полученные с использованием параметров J_{ij} , рассчитанных в приближениях (а) ASA и (б) FP

Для того, чтобы четко видеть разницу между температурами Кюри, вычисленными с использованием приближений ASA и FP, были построены зависимости значения T_C от числа валентных электронов атомов Y для сплавов $\text{Co}_2Y(\text{Si}, \text{Al}, \text{Ge})$. Данные зависимости представлены на рисунке 4.10(а). Очевидно, что для всех соединений температуры Кюри, полученные с использованием приближения ASA оказываются меньше по сравнению с величинами, полученными с использованием приближения FP. Это различие связано с тем, что параметры J_{ij} между ближайшими парами атомов, которые были рассчи-

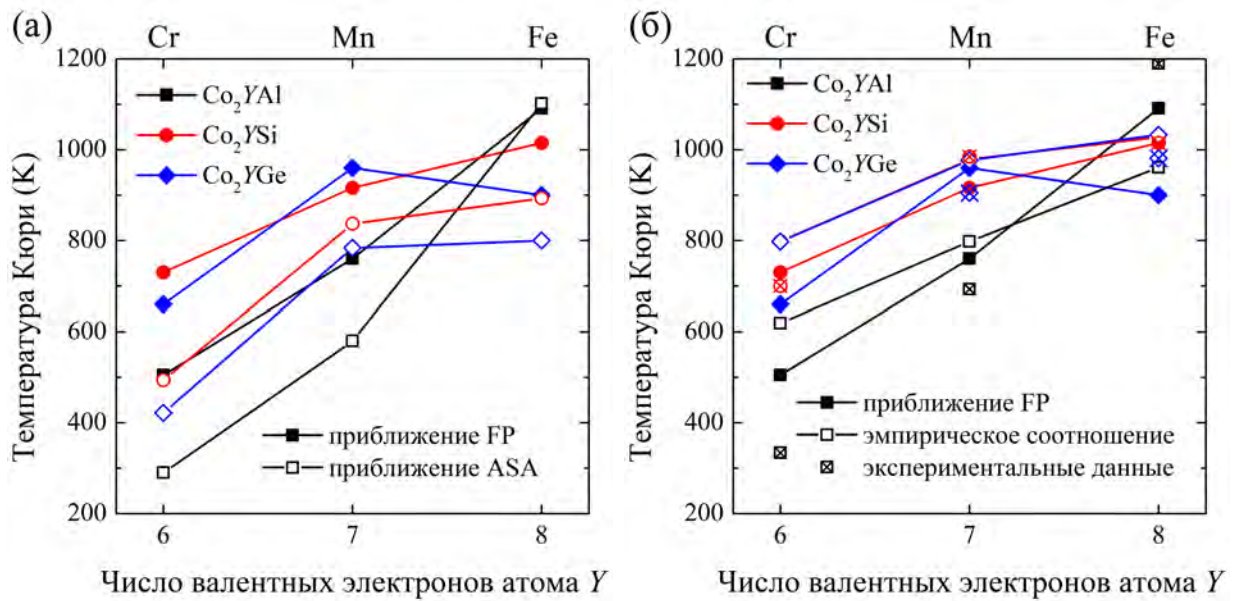


Рисунок 4.10 — Результаты МК моделирования температуры Кюри для серии сплавов Co_2YZ в зависимости от числа валентных электронов атомов Y . (а) Температуры Кюри, полученные с использованием параметров J_{ij} , рассчитанных в приближениях ASA и FP, (б) температуры Кюри, полученные с использованием параметров J_{ij} , рассчитанных в FP приближении в сравнении с теоретическими данными, полученными с использованием эмпирического соотношения ($T_C = 23 + 181\mu_{\text{полн.}}$) и экспериментальными данными

таны с использованием приближения ASA, немного меньше, чем параметры J_{ij} , полученные с использованием приближения FP.

Для сравнения полученных результатов с экспериментом, на рисунке 4.10(б) приведены аналогичные зависимости, содержащие результаты T_C , полученные с помощью МК, с использованием приближения FP и экспериментальные данные. Следует отметить, что температура Кюри в сплавах Гейслера на основе Co_2 может быть оценена простым способом в соответствии с моделью, сообщенной С. Вурмель (*S. Wurmehl*) с соавторами [216]. Авторы установили линейное поведение температуры Кюри в зависимости от полного магнитного момента, в соответствии с соотношением: $T_C = 23 + 181\mu_{\text{полн.}}$. Значения $T_C^{\text{эмп.}}$, полученные с помощью данного эмпирического соотношения, также помещены на рисунок 4.10(б). Здесь $\mu_{\text{полн.}}$ – магнитный момент, полученный в вычислениях с использованием приближения FP, приведенные в таблице 15. Результаты вычисления T_C , с помощью МК моделирования, а также значения dT_C/dP для сплавов Co_2YZ , в сравнении с имеющимися экспериментальными данными приведены в таблице 16.

Как видно из рисунка 4.10 и таблицы 16, температура Кюри для сплава Co_2FeAl оказывается больше, по сравнению со всеми остальными сплавами,

Таблица 16 — Температуры Кюри (в К) и dT_C/dP серии сплавов Co_2YZ , вычисленные с использованием приближений ASA (T_C^{ASA}), FP (T_C^{FP}), а также числа валентных электронов ($N_{\text{вэ}}$). Для сравнения приведены значения, полученные с помощью эмпирического соотношения ($T_C^{\text{эмп.}}$) и имеющиеся экспериментальные данные при давлении 0 ГПа ($T_C^{\text{эксп.}}$)

Сплав	$N_{\text{вэ}}$	T_C^{ASA}	dT_C^{ASA}/dP	T_C^{FP}	dT_C^{FP}/dP	$T_C^{\text{эмп.}}$	$T_C^{\text{эксп.}}$
Co_2CrAl	27	290	4,4	505	4	619	334 [243]
Co_2MnAl	28	580	5,5	760	5,65	798	693 [230]
Co_2FeAl	29	1090	1	1174	1,7	961	1190 [247]
Co_2CrSi	28	494	-0,2	730	2	799	700 [209]
Co_2MnSi	29	837	-2	916	7,05	979	985 [230]
Co_2FeSi	30	893	-12,5	1015	-16,25	1028	1015 [211]
Co_2CrGe	28	422	1,55	660	3,45	798	—
Co_2MnGe	29	784	1,65	960	2,9	977	905 [230]
Co_2FeGe	30	800	-8,3	900	-13,6	1033	981 [210]

рассматриваемыми здесь. Этот факт можно объяснить самыми сильными ФМ взаимодействиями между ближайшими парами Co-Fe для сплава Co_2FeAl . Также можно отметить, что увеличение числа валентных электронов переходного металла Y (т.е. последующее замещение Cr на Mn и Fe) приводит к увеличению температуры Кюри от 300-400 К до 800-1200 К. Кроме того, результаты, полученные из МК моделирования с использованием параметров магнитного обменного взаимодействия, рассчитанных с использованием приближения FP являются разумными и находятся в хорошем согласии с экспериментальными и данными, рассчитанными с помощью эмпирического соотношения T_C ($\mu_{\text{полн.}}$). Также с помощью МК моделирования кривых намагниченности в зависимости от приложенного давления 20 ГПа, с использованием параметров J_{ij} в модели Гейзенберга было оценено влияние внешнего давления на температуру Кюри во всех исследуемых сплавах. Значения сдвига dT_C/dP также приведены в таблице 16. Было обнаружено, что положительный сдвиг dT_C/dP наблюдается для

всех соединений, за исключением сплавов $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ge}, \text{Si})$. Отрицательный знак dT_C/dP связан с тем, что приложенное давление приводит к уменьшению доминирующих межподрешеточных взаимодействий Co-Fe.

4.5 Влияние структурного беспорядка на свойства основного состояния сплава Co_2CrAl

Вычисления, результаты которых приведены в разделе 4.4, показывают, что полный магнитный момент сплава Co_2CrAl составляет $\approx 3,28 \mu_B/\text{ф.е.}$ в приближениях FP и ASA и $\approx 3,02 \mu_B/\text{ф.е.}$ в случае GGA+U. Данные значения практически в 2 раза больше, чем экспериментальное значение магнитного момента насыщения, полученного при температуре 5 К, которое составляет $1,4 \mu_B$ [204; 248]. Результаты расчетов *ab initio* других авторов также дают завышенное в 2 раза значение полного момента [117; 206; 208]. Экспериментальные исследования магнитных и структурных свойств сплава Co_2CrAl в зависимости от механического легирования показали, что структурный беспорядок приводит к исчезновению ФМ упорядочения [204; 205]. С другой стороны, влияние пластической деформации на структурный беспорядок существенно не изменяет магнитные и электронные свойства сплава [205]. Аналогичное исследование тонких пленок Co_2CrAl показало, что с увеличением структурного беспорядка ($\text{L2}_1 \rightarrow \text{B2} \rightarrow \text{A2} \rightarrow \text{аморфное состояние}$) наблюдается уменьшение температуры Кюри и намагниченности насыщения [248].

Для того чтобы теоретически найти причины, приводящие к уменьшению полного магнитного момента для сплава Co_2CrAl , в данном разделе проведем исследование влияния различной степени структурного беспорядка (типов B2 и D0_3) на магнитные и электронные свойства основного состояния сплава Co_2CrAl с использованием расчетов из первых принципов при нулевой температуре и МК моделирования при конечных температурах.

Детали вычислений *ab initio*, аналогичны приведенным в разделе 4.2.

На первом шаге, было исследовано основное состояние сплава Co_2CrAl . Расчеты основного состояния выполнялись с использованием подхода суперячейки. В расчетах была использована суперячейка, состоящая из 16 атомов для

структуры $L2_1$. Для нахождения геометрически-оптимизированного основного магнитного состояния аустенитной фазы, было рассмотрено три разных магнитных состояния: «ФМ» (магнитные моменты атомов Co и Cr параллельны), «ФиМ» (два из четырех атомов Cr антипараллельны), а «АФМ» (все магнитные моменты атомов Cr антипараллельны магнитным моментам атомов Co) [249]. Предполагается, что магнитные моменты атомов Al незначительны. Рассматриваемые магнитные состояния схематически показаны на рисунке 4.11.

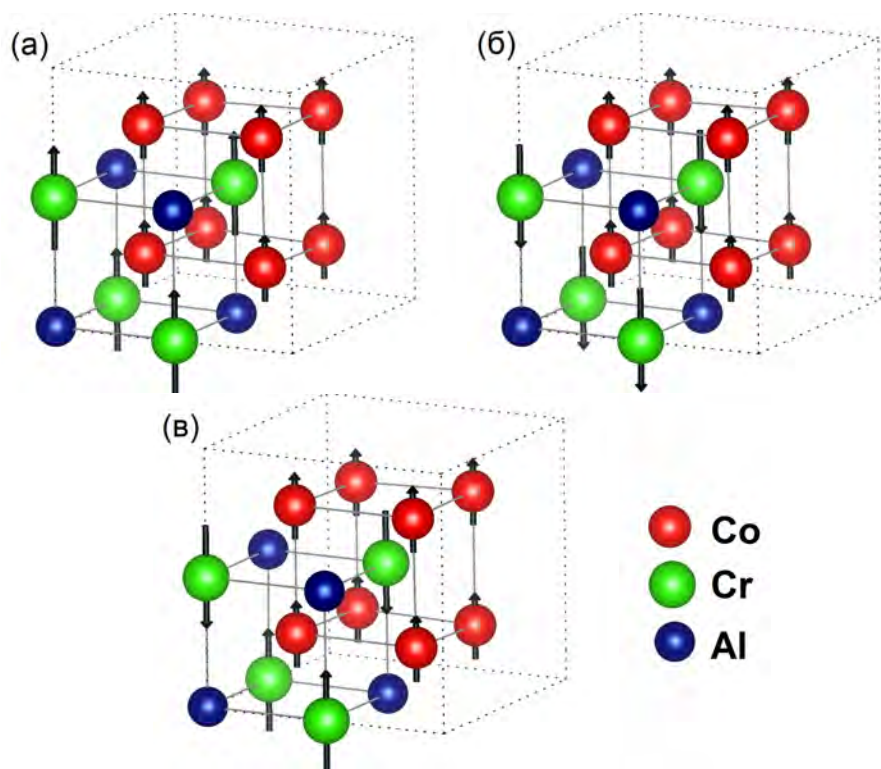


Рисунок 4.11 — Магнитные конфигурации 16-атомной суперячейки сплава Co_2CrAl с кристаллической структурой типа $L2_1$, используемые в вычислениях. (а) ФМ; (б) АФМ; (в) ФиМ. Красным цветом изображены атомы Co, зеленым цветом изображены атомы Cr, синим цветом изображены атомы Al. Стрелками показаны направления магнитных моментов атомов Cr

Разность полной энергии системы и равновесной энергии ФМ конфигурации Co_2CrAl в зависимости от параметра решетки для различных магнитных конфигураций показаны на рисунке 4.12(а). Из этого рисунка видно, что для Co_2CrAl в аустените ФМ конфигурация является более энергетически выгодной в сравнении с ФиМ и АФМ конфигурациями. Равновесный параметр кристаллической решетки, соответствующий минимальной энергии, равен $5,703 \text{ \AA}$. Полный магнитный момент аустенита с ФМ конфигурацией составляет $2,96 \mu_B/\text{ф.е.}$ Следует отметить, что данное значение получено из результатов вычислений с

помощью пакета VASP. Также отметим, что вычисленный полный магнитный момент аустенита с ФиМ конфигурацией имеет значение ($1,56 \mu_B/\text{ф.е.}$) близкое к экспериментальному ($1,6 \mu_B$) [205], несмотря на то, что энергия ФиМ конфигурации несколько выше, чем в ФМ случай. Минимальное значение энергии для ФиМ состояния позволяет определить равновесный параметр кристаллической решетки $a_0 = 5,726 \text{ \AA}$. Данное значение также близко к значению, наблюдаемому экспериментально $a_0 = 5,73 \text{ \AA}$ [205].

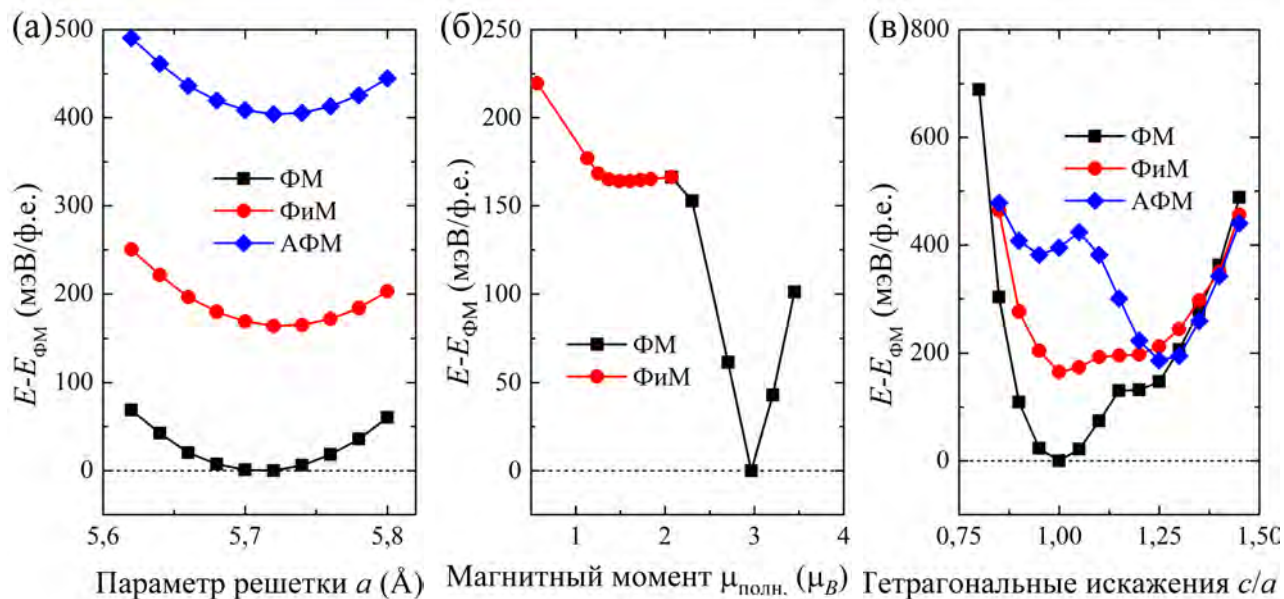


Рисунок 4.12 — Полная энергия, вычисленная относительно энергии ФМ фазы в зависимости от (а) параметра кристаллической решетки a , (б) величины фиксированного полного магнитного момента $\mu_{\text{полн.}}$, (в) степени тетрагональных искажений c/a для сплава Co_2CrAl для различных магнитных конфигураций

Также были вычислены полные энергии Co_2CrAl в зависимости от величины фиксированного полного магнитного момента для ФМ и ФиМ-конфигураций. Данные зависимости приведены на рисунке 4.12(б). Из рисунка видно, ФМ состояние для Co_2CrAl с магнитным моментом $\approx 3 \mu_B/\text{ф.е.}$ более устойчиво, чем ФиМ конфигурация. Для сплава состояние ФиМ также показывает минимум, соответствующий значению $\approx 1,5 \mu_B/\text{ф.е.}$, что близко к экспериментальному [205].

Полные энергии для Co_2CrAl в зависимости от степени тетрагональности c/a для различных магнитных конфигураций представлены на рисунке 4.12(в). Из этого рисунка можно сделать вывод, что рассмотрение различных магнитных конфигураций не приводит к появлению устойчивой мартенситной фазы

в сплаве Co_2CrAl (как это было показано ранее в разделе 4.3). Поэтому далее приведены только результаты для аустенитной кубической фазы.

Вычисленные равновесные параметры кристаллической решетки и полные магнитные моменты для различных магнитных конфигураций сплава Co_2CrAl , а также доступные экспериментальные данные приведены в таблице 17.

Таблица 17 — Равновесные параметры кристаллической решетки a_0 (в Å) и полные магнитные моменты $\mu_{\text{полн.}}$ (в $\mu_B/\text{ф.е.}$) сплава Co_2CrAl . Для сравнения приведены, экспериментальные ($a_0^{\text{эксп.}}$ и $\mu^{\text{эксп.}}$) данные из [205]

Основное состояние	a_0	$\mu_{\text{полн.}}$	$a_0^{\text{эксп.}}$	$\mu^{\text{эксп.}}$
ФМ	5,703	2,96		
АФМ	5,725	0,56	5,73	1,6
ФиМ	5,725	1,56		

Как было отмечено выше, теоретические значения полных магнитных моментов, полученные из расчетов *ab initio* для Co_2CrAl , почти в два раза превышают экспериментальные значения. Возникает вопрос: в чем причина высокой теоретической величины намагниченности в сплаве Co_2CrAl ? На основе экспериментального поведения намагниченности насыщения в зависимости от структурного беспорядка было проведено исследование влияния степени структурного беспорядка на основное состояние кристаллов с ФМ конфигурацией. При исследовании были рассмотрены два типа структурного беспорядка – беспорядок типов В2 и D0₃. Различные конфигурации 16-атомной суперячейки для разных типов беспорядков, рассматриваемых в данном параграфе, схематически представлены на рисунке 4.13.

В первом случае беспорядок типа «анти-сайт», заключается в замещении случайным образом между одним атомом в подрешетке Cr(Al) и одним атомом в подрешетке Al(Cr) (см. рисунок 4.13(a)). С учетом 16-атомной суперячейки, такое замещение соответствует 25 % беспорядку типа В2. Во втором случае был введен беспорядок типа D0₃ со степенью разупорядоченности равной 12,5 %, 25 % и 37,5 %, который можно получить между несколькими квазислучайными парами Co и Cr (см. рисунки 4.13(б-к)). Для 12,5 % беспорядка типа D0₃ бы-

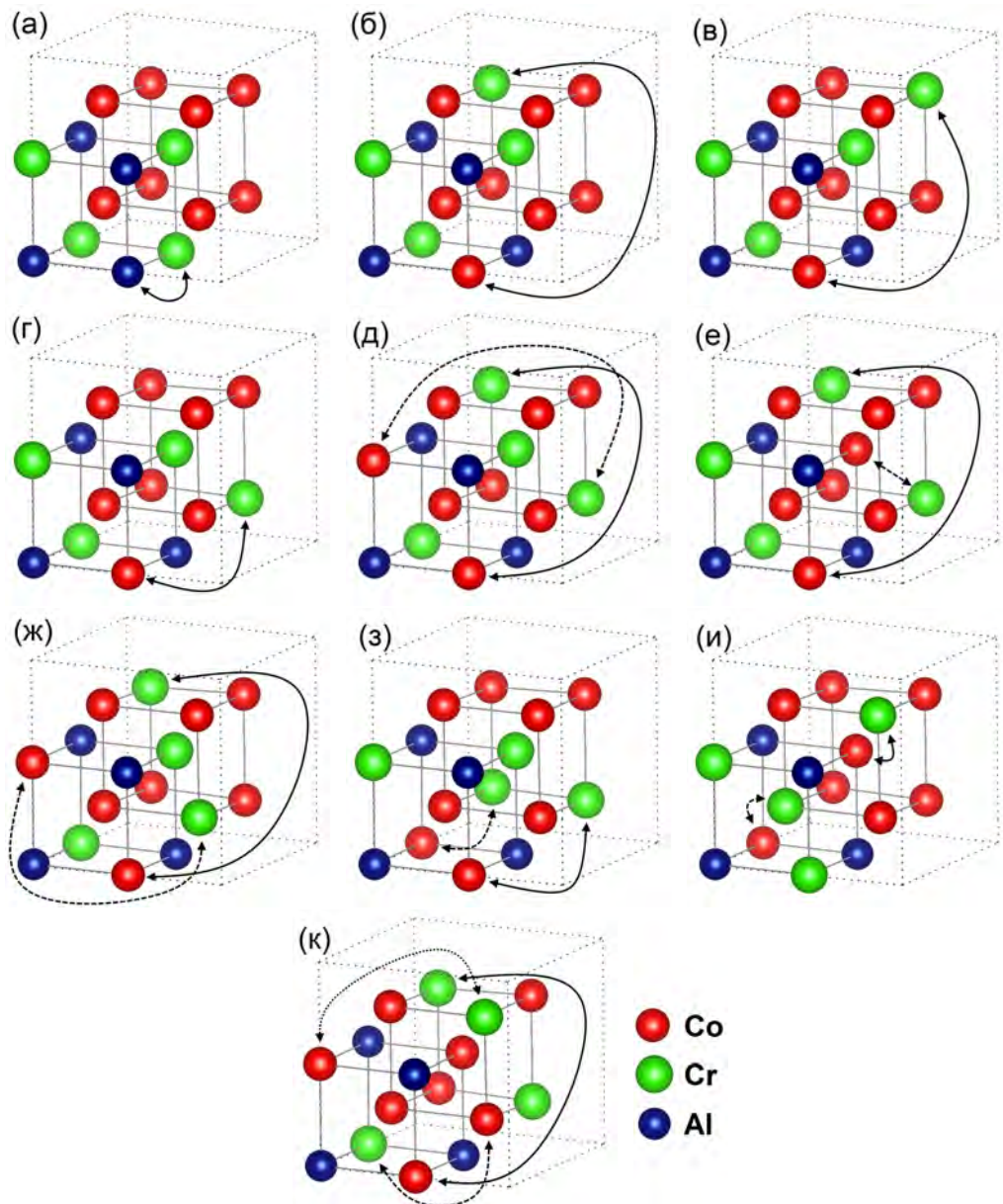


Рисунок 4.13 — Суперячейки, состоящие из 16 атомов для структуры $L2_1$ с различной степенью беспорядка. (а) 25 % беспорядок типа B2, (б-г) 12,5 % беспорядок типа $D0_3$, (д-и) 25 % беспорядок типа $D0_3$, (к) 37,5 % беспорядок типа $D0_3$. Красным цветом изображены атомы Co, зеленым цветом изображены атомы Cr, синим цветом изображены атомы Al.

Первое (второе и третье) замещение атомов изображено сплошной (штриховой и пунктирной) линиями соответственно

ло рассмотрено три случая беспорядка типа «анти-сайт» между одной парой атомов, как показано на рисунках 4.13(б-д). Здесь атом Со был зафиксирован в одном положении Cr, а на три различные позиции Со (для трех различных случаев) были помещены атомы по одному атому Cr. В случае 25 % беспорядка следует учитывать замещение между двумя парами атомов. Для данной степени разупорядоченности было рассмотрено 5 различных конфигураций атомов (см. рисунки 4.13(д-и)). Первые три конфигурации включают одну зафиксированную пару атомов (как в случае, изображенном на рисунке 4.13(б)), а для второй пары атомов Cr-Со предусмотрено три различных типа замещения (см. рисунки 4.13(д-ж)). Четвертая конфигурация содержит фиксированную пару Со-Cr (как в случае, изображенном на рисунке 4.13(г)) и замещение между случайно выбранной парой атомов Cr-Со (см. рисунок 4.13(з)). Пятая конфигурация следует из случайного выбора двух пар атомов Cr-Со для замещения (см. рисунок 4.13(и)). Наконец, 37,5 % беспорядок типа $D0_3$ соответствует замещению между тремя парами атомов (см. рисунок 4.13(к)).

На рисунке 4.14 представлены изменения полной энергии в зависимости от параметра кристаллической решетки для различных значений степени структурного беспорядка, рассмотренных выше. Значения энергии приведены по отношению к равновесной энергии для ФМ конфигурации. Как показано на рисунке 4.14, наблюдается увеличение разности энергий между упорядоченной и неупорядоченными структурами с увеличением степени структурного беспорядка. Очевидно, что упорядоченная структура $L2_1$ энергетически более выгодна, чем структуры с различным структурным беспорядком (тип $B2$ и $D0_3$). Для структур с различной степенью разупорядочения, легко видеть, что структура с 25 % беспорядком типа $B2$ имеет более низкую полную энергию, чем каждая из структур с беспорядком типа $D0_3$.

Кроме того, было обнаружено, что разность энергий между структурами различного типа ($B2$ и $D0_3$) и степени беспорядка возрастает с увеличением числа замещенных пар атомов в структуре с беспорядком типа $D0_3$. Такая разница в энергии может быть связана с разным расстоянием между парами атомов Cr-Al (тип $B2$) и Cr-Со (тип $D0_3$). Для структур с беспорядком типа $D0_3$ видно, что в случае 12,5 % и 25 % степени беспорядка различные атомные распределения в суперячейке дают приблизительно равные значения полной энергии за счет симметричных распределений беспорядка типа «анти-сайт». Ввиду того,

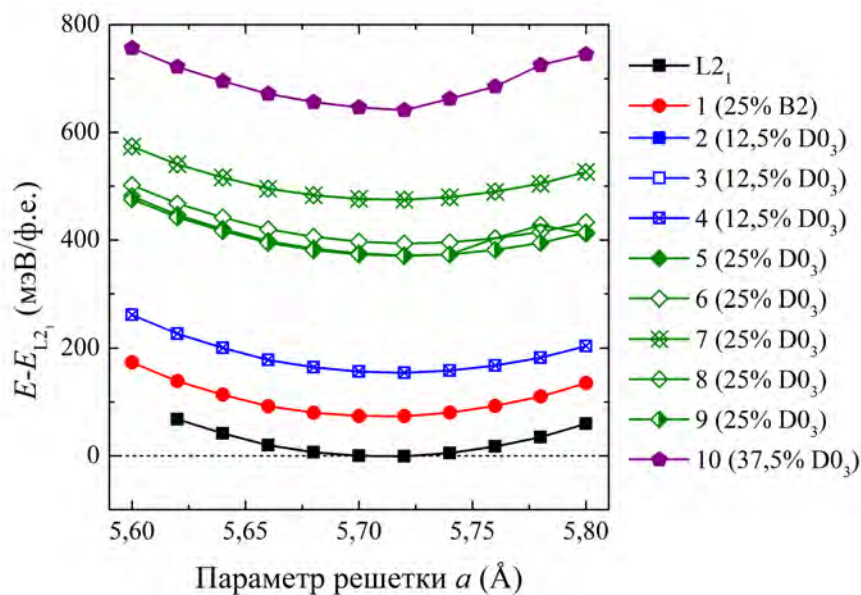


Рисунок 4.14 — Полная энергия, вычисленная относительно энергии упорядоченной $L2_1$ фазы в зависимости от параметра кристаллической решетки a для сплава Co_2CrAl с различной степенью структурной разупорядоченности

что магнитный момент атомов Co составляет практически половину магнитного момента атомов Cr , замещение атомов Co и Cr в их подрешетках может привести к уменьшению полного магнитного момента.

В таблице 18 приведены полные магнитные моменты и разности энергий для различных типов беспорядка типа «анти-сайт» $D0_3$. Видно, что полный магнитный момент уменьшается с увеличением степени беспорядка по сравнению со значением для ФМ упорядоченной $L2_1$ структуры.

Наименьшее значение магнитного момента ($1,51 \mu_B/\text{ф.е.}$), близкое к экспериментальному ($1,6 \mu_B/\text{ф.е.}$), наблюдается для 37,5 % беспорядка типа $D0_3$, несмотря на то, что эта структура является энергетически невыгодной в отличие от упорядоченной структуры $L2_1$ с величиной магнитного момента $2,96 \mu_B/\text{ф.е.}$ Можно предположить, что при оценке свободной энергии структуры с беспорядком при конечных температурах, величина свободной энергии состояния 37,5 % беспорядка типа $D0_3$ с может быть меньше в сравнении с упорядоченной структурой $L2_1$ из-за большего второго члена ($-TS$) в потенциале свободной энергии. Ожидается, что структурный беспорядок приведет к увеличению конфигурационной энтропии ($S_{\text{конф.}}$) системы.

Далее рассмотрим результаты расчетов *ab initio* параметров магнитного обменного взаимодействия и ПЭС для сплава Co_2CrAl с различными магнитными конфигурациями и степенью беспорядка типа $D0_3$. Эти расчеты выпол-

Таблица 18 — Различные комбинации замещаемых пар атомов Co-Cr в суперячейке из 16 атомов, приводящие к беспорядку типа D0₃ в Co₂CrAl, а также соответствующий полный магнитный момент $\mu_{\text{полн.}}$ (в $\mu_B/\text{ф.е.}$) и разность энергий (ΔE) относительно упорядоченной структуры L2₁ (в мэВ/ф.е.)

Случай	Степень беспорядка	Позиции Co	Позиции Cr	$\mu_{\text{полн.}}$	ΔE
2	12,5 %	0,25; 0,75; 0,75	0,5; 0,0; 0,0	2,54	154,29
3	12,5 %	0,75; 0,75; 0,75	0,5; 0,0; 0,0	2,54	154,29
4	12,5 %	0,75; 0,75; 0,25	0,5; 0,0; 0,0	2,54	154,29
5	25 %	0,75; 0,75; 0,25	0,5; 0,0; 0,0	2,09	370,31
		0,25; 0,75; 0,75	0,0; 0,0; 0,5		
6	25 %	0,75; 0,75; 0,25	0,5; 0,5; 0,5	1,96	393,47
		0,25; 0,75; 0,75	0,0; 0,0; 0,5		
7	25 %	0,75; 0,25; 0,25	0,5; 0,0; 0,0	2,78	393,47
		0,25; 0,75; 0,75	0,0; 0,0; 0,5		
8	25 %	0,75; 0,25; 0,75	0,5; 0,0; 0,0	1,96	371,10
		0,75; 0,75; 0,25	0,0; 0,5; 0,0		
9	25 %	0,25; 0,25; 0,25	0,5; 0,5; 0,5	2,09	370,31
		0,75; 0,25; 0,75	0,0; 0,0; 0,5		
10	37,5 %	0,75; 0,25; 0,75	0,0; 0,0; 0,5	1,51	641,26
		0,75; 0,25; 0,25	0,0; 0,5; 0,0		
		0,25; 0,75; 0,75	0,5; 0,0; 0,0		

нялись с использованием элементарной ячейки сплавов Гейслера, состоящей из четырех атомов в пакете SPRKKR с использованием оптимизированных параметров кристаллической решетки, рассмотренных выше.

Параметры магнитного обменного взаимодействия для кубической фазы сплава Co_2CrAl в зависимости от расстояния между взаимодействующими парами атомов показаны на рисунке 4.15.

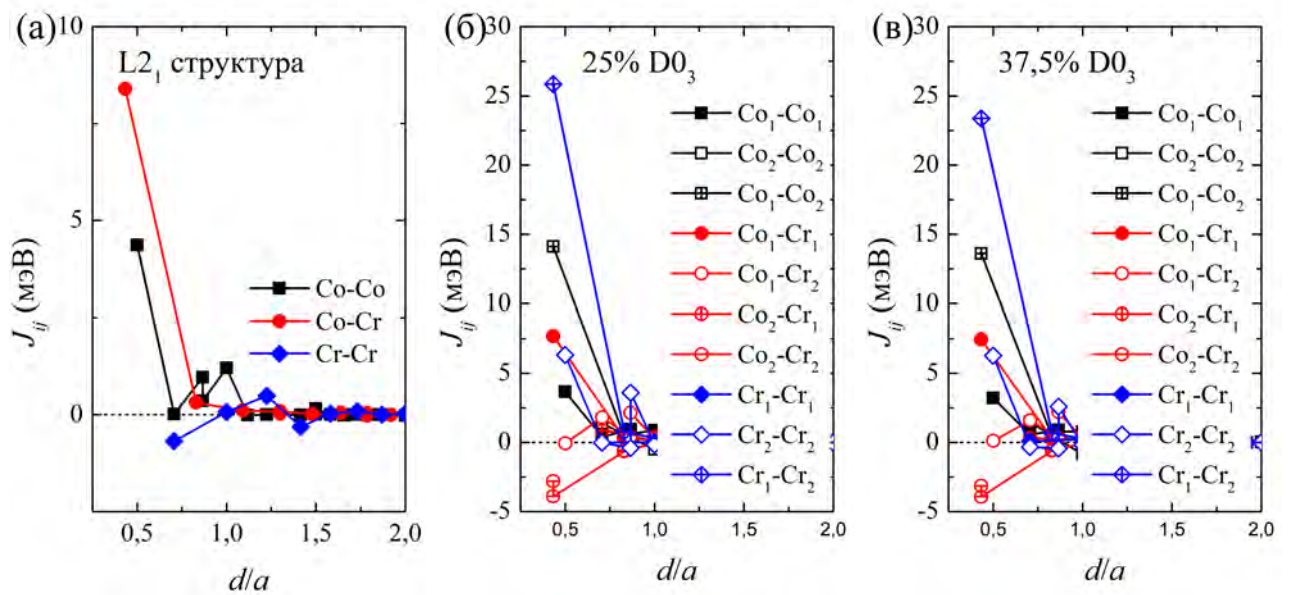


Рисунок 4.15 — Параметры магнитного обменного взаимодействия в зависимости от расстояния (d/a) между парами атомов i и j сплава Co_2CrAl , вычисленные для (а) $L2_1$ структуры, (б) 25 % и (в) 37,5 % беспорядка типа $D0_3$

Параметры магнитного обменного взаимодействия для ФМ состояния $L2_1$ фазы (представленные на рисунке 4.15(a)) подробно рассмотрены в параграфе 4.4, поэтому здесь не будем на них останавливаться. Рассмотрим параметры магнитного обменного взаимодействия в сплаве Co_2CrAl с 25 % беспорядком типа $D0_3$, показанные на рисунке 4.15(б). Здесь и далее в данном параграфе будем использовать следующие обозначения для типов атомов в неупорядоченном состоянии: Co_1 , Co_2 , Cr_1 и Cr_2 . Атомы Co , расположенные на регулярной подрешетке Co , будем обозначать как Co_1 , атомы Co , расположенные в подрешетке Cr , будем обозначать Co_2 ; атомы Cr , расположенные в регулярной подрешетке Cr , обозначены как Cr_1 , а Cr на позициях Co – Cr_2 соответственно. Взаимодействия между атомами в регулярных положениях такие же, как в упорядоченном случае (см. рисунок 4.15(б)). Для ближайших пар атомов $\text{Co}(\text{Cr})_1$ - $\text{Co}(\text{Cr})_2$ из-за более короткого расстояния между этими атомами по сравнению с атомами в обычных положениях наблюдаются сильные ФМ взаимодействия. В связи с данным фактом для структур с беспорядком ожидается более высокая температура Кюри, чем для полностью упорядоченной структуры. Отметим, что аналогичная ситуация теоретически наблюдается для сплавов Ni-Mn-Sn со

структурным беспорядком [148]. С увеличением степени разупорядоченности поведение обменных взаимодействий не претерпевает изменений. Следует отметить, что в случае 37,5 % беспорядка значения взаимодействий $\text{Co}(\text{Cr})_1\text{-Co}(\text{Cr})_2$ уменьшаются (см. рисунок 4.15(в)).

На рисунке 4.16 показаны полные и парциальные ПЭС, рассчитанные для сплава Co_2CrAl в упорядоченном состоянии и в состояниях с различной степенью разупорядоченности.

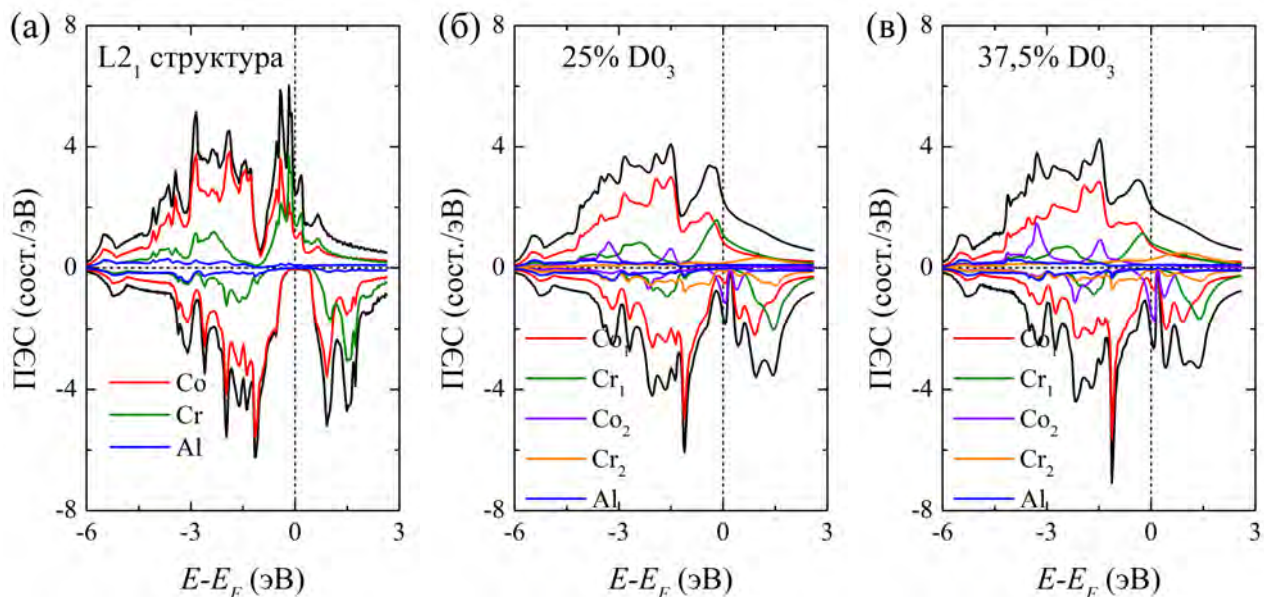


Рисунок 4.16 — Плотности электронных состояний сплава Co_2CrAl , вычисленные для (а) $L2_1$ структуры, (б) 25 % и (в) 37,5 % беспорядка типа $D0_3$

Остановимся на кривых ПЭС для разупорядоченных состояний. Как видно из рисунка 4.16(б), в случае 25 % беспорядка типа $D0_3$ характер ПМФМ, который наблюдается в случае полностью упорядоченной $L2_1$ структуры (см. рисунок 4.16(а)) сменяется на металлический из-за исчезновения энергетической щели вблизи уровня Ферми для электронных состояний с проекцией спина «вниз». Последнее связано с гибридизацией между $3d$ -состояниями Co_1 , Co_2 и Cr_2 .

Как было отмечено выше, при конечных температурах структура с беспорядком станет энергетически более выгодной по сравнению с упорядоченной $L2_1$ фазой, поскольку структурный беспорядок приведет к увеличению конфигурационной энтропии ($S_{\text{конф.}}$) системы, что в свою очередь сделает слагаемое ($-TS$) по величине больше в сравнении с упорядоченным случаем. Запишем

потенциал свободной энергии Гельмгольца в следующем виде:

$$\mathcal{F} = E_0(\Theta_D) + (E_{\text{мин.}} + H_{\text{магн.}}) - T(S_{\text{магн.}} + S_{\text{реш.}} + S_{\text{конф.}}), \quad (4.7)$$

где $E_0(\Theta_D)$ – энергия нулевых колебаний в дебаевском приближении [229], $E_{\text{мин.}}$ – минимальная энергия системы, полученная из *ab initio* геометрической оптимизации кристаллической решетки, $H_{\text{магн.}}$ – магнитная часть внутренней энергии, магнитная ($S_{\text{магн.}}$), решеточная ($S_{\text{реш.}}$) и конфигурационная ($S_{\text{конф.}}$) части энтропии вычисляются с использованием следующих уравнений:

$$S_{\text{магн.}}(T) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{\text{магн.}}(T)}{T} dT, \quad (4.8)$$

$$S_{\text{реш.}}(T) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{\text{реш.}}(T)}{T} dT, \quad (4.9)$$

$$S_{\text{конф.}} = nR \left(\sum_i x_i \ln x_i \right). \quad (4.10)$$

Для расчета магнитной части теплоемкости было использовано известное выражение [149]:

$$C_{\text{магн.}} = \frac{\langle H_{\text{магн.}}^2 \rangle - \langle H_{\text{магн.}} \rangle^2}{k_B T^2}. \quad (4.11)$$

Следует отметить, что здесь пренебрегается электронной частью энтропии и теплоемкости соответственно. Для вычисления решеточной части в полную теплоемкость использовалось стандартное дебаевское приближение [229]:

$$C_{\text{реш.}}(T, \Theta_D) = 9RN_i \left\{ 4 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx - \left(\frac{T}{\Theta_D} \right) \frac{1}{e^{\Theta_D/T} - 1} \right\}, \quad (4.12)$$

где N_i – количество ионов на формульную единицу, а Θ_D – температура Дебая.

В выражении (4.10) n – число различных типов атомов в решетке (например, в случае беспорядка типа D0_3 можно отметить 5 типов атомов: Co_1 , Co_2 , Cr_1 , Cr_2 , и Al), а x_i – объемная доля каждого атома i -го типа решетки.

Следует добавить, что магнитные части внутренней энергии ($H_{\text{магн.}}$) в выражениях (4.7) и (4.11) и теплоемкости ($C_{\text{магн.}}$) вычисляются с помощью моделирования МК с использованием гамильтониана Гейзенберга (4.5).

В таблице 19 приведены значения температур Дебая, которые использовались в расчетах. Данные температуры были получены из расчетов *ab initio*, используя стандартную квазигармоническую дебаевскую модель [229].

Таблица 19 — Температуры Дебая Θ_D (в К), упорядоченного L2₁ состояния и состояний с разной степенью беспорядка типа D0₃ сплава Co₂CrAl

Степень беспорядка	L2 ₁	12,5 %	25 %	37,5 %
Θ_D	594,8	575,2	565,0	529,3

На рисунке 4.17 приведены результаты МК-моделирования температурных зависимостей полной намагниченности, полной теплоемкости, магнитной части внутренней энергии и свободной энергии для упорядоченного L2₁ состояния и состояний с беспорядком типа D0₃ сплава Co₂CrAl в отсутствие внешнего магнитного поля.

Как видно, для сплава в аустенитной фазе при нагревании происходит магнитный фазовый переход из ФМ состояния в ПМ. Также обнаружено, что температура Кюри для L2₁ упорядоченной структуры Co₂CrAl составляет 475 К.

Как видно из рисунка 4.17(а), в случае структуры с беспорядком типа D0₃ величина намагниченности при низких температурах меньше, а температура Кюри выше по сравнению с аналогичными величинами L2₁ упорядоченной структуры. Следует отметить, что в вычислениях МК соответствующие параметры магнитного обменного взаимодействия и парциальные магнитные моменты атомов были взяты из расчетов *ab initio* с использованием пакета SPRKKR, поэтому из рисунка видно, что значение намагниченности насыщения больше равновесного магнитного момента, полученного из расчетов с использованием пакета VASP (см. таблицу 18). Это различие, по-видимому, может быть связано с тем, что расчеты в пакете VASP проводились для суперячеек различных конфигураций. Магнитный момент, в зависимости от конфигурации, может различаться, и, соответственно, усредненный суммарный магнитный момент будет

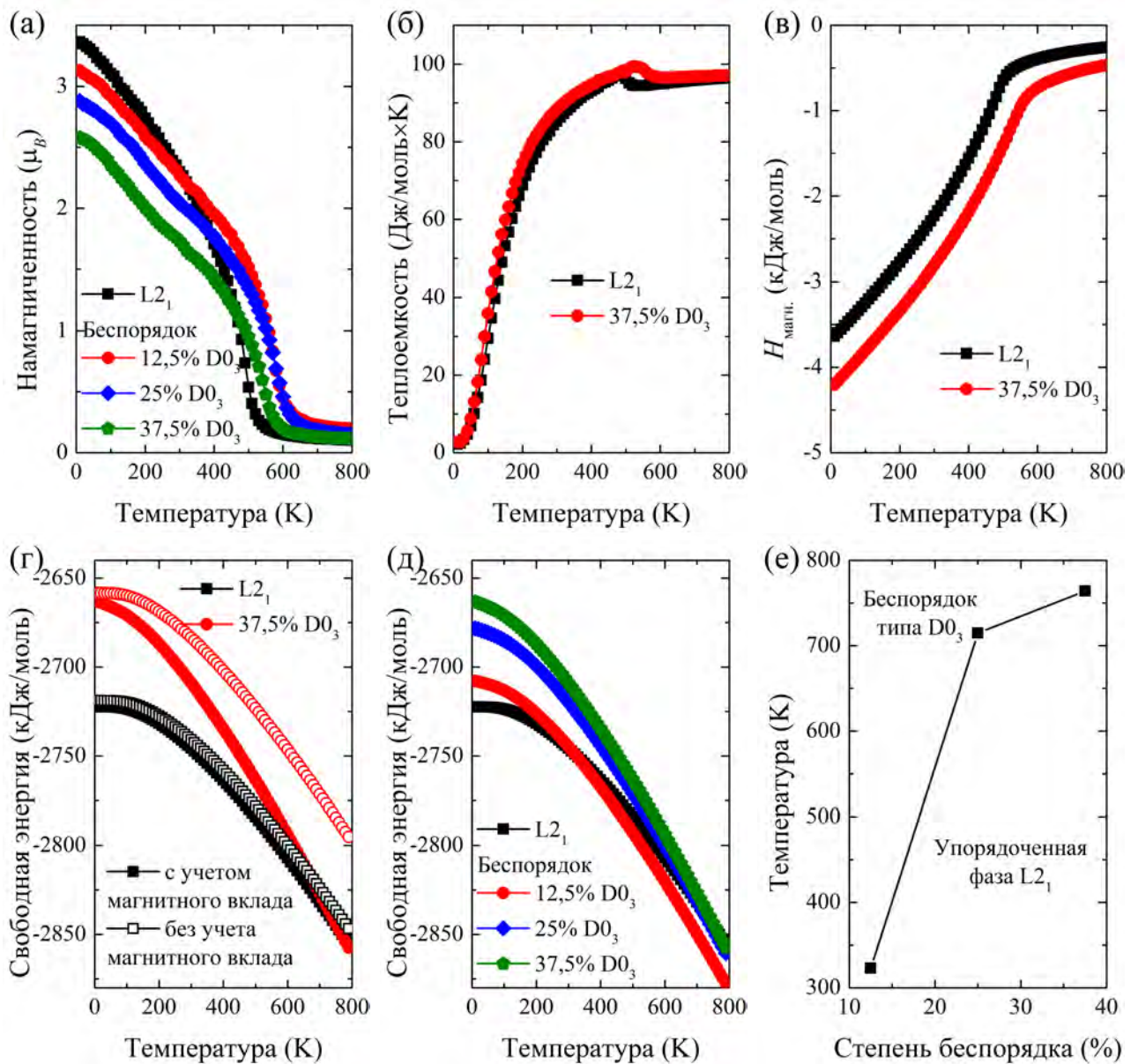


Рисунок 4.17 — Температурные зависимости (а) намагниченности, (б) теплоемкости, (в) магнитной части внутренней энергии, (г, д) свободной энергии, а также (е) зависимость температуры фазового перехода «порядок-беспорядок» от степени беспорядка, вычисленные для упорядоченной L_{2_1} и структур с беспорядком типа D_{0_3} сплава Co_2CrAl

принимать несколько меньшие значения по сравнению с наибольшим магнитным моментом для некоторой конфигурации.

Важно отметить, что при расчете параметров магнитного обменного взаимодействия J_{ij} для композиций со структурным беспорядком в SPRKKR в приближении когерентного потенциала используется усредненная кристаллическая структура и, соответственно, значение магнитного момента усредняется по всем конфигурациям. С другой стороны при моделировании МК температурных зависимостей намагниченности, структурный беспорядок в модельной

решетке случайным образом формируется подобно приближению когерентного потенциала в теории функционала плотности.

Различные температуры Кюри также можно оценить по пикам на температурной зависимости полной теплоемкости, нанесенного для упорядоченных и неупорядоченных структур на рисунке 4.17(б). Можно отметить, что учет беспорядка типа $D0_3$ приводит к уменьшению значения температуры Дебая (529,3 К для 37,5 %) по сравнению с упорядоченным случаем (598,4 К). Поэтому небольшой сдвиг кривой теплоемкости решетки в сторону более низких температур наблюдается около 200 К по сравнению с упорядоченной структурой.

Из результатов расчета магнитной части внутренней энергии ($H_{\text{магн.}}$ на рисунке 4.17(в)) ясно видно, что учет беспорядка приводит к увеличению абсолютной величины по сравнению с упорядоченной структурой в отличие от результатов расчетов *ab initio* внутренней энергии ($E_{\text{мин.}}$) при нулевой температуре. Очевидно, этот факт связан с более сильными обменными взаимодействиями между ближайшими взаимодействующими соседними атомами для неупорядоченной структуры Co_2CrAl (см. рисунок 4.15). Однако магнитный вклад, полученный из гамильтониана Гейзенберга, в общую внутреннюю энергию достаточно мал по сравнению с значениями $E_{\text{мин.}}$, полученными из расчетов *ab initio*.

Наконец, рассмотрим температурную зависимость свободной энергии (Гельмгольца), приведенную на рисунках 4.17(г, д). На рисунке 4.17(г) построены два набора кривых свободной энергии, рассчитанных как для упорядоченной $L2_1$, так и для структуры с 37,5 % беспорядка типа $D0_3$. В первом случае обе энергетические кривые были получены только с использованием квазигармонического приближения, а во втором случае были учтены как квазигармоническое приближение, так и магнитный вклад, полученный из моделирования МК. Расчеты показывают, что в первом случае обе кривые свободной энергии не пересекаются в рассматриваемом интервале температур. Кроме того, упорядоченная $L2_1$ структура обладает меньшей свободной энергией. Напротив, учет магнитного вклада, полученного из моделирования МК, сильно меняет поведение обеих кривых и приводит к их пересечению при температуре ≈ 700 К. В результате структура с беспорядком типа $D0_3$ становится более выгодной при более высоких температурах. На рисунке 4.17(д) показаны температурные зависимости свободной энергии, рассчитанные для разных степеней беспорядка.

Из рисунка видно, что кривые свободных энергий для композиций с 12,5 %, 25 % и 37,5 % беспорядка типа $D0_3$ пересекаются с кривой свободной энергии упорядоченной $L2_1$ структуры. Из пересечения кривых свободной энергии можно определить температуру перехода «порядок-беспорядок». На рисунке 4.17(е) построена зависимость температуры перехода из упорядоченной фазы в фазу с беспорядком типа $D0_3$ от степени беспорядка. Видно, что эта температура возрастает с увеличением степени беспорядка типа $D0_3$.

4.6 Основное магнитное состояние и свойства сплава Co_2CrIn

В сплаве Co_2CrIn (также как и в сплаве Co_2CrAl) экспериментальное значение полного магнитного момента ($1,18 \mu_B$ при $T = 5$ К) [250] также меньше полученного в ходе вычислений *ab initio* более чем в 2 раза ($3,16 \mu_B/\text{ф.е.}$) [251]. Кроме того, магнитные измерения, выполненные в работе [250] показывают, что сплав Co_2CrIn имеет ФМ упорядочение. Также в этой работе отмечено, что сплав Co_2CrIn в отличие от Co_2CrAl , имеет полностью упорядоченную $L2_1$ кристаллическую структуру. Поэтому целью данного параграфа является установление причины, приводящей к уменьшению магнитного момента в сплавах Co_2CrIn с помощью вычислений *ab initio* при нулевой температуре вместе с моделированием МК при конечных температурах.

Детали вычислений *ab initio* аналогичны приведенным в параграфе 4.2. Вычисления в пакете SPRKKR выполнялись в приближении FP. Исследование основного состояния сплава Co_2CrIn было проведено с использованием суперячейки, состоящей из 16 атомов. Рассматриваемые кристаллические структуры и магнитные состояния аналогичны приведенным в параграфе 4.5 (см. рисунок 4.11).

Зависимость полной энергии сплава Co_2CrIn от параметра кристаллической решетки для различных магнитных конфигураций представлена на рисунке 4.18(а). Так же, как и для Co_2CrAl в аустенитной фазе ФМ конфигурация более выгодна в сравнении с ФМ и АФМ. Однако разница между ФМ и ФМ состояниями составляет ≈ 100 мэВ/ф.е., что в 2 раза больше, чем для случая сплава Co_2CrAl . Более того, при дальнейшем увеличении параметра кри-

сталлической решетки ($a > 6,2 \text{ \AA}$) кривые $E(a)$ для ФМ и Фим состояний могут пересекаться. Данный факт говорит о возможном переходе ФМ-Фим при гидростатическом растяжении. Энергетический минимум для ФМ состояния реализуется при параметре кристаллической решетки $a = 5,976 \text{ \AA}$. Полный магнитный момент для ФМ состояния $3,04 \mu_B/\text{ф.е.}$ Равновесный параметр кристаллической решетки, как и полный магнитный момент для Фим состояния близки к экспериментальным данным [250]. Таким образом, минимум энергии для Фим состояния достигается при параметре решетки $a_0 = 6,003 \text{ \AA}$, а полный магнитный момент равен $1,29 \mu_B/\text{ф.е.}$ Заметим, что экспериментальные значения параметра решетки и магнитного момента равны $6,059 \text{ \AA}$ и $1,18 \mu_B$, соответственно [250].

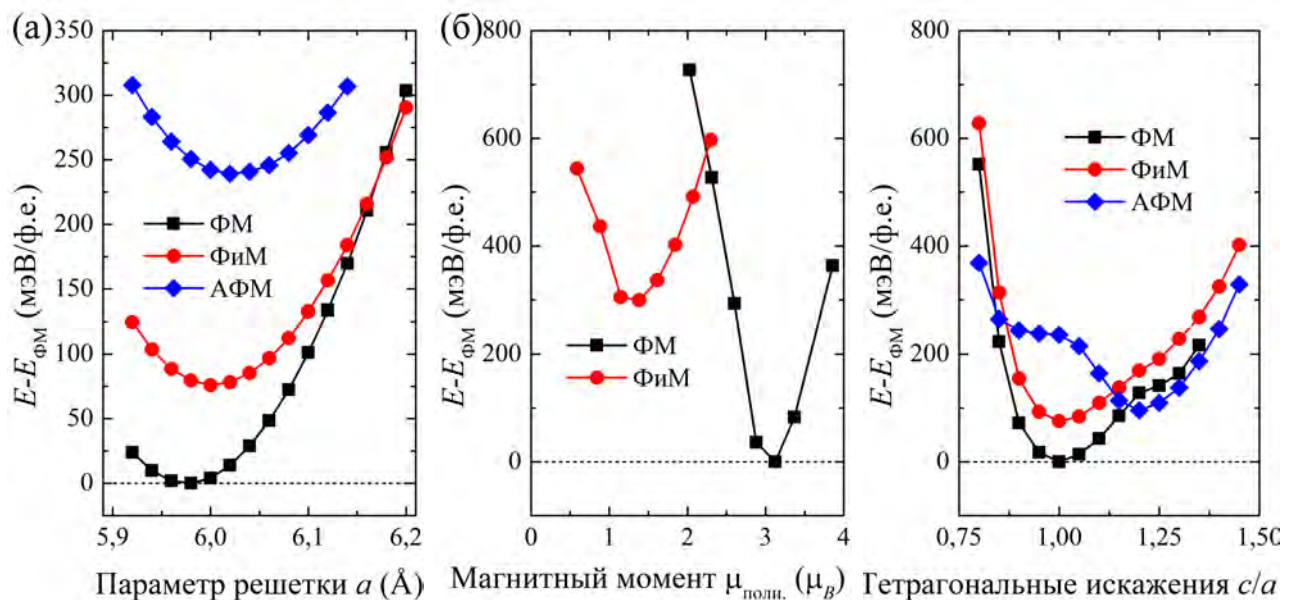


Рисунок 4.18 — Полная энергия, вычисленная относительно энергии ФМ фазы в зависимости от (а) параметра кристаллической решетки a , (б) величины фиксированного полного магнитного момента $\mu_{\text{полн.}}$, (в) степени тетрагональных искажений c/a для сплава Co_2CrIn для различных магнитных конфигураций

Зависимость полной энергии сплава Co_2CrIn от величины фиксированного полного магнитного момента для ФМ и Фим магнитных конфигураций показана на рисунке 4.18(б). Данная зависимость также подтверждает, что ФМ магнитная конфигурация с полным магнитным моментом $\approx 3 \mu_B/\text{ф.е.}$ более стабильна, в отличие от Фим магнитной конфигурации ($\approx 1,3 \mu_B/\text{ф.е.}$), близких к экспериментальным [250].

Зависимость полной энергии сплава Co_2CrIn от величины тетрагональных искажений c/a для всех магнитных конфигураций представлено на рисун-

ке 4.18(в). Как и для сплава Co_2CrAl тетрагональное искажение не приводит к появлению устойчивой мартенситной фазы.

Вычисленные равновесные параметры кристаллической решетки и полные магнитные моменты для разных магнитных состояний сплава Cr_2CrIn , а также доступные экспериментальные и теоретические данные сведены в таблицу 20.

Таблица 20 — Равновесные параметры кристаллической решетки a_0 (в Å) и полные магнитные моменты $\mu_{\text{полн.}}$ (в $\mu_B/\text{ф.е.}$) сплава Co_2CrIn . Для сравнения приведены, экспериментальные ($a_0^{\text{эксп.}}$ и $\mu^{\text{эксп.}}$) данные из [250] и теоретические ($a_0^{\text{расч.}}$ и $\mu^{\text{расч.}}$) данные из [251]

Основное состояние	a_0	$\mu_{\text{полн.}}$	$a_0^{\text{эксп.}}$	$\mu^{\text{эксп.}}$	$a_0^{\text{расч.}}$	$\mu^{\text{расч.}}$
ФМ	5,976	3,04				
АФМ	6,024	0,50	6,0596	1,18	6,00	3,16
ФиМ	6,003	1,29				

Как видно из рисунка 4.18 и таблицы 20, рассчитанное основное состояние сплавов Гейслера Co_2CrIn в кубической $L2_1$ фазе, является ФМ. Значения равновесного параметра решетки и магнитного момента, рассчитанные для ФиМ состояния, в котором атомы Cr упорядочены антиферромагнитно, находятся в лучшем согласии с имеющимися экспериментальными данными [250]. Все дальнейшие результаты исследований и анализ будут приведены только для ФМ и ФиМ магнитных конфигураций.

На следующем шаге с использованием равновесных параметров кристаллической решетки были вычислены параметры магнитного обменного взаимодействия (J_{ij}), полные и парциальные ПЭС, а также магнитные моменты с помощью пакета SPRKKR. Для исследования влияния U на ПЭС сплава Co_2CrIn , были проведены вычисления с помощью подхода GGA+ U . Значения U и J были взяты для всех атомов Cr 3 и 0,8 эВ соответственно.

Параметры магнитного обменного взаимодействия для кубической решетки в зависимости от расстояния между атомами представлены на рисунке 4.19.

Здесь и далее введем следующие обозначения для атомов Cr в ФМ магнитном состоянии. Атомы Cr с отрицательным магнитным моментом будем обозначать как Cr₁, а атомы Cr с положительным магнитным моментом – Cr₂.

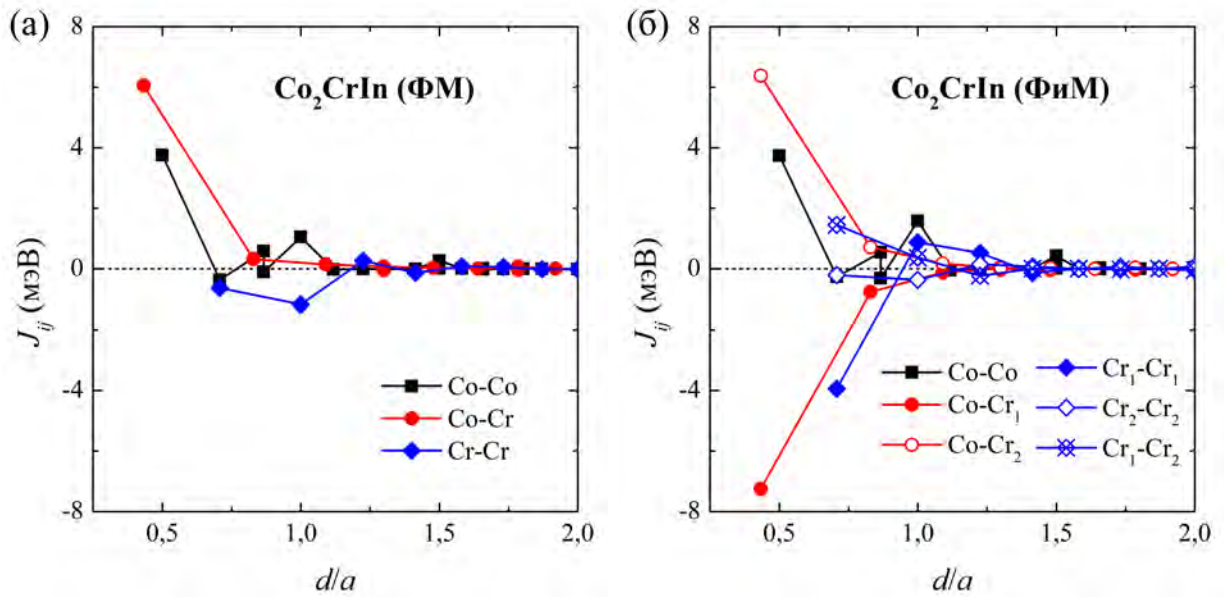


Рисунок 4.19 — Параметры магнитного обменного взаимодействия в зависимости от расстояния (d/a) между парами атомов i и j для сплава Co_2CrIn с (а) ФМ и (б) ФИМ магнитными конфигурациями

Поведение параметров магнитного обменного взаимодействия для ФМ магнитной конфигурации, в целом, имеет характер аналогичный описанному для Co_2CrZ (и в частности для Co_2CrAl) в параграфе 4.4. Здесь следует отметить, что взаимодействие Co-Cr, которое ответственно вместе с взаимодействием Co-Co за величину температуры Кюри, примерно в 2 раза меньше, чем в случае сплава Co_2CrAl . В связи с данным фактом температура Кюри для сплава Co_2CrIn ожидается меньше, чем температура Кюри для Co_2CrAl . Что касается ФИМ магнитной конфигурации, то в этом случае параметры обменного взаимодействия, показанные на рисунке 4.19(б) имеют иной характер в сравнении с ФМ конфигурацией. Для данного состояния наблюдаются сильные АФМ взаимодействия между ближайшими атомами Co-Cr₂. В результате сплав Co_2CrIn в случае ФИМ конфигурации демонстрирует сильную конкуренцию между ФМ и АФМ взаимодействиями, которая исчезает с увеличением расстояния d/a .

На рисунке 4.20 показаны полные и парциальные кривые ПЭС, рассчитанные для сплава Co_2CrIn в ФМ и ФИМ конфигурациях с использованием приближений GGA и GGA+ U .

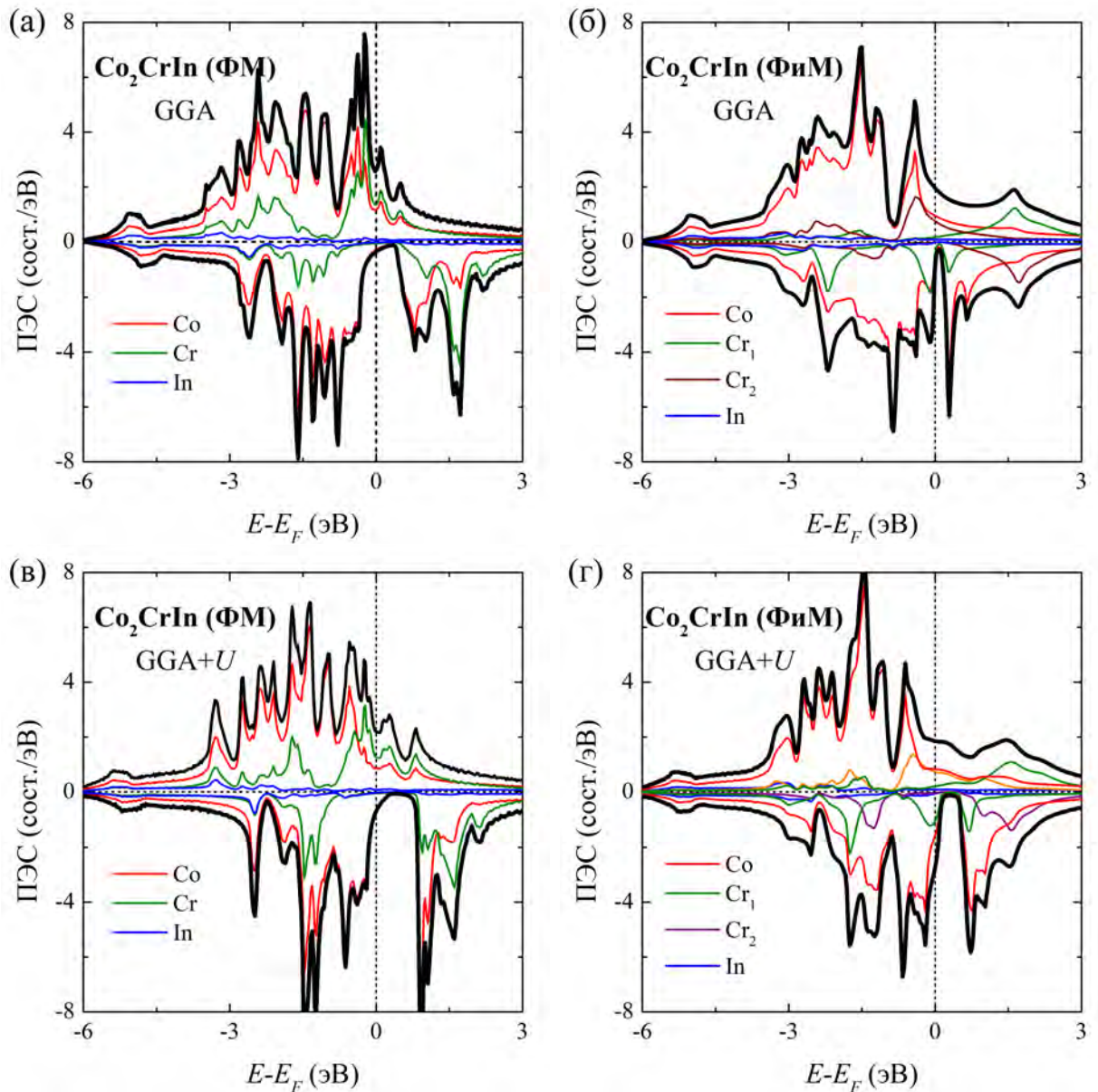


Рисунок 4.20 — Плотности электронных состояний сплава Co_2CrIn с (а, в) ФМ и (б, г) ФиМ магнитными конфигурациями, вычисленные в приближениях (а, б) GGA и (в, г) GGA+ U

Из рисунка видно, что основной вклад состояния с проекциями спина «вверх» и «вниз» определяются $3d$ -состояниями атомов Co и Cr. Более того, в случае ФМ конфигурации состояния с проекцией спина «вверх» демонстрируют металлическое поведение, тогда как состояния с проекцией спина «вниз» демонстрируют псевдо-полупроводниковое поведение из-за появления энергетической щели вблизи уровня Ферми. В результате этого спиновая поляризация P составляет 76 %. Это значение, больше полученного в работе [251], в которой сообщалось о поляризации равной 69 %. Как было отмечено выше, наличие спинового канала с занятыми состояниями в подзоне с проекцией спина «вверх» и спинового канала с незанятыми состояниями в подзоне с проекцией спина «вниз» явля-

ется особенностью поведения, характерного для ПМФМ. С одной стороны, из кривых парциальных ПЭС для ФМ магнитной конфигурации, можно заметить, что энергетическая щель больше для $3d$ -состояний Cr, чем для Co. С другой стороны, металлическое поведение в подзоне с проекцией спина «вверх» близи E_F , связано с гибридизацией между $3d$ -состояниями Cr и Co. В случае Фим магнитного состояния поведение ПМФМ сменяется металлическим поведением из-за исчезновения энергетической щели вблизи уровня Ферми для подзоны с проекцией спина «вниз». Поведение кривых ПЭС, полученных с использованием приближения $GGA+U$, в целом, повторяют результаты, полученные в параграфе (4.4) для сплавов Co_2YZ .

В заключение, в таблице 21 приведены значения спиновой поляризации и полного магнитного момента для сплава Co_2CrIn , вычисленные для всех рассматриваемых магнитных конфигураций в приближениях GGA и $GGA+U$.

Таблица 21 — Спиновая поляризация P и полный магнитный момент $\mu_{полн.}$ (в $\mu_B/\text{ф.е.}$) сплава Co_2CrIn , вычисленные в приближениях GGA и $GGA+U$ для различных магнитных конфигураций

Основное состояние	GGA		GGA+U	
	P	$\mu_{полн.}$	P	$\mu_{полн.}$
ФМ	0,763	3,37	0,515	3,17
Фим	0,363	1,30	1,48	-0,190

Далее с помощью классической трехмерной модели Гейзенберга (4.5) в рамках моделирования МК были вычислены температурные зависимости намагниченности и определим температуры магнитного фазового перехода.

Результаты моделирования МК температурных зависимостей полной намагниченности сплава Co_2CrIn для всех рассматриваемых магнитных конфигураций в отсутствии внешнего магнитного поля показаны на рисунке 4.21.

Как видно из рисунка, в аустенитной фазе при нагревании наблюдается магнитный фазовый переход из магнитоупорядоченного (ФМ или Фим) состояния в ПМ. Температуры перехода составляют 335 и 174 К для магнитных конфигураций ФМ и Фим, соответственно.

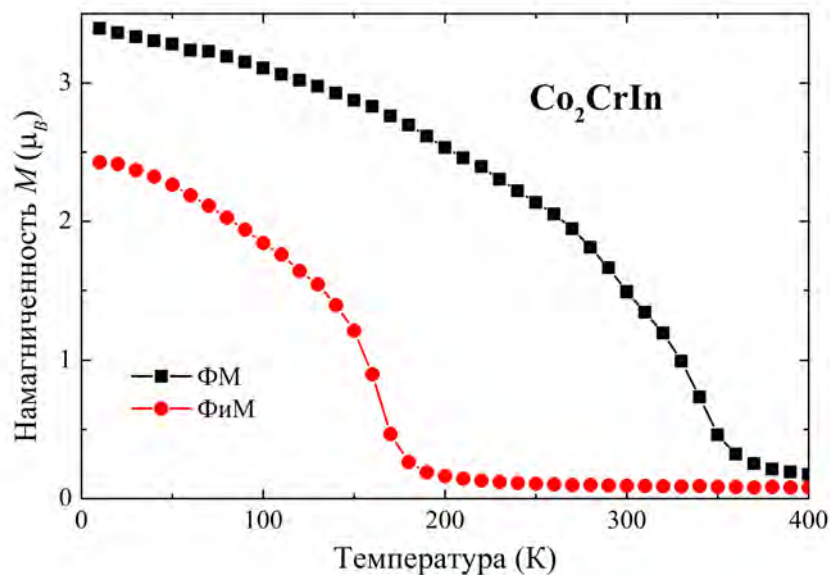


Рисунок 4.21 — Температурные зависимости намагниченности для сплава Co_2CrIn , вычисленные с помощью моделирования Монте-Карло для ФМ и ФиМ магнитных конфигураций

4.7 Выводы к главе 4

В данной главе проведены исследования структурных, электронных и магнитных свойств сплавов Co_2YZ ($Y = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$ и $Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ge}$) с помощью первопринципных вычислений и моделирования Монте-Карло. Были исследованы сплавы в зависимости от разных уровней приближений ТФП и внешнего гидростатического давления. Различные уровни приближений были использованы в расчетах с помощью пакета SPRKKR для вычисления параметров магнитного обменного взаимодействия и кривых ПЭС. Геометрическая оптимизация кристаллической решетки аустенита и исследование устойчивости тетрагональных искажений были выполнены с использованием пакета VASP в сочетании с подходом суперячеек из 16 атомов. Было обнаружено, что соединения Co_2YSi имеют наименьший равновесный параметр кристаллической решетки ($\approx 5,63 \text{ \AA}$) в отличие от сплавов Co_2YAl ($\approx 5,72 \text{ \AA}$) и Co_2YGe ($\approx 5,74 \text{ \AA}$). В целом, расчетные значения параметра решетки, объемный модуль упругости и температуры Дебая находятся в хорошем согласии с экспериментальными и теоретическими данными других авторов. Вычисления энергии системы в зависимости от тетрагональных искажений показали, что ряд композиций ($\text{Co}_2\text{Cr}(\text{Si}, \text{Ge})$ и $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Si}, \text{Ge})$) демонстрируют тенденцию псевдо-

мартенситного превращения. В отличие от этого, приложение внешнего давления до 20 ГПа вызывает устойчивую мартенситную фазу с соотношением $c/a \approx 1,2$ (1,3) для сплавов $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Si}, \text{Ge})$ ($\text{Co}_2\text{Cr}(\text{Si}, \text{Ge})$), соответственно.

Показано, что в случае использования приближения GGA сплавы Co_2YZ ($Y = \text{Cr}, \text{Mn}$ и $Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ge}$) и $\text{Co}_2\text{Fe}Z$ ($Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ge}$) демонстрируют поведение полуметаллического и псевдо-полуметаллического ферромагнетизма, соответственно. Кроме того, свойства ПМФМ стабилизируются при уменьшении объема ячейки в связи с тем, что приложенное давление приводит к увеличению ширины энергетической щели в подзоне с направлением спина «вниз». Также были выполнены исследования электронных свойств с использованием приближения $\text{GGA}+U$ исследуемых соединений. Было обнаружено, что добавление U оказывает сильное влияние на поведение полуметаллического ферромагнетика вблизи энергии Ферми и на величину полного магнитного момента, которые демонстрируют почти целочисленные значения. Используя расчеты SPRKKR параметров магнитного обменного взаимодействия, было показано, что наибольший вклад в полную обменную энергию связан с парным взаимодействием между ближайшими атомами Co- Y . Установлено, что данные межподрешеточные взаимодействия в аустенитной фазе сплавов Co_2YZ в несколько раз больше по сравнению с внутривидрешеточными взаимодействиями (Co-Co и $Y-Y$). Кроме того, ФМ взаимодействия Co- Y и Co-Co взаимодействия ответственны за ферромагнитное упорядочение и большие значения температуры Кюри. В отношении различных приближений в ТФП, было обнаружено, что в случае использования приближения FP параметры магнитного обменного взаимодействия для всех исследованных сплавов несколько больше, в сравнении с параметрами, полученными с использованием приближения ASA.

При использовании дальнедействующих параметров магнитного обменного взаимодействия между магнитными атомами в классическом гамильтониане Гейзенберга, были смоделированы температурные зависимости намагниченностей для сплавов Co_2YZ ($Y = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$ и $Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ge}$) при нулевом значении внешнего магнитного поля в рамках метода Монте-Карло. Были использованы два набора параметров J_{ij} , рассчитанных с использованием приближений FP и ASA. В результате, было показано, что в случае приближения FP, полученные температуры Кюри лучше согласуются с экспериментальными данными по сравнению со случаем режима ASA. Наибольшие значения температуры Кюри

наблюдались для сплава Co_2FeZ , проявляющим доминирующее ФМ взаимодействие между ближайшими парами атомов Co-Fe. Кроме того, было показано, что температура Кюри для сплавов Co_2YZ уменьшается с уменьшением валентных электронов атомов Y (т.е. замещение Fe на Mn и Cr). Это наблюдение находится в хорошем согласии с экспериментальными и теоретическими тенденциями, которые были получены с использованием линейной аппроксимации между T_C и $\mu_{\text{полн.}}$. Следует отметить, в данном исследовании не были рассмотрены композиции, отличные от стехиометрических.

Кроме того, в данной главе было изучено влияние различной степени структурного беспорядка на магнитные и электронные свойства основного состояния стехиометрического сплава Гейслера Co_2CrAl с использованием теории функционала плотности и моделирования методом Монте-Карло.

Было обнаружено, что рассмотрение структурного беспорядка (типов B2 и D0_3) для Co_2CrAl приводит к уменьшению полного магнитного момента до значения, близкого экспериментальному. Однако эти структуры при нулевой температуре оказываются энергетически невыгодными по сравнению с упорядоченной L2_1 структурой.

Были промоделированы температурные зависимости магнитных и термодинамических свойств как для упорядоченной, так и для неупорядоченных систем в рамках метода Монте-Карло. Анализируя поведение свободной энергии как для упорядоченной, так и для неупорядоченных структур в зависимости от температуры, было показано, что неупорядоченная структура с меньшим магнитным моментом может быть более выгодной при более высоких температурах. Ярким свидетельством этого является моделирование намагниченности. Таким образом, малые значения полного магнитного момента, наблюдаемые экспериментально, могут быть связаны с наличием частичного структурного беспорядка типа D0_3 .

В заключение были изучены структурные и магнитные свойства стехиометрического сплава Гейслера Co_2CrIn . Геометрическая оптимизация кристаллической структуры и расчеты зависимости полной энергии от фиксированного магнитного момента показали, что равновесное основное состояние сплава Co_2CrIn со структурой L2_1 является ферромагнитным. Однако в случае ферри-магнитного состояния, когда атомы Cr упорядочены антиферромагнитно, равновесные параметр кристаллической решетки, и магнитный момент наиболее

точно соответствуют экспериментальным данным. Расчеты зависимости полной энергии системы от степени тетрагональных искажений кубической структуры вдоль оси z показали, что в стехиометрическом соединении мартенситная фаза не может быть реализована. Сплав Cr_2CrIn проявляет поведение ПМФМ только в аустенитной фазе с ферромагнитным порядком. Были смоделированы температурные зависимости намагниченности. Полученные температуры Кюри составляют 335 и 174 К для магнитных конфигураций ФМ и Фим, соответственно.

Основные результаты данной главы отражены в работах [A11; A15; A26; A30].

Глава 5. Фазовые превращения и магнитные свойства в сплавах Ni(Pt, Co)-Mn(Cr)-(Ga, Ge, In, Sn)

Среди интерметаллических соединений и сплавов на основе Mn значительное внимание уделяется системам Гейслера на основе Ni-Mn из-за уникальных свойств, большинство из которых обусловлено термоупругим мартенситным превращением. Однако применение этих сплавов ограничено наличием температурного гистерезиса в окрестности структурного превращения. Поэтому актуально изучение легирования сплавов Гейслера четвертым и пятым элементами для улучшения их функциональных свойств, уменьшения гистерезиса и контроля температуры магнитных и структурных ФП. Интерес к легированию сплавов Гейслера дополнительными элементами, а именно Co, Cr, Pt, Fe, В и т.д., возник относительно недавно. Например, теоретические и экспериментальные исследования, в котором изучалось влияние легирования Co и Cr на свойства сплавов Ni-Mn-Z ($Z = \text{Ga, In, Sn, Sb}$) показали что, добавление Co усиливает ферромагнетизм в аустенитной фазе и резко изменяет температуру структурного перехода в зависимости от замещения атомами Co атомов Ni или Mn, замещение атомами Cr атомов Mn в сплавах Ni-Mn-Z снижает температуру мартенситного перехода и намагниченность мартенсита по сравнению с мартенситной фазой исходного соединения. Замещение атомов Ni атомами Pt позволяет повысить эффект гигантской магнитодеформации с 10% до 14%.

Объектами исследования данной главы являются четырехкомпонентные магнитоупорядоченные сплавы, составленные на основе сплавов Ni-Mn-Z ($Z = \text{Ga, Ge, In, Sn}$) путем легирования атомами Pt, Co и Cr — Ni-Pt-Mn-(Ga, Ge, In, Sn), Ni-Co-Mn-(In, Sn), Ni-Mn-Cr-(Ga, Ge, In, Sn).

В данной главе представлены результаты исследований фазовых превращений, а также магнитных свойств сплавов Ni-Pt-Mn-(Ga, Ge, In, Sn), Ni-Co-Mn-(In, Sn), Ni-Mn-Cr-(Ga, Ge, In, Sn) с помощью расчетов *ab initio* и МК-моделирования. Равновесные магнитные состояния, магнитные свойства (магнитные моменты, параметры магнитного обменного взаимодействия и температура Кюри) в зависимости от концентрации Pt, Co и Cr исследуются с помощью первопринципных вычислений. Нестехиометрические композиции реализуются как с помощью подхода суперячеек, так и в рамках приближения

когерентного потенциала. Проводится сравнение полученных результатов с имеющимися экспериментальными данными.

5.1 Сплавы Ni(Pt, Co)-Mn(Cr)-(Ga, Ge, In, Sn). Постановка задачи

Эффект гигантской магнитодеформации, составляющей около 10%, наблюдаемый в сплавах Гейслера Ni₂MnGa, делает его важным материалом для практического применения [8; 40; 252]. Помимо эффекта гигантской магнитодеформации, магнитокалорический эффект наблюдаемый в сплаве Ni₂MnGa, предоставляет возможность использовать его при магнитном охлаждении [170]. Однако, низкая температура мартенситного перехода ($T_m \approx 200$ К) и хрупкость сплава ограничивает его практическое применение, что вызывает необходимость поиска новых ФМ сплавов с памятью формы [64; 71].

Теоретические исследования, проведенные группой под руководством проф. П. Энтеля (*P. Entel*) показали, что изоэлектронное замещение атомами Pt оставляет неизменным соотношение $e/a = 7,5$ и приводит к появлению магнитодеформаций, достигающих около 14% в сплаве Ni_{1,0}Pt_{1,0}MnGa, что делает четырехкомпонентные сплавы Ni-Pt-Mn-Ga достойными кандидатами для практической реализации устройств на основе магнитного эффекта памяти формы [65]. Связано это с тем, что, несмотря на одинаковое число валентных электронов у Ni и Pt, их электронные конфигурации различны, так как Pt имеет на один электрон *d*-типа больше, и на один электрон *s*-типа меньше, чем Ni [65]. Кроме того, исследования показали, что замещение атомами Pt приводит к увеличению постоянной решетки от $a_0 = 5,81$ Å для фазы L2₁ сплава Ni₂MnGa до 6,05 Å для сплава Ni_{1,0}Pt_{1,0}MnGa, и 6,23 Å в случае сплава Pt₂MnGa.

В недавней работе [69] С. Синх (*S. Singh*) с соавторами, представили результаты экспериментального исследования кристаллической структуры, магнитных свойств и ФП серии четырехкомпонентных сплавов Ni_{2-x}Pt_xMnGa ($0 \leq x \leq 1$), с помощью методов дифракции рентгеновских лучей, измерения низкополевой намагниченности образцов и нейтронографии. В работе были представлены концентрационные зависимости параметров кристаллической

решетки, магнитного момента и температур ФП. Было показано, замещение атомов Ni атомами Pt в Ni_2MnGa приводит к увеличению температуры мартенситного перехода, при этом температура магнитного перехода уменьшается.

Исследование влияния добавки Cr на свойства сплавов Гейслера в [253; 254] показало, что замещение Mn атомами Cr в сплаве $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37-x}\text{Cr}_x\text{Sb}_{13}$ ($0 \leq x \leq 5$) ослабляет АФМ взаимодействие в мартенситной фазе и усиливает его ферромагнетизм. Кроме того, с увеличением содержания Cr было обнаружено снижение температуры структурного перехода. В работе [255] была представлена зависимость температур мартенситного T_m , предмартенситного T_P , а также магнитного T_C ФП от концентрации Cr, полученная из измерений удельного электрического сопротивления для сплава $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ga}$ ($x \leq 0,25$). Из полученных результатов следует, что температура Кюри уменьшается с увеличением концентрации Cr, в то время как температура мартенситного перехода увеличивается. Й. Адачи (*Y. Adachi*) с соавторами показали также, что при малых концентрациях Cr ($x \leq 0,2$) в сплаве наблюдается предмартенситный переход. Аналогичный результат был получен в работе [72], в которой исследовалась система $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ga}$ в более широком интервале концентраций Cr: $x = 0 \div 0,8$. Кроме того, М. Хан (*M. Khan*) с соавторами сообщили, что в интервале концентрации Cr ($0 \leq x < 0,5$) мартенситный переход происходит в ФМ состоянии, в то время как при $x > 0,5$ – в ПМ состоянии [72]. Измерения сопротивления показали, что систематическая скачкообразная аномалия удельного сопротивления наблюдается вблизи ФП мартенсит-аустенит. Данный факт объясняется реконструкцией электронной структуры, в частности, вблизи уровня Ферми, вызванного легированием Cr [72]. Увеличение T_m с концентрацией Cr x авторы объясняют большой степенью гибридизации электронных орбиталей $p - d$.

Систематические исследования магнитных свойств и структурных превращений, в сплавах $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{1,56}\text{Sn}_{0,44}$ ($0 \leq x \leq 0,4$) в широком интервале температур $10 \div 500$ К выявили, что добавка Co оказывает существенное влияние как на температуры ФП, так и на магнитные свойства сплава [256]. В интервале ($0 \leq x \leq 0,32$) с увеличением концентрации Co x температура мартенситного превращения уменьшается, в то время как в интервале $9 \leq x \leq 10$ мартенситный переход отсутствует. Магнитные свойства исследуемых сплавов очень чувствительны к их химическому составу. Так в интервале концентраций

($0 \leq x \leq 0,32$) аустенит демонстрирует ПМ поведение, а мартенсит проявляет свойства ПМ ($0 \leq x \leq 0,16$), суперпарамагнитного состояний, а также суперспин-стекольное поведение в различных температурных диапазонах. В интервале концентраций, где мартенсит отсутствует ($9 \leq x \leq 0,32$) сплав выше и ниже T_C демонстрирует ПМ и ФМ поведение, соответственно. Л. Хуанг (*L. Huang*) и соавторами в работе [257] сообщили о гигантском изменении магнитной энтропии ($\Delta S_{\text{магн.}} \approx 14,9$ Дж/кг·К) и хладопроизводительности (251 Дж/кг для 5 Тл) в сплаве $\text{Ni}_{40}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$. В работе [258] Д. Конг (*D. Cong*) с соавторами показали, что малое замещение Sn атомами Al приводит к увеличению величины изменения магнитной энтропии в сплаве $\text{Ni}_{40}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_9\text{Al}_1$ до $\Delta S_{\text{магн.}} \approx 23$ Дж/кг·К при изменении внешнего магнитного поля от 0 до 2 Тл.

Стоит обратить внимание на тот факт, что все уникальные свойства сплавов Гейслера сильно зависят от микроструктурных изменений из-за различной закалки образцов. Обработка путем быстрой закалки для некоторых сплавов Гейслера вносит существенный вклад в появление вакансий и дефектов типа «анти-сайт», что индуцирует ФП порядок-беспорядок $L2_1$ - $B2$. Н. Бруно (*N. Bruno*) с соавторами в работе [259] изучал на быстрозакаленных сплавах Ni-Mn-In частичное замещение атомов Ni на Co и ее роль в ФП $L2_1$ - $B2$ и мартенситном превращении. Было показано, что мартенситное превращение становится круче за счет усиления ФМ упорядочения в аустените. С теоретической точки зрения влияние структурного (типа «анти-сайт») беспорядка для сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}(\text{Sn}, \text{In})_{1-x}$ изучалось отдельно в работах [148; 260]. С помощью расчетов электронной структуры было показано аналогичное поведение магнитных моментов и констант магнитного обменного взаимодействия в зависимости от степени структурного беспорядка типа $B2$.

В данной главе проводится систематические исследования влияния легирующих элементов Pt, Cr, и Co на основное магнитное состояние, магнитные свойства, а также фазовые превращения сплавов Ni-Mn-(Ga, Ge, In, Sn). В первой части главы приводятся результаты исследования влияния легирующих элементов на фазовые превращения в сплавах Ni-Pt-Mn-(Ga, Ge, In, Sn) и Ni-Mn-Cr-Ga с помощью вычислений *ab initio* и МК-моделирования. Во второй части рассматривается влияние величины легирующих добавок на основное состояние и магнитные свойства сплава Ni-Co-Mn-Sn, исследуется влияние малой добавки Al на фазовые превращения и магнитные свойства сплава Ni-Co-Mn-Sn.

В третьей части главы исследуются структурные и магнитные свойства сплавов Ni-Mn-Cr-(Ga, Ge, In, Sn) в зависимости от различных типов беспорядка.

5.2 Детали вычислений

Для исследования основного состояния и магнитных свойств сплавов Гейслера $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{Mn}(\text{Ga, Ge, In, Sn})$ ($0 \leq x \leq 2$), $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{Ga, Ge, In, Sn})$, Ni-Co-Mn-In были использованы метод проекционных присоединенных волн и метод Корринги-Кона-Ростокера, реализованные в вычислительных пакетах VASP [127; 128] и SPRKKR [129], соответственно. Для учета обменно-корреляционного взаимодействия было использовано приближение GGA-PBE [185]. Геометрическая оптимизация структуры аустенитной фазы была проведена с использованием пакета VASP в сочетании с подходом суперячейки. Для вычислений использовались суперячейки, состоящие из 16 и 32 атомов для структуры $L2_1$ (пространственная группа симметрии $Fm\bar{3}m$ № 225, прототип Cu_2MnAl). Для вычислений были использованы ППВ-потенциалы со следующими электронными конфигурациями: Ni($3d^8 3p^6 4s^2$), Pt($5p^6 5d^9 6s^1$), Co($3d^8 4s^1$), Mn($3p^6 3d^5 4s^2$), Cr($3p^6 3d^5 4s^1$), Ga($3d^{10} 4s^2 4p^1$), Ge($3d^{10} 4p^2 4s^2$), In($4d^{10} 5p^{15} s^2$), Sn($4d^{10} 5p^2 5s^2$), Al($3s^2 3p^1$).

Полученные оптимизированные параметры кристаллической решетки далее использовались для вычисления параметров магнитного обменного взаимодействия (J_{ij}), а также магнитных моментов с помощью пакета SPRKKR [129]. Химический беспорядок в ячейке формировался с помощью приближения КП. Для расчетов самосогласованных циклов было сгенерировано 834 k точки на \mathbf{k} -сетке размером 22^3 . Расширение углового момента (l_{\max}) было ограничено тремя. Для достижения лучшей сходимости использовалась схема BROYDEN2 [199; 200] с обменно-корреляционным потенциалом PBE-GGA [185]. Постоянные магнитного обменного взаимодействия Гейзенберга были рассчитаны с использованием спин-поляризованного скалярно-релятивистского гамильтониана (SP-SREL) Дирака с $l_{\max} = 3$ на \mathbf{k} -сетке размером 57^3 , сформированной 4495 k точками.

Для расширения результатов первопринципных вычислений, полученных при нулевой температуре до конечных температур было проведено МК-моделирование, с использованием классической трехмерной модели Гейзенберга ($\mathcal{H} = -\sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j$) в нулевом магнитном поле. В этом случае, рассчитанные параметры магнитного обменного взаимодействия (J_{ij}) и магнитные моменты элементов были взяты в качестве входных параметров модели. МК-моделирование проводилось для реальной ячейки, состоящей из 3925 атомов и периодических граничных условий, с использованием алгоритма Метрополиса [149]. Для стехиометрического сплава Ni_2MnGa модельная решетка содержит 1098 атомов Mn, 1099 Ga и 1728 атомов Ni.

5.3 Фазовая диаграмма сплавов $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{Mn}(\text{Ga}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Sn})$

В данном разделе приведены результаты исследования структурных свойств сплавов $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{Mn}(\text{Ga}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Sn})$. Геометрическая оптимизация кристаллической структуры аустенитной фазы была проведена с использованием суперячейки, состоящей из 16 атомов. Все вычисления проводились для ФМ конфигурации, в которой все атомы имеют положительные магнитные моменты.

Первым шагом исследований была оценка равновесных параметров решетки сплавов Гейслера $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{Mn}(\text{Ga}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Sn})$ ($0 \leq x \leq 2$) из зависимости полной энергии от объема ячейки $E_{\text{полн.}}(V)$, в соответствии с уравнением состояния Берча-Мурнагана [145]. Исследования показывают, что равновесные параметры кристаллической решетки a_0 аустенита увеличиваются с увеличением концентрации Pt (x). Данное обстоятельство вызвано тем фактом, что атомный радиус Pt больше атомного радиуса Ni. Для стехиометрического сплава Ni_2MnGa $a_0 = 5,812 \text{ \AA}$, для сплава Pt_2MnGa $a_0 = 6,230 \text{ \AA}$. Полученные в результате геометрической оптимизации равновесные параметры решетки рассматриваемых сплавов находятся в хорошем согласии с опубликованными экспериментальными и теоретическими значениями [7; 69].

Для того чтобы исследовать возможность мартенситного превращения в этих сплавах, были проведены вычисления полной энергии в зависимости от

тетрагональных искажений кубической структуры вдоль оси z . Зависимость полной энергии от тетрагональных искажений c/a для исследуемых сплавов показана на рисунке 5.1(а). Проведенные расчеты показывают, что в случае Ni_2MnGa (рисунок 5.1(а)) в мартенситной фазе реализуется отношение c/a , равное 1,26. Увеличение концентрации Pt приводит сначала к увеличению отношения c/a . Максимальное значение c/a достигается для сплава $\text{Ni}_{1,0}\text{Pt}_{1,0}\text{MnGa}$ и составляет 1,32. Для сплава $\text{Ni}_{0,75}\text{Pt}_{1,25}\text{MnGa}$ степень тетрагональных искажений уменьшается до значения $c/a = 1,30$ и не изменяется с дальнейшим увеличением концентрации Pt. Для сплава Pt_2MnGa устойчивое мартенситное состояние имеет место при $c/a = 1,30$. Также было отмечено, что для серии сплавов $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{MnGa}$ разность энергий между аустенитом и мартенситом возрастает с увеличением содержания Pt. Это важно, так как это различие является количественным показателем температуры мартенситного превращения (T_m) в соответствии с отношением $\Delta E \approx k_B T_m$. Здесь k_B – постоянная Больцмана [65].

Аналогичное поведение наблюдается в сплавах $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{MnIn}$ (рисунок 5.1(в)). В стехиометрической композиции Ni_2MnIn мартенситная фаза не реализуется. Добавление Pt приводит к появлению устойчивого мартенситного состояния с тетрагональными искажениями $c/a = 1,21$. Увеличение концентрации также приводит к увеличению тетрагональных искажений c/a до величины 1,31 ($\text{Ni}_{1,0}\text{Pt}_{1,0}\text{MnIn}$), после чего не изменяется с дальнейшим увеличением концентрации Pt. Отметим, что в сплаве $\text{Ni}_{0,75}\text{Pt}_{1,25}\text{MnIn}$ наблюдается также метастабильная тетрагональная фаза с величиной тетрагональных искажений $c/a = 0,95$. При увеличении концентрации Pt x величина тетрагональных искажений в метастабильной фазе уменьшается, для сплава Pt_2MnIn составляет $c/a = 0,86$. Тем не менее, тетрагональная фаза с искажениями $c/a < 1$ остается метастабильной.

Для сплавов $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{MnGe}$ (рисунок 5.1(б)) мартенситное состояние становится выгодным, начиная с концентрации Pt $x = 0,25$. Дальнейшее увеличение концентрации Pt приводит к увеличению тетрагональных искажений до значений 1,38 – 1,40. Начиная со сплава $\text{Ni}_{1,75}\text{Pt}_{0,25}\text{MnGe}$, существует также и тетрагональная фаза с искажениями $c/a < 1$. В сплавах, содержащих Ni, данная фаза имеет энергию выше, чем фаза с $c/a > 1$, что говорит о том, что она метастабильна. В отличие от сплавов $\text{Pt}_2\text{Mn}(\text{Ga}, \text{In})$, в сплаве Pt_2MnGe мартенситная фаза с тетрагональными искажениями $c/a < 1$ энергетически более

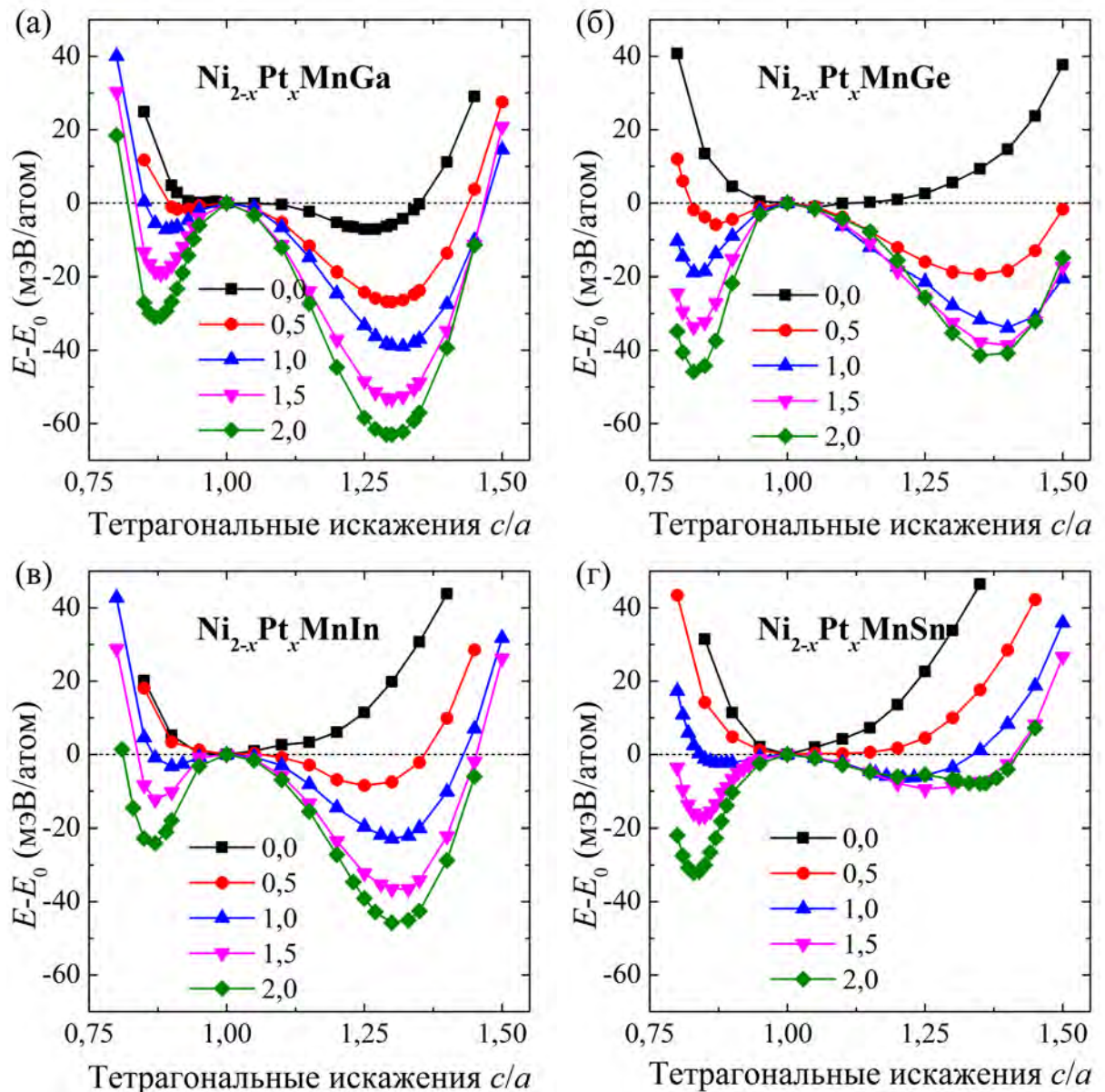


Рисунок 5.1 — Полная энергия, вычисленная относительно равновесной энергии в зависимости от тетрагональных искажений c/a сплавов Гейслера (а) $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{MnGa}$, (б) $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{MnGe}$, (в) $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{MnIn}$, (г) $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{MnSn}$

выгодна, чем с $c/a > 1$. В сплаве Pt_2MnGe реализуется мартенсит с искажениями $c/a = 0,84$.

В случае серии сплавов $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{MnSn}$ (рисунок 5.1(г)) мартенситное состояние появляется в сплаве $\text{Ni}_{1,25}\text{Pt}_{0,75}\text{MnSn}$. Тетрагональные искажения составляют 1,18. В сплаве $\text{Ni}_{1,0}\text{Pt}_{1,0}\text{MnSn}$ величина тетрагональных искажений увеличивается до значения 1,21. Кроме того, в данном сплаве наблюдается также метастабильная фаза с искажениями $c/a = 0,88$. Начиная с концентрации Pt $x = 1,25$, тетрагональная фаза с $c/a = 0,85$ становится устойчивой, а фаза с $c/a > 1$ становится метастабильной, и остается метастабильной, также для

сплава Pt_2MnSn , для которого выгодной является тетрагональная фаза с искажениями $c/a = 0,83$.

В таблице 22 приведены равновесные параметры решетки, степень тетрагональных искажений c/a , полная энергия ΔE относительно равновесной энергии всех сплавов $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{Mn}(\text{Ga}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Sn})$ ($0 \leq x \leq 2$).

Дальнейшее исследование сплавов Гейслера $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{Mn}(\text{Ga}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Sn})$ ($0 \leq x \leq 2$) связано с расчетами *ab initio* констант магнитного обменного взаимодействия для аустенитного и мартенситного состояний. Для этого использовались равновесные параметры кристаллической решетки и степень тетрагональных искажений. В расчетах использовалась ячейка состоящей из четырех атомов структуры $L2_1$. Структурный и химический беспорядок задавался с помощью приближения КП.

На рисунке 5.2 представлены постоянные магнитного обменного взаимодействия сплавов $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{Mn}(\text{Ga}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Sn})$ в зависимости от расстояния между взаимодействующими парами атомов для аустенитной фазы. Отметим, что обменные взаимодействия с участием атомов Ga и Pt (за исключением Mn-Pt) очень малы и на рисунках не представлены. Кроме того, ввиду малости на рисунках не показаны взаимодействия Ni-Ni. Из рисунка 5.2 видно, что постоянные магнитного обменного взаимодействия для всех сплавов демонстрируют осциллирующее затухающее поведение.

Магнитные взаимодействия между Mn-Ni, Mn-Pt являются ФМ и резко уменьшаются при увеличении расстояния между атомами, в свою очередь взаимодействия Mn-Mn также являются преимущественно ФМ, однако могут иметь и АФМ вклад в зависимости от расстояния между атомами Mn. Из рисунка 5.2 видно, что междодрешеточные взаимодействия между ближайшими парами атомов Ni(Pt)-Mn обеспечивают наибольший вклад в обмен по сравнению с внутримодрешеточными взаимодействиями (Mn-Mn и Ni-Ni, которые здесь не показаны). Такое сильное междодрешеточное ФМ взаимодействие может быть связано с более коротким расстоянием Ni-Mn ($d = \sqrt{3}/4a_0$) по сравнению с внутримодрешеточными Mn-Mn расстояниями ($d = 1/2a_0$ и $d = \sqrt{2}/2a_0$) соответственно. Для $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{MnG}$ величина взаимодействия Mn-Ni между ближайшими соседями с увеличением концентрации Pt уменьшается, в то время как для других сплавов – увеличивается. Что касается взаимодействия Mn-Mn в первой координационной сфере, то для сплава $\text{Ni}_{1,75}\text{Pt}_{0,25}\text{MnGa}$ данное

Таблица 22 — Равновесные постоянные кристаллической решетки a_0 (в Å), степень тетрагональных искажений c/a , полная энергия системы относительно равновесной энергии ΔE (в мэВ/атом) и энергия формирования $E_{\text{форм.}}$ (в эВ/ф.е.) для сплавов $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{Mn}(\text{Ga}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Sn})$

x	0	0,25	0,50	0,75	1,00	1,25	1,50	1,75	2,00
$\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{MnGa}$									
a_0	5,81	5,89	5,95	6,00	6,05	6,10	6,15	6,19	6,23
$c/a > 1$	1,26	1,29	1,30	1,31	1,32	1,30	1,30	1,30	1,30
$\Delta E^{c/a>1}$	-7,3	-18,3	-27,6	-33,5	-39,0	-47,2	-53,3	-58,7	-63,0
$c/a < 1$	–	0,94	0,92	0,90	0,89	0,88	0,88	0,88	0,87
$\Delta E^{c/a<1}$	–	-1,1	-1,8	-5,1	-7,2	-14,0	-19,1	-25,7	-31,0
$E_{\text{форм.}}$	-1,10	-1,13	-1,16	-1,23	-1,29	-1,44	-1,57	-1,72	-1,84
$\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{MnGe}$									
a_0	5,81	5,89	5,96	6,02	6,07	6,13	6,19	6,24	6,28
$c/a > 0$	–	1,29	1,35	1,40	1,40	1,40	1,39	1,38	1,35
$\Delta E^{c/a>1}$	–	-8,8	-19,5	-26,2	-33,9	-38,3	-38,4	-41,3	-41,3
$c/a < 1$	–	0,95	0,86	0,85	0,84	0,84	0,83	0,83	0,84
$\Delta E^{c/a<1}$	–	-0,6	-6,0	-11,4	-19,1	-28,1	-33,7	-40,4	-45,9
$E_{\text{форм.}}$	-0,28	-0,35	-0,49	-0,68	-0,91	-1,03	-1,20	-1,40	-1,65
$\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{MnIn}$									
a_0	6,07	6,14	6,19	6,24	6,28	6,33	6,37	6,40	6,44
$c/a > 1$	–	1,21	1,25	1,29	1,31	1,31	1,31	1,31	1,31
$\Delta E^{c/a>1}$	–	-1,3	-8,5	-16,2	-22,8	-30,8	-37,4	-43,1	-48,6
$c/a < 1$	–	–	–	0,92	0,90	0,89	0,87	0,86	0,86
$\Delta E^{c/a<1}$	–	–	–	-1,5	-3,2	-8,3	-12,4	-18,8	-25,0
$E_{\text{форм.}}$	-0,30	-0,39	-0,52	-0,68	-0,88	-0,98	-1,11	-1,26	-1,43
$\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{MnSn}$									
a_0	6,06	6,13	6,19	6,24	6,29	6,34	6,38	6,42	6,45
$c/a > 1$	–	–	–	–	–	1,30	1,29	1,30	1,35
$\Delta E^{c/a>1}$	–	–	–	–	–	-25,1	-33,0	-40,0	-7,9
$c/a < 1$	–	–	–	0,88	0,86	0,87	0,84	0,86	0,83
$\Delta E^{c/a<1}$	–	–	-0,9	-5,3	-17,0	-19,0	-22,4	-24,4	-32,1
$E_{\text{форм.}}$	-0,21	-0,21	-0,22	-0,23	-0,25	-0,28	-0,31	-0,35	-0,38

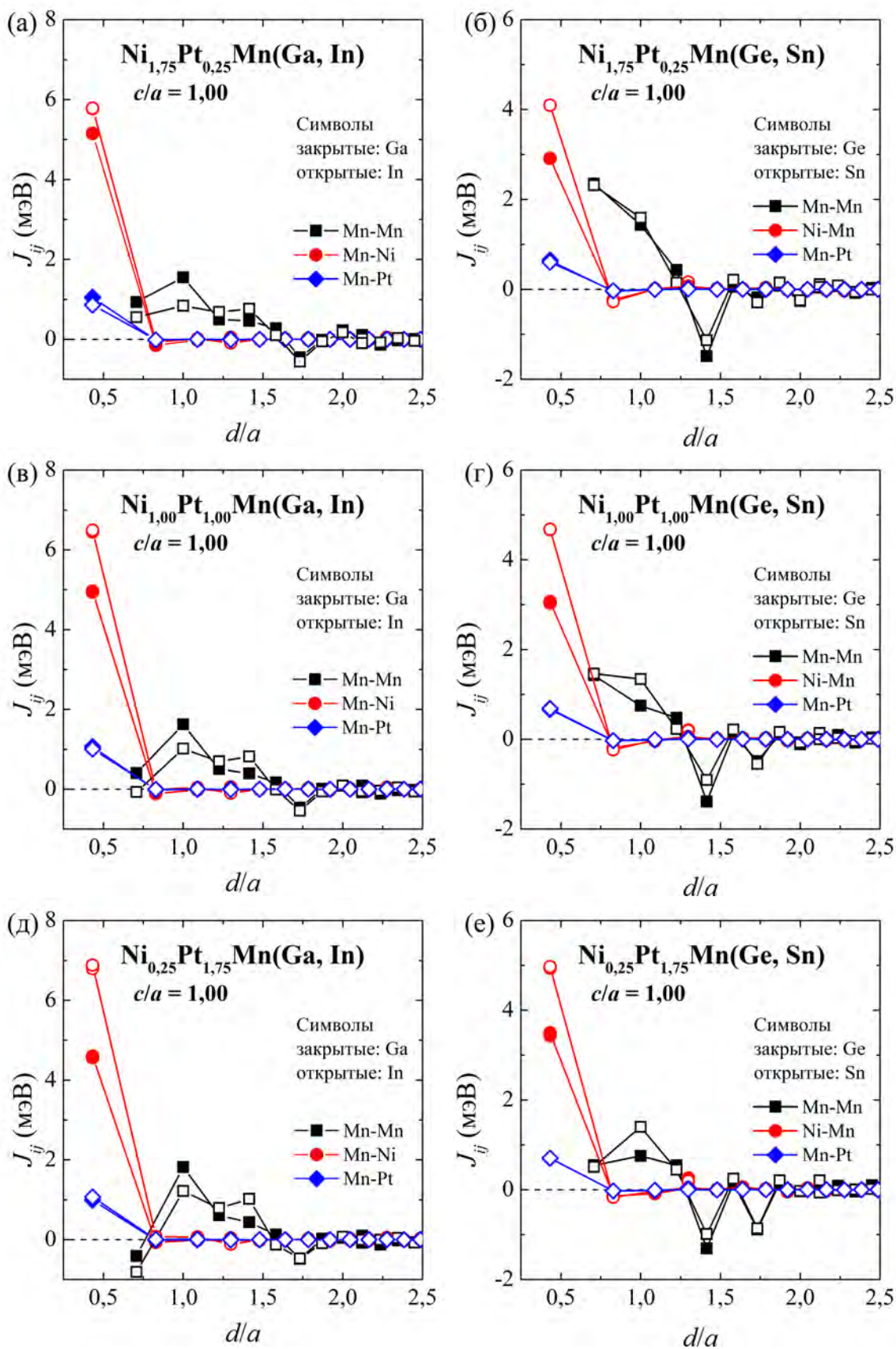


Рисунок 5.2 — Постоянные магнитного обменного взаимодействия для сплавов (а, в, д) Ni-Pt-Mn-(Ga, In) и (б, г, е) Ni-Pt-Mn-(Ge, Sn) с концентрацией Pt (а, б) $x = 0,25$, (в, г) $x = 1,00$, (д, е) $x = 1,75$ в аустенитном состоянии в зависимости от расстояния (d/a) между атомами i и j

взаимодействие является ФМ, и с увеличением концентрации Pt величина взаимодействия уменьшается. Для сплава $\text{Ni}_{0,25}\text{Pt}_{1,75}\text{MnGa}$ взаимодействие Mn-Mn между ближайшими соседями становится слабым АФМ. Взаимодействия Ni-Ni и Mn-Pt имеют слабую зависимость от концентрации Pt.

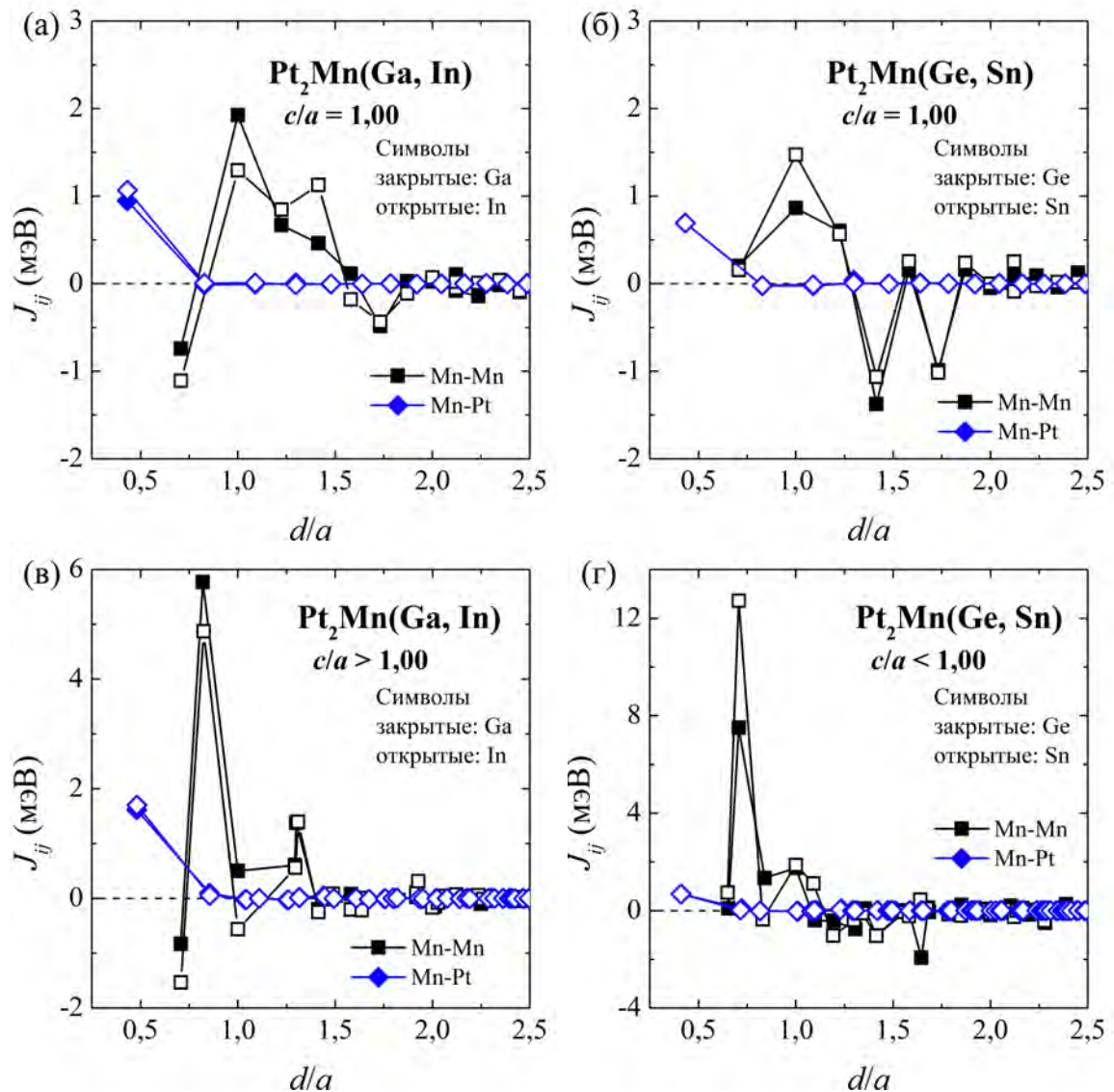


Рисунок 5.3 — Постоянные магнитного обменного взаимодействия для сплавов (а, в) $\text{Pt}_2\text{Mn}(\text{Ga}, \text{In})$ и (б, г) $\text{Pt}_2\text{Mn}(\text{Ge}, \text{Sn})$ в (а, б) аустенитном и (в, г) мартенситном состояниях в зависимости от расстояния (d/a) между атомами i и j

В мартенситной фазе (рисунок 5.4) величина всех взаимодействий между ближайшими атомами увеличивается примерно в 1,5 – 2 раза в сравнении с аустенитной фазой. Характер зависимостей величины взаимодействий от концентрации Pt в сплаве аналогичный случаю аустенитного состояния.

Используя постоянные магнитного обменного взаимодействия, можно оценить температуру Кюри с помощью модели Гейзенберга в рамках приближения МП (см. раздел 1.6). Полученные значения температуры Кюри для аустенитно-

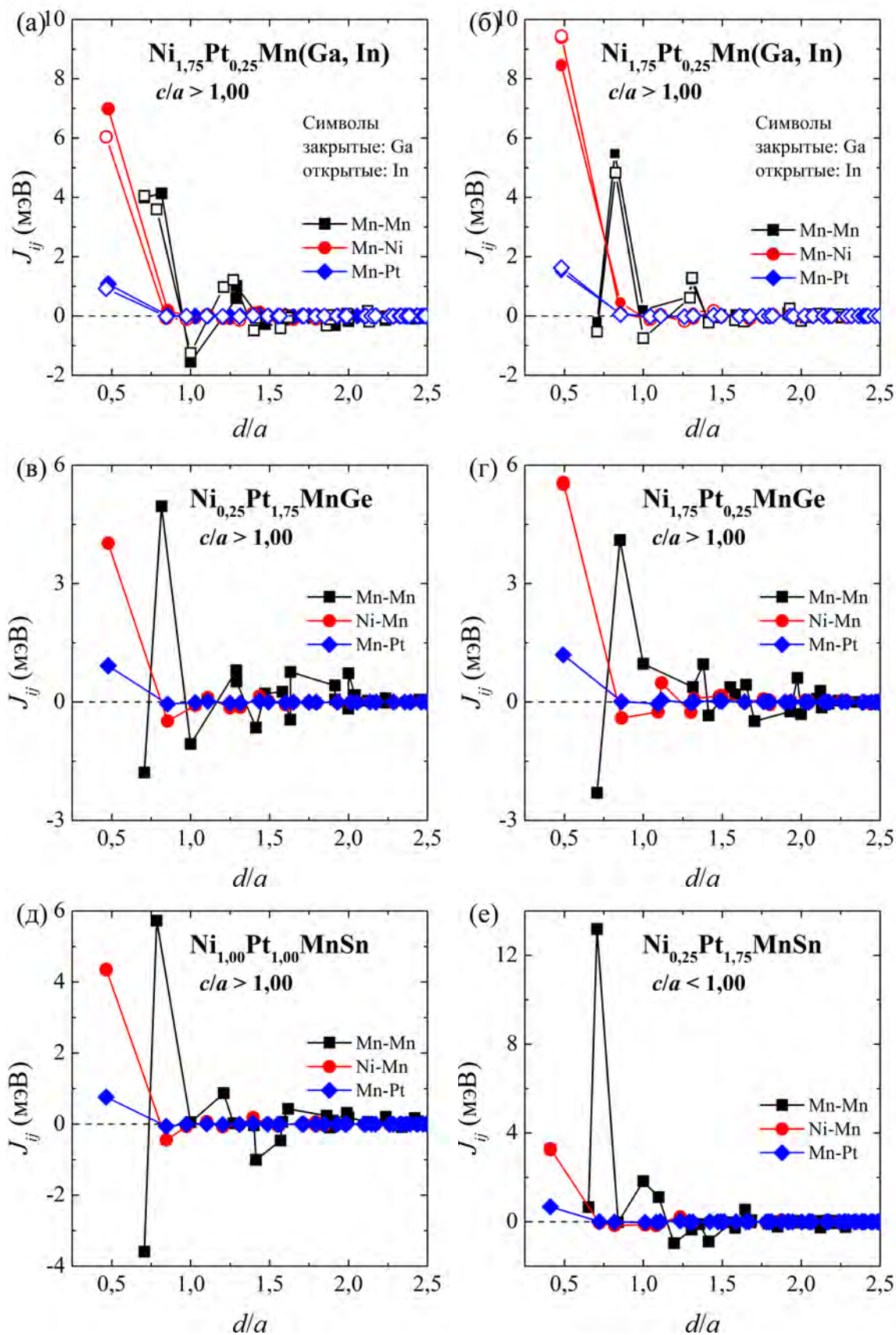


Рисунок 5.4 — Постоянные магнитного обменного взаимодействия для сплавов (а, б) Ni-Pt-Mn(Ga, In), (в, г) Ni-Pt-MnGe; (д, е) Ni-Pt-Mn-Sn с концентрациями Pt (а, в) $x = 0,25$, (д) $x = 1,00$, (б, г, е) $x = 1,75$ в мартенситном состоянии в зависимости от расстояния (d/a) между атомами i и j

го T_C^A и мартенситного T_C^M состояний сплавов $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{MnGa}$ вместе с полными магнитными моментами приведены в таблице 23.

Таблица 23 — Температуры Кюри аустенита T_C^A и мартенсита T_C^M (в К), оцененные с помощью приближения молекулярного поля вместе с полными магнитными моментами (в μ_B) для сплавов $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{MnGa}$

x	0,0	0,25	0,50	0,75	1,00	1,25	1,50	1,75	2,00
$\mu_{\text{полн.}}^A$	4,015	4,078	4,128	4,155	4,172	4,174	4,170	4,156	4,246
T_C^A	408,2	392,1	372,2	354,0	335,0	317,3	283,4	280,3	146,3
$\mu_{\text{полн.}}^M$	4,157	4,188	4,204	4,211	4,211	4,208	4,209	4,205	4,228
T_C^M	562,5	580,7	583,7	590,6	590,4	613,2	639,0	663,4	436,9

Заключительный этап настоящего исследования связан с расчетами температурных кривых намагниченности при конечных температурах для сплавов $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{MnGa}$ ($0 \leq x \leq 2$) с помощью МК-моделирования. Для выполнения этого моделирования была использована классическая модель Гейзенберга с дальнодействующими обменными взаимодействиями, взятыми из расчетов *ab initio* в качестве входных данных отдельно для аустенитного и мартенситного состояний. В результате для исследуемых сплавов был получен набор кривых намагниченности аустенита и мартенсита в зависимости от температуры. Ввиду того, что во всех случаях наблюдалось сходное поведение ФП ферромагнетик-парамагнетик, пропустим подробное обсуждение данных кривых, и вместо этого перейдем к обсуждению $T - x$ фазовых диаграмм сплавов $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{MnGa}$ ($0 \leq x \leq 2$), показанных на рисунке 5.5. Что касается температуры мартенситного превращения, то она была оценена с помощью отношения ($\Delta E \approx k_B T_m$), упомянутого выше.

Чтобы сравнить полученные результаты с экспериментом, на рисунке 5.5(a) представлены результаты МК-вычислений температур Кюри (T_C), оценки температур мартенситного ФП (T_m) для сплавов $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{MnGa}$ ($0 \leq x \leq 1$) в зависимости от концентрации Pt (x) и экспериментальные данные. Значения температуры Кюри в аустенитном состоянии (T_C^A), полученные с помощью МК-моделирования находятся в хорошем согласии с экспериментальными значениями из работы [69].

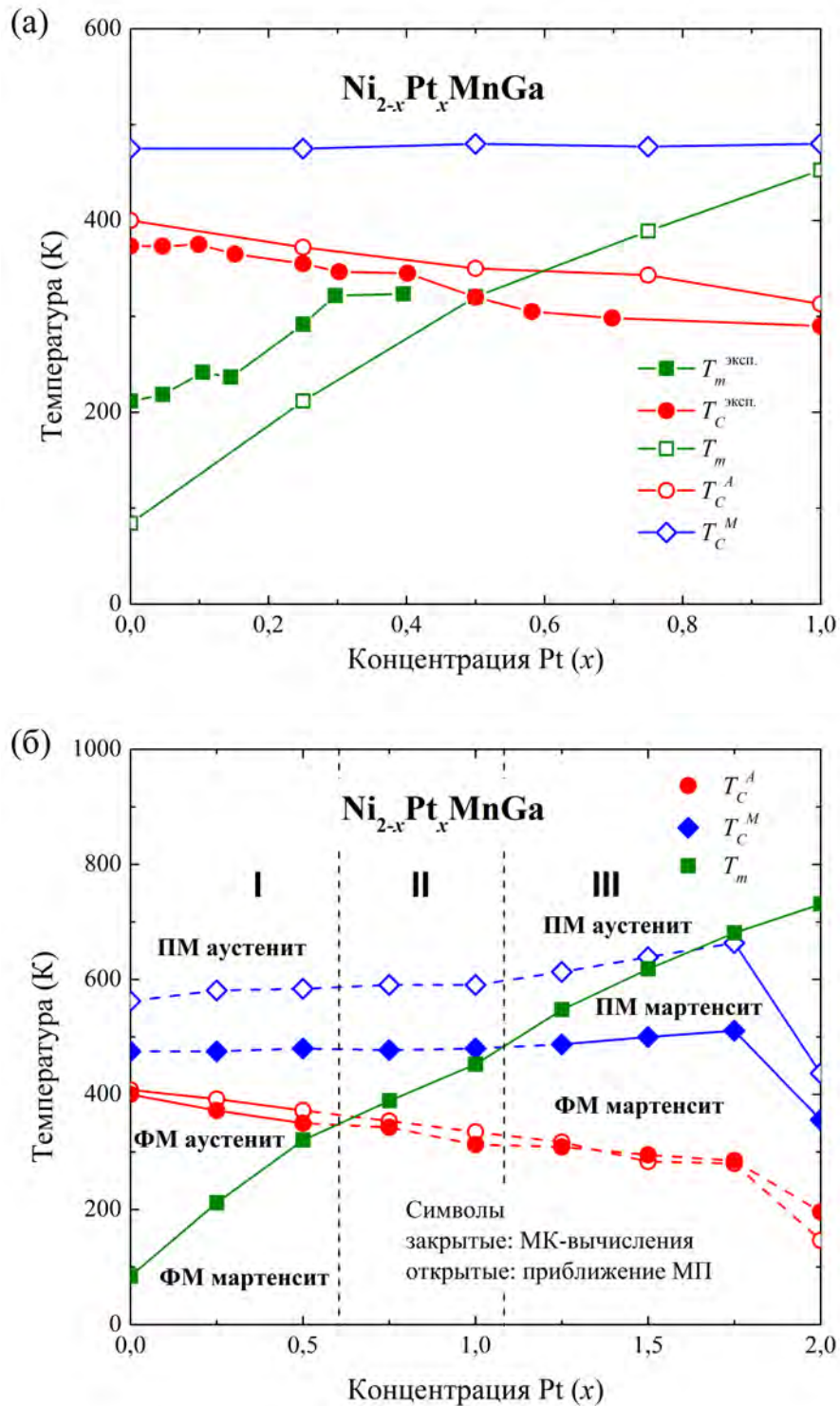


Рисунок 5.5 — (а) Температуры Кюри, вычисленные с помощью моделирования Монте-Карло и оцененные температуры мартенситного ФП для сплавов $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{MnGa}$ как функции концентрации Pt ($0 \leq x \leq 1$) в сравнении с экспериментальными данными, взятыми из работы [69]; (б) температуры Кюри, вычисленные с помощью моделирования Монте-Карло и оцененные температуры мартенситного ФП для сплавов $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{MnGa}$ как функции концентрации Pt ($0 \leq x \leq 2$) в сравнении с температурами Кюри, оцененными с помощью приближения молекулярного поля

Далее обсудим $T - x$ фазовую диаграмму для сплавов $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{MnGa}$, построенную в широком интервале концентрации Pt (рисунок 5.5(б)). На рисунке 5.5(б) представлены результаты МК-вычислений температур Кюри, оценки температур мартенситного ФП для сплавов $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{MnGa}$ в зависимости от концентрации Pt ($0 \leq x \leq 2$) и значения температур Кюри, полученные с помощью приближения молекулярного поля из таблицы 23.

На фазовой диаграмме, построенной в широком интервале концентраций Pt (рисунок 5.5(б)) можно отметить 3 области. В первой области ($0 \leq x \leq 0,5$) существует три фазы: ПМ аустенитная фаза (выше линии температуры Кюри аустенита (T_C^A)), ФМ аустенитная фаза (между линиями T_C^A и T_m), ФМ мартенситная фаза (ниже линии T_m). В этом случае при понижении температуры сплав в аустените переходит из ПМ состояния в ФМ, после чего происходит мартенситный ФП. Данное поведение аналогично наблюдаемому экспериментально в работе [69]. В третьей области ($1,25 \leq x \leq 2$) также существует три фазы: ПМ аустенитная фаза (выше линии T_m), ПМ мартенситная фаза (между линиями T_m и T_C^M) и ФМ мартенситная фаза (ниже линии T_C^M). При понижении температуры в данной области в ПМ состоянии происходит мартенситный переход, после чего мартенсит переходит в ФМ фазу. Отдельно стоит отметить вторую область ($0,75 \leq x \leq 1$). Данная область характеризуется тем, что линия температуры Кюри мартенсита (T_C^M) и линия температуры Кюри аустенита (T_C^A) лежат выше и ниже линии температуры мартенситного перехода (T_m), соответственно. Температурные зависимости намагниченности, которые возможны для данных трех областей на фазовой диаграмме приведены на рисунке 5.6.

Следует отметить, что температуры Кюри, полученные из МК-моделирования и приближения молекулярного поля имеют одинаковый характер поведения с увеличением концентрации Pt. Температуры Кюри аустенита (T_C^A) имеют близкие значения, в то время как в случае мартенсита приближение молекулярного поля дает завышенные примерно на 100 К температуры T_C^M .

Также можно отметить, что на фазовой диаграмме температуры Кюри аустенита (T_C^A) уменьшаются, в то время как температуры Кюри мартенсита (T_C^M) увеличиваются с увеличением содержания Pt.

Рассмотрим далее на рисунке 5.7 фазовые диаграммы сплавов $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{Mn}(\text{Ge}, \text{In}, \text{Sn})$ в диапазоне концентраций Pt ($0 \leq x \leq 2$). На дан-

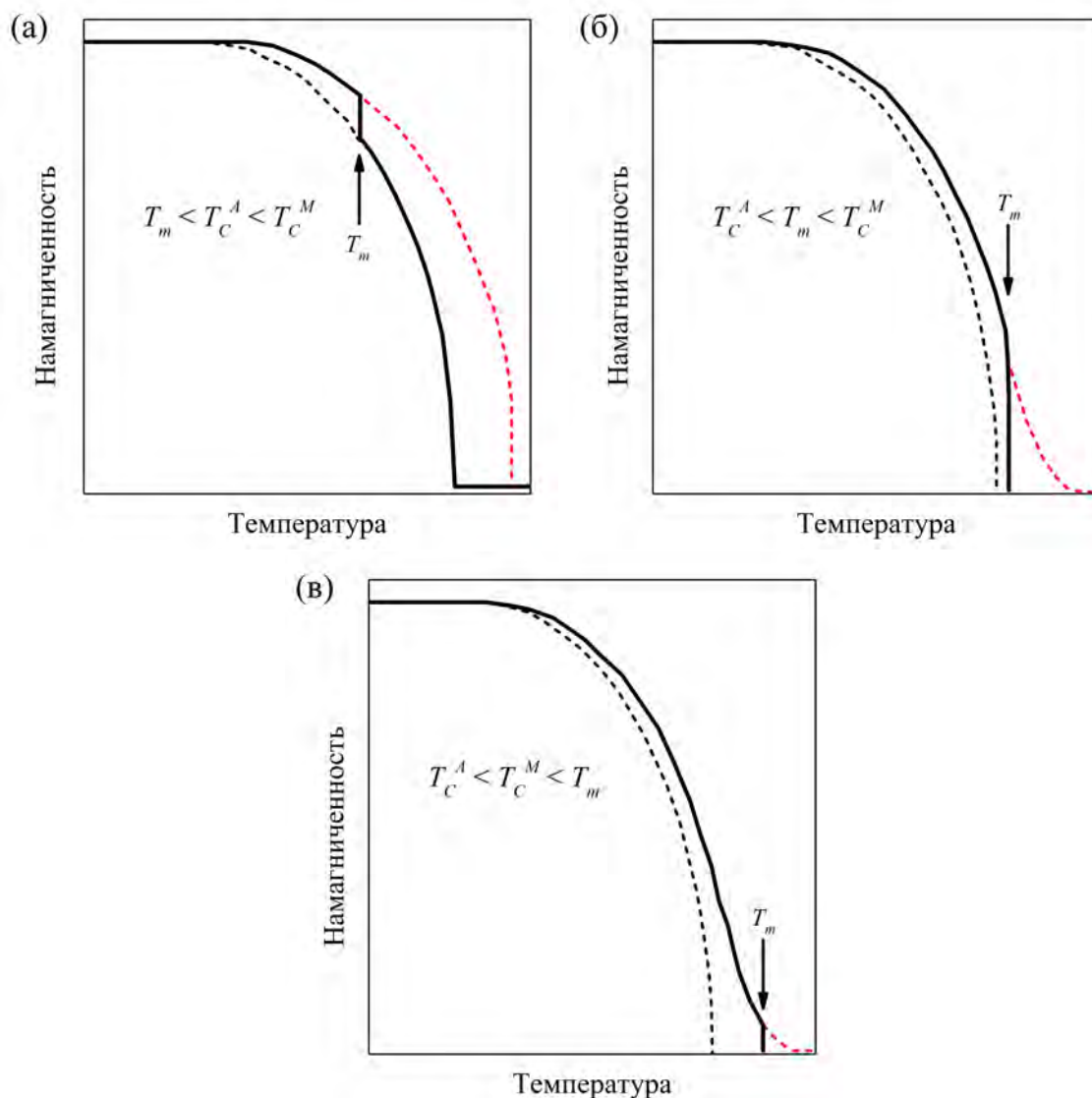


Рисунок 5.6 — Температурные зависимости намагниченности, которые возможны в сплавах $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{MnGa}$ ($0 \leq x \leq 2$) для различных последовательностей ФП на $T - x$ фазовой диаграмме (сплошные линии): (а) в области I, (б) в области II, (в) в области III. Зависимости адаптированы из работы [?]. На рисунках штриховыми линиями показаны намагниченности для аустенитной и мартенситной фаз

ных фазовых диаграммах температуры мартенситного переходов получены с помощью оценки разности полных энергий $\Delta E \approx k_B T_m$, вычисленных *ab initio*, температуры Кюри аустенита и мартенсита получены с помощью приближения МП.

В целом, вид фазовых диаграмм аналогичен фазовой диаграмме сплава $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{MnGa}$ (рисунок 5.5(б)). Температура мартенситного перехода увеличивается с увеличением концентрации Pt для всех сплавов. Температура Кюри аустенита уменьшается с увеличением концентрации Pt. Для всех сплавов на фазовых диаграммах можно отметить четыре области. В первой об-

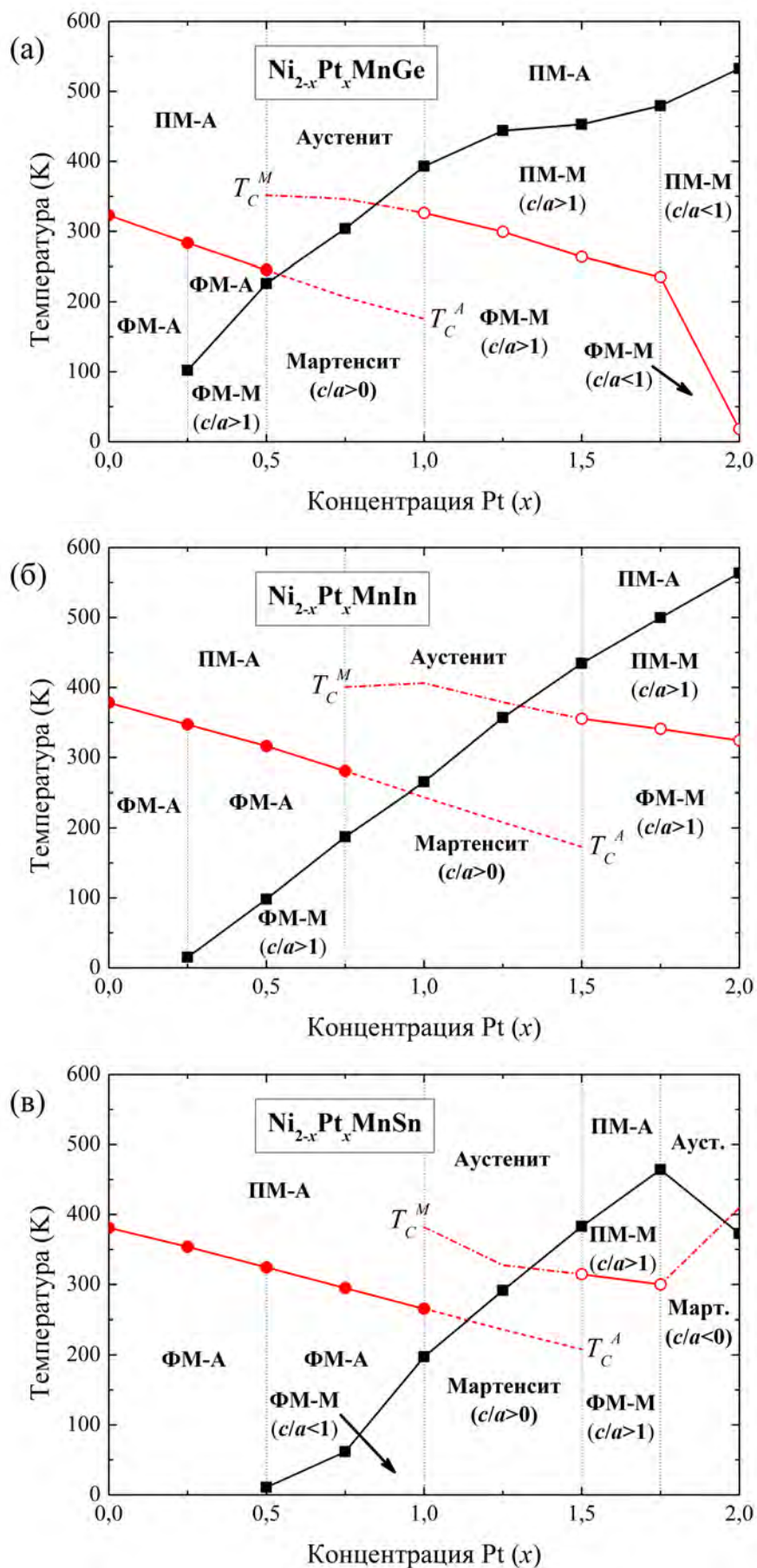


Рисунок 5.7 — Температуры Кюри аустенита (T_C^A) и мартенсита (T_C^M), оцененные с помощью приближения молекулярного поля, а также температуры мартенситного ФП сплавов Ni_{2-x}Pt_xMn(Ge, In, Sn) ($0 \leq x \leq 2$) как функции концентрации Pt (x)

ласти ($0 \leq x < 0,25$ для $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{Mn}(\text{Ge}, \text{In})$ и $0 \leq x < 0,5$ для $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{MnSn}$) наблюдается только магнитный ФП. Вторая область характеризуется двумя ФП: мартенситным переходом в ФМ фазе и магнитным в аустените. Для мартенситной фазы в данной области в сплавах $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{Mn}(\text{Ge}, \text{In})$ ($\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{MnSn}$) $c/a > 1$ ($c/a < 1$). Для сплава $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{MnGe}$ данная область наблюдается в области концентраций Pt $0,25 \leq x \leq 0,5$, для сплава $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{MnIn}$ — $0,25 \leq x \leq 0,75$, для $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{MnSn}$ — $0,5 \leq x \leq 1,0$. Третья область ($1,0 \leq x \leq 1,75$ для $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{MnGe}$, $1,5 \leq x \leq 2,0$ для $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{MnIn}$, $1,5 \leq x \leq 1,75$ для $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{MnSn}$) характеризуется магнитным ФП, который происходит в мартенситной фазе с $c/a > 0$. Четвертая область располагается на диаграмме между второй и третьей. В данной области температуры Кюри аустенита (штриховые линии) и мартенсита (штрих-пунктирные линии) выше и ниже T_m , соответственно. Отметим, что в сплавах $\text{Pt}_2\text{Mn}(\text{Ge}, \text{Sn})$ в мартенситной фазе наблюдаются тетрагональные искажения $c/a \approx 0,83$ (см. таблицу 22).

5.4 Фазовая диаграмма сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ga}$

В данном параграфе приведены результаты исследования влияния добавления атомов Cr на фазовые превращения в сплаве Ni-Mn-Ga. Вычисления кристаллической структуры выполнены с помощью пакета VASP с использованием суперячейки $L2_1$, состоящей из 32 атомов. Вычисления выполнены для ФМ магнитной конфигурации. Первым шагом исследования было определение равновесных параметров кристаллической решетки серии сплавов Гейслера $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ga}$ ($0 \leq x \leq 1$) путем вычисления зависимости полной энергии от параметра кристаллической решетки. Равновесные параметры кристаллической решетки сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ga}$ близки к $5,81 \text{ \AA}$ и слабо зависят от избытка Cr. Этот факт может быть объяснен равенством радиусов атомов Cr и Mn. Такая же ситуация наблюдается экспериментально [72].

Для исследования фазового равновесия соединений $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ga}$ ($0 \leq x \leq 1$) была рассчитана энергия формирования. Видно, что энергии формирования для всех соединений имеют отрицательные значения. Этот факт

свидетельствует о том, что все рассматриваемые структуры являются устойчивыми.

Далее были проведены расчеты зависимости полной энергии от тетрагональных искажений кубической решетки вдоль оси z с целью нахождения стабильных мартенситных состояний. Расчеты показывают, что в случае Ni_2MnGa ($\text{Ni}_{16}\text{Mn}_8\text{Ga}_8$) мартенсит может быть реализован с величиной тетрагональных искажений $c/a = 1,26$. Добавление и дальнейшее увеличение концентрации Cr приводит к увеличению величины тетрагональных искажений c/a . Величина тетрагональных искажений в мартенситном состоянии Ni_2CrGa составляет $c/a = 1,28$. Также видно, что для серии сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ga}$ ($0 \leq x \leq 1$) разность энергий между аустенитной и мартенситной фазами возрастает с увеличением содержания Cr. В результате для всех композиций ожидается увеличение T_m с увеличением содержания Ni (количество валентных электронов, приходящихся на атом, e/a), что согласуется поведением, наблюдаемым экспериментально и теоретически [72; 146]. Отметим, что в случае серии сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ga}$ ($0 \leq x \leq 1$), в отличие от $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{MnGa}$ искаженная фаза с тетрагональными искажениями $c/a < 1$ не реализуется.

В таблице 24 собраны полученные параметры для всех сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ga}$ ($0 \leq x \leq 1$).

Таблица 24 — Равновесные постоянные кристаллической решетки a_0 (в Å), степень тетрагональных искажений c/a , полная энергия мартенситной фазы относительно равновесной энергии аустенитной фазы ΔE (в мэВ/атом), а также энергия формирования $E_{\text{форм.}}$ (в мэВ/ф.е.) серии $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ga}$ ($0 \leq x \leq 1$) вместе с числом валентных электронов, приходящихся на атом (e/a)

x	0,0	0,125	0,25	0,375	0,50	0,625	0,75	0,875	1,00
e/a	7,50	7,47	7,44	7,41	7,38	7,34	7,31	7,28	7,25
a_0	5,813	5,814	5,815	5,815	5,817	5,816	5,816	5,814	5,814
c/a	1,26	1,26	1,26	1,26	1,27	1,27	1,27	1,28	1,28
ΔE	5,909	6,104	6,999	6,728	7,612	8,898	9,671	12,518	13,336
$E_{\text{форм.}}$	-1,12	-1,08	-1,04	-1,00	-0,96	-0,92	-0,88	-0,84	-0,46

Дальнейшее исследование сплавов Гейслера $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ga}$ связано с расчетами *ab initio* параметров магнитного обменного взаимодействия Гейзенберга для кубической решетки при равновесных значениях параметров кристаллической решетки. Все расчеты проводились для ячейки, состоящей из четырех атомов, с использованием приближения КП, в пакете SPRKKR. Следует отметить, что приближение КП пренебрегает близкодействующим взаимодействием. Однако в работе [261] было показано, что в полных сплавах Гейслера близкодействующие взаимодействия оказывают минимальное влияние на электронную структуру. Этот факт говорит о том, что приближение КП применимо для системы $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ga}$. На рисунке 5.8 приведены параметры магнитного обменного взаимодействия в зависимости от расстояния между парами атомов, вычисленные для аустенитной фазы (при равновесных параметрах кристаллической решетки) сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ga}$ ($0 \leq x \leq 1$).

Параметры магнитного обменного взаимодействия демонстрируют затухающее осциллирующее поведение для всех композиций. Наибольшая обменная энергия наблюдается между любой атомной парой в первой координационной сфере, в отличие от других координационных сфер. Очевидно, что наибольшие ФМ взаимодействия в аустените наблюдаются между ближайшими атомами Ni и Mn(Cr), расположенными в разных подрешетках. Такое сильное ФМ взаимодействие между подрешетками может быть связано с более коротким расстоянием Ni-Mn(Cr) ($d = \sqrt{3}/4a_0$) по сравнению с расстоянием внутри подрешетки Ni-Ni и Mn(Cr)-Mn(Cr) ($d = 1/2a_0$ и $d = \sqrt{2}/2a_0$), соответственно. Видно, что взаимодействия между парой Ni-Ni для всех изученных соединений пренебрежимо малы из-за малого магнитного момента атомов Ni. С увеличением концентрации Cr данное взаимодействие в первой координационной сфере меняет знак и в случае Ni_2CrGa становится слабым АФМ. Что касается взаимодействия Mn-Mn в первой координационной сфере, то для всех сплавов оно оказывается ФМ. Напротив, взаимодействие Cr-Cr в первой координационной сфере при малых концентрациях Cr является АФМ ($J^{\text{Cr-Cr}} \approx -3,8$ мэВ для $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,875}\text{Cr}_{0,125}\text{Ga}$). Величина этого взаимодействия с увеличением концентрации Cr меняет знак и становится (при $x = 0,875$) ФМ. В случае Ni_2CrGa $J^{\text{Cr-Cr}} \approx 0,5$ мэВ. Взаимодействия Ni-Cr в сравнении со взаимодействиями Ni-Mn имеют меньшую величину. Это связано с меньшим количеством валентных электронов и магнитного момента атома Cr по сравнению с атомами Mn. Кроме того, обнаружено,

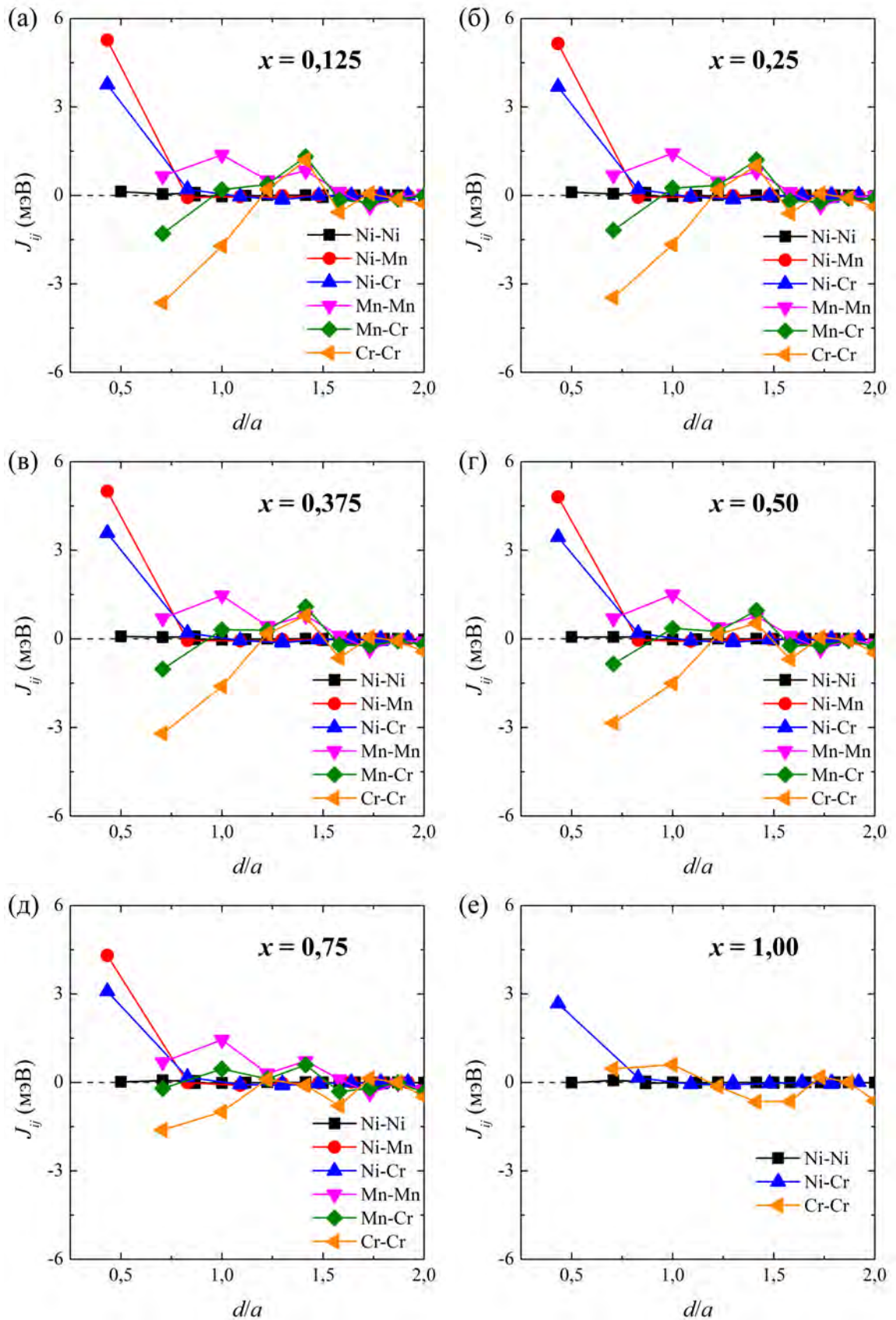


Рисунок 5.8 — Параметры магнитного обменного взаимодействия как функция расстояния (d/a) между атомами i и j серии сплавов Гейслера $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ga}$ ($0 \leq x \leq 1$), вычисленные при равновесных параметрах решетки

что межподрешеточные взаимодействия Ni-Cr внутри первой координационной сферы уменьшаются с заменой Mn на Cr. С другой стороны, внутривидовые взаимодействия (Ni-Ni, Mn-Mn) для всех исследованных сплавов практически не изменяются с изменениями концентрации Cr. Поведение взаимодействия между ближайшими соседями Mn-Cr в зависимости от концентрации Cr (x) аналогично поведению взаимодействия Cr-Cr. По величине $J^{\text{Mn-Cr}} \approx J^{\text{Cr-Cr}}/2$.

Знание параметров магнитного обменного взаимодействия позволяет оценить температуру Кюри для кубической фазы сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ga}$ ($0 \leq x \leq 1$) в рамках моделирования МК. Для выполнения этих расчетов была использована классическая модель Гейзенберга с дальнедействующими обменными взаимодействиями, взятыми из вычислений *ab initio* в качестве входных параметров.

Температуры Кюри всех сплавов, полученные из расчетов МК, а также рассчитанные полные и парциальные магнитные моменты, суммированы в таблице 25. Следует отметить, что для концентраций Cr ($x = 0,875$ и $1,00$) значения T_C равны нулю.

Таблица 25 — Полный $\mu_{\text{полн.}}^A$ магнитный момент (в $\mu_B/\text{ф.е.}$) и температура Кюри аустенита T_C^A (в К) сплавов Гейслера $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ga}$ ($0 \leq x \leq 1$)

x	0,0	0,125	0,25	0,375	0,50	0,625	0,75	0,875	1,0
$\mu_{\text{полн.}}^A$	4,13	4,03	3,93	3,82	3,70	3,57	3,43	3,28	3,14
T_C^A	371	349	289	233	184	141	107	0	0

Как следует из таблицы 25, температура Кюри для сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ga}$ замена атомов Mn на Cr (т.е. уменьшение валентных электронов) приводит к уменьшению температуры Кюри с 400 К до 0 К.

Чтобы сравнить полученные результаты с экспериментом, на рисунке 5.9 представлены результаты расчетов температуры Кюри аустенита T_C^A , с помощью МК-моделирования и оцененных с помощью выражения (1.85) температур мартенситного ФП (T_m) для сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ga}$ ($0 \leq x \leq 1$) в зависимости от концентрации Cr (x) вместе с экспериментальными данными. Стоит отметить, что реализация выражения (1.85) приводит к более низкой величине температуры мартенситного перехода ($\approx 68,5$ К) для Ni_2MnGa по сравнению с экспериментальной температурой (202 К) [7]. Однако оцененные температуры

могут позволить качественно описать экспериментальное поведение температур мартенситного перехода.

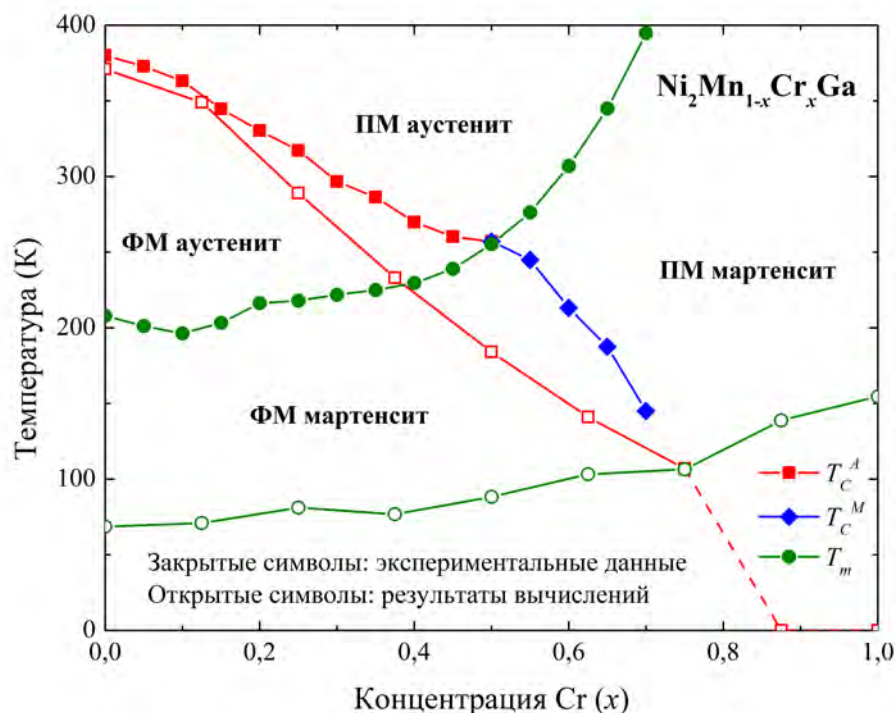
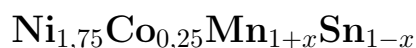


Рисунок 5.9 — Теоретическая $T-x$ фазовая диаграмма для сплава $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ga}$. Температуры мартенситного перехода оценены из расчетов *ab initio*. Температуры Кюри вычислены с помощью моделирования Монте-Карло. Для сравнения приведены экспериментальные данные, взятые из работы [72]

Можно отметить, что полученные температуры Кюри находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными [72].

5.5 Структурные и магнитные свойства сплавов



В данном параграфе представлены результаты систематического исследования основного состояния нестехиометрических сплавов Ni-Mn-Sn, легированных кобальтом, с целью исследования магнитных свойств в области ФП из аустенита в мартенсит.

Рассмотрим две магнитные конфигурации. Предполагается, что магнитные моменты атомов Sn пренебрежимо малы, а магнитные моменты атомов Ni и Co имеют параллельную ориентацию. В первом состоянии (обозначим, как

«ФМ») магнитные моменты атомов Mn, расположенных в разных подрешетках, имеют параллельную ориентацию. Во втором состоянии (обозначим, как «ФиМ») магнитные моменты атомов Mn, расположенных в разных подрешетках, имеют антипараллельную ориентацию.

Для определения устойчивости возможных магнитных конфигураций была проведена геометрическая оптимизация кристаллической структуры с использованием суперячейки $L2_1$, состоящей из 16 атомов.

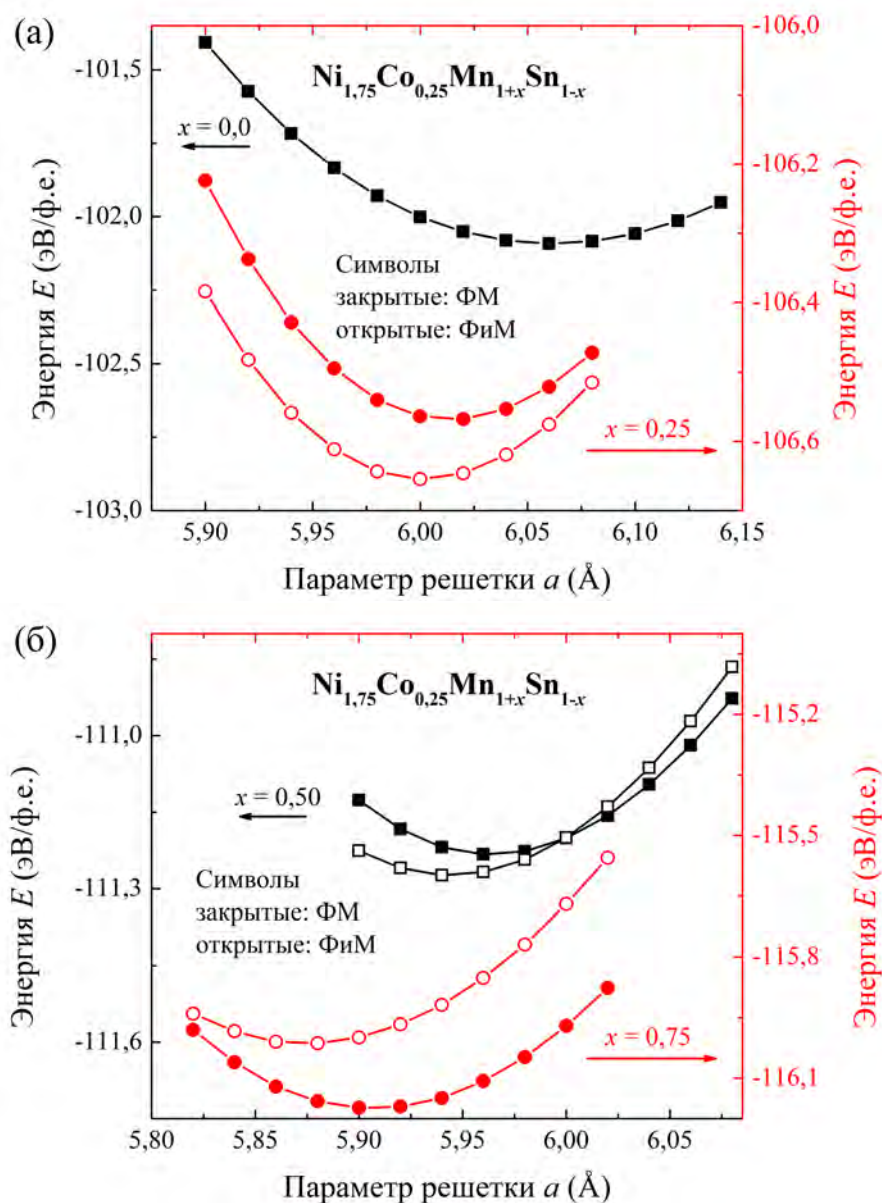


Рисунок 5.10 — Полные энергии в зависимости от параметра кристаллической решетки серии сплавов $\text{Ni}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$ для концентраций (а) $x = 0,0; 0,25$ и (б) $x = 0,5; 0,75$ для аустенитной фазы с магнитными конфигурациями ФМ и ФиМ

На рисунке 5.10 показаны кривые $E(a)$ для серии сплавов $\text{Ni}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$. Видно, что равновесный параметр решетки с увеличе-

нием x от 0 до 0,75 уменьшается от 6,06 до 5,90 Å. Для композиций с $x = 0,25$ и 0,5 состояние ФМ ниже по энергии, но для сплава $\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{1,50}\text{Sn}_{0,50}$ наблюдается пересечение между решениями ФМ и ФМ при $a_0 = 6,00$ Å. Изменение магнитного упорядочения может быть вызвано небольшим равномерным расширением кристалла. Тем не менее, состояние ФМ найдено более предпочтительным для композиций с $x = 0,0$ и 0,75.

Определение равновесных параметров кристаллической решетки a_0 , осуществлялось с использованием зависимости $E_{\text{полн.}}(V)$ в соответствии с уравнением состояния Берча-Мурнагана. Кроме того, для исследования фазовой устойчивости рассматриваемых сплавов была рассчитана энергия формирования кубической аустенитной фазы. Вышеупомянутые данные приведены в таблице 26.

Таблица 26 — Равновесный параметр кристаллической решетки a_0 (в Å), основное магнитное состояние и энергия формирования $E_{\text{форм.}}$ (в эВ/ф.е.) сплавов $\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$ в аустенитной фазе

Сплав	a_0	Основное состояние	$E_{\text{форм.}}$
$\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{MnSn}$	6,061	ФМ	-0,693
$\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{1,25}\text{Sn}_{0,75}$	6,001	ФМ	-0,543
$\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{1,50}\text{Sn}_{0,50}$	5,944	ФМ	-0,435
$\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{1,75}\text{Sn}_{0,25}$	5,908	ФМ	-0,319

Как видно, значения энергии формирования являются отрицательными для всех исследуемых соединений $\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$, что указывает на их стабильность в аустенитной фазе.

Далее обсудим возможность мартенситного превращения в серии сплавов $\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$. Как правило, расчеты из первых принципов при нулевой температуре можно использовать для предсказания мартенситного превращения и оценки температуры мартенситного перехода (T_m) посредством сравнения энергий основного состояния для кубического аустенита и тетрагонально искаженных мартенситных фаз. Отрицательная разность энергий ($\Delta E = E_{(c/a)=1} - E_{(c/a)\neq 1}$) указывает на устойчивость мартенситной фазы. Что-

бы выполнить вычисления полной энергии относительно тетрагонального искажения c/a , предполагался постоянный объем ячейки.

На рисунке 5.11 представлены зависимости $E(c/a)$ для соединений $\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$ с типами упорядочения ФМ и ФИМ.

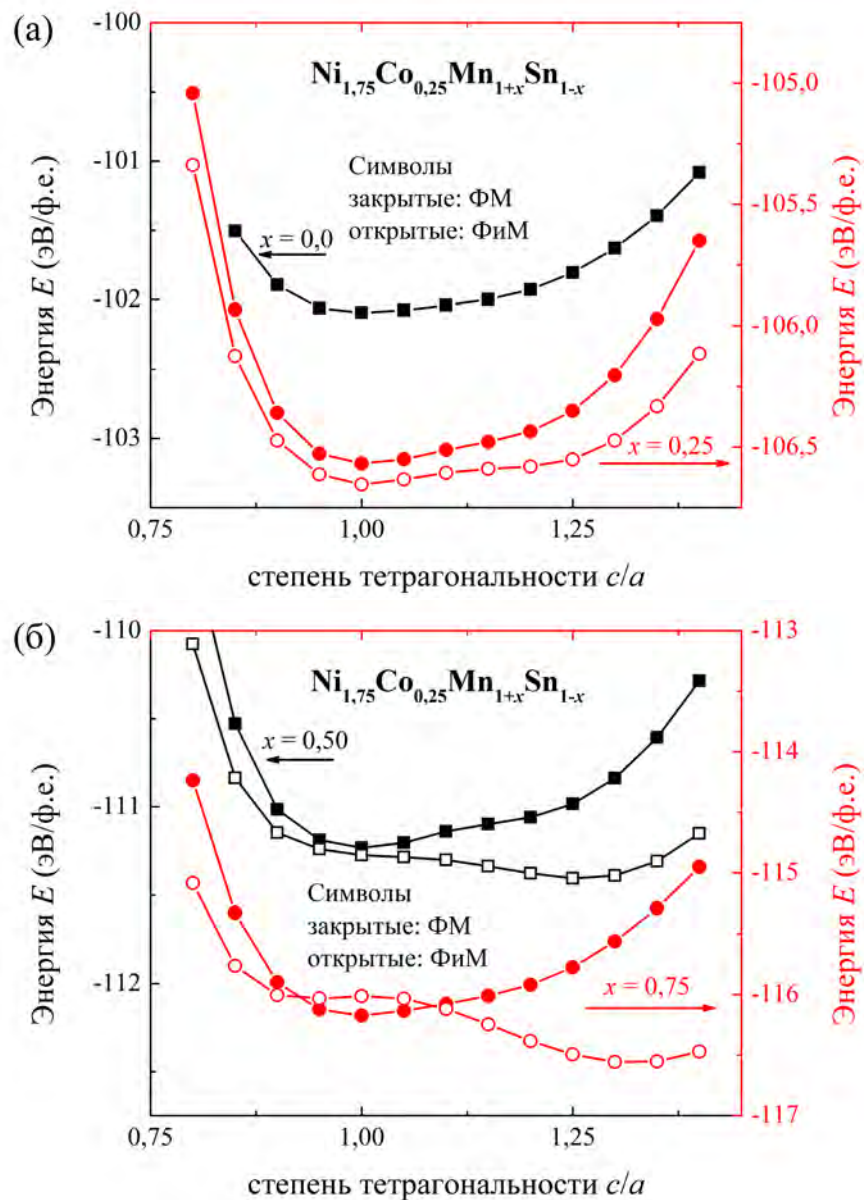


Рисунок 5.11 — Полные энергии в зависимости от степени тетрагональных искажений серии сплавов Гейслера $\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$ для концентраций (а) $x = 0; 0,25$ и (б) $x = 0,5; 0,75$ с магнитными конфигурациями ФМ и ФИМ

Для составов с $x = 0,0$ и $0,25$ зависимости содержат лишь один минимум энергии при $c/a = 1$, соответствующий кубической фазе $L2_1$ (рисунок 5.11(a)). Дальнейшее увеличение содержания Mn приводит к появлению двух минимумов на энергетических кривых: один находится при $c/a = 1$, что указывает на устойчивый кубический аустенит, а другой – около $c/a = 1,25$ для $x = 0,5$, и

$c/a = 1,30$ для $x = 0,75$, что означает стабильный тетрагональный мартенсит. Для состава $\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{1,50}\text{Sn}_{0,50}$, мартенситный ФП происходит в состоянии ФМ, в то время как для $\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{1,75}\text{Sn}_{0,25}$ мартенситный ФП происходит с изменением магнитного порядка между ФМ аустенитом и ФМ мартенситом ($c/a = 1,30$). Полученные результаты хорошо согласуются с предыдущими расчетами [262–264] и экспериментальными данными для систем Ni-Co-Mn-Sn и Ni-Co-Mn-In [265; 266]. Как видно из рисунка 5.11(б), разность энергий между аустенитной и мартенситной фазами увеличивается с увеличением содержания Mn, что подразумевает повышение температуры мартенситного фазового перехода (T_m) в соответствии с грубым приближением ($\Delta E \approx k_B T_m$, где k_B – постоянная Больцмана). Так, для сплава $\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{1,75}\text{Sn}_{0,25}$ ΔE равно 23,98 мэВ/атом, а прогнозируемая температура T_m составляет около 278 К.

Полные магнитные моменты для рассмотренной системы в зависимости от тетрагональных искажений c/a показаны на рисунке 5.12(а). Значения магнитных моментов для магнитных конфигураций ФМ и ФМ приведены в $\mu_B/\text{ф.е.}$

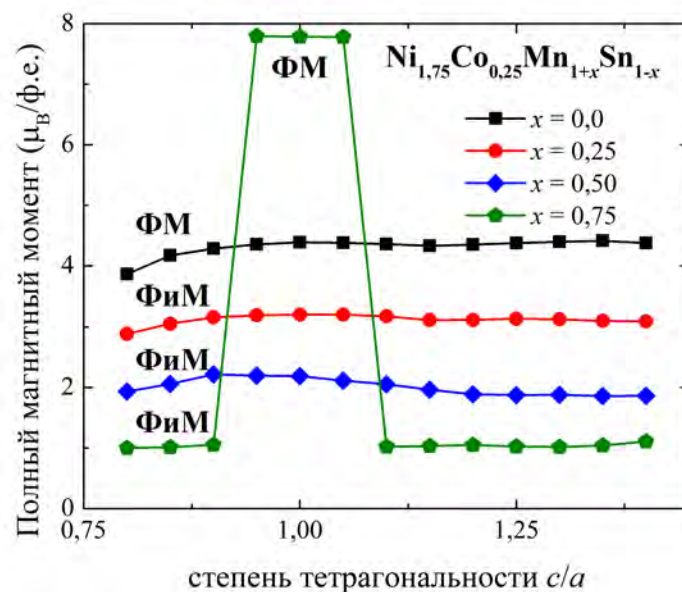


Рисунок 5.12 — Полные магнитные моменты в зависимости от степени тетрагональных искажений серии сплавов Гейслера $\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$ ($x = 0,0; 0,25; 0,50; 0,75$) с магнитными конфигурациями ФМ и ФМ

Исходное соединение $\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{MnSn}$ имеет ФМ упорядочение и обладает полным магнитным моментом около $4,2 \mu_B/\text{ф.е.}$, который практически не изменяется при тетрагональном искажении. Однако для остальных $\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$ соединений конфигурация ФМ становится благоприятной в рассматриваемом диапазоне искажений c/a . В результате

полный магнитный момент уменьшается и достигает минимального значения $1 \mu_B/\text{ф.е}$ для тетрагонально-искаженного $\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{1,75}\text{Sn}_{0,25}$. С другой стороны, расчеты $E(c/a)$ показывают, что основное магнитное состояние сплава $\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{1,75}\text{Sn}_{0,25}$ при малых тетрагональных искажениях ($0,95 \leq c/a \leq 1,05$) является ФМ. В этом случае, магнитный момент достигает наибольшего значения около $7,6\mu_B/\text{ф.е}$. Связано это с большим количеством избыточных атомов Mn, расположенных на узлах Sn. Магнитные моменты этих атомов сонаправлены магнитным моментам атомов Mn, расположенных на регулярных позициях. Полученное значение хорошо согласуется с ранее полученными расчетными значениями ($7,4 \mu_B/\text{ф.е}$. [264] и $7,7 \mu_B/\text{ф.е}$. [263]) и экспериментальным ($\approx 7,2 \mu_B/\text{ф.е}$. [265]) для $\text{Ni}_{37}\text{Co}_{11}\text{Mn}_{42,5}\text{Sn}_{9,5}$. Дальнейшие тетрагональные искажения L2₁-кубической решетки приводят к уменьшению магнитного момента в окрестности малых искажений. В результате можно наблюдать значительное изменение намагниченности (около $6,6\mu_B/\text{ф.е}$) Между стабильным аустенитом в ФМ состоянии ($c/a = 1,0$) и стабильным мартенситом с ФМ упорядочением ($c/a = 1,30$). В соответствии с простым приближением температура мартенситного перехода для $\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{1,75}\text{Sn}_{0,25}$ соответствует 278 К. Очевидно, если учесть вклады колебательной и магнитной энтропии для расчета свободных энергий для обеих фаз и дальнейшей оценки температуры перехода, значение T_m будет выше. Это означает, что система $\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{1,75}\text{Sn}_{0,25}$ может проявлять гигантские магнитокалорические свойства при комнатной температуре при небольшом изменении магнитного поля и, следовательно, может быть перспективным материалом для технологии магнитного охлаждения.

5.6 Влияние добавки Al на магнитные свойства в сплаве Ni-Co-Mn-Sn

В настоящем параграфе представлены результаты первопринципных расчетов структурных и магнитных свойств основного состояния, а также термодинамических свойств сплавов Ni-Co-Mn-(Sn, Al) методом Монте-Карло.

Для проведения расчетов по геометрической оптимизации кристаллической решетки при нулевой температуре последовательно использовались три вычислительных метода в рамках теории функционала плотности. Были рассмотрены суперячейки, состоящие из 32 атомов для двух композиций: $\text{Ni}_{13}\text{Co}_3\text{Mn}_{13}\text{Sn}_3$ и $\text{Ni}_{13}\text{Co}_3\text{Mn}_{13}\text{Sn}_2\text{Al}_1$, которые соответствуют экспериментальным составам $\text{Ni}_{1,625}\text{Co}_{0,375}\text{Mn}_{1,625}\text{Sn}_{0,375}$ и $\text{Ni}_{1,625}\text{Co}_{0,375}\text{Mn}_{1,625}\text{Sn}_{0,25}\text{Al}_{0,125}$.

Во-первых, для того чтобы найти положения равновесия избыточных атомов (Mn, Co, Al) в суперячейке, состоящей из 32 атомов, был использован подход специальных квазислучайных структур (SQS), который реализован в пакете USPEX [267]. В результате были получены оптимизированные положения для избыточных атомов в суперячейке, которые были использованы для дальнейших расчетов.

Во-вторых, для геометрической оптимизации и расчета полной энергии был использован метод проекционных присоединенных волн, реализованный в коде VASP [127; 128]. Равновесные постоянные кристаллической решетки были получены с помощью электронной релаксации, из зависимости $E_{\text{полн.}}(V)$ с использованием уравнения состояния Берча-Мурнагана. Следует отметить, что учет ионной релаксации несколько изменяет как полную энергию, так и оптимизированную постоянную кристаллической решетки, но не существенно [268].

Свойства основного состояния были рассчитаны для двух магнитных конфигураций, называемых ферромагнитным («ФМ») состоянием и ферримагнитным («Фим») состоянием, где магнитные моменты атомов Mn_2 (на позициях Sn) сонаправлены и противоположно направлены с магнитными моментами атомов Mn на регулярных позициях (Mn_1), соответственно.

Наконец, используя оптимизированные параметры решетки, были рассчитаны константы магнитного обменного взаимодействия в пакете SPRKKR с использованием приближения GGA-PBE [185].

Для исследования магнитных и магнитоклорических свойств при конечных температурах было проведено моделирование МК гамильтониана Поттса-Блюме-Эмери-Гриффитса (Поттса-БЭГ), который соответственно включает в себя члены магнитного ($\mathcal{H}_{\text{магн.}}$), структурного ($\mathcal{H}_{\text{упр.}}$) и магнитоструктурного взаимодействий ($\mathcal{H}_{\text{магнупр.}}$). В целом расширенную модель Поттса-БЭГ можно использовать для моделирования магнитных и мартенситного ФП в моно- и поликристаллических образцах. Кратко рассмотрим полный гамильтониан (более

подробно см. работы [150; 220]):

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{магн.}} + \mathcal{H}_{\text{упр.}} + \mathcal{H}_{\text{магнупр.}}, \quad (5.1)$$

$$\mathcal{H}_{\text{магн.}} = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{i,j}^m \delta_{S_i, S_j} - g\mu_B H_{\text{внешн.}} \sum_i \delta_{S_i, S_g} \mu_i + K_{\text{аниз.}} \sum_i \delta_{S_i, S_k} \mu_i^2, \quad (5.2)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{реш.}} = & -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - K \sum_{i,j} (1 - \sigma_i^2) (1 - \sigma_j^2) - \\ & -k_B T \ln(p) \sum_i (1 - \sigma_i^2), \end{aligned} \quad (5.3)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{магнупр.}} = & 2 \sum_{\langle i,j \rangle} U_{ij} \delta_{S_i, S_j} \mu_i \mu_j \left\{ \left(\frac{1}{2} - \sigma_i^2 \right) \left(\frac{1}{2} - \sigma_j^2 \right) - \frac{1}{4} \right\} - \\ & -g\mu_B H_{\text{внешн.}} \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j \left(U_1 \sum_i \delta_{S_i, S_g} - U_2 g\mu_B H_{\text{внешн.}} \right). \end{aligned} \quad (5.4)$$

Здесь J_{ij} и μ_i – *ab initio* параметры магнитного обменного взаимодействия и магнитные моменты для аустенита и мартенсита. J и K – параметры упругого взаимодействия, $U_{i,j}$, U_1 , U_2 – параметры магнитоупругого взаимодействия; T – температура; $H_{\text{внешн.}}$ – внешнее магнитное поле; $K_{\text{аниз.}}$ – постоянная магнитной анизотропии. k_B – постоянная Больцмана; μ_B – магнетон Бора; g – фактор Ланде, p – фактор вырождения. S_i – спин Поттса в точке i , который может принимать q целых значений в зависимости от полного спинового момента S атома. Спиновый момент Mn равен $S = 5/2$, $2S + 1$ с $q_{\text{Mn}} = 1 \dots 6$. Аналогично, для Ni $S = 1$ с $q = 3$ и для Co $S = 3/2$ с $q = 4$. $\delta_{XX'}$ – символ Кронекера, ограничивающий взаимодействия между переменными X и X' . S_g – спин, направление которого определяется H . S_k – спин, который имеет фиксированное состояние q . Отметим, что для $H_{\text{магн.}}$ ($H_{\text{реш.}}$ и $H_{\text{магнупр.}}$) рассматриваются дальнедействующие (близкодействующие) взаимодействия, соответственно. Для расчета параметров порядка и термодинамических свойств использовались известные уравнения, которые здесь не приводятся [150; 220].

Технические детали моделирования МК следующие. Модельная решетка включает 4000 атомов с периодическими граничными условиями. Многодоменные (кластерные) состояния моделировались путем деления модельной решетки на 16 кластеров с различными переменными Поттса q . Для моделирования использовалось 5×10^5 шагов МК, с использованием алгоритма Метрополиса.

Для геометрической оптимизации кристаллической структуры Ni-Co-Mn-(Sn, Al) была использована структура $L2_1$ (пространственная группа $Fm\bar{3}m$, № 225, Cu_2MnAl в качестве прототипа). Как было отмечено выше, для многокомпонентных нестехиометрических составов координаты избыточных атомов (атомы Co, Mn и Al) для 32-атомных суперячеек были получены с помощью пакета USPEX [267]. Полученные структуры показаны на рисунке 5.13.

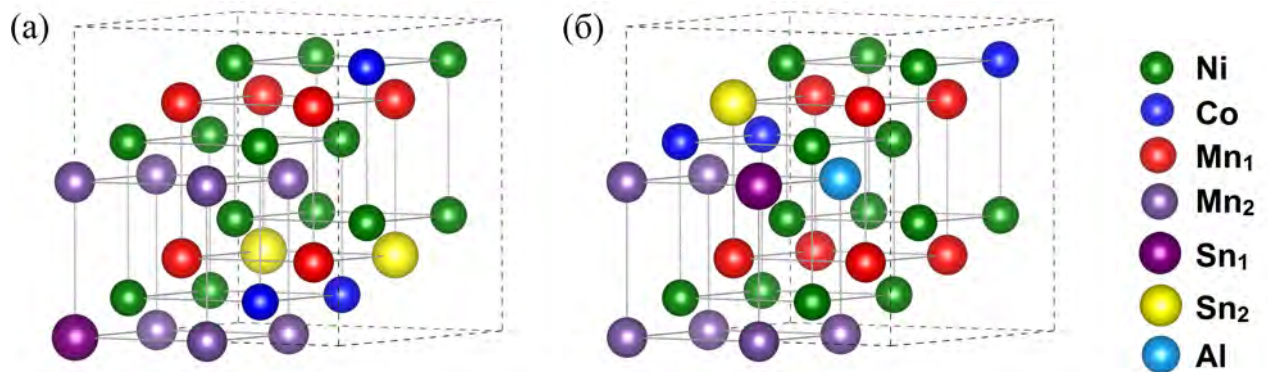


Рисунок 5.13 — Суперячейки, состоящие из 32 атомов для сплавов Гейслера (а) $\text{Ni}_{13}\text{Co}_3\text{Mn}_{13}\text{Sn}_3$ и (б) $\text{Ni}_{13}\text{Co}_3\text{Mn}_{13}\text{Sn}_2\text{Al}_1$, рассмотренные в вычислениях *ab initio*

Следует отметить, что для $\text{Ni}_{13}\text{Co}_3\text{Mn}_{13}\text{Sn}_3$ энергетически выгодное распределение атомов оказывается следующим: один атом Sn занимает регулярную подрешетку Sn, а два атома Sn расположены в подрешетке Mn (см. рисунок 5.13(а)). Для $\text{Ni}_{13}\text{Co}_3\text{Mn}_{13}\text{Sn}_2\text{Al}_1$ один атом Sn находится в регулярной подрешетке Sn, а второй атом Sn и атом Al занимают позиции в подрешетке Mn (см. рисунок 5.13(б)). Отметим, что Mn_1 (Sn_1) и Mn_2 (Sn_2) обозначают атомы Mn (Sn), расположенные на регулярных подрешетках Mn (Sn) и Sn (Mn), соответственно.

Для определения оптимизированного параметра кристаллической решетки были рассчитаны зависимости $E_{\text{полн.}}$ (а) для рассматриваемых магнитных конфигураций ФМ и ФиМ, которые показаны на рисунке 5.14(а). Можно отметить, что для обеих композиций ФМ магнитная конфигурация в аустените энергетически более выгодна по сравнению с ФиМ упорядочением.

Чтобы оценить возможность мартенситного превращения, на рисунке 5.14(б) построены полные энергии относительно ФМ аустенита в зависимости от степени тетрагональных искажений. Для $\text{Ni}_{13}\text{Co}_3\text{Mn}_{13}\text{Sn}_3$ появляется минимум при $c/a = 1,25$, что соответствует метастабильному мартенситному состоянию с ФиМ магнитной конфигурацией. В контексте метастабильного со-

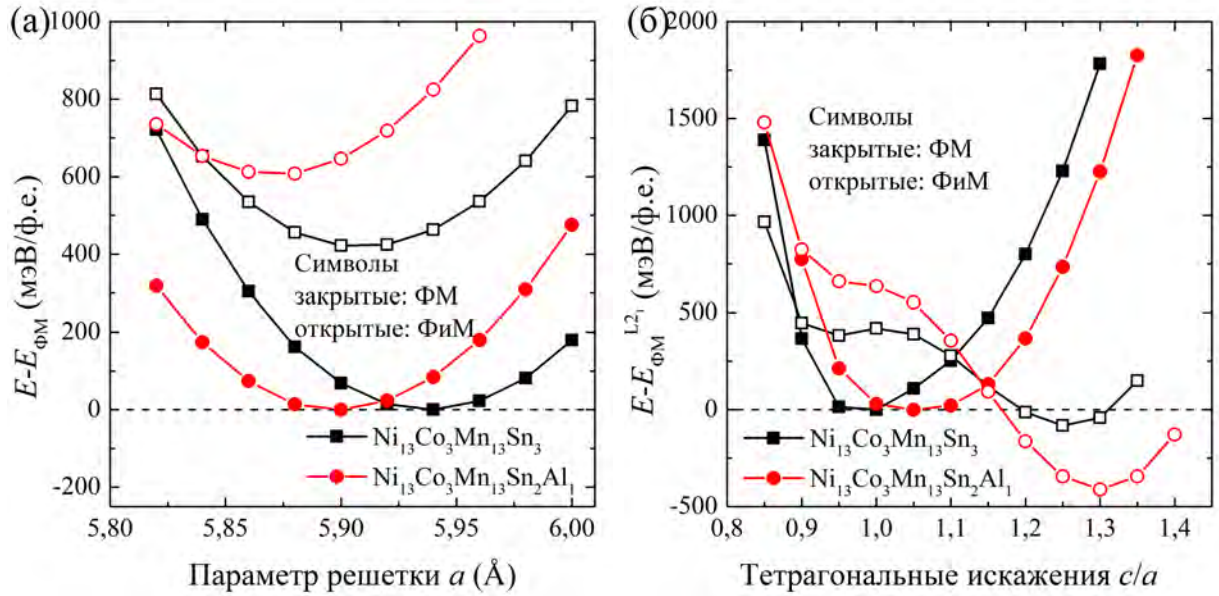


Рисунок 5.14 — Полные энергии в зависимости от (а) параметра кристаллической решетки, (б) тетрагональных искажений c/a $\text{Ni}_{13}\text{Co}_3\text{Mn}_{13}\text{Sn}_3$ и $\text{Ni}_{13}\text{Co}_3\text{Mn}_{13}\text{Sn}_2\text{Al}_1$ для аустенитной фазы с магнитными конфигурациями ФМ и ФиМ

стояния даже незначительное тепловое колебание может преодолеть небольшой энергетический барьер между двумя фазами. Напротив, более глубокий минимум существует при $c/a = 1,30$ с заменой Sn на Al, что указывает на возможный переход: ФМ аустенит \leftrightarrow ФиМ мартенсит. Рассчитанные структурные и магнитные свойства приведены в таблице 27. Рассчитанные величины находятся в хорошем согласии с недавними теоретическими результатами для Ni-Co-Mn-Sn [262].

Таблица 27 — Равновесный параметр решетки a_0 (в Å), величина тетрагональных искажений c/a , полные магнитные моменты аустенита и мартенсита $\mu_{\text{полн.}}^{A(M)}$ (в $\mu_B/\text{ф.е.}$), а также разность энергий ΔE (в эВ/атом) между аустенитным и мартенситным состояниями для Ni-Co-Mn-(Sn, Al)

Сплав	c/a	a_0	$\mu_{\text{полн.}}^A$	$\mu_{\text{полн.}}^M$	ΔE
$\text{Ni}_{13}\text{Co}_3\text{Mn}_{13}\text{Sn}_3$	1,25	5,937	0,53	7,21	2,55
$\text{Ni}_{13}\text{Co}_3\text{Mn}_{13}\text{Sn}_2\text{Al}_1$	1,30	5,898	0,62	7,17	12,86

Далее обсудим параметры магнитного обменного взаимодействия для ФМ аустенита и ФиМ мартенсита рассматриваемых сплавов в зависимости от расстояния между взаимодействующими магнитными моментами (см. рисунок 5.15).

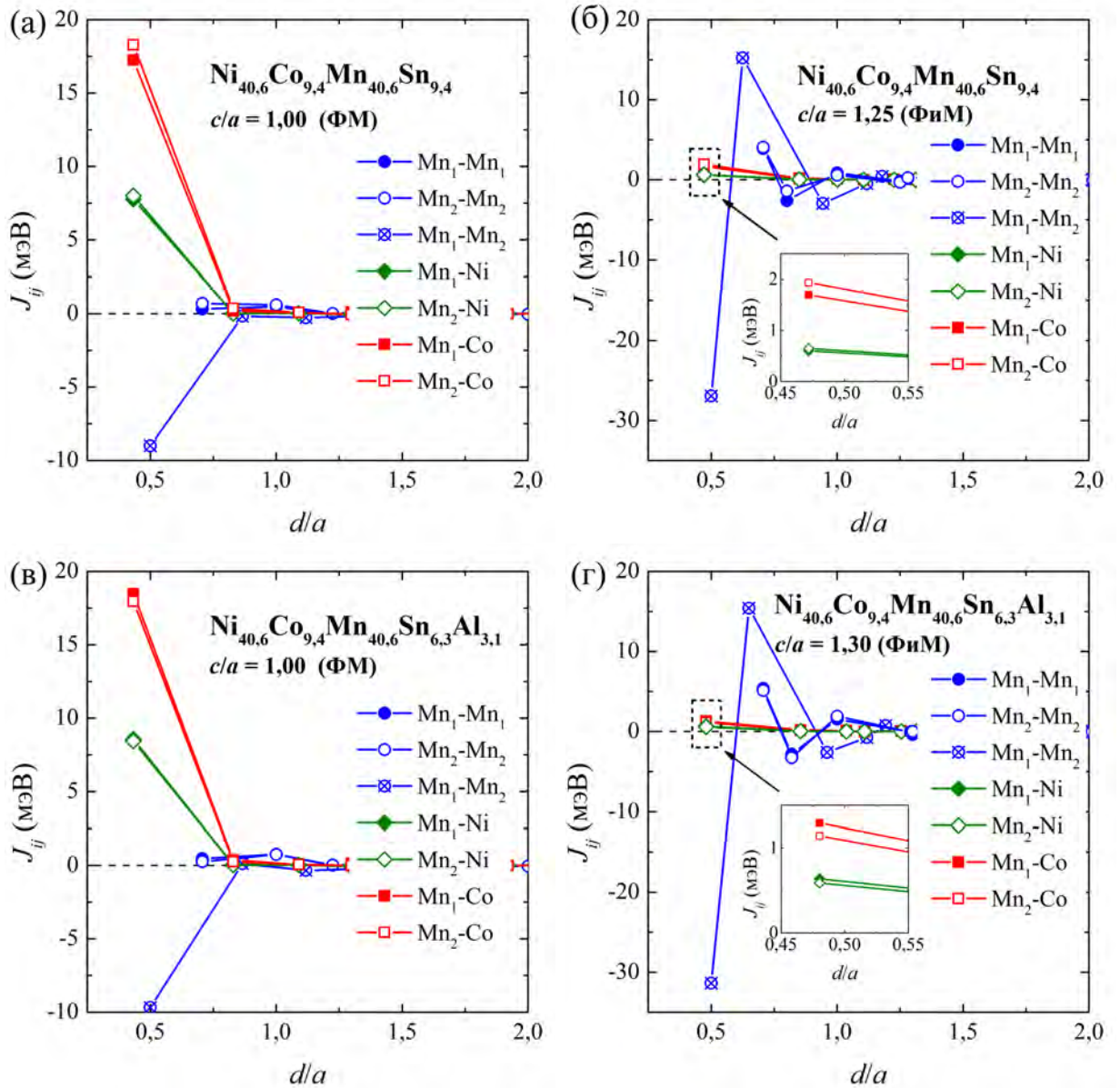


Рисунок 5.15 — Параметры магнитного обменного взаимодействия в зависимости от расстояния (d/a) между атомами i и j для (а, б) $Ni_{40,6}Co_{9,4}Mn_{40,6}Sn$, (в, г) $Ni_{40,6}Co_{9,4}Mn_{40,6}Sn_{6,3}Al_{3,1}$

Обменное взаимодействие демонстрирует дальнедействующее затухающее осциллирующее поведение. Для аустенита наблюдается сильное ФМ обменное взаимодействие между ближайшими соседями $Mn_{1(2)}-Co$ и $Mn_{1(2)}-Ni$, расположенными в разных подрешетках, что приводит к ФМ упорядочению и высокой температуре Кюри аустенита T_C^A . Для мартенсита ближайшие взаимодействия $Mn_{1(2)}-Co$ и $Mn_{1(2)}-Ni$ в несколько раз меньше, чем для аустенита. Что касается взаимодействий Mn_1-Mn_2 , то в мартенсите наблюдается сильное АФМ взаимодействие. Величина взаимодействия в мартенсите примерно в 3 раза больше, чем в аустените. В результате слабого ФМ взаимодействия ($Mn_{1(2)}-Co(Ni)$) и

сильного АФМ ($\text{Mn}_1\text{-Mn}_2$) в мартенсите ожидается слабое магнитное упорядочение. Обратите внимание, что вычисления J_{ij} были выполнены с помощью приближения КП.

Дальнейшее исследование связано с определением температуры мартенситного перехода. В принципе, для определения температуры мартенситного перехода можно применять вычисления *ab initio* вычисления полной энергии в зависимости от искажения кубического кристалла c/a через соотношение $\Delta E \approx k_B T_m$, где ΔE – разность энергий между стабильным аустенитом ($c/a = 1$) и мартенситом ($c/a \neq 1$). Следует отметить, что в некоторых случаях (например, стехиометрия) этот подход дает хорошее согласие с экспериментальными результатами. Но для нестехиометрии для более точного получения значения T_m необходимо учитывать магнитные возбуждения, что делает расчеты *ab initio* более трудоемкими.

Для определения температуры превращения необходимо вычислить температурные зависимости свободных энергий аустенита (F^A) и мартенсита (F^M). Температура, при которой пересекаются данные зависимости, будет определять температуру мартенситного перехода. Отметим, что аналогичная идея описания магнитоструктурного перехода в NiMnSn в рамках феноменологического подхода была предложена В.А. Львовым (*V.A. L'vov*) и соавторами в работе [269], а также в работе [270]. Свободная энергия каждой фазы при конечной температуре может быть выражена как сумма полной энергии, магнитной части свободной энергии и свободной энергии колебаний:

$$\mathcal{F} = E_{\text{мин.}}^{A(M)} + E_{\text{магн.}}^{A(M)} + E_0^{A(M)} - T \left(S_{\text{магн.}}^{A(M)} + S_{\text{реш.}}^{A(M)} \right), \quad (5.5)$$

где $E_{\text{мин.}}$ – полная энергия при $T = 0$ К; $E_{\text{магн.}}$ – это магнитная часть энергии, взятая из $H_{\text{магн.}}$ (выражение (5.2)) в предположении, что $H_{\text{внеш.}} = 0$ и $K_{\text{аниз.}} = 0$; $E_0 = 9/8 k_B \Theta_D^{A(M)}$ – энергия нулевой точки в приближении Дебая; $S_{\text{магн.}}$ и $S_{\text{реш.}}$ – магнитный и решеточный вклады в полную энтропию. Заметим, что здесь пренебрегается электронным вкладом свободной энергии.

Выражения для $S_{\text{магн.}}$ и $S_{\text{реш.}}$ имеют следующий вид:

$$S_{\text{магн. (реш.)}}^{A(M)} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{\text{магн. (реш.)}}^{A(T)}(T)}{T} dT, \quad (5.6)$$

где магнитная часть удельной теплоемкости ($C_{\text{магн.}}$) рассчитывается на основе МК-моделирования гамильтониана $\mathcal{H}_{\text{магн.}}$, а также для удельной решеточной теплоемкости ($C_{\text{реш.}}$), было использовано стандартное приближение Дебая. Θ_D – температура Дебая, которая рассчитывается согласно выражению

$$\Theta_D = \frac{h}{2\pi k_B} \left[6\pi^2 V_0^{1/2} n \right]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B^{A(M)} N_A}{\mathcal{M}}}, \quad (5.7)$$

где h – постоянная Планка, \mathcal{M} – молярная масса, B – объемный модуль, n – число атомов в элементарной ячейке, V – объем ячейки, N_A – постоянная Авогадро, $f(\sigma)$ – функция коэффициента Пуассона σ . Для простоты σ было принято в качестве константы (0,34) для Ni_2MnSn [183].

Объемный модуль может быть выражен как

$$B^{A(M)} = V^{A(M)} \frac{d^2 E^{A(M)}(V)}{dV^2}, \quad (5.8)$$

где V – равновесный объем каждой фазы. В таблице 28 приведены значения, для объемных модулей и температуры Дебая для обеих фаз, которые были использованы для вычислений свободной энергии.

Таблица 28 — Объемные модули B (в ГПа) и температуры Дебая Θ_D (в К) аустенита и мартенсита для сплавов Ni-Co-Mn-(Sn, Al)

Сплав	B^A	B^M	Θ_D^A	Θ_D^M
$\text{Ni}_{13}\text{Co}_3\text{Mn}_{13}\text{Sn}_3$	144,0	142,5	363,56	360,16
$\text{Ni}_{13}\text{Co}_3\text{Mn}_{13}\text{Sn}_2\text{Al}_1$	148,9	145,8	373,35	371,44

На рисунке 5.16 приведены кривые свободной энергии обеих фаз, а также их разности ($\Delta F = F^M - F^A$) в зависимости от температуры. Расчеты свободной энергии были проведены с использованием выражения (5.5), которое включает результаты расчетов *ab initio* в сочетании с квазигармонической моделью Дебая и моделированием МК гамильтониана Поттса.

Видно, что для обеих композиций наклоны кривых свободной энергии одинаковы. Тем не менее, для $\text{Ni}_{40,6}\text{Co}_{9,4}\text{Mn}_{40,6}\text{Sn}_{9,4}$ показано, что аустенитная фаза выгодна во всем исследованном интервале температур. Несмотря на то, что мартенситное состояние выглядит устойчивым при $T = 0$ К (см. рису-

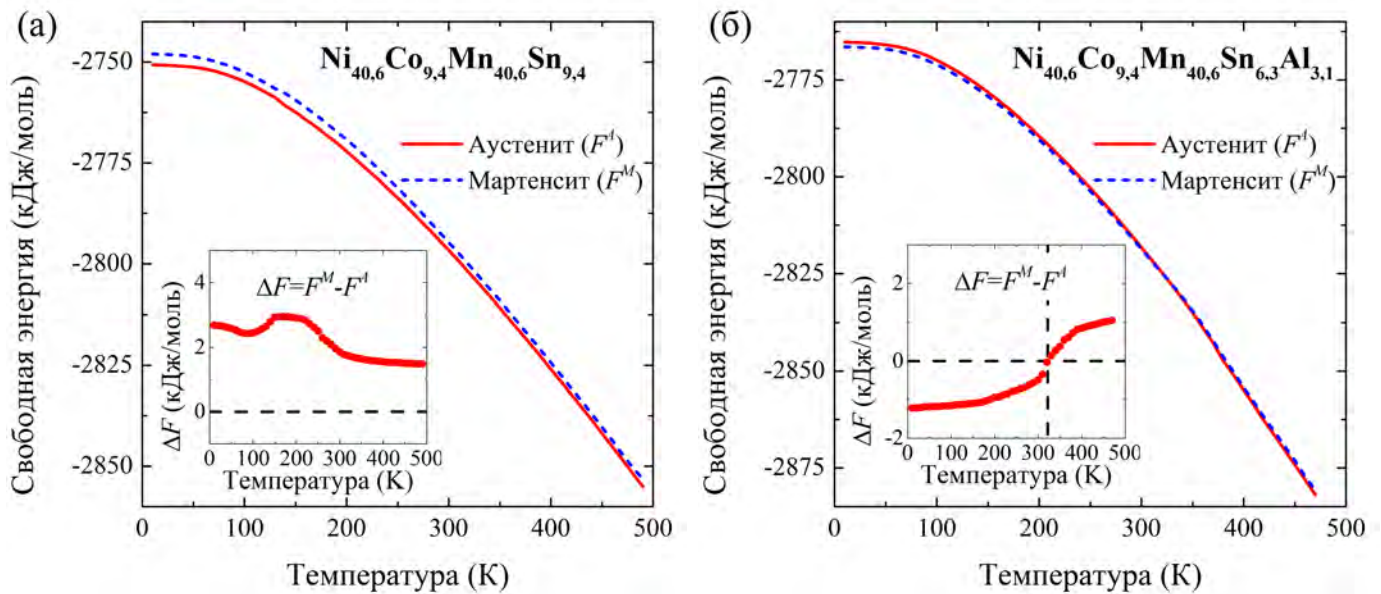


Рисунок 5.16 — Свободные энергии аустенита и мартенсита, а также разность энергий между обеими фазами для (а) $\text{Ni}_{40,6}\text{Co}_{9,4}\text{Mn}_{40,6}\text{Sn}_{9,4}$ и (б) $\text{Ni}_{40,6}\text{Co}_{9,4}\text{Mn}_{40,6}\text{Sn}_{6,3}\text{Al}_{3,1}$ в зависимости от температуры

нок 5.14(б)), разность энергий между обеими фазами мала, вклад магнитообменных взаимодействий (второй член в выражении 5.5) в моделировании полной свободной энергии обеспечивает устойчивость аустенитного состояния в $\text{Ni}_{40,6}\text{Co}_{9,4}\text{Mn}_{40,6}\text{Sn}_{9,4}$. Наоборот, для $\text{Ni}_{40,6}\text{Co}_{9,4}\text{Mn}_{40,6}\text{Sn}_{6,3}\text{Al}_{3,1}$ температуру мартенситного превращения легко оценить как точку пересечения кривых свободной энергии для обоих состояний. Обращаясь к ΔF , можно наблюдать, что для $\Delta F < 0$ ($\Delta F > 0$) мартенсит (аустенит) является более устойчивой фазой, соответственно. Температуру T_m можно оценить из кривой $\Delta F(T)$ при $\Delta F = 0$. В результате для $\text{Ni}_{40,6}\text{Co}_{9,4}\text{Mn}_{40,6}\text{Sn}_{6,3}\text{Al}_{3,1}$ температура мартенситного перехода $T_m \approx 320$ К.

Очевидно, что соединения, проявляющие магнитоструктурный фазовый переход и гигантский МКЭ, представляют особый интерес для практического применения. Поскольку мартенситное превращение происходит только в составе $\text{Ni}_{40,6}\text{Co}_{9,4}\text{Mn}_{40,6}\text{Sn}_{6,3}\text{Al}_{3,1}$, дополнительно обсудим моделирование МК магнитных и магнитокалорических свойств для данного сплава с учетом полученного значения T_m . На рисунке 5.17 представлены изменения намагниченности в области магнитоструктурного ФП для $\text{Ni}_{40,6}\text{Co}_{9,4}\text{Mn}_{40,6}\text{Sn}_{6,3}\text{Al}_{3,1}$ в зависимости от температуры при нагреве и внешних магнитных полях 0,5, 2 и 5 Тл.

Видно, что соединение сначала переходит из ПМ или АФМ мартенсита в ФМ аустенит при $T_m = 320$ К, а затем в ПМ аустенит при $T_C^A = 400$ К. Кроме то-

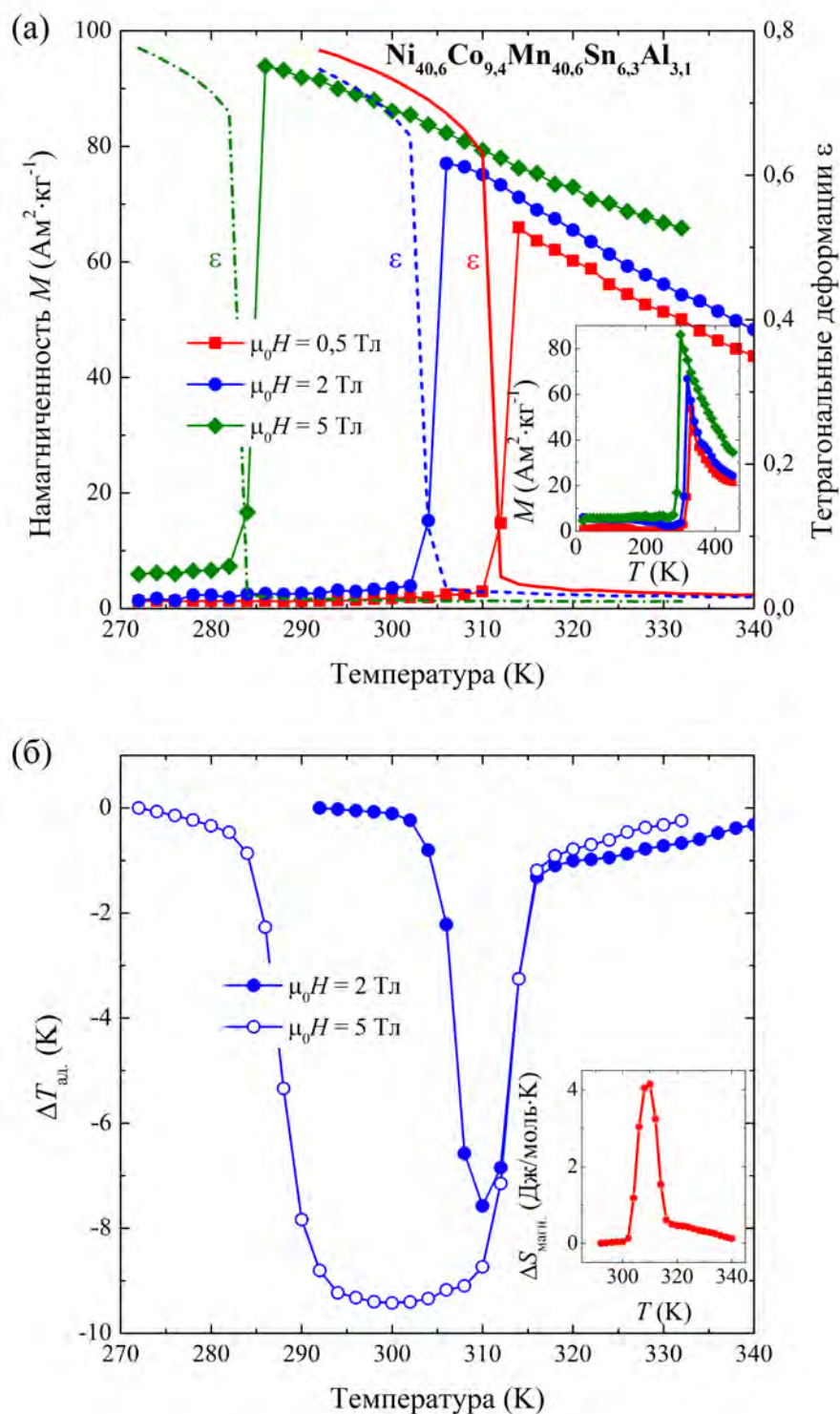


Рисунок 5.17 — (а) Температурные зависимости намагниченности и структурного параметра порядка (ε) для $\text{Ni}_{40.6}\text{Co}_{9.4}\text{Mn}_{40.6}\text{Sn}_{6.3}\text{Al}_{3.1}$, полученные при постоянном внешнем магнитном поле 0,5, 2 и 5 Тл. На вставке показан набор кривых $M(T)$ в более широком диапазоне температур. (б) Адиабатическое изменение температуры ($\Delta T_{\text{ад}}$) как функция температуры при изменениях магнитного поля 2 и 5 Тл. На вставке показана кривая

$$\Delta S_{\text{магн.}} \text{ при } \Delta \mu_0 H_{\text{внешн.}} = 2 \text{ Тл}$$

го, можно наблюдать большое изменение намагниченности (ΔM) в области температуры T_m , а также сдвиг мартенситного превращения в сторону более низких температур под действием магнитного поля. Теоретические магнитокалорические характеристики ($\Delta T_{\text{ад.}}$ и $\Delta S_{\text{магн.}}$) для $\text{Ni}_{40,6}\text{Co}_{9,4}\text{Mn}_{40,6}\text{Sn}_{6,3}\text{Al}_{3,1}$ представлены на рисунке 5.17. Обнаружено, что МКЭ составляет $\Delta T_{\text{ад.}} \approx -7,5$ К при изменении внешнего магнитного поля $\Delta\mu_0 H_{\text{внешн.}} = 2$ Тл при переходе из ФМ аустенита в ФМ мартенсит.

Можно отметить, что аналогичный результат был получен экспериментально в работе [258]. Авторы работы показали, что небольшая добавка Al в сплав $\text{Ni}_{40}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ (конечный сплав $\text{Ni}_{40}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_9\text{Al}_1$) приводит к значительному уменьшению температурного гистерезиса и температуры превращения, при сохранении большой разницы намагниченностей двух фаз. В результате этого, в сплаве наблюдается гигантский магнитокалорический эффект, с изменением изотермической энтропии $\Delta S_{\text{магн.}} = 23$ Дж·кг⁻¹·К⁻¹ для изменения поля от 0 до 2 Тл. Кроме того, авторы сообщают что полученный сплав проявляет превосходные механические свойства в широком диапазоне температур, что весьма полезно для практического применения [258].

5.7 Влияние конфигурационного беспорядка на магнитные свойства сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}(\text{Ga}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Sn})$

В данном параграфе представлены результаты исследования влияния конфигурационного беспорядка на кристаллическую структуру и магнитные свойства сплавов Ni-Mn-Cr-(Ga, Ge, In, Sn). Для этого были рассмотрены суперячейки $L2_1$, состоящие из 16 атомов: $\text{Ni}_8\text{Mn}_2\text{Cr}_2(\text{Ga}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Sn})_4$. Далее в процессе рассмотрения будем использовать следующее обозначение для данных композиций: $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}(\text{Ga}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Sn})$. Для проведения геометрической оптимизации кристаллической структуры были рассмотрены два типа суперячеек. В случае суперячейки первого типа (далее – суперячейка № 1) два атома Mn заменяются атомами Cr в плоскости (x, y) . В то время как для суперячейки второго типа (далее – суперячейка № 2) атомы Cr расположены в разных плоскостях

(x , y). Схематическое изображение рассматриваемых суперячеек представлено на рисунке 5.18.

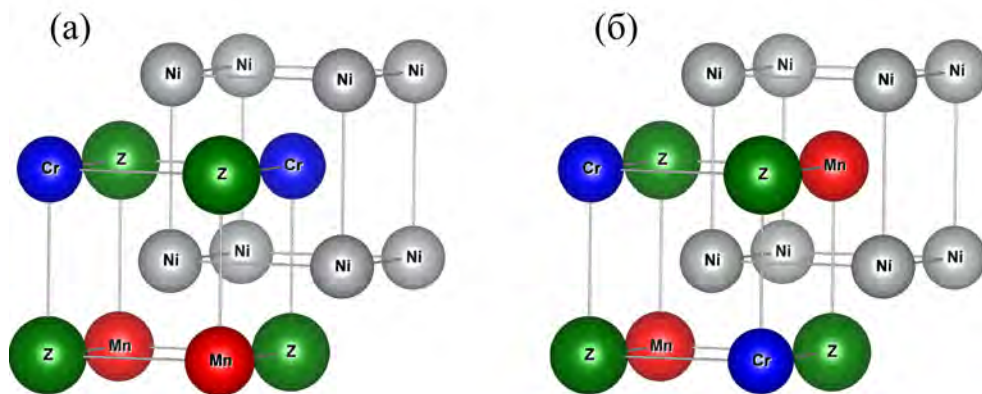


Рисунок 5.18 — Суперячейки, состоящие из 16 атомов для сплавов $\text{Ni}_8\text{Mn}_2\text{Cr}_2(\text{Ga}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Sn})_4$ с различным распределением атомов Cr: (а) № 1; (б) № 2

Были рассмотрены три различных магнитных состояния. При рассмотрении предполагается, что магнитные моменты атомов Z пренебрежимо малы, а магнитные моменты атомов Ni и Mn имеют параллельную ориентацию. В первом состоянии (обозначим, как «ФМ») магнитные моменты всех атомов имеют параллельную ориентацию. Во втором состоянии (обозначим, как «ФиМ») магнитные моменты атомов Cr имеют попарно-антипараллельную ориентацию. В третьем состоянии (обозначим, как «АФМ») магнитные моменты атомов Cr имеют антипараллельную (по отношению к магнитным моментам атомов Mn и Ni) ориентацию

Рассмотрим оптимизированные параметры кристаллической решетки и возможные основные магнитные состояния сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}(\text{Ga}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Sn})$. Для этого были проведены расчеты по геометрической оптимизации кристаллической структуры в зависимости от изменения объема ячейки. Расчеты показали, что для сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}(\text{Ga}, \text{In})$ состояние ФиМ является энергетически выгодным. Напротив, для сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}(\text{Ge}, \text{Sn})$ ФМ упорядочение в аустените более устойчиво. Для $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}(\text{Ga}, \text{Ge})$ равновесные параметры решетки близки к $5,82 \text{ \AA}$, а для $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}(\text{In}, \text{Sn})$ равны $6,07 \text{ \AA}$. Оптимизация кристаллической решетки также показывает, что основные состояния не зависят от распределения атомов в суперячейке (Таблица 29).

Далее была вычислена полная энергия сплавов зависимости от тетрагональных искажений c/a для различных магнитных состояний и рас-

Таблица 29 — Равновесные параметры кристаллической решетки a_0 (в Å), полные магнитные моменты $\mu_{\text{полн.}}$ (в $\mu_B/\text{ф.е.}$), основное магнитное состояние и энергии E_0 (в эВ/ф.е.) сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}(\text{Ga}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Sn})$

Сплав	a_0	$\mu_{\text{полн.}}$	Основное состояние	E_0
$\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{Ga}$	5,817	2,094	Фим	−24,719
$\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{Ge}$	5,816	3,544	ФМ	−26,104
$\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{In}$	6,076	2,174	Фим	−23,607
$\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{Sn}$	6,070	3,727	ФМ	−25,232

пределения атомов Cr в суперячейке. Полные энергии для сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}(\text{Ga}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Sn})$ в зависимости от степени тетрагональных искажений c/a для различных магнитных конфигураций и распределения атомов Cr в суперячейке представлены на рисунке 5.19.

Из этого рисунка видно, что поведение зависимостей $E(c/a)$ для различных магнитных конфигураций и распределения атомов Cr в суперячейке можно разделить на две группы. В первой группе, которая включает сплавы $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}(\text{Ga}, \text{Ge})$, устойчивое мартенситное состояние с $c/a > 0$ наблюдается в явном виде, тогда как для $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}(\text{In}, \text{Sn})$ мартенситная фаза является неустойчивой.

Заметим, что для сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}(\text{Ga}, \text{Ge})$ устойчивое магнитное состояние в мартенситной фазе, а также величина тетрагональных искажений c/a зависят от распределения атомов Cr в суперячейке. Для $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{Ga}$ мартенситное состояние ($c/a = 1,20$) АФМ магнитной конфигурацией устойчиво для суперячейки № 1, в то время как мартенситное состояние ($c/a = 1,25$) с ФМ спиновой конфигурацией устойчиво для суперячейки № 2.

Для сплава $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{Ge}$ мартенситная фаза устойчива только для суперячейки № 2. В этом случае магнитная конфигурация – ФМ, а тетрагональные искажения имеют величину $c/a = 1,25$. В то время как для суперячейки № 1 наблюдается тенденция псевдомартенситного превращения, которая связана с появлением явных минимумов функции $E(c/a)$ при отношении $c/a > 1$. Тем не менее, энергия псевдотетрагональной искаженной фазы ($c/a > 1$) приблизительно равна энергии кубической фазы.

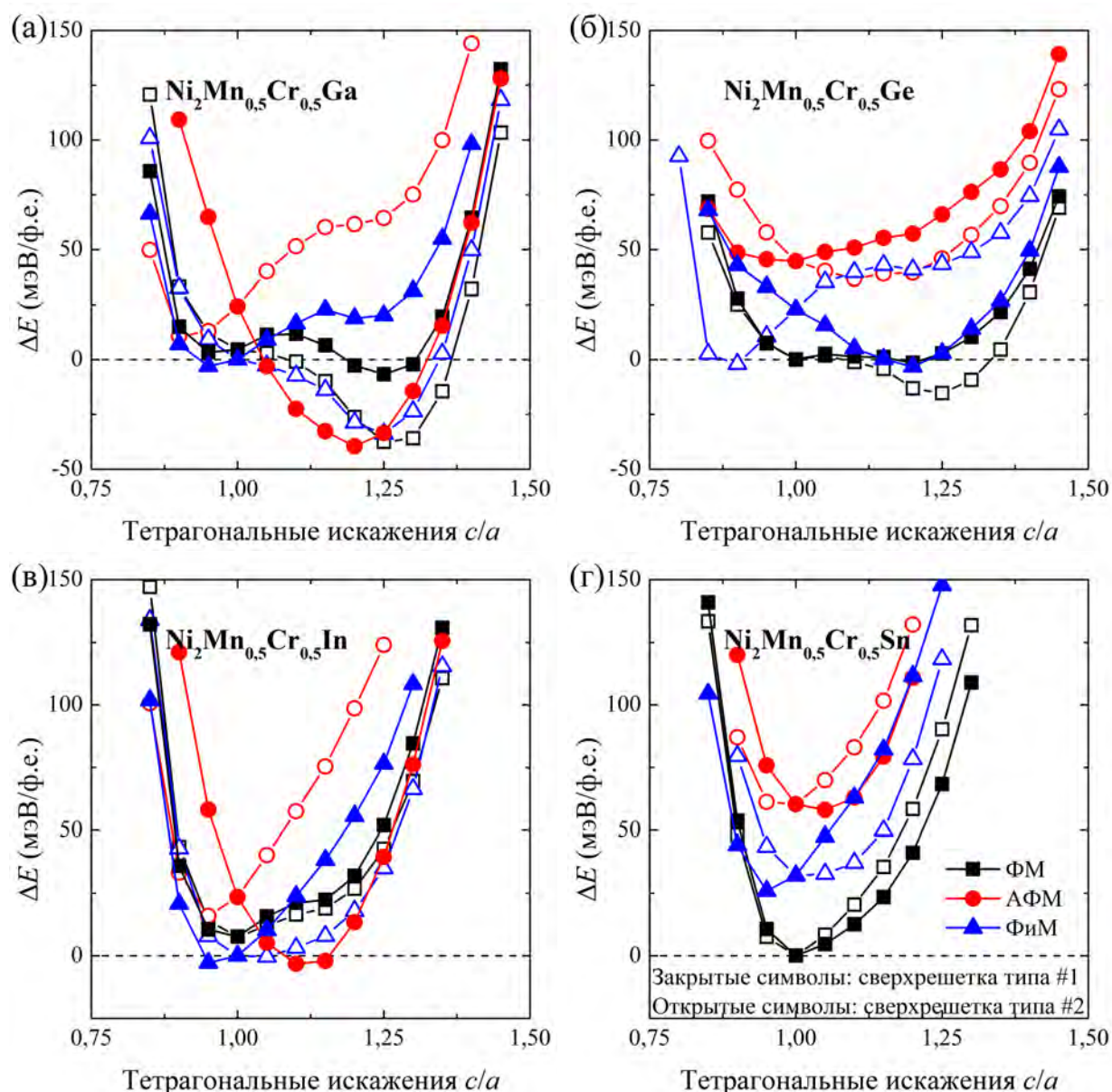


Рисунок 5.19 — Полные энергии, вычисленные относительно равновесной энергии в зависимости от тетрагональных искажений c/a для различных магнитных конфигураций суперячеек № 1 (закрытые символы) и № 2 (открытые символы). (а) $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Ga}$, (б) $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Ge}$, (в) $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{In}$, (г) $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Sn}$

После усреднения кривых полных энергий (см. рисунок 5.20) $E(c/a)$ соединений $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}(\text{Ga}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Sn})$ при различных распределениях и искажениях атомов обнаружено, что мартенситная фаза с магнитной конфигурацией ФМ устойчива для сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}(\text{Ga}, \text{Ge})$. Величина тетрагональных искажений в мартенситной фазе составляет 1,25 и 1,20 для $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Ga}$ и $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Ge}$, соответственно. Таким образом, в случае сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Ga}$ наблюдается магнитоструктурный переход из кубической фазы с ФМ магнитной конфигурацией в тетрагональную фазу с ФИМ

магнитной конфигурацией, а для соединения $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{Ge}$ мартенситные переходы не сопровождаются изменением магнитного состояния.

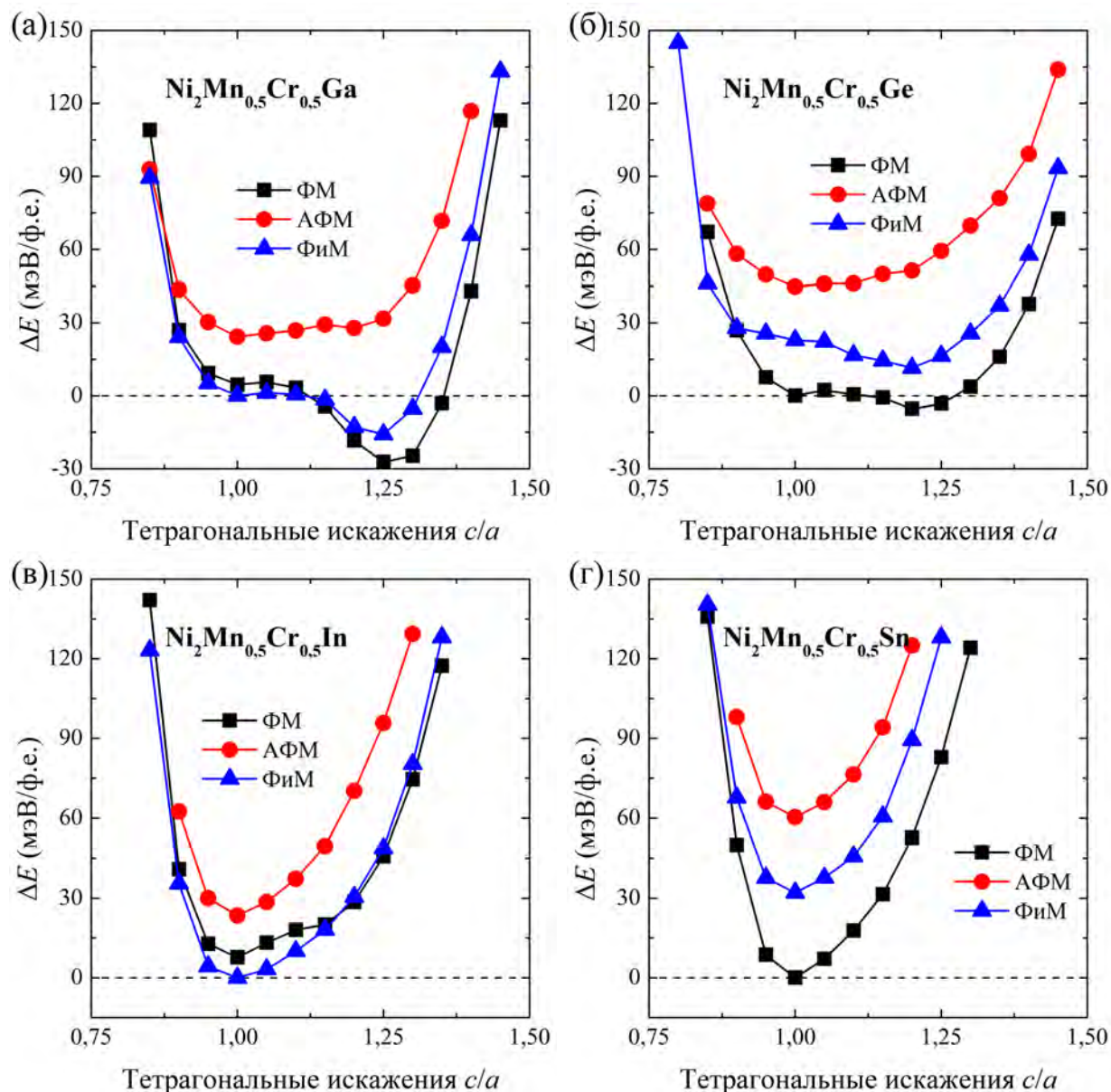


Рисунок 5.20 — Полные энергии, вычисленные относительно равновесной энергии в зависимости от тетрагональных искажений c/a для различных магнитных конфигураций, после усреднения по всем распределениям атомов Cr. (а) $\text{Ni}_8\text{Mn}_2\text{Cr}_2\text{Ga}_4$, (б) $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{Ge}$, (в) $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{In}$, (г) $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{Sn}$

Следующий шаг представленного исследования связан с расчетами *ab initio* параметров магнитного обменного взаимодействия Гейзенберга для аустенита и мартенсита. Эти расчеты были выполнены на ячейке из 4 атомов. Химический беспорядок моделировался с помощью приближения КП.

На рисунке 5.21 показаны параметры магнитного обменного взаимодействия как функция расстояния между парами атомов, рассчитанные для спла-

вов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}(\text{Ga}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Sn})$. Чтобы выделить два типа атомов Cr в аустенитном состоянии сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}Z$ ($Z = \text{Ga}, \text{In}$) (для магнитной конфигурации ФМ), были использованы следующие обозначения: Cr_1 и Cr_2 . Здесь Cr_1 (Cr_2) обозначает атомы Cr с положительными (отрицательными) магнитными моментами. Cr_1 в $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}(\text{Ga}, \text{In})$ соответствует атому Cr в $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}(\text{Ge}, \text{Sn})$.

Из рисунка 5.21 видно, что обменное взаимодействие Ni-Mn в первой координационной сфере является ФМ и имеет значение 3 мэВ. Взаимодействие между атомами Ni-Cr также является ФМ в первой координационной сфере. Следует отметить, что для $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}(\text{Ga}, \text{In})$ сплавов взаимодействия Ni- $\text{Cr}_1(\text{Cr}_2)$ демонстрируют аналогичное поведение. Это также относится к взаимодействиям Mn- $\text{Cr}_1(\text{Cr}_2)$ и $\text{Cr}_1(\text{Cr}_2)$ - $\text{Cr}_1(\text{Cr}_2)$. Эти взаимодействия в первой координационной сфере являются АФМ.

В мартенситной фазе взаимодействие Cr-Cr становится сильно ФМ – ≈ 16 (≈ 11) мэВ для сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{Ga}$ ($\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{Ge}$). Поведение магнитных обменных взаимодействий аналогично результатам, показанным в работах [268; 271].

Параметры магнитного обменного взаимодействия необходимы для расчета температуры Кюри с помощью модели Гейзенберга в рамках приближения МП.

Таблица 30 — Температуры Кюри аустенита T_C^A и мартенсита T_C^M (в К) сплавов Гейслера $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}Z$ ($Z = \text{Ga}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Sn}$)

Сплав	$\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{Ga}$	$\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{Ge}$	$\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{In}$	$\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{Sn}$
T_C^A	151	183	173	213
T_C^M	268	268	–	–

Как видно из таблицы, температура Кюри возрастает с увеличением числа валентных электронов элементов Z в сплавах. Полученная температура Кюри для $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{Ga}$ находится в качественном согласии с экспериментальными результатами Монте-Карло [72; 271]. Экспериментальное значение T_C^A для $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{Ga}$ составляет ≈ 250 К. Температура Кюри, полученная с использованием Монте-Карло для одного и того же состава, составляет ≈ 184 К. Полученные значения T_C для $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}(\text{Ge}, \text{In}, \text{Sn})$ меньше температур Кюри

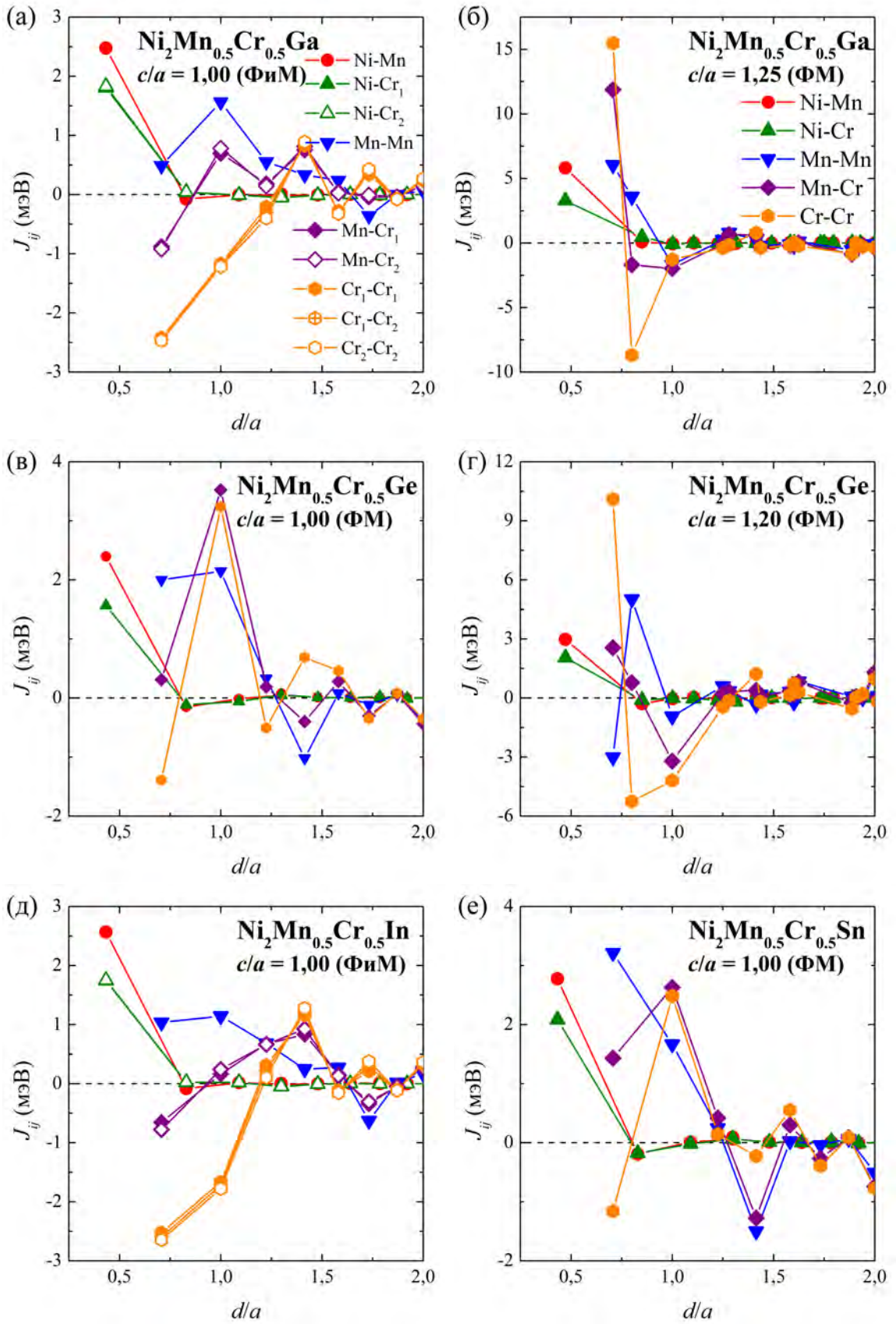


Рисунок 5.21 — Параметры магнитного обменного взаимодействия в зависимости от расстояния (d/a) между атомами i и j для (а) аустенита $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Ga}$, (б) мартенсита $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Ga}$, (в) аустенита $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Ge}$, (г) мартенсита $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Ge}$, (д) аустенита $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{In}$, (е) аустенита $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Sn}$

стехиометрических сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Ge}, \text{In}, \text{Sn})$. Это позволяет сделать вывод о том, что добавление атомов Cr снижает температуру Кюри. Согласно экспериментальным результатам, представленным в [272–274], небольшое добавление Cr в сплавах Ni-Mn-(In, Sn) уменьшает температуры Кюри.

5.8 Влияние беспорядка типа «анти-сайт» на структурные и магнитные свойства сплавов Ni-Co-Mn-In

Рассмотрим суперячейку, составленную из 32 атомов $\text{Ni}_{15}\text{Co}_1\text{Mn}_{11}\text{In}_5$, которая показана на рисунке 5.22. В данной суперячейке 8 атомов Mn, (обозначим Mn_1) располагаются в регулярной подрешетке Mn, тогда как остальные три атома Mn (обозначим Mn_2) располагаются на подрешетке In. Эта композиция соответствует композиции $\text{Ni}_{1,875}\text{Co}_{0,125}\text{Mn}_{1,375}\text{In}_{0,625}$ ($\text{Ni}_{46,875}\text{Co}_{3,125}\text{Mn}_{34,375}\text{In}_{15,625}$). Чтобы представить частичный структурный беспорядок типа B2, введем последовательно один, два и три дефекта типа «анти-сайт» между случайно выбранными атомами Mn_1 и In, в то время как три атома Mn_2 зафиксированы на позициях In. Отметим, что беспорядок типа B2 соответствует CsCl-подобной структуре, где позиции Уайкова $4a$ и $4b$ для атомов In и Mn эквивалентны. Каждая замена атома в $\text{Ni}_{1,875}\text{Co}_{0,125}\text{Mn}_{1,0-y}\text{In}_y\text{Mn}_{0,375+y}\text{In}_{0,625-y}$ соответствует следующим составам:

1. № 1: $\text{Ni}_{1,875}\text{Co}_{0,125}\text{Mn}_{0,875}\text{In}_{0,125}\text{Mn}_{0,5}\text{In}_{0,5}$ ($y = 0,125$);
2. № 2: $\text{Ni}_{1,875}\text{Co}_{0,125}\text{Mn}_{0,75}\text{In}_{0,25}\text{Mn}_{0,625}\text{In}_{0,375}$ ($y = 0,25$);
3. № 3: $\text{Ni}_{1,875}\text{Co}_{0,125}\text{Mn}_{0,625}\text{In}_{0,375}\text{Mn}_{0,75}\text{In}_{0,25}$ ($y = 0,375$).

Отметим, что вышеупомянутый структурный беспорядок создан по аналогии с работами [148; 260].

Расчеты основного состояния проводились для двух магнитных конфигураций. Первую конфигурацию обозначим как «ФМ» (все магнитные моменты атомов Ni, Co, Mn_1 и Mn_2 параллельны), вторую – «ФиМ» (магнитные моменты атомов Mn_2 антипараллельны по отношению к магнитным моментам атомов Ni, Co, Mn_1). Используя информацию о равновесных параметрах решетки и магнитных конфигурациях для аустенита и мартенсита исследуемых

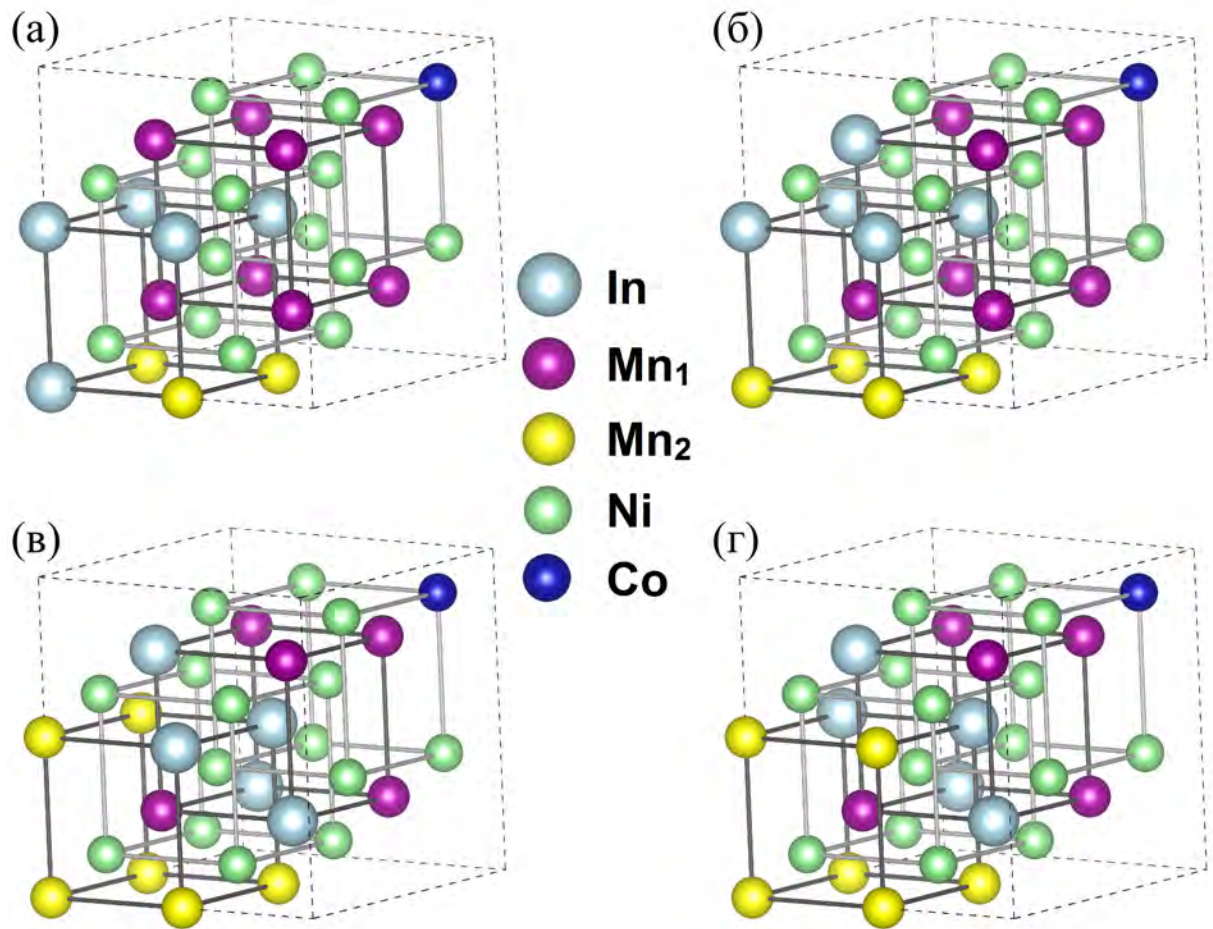


Рисунок 5.22 — Суперячейки, составленные из 32 атомов для $\text{Ni}_{15}\text{Co}_1\text{Mn}_{11}\text{In}_5$, использованные в вычислениях *ab initio* в зависимости от числа замен между атомами Mn_1 и In : (а) $L2_1$; (б) № 1; (в) № 2; (г) № 3

составов, были вычислены параметры магнитного обменного взаимодействия (J_{ij}) с помощью пакета SPRKKR [129]. В этом случае формирование нестехиометрического состава со структурным беспорядком типа В2 рассматривалось в приближении КП.

Для нахождения равновесных параметров кристаллической решетки и устойчивых магнитных конфигураций как для аустенита, так и для мартенсита Ni-Co-Mn-In в исследуемом сплаве были проведены расчеты по геометрической оптимизации параметров решетки и положения атомов с учетом тетрагонального искажения кубической решетки в зависимости от степени беспорядка типа В2. На рисунке 5.23(а) показаны изменения полной энергии как функции параметра решетки для состояний ФМ и ФиМ в $\text{Ni}_{15}\text{Co}_1\text{Mn}_{11}\text{In}_5$. Из рисунка видно, что конфигурация спина ФМ в аустените энергетически выгодна по сравнению с конфигурацией ФиМ. Более того, увеличение степени структурного беспорядка

приводит к увеличению энергии основного состояния. Эта тенденция указывает на тот факт, что решетка $L2_1$ с беспорядком типа B2 не устойчива при нулевой температуре, но она может быть устойчивой при конечных температурах из-за возрастающей конфигурационной энтропии системы. Видно, что оптимизированный параметр решетки несколько увеличивается с ростом структурного беспорядка.

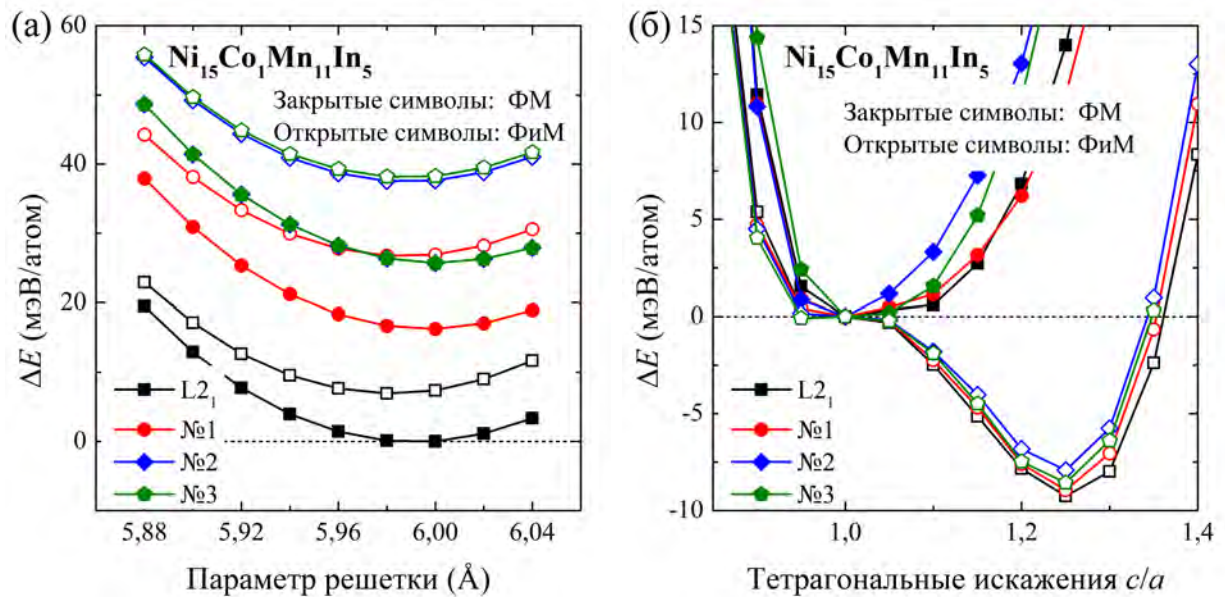


Рисунок 5.23 — Изменение полной энергии в зависимости от (а) параметра кристаллической решетки a и (б) величины тетрагональных искажений c/a для 32-атомных суперячеек $\text{Ni}_{15}\text{Co}_1\text{Mn}_{11}\text{In}_5$ с различными магнитными конфигурациями и степенью беспорядка типа B2, соответственно

Изменение полной энергии в зависимости от тетрагональных искажений c/a $\text{Ni}_{15}\text{Co}_1\text{Mn}_{11}\text{In}_5$ представлено на рисунке 5.23(б). Можно обнаружить, что искажение структуры, означающее уменьшение расстояния между ближайшими атомами Mn_1 и Mn_2 , приводит к стабилизации АФМ упорядочивания между ними. Поэтому для всех составов ФМ-упорядочивание в мартенситной фазе становится благоприятным по сравнению с ФМ. Как видно, увеличение структурного беспорядка приводит к незначительному уменьшению минимума энергии при $c/a \approx 1,25$, что соответствует небольшому снижению температуры мартенситного превращения (T_m) в соответствии с $\Delta E \approx k_B T_m$. Кроме того, тетрагональные искажения мартенситной фазы практически не зависят от структурного беспорядка типа B2.

Рассчитанные полные магнитные моменты как для аустенита, так и для мартенсита $\text{Ni}_{15}\text{Co}_1\text{Mn}_{11}\text{In}_5$ с различной степенью структурного беспорядка

приведены в таблице 31. Расчеты показали, что полный магнитный момент аустенита немного увеличивается, а полный магнитный момент мартенсита уменьшается с увеличением концентрация дефектов типа «анти-сайт». В результате происходит резкое увеличение разницы магнитных моментов между аустенитом и мартенситом.

Таблица 31 — Полные магнитные моменты (в $\mu_B/\text{ф.е.}$) сплавов $\text{Ni}_{15}\text{Co}_1\text{Mn}_{11}\text{In}_5$ с беспорядком типа «анти-сайт»

Структура	L2 ₁	№ 1	№ 2	№ 3
$c/a = 1,00$ (ФМ)	6,054	6,052	6,057	6,059
$c/a = 1,25$ (ФнМ)	2,648	1,607	0,546	0,432

Исследуем влияние дополнительного беспорядка типа «анти-сайт» между подрешеткой In и Mn на константы магнитного обменного взаимодействия (см. рисунок 5.24). Напомним, что расчеты J_{ij} проводились для исследуемых композиций с помощью приближения КП в пакете SPRKKR. В этом случае обсудим только поведение вычисленных ближайших констант обменного взаимодействия для аустенита $\text{Ni}_{1,875}\text{Co}_{0,125}\text{Mn}_{1,0-y}\text{In}_y\text{Mn}_{0,375+y}\text{In}_{0,625-y}$ в зависимости от концентрации дефектов типа «анти-сайт» (y). Как видно, все взаимодействия с атомами $\text{Mn}_1(\text{Mn}_2)$ уменьшаются (увеличиваются) с ростом y соответственно. Здесь атомы $\text{Mn}_{1(2)}$ обозначают атомы Mn, расположенные в подрешетке Mn(In) соответственно. Это связано с тем, что число атомов Mn_1 становится меньше с ростом беспорядка типа «анти-сайт». Аналогичная тенденция для констант J_{ij} была теоретически описана для сплавов Ni-Mn-(Sn, In) [148; 260].

5.9 Выводы к главе 5

В данной главе представлены результаты исследований фазовых превращений, а также магнитных свойств сплавов Ni-Pt-Mn-(Ga, Ge, In, Sn), Ni-Co-Mn-(In, Sn), Ni-Mn-Cr-(Ga, Ge, In, Sn) с помощью расчетов *ab initio* и МК-моделирования. Исследование влияния легированием Pt на фазовые превращения показало, что увеличение концентрации Pt уменьшает температу-

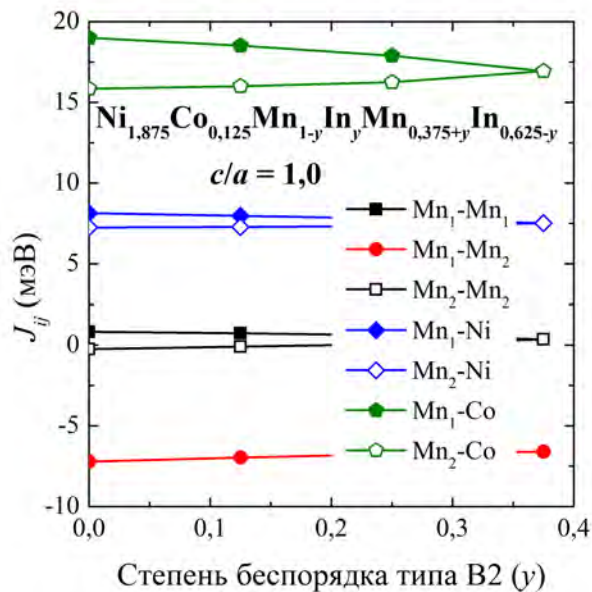


Рисунок 5.24 — Константы магнитного обменного взаимодействия между ближайшими соседями для аустенитной фазы сплавов $\text{Ni}_{1,875}\text{Co}_{0,125}\text{Mn}_{1,0-y}\text{In}_y\text{Mn}_{0,375+y}\text{In}_{0,625-y}$ ($y = 0, 0,125, 0,25$ и $0,375$) в зависимости от величины степени беспорядка типа B2

ру Кюри, а также увеличивает температуру мартенситного перехода. Добавление Pt приводит к стабилизации мартенситной фазы в сплавах Ni-Pt-Mn-(Ge, In, Sn). При больших концентрациях Pt в мартенсите может реализовываться случай тетрагональных искажений $c/a < 1$. При больших концентрациях Pt ($x \geq 1,0$) мартенситный переход происходит в ПМ состоянии. Полученная фазовая диаграмма для системы $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{MnGa}$ находится в хорошем согласии с фазовой диаграммой, полученной экспериментально.

Исследования структурных и магнитных свойств сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ga}$ ($0 \leq x \leq 1$) показывает, что равновесные параметры кристаллической решетки слабо зависят от концентрации Cr, что, в целом, согласуется с экспериментальными данными. Величина тетрагональных искажений слабо зависит от увеличения концентрации Cr. Расчеты параметров магнитного обменного взаимодействия показывают, что наибольший вклад в общую обменную энергию связан с межподрешеточным взаимодействием Ni-Mn, которые больше, чем внутриподрешеточные взаимодействия (Ni-Ni и Mn(Cr)-Mn(Cr)). МК-моделирование позволило вычислить температуры Кюри от концентрации Cr. Результаты показывают, что температура Кюри для $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ga}$ ($0 \leq x \leq 1$) уменьшается с увеличением концентрации Cr, что находится в хорошем согласии с экспериментальными данными.

Исследования структурных и магнитных свойств сплавов $\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$ показали, что для исходного соединения $\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{MnSn}$ существует только аустенитная фаза, упорядоченная ферромагнитно. Замена атомов Mn на Sn в $\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$ приводит к существованию как аустенитной, так и мартенситной фаз, упорядоченных ферримагнитно. Однако для соединения $\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{1,75}\text{Sn}_{0,25}$ упорядочения аустенитная фаза упорядочена ферромагнитно, в то время как мартенситная фаза – ферримагнитно. В результате прогнозируется большое изменение магнитного момента (около $6,6 \mu_B/\text{ф.е.}$) между ФМ аустенитом и ФМ мартенситом. Кроме того, оцененная температура мартенситного превращения ($T_m \approx 278 \text{ K}$) близка к комнатной температуре.

С использованием теории функционала плотности и МК-моделирования были исследованы структурные, магнитные и магнитокалорические свойства соединений Ni-Co-Mn-(Sn, Al). Расчеты свободной энергии показали, что исходное соединение $\text{Ni}_{13}\text{Co}_3\text{Mn}_{13}\text{Sn}_3$ обладает устойчивой аустенитной фазой во всем интервале температур, в то время как $\text{Ni}_{13}\text{Co}_3\text{Mn}_{13}\text{Sn}_2\text{Al}_1$ (что соответствует сплаву $\text{Ni}_{40,6}\text{Co}_{9,4}\text{Mn}_{40,6}\text{Sn}_{6,3}\text{Al}_{3,1}$) демонстрирует превращение ФМ-аустенит \leftrightarrow ФМ-мартенсит. Более того, для последнего предсказано большое изменение намагниченности и МКЭ ($\Delta T_{\text{ад.}} \approx -7,5 \text{ K}$ при изменении внешнего поля от 0 до 2 Тл), что находится в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными.

Исследование влияния конфигурационного беспорядка на структурные и магнитные свойства основного состояния в соединениях $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}(\text{Ga}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Sn})$ с использованием расчетов из первых принципов показало, что основное состояние сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}(\text{Ga}, \text{In})$ является ферримагнитным (с попарно антипараллельной ориентацией магнитных моментов атомов Cr), а для сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}(\text{Ge}, \text{Sn})$ ферромагнитным (с параллельной ориентацией магнитных моментов атомов Cr). Мартенситная фаза может быть реализована только в сплавах $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}(\text{Ga}, \text{Ge})$. Используя рассчитанные параметры магнитного обменного взаимодействия в гамильтониане Гейзенберга, были рассчитаны температуры Кюри для всех сплавов в рамках приближения молекулярного поля. Расчеты показывают, что добавление атомов Cr снижает температуру Кюри. Полученные результаты

качественно согласуются с теоретическими данными и экспериментальными результатами.

Исследование влияния структурного беспорядка типа В2 («анти-сайт») на основное состояние и кристаллическую структуру в сплаве Ni-Co-Mn-In показало, что увеличение числа дефектов типа «анти-сайт» приводит к уменьшению разности энергий между аустенитом и мартенситом, а также к снижению температуры мартенситного перехода. Кроме того, параметры магнитного обменного взаимодействия как для мартенсита, так и для аустенита уменьшаются под влиянием структурного беспорядка.

Основные результаты данной главы отражены в работах [A12; A17; A21–A23; A25; A27; A28].

Глава 6. Магнитные и электронные свойства пятикомпонентных сплавов Ni-Co-Mn-Cr-Sn

В последнее время экспериментаторы начали изучать легированные хромом сплавы Гейслера Ni-Co-Mn-Z ($Z = \text{In, Sn, Sb}$). Идея этих исследований заключается в том, что добавление Cr приводит к уменьшению магнитного момента в мартенситном состоянии. В этом случае наблюдается большое значение разности намагниченности в аустените и мартенсите, что приводит к большой величине МКЭ [253; 254]. Исследования структурных и магнитных свойств сплавов Ni-Co-Mn-Cr-In с помощью первопринципных вычислений и МК-моделирования показали, что замена 5% Ni атомами Co и 5% атомов Mn – Cr приводит к магнитоструктурному переходу первого рода из ФМ аустенита в АФМ мартенсит, который сопровождается спин-флип переходом при охлаждении. В результате можно достичь большого падения намагниченности и гигантского обратного МКЭ $\Delta T_{\text{ад.}} = 10 \text{ К}$ в поле 2 Тл в области магнитоструктурного ФП [275].

Объектами исследования данной главы являются пятикомпонентные магнитоупорядоченные сплавы, составленные на основе сплавов Гейслера Ni-Mn-Sn, путем легирования атомами Co и Cr – Ni-Co-Mn-Cr-Sn.

В данной главе представлены результаты исследований *ab initio* основного состояния, а также электронных и магнитных свойств сплавов Гейслера Ni-Co-Mn-Cr-Sn. Равновесные магнитные состояния, магнитные свойства (магнитные моменты, параметры магнитного обменного взаимодействия и температура Кюри), а также плотности электронных состояний в зависимости от концентрации Co и Cr исследуются с помощью первопринципных вычислений. Нестехиометрические композиции реализуются как с помощью подхода суперячеек, так и в рамках приближения когерентного потенциала. Проводится сравнение полученных результатов с имеющимися экспериментальными данными.

6.1 Сплавы Ni-Co-Mn-Cr-Sn. Постановка задачи

Как известно, сплавы Гейслера Ni-Mn- Z ($Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Sn}$), легированные кобальтом, обладают уникальными многофункциональными свойствами, такими как магнитный эффект памяти формы, магнитоиндуцированные деформации, эффект обменного смещения, гигантское магнитосопротивление и МКЭ, которые являются перспективными для технологических применений [80; 256; 276–278]. Большая часть этих эффектов связана со сложным магнитным упорядочением ниже температуры ФП аустенит-мартенсит [16; 279; 280]. В результате экспериментально и теоретически наблюдаются характерные изменения намагниченности в области мартенситного превращения из-за сильной конкуренции между ФМ и АФМ взаимодействиями [80; 278–280]. Основная причина больших АФМ корреляций связана с уменьшением расстояния между ближайшими атомами Mn_Y и Mn_Z , расположенными на подрешетках Mn и атомов Z . Недавние исследования показали экспериментально, что легирование Co образцов с избытком Mn может приводить к достаточно выраженным значениям адиабатического изменения температуры при мартенситном превращении $\Delta T_{\text{ад.}} \approx -6$ и -8 К для $\text{Ni}_{45,2}\text{Co}_{5,1}\text{Mn}_{36,7}\text{In}_{13}$ и $\text{Ni}_{45,7}\text{Co}_{4,2}\text{Mn}_{36,6}\text{In}_{13,5}$ при изменении магнитного поля от 0 до 1,95 Тл [80; 278], соответственно. Это значительно выше, чем сообщалось для других сплавов Гейслера, и связано с высокой доминирующей структурной составляющей в этих системах. Исследование влияния легирования хромом на свойства сплавов Гейслера показало, что замещение Mn атомами Cr в сплаве $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ снижает температуру мартенситного перехода (T_m) и намагниченность мартенсита в сравнении с намагниченностью исходного соединения [281–283]. Кроме того, с увеличением содержания Cr в мартенситной фазе сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37-x}\text{Cr}_x\text{Sb}_{13}$ ($0 \leq x \leq 5$) уменьшается АФМ взаимодействие и усиливается ферромагнетизм [253; 254].

С теоретической точки зрения исследование влияния добавки Cr на магнитные и магнитокалорические свойства сплава $\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{1,5}\text{In}_{0,5}$ было выполнено в работах [275; 284; 285] с использованием как первых принципов, так и расчетов Монте-Карло. В результате была получена большая величина обратного МКЭ в окрестности магнитоструктурного превращения из ФМ мартенсита в ФМ аустенит при нагревании, что свидетельствует о том, что магнитные мо-

менты Cr и избыточные атомы, расположенные на позициях In изменяют свою ориентацию во время превращения. Этот результат был получен при использовании одного набора распределения атомов в 16-атомной суперячейке. Несмотря на имеющиеся теоретические и экспериментальные работы, исследование влияния четвертого и пятого легирующих элементов на свойства сплавов Гейслера является актуальным.

Таким образом, в данной главе проводится систематическое исследование влияния добавки Co и Cr на основное магнитное состояние, магнитные, а также электронные свойства сплавов Ni-Mn-Sn. В первой части главы приводятся результаты исследования влияния распределения легирующих элементов на основное состояние сплавов с помощью суперячейки, составленной из 16 атомов. Во второй части рассматривается влияние величины легирующих добавок на основное состояние и магнитные свойства сплавов с использованием суперячейки, составленной из 32 атомов. В третьей части главы проводится исследование влияния концентрации легирующих элементов на магнитные и электронные свойства сплавов с использованием приближения когерентного потенциала.

6.2 Детали вычислений

В данном параграфе обсудим детали вычислений структурных, магнитных и электронных свойств сплавов Ni-Co-Mn-Cr-Sn.

Для проведения исследования магнитного и структурного основного состояния сплавов Гейслера Ni-Co-Mn-Cr-Sn, был использован метод проектора присоединенной волны, реализованный в пакете VASP [127; 128]. Для учета обменных корреляционных эффектов было использовано приближение GGA-PBE [185]. Для вычислений были использованы псевдопотенциалы со следующими электронными конфигурациями: Ni($3p^6 3d^8 4s^2$), Co($3d^8 4s^1$), Mn($3p^6 3d^5 4s^2$), Cr($3p^6 3d^5 4s^1$) и Sn($4d^{10} 5p^2 5s^2$). В вычислениях использовалась сетка, сгенерированная в зоне Бриллюэна по схеме Монхроста-Пака [186]. Вычисления были выполнены с помощью сетки k -точек $12 \times 12 \times 12$ и $8 \times 8 \times 8$ для 16- и 32-атомной суперячеек, соответственно. Расчет тетрагональных ис-

кажений кубической структуры выполнялся в предположении о неизменности объема суперячейки: $V_0 = a_0^3 \approx a_t^2 c_t$.

Геометрическая оптимизация кристаллической структуры аустенитной фазы сплава Ni-Co-Mn-Cr-Sn проводилась с использованием пакета VASP в сочетании с подходом суперячеек. Для этого использовались суперячейки структуры $L2_1$ (пространственная группа симметрии $Fm\bar{3}m$ № 225, прототип Cu_2MnAl), включающие 16 и 32 атома.

Геометрическая оптимизация кристаллической структуры аустенитной фазы была также выполнена с использованием метода функций Грина ККР, реализованного в пакете SPRKKR [129] и приближения когерентного потенциала и ячейки, состоящей из 4 атомов.

Вычисления самосогласованных функций в пакете SPRKKR были выполнены с помощью сетки k -точек $23 \times 23 \times 23$. Расширение углового момента (l_{\max}) было ограничено до трех. Критерий сходимости расчетов – 0,01 мРд. Для достижения лучшей сходимости, была использована схема BROYDEN2 [199]. Вычисления были выполнены в приближении GGA-PBE [185].

Полученные в результате структурной оптимизации параметры кристаллической решетки далее были использованы для расчета параметров магнитного обменного взаимодействия (J_{ij}), полных и парциальных ПЭС и магнитных моментов с помощью пакета SPRKKR.

Параметры магнитного обменного взаимодействия Гейзенберга, а также ПЭС были рассчитаны с использованием спин-поляризованного скалярно-релятивистского гамильтониана Дирака (SP-SREL) со значением $l_{\max} = 3$ и сетки k -точек $57 \times 57 \times 57$.

6.3 Основное состояние сплава Ni-Co-Mn-Cr-Sn: исследование на примере суперячейки, состоящей из 16 атомов

На первом этапе было проведено исследование влияния расположения атомов легирующих элементов на основное магнитное состояние в суперячейке $L2_1$, состоящей из 16 атомов для системы $Ni_7Co_1Mn_5Cr_1Sn_2$, которая соответствует композиции $Ni_{1,75}Co_{0,25}Mn_{1,25}Cr_{0,25}Sn_{0,5}$. Такая ячейка была выбрана из-за бли-

зости к составу $\text{Ni}_{1,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,48}\text{In}_{0,52}$ без Cr, в котором наблюдается большое адиабатическое изменение температуры $\Delta T_{\text{ад}}$. [80; 278]. Рассмотрены три типа суперячеек $\text{Ni}_7\text{Co}_1\text{Mn}_5\text{Cr}_1\text{Sn}_2$: с атомом Cr на позиции Mn, и атомом Cr на позиции Sn. Данные суперячейки изображены на рисунке 6.1.

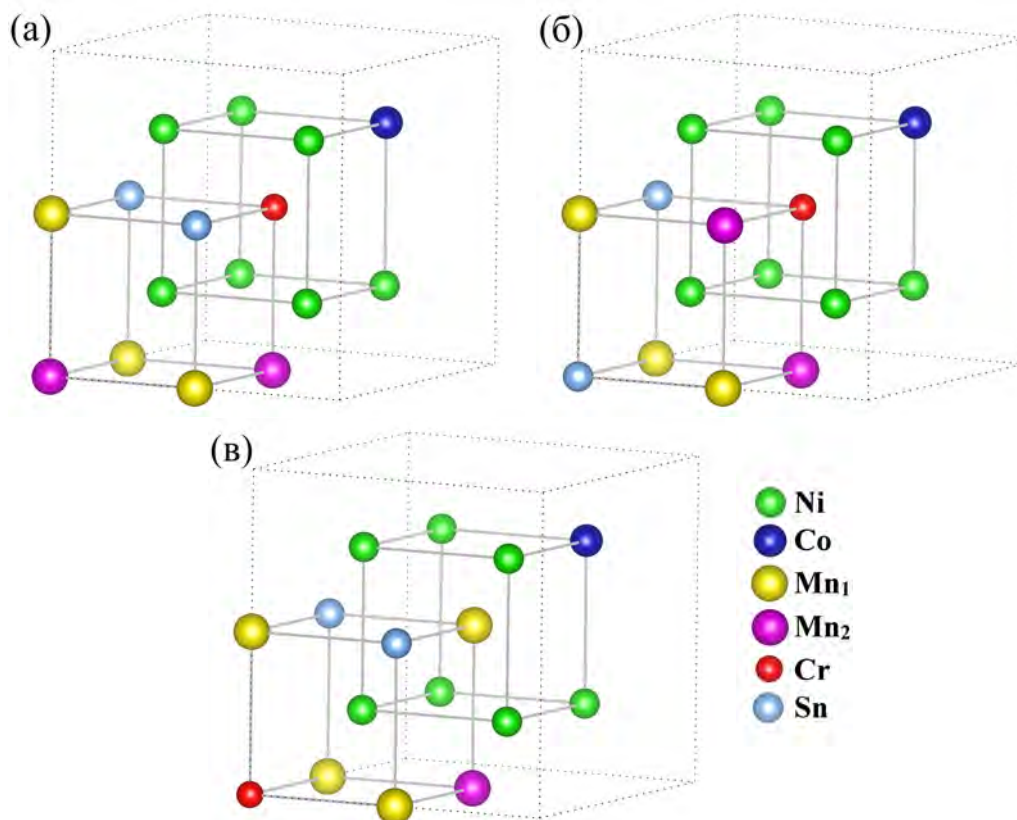


Рисунок 6.1 — Кристаллические структуры 16-атомной суперячейки $\text{Ni}_7\text{Co}_1\text{Mn}_5\text{Cr}_1\text{Sn}_2$, используемые в вычислениях. (а) Суперячейка 1 типа; (б) суперячейка 2 типа; (в) суперячейка 3 типа

В суперячейке 1 типа (рисунок 6.1(а)) атом Cr имеет в окружении 2 атома Sn и один атом Mn, в суперячейке 2 типа (рисунок 6.1(б)) атом Cr имеет в окружении 1 атом Sn и 2 атома Mn. И, наконец, в суперячейке 3 типа (рисунок 6.1(в)) атом Cr имеет в окружении только атомы Mn.

Для того, чтобы найти равновесные параметры кристаллической решетки сплава $\text{Ni}_7\text{Co}_1\text{Mn}_5\text{Cr}_1\text{Sn}_2$ в кубической $L2_1$ фазе, было проведено вычисление полной энергии в зависимости от параметра решетки. Вычисления были проведены для четырех магнитных конфигураций – одной ФМ и трех ФИМ (вычисления проводились в предположении, что магнитный момент Sn пренебрежимо мал):

1. ФМ – все магнитные моменты атомов Ni, Co, Cr, Mn₁ и Mn₂ параллельны;

2. ФиМ-1 – магнитные моменты атомов Ni, Co, Mn₁ и Mn₂ параллельны, магнитный момент атома Cr антипараллелен;
3. ФиМ-2 – магнитные моменты атомов Ni, Co, Cr и Mn₁ параллельны, магнитный момент атома Mn₂ антипараллелен;
4. ФиМ-3 – магнитные моменты атомов Ni, Co, и Mn₁ параллельны, магнитные моменты атомов Cr и Mn₂ антипараллельны.

Данные магнитные конфигурации схематически представлены на рисунке 6.2.

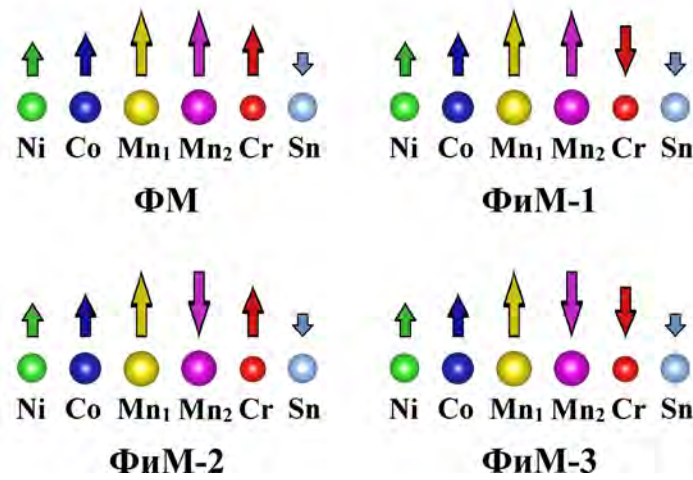


Рисунок 6.2 — Магнитные конфигурации, используемые в вычислениях. Стрелками показаны направления магнитных моментов атомов Ni, Co, Mn₁, Mn₂, Cr и Sn

Зависимость полной энергии от параметра кристаллической решетки для различных магнитных конфигураций 16-атомных суперячеек представлены на рисунке 6.3. На рисунке 6.3(г) показаны значения равновесных энергий для различных магнитных конфигураций суперячеек 1, 2 и 3 типов.

Как видно из рисунка 6.3(а), для суперячейки 1 типа в аустените ФМ конфигурация энергетически выгодна по сравнению с ФиМ конфигурациями, тогда как в случае суперячейки 2 типа в аустените энергетически выгодной является конфигурация ФиМ-2. Наконец, для суперячейки 3 типа в аустените энергетически выгодной является конфигурация ФиМ-3. Равновесные параметры кристаллической решетки для суперячеек 1, 2 и 3 типов равны 5,971 Å, 5,951 Å и 5,952 Å, соответственно.

Для исследования тенденции к мартенситному превращению, были рассчитаны зависимости полной энергии от степени тетрагональных искажений c/a вдоль оси z при неизменности объема ячейки для всех типов суперячеек.

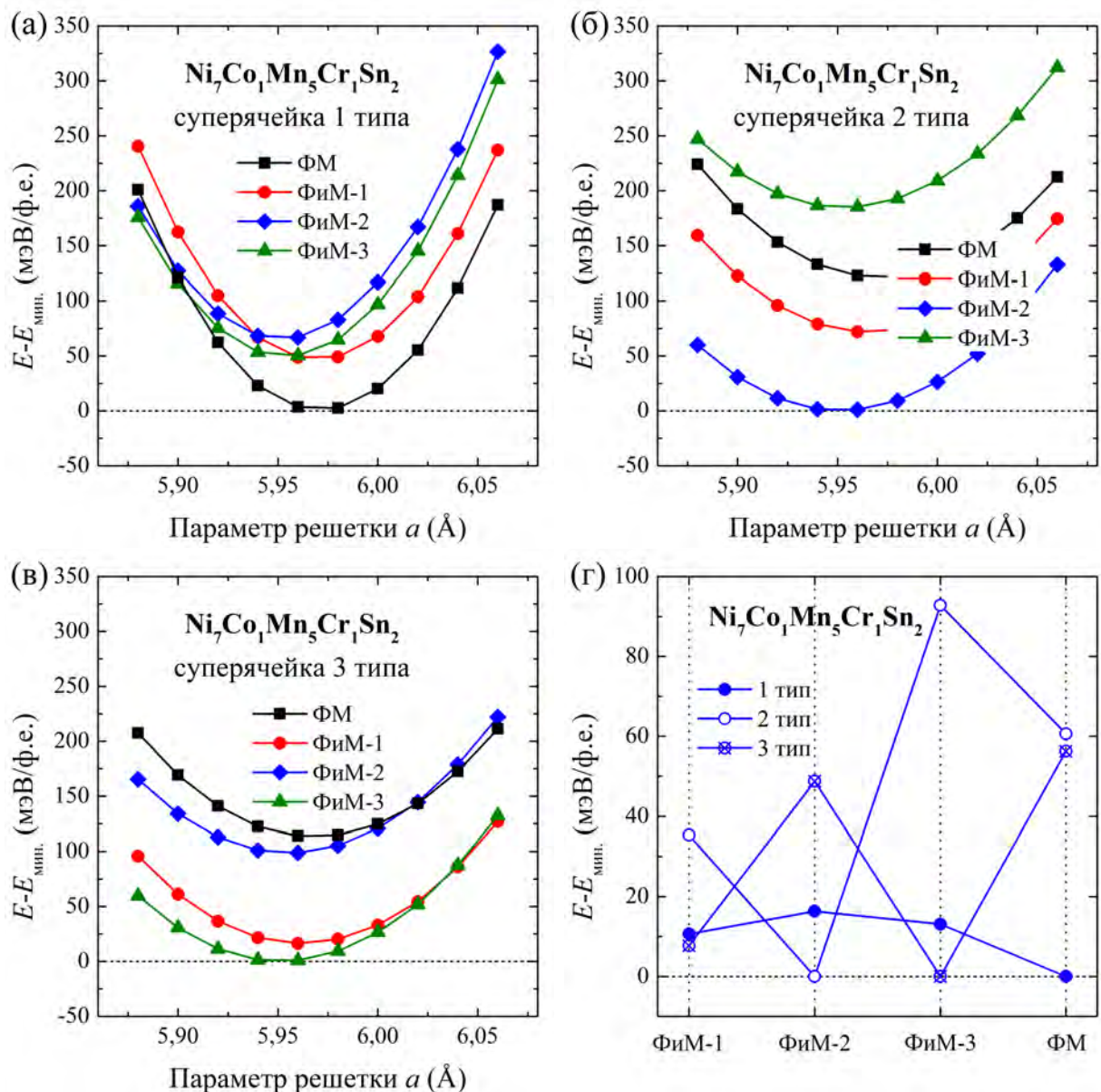


Рисунок 6.3 — Полная энергия, вычисленная относительно минимальной энергии в зависимости от параметра кристаллической решетки a для суперячеек $\text{Ni}_7\text{Co}_1\text{Mn}_5\text{Cr}_1\text{Sn}_2$. (а) 1 тип; (б) 2 тип; (в) 3 тип; (г) равновесные полные энергии для различных магнитных конфигураций в суперячейках 1, 2 и 3 типа

Разность полных энергий между тетрагонально искаженными и кубическими фазами с различными магнитными конфигурациями для всех типов суперячеек $\text{Ni}_7\text{Co}_1\text{Mn}_5\text{Cr}_1\text{Sn}_2$ в зависимости от отношения c/a показаны на рисунке 6.4. Нулевое значение ΔE соответствует аустенитной фазе.

Очевидно, что в случае суперячейки 1 типа при тетрагональном искажении магнитная конфигурация ФиМ-3 стабилизируется относительно ФМ состояния, устойчивого в аустените. Однако в случае суперячейки 2 типа магнитная конфигурация ФиМ-2 энергетически выгодна как в аустенитном, так и в мар-

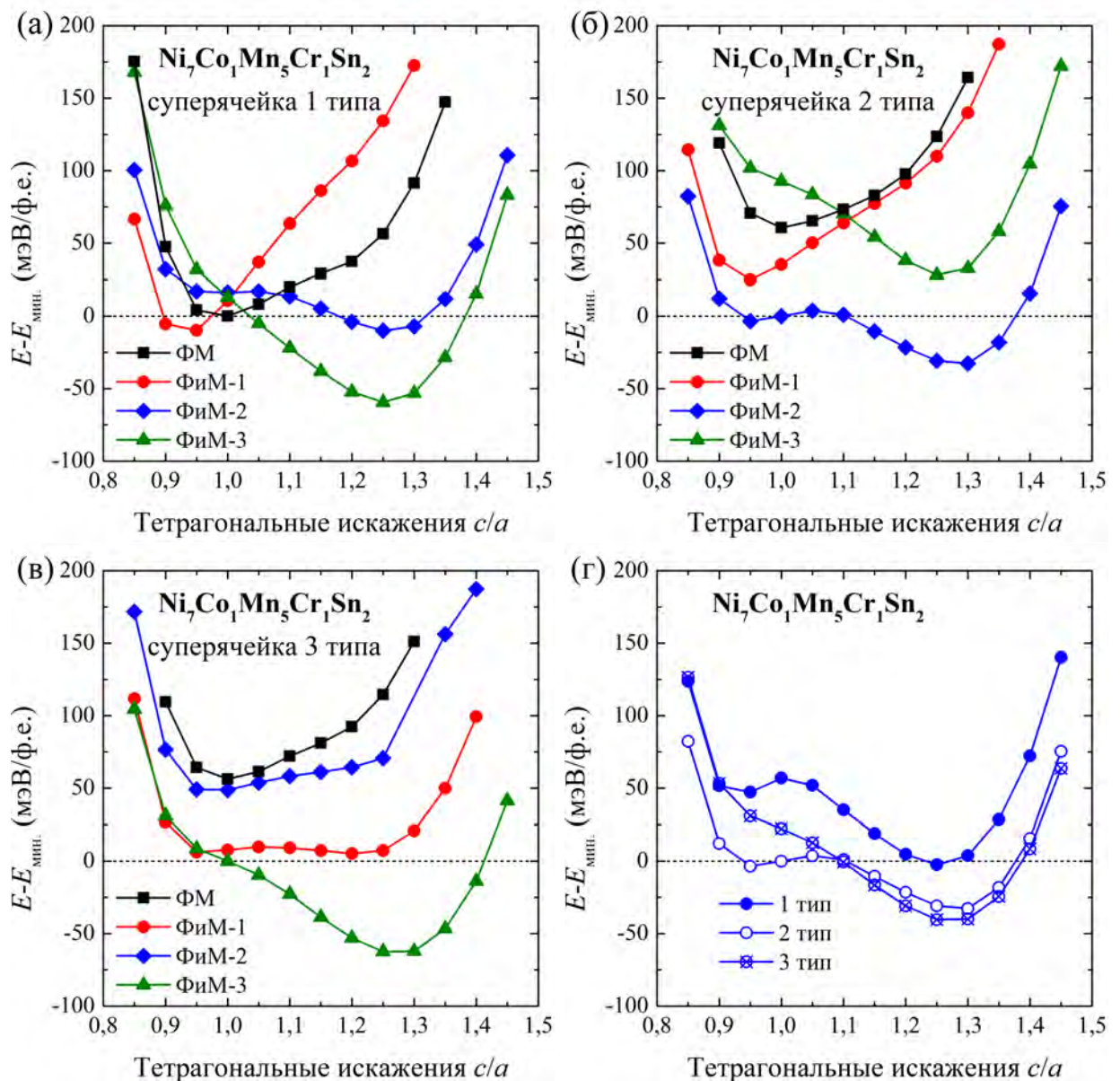


Рисунок 6.4 — Полная энергия, вычисленная относительно минимальной энергии в зависимости от степени тетрагональных искажений c/a для суперячеек $\text{Ni}_7\text{Co}_1\text{Mn}_5\text{Cr}_1\text{Sn}_2$ различных типов. (а) тип 1; (б) тип 2; (в) тип 3; (г) равновесные полные энергии для различных магнитных конфигураций в суперячейках 1, 2 и 3 типа

тенситном состоянии, и структурное превращение в этом случае происходит без магнитного ФП.

Расчеты также показывают, что в случае суперячейки 3 типа как аустенитная, так и мартенситная фазы находятся в состоянии с магнитной конфигурацией ФиМ-3 имеют более меньшую энергию в сравнении с другими магнитными конфигурациями, однако аустенитное состояние неустойчиво. Как видно из рисунка 6.4(г) суперячейка 2 типа с магнитной конфигурацией ФиМ-2 имеет более низкую энергию в аустените. Это ясно указывает на то, что в аустенитной фазе

$\text{Ni}_7\text{Co}_1\text{Mn}_5\text{Cr}_1\text{Sn}_2$ суперячейкой с наиболее устойчивой атомной конфигурацией является суперячейка 2 типа. В то же время суперячейка 3 типа с магнитной конфигурацией ФМ-3 имеет более низкую энергию в мартенсите в сравнении с суперячейками других типов.

Дальнейшие исследования связаны с исследованиями основного состояния суперячейки $\text{Ni}_7\text{Co}_1\text{Mn}_5\text{Cr}_1\text{Sn}_2$, в которой все решения были усреднены как по различным распределениям атомов в суперячейке, так и по различным типам искажений (тетрагональные (вдоль оси z) и орторомбические (вдоль осей x и y) искажения).

Зависимости полной энергии суперячейки $\text{Ni}_7\text{Co}_1\text{Mn}_5\text{Cr}_1\text{Sn}_2$ в зависимости от параметра решетки a и степени тетрагональных искажений c/a для различных спиновых конфигураций после проведения процедуры усреднения представлены на рисунке 6.5(а, б). Установлено, что в аустенитном состоянии в этом случае наиболее устойчивой является магнитная конфигурация ФМ-2, менее устойчивой является магнитная конфигурация ФМ-1, а наиболее неустойчивой является магнитная конфигурация ФМ-3. Также можно отметить, что равновесные параметры кристаллической решетки для $\text{Ni}_7\text{Co}_1\text{Mn}_5\text{Cr}_1\text{Sn}_2$ близки к значениям, полученным для систем Ni-Co-Mn-Cr-In [286; 287].

Исследование зависимости полной энергии от тетрагональных искажений для композиции $\text{Ni}_7\text{Co}_1\text{Mn}_5\text{Cr}_1\text{Sn}_2$ показывает, что при тетрагональном искажении наиболее выгодной является магнитная конфигурация ФМ-2 (см. рисунок 6.5(б)). В этом случае равновесные магнитные конфигурации как для аустенита, так и для мартенсита является ФМ-2, в котором только атомы Mn_2 имеют отрицательный магнитный момент.

В таблице 32 приведены значения равновесных параметров кристаллической решетки и полного магнитного момента суперячейки $\text{Ni}_7\text{Co}_1\text{Mn}_5\text{Cr}_1\text{Sn}_2$ 1, 2 и 3 типов в различных магнитных конфигурациях. Для сравнения приведены значения равновесных параметров кристаллической решетки и полного магнитного момента для $\text{Ni}_7\text{Co}_1\text{Mn}_5\text{Cr}_1\text{Sn}_2$, полученные в результате усреднения энергии как по различным распределениям атомов в суперячейке, так и по различным типам искажений в различных магнитных конфигурациях.

Отметим, что расположение атомов, соответствующее суперячейке 1 типа, в которой атом Cr имеет в окружении 2 атома Sn и один атом Mn является наиболее энергетически невыгодным. Наиболее устойчивой является конфигу-

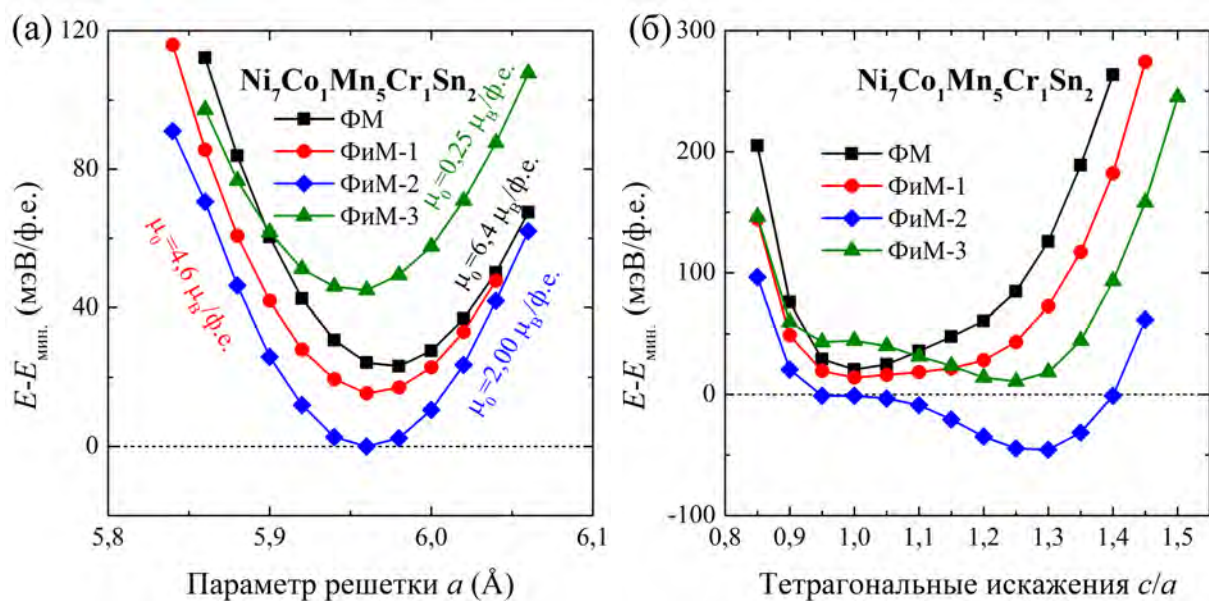


Рисунок 6.5 — Полная энергия, вычисленная относительно минимальной энергии суперячейки $\text{Ni}_7\text{Co}_1\text{Mn}_5\text{Cr}_1\text{Sn}_2$ в зависимости от (а) параметра кристаллической решетки a и (б) степени тетрагональных искажений c/a для различных магнитных конфигураций

Таблица 32 — Равновесный параметр кристаллической решетки a_0 (в Å) и магнитный момент μ_0 (в $\mu_B/\text{ф.е.}$) суперячейки $\text{Ni}_7\text{Co}_1\text{Mn}_5\text{Cr}_1\text{Sn}_2$ 1, 2 и 3 типов в различных магнитных конфигурациях, а также усредненные значения по всем конфигурациям расположения атомов

	ФМ		ФиМ-1		ФиМ-2		ФиМ-3	
	a_0	μ_0	a_0	μ_0	a_0	μ_0	a_0	μ_0
1 тип	5,971	6,35	5,970	4,64	5,952	1,96	5,954	0,49
2 тип	5,972	6,40	5,966	4,64	5,951	2,09	5,953	0,68
3 тип	5,969	6,31	5,962	4,56	5,956	4,13	5,952	2,35
усреднение	5,970	6,40	5,965	4,06	5,950	2,00	5,950	0,25

рация атомов в суперячейке, в которой атом Cr имеет в окружении 1 атом Sn и 2 атома Mn_2 (с отрицательным магнитным моментом). После процедуры усреднения полной энергии по всем возможным конфигурациям расположения атомов в суперячейке наиболее устойчивой магнитной конфигурацией является конфигурация, в которой избыточные атомы Mn (Mn_2) имеют отрицательный магнитный момент.

Таблица 33 — Равновесный параметр кристаллической решетки a_0 (в Å), равновесный полный магнитный момент μ_0 (в $\mu_B/\text{ф.е.}$), основное магнитное состояние аустенитной фазы; степень тетрагональных искажений c/a , полный магнитный момент $\mu_{\text{март.}}$ (в $\mu_B/\text{ф.е.}$) и основное магнитное состояние мартенситной фазы суперячейки $\text{Ni}_7\text{Co}_1\text{Mn}_5\text{Cr}_1\text{Sn}_2$ 1, 2 и 3 типов в различных магнитных конфигурациях, и усредненные значения по всем конфигурациям расположения атомов, а также разница магнитных моментов в аустенитном и мартенситном состояниях

	Аустенит			Мартенсит			$\Delta\mu$
	a_0	μ_0	Фаза	c/a	$\mu_{\text{март.}}$	Фаза	
1 тип	5,971	6,35	ФМ	1,25	−0,26	ФиМ-3	6,61
2 тип	5,951	2,09	ФиМ-2	1,30	0,93	ФиМ-2	1,16
3 тип	5,952	2,35	ФиМ-3	1,25	1,06	ФиМ-3	1,29
усреднение	5,950	2,00	ФиМ-2	1,25	1,02	ФиМ-2	0,98

6.4 Основное состояние сплава Ni-Co-Mn-Cr-Sn: исследование на примере суперячейки, состоящей из 32 атомов

Увеличение размеров (и соответственно числа атомов) суперячейки позволяет увеличить число возможных композиций и уменьшить шаг изменения композиции в рассматриваемых сплавах. В этой связи, далее была рассмотрена суперячейка, состоящая из 32 атомов (см. рисунок 6.6). В этом случае замена одного атома Mn атомом Cr изменяет состав на 3,125 ат. % (вместо 6,25 ат. % для суперячейки, состоящей из 16 атомов).

В параграфе приводятся результаты исследования влияния добавления атомов Co и Cr на фазовые превращения в сплаве Ni-Co-Mn-Cr-Sn. На первом этапе рассматриваются результаты для суперячейки $\text{Ni}_{14}\text{Co}_2\text{Mn}_{11}\text{Cr}_1\text{Sn}_4$, усредненные как по различным распределениям атомов в суперячейке, так и по различным типам искажений (тетрагональные (вдоль оси z) и орторомбические (вдоль осей x и y) искажения).

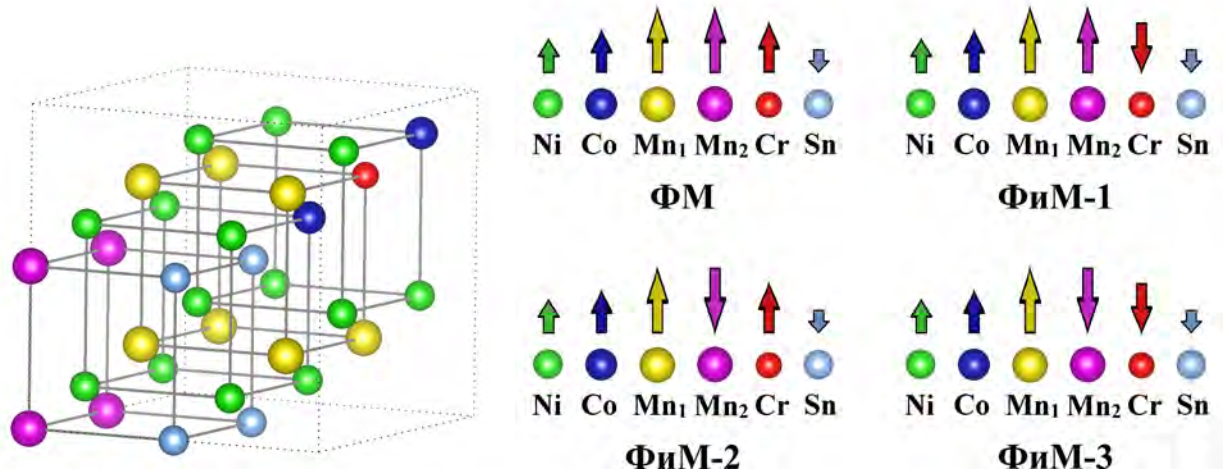


Рисунок 6.6 — Суперячейка $\text{Ni}_{14}\text{Co}_2\text{Mn}_{11}\text{Cr}_1\text{Sn}_4$, а также магнитные конфигурации, используемые в вычислениях

Зависимости полной энергии от параметра решетки a и степени тетрагональных искажений c/a для различных спиновых конфигураций суперячейки $\text{Ni}_{14}\text{Co}_2\text{Mn}_{11}\text{Cr}_1\text{Sn}_4$ представлены на рисунке 6.7(а, б). Эти результаты показывают, что с уменьшением содержания Cr устойчивая спиновая конфигурация в аустенитном состоянии изменяется с ФиМ-2 на ФМ. В результате, получено, что полный магнитный момент аустенита увеличивается с $\mu_{\text{полн.}} \approx 2,0$ до $6,4 \mu_B/\text{ф.е.}$ Также можно отметить, что равновесный параметр кристаллической решетки для $\text{Ni}_{14}\text{Co}_2\text{Mn}_{11}\text{Cr}_1\text{Sn}_4$ композиции близок по значению к равновесному параметру $\text{Ni}_7\text{Co}_1\text{Mn}_5\text{Cr}_1\text{Sn}_2$, т.е. практически не меняется с увеличением числа атомов в суперячейке. Для композиции $\text{Ni}_{14}\text{Co}_2\text{Mn}_{11}\text{Cr}_1\text{Sn}_4$, структурный ФП аустенит-мартенсит может сопровождаться магнитным переходом из ФМ аустенита в мартенсит с магнитной конфигурацией ФиМ-2 или ФиМ-3. Можно отметить на рисунке 6.7(б) небольшое различие между решениями с конфигурациями ФиМ-2 и ФиМ-3. Та же тенденция наблюдается и для системы Ni-Co-Mn-Cr-In с меньшим содержанием Cr [286; 287]. В результате ожидаются большие изменения полного магнитного момента при магнитоструктурном ФП ($4,26 \mu_B/\text{ф.е.}$ для ФМ аустенит \rightarrow ФиМ-2 мартенсит и $5,04 \mu_B/\text{ф.е.}$ для ФМ аустенит \rightarrow ФиМ-3 мартенсит) для $\text{Ni}_{14}\text{Co}_2\text{Mn}_{11}\text{Cr}_1\text{Sn}_4$. Кроме того, можно отметить, что конфигурации ФиМ-2 и ФиМ-3 в мартенсите очень близки по энергии. В связи с этим можно предположить, что мартенситная фаза имеет сложную магнитную структуру, в которой могут сосуществовать спиновые конфигурации ФиМ-2 и ФиМ-3. Это еще раз показывает, как намагниченность

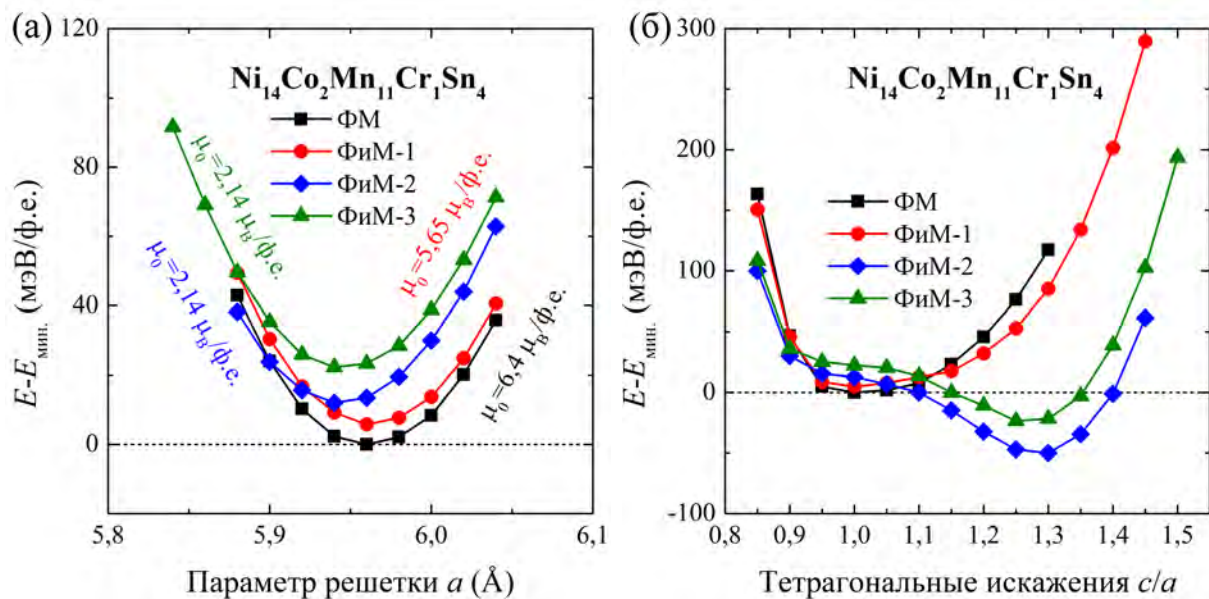


Рисунок 6.7 — Полная энергия, вычисленная относительно минимальной энергии суперячейки $\text{Ni}_{14}\text{Co}_2\text{Mn}_{11}\text{Cr}_1\text{Sn}_4$ в зависимости от (а) параметра кристаллической решетки a и (б) степени тетрагональных искажений c/a для различных магнитных конфигураций

чутко реагирует на воздействие, такое как беспорядок, дефекты, конфигурации спинов и т.д. В связи с чем следует исследовать влияние концентрации, а также распределения атомов, легирующих на магнитные свойства и основное состояние сплавов Ni-Co-Mn-Cr-Sn.

Таблица 34 — Равновесные параметр кристаллической решетки a_0 (в Å) и магнитный момент μ_0 (в $\mu_B/\text{ф.е.}$) суперячейки $\text{Ni}_{14}\text{Co}_2\text{Mn}_{11}\text{Cr}_1\text{Sn}_4$ в различных магнитных конфигурациях

Основное состояние	ФМ	ФиМ-1	ФиМ-2	ФиМ-3
a_0	5,961	5,963	5,945	5,945
μ_0	6,40	5,65	2,14	1,36

Для этого рассмотрим суперячейки с различным содержанием атомов Co и Cr. Здесь, в расчетах принималось во внимание, что в многокомпонентных сплавах Ni-Co-Mn-Cr-Sn добавочные атомы Co располагаются на позициях атомов Ni, а добавочные атомы Cr занимают позиции атомов Mn, причем добавочные атомы располагаются на «родительских» позициях случайным образом. Для того, чтобы осуществить такой способ размещения добавочных атомов, использовался программный пакет USPEX [267]. В данном пакете имеется

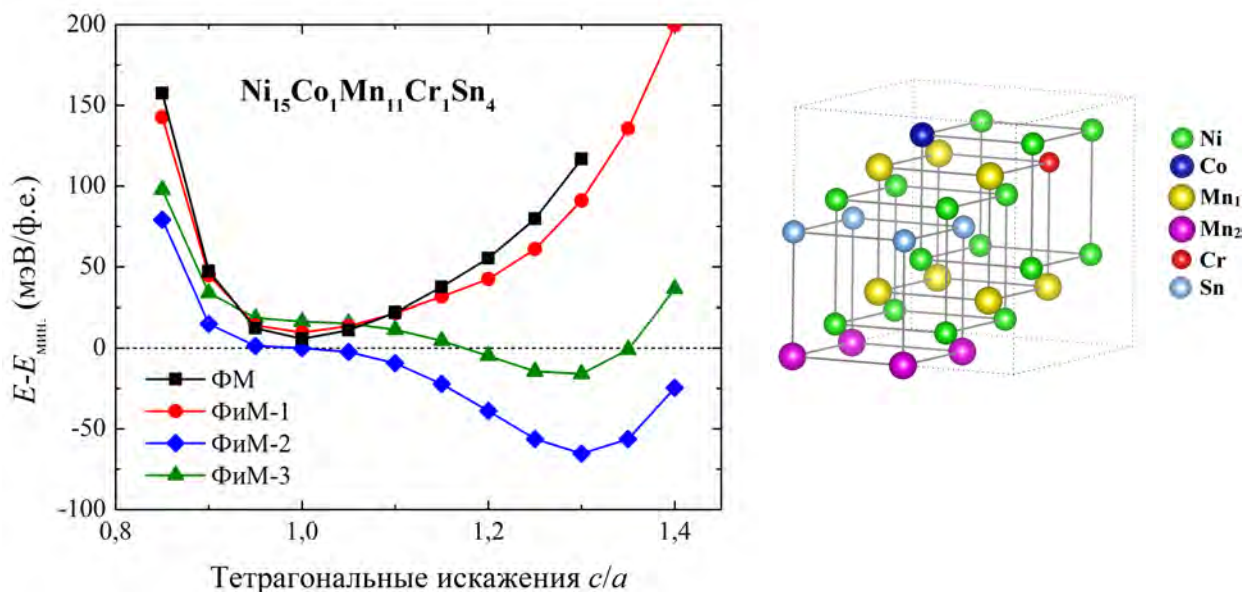


Рисунок 6.8 — Полная энергия, вычисленная относительно минимальной энергии в зависимости от степени тетрагональных искажений c/a для суперячейки $\text{Ni}_{15}\text{Co}_1\text{Mn}_{11}\text{Cr}_1\text{Sn}_4$ (справа) с различными магнитными конфигурациями

возможность получения специальных квазислучайных структур (SQS), с оптимальным расположением добавочных атомов на позициях «родительских» атомов. Для полученных с помощью пакета USPEX суперячеек далее были рассчитаны энергии различных состояний, как ФМ, так ФиМ (см. параграф 6.3, рисунок 6.2).

На рисунках 6.8-6.9 приведены зависимости полной энергии сплавов Ni-Co-Mn-Cr-Sn с различным содержанием Co и Cr от степени тетрагонального искажения c/a для различных магнитных конфигураций. На рисунке 6.8 приведена зависимость для суперячейки сплава $\text{Ni}_{15}\text{Co}_1\text{Mn}_{11}\text{Cr}_1\text{Sn}_4$. В сплаве $\text{Ni}_{15}\text{Co}_1\text{Mn}_{11}\text{Cr}_1\text{Sn}_4$ избыточные атомы Mn (Mn_2) располагаются на позициях атомов Sn; атом Cr располагается на позициях атомов Mn_1 ; атомы Co занимают позиции атомов Ni. Магнитные моменты атомов Mn_2 и Cr могут быть противоположны магнитным моментам атомов Mn на позициях своей подрешетки (Mn_1). В связи с этим в данном сплаве также могут реализовываться как ФМ, так и ФиМ спиновые конфигурации.

Из рисунка 6.8 видно, что в данном сплаве при любой степени тетрагональных искажений c/a выгодно состояние ФиМ-2, в котором магнитные моменты атомов Mn на позициях атомов Sn (Mn_2) отрицательны. Соответственно, мартенситный переход из кубической в тетрагональную фазу с искажениями

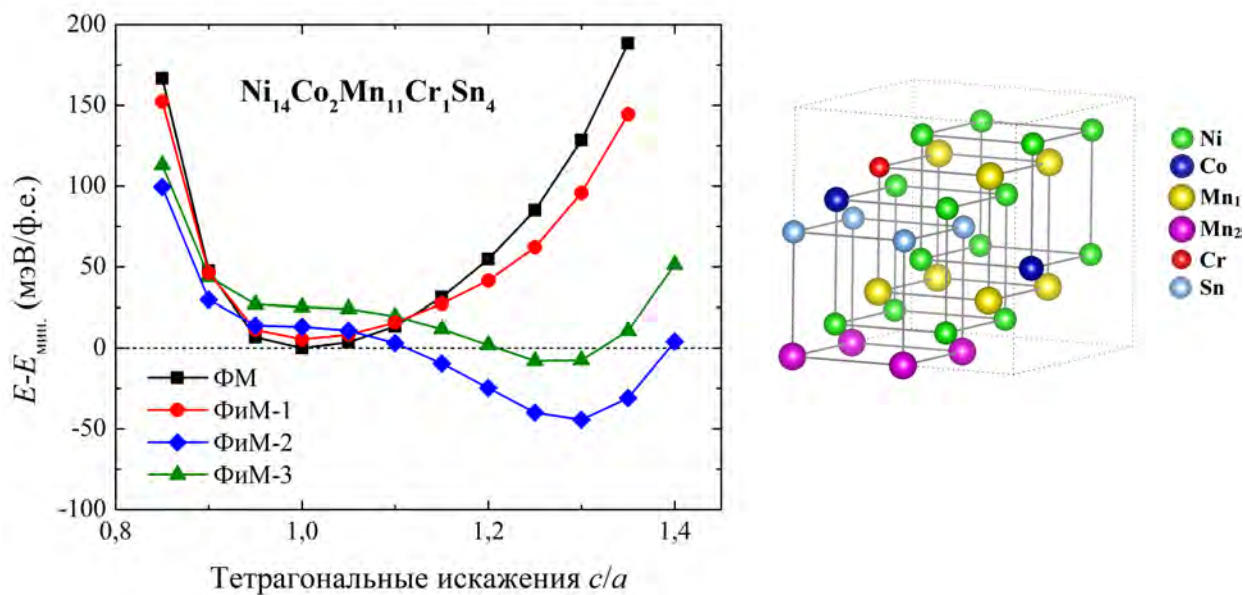


Рисунок 6.9 — Полная энергия, вычисленная относительно минимальной энергии в зависимости от степени тетрагональных искажений c/a для суперячейки $\text{Ni}_{14}\text{Co}_2\text{Mn}_{11}\text{Cr}_1\text{Sn}_4$ (справа) с различными магнитными конфигурациями

$c/a = 1,30$ не сопровождается сменой магнитного состояния, и практически без скачка магнитного момента. Для примера в ФМ кубической фазе магнитный момент $\mu_0 \approx 6,4 \mu_B/\text{ф.е.}$. Разница энергий между устойчивыми аустенитной и мартенситной фазами (зная которую, можно грубо оценить температуру мартенситного перехода) составляет $\Delta E \approx 62,244 \text{ мЭВ/атом.}$ В этом случае температура мартенситного перехода $T_m \approx 190 \text{ К.}$ В работе [288] показано, что при добавлении в сплав атомов Co разница в энергии ФМ и ФиМ-3 состояний уменьшается, что говорит о том, что при дальнейшем увеличении содержания атомов Co будет возможен мартенситный переход из ФМ фазы в состояние ФиМ-3 с большим скачком магнитного момента. Проследим это на следующем соединении. На рисунке 6.9 приведена зависимость для суперячейки сплава $\text{Ni}_{15}\text{Co}_2\text{Mn}_{11}\text{Cr}_1\text{Sn}_4$.

Из рисунка следует, что в данном сплаве в кубической фазе выгодно состояние ФМ. Видно, что при $c/a > 1$ в данном сплаве по-прежнему выгодно ФиМ-2 состояние. Минимум энергии тетрагональной фазы достигается при $c/a = 1,30$. Таким образом, в сплаве $\text{Ni}_{15}\text{Co}_2\text{Mn}_{11}\text{Cr}_1\text{Sn}_4$ возможен мартенситный переход из ФМ аустенитной фазы в ФиМ мартенситную фазу. Магнитный момент в аустенитной фазе составляет $\mu_0 \approx 6,4 \mu_B/\text{ф.е.}$, в то время как в мартенситной — $\mu_{\text{март.}} \approx 2 \mu_B/\text{ф.е.}$ Изменение магнитного момента при мартенситном

переходе составляет $\Delta\mu \approx 4,4 \mu_B/\text{ф.е.}$ Следует отметить, что полученный результат полностью совпадает с результатом, полученным после усреднения по всем конфигурациям расположения атомов в суперячейке, представленным в начале данного параграфа (см. рисунок 6.7(б)). Разница энергий аустенитной и мартенситной фаз составляет $\approx 44,32 \text{ мЭВ/атом.}$ Оценка температуры ФП, которая определяется из разности энергий аустенита и мартенсита составляет $T_m \approx 128 \text{ К.}$ Отсюда можно сделать вывод, что замещение атомов Ni в сплавах Ni-Co-Mn-Cr-Sn атомами Co приводит к уменьшению температуры мартенситного ФП.

Рассмотрим теперь, как влияет на мартенситное превращение увеличение содержания атомов Cr (рисунки 6.10-6.11). В случае 2 атомов Cr в суперячейке наиболее выгодной является структурная конфигурация, в которой избыточные атомы Mn (Mn_2) располагаются на позициях атомов Sn; один из атомов Cr располагается на позициях атомов Mn_1 , а второй атом хрома занимает позицию атомов Sn; атомы Co занимают позиции атомов Ni (рисунок 6.10). В результате оказалось, что для $\text{Ni}_{15}\text{Co}_1\text{Mn}_{10}\text{Cr}_2\text{Sn}_4$ состояние ФМ-3, в котором магнитные моменты атомов Mn_1 и атомов Cr отрицательны, является самым выгодным в кубической и тетрагональной фазах. На рисунке 6.10 приведена зависимость энергии сплава $\text{Ni}_{15}\text{Co}_1\text{Mn}_{10}\text{Cr}_2\text{Sn}_4$ от степени тетрагонального искажения для различных магнитных состояний.

Видно также, что в сплаве возможен мартенситный переход в тетрагональную фазу с $c/a = 1,30$, который происходит без скачка магнитного момента. Для сравнения в ФМ кубической фазе магнитный момент равен $\mu \approx 6,3 \mu_B/\text{ф.е.}$ Разница энергий аустенитного и мартенситного состояний составляет $\approx -46,44 \text{ мЭВ.}$ Таким образом, увеличение содержания атомов Cr привело лишь к смене ФМ состояния в кубической и тетрагональной фазах.

На рисунке 6.11 приведена зависимость энергии сплава $\text{Ni}_{14}\text{Co}_2\text{Mn}_{10}\text{Cr}_2\text{Sn}_4$ от величины тетрагональных искажений. Из рисунка следует, что в аустените самым выгодным по энергии является состояние ФМ-1, в котором магнитные моменты атомов Cr отрицательны, а в мартенсите – состояние ФМ-3, в котором магнитные моменты атомов Mn_2 и Cr отрицательны. Магнитный момент в фазе ФМ-1 $\mu_0 \approx 2,7 \mu_B/\text{ф.е.},$ а в фазе ФМ-3 $\mu_{\text{март.}} \approx 1,2 \mu_B/\text{ф.е.}$ Видно также, что в сплаве возможен мартенситный переход из кубической в тетрагональную фазу с $c/a = 1,30$, который сопровождается изменением маг-

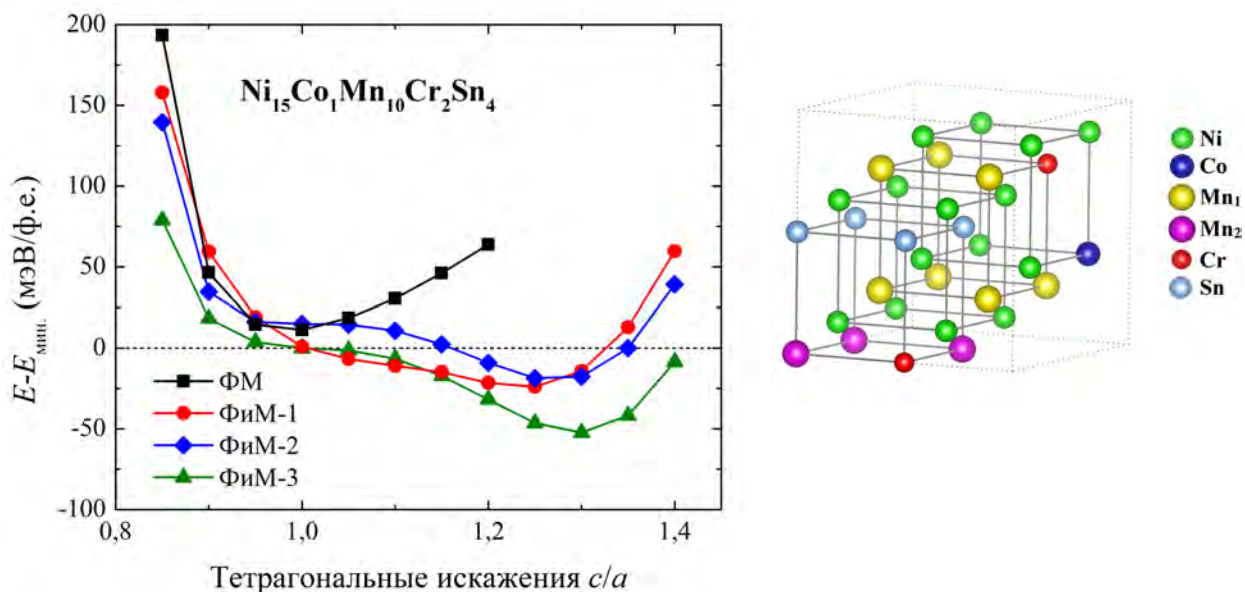
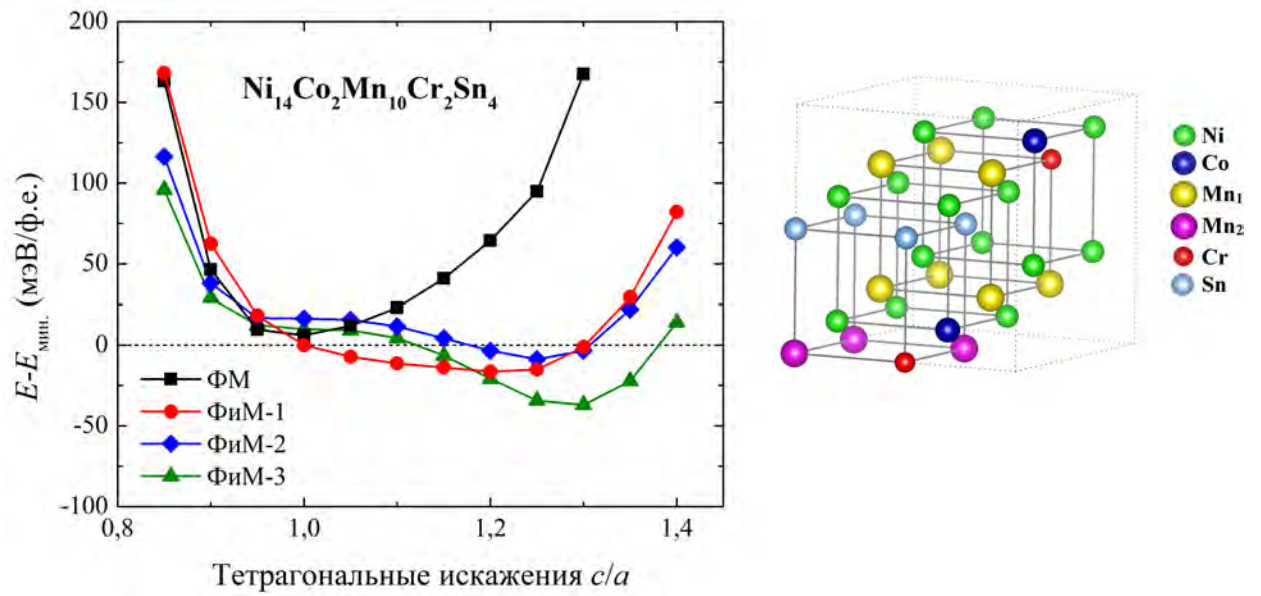


Рисунок 6.10 — Полная энергия, вычисленная относительно минимальной энергии в зависимости от степени тетрагональных искажений c/a для суперячейки $\text{Ni}_{15}\text{Co}_1\text{Mn}_{10}\text{Cr}_2\text{Sn}_4$ (справа) с различными магнитными конфигурациями

нитного момента $\Delta m \approx 1,5 \mu_B/\text{ф.е.}$. В ФМ фазе магнитный момент равен $\mu \approx 6,4 \mu_B/\text{ф.е.}$. Разность энергий аустенитного и мартенситного состояний составляет $\Delta E \approx 36,96 \text{ мЭВ/атом.}$ Таким образом, увеличение содержания атомов Co и Cr приводит к смене магнитных состояний в аустените и мартенсите. При равном числе атомов Co и Cr в суперячейке соединений Ni-Co-Mn-Cr-Sn в аустените и мартенсите устойчивыми являются одинаковые спиновые конфигурации, в то время как при разном количестве атомов Co и Cr в суперячейке спиновые конфигурации в аустенитной и мартенситной фазах разные. Кроме того, увеличение атомов Co приводит к уменьшению разности энергий аустенитной и мартенситной (а следовательно и температуры мартенситного перехода T_m) фаз.

Полученные значения равновесных параметров кристаллической решетки, тетрагональных искажений а также магнитные состояния аустенитной и мартенситной фаз были использованы для вычисления параметров магнитного обменного взаимодействия J_{ij} и температуры Кюри с помощью ПМП в аустенитной и мартенситной фазах с использованием пакета SPRKKR. Вычисления проводились для элементарной ячейки из 4 атомов. Химический и структурный беспорядки были созданы с помощью приближения КП.



Результаты исследования фазовых превращений в сплавах Ni-Co-Mn-Cr-Sn сведены в таблицу 35.

Таблица 35 — Равновесные параметры кристаллической решетки a_0 (в Å), величина тетрагональных искажений c/a в мартенситной фазе, полный магнитный момент аустенита μ_0 и мартенсита $\mu_{\text{март.}}$, разница магнитных моментов аустенитного и мартенситного состояний $\Delta\mu$ (в $\mu_B/\text{ф.е.}$), основное магнитное состояние аустенитной и мартенситной фаз, разница полных энергий аустенитной и мартенситной фаз ΔE (в мэВ/атом), температура мартенситного перехода T_m (в К), а также температуры Кюри аустенита T_C^A и мартенсита T_C^M (в К) для суперячеек Ni-Co-Mn-Cr-Sn с различными магнитными состояниями

Соединение	Аустенит		Мартенсит			$\Delta\mu$	ΔE	T_m			
	a_0	μ_0	Основное состояние	T_C^A	c/a				$\mu_{\text{март.}}$	Основное состояние	T_C^M
Ni ₁₅ Co ₁ Mn ₁₁ Cr ₁ Sn ₄	5,948	2,00	Ф _и М-2	304	1,30	2,00	Ф _и М-2	510	0,00	16,38	190
Ni ₁₄ Co ₂ Mn ₁₁ Cr ₁ Sn ₄	5,961	6,40	ФМ	388	1,30	2,00	Ф _и М-2	485	4,40	11,03	128
Ni ₁₅ Co ₁ Mn ₁₀ Cr ₂ Sn ₄	5,948	1,20	Ф _и М-1	381	1,30	1,20	Ф _и М-1	616	0,00	13,10	152
Ni ₁₄ Co ₂ Mn ₁₀ Cr ₂ Sn ₄	5,957	2,70	Ф _и М-1	319	1,30	1,20	Ф _и М-3	460	1,50	9,22	107

6.5 Магнитные и электронные свойства сплавов Ni-Co-Mn-Cr-Sn, вычисленные в приближении когерентного потенциала

В данном разделе приводятся результаты исследований влияния добавки Cr на магнитные и электронные свойства сплавов Гейслера $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{1,5-y}\text{Cr}_y\text{Sn}_{0,5}$ ($x = 0,2; 0,4; 0 \leq y \leq 0,4$), полученные в приближении когерентного потенциала. Вычисления в приближении когерентного потенциала удобны тем, что можно задать соединение любой стехиометрической композиции, в отличие от подхода суперячеек. В работах [289–291] показано, что геометрическая оптимизация кристаллической решетки, проведенная в пакете SPRKKR дает результаты, сходные с результатами VASP. Величина равновесных параметров является немного завышенной в сравнении с результатами VASP. Вычисления с использованием пакета SPRKKR были проведены для случая ФМ конфигурации, в котором все магнитные моменты атомов Ni, Co, Cr, Mn₁ и Mn₂ параллельны.

В результате структурной оптимизации получены равновесные параметры кристаллической решетки аустенитного состояния. В таблице 36 представлены равновесные параметры кристаллической решетки a_0 для сплавов $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{1,5-y}\text{Cr}_y\text{Sn}_{0,5}$ ($x = 0,2; 0,4; 0 \leq y \leq 0,4$) в аустенитной фазе. Равновесный параметр решетки возрастает при первичном добавлении Cr, а затем убывает с увеличением его концентрации.

Таблица 36 — Равновесные параметры кристаллической решетки a_0 (в Å) сплавов $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{1,5-y}\text{Cr}_y\text{Sn}_{0,5}$ ($x = 0,2; 0,4; 0 \leq y \leq 0,4$) в аустенитном состоянии

Композиция	$y = 0,0$	$y = 0,1$	$y = 0,2$	$y = 0,3$	$y = 0,4$
$\text{Ni}_{1,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,5-y}\text{Cr}_y\text{Sn}_{0,5}$	6,030	6,032	6,030	6,028	6,027
$\text{Ni}_{1,6}\text{Co}_{0,4}\text{Mn}_{1,5-y}\text{Cr}_y\text{Sn}_{0,5}$	6,023	6,024	6,022	6,024	6,016

Следует отметить, что полученный результат различается с результатом, полученным в предыдущем параграфе (см. таблицу 35). Согласно результатам, представленным в таблице 35, равновесный параметр кристаллической решетки

ки увеличивается с увеличением концентрации Co и практически не изменяется с увеличением содержания Cr. Данный факт по-видимому, может быть объяснен тем обстоятельством, что при вычислениях с помощью пакета VASP были использованы суперячейки с оптимальными конфигурациями, в то время как в приближении когерентного потенциала используется некая «усредненная» конфигурация. В параграфе 6.4 показано, как влияет конфигурация атомов в суперячейке на основное состояние, а также как усреднение по всем состояниям изменяет основное состояние.

Далее были проведены исследования влияния добавки Cr в сплав Ni-Co-Mn-Sn на магнитные моменты и параметры обменного взаимодействия, полученные с помощью пакета SPRKKR в приближении когерентного потенциала. Вычисления выполнены для аустенитной фазы. На рисунке 6.12 представлены парциальные и полные магнитные моменты сплавов $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{1,5-y}\text{Cr}_y\text{Sn}_{0,5}$ ($x = 0,2; 0,4; 0 \leq y \leq 0,4$). Для нулевого содержания Cr полный магнитный момент равен $6,55 \mu_B/\text{ф.е.}$ и $6,65 \mu_B/\text{ф.е.}$ для концентраций Co $x = 0,2$ и $0,4$, соответственно. Он практически линейно убывает на $0,4 \mu_B/\text{ф.е.}$ с увеличением концентрации Cr до $0,4$.

На рисунке 6.13 представлены параметры магнитного обменного взаимодействия для сплава $\text{Ni}_{1,6}\text{Co}_{0,4}\text{Mn}_{1,4}\text{Cr}_{0,1}\text{Sn}_{0,5}$ в зависимости от расстояния между парами атомов i и j . Здесь и далее положительные значения обменных параметров ($J_{ij} > 0$) отвечают ФМ состоянию, тогда как отрицательные ($J_{ij} < 0$) – АФМ.

Наиболее сильное ФМ взаимодействие для сплава $\text{Ni}_{1,6}\text{Co}_{0,4}\text{Mn}_{1,4}\text{Cr}_{0,1}\text{Sn}_{0,5}$ – это взаимодействие ближайших соседей между Co и Mn₁, а также между Co и Mn₂ (рисунок 6.13). Следует отметить, что величина данных взаимодействий приблизительно равна 20 мэВ и 15 мэВ соответственно. Наиболее сильное АФМ взаимодействие наблюдается между ближайшими атомами Mn₁-Cr в первой координационной сфере и составляет –15 мэВ. Это взаимодействие становится ФМ во второй координационной сфере, затем опять становится в АФМ в третьей координационной сфере. Сплав $\text{Ni}_{1,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,2}\text{Cr}_{0,3}\text{Sn}_{0,5}$ показывает аналогичный характер поведения параметров магнитного обменного взаимодействия (рисунки 6.13(в, г)).

Зависимость параметров обменного взаимодействия в первой координационной сфере аустенитной фазы сплавов $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{1,5-y}\text{Cr}_y\text{Sn}_{0,5}$

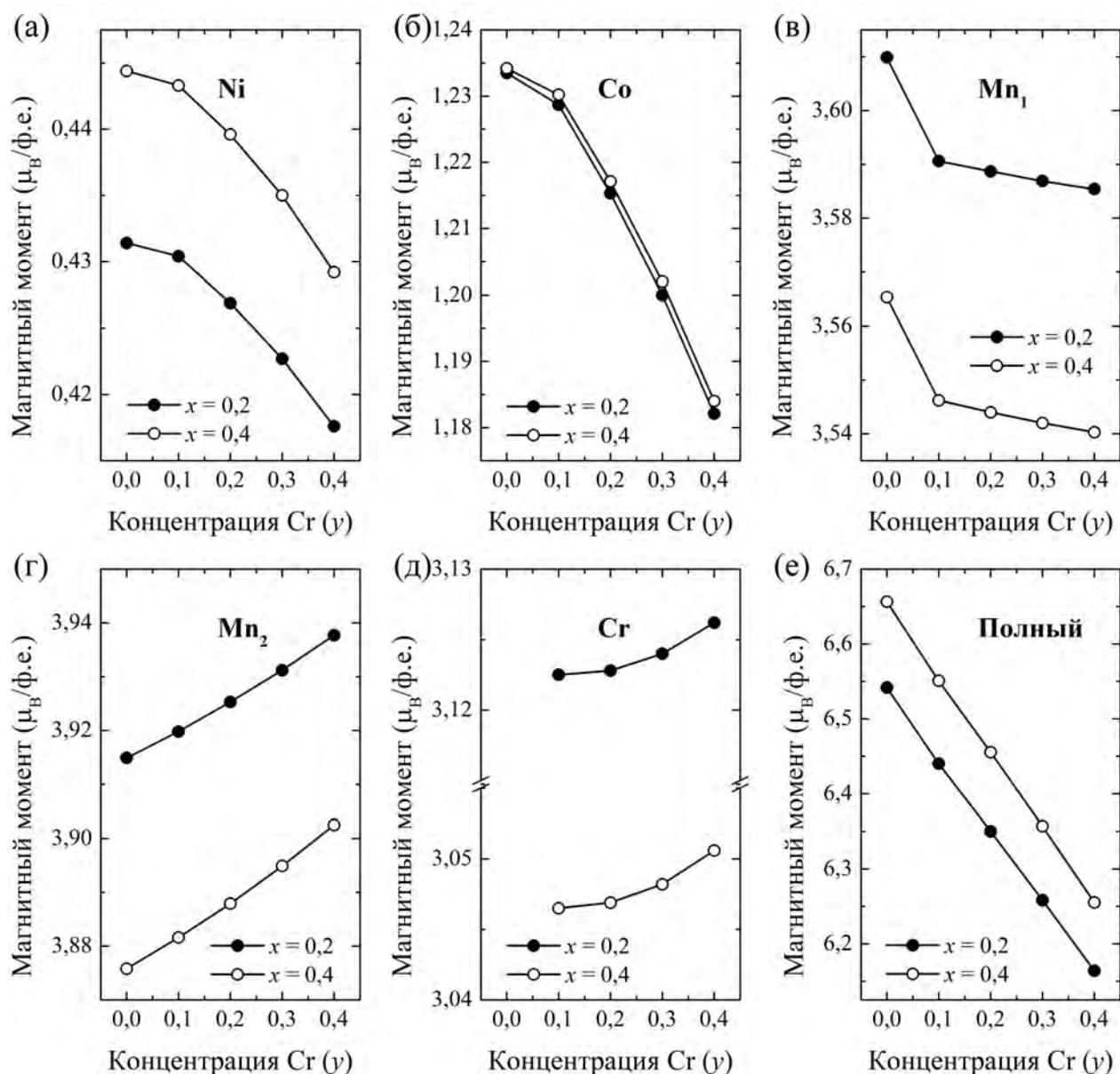


Рисунок 6.12 — Магнитные моменты $Ni_{2-x}Co_xMn_{1.5-y}Cr_ySn_{0.5}$ в аустенитной фазе для различных концентраций Co ($x = 0,2; 0,4$) в зависимости от концентрации Cr ($0 \leq y \leq 0,4$). (а) Парциальный магнитный момент атомов Ni; (б) парциальный магнитный момент атомов Co; (в) парциальный магнитный момент атомов Mn₁; (г) парциальный магнитный момент атомов Mn₂; (д) парциальный магнитный момент атомов Cr; (е) полный магнитный момент

($x = 0,2; 0,4; 0 \leq y \leq 0,4$) от концентрации Cr показаны на рисунке 6.14. Наиболее слабые взаимодействия не показаны.

Как видно из рисунков, параметры обменного взаимодействия в первой координационной сфере уменьшаются с уменьшением концентрации Co и Cr. Взаимодействие Mn₁-Co увеличивается до $x = 0,1$ после чего также уменьшается. Взаимодействия Mn₁₍₂₎-Co(Ni) являются ФМ, в то время как взаимодействия Mn₁-Cr, Mn₁-Mn₂ являются АФМ.

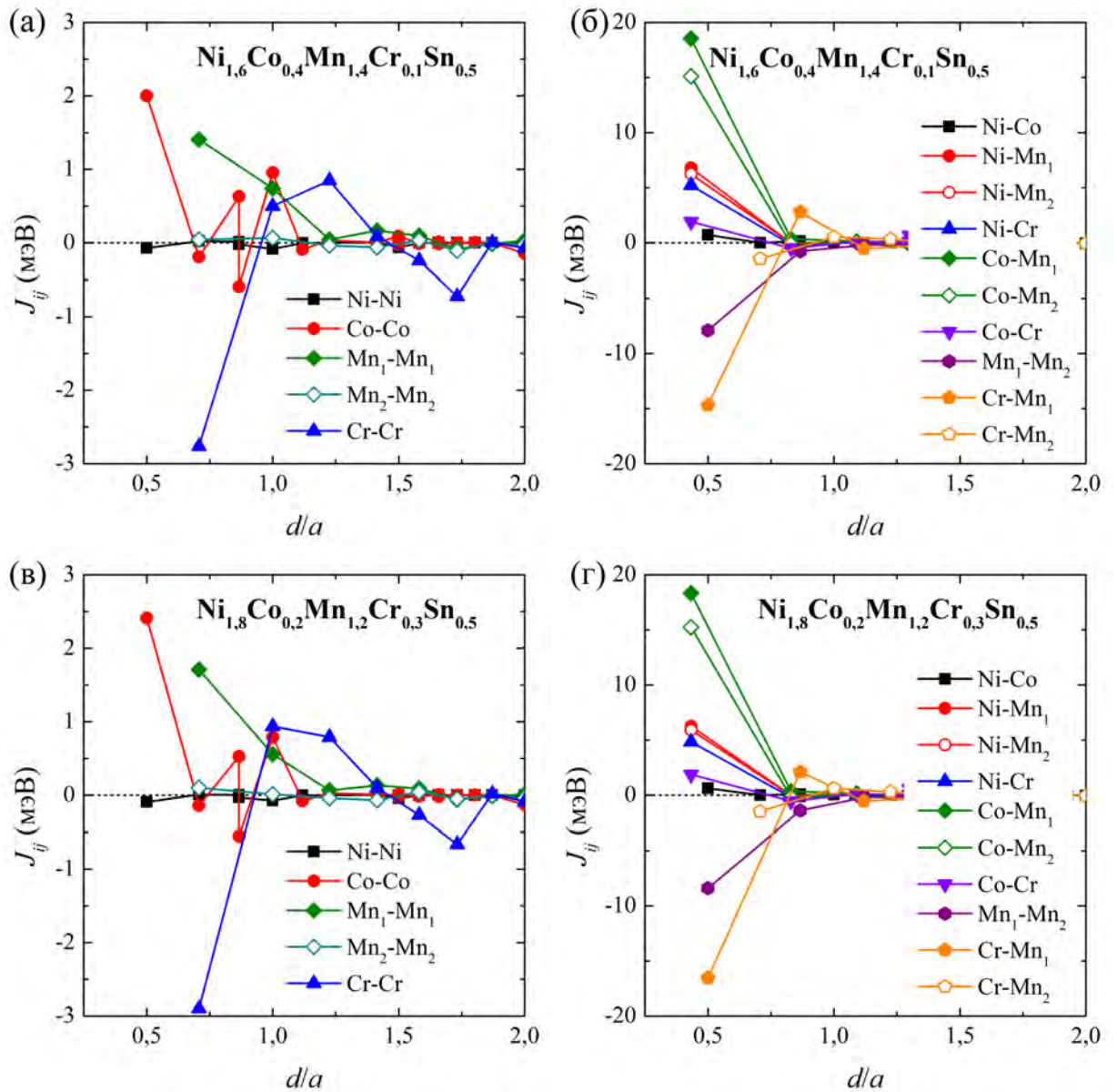


Рисунок 6.13 — Параметры магнитного обменного взаимодействия как функция расстояния (d/a) между атомами i и j сплавов $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{1.5-y}\text{Cr}_y\text{Sn}_{0.5}$, вычисленные при равновесных параметрах решетки для (а, б) $x = 0,4$; $y = 0,1$, (в, г) $x = 0,2$; $y = 0,3$

Полные и парциальные ПЭС для ФМ аустенитной фазы сплавов $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{1.5-y}\text{Cr}_y\text{Sn}_{0.5}$ ($x = 0,2; 0,4$; $0 \leq y \leq 0,4$) в зависимости от концентрации Cr показаны на рисунке 6.15. Обсудим изменения ПЭС вблизи энергии Ферми E_F .

Как видно из рисунков, разрыхляющие части ПЭС имеют в основном вклады от $3d$ -состояний Mn_1 , в то время как связывающие части имеют в основном вклады от $3d$ -состояний атомов Ni, соответственно. На ПЭС для электронов с проекцией спина «вверх» $3d$ -состояния атомов Mn_1 , Mn_2 и Ni определяют два пика ниже E_F , а на ПЭС для электронов с проекцией спина «вниз» наблюдает-

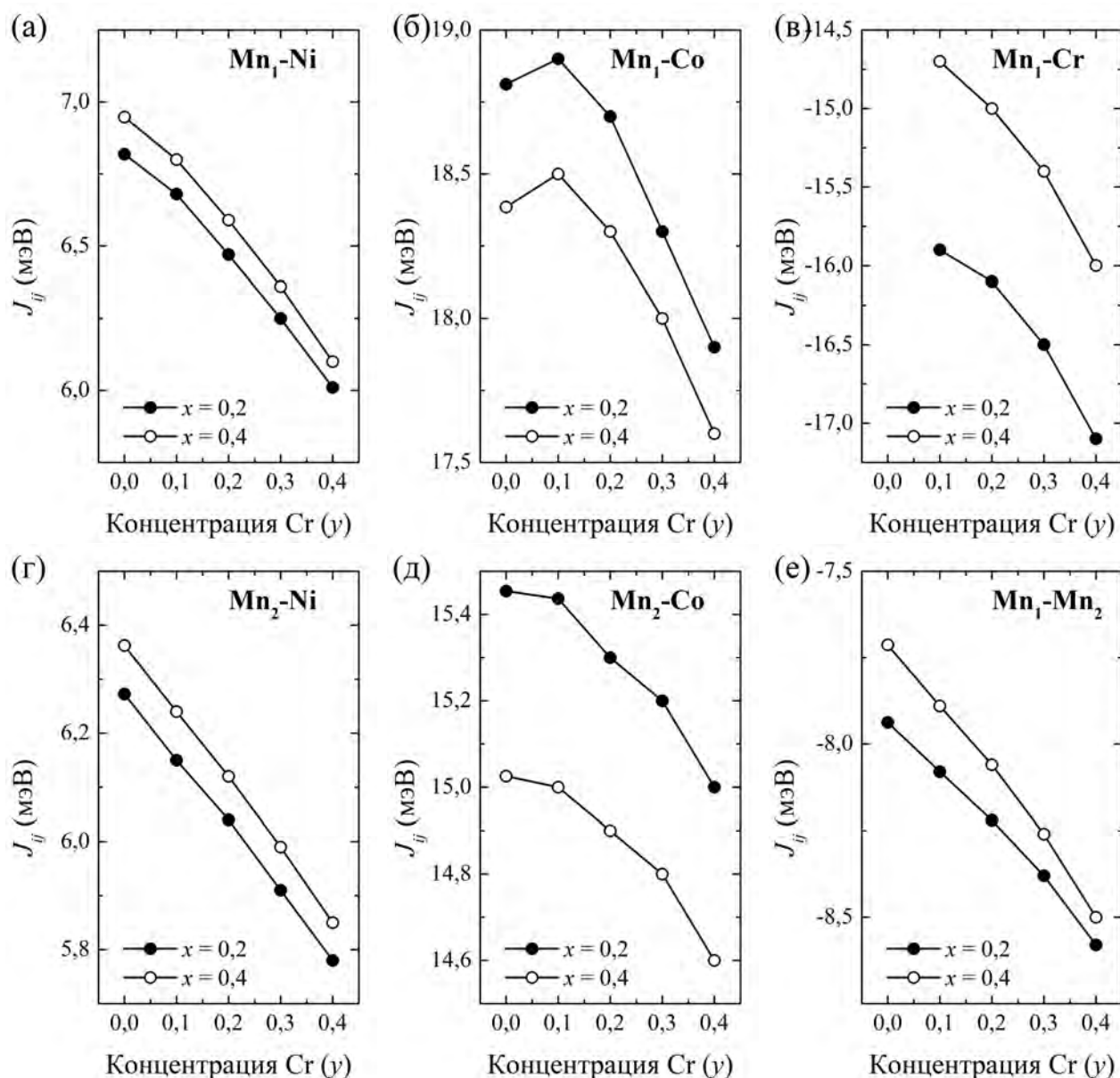


Рисунок 6.14 — Параметры магнитного обменного взаимодействия в первой координационной сфере $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{1,5-y}\text{Cr}_y\text{Sn}_{0,5}$ в аустенитной фазе для различных концентраций Co ($x = 0,2; 0,4$) в зависимости от концентрации Cr ($0 \leq y \leq 0,4$).
 (а) Взаимодействие $\text{Mn}_1\text{-Ni}$; (б) взаимодействие $\text{Mn}_1\text{-Co}$; (в) взаимодействие $\text{Mn}_1\text{-Cr}$;
 (г) взаимодействие $\text{Mn}_2\text{-Ni}$; (д) взаимодействие $\text{Mn}_2\text{-Co}$; (е) взаимодействие $\text{Mn}_1\text{-Mn}_2$

ся пик выше E_F . Что касается парциальных ПЭС Ni для состояний с проекцией спина «вверх» и «вниз», то можно отметить, что в данном случае ПЭС практически симметричны, что приводит к малому значению магнитного момента Ni. Еще одна интересная вещь связана с $3d$ -состояниями атомов Cr. Можно видеть, что увеличение содержания Cr приводит к появлению выступа вблизи уровня Ферми на кривых ПЭС электронов с проекцией спина «вверх». Очевидно, что в этом случае наблюдаются равные доли «спин-вверх» и «спин-вниз» состоя-

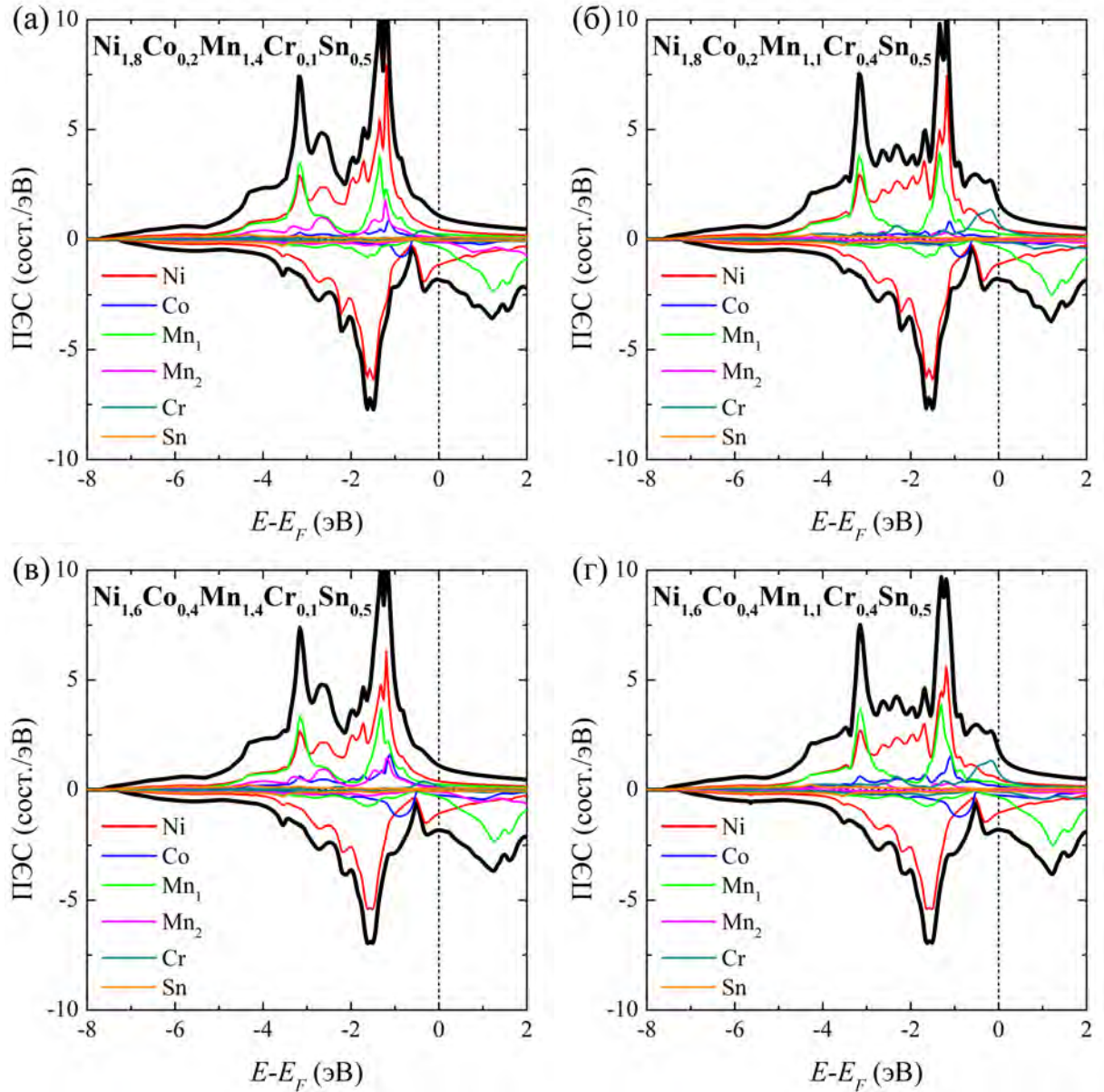


Рисунок 6.15 — Плотности электронных состояний аустенитной фазы сплавов $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{1,5-y}\text{Cr}_y\text{Sn}_{0,5}$ в зависимости от концентраций Co (x) и Cr (y).

(а) $\text{Ni}_{1,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,4}\text{Cr}_{0,1}\text{Sn}_{0,5}$; (б) $\text{Ni}_{1,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,1}\text{Cr}_{0,4}\text{Sn}_{0,5}$;

(в) $\text{Ni}_{1,6}\text{Co}_{0,4}\text{Mn}_{1,4}\text{Cr}_{0,1}\text{Sn}_{0,5}$; (г) $\text{Ni}_{1,6}\text{Co}_{0,4}\text{Mn}_{1,1}\text{Cr}_{0,4}\text{Sn}_{0,5}$

ний на уровне Ферми. Таким образом, добавление Cr может изменить спиновую поляризацию в аустенитной фазе соединений Ni-Co-Mn-Sn.

Для того, чтобы оценить спиновую поляризацию в зависимости от содержания Cr в сплавах Ni-Co-Mn-Sn, было использовано следующее выражение:

$$P = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)}. \quad (6.1)$$

В выражении (6.1) $N_{\uparrow}(E_F)$ и $N_{\downarrow}(E_F)$ – значения ПЭС на уровне Ферми (E_F) для электронов с проекцией спина «вверх» и «вниз», соответственно. Напомним, что материал называется полностью спин-поляризованным, если электроны либо с проекцией спина «вверх», либо с проекцией спина «вниз» участвуют в процессе переноса. В этом случае поляризация равна 1. Значения спиновой поляризации приведены в таблице 37. Была также вычислена спиновая поляризация для исходного сплава $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5}\text{Sn}_{0,5}$. Для данного сплава $P = 0,34$. Можно видеть, что спиновая поляризация уменьшается с ростом концентрации Cr и Co. В случае сплава $\text{Ni}_{1,6}\text{Co}_{0,4}\text{Mn}_{1,1}\text{Cr}_{0,4}\text{Sn}_{0,5}$ ($x = 0,4$; $y = 0,4$) спиновая поляризация становится близкой к нулю.

Таблица 37 — Спиновая поляризация P сплавов $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{1,5-y}\text{Cr}_y\text{Sn}_{0,5}$ ($x = 0,2; 0,4; 0 \leq y \leq 0,4$) в аустенитном состоянии

Композиция	$y = 0,1$	$y = 0,2$	$y = 0,3$	$y = 0,4$
$\text{Ni}_{1,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,5-y}\text{Cr}_y\text{Sn}_{0,5}$	0,259	0,171	0,114	0,031
$\text{Ni}_{1,6}\text{Co}_{0,4}\text{Mn}_{1,5-y}\text{Cr}_y\text{Sn}_{0,5}$	0,236	0,133	0,063	0,007

Для сравнения были вычислены ПЭС для сплавов $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{1,375}\text{Cr}_{0,125}\text{Sn}_{0,5}$ ($x = 0,125; 0,25$), используя данные, полученные в параграфе 6.4 (см. таблицу 35). Данные ПЭС приведены на рисунке 6.16. В целом, можно отметить, что полученные ПЭС сходны с приведенными ранее на рисунке 6.15. Спиновая поляризация для сплава $\text{Ni}_{1,875}\text{Co}_{0,125}\text{Mn}_{1,375}\text{Cr}_{0,125}\text{Sn}_{0,5}$ равна 0,130 %, а для сплава $\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{1,375}\text{Cr}_{0,125}\text{Sn}_{0,5}$ – 0,268 %. Отличие в поведении зависимости поляризации от концентрации Cr можно объяснить тем, что основное состояние сплава $\text{Ni}_{1,875}\text{Co}_{0,125}\text{Mn}_{1,375}\text{Cr}_{0,125}\text{Sn}_{0,5}$ – ФМ, в то время как для сплава $\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{1,375}\text{Cr}_{0,125}\text{Sn}_{0,5}$ – ФМ.

Параметры магнитного обменного взаимодействия позволяют вычислить температуры Кюри для сплавов $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{1,5-y}\text{Cr}_y\text{Sn}_{0,5}$ ($x = 0,2; 0,4; 0 \leq y \leq 0,4$) с помощью ПМП. Полученные значения приведены в таблице 38. Можно отметить, что с увеличением, как концентрации Co, так и концентрации Cr T_C увеличивается.

В работе [292] для сплава $\text{Ni}_{1,48}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,56}\text{Sn}_{0,44}$ была экспериментально определена температура Кюри, которая составила $T_C^{\text{эксп.}} = 376$ К. Данное значе-

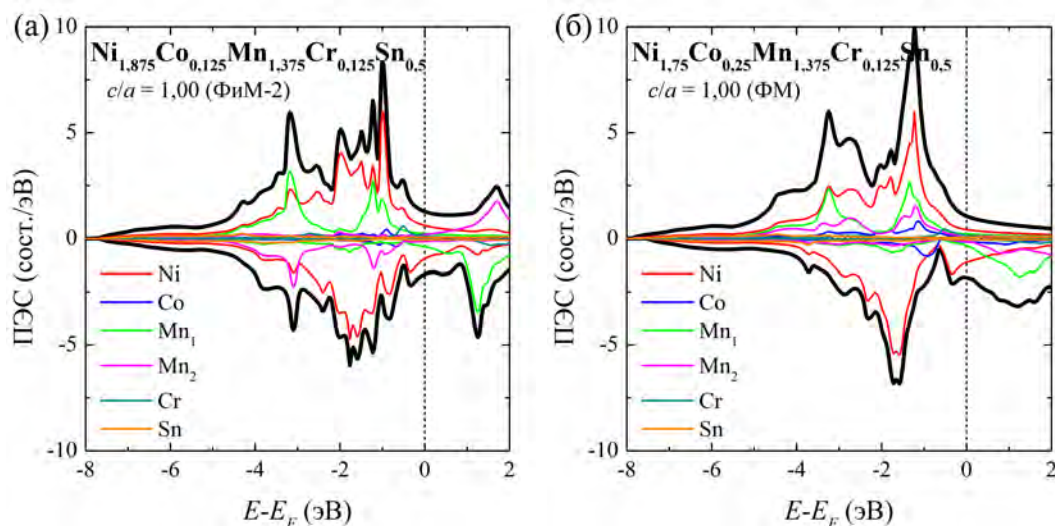


Рисунок 6.16 — Плотности электронных состояний аустенитной фазы сплавов $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{1,375}\text{Cr}_{0,125}\text{Sn}_{0,5}$ в зависимости от концентрации Co (а) $x = 0,125$; (б) $x = 0,25$

Таблица 38 — Температуры Кюри аустенита T_C^A (в К) сплавов $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{1,5-y}\text{Cr}_y\text{Sn}_{0,5}$ ($x = 0,2; 0,4; 0 \leq y \leq 0,4$)

Композиция	$y = 0,0$	$y = 0,1$	$y = 0,2$	$y = 0,3$	$y = 0,4$
$\text{Ni}_{1,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,5-y}\text{Cr}_y\text{Sn}_{0,5}$	427,7	423,3	428,8	453,2	501,7
$\text{Ni}_{1,6}\text{Co}_{0,4}\text{Mn}_{1,5-y}\text{Cr}_y\text{Sn}_{0,5}$	428,9	427,4	431,9	451,6	492,5

ние на 50 К ниже полученного с помощью ПМП для сплава $\text{Ni}_{1,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,5}\text{Sn}_{0,5}$. Кроме того, экспериментальные значения температуры Кюри для сплавов $\text{Ni}_{1,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,2}\text{Sn}_{0,8}$ и $\text{Ni}_{1,68}\text{Co}_{0,32}\text{Mn}_{1,2}\text{Sn}_{0,8}$ имеют значения 382 К и 417 К, соответственно [293]. Экспериментальные результаты подтверждают полученную с помощью первопринципных вычислений тенденцию к увеличению температуры Кюри с увеличением содержания Co.

6.6 Магнитные свойства сплавов Ni-Co-Mn-Cr-Sn, вычисленные с помощью подхода суперячеек

Полученные в параграфе (6.3) значения равновесного параметра кристаллической решетки, а также основные магнитные состояния (см. таблицу 39) были использованы в дальнейших вычислениях параметров магнитного обменного взаимодействия суперячеек $\text{Ni}_7\text{Co}_1\text{Mn}_5\text{Cr}_1\text{Sn}_2$.

Таблица 39 — Равновесные параметры кристаллической решетки a_0 (в Å) и основное магнитное состояние, использованные для вычислений магнитных свойств суперячеек $\text{Ni}_7\text{Co}_1\text{Mn}_5\text{Cr}_1\text{Sn}_2$

Суперячейка	a_0	Основное состояние
1 тип	5,971	ФМ
2 тип	5,951	ФиМ-2
3 тип	5,952	ФиМ-3

На рисунках 6.17-6.19 представлены параметры магнитного обменного взаимодействия ФМ кубической фазы сплава $\text{Ni}_7\text{Co}_1\text{Mn}_5\text{Cr}_1\text{Sn}_2$ в зависимости от расстояния между парами атомов i и j , вычисленные для суперячейки 1 типа (рисунок 6.17), 2 типа (рисунок 6.18) и 3 типа (рисунок 6.19). На рисунках 6.17-6.19(а) показаны внутривузельные взаимодействия, на рисунках 6.17-6.19(б) показаны межвузельные взаимодействия для суперячеек 1, 2 и 3 типов, соответственно.

Взаимодействие между атомами Ni (см. рисунок 6.17(а)) приблизительно равно нулю во всех координационных сферах. Взаимодействие между ближайшими соседними атомами Co является ФМ и равно 1 мэВ; во второй координационной сфере данное взаимодействие уменьшается до нуля. Взаимодействие между ближайшими соседними атомами Cr является ФМ и приблизительно равно 3 мэВ; для второй координационной сферы это взаимодействие уменьшается до слабого АФМ близкого к нулю. Взаимодействие между ближайшими соседними атомами Mn является ФМ и равно 2 мэВ; для второй координационной сферы это взаимодействие уменьшается до 1,5 мэВ, а затем уменьшает-

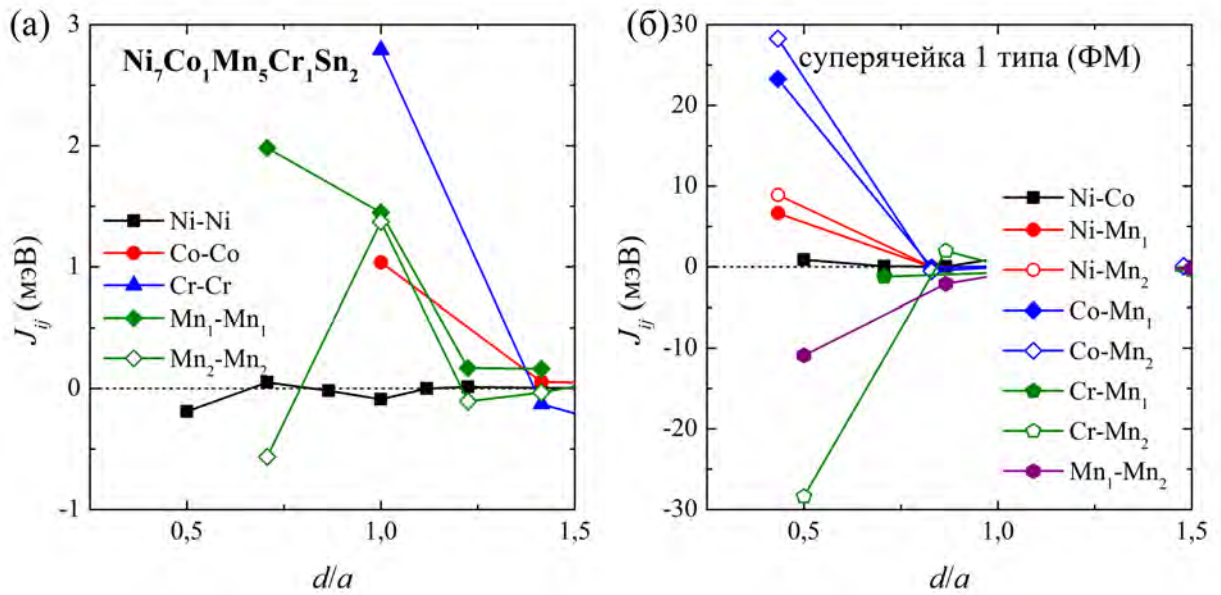


Рисунок 6.17 — Параметры магнитного обменного взаимодействия как функция расстояния (d/a) между атомами i и j для суперячейки $\text{Ni}_7\text{Co}_1\text{Mn}_5\text{Cr}_1\text{Sn}_2$ 1 типа, вычисленные при равновесных параметрах решетки и построенные для (а) внутривузловых взаимодействий, (б) междоузловых взаимодействий

ся с увеличением расстояния между атомами. В противоположность взаимодействию между ближайшими соседними атомами Mn_2 является АФМ и равно $-0,5$ мэВ. Во второй координационной сфере данное взаимодействия становится равным взаимодействию между атомами Mn_1 во второй координационной сфере. В следующих сферах взаимодействия атомами между Mn_2 приблизительно равно взаимодействию между атомами Mn_1 .

Для междоузловых взаимодействий (см. рисунок 6.17(б)) наблюдается осциллирующий затухающий характер J_{ij} . Взаимодействие между атомами Ni и Co приблизительно равно нулю во всех координационных сферах. Взаимодействие между ближайшими соседними атомами Ni- $\text{Mn}_{1(2)}$ являются ФМ. Взаимодействие между атомами Ni- Mn_2 больше, чем между Ni- Mn_1 и равно 10 мэВ, в то время как для Ni- Mn_1 является ≈ 7 мэВ. Взаимодействие между ближайшими соседними атомами Co- $\text{Mn}_{1(2)}$ также является ФМ, но очень сильным. Значение этих взаимодействий составляет 25 и 30 мэВ для взаимодействий Co- Mn_1 и Co- Mn_2 , соответственно. Взаимодействие Cr- Mn_1 приблизительно равно нулю во всех координационных сферах. В то же время для взаимодействия Cr- Mn_2 можно отметить сильный АФМ характер. Величина взаимодействия между ближайшими соседними атомами составляет -30 мэВ.

Следует отметить, что атом Mn_2 располагается ближе к атому Cr, чем Mn_1 (см. рисунок 6.1(a)). Взаимодействие между атомами Mn_1 и Mn_2 также является АФМ и равно -10 мэВ. Это взаимодействие возрастает с увеличением расстояния между атомами и в третьей координационной сфере становится равным нулю.

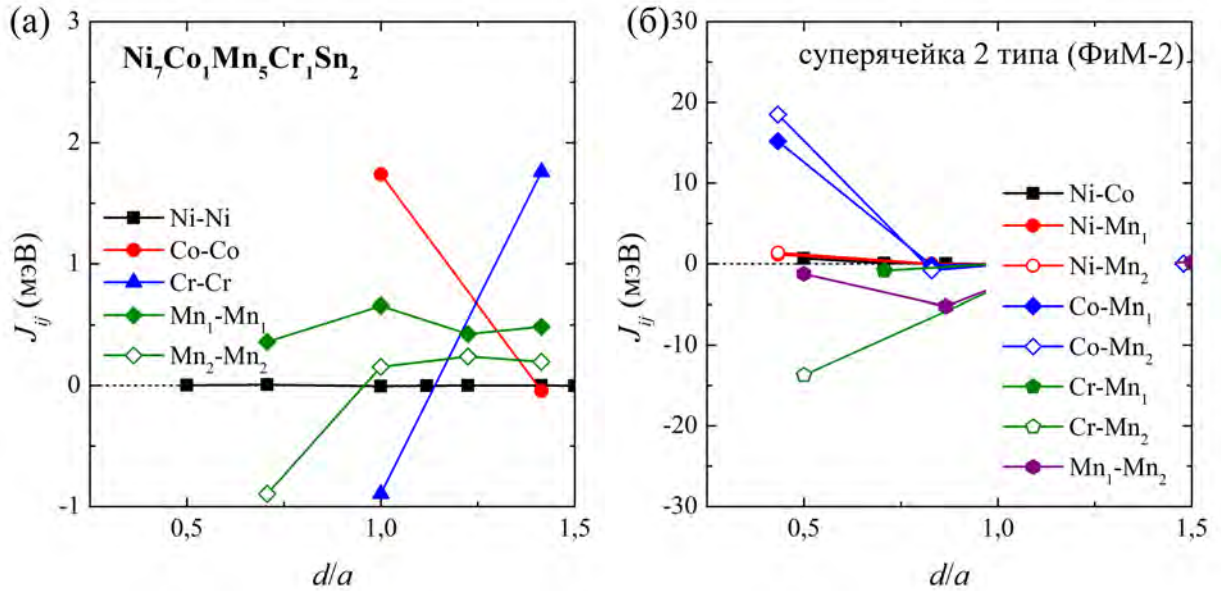


Рисунок 6.18 — Параметры магнитного обменного взаимодействия как функция расстояния (d/a) между атомами i и j для суперячейки $Ni_7Co_1Mn_5Cr_1Sn_2$ 2 типа, вычисленные при равновесных параметрах решетки и построенные для (а) внутривузельных взаимодействий, (б) междоузельных взаимодействий

Для суперячейки 2 типа можно отметить, что поведение внутривузельных взаимодействий в целом аналогично поведению, наблюдаемому для суперячейки 1 типа, с некоторыми особенностями (рисунок 6.18(a)). Взаимодействие между ближайшими соседними атомами Cr является слабым АФМ ($\approx -0,25$ мэВ) и увеличивается во второй координационной сфере до 0,5 мэВ. Взаимодействие между ближайшими соседними атомами Mn_2 равно нулю. Для второй координационной сферы (в отличие от суперячейки 1 типа) это взаимодействие отличается от взаимодействия Mn_1 - Mn_1 во второй координационной сфере. Поведение междоузельных взаимодействий для суперячейки 2 типа аналогично междоузельным взаимодействиям для суперячейки 1 типа (рисунок 6.18(б)). Значение взаимодействия между ближайшими соседними атомами Co-Mn₁ меньше, чем в случае суперячейки 1 типа и равно 20 мэВ. Взаимодействие между ближайшими соседними атомами Co-Mn₂ равно 18 мэВ.

имодействие между ближайшими соседними атомами Cr-Mn₂ приблизительно равно -15 мэВ.

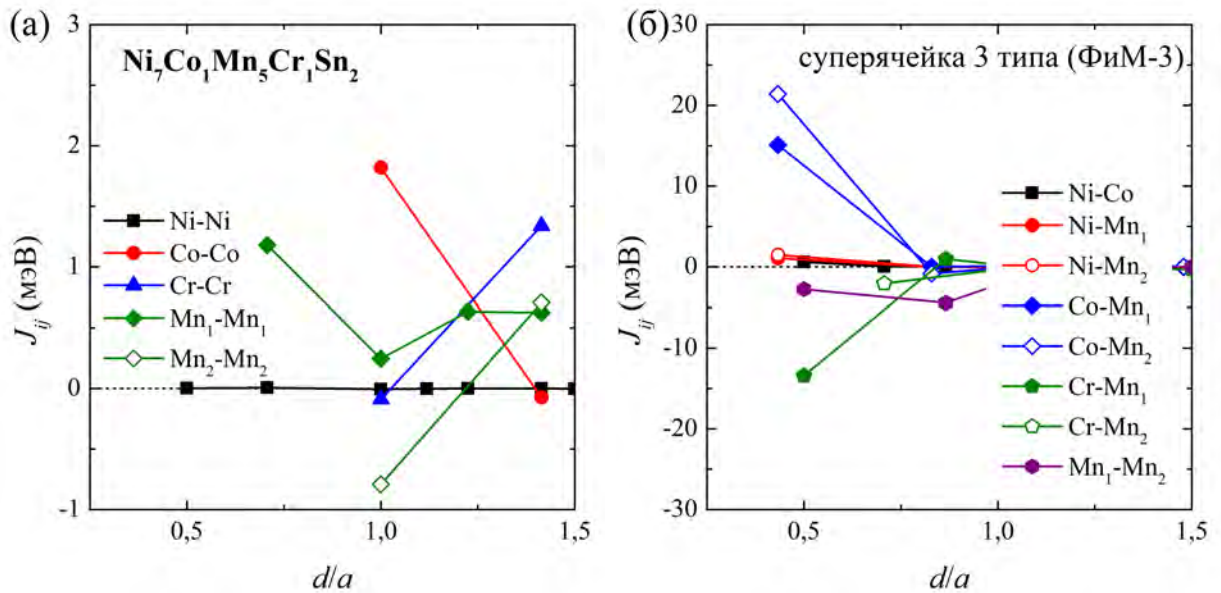


Рисунок 6.19 — Параметры магнитного обменного взаимодействия как функция расстояния (d/a) между атомами i и j для суперячейки $\text{Ni}_7\text{Co}_1\text{Mn}_5\text{Cr}_1\text{Sn}_2$ 3 типа, вычисленные при равновесных параметрах решетки и построенные для (а) внутривузловых взаимодействий, (б) междоузловых взаимодействий

Для суперячейки 3 типа отмечается изменение поведения некоторых взаимодействий (см. рисунок 6.19(а, б)). Взаимодействие для ближайших соседних атомов Cr равно 5 мэВ. Взаимодействие Cr-Mn₂ становится равным нулю, в то время как взаимодействие Cr-Mn₁ становится сильным АФМ (≈ -20 мэВ). Отметим, что в суперячейке 3 типа атом Mn₁ является ближайшим соседом для атома Cr, чем в случае суперячеек 1 и 2 типов. Таким образом, мы можем заключить, что атомы Cr взаимодействуют с ближайшим атомом Mn антиферромагнитно.

Полученные параметры магнитного обменного взаимодействия позволяют оценить температуру Кюри с помощью ПМП. В результате оценки были получены значения температур Кюри, которые представлены в таблице 40.

В заключение нанесем на один график все полученные в данной главе температуры Кюри аустенита. Для вычислений были использованы равновесные параметры кристаллической решетки, а также основное магнитное состояние сплавов. Вычисления были проведены с помощью подхода метода ККР в рамках приближения КП для ячейки L2₁ из 4 атомов, кроме данных для

Таблица 40 — Температуры Кюри аустенита T_C (в К), оцененные с помощью ПМП вместе с полными магнитными моментами μ_0 (в μ_B) для суперячеек $\text{Ni}_7\text{Co}_1\text{Mn}_5\text{Cr}_1\text{Sn}_2$ различных типов

	1 тип	2 тип	3 тип
μ_0	6,30	2,09	2,26
T_C	634,5	562,8	564,6

$\text{Ni}_7\text{Co}_1\text{Mn}_5\text{Cr}_1\text{Sn}_2$. Полученная зависимость T_C от концентрации Cr y для разных концентраций Co x приведена на рисунке 6.20.

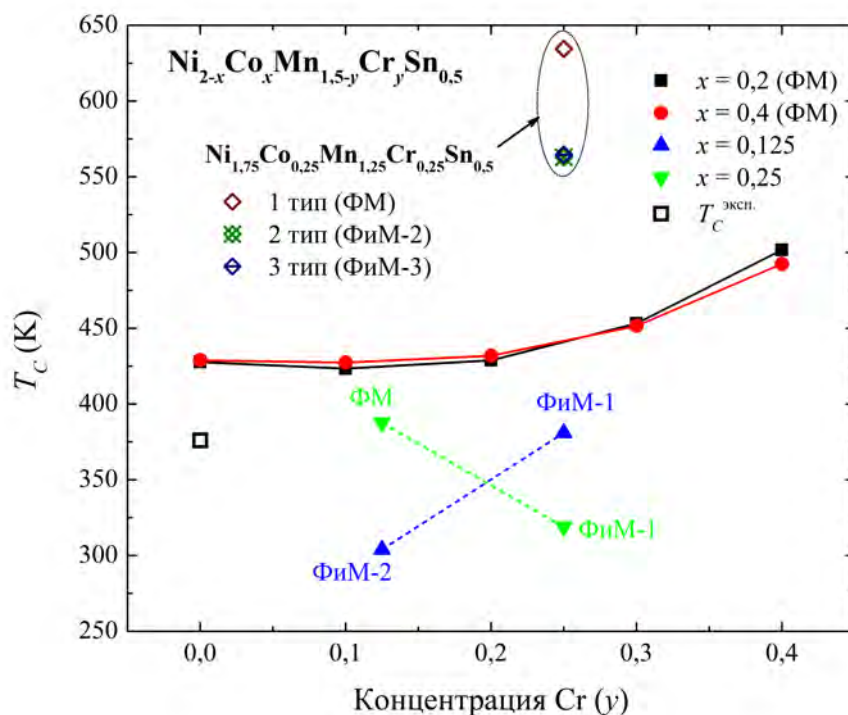


Рисунок 6.20 — Температуры Кюри аустенита сплавов $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{1,5-y}\text{Cr}_y\text{Sn}_{0,5}$ в зависимости от концентраций Co (x) и Cr ($0 \leq y \leq 0,4$). Для сравнения приведена температура Кюри $T_C^{\text{эксп.}}$ для сплава $\text{Ni}_{1,48}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,56}\text{Sn}_{0,44}$ из работы [292]

Можно отметить, что температуры Кюри лежат в интервале $200 \div 500$ К. Исключение составляют температуры Кюри, полученные для суперячеек $\text{Ni}_7\text{Co}_1\text{Mn}_5\text{Cr}_1\text{Sn}_2$. Для суперячейки 1 типа, $T_C = 634,5$ К. Вычисления, проведенные в параграфе 6.3 показали, что основным состоянием суперячейки $\text{Ni}_7\text{Co}_1\text{Mn}_5\text{Cr}_1\text{Sn}_2$ 1 типа является ФМ упорядочение. В то же время, иссле-

дования показывают, что данная конфигурация атомов в суперячейке является наименее устойчивой. В целом, можно отметить, что температуры Кюри, вычисленные для суперячеек, имеют завышенные значения по сравнению с температурами Кюри, вычисленными с использованием приближения КП. Значения же полученные с помощью приближения КП для ячейки $L2_1$ из 4 атомов, коррелируют между собой: температуры Кюри, вычисленные для ФМ конфигурации близки по значению между собой; температуры Кюри для ФМ конфигураций имеют значения меньше в сравнении с ФМ конфигурацией.

6.7 Выводы к главе 6

В данной главе представлены результаты систематических исследований влияния добавки Со и Сг на основное магнитное состояние, магнитные, а также электронные свойства сплавов Ni-Mn-Sn. Исследования влияния распределения легирующих элементов на основное состояние с помощью суперячейки, составленной из 16 атомов, показывают, что суперячейка, в которой ближайшими для атома Сг являются один атом Sn и два атома Mn, более устойчива в аустените, в то время как суперячейка, в которой атом Сг окружен тремя атомами Mn, является более благоприятной в мартенсите. Кроме того, в случае обсуждаемых суперячеек мартенситное превращение может происходить без магнитного фазового перехода. В случае усреднения по различным атомным распределениям и тетрагональным/ромбическим искажениям ФП аустенит-мартенсит также не сопровождается сменой магнитного состояния. Вычисление параметров магнитного обменного взаимодействия в суперячейке, составленной из 16 атомов показали, что атомы Сг взаимодействуют с ближайшим атомом Mn антиферромагнитно.

Исследования влияния распределения легирующих элементов на основное состояние с помощью суперячейки, составленной из 32 атомов показывают, что в случае композиции $Ni_{14}Co_2Mn_{11}Cr_1Sn_4$, структурный ФП аустенит-мартенсит может сопровождаться магнитным переходом из ФМ аустенита в мартенсит с магнитной конфигурацией ФМ-2 или ФМ-3, которые в мартенсите очень близки по энергии. В связи с этим можно предположить, что мартенситная фаза

имеет сложную магнитную структуру, в которой могут сосуществовать спиновые конфигурации ФМ-2 (в которой магнитный момент избыточных атомов Mn, расположенных на подрешетке Sn антипараллелен) и ФМ-3 (в которой магнитные моменты избыточных атомов Mn, расположенных на подрешетке Sn антипараллелен и Cr антипараллельны). В случае наиболее выгодного распределения атомов легирующих элементов разница энергий между спиновыми конфигурациями ФМ-2 и ФМ-3 увеличивается и конфигурация ФМ-2 становится более выгодной. В этом случае достигается большая разница магнитных моментов $\Delta\mu \approx 4,4 \mu_B/\text{ф.е.}$ В других пятикомпонентных сплавах мартенситный переход не сопровождается изменением магнитного момента, так как происходит в ФМ состоянии.

Исследование влияния концентрации легирующих элементов на магнитные и электронные свойства с использованием приближения когерентного потенциала показывает, что взаимодействие между ближайшими соседями $\text{Mn}_1\text{-Ni(Co)}$ и $\text{Mn}_2\text{-Ni(Co)}$ являются ФМ. Взаимодействие $\text{Mn}_1(\text{Mn}_2)\text{-Ni}$ имеет величину 5 – 7 мэВ. Взаимодействие $\text{Mn}_1(\text{Mn}_2)\text{-Co}$ имеет величину 15 – 19 мэВ. Взаимодействие между ближайшими соседями $\text{Mn}_1\text{-Mn}_2$ и $\text{Mn}_1(\text{Mn}_2)\text{-Cr}$ являются АФМ, при этом взаимодействие $\text{Mn}_1\text{-Cr}$ имеет величину $-15 \div -17$ мэВ, тогда как взаимодействие $\text{Mn}_1\text{-Mn}_2$ имеет величину -8 мэВ. Увеличение концентрации атомов Cr приводит к уменьшению абсолютной величины обменных взаимодействий, а увеличение концентрации атомов Co – к увеличению абсолютной величины обменных взаимодействий. Исследование композиционной зависимости плотности электронных состояний от концентрации легирующих элементов показало, что при увеличении содержания Co и Cr спиновая поляризация на уровне Ферми уменьшается.

Основные результаты главы отражены в работах [A8–A10; A14; A34; A35].

Заключение

В данной работе теоретически исследованы кристаллическая структура, а также магнитные и электронные свойства трех-, четырех- и пятикомпонентных сплавов Гейслера Ni(Co, Pt)-Mn(Cr)-Z ($Z = \text{Ga, Ge, In, Sn}$) и Co_2YZ ($Y = \text{Cr, Fe, Mn, Z} = \text{Al, Ge, Si}$) с использованием феноменологической теории структурных и магнитных фазовых переходов Ландау, а также в рамках первопринципных расчетов и метода Монте-Карло.

Основные значимые результаты работы заключаются в следующем.

1. С помощью феноменологической теории структурных и магнитных фазовых переходов Ландау исследованы фазовые диаграммы в ферро-, ферри- и антиферромагнетиках кубической симметрии с учетом магнитоупругого взаимодействия, модуляции кристаллической решетки, инверсии обменного взаимодействия, эффекта Яна-Теллера и внешнего магнитного поля. Показано, что феноменологический подход позволяет получить полную картину возможных фазовых превращений в сплавах Гейслера Ni-Mn-Z ($Z = \text{Ga, In, Sn, Sb}$). В частности, полученные в рамках данного подхода фазовые переходы были экспериментально обнаружены до выполненных в данной работе исследований или были получены позже. Тем самым подтверждена универсальность теории фазовых переходов Ландау по предсказанию возможных фазовых превращений.
2. С помощью вычислений *ab initio* в рамках подхода суперячейки (составленной из 16 атомов) исследованы структурные и магнитные свойства сплавов Ni-Mn-Ga. Построена тройная фазовая диаграмма, на которой показано, что область с избытком атомов Ga имеет наибольший параметр решетки, наименьший магнитный момент, тогда как области с избытком атомов Ni имеют наименьший параметр решетки и наибольший магнитный момент. Область с избытком атомов Mn характеризуется малым параметром решетки и небольшим магнитным моментом. Для композиций с избытком атомов Ni и Ga, энергетически выгодным является ферромагнитное упорядочение. Для композиций с избытком Mn, энергетически выгодным является ферримагнитное упорядочение – магнитное упорядочение, в котором магнитные моменты ато-

мов Mn на подрешетке Mn и Ga антипараллельны магнитным моментам Mn на других подрешетках.

3. С помощью первопринципных расчетов и моделирования методом Монте-Карло исследованы магнитные свойства сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ge}$ и $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Ge}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 0,875$). В случае сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Ge}_{1-x}$ с $x < 0,875$ ферромагнитная конфигурация, с антипараллельными магнитными моментами атомов Mn, на позициях Ge энергетически более устойчива в отличие от ферромагнитной конфигурации. Расчеты *ab initio* тетрагонально искаженных структур показали, что мартенситное превращение может быть реализовано в составах, содержащих как избыток Ni, так и избыток Mn. Более того, обнаружено, что разница энергий аустенитной и мартенситной фаз увеличивается с увеличением содержания избыточных атомов: Ni или Mn. С помощью вычисленных *ab initio* параметров магнитного обменного взаимодействия были рассчитаны температуры Кюри в зависимости от содержания избыточных атомов в сплавах $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ge}$ и $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Ge}_{1-x}$. Впервые построены $T - x$ фазовые диаграммы для $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ge}$ и $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Ge}_{1-x}$. Результаты моделирования критических температур для сплавов Ni-Mn-Ge как с избытком Ni, так и с избытком Mn находится в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными $T - x$ диаграммами.
4. С помощью первопринципных вычислений проведены исследования структурных, электронных и магнитных свойств сплавов Co_2YZ ($Y = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}$, $Z = \text{Al}, \text{Ge}, \text{Si}$). Расчеты энергии искаженной кубической (тетрагональной) структуры показали, что ряд составов ($\text{Co}_2\text{Cr}(\text{Si}, \text{Ge})$ и $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Si}, \text{Ge})$) демонстрируют тенденцию к псевдомартенситному превращению. Приложение внешнего давления до 20 ГПа индуцирует устойчивую мартенситную фазу для данных сплавов. Для остальных сплавов внешнее давление не приводит к возможности превращения «аустенит-мартенсит». Показано также, что полуметаллические свойства исчезают при приложении давления, поскольку приложенное давление приводит к увеличению ширины энергетической щели в подзоне с направлением спина «вниз». Используя расчеты дальнедействующих параметров магнитного обменного взаимодействия между магнитными атомами в классическом гамильтониане Гейзенберга, были определены температуры Кюри. Показано, что температура Кюри для сплавов Co_2YZ уменьшается с уменьшением числа валентных электронов атомов Y (т.е. за-

мещением Fe на Mn и Cr). Кроме того показано, что приложение внешнего давления приводит к увеличению температуры Кюри во всех сплавах Co_2YZ , исключая $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Si}, \text{Ge})$.

5. С помощью первопринципных расчетов и моделирования методом Монте-Карло исследовано влияние структурного беспорядка на магнитные и электронные свойства сплава Co_2CrAl . Обнаружено, что учет структурного беспорядка типа $D0_3$ приводит к уменьшению полного магнитного момента до значения, близкого к экспериментальному. Однако эта структура при нулевой температуре энергетически невыгодна по сравнению с упорядоченной структурой $L2_1$. Используя вычисленные параметры магнитного обменного взаимодействия в гамильтониане Гейзенберга в рамках моделирования методом Монте-Карло, рассчитаны температурные зависимости магнитных и термодинамических свойств как для упорядоченных, так и для неупорядоченных систем. Анализ поведения свободных энергий как для упорядоченной, так и для неупорядоченных структур в зависимости от температуры, показал, что неупорядоченная структура с меньшим магнитным моментом может быть более выгодной при высоких температурах.
6. С помощью вычислений *ab initio* и моделирования методом Монте-Карло исследованы структурные и магнитные свойства сплавов $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{Mn}(\text{Ga}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Sn})$ ($0 \leq x \leq 2$). Построены $T - x$ фазовые диаграммы. Исследование показало, что увеличение концентрации Pt уменьшает температуру Кюри, а также увеличивает температуру мартенситного перехода. Добавление Pt приводит к стабилизации мартенситной фазы в сплавах $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{Mn}(\text{Ge}, \text{In}, \text{Sn})$. На фазовых диаграммах при больших концентрациях Pt ($x \geq 1,0$) мартенситный переход происходит в парамагнитном состоянии. Полученная фазовая диаграмма для системы $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{MnGa}$ ($0 \leq x \leq 1$) находится в хорошем согласии с фазовой диаграммой, полученной экспериментально.
7. С помощью вычислений *ab initio* и моделирования методом Монте-Карло исследованы структурные и магнитные свойства сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ga}$ ($0 \leq x \leq 1$). Показано, что равновесные параметры кристаллической решетки и величина тетрагональных искажений слабо зависят от концентрации Cr. Впервые построена $T - x$ фазовая диаграмма. Результаты показывают, что температура Кюри для $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ga}$ ($0 \leq x \leq 1$) уменьшается с увеличе-

нием концентрации Cr, что находится в хорошем согласии с экспериментальными данными.

8. С использованием теории функционала плотности и моделирования методом Монте-Карло исследованы структурные, магнитные и магнитокалорические свойства соединений Ni-Co-Mn-(Sn, Al). Расчеты свободной энергии показали, что исходное соединение $\text{Ni}_{1,625}\text{Co}_{0,375}\text{Mn}_{1,625}\text{Sn}_{0,375}$ обладает устойчивой аустенитной фазой во всем интервале температур, в то время как $\text{Ni}_{1,625}\text{Co}_{0,375}\text{Mn}_{1,625}\text{Sn}_{0,25}\text{Al}_{0,125}$ демонстрирует превращение ферромагнитный аустенит \longleftrightarrow ферромагнитный мартенсит, который сопровождается большим изменением намагниченности $> 6,5 \mu_B/\text{ф.е.}$, что приводит к адиабатическому изменению температуры $\Delta T_{\text{ад.}} \approx -7,5 \text{ К}$ при изменении внешнего магнитного поля $\Delta \mu_0 H_{\text{внешн.}} = 2 \text{ Тл.}$ Данный результат подтверждается экспериментальными данными.
9. Исследования влияния распределения в суперячейке легирующих элементов Co и Cr на основное состояние, магнитные и электронные свойства сплавов Ni-Mn-Sn показали, что мартенситная фаза имеет сложную магнитную структуру, в которой могут сосуществовать спиновые конфигурации, как с антипараллельной ориентацией магнитных моментов избыточных атомов Mn, так и антипараллельными ориентациями магнитных моментов избыточных атомов Mn и атомов Cr. В случае наиболее выгодного распределения атомов легирующих элементов разница энергий между данными спиновыми конфигурациями увеличивается и конфигурация с антипараллельной ориентацией магнитных моментов избыточных атомов Mn становится более выгодной.
10. Исследование влияния концентрации легирующих элементов на магнитные свойства показывает, что увеличение содержания атомов Co и Cr приводит к смене магнитных состояний в аустените и мартенсите. При равном числе атомов Co и Cr в суперячейке соединений Ni-Co-Mn-Cr-Sn в аустените и мартенсите устойчивыми являются одинаковые спиновые конфигурации, в то время как при разном количестве атомов Co и Cr в суперячейке спиновые конфигурации в аустенитной и мартенситной фазах разные. Кроме того, увеличение атомов Co приводит к уменьшению разности энергий аустенитной и мартенситной (а следовательно и температуры мартенситного перехода T_m) фаз. Наибольшее значение изменения намагниченности достигается в сплаве $\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{1,325}\text{Cr}_{0,125}\text{Sn}_{0,5}$ $\Delta \mu \approx 4,4 \mu_B/\text{ф.е.}$

Таким образом, полученные результаты имеют научный интерес для решения фундаментальной задачи теории фазовых переходов – влияния взаимодействия различных подсистем магнитоупорядоченных веществ на фазовые переходы. Данные результаты можно использовать для выработки рекомендации по подбору сплавов оптимального состава с наиболее ярко выраженными эффектами, что может иметь в будущем большое практическое значение при создании магнитных охлаждающих устройств с использованием исследуемых материалов в качестве рабочего тела, а также при создании различных устройств функциональной электроники и микромеханики.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность и признательность своему научному консультанту Василию Дмитриевичу Бучельникову за ценные советы и поддержку оказываемую соискателю на протяжении всех этапов совместной научной работы.

Отдельную признательность автор выражает Владимиру Владимировичу Соколовскому за помощь в постановке задач, обсуждении результатов, написании статей, а также незабываемое время, проведенное в совместных научных командировках.

Автор признателен своим коллегам, в частности Сергею Валерьевичу Таскаеву, Игорю Валерьевичу Бычкову за ценные комментарии и каверзные вопросы во время обсуждения результатов работы.

Автор также благодарен коллективам кафедры физики конденсированного состояния и кафедры радиофизики и электроники Челябинского государственного университета за доброжелательное отношение и всестороннюю помощь.

Искренняя благодарность супруге Анастасии за терпение, поддержку и вдохновение во время написания диссертации.

Список публикаций автора по теме диссертации

- A1. Фазовая диаграмма сплавов Гейслера с инверсией обменного взаимодействия / В.Д. Бучельников, С.В. Таскаев, М.А. Загребин, П. Энтель // Письма в ЖЭТФ. — 2007. — Т. 85, вып. 11. — С. 689–693.
- A2. The phase diagrams of Ni-Mn-Ga alloys in the magnetic field / V.D. Buchelnikov, S.V. Taskaev, M.A. Zagrebin, D.I. Ermakov, V.V. Koledov, V.G. Shavrov, T. Takagi // J. of Magnetism and Magnetic Materials. — 2007. — V. 313. — P. 312–316.
- A3. Phase transitions in Ni-Mn-Ga alloys with the account of crystal lattice modulation / V.D. Buchelnikov, S.V. Taskaev, M.A. Zagrebin, A.T. Zayak, T. Takagi // J. of Magnetism and Magnetic Materials. — 2007. — V. 316. — P. e591–e594.
- A4. Phase diagrams of $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ Heusler alloys from Hubbard Hamiltonian with account of Jahn-Teller effect / M.A. Zagrebin, V.D. Buchelnikov, S.V. Taskaev, N.Yu. Fedulova // Materials Research Society Symposium Proceedings. 2011. — V. 1310. — P. 66–71.
- A5. Zagrebin, M.A. Investigation of magnetic properties of Ni-Mn-Ga Heusler alloys with the help of *ab initio* calculations / M.A. Zagrebin, V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov // Вестник Челябинского государственного университета. Серия Физика, вып. 11. — 2011. — № 38(253). — С. 22–30.
- A6. *Ab initio* investigation of the structural and magnetic properties of Ni-Pt-Mn-Ga alloys / M.A. Zagrebin, V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov, P. Entel, S.V. Taskaev // Materials Research Society Symposium Proceedings. — 2013. — V. 1581. — P. 38–43.
- A7. Zagrebin, M.A. Thermodynamic analysis of possible phase states in $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ Heusler alloy / M.A. Zagrebin, V.D. Buchelnikov, K.I. Kostromitin // Physica Status Solidi C: Current Topics in Solid State Physics. — 2014. — V. 11. — P. 1144–1148.

- A8. *Ab initio* calculations of structural and magnetic properties of Ni-Co-Mn-Cr-Sn alloys / M. Zagrebin, V. Sokolovskiy, E. Smolyakova, V. Buchelnikov // MATEC Web of Conferences. — 2015. — V. 33. — P. 05003.
- A9. Predictions of a Large Magnetocaloric Effect in Co- and Cr-Substituted Heusler Alloys Using First-Principles and Monte Carlo Approaches / V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov, M.A. Zagrebin, A. Grünebohm, P. Entel // Physics Procedia. — 2015. — V. 75. — P. 1381–1388.
- A10. Density of States of Co- and Cr-Doped $\text{Ni}_{2.0}\text{Mn}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}$ Heusler Alloys / M.A. Zagrebin, V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov, M.A. Klyuchnikova // Materials Science Forum. — 2016. — V. 845. — P. 162–165.
- A11. Zagrebin, M.A. Electronic and magnetic properties of the Co_2 -based Heusler compounds under pressure: First-principles and Monte Carlo studies / M.A. Zagrebin, V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov // J. of Physics D: Appl. Physics. — 2016. — V. 49, no. 35. — P. 355004.
- A12. First-principles and Monte Carlo studies of the $\text{Ni}_2(\text{Mn,Cr})\text{Ga}$ Heusler alloys electronic and magnetic properties / M.A. Zagrebin, V.V. Sokolovskiy, E.E. Smolyakova, V.D. Buchelnikov // Materials Research Express. — 2017. — V. 4, no. 2. — P. 026105.
- A13. Sokolovskiy, V.V. Magnetic properties and martensitic transformation of Ni-Mn-Ge Heusler alloys from first-principles and Monte Carlo studies / V.V. Sokolovskiy, M.A. Zagrebin, V.D. Buchelnikov // J. of Physics D: Appl. Physics. — 2017. — V. 50, no. 19. — P. 195001.
- A14. Zagrebin, M.A. *Ab initio* calculations of structural and magnetic properties of Ni-Co-Mn-Cr-Sn supercell / M.A. Zagrebin, V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov // Intermetallics. — 2017. — V. 87. — P. 55–60.
- A15. Effect of structural disorder on the ground state properties of Co_2CrAl Heusler alloy / M.A. Zagrebin, V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov, O.O. Pavluchina // Physica B: Condensed Matter. — 2017. — V. 519. — P. 82–89.

- A16. Zagrebin, M.A. Complex investigation of structural and magnetic properties of the Ni-Mn-(Ga,Ge) alloys within *ab initio* approach / M.A. Zagrebin, V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov // Materials Today: Proceedings. — 2017. — V. 4. — P. 4616–4620.
- A17. Structural, magnetic and electronic properties of Ni-Mn-Ga-Cr Heusler alloys: *ab initio* and Monte Carlo studies / E.E. Smolyakova, M.A. Zagrebin, V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov // Materials Today: Proceedings. — 2017. — V. 4. — P. 4621–4625.
- A18. Monte Carlo simulations of thermal hysteresis in Ni-Mn-based Heusler alloys / V.V. Sokolovskiy, M.A. Zagrebin, V.D. Buchelnikov, P Entel // Physica Status Solidi B: Basic Solid State Physics. — 2018. — V. 255. — P. 1700265.
- A19. Zagrebin, M.A. Phenomenological analysis of thermal hysteresis in Ni-Mn-Ga Heusler alloys / M.A. Zagrebin, V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov // Phase Transitions. — 2018. — V. 91, iss. 5. — P. 469–476.
- A20. Buchelnikov, V.D. Magnetic states of Ni_2MnZ and Ni_2CrZ ($Z = \text{Al, As, Bi, Ga, Ge, In, P, Pb, Sb, Si, Sn, Tl}$) Heusler alloys / V.D. Buchelnikov, M.A. Zagrebin, V.V. Sokolovskiy // J. of Magnetism and Magnetic Materials. — 2018. — V. 459. — P. 78–83.
- A21. Sokolovskiy, V.V. Magnetocaloric effect in Ni-Co-Mn-(Sn, Al) Heusler alloys: Theoretical study / V. Sokolovskiy, M. Zagrebin, V. Buchelnikov // J. of Magnetism and Magnetic Materials. — 2018. — V. 459. — P. 295–300.
- A22. Комплексное исследование фазовой диаграммы сплавов Гейслера Ni-Pt-Mn-Ga / М.А. Загребин, С.А. Деревянко, В.В. Соколовский, В.Д. Бучельников // Письма о материалах. — 2018. — Т. 8, вып. 1. — С. 21–26.
- A23. The Effect of Pt-doping on Properties of Ni-Mn-(Ge, In) Heusler Alloys / M.A. Zagrebin, V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov, O.N. Miroshkina, M.V. Matyunina // Materials Research Proceedings. — 2018. — V. 9. — P. 122–127.

- A24. Ternary phase diagram of Ni-Mn-Ga: insights from *ab initio* calculations / Y. Sokolovskaya, M. Zagrebin, V. Buchelnikov, A. Zayak // EPJ Web of Conferences. — 2018. — V. 185. — P. 05012.
- A25. The effect of anti-site disorder on structural and magnetic properties of Ni-Co-Mn-In alloys: *Ab initio* and Monte Carlo studies / V.V. Sokolovskiy, M.A. Zagrebin, V.D. Buchelnikov, P. Entel // IEEE Transactions On Magnetism. — 2018. — V. 54, no. 11. — P. 2502705.
- A26. Zagrebin, M.A. First-principles investigations of reference states of Co₂CrIn Heusler alloys / M.A. Zagrebin, V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». 2019. — Т. 11, № 1. — С. 59–67.
- A27. Zagrebin, M.A. Ground state and magnetic properties of the Cr-doped Ni-Mn-(Ga, Ge, In, Sn) alloys: Insights from *ab initio* study / M.A. Zagrebin, V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov // J. of Magnetism and Magnetic Materials. — 2019. — V. 470. — P. 123–126.
- A28. Sokolovskiy, V.V. First-principles study of Ni-Co-Mn-Sn alloys with regular and inverse Heusler structure / V. Sokolovskiy, M. Zagrebin, V. Buchelnikov // J. of Magnetism and Magnetic Materials. — 2019. — V. 476. — P. 546–550.
- A29. Фазовые превращения в сплавах Ni(Co)-Mn(Cr,C)-(In,Sn): исследования из первых принципов / В.Д. Бучельников, В.В. Соколовский, О.Н. Мирошкина, Д.Р. Байгутлин, М.А. Загребин // Физика металлов и металлосведение. — 2020. — Т. 121, вып. 3. — С. 202–209.
- A30. Exchange-correlation corrections for electronic properties of half-metallic Co₂FeSi and nonmagnetic semiconductor CoFeTiAl / O.N. Miroshkina, D.R. Baigutlin, V.V. Sokolovskiy, M.A. Zagrebin, A. Pulkkinen, B. Barbiellini, E. Lähderanta, V.D. Buchelnikov // J. of Appl. Physics. — 2020. — V. 127, iss. 17. — P. 175108.

Глава в коллективной монографии:

- A31. 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,

V.D. Buchelnikov, M.A. Zagrebin — Shape Memory Alloys: Properties, Technologies, Opportunities; eds. N. Resnina, V. Rubanik. — Zürich: Switzerland: Trans Tech Publications, 2015. — P. 38–76. — (Materials Science Foundations. Vol. 81–82).

Публикации в трудах конференций:

- A32. Загребин, М.А. Фазовая диаграмма сплавов Гейслера $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ ($x = 0 - 0.25$) в приближении модели Хаббарда с учетом эффекта Яна-Теллера / Загребин М.А., Бучельников В.Д., Федулова Н.Ю. // Международный. шк.-конф. для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании»: сб. тр. — Уфа, 2010. — Т. II. Физика. — С. 94–98.
- A33. Загребин, М.А. Основное состояние сплавов Ni-Mn-(Ga, Ge) легированных Cr: исследования из *ab initio* вычислений / М.А. Загребин, В.В. Соколовский, В.Д. Бучельников // Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах: сб. тр. междунар. конф., 6–9 сент. 2017 г, Махачкала. — Махачкала, 2017. — С. 50–53.

Другие публикации:

- A34. The Magnetic States of Co- and Cr-Doped Ni-Mn-(In, Sn) Heusler Alloys / V.D. Buchelnikov, V.V. Sokolovskiy, M.A. Zagrebin, P. Entel // Advances in Science and Technology. — 2017. — V. 97. — P. 119–123.
- A35. Buchelnikov, V.D. Reference states of Cr-doped Ni-Co-Mn-(In,Sn) alloys: insights from first principles study / V.D. Buchelnikov, V.V. Sokolovskiy, M.A. Zagrebin // Челябинский физико-математический журнал. — 2016. — Т. 1, вып. 2. — С. 117–123.
- A36. A ternary map of Ni-Mn-Ga Heusler alloys from *ab initio* calculations / Yu. Sokolovskaya, O. Miroshkina, V. Sokolovskiy, M. Zagrebin, V. Buchelnikov, A. Zayak // arXiv:2003.09128. — (Препринт / [cond-mat.mtrl-sci]).

Список цитированной литературы

1. Tadaki, T. Shape memory alloys / T. Tadaki, K. Otsuka, K. Shimizu // Annual Review of Materials Science. — 1988. — V. 18. — P. 25–45.
2. Birman, V. Review of Mechanics of Shape Memory Alloy Structures / V. Birman // Appl. Mechanics Review. — 1997. — V. 50, iss. 11. — P. 629–645.
3. Shape Memory Materials / edited by K. Otsuka, C.M. Wayman. — Cambridge, England: Cambridge University Press, 1998. — 298 p.
4. Otsuka, K. Recent developments in the research of shape memory alloys / K. Otsuka, X. Ren // Intermetallics. — 1999. — V. 7. — P. 511–528.
5. Smart Materials And Structures: New Research / edited by P.L. Reece. — New York, USA: Nova Science Publishers, 2007. — 292 p.
6. Webster, P.J. Heusler alloys / P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck // Alloys and Compounds of *d*-Elements with Main Group Elements. Part 2. — Berlin, 1988. — P. 75–79. — (Landolt-Boörnstein — Group III Condensed Matter; Vol. 19C).
7. Magnetic order and phase transition in Ni₂MnGa / P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, S.L. Town, M.S. Peak // Philosophical Mag. B. — 1984. — V. 49, iss. 3. — P. 295–310.
8. Large magnetic-field-induced strains in Ni₂MnGa single crystals / K. Ullakko, J.K. Huang, C. Kantner et al. // Appl. Physics Letters — 1996. — V. 69, iss. 13. — P. 1966–1968.
9. Observation of large magnetoresistance of magnetic Heusler alloy Ni₅₀Mn₃₆Sn₁₄ in high magnetic fields / K. Koyama, H. Okada, K. Watanabe et al. // Appl. Physics Letters — 2006. — V. 89, iss. 18. — P. 182510.
10. Exchange bias behavior in Ni–Mn–Sb Heusler alloys / M. Khan, I. Dubenko, S. Stadler, N. Ali // Appl. Physics Letters. — 2007. — V. 91, iss. 7. — P. 072510.

11. Hu, F.-X. Magnetic entropy change in $\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{22.7}\text{Ga}_{25.8}$ alloy / F.-X. Hu, B.-G. Shen, J.-R. Sun // *Appl. Physics Letters*. — 2000. — V. 76, iss. 23. — P. 3460–3462.
12. Composition dependence of magnetic and magnetothermal properties of Ni–Mn–Ga shape memory alloys / F. Albertini, F Canepa, S. Cirafici et al. // *J. of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2004. — V. 272–276, no. 3. — P. 2111–2112.
13. Large magnetic entropy change in a Heusler alloy $\text{Ni}_{52.6}\text{Mn}_{23.1}\text{Ga}_{24.3}$ single crystal / F.-X. Hu, B.-G. Shen, J.-R. Sun, G.-H. Wu // *Physical Review B*. — 2001. V. 64. — P. 132412.
14. Магнитные сплавы с памятью формы: фазовые переходы и функциональные свойства / В.Д. Бучельников, А.Н. Васильев, В.В. Колецов и др. // *Успехи физ. наук*. — 2006. — Т. 176, № 8. — С. 900–906.
15. Investigation of the influence of hydrostatic pressure on the magnetic and magnetocaloric properties of $\text{Ni}_{2-x}\text{Mn}_{1+x}\text{Ga}$ ($x = 0, 0.15$) Heusler alloys / U. Devarajan, S.E. Muthu, S. Arumugam et al. // *J. of Appl. Physics*. — 2013. — V. 114, iss. 5. — P. 053906.
16. Planes, A. Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys / A. Planes, L. Mañosa, M. Acet // *J. of Physics: Condensed Matter*. — 2009. — V. 21, no. 23. — P. 233201.
17. Direct observation of half-metallicity in the Heusler compound Co_2MnSi / M. Jourdan, J. Minár, J. Braun et al. // *Nature Communications*. — 2014. — V. 5. — P. 3974.
18. Ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni–Mn–In alloys / T. Krenke, M. Acet, E.F. Wassermann et al. // *Physical Review B*. — 2006. — V. 73. — P. 174413.
19. Structural studies of $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ by powder x-ray diffraction and total energy calculations / S. Banik, R. Ranjan, A. Chakrabarti et al. // *Physical Review B*. — 2007. — V. 75. — P. 104107.

20. Anisotropic perpendicular axis magnetostriction in twinned $Tb_xDy_{1-x}Fe_{1.95}$ / J.P. Teter, M. Wun-Fogle, A.E. Clark, K. Mahoney // *J. of Appl. Physics.* — 1990. — V. 67, iss. 9. — P. 5004–5006.
21. Ферромагнетики с памятью формы / А.Н. Васильев, В.Д. Бучельников, Т. Такаги и др. // *Успехи физ. наук.* — 2003. — Т. 173, № 6. — С. 577–608.
22. Planes, A. Ferromagnetic Shape-Memory Alloys / A. Planes, L. Mañosa // *Materials Science Forum.* — 2006. — V. 512. — P. 145–152.
23. Modelling the phase diagram of magnetic shape memory Heusler alloys / P. Entel, V.D. Buchelnikov, V.V. Khovailo et al. // *J. of Physics D: Appl. Physics.* — 2006. — V. 39, no. 5. — P. 865–889.
24. Shape memory alloys: a summary of recent achievements / P. Entel, V.D. Buchelnikov, M.E. Gruner et al. // *Materials Science Forum.* — 2008. — V. 583. — P. 21–41.
25. Heusler Alloys: Properties, Growth, Applications / eds. C. Felser, A. Hirohata. — Basel, Switzerland: Springer Nature. — 2016. — 486 p. (Springer Series in Materials Science book series Vol. 222).
26. Sharma, V.K. Large inverse magnetocaloric effect in $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ / V.K. Sharma, M.K. Chattopadhyay, S.B. Roy // *J. of Physics D: Appl. Physics.* — 2007. — V. 40, no. 7. — P. 1869–1873.
27. Variation of magnetoresistance in $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ with composition / S. Banik, S. Singh, R. Rawat et al. // *J. of Appl. Physics.* — 2009. — V. 106, iss. 10. — P. 103919.
28. On tuning the magnetocaloric effect in Ni–Mn–In Heusler alloy ribbons with thermal treatment / R. Caballero-Flores, T. Sánchez, W.O. Rosa et al. // *J. of Alloys and Compounds.* — 2012. — V. 545. — P. 216–221.
29. Kübler, J. Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys / J. Kübler, A.R. William, C.B. Sommers // *Physical Review B.* — 1983. — V. 28. — P. 1745–1755.

30. 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.
31. Himmetoglu, B. Origin of magnetic interactions and their influence on the structural properties of Ni₂MnGa and related compounds / B. Himmetoglu, V.M. Katukuri, M. Cococcioni // *J. of Physics: Condensed Matter*. — 2012. — V. 24, no 18. — P. 185501.
32. Bhobe, P.A. Local atomic structure of martensitic Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga: An EXAFS study / P.A. Bhobe, K.R. Priolkar, P.R. Sarode // *Physical Review B*. — 2006. — V. 74. — P. 224425.
33. Delocalization and hybridization enhance the magnetocaloric effect in Cu-doped Ni₂MnGa / S. Roy, E. Blackburn, S.M. Valvidares et al. // *Physical Review B*. — 2009. — V. 79. — P. 235127.
34. Sequence of martensitic transformations in Ni-Mn-Ga alloys / V.A. Chernenko, C. Seguí, E. Cesari et al. // *Physical Review B*. — 1998. — V. 57. — P. 2659–2662.
35. Low temperature crystal structure of Ni–Mn–Ga alloys / B. Wedel, M. Suzuki, Y. Murakami et al. // *J. of Alloys and Compounds*. — 1999. — V. 290, iss. 1–2. — P. 137–142.
36. Temperature dependence of martensite structure and its effect on magnetic-field-induced strain in Ni₂MnGa magnetic shape memory alloys / N. Glavatska, G. Mogilniy, I. Glavatsky et al. // *J. de Physique IV France*. — 2003. — V. 112. — P. 963–967.
37. Martensitic transformations and mobility of twin boundaries in Ni₂MnGa alloys studied by using internal friction / G. Gavriljuk, O. Söderberg, V.V. Bliznuk et al. // *Scripta Materialia*. — 2003. — V. 49. — P. 803–809.
38. The comparison of direct and indirect methods for determining the magnetocaloric parameters in the Heusler alloy Ni₅₀Mn_{34.8}In_{14.2}B / I. Dubenko, T. Samanta, A. Quetz et al. // *Appl. Physics Letters*. — 2012. — V. 100, iss. 19. — P. 192402.

39. Multifunctional properties related to magnetostructural transitions in ternary and quaternary Heusler alloys / I. Dubenko, A. Quetz, S. Pandey et al. // *J. of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2015. — V. 383. — P. 186-189.
40. Giant magnetic-field-induced strain in NiMnGa seven-layered martensitic phase / A. Sozinov, A.A. Likhachev, N. Lanska, K. Ullakko // *Appl. Physics Letters*. — 2002. — V. 80, iss. 10. — P. 1746–1748.
41. Magnetocaloric and thermomagnetic properties of Ni_{2.18}Mn_{0.82}Ga Heusler alloy in high magnetic fields up to 140 kOe / A.P. Kamantsev, V.V. Koledov, A.V. Mashirov et al. // *J. of Appl. Physics*. — 2015. — V. 117, iss. 16. — P. 163903.
42. Crystal structure of martensitic phases in Ni–Mn–Ga shape memory alloys / J. Pons, V.A. Chernenko, R. Santamarta, E. Cesari // *Acta Materialia*. — 2000. — V. 48, iss. 12. — P. 3027-3038.
43. Фазовые переходы в ферромагнитных сплавах Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga / А.Д. Божко, В.Д. Бучельников, А.Н. Васильев и др. // *Письма в ЖЭТФ*. — 1998. — Т. 67, вып. 3. — С. 212–216.
44. Structural and magnetic phase transitions in shape-memory alloys Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga / A.N. Vasil'ev, A.D. Bozhko, V.V. Khovailo et al. // *Physical Review B*. — 1999. — V. 59. — P. 1113–1120.
45. Phase transitions in Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga with a high Ni excess / V.V. Khovaylo, V.D. Buchelnikov, R. Kainuma et al. // *Physical Review B*. — 2005. — V. 72. — P. 224408.
46. Empirical mapping of Ni-Mn-Ga properties with composition and valence electron concentration / X. Jin, M. Marioni, D. Bono et al. // *J. of Appl. Physics*. — 2000. — V. 91, iss. 10. — P. 8222–8224.
47. The phase diagrams of Ni-Mn-Ga alloys in the magnetic field / V.D. Buchelnikov, S.V. Taskaev, M.A. Zagrebin et al. // *J. of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2007. — V. 313. — P. 312–316.

48. Precursor effects and premartensitic transformation in Ni_2MnGa / A. Zheludev, S.M. Shapiro, P. Wochner, L.E. Tanner // *Physical Review B*. — 1996. — V. 54. — P. 15045–15050.
49. Phase Transformations and Phonon Anomalies in Ni_2MnGa / A. Zheludev, S.M. Shapiro, P. Wochner et al. // *J. de Physique IV*. 1995. — V. 5. — P. C8-1139–C8-1144.
50. Premartensitic transition driven by magnetoelastic interaction in bcc ferromagnetic Ni_2MnGa / A. Planes, E. Obradó, A. González-Comas, L. Mañosa // *Physical Review Letters*. — 1997. — V. 79. — P. 3926–3929.
51. Internal friction associated with the structural phase transformations in Ni-Mn-Ga alloys / E. Cesari, V.A. Chernenko, V.V. Kokorin et al. // *Acta Materialia*. — 1997. — V. 45, iss. 3. — P. 999–1004.
52. Acoustic phonon mode condensation in Ni_2MnGa / V.V. Kokorin, V.A. Chernenko, J. Pons et al. // *Solid State Communications*. — 1997. — V. 101, iss. 1. — P. 7–9.
53. Martynov, V.V. The crystal structure of thermally- and stress-induced Martensites in Ni_2MnGa single crystals / V.V. Martynov, V.V. Kokorin // *J. Phys. III France*. — 1992. — V. 2, iss. 5. — P. 739–749.
54. 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 Appl. Physics*. — V. 114, iss. 18. — P. 183912.
55. Martensitic transformation and shape memory effect in a ferromagnetic shape memory alloy: Mn_2NiGa / G.D. Liu, J.L. Chen, Z.H. Liu et al. // *Appl. Physics Letters*. — 2005. — V. 87, iss. 26. — P. 262504.
56. Physical and electronic structure and magnetism of Mn_2NiGa : Experiment and density-functional theory calculations / G.D. Liu, X.F. Dai, S.Y. Yu et al. // *Physical Review B*. — 2006. — V. 74. — P. 054435.
57. Structural transformations in Mn_2NiGa due to residual stress / S. Singh, M. Maniraj, S.W. D'Souza et al. // *Appl. Physics Letters*. — 2010. — V. 96, iss. 8. — P. 081904.

58. Martensitic transition, ferrimagnetism and Fermi surface nesting in Mn_2NiGa / S.R. Barman, S. Banik, A.K. Shukla et al. // *Europhysics Letters*. — 2007. — V. 80, no. 5. — P. 57002.
59. Ab initio studies of effect of copper substitution on the electronic and magnetic properties of Ni_2MnGa and Mn_2NiGa / A. Chakrabarti, M. Siewert, T. Roy et al. // *Physical Review B*. — 2013. — V. 88. — P. 174116.
60. Theoretical prediction and experimental study of a ferromagnetic shape memory alloy: Ga_2MnNi / S.R. Barman, A. Chakrabarti, S. Singh et al. // *Physical Review B*. — 2008. — V. 78. — P. 134406.
61. Compositional trends in Ni-Mn-Ga Heusler alloys: first-principles approach / V. Sokolovskiy, Yu. Sokolovskaya, V.D. Buchelnikov et al. // *MATEC Web of Conferences*. — 2015. — V. 33. — P. 05005.
62. Ternary Diagrams of Ni-Mn-Ga from First Principles / V.V. Sokolovskiy, Yu.A. Sokolovskaya, M.A. Zagrebin et al. // *Materials Science Forum*. — 2016. — V. 845. — P. 130–133.
63. Исследование *ab initio* композиционной фазовой диаграммы сплавов Ni-Mn-Ga с эффектом памяти формы / Ю.А. Соколовская, В.В. Соколовский, М.А. Загребин и др. // *ЖЭТФ*. — 2016. — Т. 152, вып. 1. — С. 125–132.
64. Ferromagnetic shape memory alloys: Alternatives to Ni-Mn-Ga / J. Pons, E. Cesari, C. Seguí et al. // *Materials Science and Engineering A*. — 2008. — V. 481–482. — P. 57–65.
65. Optimization of smart Heusler alloys from first principles / P. Entel, M. Siewert, M.E. Gruner et al. // *J. of Alloys and Compounds*. — 2013. — V. 577. — P. 107–112.
66. Martensitic transition, ferromagnetic transition, and their interplay in the shape memory alloys $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Ga}$ / M. Kataoka, K. Endo, N. Kudo et al. // *Physical Review B*. — 2010. — V. 82. — P. 214423.
67. Phase diagram of the ferromagnetic shape memory alloys $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Co}_x$ / T. Kanomata, S. Nunoki, K. Endo et al. // *Physical Review B*. — 2012. — V. 85. — P. 134421.

68. Siewert, M. Designing shape-memory Heusler alloys from first-principles / M. Siewert, M.E. Gruner, A. Dannenberg et al. // Appl. Physics Letters. — 2011. — V. 99, iss. 19. — P. 191904.
69. Effect of platinum substitution on the structural and magnetic properties of Ni₂MnGa ferromagnetic shape memory alloy / S. Singh, S.W. D'Souza, J. Nayak et al. // Physical Review B. — 2016. — V. 93. — P. 134102.
70. Modulated structure in the martensite phase of Ni_{1.8}Pt_{0.2}MnGa: A neutron diffraction study / S. Singh, K.R.A. Ziebeck, E. Suard et al. // Appl. Physics Letters. — 2012. — V. 101, iss. 17. — P. 171904.
71. Magnetic properties and magnetocaloric effect in Pt doped Ni-Mn-Ga / S. Singh, S.W. D'Souza, K. Mukherjee et al. // Appl. Physics Letters. — 2014. — V. 104, iss. 23. — P. 231909.
72. Khan, M. Anomalous transport properties of Ni₂Mn_{1-x}Cr_xGa Heusler alloys at the martensite-austenite phase transition / M. Khan, J. Brock, I. Sugerman // Physical Review B. — 2016. — V 93. — P. 054419.
73. Ab Initio Predicted Impact of Pt on Phase Stabilities in Ni-Mn-Ga Heusler Alloys / B. Dutta, T. Hickel, P. Entel, J. Neugebauer // J. of Phase Equilibria and Diffusion. — 2014. — V. 35. — P. 695–700.
74. Effect of Pt substitution on the magnetocrystalline anisotropy of Ni₂MnGa: A competition between chemistry and elasticity / L. Caron, B. Dutta, P. Devi et al. // Physical Review B. — 2017. — V. 96. — P. 054105.
75. CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide / edited by N. Saunders, A.P. Miodownik. — Oxford, UK: Pergamon, 1998. — 478 p. (Pergamon Materials Series Vol. 1).
76. Magnetic and martensitic transformations of NiMnX (X = In, Sn, Sb) ferromagnetic shape memory alloys / Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda et al. // Appl. Physics Letters. — 2004. — V. 85, iss. 19. P. 4358–4360.
77. Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni-Mn-Sn alloys / T. Krenke, E. Duman, M. Acet et al. // Nature Materials. — 2005. — V. 4. — P. 450–454.

78. Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation / R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito et al. // *Nature*. — 2006. — V. 439. — P. 957–960.
79. Magnetostructural phase transitions in $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sb}_{25-x}$ Heusler alloys / M. Khan, I. Dubenko, S. Stadler, N. Ali // *J. of Physics: Condensed Matter*. — 2008. — V. 20, no. 23. — P. 235204.
80. Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions / J. Liu, T. Gottschall, K.P. Skokov et al. // *Nature Materials*. — 2012. — V. 11. — P. 620–626.
81. Multiple ferroic glasses via ordering / J.A. Monroe, J.E. Raymond, X. Xu et al. // *Acta Materialia*. — 2015. — V. 101. — P. 107–115.
82. The effect of substitution of Mn by Fe and Cr on the martensitic transition in the $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ alloy / V.K. Sharma, M.K. Chattopadhyay, S.K. Nath et al. // *J. of Physics: Condensed Matter*. — 2010. — V. 22, no. 48. — P. 486007.
83. Evidence for ferromagnetic strain glass in Ni-Co-Mn-Ga Heusler alloy system / Y. Wang, C. Huang, J. Gao et al. // *Appl. Physics Letters*. — 2012. — V. 101, iss. 10. — P. 101913.
84. Wu, Z. Strain glass behaviour of Ni–Co–Mn–Sn ferromagnetic shape memory alloys / Z. Wu // *Physica Status Solidi — Rapid Research Letters*. — 2015. — V. 9, no. 5. — P. 317–320.
85. 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.
86. Annealing effects on the structural and magnetic properties of off-stoichiometric Fe-Mn-Ga ferromagnetic shape memory alloys / H. Yang, Y. Chen, H. Bei et al. // *Materials & Design*. — 2016. — V. 104. — P. 327–332.
87. Accessibility investigation of large magnetic entropy change in $\text{CoMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ / S. Yuce, N.M. Bruno, B. Emre, I. Karaman // *J. of Appl. Physics*. — 2016. — V. 119, iss. 13. — P. 133901.

88. Магнитные и структурные фазовые переходы в ферромагнитных сплавах с памятью формы / В.Д. Бучельников, А.Н. Васильев, И.Е. Дикштейн и др. // Вестник Челябинского государственного университета. Серия 6: Физика. — 1998. — № 1(2). — С. 5–15.
89. Фазовая диаграмма кубических ферромагнетиков с эффектом памяти формы / В.Д. Бучельников, А.Н. Васильев, А.Т. Заяк и др. // Вестник Челябинского государственного университета. Серия 6: Физика. — 1998. — № 1(2). — С. 20–32.
90. Магнитные и структурные фазовые переходы в ферромагнитных сплавах $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ с памятью формы / А.Д. Божко, А.Н. Васильев, В.В. Ховайло и др. // ЖЭТФ. — 1999. — Т. 115, вып. 5. — С. 1740–1755.
91. Structural and magnetic phase transitions in shape memory alloys $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ / A. Vasil'ev, A. Bozhko, V. Khovailo et al. // J. of Magnetism and Magnetic Materials. — 1999. — V. 196–197. — P. 837–839.
92. Shavrov, V.G. Phase transitions in an Ni-Mn-Ga ferromagnetic alloy with allowance for the modulation order parameter / V.G. Shavrov, V.D. Buchel'nikov, A.T. Zayak // Physics of Metals and Metallography. — 2000. — V. 89. — P. 84–93.
93. Phenomenological theory of structural and magnetic phase transitions in shape memory Ni-Mn-Ga alloys / V. Buchelnikov, A. Zayak, A. Vasil'ev, T. Takagi // Intern. J. of Appl. Electromagnetics and Mechanics. — 2000. — V. 12, no. 1–2. — P. 19–23.
94. Фазовые переходы в ферромагнитных сплавах $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ при учете модуляционного параметра порядка / В.Д. Бучельников, А.Т. Заяк, А.Н. Васильев и др. // ЖЭТФ. — 2001. — Т. 119, вып. 6. — С. 1166–1175.
95. Влияние магнитоупругого взаимодействия на структурные фазовые переходы в кубических ферромагнетиках / В.Д. Бучельников, А.Н. Васильев, А.Т. Заяк, П. Энтель // ЖЭТФ. — 2001. — Т. 119, вып. 6. — С. 1176–1181.

96. Zayak, A.T. A Ginzburg-Landau theory for Ni-Mn-Ga / A.T. Zayak, V.D. Buchelnikov, P. Entel // *Phase Transitions*. — 2002. — V. 75, iss. 1–2. — P. 243–256.
97. The phase transitions in Ni-Mn-Ga alloys with the account of crystal lattice modulation / V.D. Buchelnikov, S.V. Taskaev, M.A. Zagrebin et al. // *J. of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2007. — V. 316. — P. e591–e594.
98. Phase diagrams of Ni-Mn-Ga alloys with the account of crystal lattice modulation and external magnetic field / V.D. Buchelnikov, S.V. Taskaev, M.A. Zagrebin et al. // *Materials Science and Engineering A*. — 2008. — V. 481–482. — P. 218–222.
99. Фазовая диаграмма сплавов Гейслера с инверсией обменного взаимодействия / В.Д. Бучельников, С.В. Таскаев, М.А. Загребин, П. Энтель // *Письма в ЖЭТФ*. — 2007. — Т. 85, вып. 11. — С. 689–693.
100. Phase transitions in Heusler alloys with exchange inversion / V.D. Buchelnikov, S.V. Taskaev, M.A. Zagrebin et al. // *J. of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2008. — V. 320. — P. e175–e178.
101. The phase diagrams of Ni₂MnX (X = In, Sn, Sb) Heusler alloys with inversion of exchange interaction / V.D. Buchelnikov, S.V. Taskaev, M.A. Zagrebin, P. Entel // *Materials Science Forum*. — 2008. — V. 583. — P. 131–146.
102. Новые сплавы Гейслера с метамагнитоструктурным фазовым переходом / В.Д. Бучельников, М.А. Загребин, С.В. Таскаев и др. // *Изв. РАН. Сер. Физическая*. — 2008. — Т. 72, вып. 4. — С. 596–600.
103. Влияние внешнего магнитного поля на фазовые превращения в сплавах Гейслера Ni-Mn-X (X = In, Sn, Sb) с инверсией обменного взаимодействия / М.А. Загребин, В.Д. Бучельников, С.В. Таскаев, П. Энтель // *Вестник Челябинского государственного университета. Серия Физика*, вып. 5. — 2009. — № 24(162). — С. 27–33.
104. Martensitic transitions and the nature of ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-Sn alloys / T. Krenke, M. Acet, E.F. Wassermann et al. // *Physical Review B*. — 2005. — V. 72. — P. 0114412.

105. Repulsive magneto-structural interaction in the ferromagnetic shape memory alloys $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{In}_{1-x}$ / M. Kataoka, R.Y. Umetsu, W. Ito et al. // *J. of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2013. — V. 327. — P. 125–131.
106. Deciphering M–T diagram of shape memory Heusler alloys: reentrance, plateau and beyond / S. Sergeenkov, C. Córdova, P. Ari-Gur et al. // *Philosophical Magazine Letters*. — 2016. — V. 96, iss. 10. — P. 375–382.
107. Magnetic field-induced martensitic transformation and large magnetoresistance in NiCoMnSb alloys / S.Y. Yu, L. Ma, G.D. Liu et al. // *Appl. Physics Letters*. — 2007. — V. 90, iss. 24. — P. 242501.
108. A thermodynamic potential for $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.7}\text{In}_{13.3}$ single crystal / J.J. Wang, X.Q. Ma, H.B. Huang et al. // *J. of Appl. Physics*. — 2013. — V. 114, iss. 1. — P. 013504.
109. Ирхин, В.Ю. Полуметаллические ферромагнетики / В.Ю. Ирхин, М.И. Кацнельсон // *Успехи физ. наук*. — 1994. — Т. 164, № 7. — С. 705–724.
110. *Spintronics: from Materials to Devices* / edited by C. Felser, G.H. Fecher. — New York, USA: Springer, 2013. — 369 p.
111. Felser, C. New materials with high spin polarization: half-metallic Heusler compounds / C. Felser, B. Hillebrands // *J. of Physics D: Appl. Physics*. — 2007. — V. 40, no. 6. — P. E01.
112. Large negative magnetoresistance effects in $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ / T. Block, C. Felser, G. Jakob et al. // *J. of Solid State Chemistry*. — 2003. — V. 176, iss. 2. — P. 646–651.
113. Investigation of a novel material for magnetoelectronics: $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ / C. Felser, B. Heitkamp, F. Kronast et al. // *J. of Physics: Condensed Matter*. — 2003. — V. 15, no. 41. — P. 7019–7027.
114. Properties of the quaternary half-metal-type Heusler alloy $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ / B. Balke, G.H. Fecher, H.C. Kandpal et al. // *Physical Review B*. — 2006. — V. 74. — P. 104405.

115. Theoretical study of the electronic and magnetic structures of the Heusler alloys $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ / V.N. Antonov, H.A. Dürr, Yu. Kucherenko et al. // *Physical Review B*. — 2005. — V. 72. — P. 054441.
116. Large Tunneling Magnetoresistance at Room Temperature Using a Heusler Alloy with the B2 Structure / K. Inomata, S. Okamura, R. Goto, N. Tezuka // *Japanese J. of Appl. Physics*. — 2003. — V. 42, no. 4B. — P. L419–L422.
117. Miura, Y. Atomic disorder effects on half-metallicity of the full-Heusler alloys $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$: A first-principles study / Y. Miura, K. Nagao, M. Shirai // *Physical Review B*. — 2004. — V 69. — P. 144413.
118. Miura, Y. First-principles study on half-metallicity of disordered $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$ / Y. Miura, M. Shirai, K. Nagao // *J. of Appl. Physics*. — 2004. — V. 95, iss. 11. P. 7225–7227.
119. Electronic structure and spectroscopy of the quaternary Heusler alloy $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ / S. Wurmehl, G.H. Fecher, K. Kroth et al. // *J. of Physics D: Appl. Physics*. — 2006. — V. 39, no. 5. — P. 803–815.
120. Picozzi, S. Role of structural defects on the half-metallic character of Co_2MnGe and Co_2MnSi Heusler alloys / S. Picozzi, A. Continenza, A.J. Freeman // *Physical Review B*. — 2004. — V. 69. — P. 094423.
121. Half-metallic ferromagnetism with high magnetic moment and high Curie temperature in Co_2FeSi / S. Wurmehl, G.H. Fecher, V. Ksenofontov et al. // *J. of Appl. Physics*. — 2006. — V. 99, iss. 8. — P. 08J103.
122. Ландау, Л.Д. К теории фазовых переходов. I / Л.Д. Ландау // *ЖЭТФ*. — 1937. — Т. 7. — С. 19–32.
123. Ландау, Л.Д. К теории фазовых переходов. II / Л.Д. Ландау // *ЖЭТФ*. — 1937. — Т. 7. — С. 627–632.
124. Ландау, Л.Д. Собрание трудов. [В 2-х т.]. Т. 1 / Л.Д. Ландау; под ред. Е.М. Лифшица. — М.: Наука, 1969. — 512 с.
125. Изюмов, Ю.А. Фазовые переходы и симметрия кристаллов / Ю.А. Изюмов, В.Н. Сыромятников. — М.: Наука, 1984. — 247 с.: ил.

126. Tolédano, J.-C. The Landau Theory of Phase Transitions: Application to Structural, Incommensurate, Magnetic and Liquid Crystal Systems / J.-C. Tolédano, P. Tolédano. — Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 1987. — 451 p. — (World Scientific Lecture Notes in Physics; Vol. 3).
127. 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. 11169–11186.
128. Kresse, G. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method / G. Kresse, D. Joubert // *Physical Review B*. — 1999. — V. 59. — P. 1758–1775.
129. Ebert, H. Calculating condensed matter properties using the KKR-Green's function method-recent developments and applications / H. Ebert, D. Ködderitzsch, J. Minár // *Reports on Progress in Physics*. — 2011. — V. 74, no. 9. — P. 096501.
130. Hohenberg, P. Inhomogeneous electron gas / P. Hohenberg, W. Kohn // *Physical Review*. — 1964. — V. 136. — P. B864–B871.
131. Kohn, W. Self-consistent equations including exchange and correlation effects / W. Kohn, L.J. Sham // *Physical Review*. — 1965. — V. 140. — P. A1133–A1138.
132. Born, M. Zur Quantentheorie der Molekeln / M. Born, R. Oppenheimer // *Annalen der Physik*. — 1927. — V. 389, Iss. 20. — P. 457–484.
133. Moruzzi, V.L. Calculated Electronic Properties of Metals / V.L. Moruzzi, J.F. Janak, A.R. Williams. — New York, USA: Pergamon, 1978. — 196 p.
134. Schwerdtfeger, P. The Pseudopotential Approximation in Electronic Structure Theory / P. Schwerdtfeger // *ChemPhysChem*. — 2011. — V. 12, iss. 17. — P. 3143–3155.
135. Herring, C. A new method for calculating wave functions in crystals / C. Herring // *Physical Review*. — 1940. — V. 57. — P. 1169–1177.
136. Herring, C. The Theoretical Constitution of Metallic Beryllium / C. Herring, A.G. Hill // *Physical Review*. — 1940. — V. 58. — P. 132–162.

137. Vanderbilt, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism / D. Vanderbilt // *Physical Review B*. — 1990. — V. 41. — P. 7892–7895.
138. Blöchl, P. Projector augmented-wave method / P. Blöchl // *Physical Review B*. — 1994. — V. 50. — P. 17953–17979.
139. Korringa, J. On the calculation of the energy of a Bloch wave in a metal / J. Korringa // *Physica*. — 1947. — V. 13, iss. 6–7. — P. 392–400.
140. Kohn, W. Solution of the Schrödinger Equation in Periodic Lattices with an Application to Metallic Lithium / W. Kohn, N. Rostoker // *Physical Review*. — 1954. — V. 94. P. 1111–1120.
141. Mavropoulos, P. The Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) Green Function Method I. Electronic Structure of Periodic Systems / P. Mavropoulos, N. Papanikolaou // *Computational Nanoscience: Do It Yourself!* / eds. J. Grotendorst, S. Blügel, D. Marx. — Jülich, Germany: John von Neumann Institute for Computing, 2006. — P. 131–158. — (NIC Series; Vol. 31).
142. Lodder, A. Generalized Lloyd formula for the electron density of states / A. Lodder, P.J. Braspenning // *Physical Review B*. — 1994. — V. 49. — P. 10215–10221.
143. Shiba, H. A Reformulation of the Coherent Potential Approximation and Its Applications / H. Shiba // *Progress of Theoretical Physics*. — 1971. — V. 46, Iss. 1. — P. 77–94.
144. Skomski, R. Simple Models of Magnetism / R. Skomski. — N-Y.: Oxford University Press, 2008. — 336 p. — (Oxford Graduate Texts).
145. Birch, F. Elasticity and constitution of the Earth's interior / F. Birch // *J. of Geophysical Research*. — 1952. — V. 57, iss. 2. — P. 227–286.
146. Complex magnetic ordering as a driving mechanism of multifunctional properties of Heusler alloys from first principles / P. Entel, M. Siewert, M.E. Gruner et al. // *The European Physical J. B*. — 2013. — V. 86. — P. 65.

147. Şaşıoğlu, E. Exchange interactions and temperature dependence of magnetization in half-metallic Heusler alloys / E. Şaşıoğlu, L.M. Sandratskii, P. Bruno // *Physical Review B*. — 2005. — V. 72. — P. 184415.
148. First-principles investigation of chemical and structural disorder in magnetic $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$ Heusler alloys / V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov, M.A. Zagrebin et al. // *Physical Review B*. — 2012. — V. 86. — P. 134418.
149. Landau, D.P. *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics* / D.P. Landau, K. Binder. — Cambridge, United Kingdom: Cambridge University Press, 2009. — 488 p.
150. Monte Carlo and first principles approaches for single crystal and polycrystalline Ni_2MnGa Heusler alloys / V.V. Sokolovskiy, O. Pavluchina, V.D. Buchelnikov, P. Entel // *J. Physics D.: Appl. Physics*. — 2014. — V. 47, no. 42. — P. 425002.
151. First-principles and Monte Carlo study of magnetostructural transition and magnetocaloric properties of $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ / V.D. Buchelnikov, V.V. Sokolovskiy, H.C. Herper et al. // *Physical Review B*. — 2010. — V. 81. — P. 094411.
152. Mastering hysteresis in magnetocaloric materials / O. Gutfleisch, T. Gottschall, M. Fries et al. // *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. — 2016. — V. 374. — P. 20150308.
153. Ferri- to ferro-magnetic transition in the martensitic phase of a Heusler alloy / L.H. Bennett, V. Provenzano, R.D. Shull et al. // *J. of Alloys and Compounds*. — 2012. — V. 525. — P. 34–38.
154. Implicit measurement of the latent heat in a magnetocaloric NiMnIn Heusler alloy / M. Ghahremani, H. ElBidweihy, L.H. Bennett et al. // *J. of Appl. Physics*. — 2013. — V. 113, iss. 17. — P. 17A943.
155. Fujii, S. Electronic Structure and Lattice Transformation in Ni_2MnGa and Co_2NbSn / S. Fujii, S. Ishida, S. Asano // *J. of the Physical Society of Japan*. — 1989. — V. 58, no. 10. — P. 3657–3665.

156. Ray, D.K. Elastic and magnetic interactions in a narrow twofold-degenerate band / D.K. Ray, J.P. Jardin // *Physical Review B*. — 1986. — V. 33. — P. 5021–5027.
157. Влияние магнитного поля на зонный эффект Яна-Теллера в проводящем ферромагнетике / А.Ф. Попков, А.И. Попов, А.В. Горячев, В.Г. Шавров // *ЖЭТФ*. — 2007. — Т. 131, вып. 6. — С. 1081–1089.
158. Monte Carlo simulations of thermal hysteresis in Ni-Mn-based Heusler alloys / V.V. Sokolovskiy, M.A. Zagrebin, V.D. Buchelnikov, P. Entel // *Physica Status Solidi B: Basic Solid State Physics*. — 2018. — V. 255. — P. 1700265.
159. Теплоемкость манганита $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ в полях до 15 Тл: аномальное критическое поведение ферромагнетика в магнитном поле и наблюдение трикритической точки / Ш.Б. Абдулвагидов, А.М. Алиев, А.Г. Гамзатов и др. // *Письма в ЖЭТФ*. — 2006. — Т. 84, вып. 1. — С. 33–36.
160. Critical end point of the first-order ferromagnetic transition in a $\text{Sm}_{0.55}(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_{0.45}\text{MnO}_3$ single crystal / D. Mohan Radheep, P. Sarkar, S. Arumugam et al. // *J. of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2014. — V. 365. — P. 51–55.
161. Magnetocaloric effect and magnetic phase diagram of Ni-Mn-Ga Heusler alloy in steady and pulsed magnetic fields / Yu.S. Koshkid'ko, E.T. Dilmieva, A.P. Kamantsev et al. // *Acta Materialia (in press)*.
162. Zagrebin, M.A. Phenomenological analysis of thermal hysteresis in Ni-Mn-Ga Heusler alloys / M.A. Zagrebin, V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov // *Phase Transitions*. — 2018. — V. 91, iss. 5. — P. 469–476.
163. Kittel, C. Model of Exchange-Inversion Magnetization / C. Kittel // *Physical Review*. — 1960. — V. 120. — P. 335–342.
164. Theoretical description of the colossal entropic magnetocaloric effect: Application to MnAs / P.J. von Ranke, S. Gama, A.A. Coelho et al. // *Physical Review B*. — 2006. — V. 73. — P. 014415.

165. Ландау, Л.Д. Статистическая физика. Ч. I / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц — 5-е изд., стереот. — М.: Физматлит, 2001. — 616 с. — (Теоретическая физика, т. V).
166. Schönhammer, K. Single-particle spectrum of the half-filled-band Hubbard model / K. Schönhammer // J. of Physics C: Solid State Physics. — 1974. — V. 7, no. 7. — P. 3520–3532.
167. Influence of Ni doping on the electronic structure of Ni₂MnGa / A. Chakrabarti, C. Biswas, S. Banik et al. // Physical Review B. — 2005. — V. 72. — P. 073103.
168. Metamagnetic shape memory effect in a Heusler-type Ni₄₃Co₇Mn₃₉Sn₁₁ polycrystalline alloy / R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito et al. // Appl. Physics Letters. — 2006. — V. 88, iss. 19. — P. 92513.
169. Magnetocaloric effect and magnetic-field-induced shape recovery effect at room temperature in ferromagnetic Heusler alloy Ni–Mn–Sb / J. Du, Q. Zheng, W.J. Ren et al. // J. of Physics D: Appl. Physics. — 2007. — V. 40, no. 40. — P. 5523–5526.
170. 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, iss. 7. — P. 633–665.
171. Magnetic moment and chemical order in off-stoichiometric Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape memory alloys / P. Lázpita, J.M. Barandiarán, J. Gutiérrez et al. // New J. of Physics. — 2011. — V. 13. — P. 033039.
172. Ghosh, S. Complex magnetic interactions in off-stoichiometric NiMnGa alloys / S. Ghosh, B. Sanyal // J. of Physics: Condensed Matter. — 2010. — V. 22, no. 34. — P. 346001.
173. Coexistence of ferromagnetic and antiferromagnetic order in Mn-doped Ni₂MnGa / J. Enkovaara, O. Heczko, A. Ayuela, R.M. Nieminen // Physical Review B. — 2003. — V. 67. — P. 212405.
174. Anomalous magnetotransport properties of epitaxial full Heusler alloys / M.S. Lund, J.W. Dong, J. Lu et al. // Appl. Physics Letters. — 2002. — V. 80, iss. 25. — P. 4798–4800.

175. Molecular-beam-epitaxy growth of ferromagnetic Ni₂MnGe on GaAs(001) / J. Lu, J.W. Dong, J.Q. Xie et al. // *Appl. Physics Letters*. — 2003. — V. 83, iss. 12. — P. 2393–2395.
176. Structural dependence of some physical properties of the Ni₂MnGe Heusler alloy films / V.A. Oksenenko, L.N. Trofimova, Yu.N. Petrov, Y.V. Kudryavtsev // *J. of Appl. Physics*. — 2006. — V. 99, iss. 6. — P. 063902.
177. The effect of Ni-substitution on the magnetic properties of Ni₂MnGe Heusler alloys / P.Z. Si, J.J. Liu, C.Q. Chen et al. // *J. of Alloys and Compounds*. — 2008. — V. 462. — P. 1–3.
178. Phase formation characteristics and magnetic properties of bulk Ni₂MnGe Heusler alloy / U. Adem, I. Dincer, S. Aktürk et al. // *J. of Alloys and Compounds*. — 2015. — V. 618. — P. 115–119.
179. Zayak, A.T. A critical discussion of calculated modulated structures, Fermi surface nesting and phonon softening in magnetic shape memory alloys Ni₂Mn(Ga, Ge, Al) and Co₂Mn(Ga, Ge) / A.T. Zayak, P. Entel // *J. of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2005. — V. 290–291. — P. 874–877.
180. Pugaczowa-Michalska, M. Electronic structure, equilibrium and magnetic properties of Ni₂MnGe: Ab initio study / M. Pugaczowa-Michalska // *J. of Alloys and Compounds*. — 2007. — V. 427. — P. 54–60.
181. Pugaczowa-Michalska, M. Effect of Ni-substitution on Ni₂MnGe Heusler alloys: Ab initio study / M. Pugaczowa-Michalska // *Computational Materials Science*. — 2010. — V. 50, iss. 1. — P. 15–19.
182. Pugaczowa-Michalska, M. Modeling Thermal Expansion of Ni₂MnGe / M. Pugaczowa-Michalska // *Acta Physica Polonica A*. — 2009. — V. 115. P. 194–196.
183. The thermodynamic, electronic and magnetic properties of Ni₂MnX (X=Ge, Sn, Sb) Heusler alloys: a quasi-harmonic Debye model and first principles study / J. Li, Z. Zhang, Y. Sun et al. // *Physica B: Condensed Matter*. — 2013. — V. 409. — P. 35–41.

184. Electronic structure and possible martensitic transformation in Mn_2NiGe and Ni_2MnGe / H. Luo, F. Meng, G. Liu et al. // *Intermetallics*. — 2013. — V. 38. — P. 139–143.
185. Perdew, J.P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Physical Review Letters*. — 1996. — V. 77. — P. 3865–3868.
186. Monkhorst, H.J. Special points for Brillouin-zone integrations / H.J. Monkhorst, J.D. Pack // *Physical Review B*. — 1976. — V. 13. — P. 5188–5192.
187. Graf, T. Simple rules for the understanding of Heusler compounds / T. Graf, C. Felser, S.S.P. Parkin // *Progress in Solid State Chemistry*. — 2011. — V. 39, iss. 1. — P. 1–50.
188. Gilleßen, M. A combinatorial study of full Heusler alloys by first-principles computational methods / M. Gilleßen, R. Dronskowski // *J. of Computational Chemistry*. — 2009. — V. 30. — P. 1290–1299.
189. Buschow, K.H.J. Magneto-optical properties of metallic ferromagnetic materials / K.H.J. Buschow, P.G. van Engen, R. Jongebreur // *J. of Magnetism and Magnetic Materials*. — 1983. — V. 38. — P. 1–22.
190. Anderson, P.W. Theory of Magnetic Exchange Interactions: Exchange in Insulators and Semiconductors / P.W. Anderson // *Solid State Physics*. — 1963. — V. 14. — P. 99–214.
191. Effect of Fe Substitution on Ni_2MnGe Heusler Alloys: A First Principles Study / X.-P. Wei, Y.-D. Chu, X.-W. Sun et al. // *J. of Superconductivity and Novel Magnetism*. — 2014. — V. 27. — P. 1099–1103.
192. Composition-dependent structural and magnetic properties of Ni–Mn–Ga alloys studied by ab initio calculations / N. Xu, J.M. Raulot, Z.B. Li et al. // *J. of Materials Science*. — 2015. — V. 50. — P. 3825–3834.
193. 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: Basic Solid State Physics*. — 2014. — V. 251. — P. 2135–2148.
194. Ab initio calculations of structure and lattice dynamics in Ni-Mn-Al shape memory alloys / T. Büsgen, J. Feydt, R. Hassdorf et al. // *Physical Review B*. — 2004. — V. 70. — P. 014111.
195. Special quasirandom structures / A. Zunger, S.-H. Wei, L.G. Ferreira, J.E. Bernard // *Physical Review Letters*. — 1990. — V. 65. — P. 353–356.
196. Exchange interactions and Curie temperatures in $\text{Ni}_{2-x}\text{MnSb}$ alloys: First-principles study / J. Ruzs, L. Bergqvist, J. Kudrnovský, I. Turek // *Physical Review B*. — 2006. — V. 73. — P. 14412.
197. Martensitic transition and magnetic properties in Ni-Mn-X alloys / X. Moya, L. Mañosa, A. Planes et al. // *Materials Science and Engineering: A*. — 2006. — V. 438–440. — P. 911–915.
198. Composition-dependent basics of smart Heusler materials from first-principles calculations / P. Entel, A. Dannenberg, M. Siewert et al. // *Materials Science Forum*. — 2011. — V. 684. — P. 1–29.
199. Broyden, C.G. A class of methods for solving nonlinear simultaneous equations / C.G. Broyden // *Mathematics of Computation*. — 1965. — V. 19. — P. 577–593.
200. Press, W.H. *Numerical Recipes in Fortran 77: The Art of Scientific Computing*. Second Edition / W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, B.P. Flannery. — Cambridge, United Kingdom: Cambridge University Press, 1992. — 1010 p.
201. Şaşıoğlu, E. First-principles calculation of the intersublattice exchange interactions and Curie temperatures of the full Heusler alloys Ni_2MnX ($X = \text{Ga}, \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$) / E. Şaşıoğlu, L.M. Sandratskii, P. Bruno // *Physical Review B*. — 2004. — V. 70. — P. 024427.
202. Electronic structure and magnetic exchange coupling in ferromagnetic full Heusler alloy / Y. Kurtulus, R. Dronskowski, G.D. Samolyuk, V.P. Antropov // *Physical Review B*. — 2005. — V. 71. — P. 014425.

203. Ferromagnetic properties of cyclically deformed Fe₃Ge and Ni₃Ge / Т. Izumi, М. Taniguchi, S. Kumai, A. Sato // Philosophical Mag. B. — 2004. — V. 84, iss. 36. — P. 3883–3895.
204. Магнитные и электрические свойства полуметаллического ферромагнетика Co₂CrAl / Н.И. Коуров, А.В. Королев, В.В. Марченков, А.В. Лукоянов, К.А. Белозерова // Физика твердого тела. — 2013. — Т. 55, вып. 5. — С. 899–906.
205. Hakimi, M. Structural and magnetic properties of Co₂CrAl Heusler alloys prepared by mechanical alloying / M. Hakimi, P. Kameli, H. Salamati // J. of Magnetism and Magnetic Materials. — 2010. — V. 322. — P. 3443–3446.
206. Tung, J.-C. High spin polarization of the anomalous Hall current in Co-based Heusler compounds / J.-C. Tung, G.-Y. Guo // New J. of Physics. — 2013. — V. 15. — P. 033014.
207. Is Heusler compound Co₂CrAl a half-metallic ferromagnet: electronic band structure, and transport properties / M. Zhang, Z. Liu, H. Hu et al. // J. of Magnetism and Magnetic Materials. — 2004. — V. 277, iss. 1–2. — P. 130–135.
208. Defect-induced ferrimagnetism in the half-metallic Co₂CrAl and Co₂CrSi compounds / К. Özdoğan, I. Galanakis, E. Şaşıoğlu, B. Aktaş // Physica Status Solidi — Rapid Research Letters. — 2007. — V. 1. — P. 95–97.
209. Magnetic properties and phase stability of Co₂Cr(Ga,Si) Heusler alloys / R.Y. Umetsu, A. Okubo, X. Xu, R. Kainuma // J. of Alloys and Compounds. — 2014. — V. 588. — P. 153–157.
210. First-Principles Calculation and Experimental Investigations on Full-Heusler Alloy Co₂FeGe / K.R. Kumar, K.K. Bharathi, J.A. Chelvane et al. // IEEE Transactions on Magnetics. — 2007. — V. 45, iss. 10. — P. 3997–3999.
211. Deka, B. Magnetic properties of Co₂Fe(Ga_{1-x}Si_x) alloys / B. Deka, D. Chakraborty, A. Srinivasan // Physica B: Condensed Matter. — 2014. — V. 448. — P. 173–176.

212. Rai, D.P. An investigation of semiconducting behavior in the minority spin of Co_2CrZ ($Z = \text{Ga, Ge, As}$): LSDA and LSDA + U method / D.P. Rai, R.K. Thapa // J. of Alloys and Compounds. — 2012. — V. 542. — P. 257–263.
213. Seema, K. Investigation of the electronic, magnetic and optical properties of Co_2CrZ ($Z = \text{Si, Ge}$) under pressure – a density functional theory study / K. Seema, R. Kumar // Physica Scripta. — 2014. — V. 89. — P. 015801.
214. Seema, K. Electronic structure and magnetic properties of quaternary Heusler alloy $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x = 0 - 1$) / K. Seema, R. Kumar // J. of Magnetism and Magnetic Materials. — 2015. — V. 377. — P. 70–76.
215. Chen, X.-Q. *Ab initio* prediction of half-metallic properties for the ferromagnetic Heusler alloys Co_2MSi ($M=\text{Ti,V,Cr}$) / X.-Q. Chen, R. Podloucky, P. Rogl // J. of Appl. Physics. — 2006. — V. 100, iss. 11. — P. 113901.
216. Geometric, electronic, and magnetic structure of Co_2FeSi : Curie temperature and magnetic moment measurements and calculations / S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal et al. // Physical Review B. — 2005. — V. 72. — P. 184434.
217. Structural characterization of the Co_2FeZ ($Z=\text{Al, Si, Ga, and Ge}$) Heusler compounds by x-ray diffraction and extended x-ray absorption fine structure spectroscopy / B. Balke, S. Wurmehl, G.H. Fecher et al. // Appl. Physics Letters. — 2007. — V. 90, iss. 17. — P. 172501.
218. Nakatani, T.M. Structure, magnetic property, and spin polarization of $\text{Co}_2\text{FeAl}_x\text{Si}_{1-x}$ Heusler alloys / T.M. Nakatani, A. Rajanikanth // J. of Appl. Physics. — 2007. — V. 102, iss. 3. — P. 033916.
219. Rational design of new materials for spintronics: Co_2FeZ ($Z=\text{Al, Ga, Si, Ge}$) / B. Balke, S. Wurmehl, G.H. Fecher et al. // J. Science and Technology of Advanced Materials. — 2008. — V. 9, no. 9. — P. 014102.
220. First-principles study of spin-dependent thermoelectric properties of half-metallic Heusler thin films between platinum leads / D. Comtesse, B. Geisler, P. Entel et al. // Physical Review B. — 2014. — V. 89. — P. 094410.

221. Meinert, M. Phase stability of chromium based compensated ferrimagnets with inverse Heusler structure / M. Meinert, M.P.Geisler // J. of Magnetism and Magnetic Materials. — 2013. — V. 341. — P. 72–74.
222. Spin-Polarized Calculations of Magnetic and Thermodynamic Properties of the Full-Heusler Co_2MnZ ($Z = \text{Al}, \text{Ga}$) / R. Mebsout, S. Amari, S. Méçabih et al. // International J. of Thermophysics. — 2013. — V. 34. — P. 507–520.
223. Investigations of the Structural, Electronic, Magnetic, and Half-Metallic Behavior of Co_2MnZ ($Z = \text{Al}, \text{Ge}, \text{Si}, \text{Ga}$) Full-Heusler Compounds / F. Dahmane, B. Doumi. Y. Mogulkoc et al. // J. of Superconductivity and Novel Magnetism. — 2016. — V. 29. — P. 809–817.
224. Kübler, J. Understanding the trend in the Curie temperatures of Co_2 -based Heusler compounds: Ab initio calculations / J. Kübler, G.H. Fecher, C. Felser // Physical Review B. — 2007. — V. 76. — P. 024414.
225. Fecher, G.H. Substituting the main group element in cobalt–iron based Heusler alloys: $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$ / G.H. Fecher, C. Felser // J. of Physics D: Appl. Physics. — 2007. — V. 40, no. 6. — P. 1582–1586.
226. Huang, H.L. Anomalous Hall effect and current spin polarization in Co_2FeX Heusler compounds ($X=\text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{and Sn}$): A systematic ab initio study / H.-L. Huang, J.-C. Tung, G.-Y. Guo // Physical Review B. — 2015. — V. 91. — P. 134409.
227. Half-metallic ferromagnets: From band structure to many-body effects / M.I. Katsnelson, V.Yu. Irkhin, L. Chioncel, A.I. Lichtenstein, R.A. de Groot // Reviews of Modern Physics. — 2008. — V. 80. — P. 315–378.
228. Blanco, M.A. GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model / M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña // Computer Physics Communications. — 2004. — V. 158, iss. 1. — P. 57–72.
229. Moruzzi, V.L. Calculated thermal properties of metals / V.L. Moruzzi, J.F. Janak, K. Schwarz // Physical Review B. — 1988. — V. 37. — P. 790–799.

230. Webster, P.J. Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and manganese / P.J. Webster // J. of Physics and Chemistry of Solids. — 1971. — V. 32. — P. 1221–1231.
231. Kandpal, H.C. Calculated electronic and magnetic properties of the half-metallic, transition metal based Heusler compounds / H.C. Kandpal, G.H. Fecher, C. Felser // J. of Physics D: Appl. Physics. — 2007. — V. 40, no. 6. — P. 1507–1523.
232. First-principle study of magnetic, elastic and thermal properties of full Heusler Co_2MnSi / S. Amari, R. Mebsout, S. Méçabih et al. // Intermetallics. — 2014. — V. 44. — P. 26–30.
233. Search for Half-Metallic Compounds in Co_2MnZ (Z=IIIb, IVb, Vb Element) / S. Ishida, S. Fujii, S. Kashiwagi, S. Asano // J. of the Physical Society of Japan. — 1995. — V. 64. — P. 2152–2157.
234. Electronic structure and magnetic properties of Co_2YZ (Y = Cr, Z = Al, Ga) type heusler compounds: a first principle study / D.P. Rai, A. Shankar, Sandeep et al. // International J. of Modern Physics B. — 2012. — V. 26, no. 8. — P. 1250071.
235. Design of magnetic materials: the electronic structure of the ordered, doped Heusler compound $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ / G.H. Fecher, H.C. Kandpal, S. Wurmehl et al. // J. of Physics: Condensed Matter. — 2005. — V. 17, no. 46. — P. 7237–7252.
236. Study of the structural properties of Co_2YGe (Y=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe) by GGA method / D.P. Rai, A. Shankar, Sandeep et al. // Science Vision. — 2012. — V. 12. — P. 74–78.
237. Cohen, M.L. Calculation of bulk moduli of diamond and zinc-blende solids / M.L. Cohen // Physical Review B. — 1985. — V. 32. — P. 7988–7991.
238. Galanakis, I. Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys / I. Galanakis, P.H. Dederichs, N. Papanikolaou // Physical Review B. 2002. — V. 66. — P. 174429.

239. Meinert, M. Exchange interactions and Curie temperatures of Mn_2CoZ compounds / M. Meinert, J.-M. Schmalhorst, G. Reiss // *J. of Physics: Condensed Matter*. — 2011. — V. 23, no. 11. — V. 036001.
240. Structural, electronic and thermodynamic properties of half-metallic Co_2CrZ ($Z=Ga, Ge$ and As) alloys: First-principles calculations / N. Bouzouira, D. Bensaïd, M. Ameri et al. // *Materials Science in Semiconductor Processing*. — 2015. — V. 38. — P. 126–136.
241. Effects of alloying and strain on the magnetic properties of $Fe_{16}N_2$ / L. Ke, K.D. Belashchenko, M. van Schilfgaarde et al. // *Physical Review B*. — 2013. — V. 88. — P. 024404.
242. *Ab initio* and Monte Carlo approaches for the magnetocaloric effect in Co- and In-doped Ni-Mn-Ga Heusler alloys / V.V. Sokolovskiy, A. Grünebohm, V.D. Buchelnikov, P. Entel // *Entropy*. — 2014. — V. 16. — P. 4992-5019.
243. Buschow, K.H.J. Magnetic and magneto-optical properties of Heusler alloys based on aluminium and gallium / K.H.J. Buschow, P.G. van Engen // *J. of Magnetism and Magnetic Materials*. — 1981. — V. 25. — P. 90–96.
244. Effect of Cr substitution for Fe on the spin polarization of $Co_2Cr_xFe_{1-x}Si$ Heusler alloys / S.V. Karthik, A. Rajanikanth, T.M. Nakatani et al. // *J. of Appl. Physics*. — 2007. — V. 102, iss. 4. — P. 043903.
245. Magnetic, structural, and transport properties of the Heusler alloys Co_2MnSi and $NiMnSb$ / L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji et al. // *Physical Review B*. — 2003. — V. 68. — P. 104430.
246. Electronic structure, optical and magnetic properties of Co_2FeGe Heusler alloy films / N.V. Uvarov, Y.V. Kudryavtsev, A.F. Kravets et al. // *J. of Appl. Physics*. — 2012. — V. 112, iss. 6. — P. 063909.
247. Шредер, Е.И. Оптические свойства сплавов Гейслера Co_2FeSi , Co_2FeAl , Co_2CrAl , Co_2CrGa / Е.И. Шредер, А.Д. Свяжин, К.А. Белозерова // *Физика металлов и металловедение*. — 2013. — Т. 114, вып. 11. — С. 982–987.

248. Effect of disorder on various physical properties of Co_2CrAl Heusler alloy films: Experiment and theory / Y.V. Kudryavtsev, V.N. Uvarov, V.A. Oksenenko et al. // *Physical Review B*. — 2008. — V. 77. — P. 195104.
249. Roy, T. Possibility of martensite transition in Pt-Y-Ga (Y=Cr, Mn, and Fe) system: An ab-initio calculation of the bulk mechanical, electronic and magnetic properties / T. Roy, A. Chakrabarti // *J. of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2016. — V. 401. — P. 929–937.
250. Wurmehl, S. Co_2CrIn : A Further Magnetic Heusler Compound / S. Wurmehl, G.H. Fecher, C. Felser // *J. of Chemical Sciences*. — 2006. — V. 61. — P. 749–752.
251. Aly, S.H. First principles calculation of elastic and magnetic properties of Cr-based full-Heusler alloys / S.H. Aly, R.M. Shabara // *J. of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2014. — V. 360. — P. 143–147.
252. 6 % magnetic-field-induced strain by twin-boundary motion in ferromagnetic Ni-Mn-Ga / S.J. Murray, M. Marioni, S.M. Allen et al. // *Appl. Physics Letters*. — 2000. — V. 77, iss. 6. — P. 886–888.
253. The role of Ni-Mn hybridization on the martensitic phase transitions in Mn-rich Heusler alloys / M. Khan, J. Jung, S.S. Stoyko et al. // *Appl. Physics Letters*. — 2012. — V. 100, iss. 17. — P. 172403.
254. Enhancement of ferromagnetism by Cr doping in Ni-Mn-Cr-Sb Heusler alloys / M. Khan, I. Dubenko, S. Stadler et al. // *Appl. Physics Letters*. — 2013. — V. 102, iss. 11. — P. 112402.
255. Magnetic Phase Diagram of Heusler Alloy System $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ga}$ / Y. Adachi, R. Kouta, M. Fujio et al. // *Physics Procedia*. — 2015. — V. 75. — P. 1187–1191.
256. Cong, D.Y. Magnetic properties and structural transformations in Ni-Co-Mn-Sn multifunctional alloys / D.Y. Cong, S. Roth, L. Schultz // *Acta Materialia*. — 2012. — V. 60, iss. 13–14. — P. 5335–5351.

257. Giant magnetic refrigeration capacity near room temperature in Ni₄₀Co₁₀Mn₄₀Sn₁₀ multifunctional alloy / L. Huang, D.Y. Cong, H.L. Suo, Y.D. Wang // *Appl. Physics Letters*. — 2014. — V. 104, iss. 13. — P. 132407.
258. Low-field-actuated giant magnetocaloric effect and excellent mechanical properties in a NiMn-based multiferroic alloy / D.Y. Cong, L. Huang, V. Hardy et al. // *Acta Materialia*. — 2018. — V. 146. — P. 142–151.
259. On the microstructural origins of martensitic transformation arrest in a NiCoMnIn magnetic shape memory alloy / N.M. Bruno, D. Salas, S. Wang et al. // *Acta Materialia*. — 2018. — V. 142. — P. 95–106.
260. Borgohain, P. Effect of compositional and antisite disorder on the electronic and magnetic properties of Ni–Mn–In Heusler alloy / P. Borgohain, M.B. Sahariah // *J. of Physics: Condensed Matter*. — 2015. — V. 27, no. 17. — P. 175502.
261. Özdoğan, K. Engineering the electronic, magnetic, and gap-related properties of the quinary half-metallic Heusler alloys / K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, I. Galanakis // *J. of Appl. Physics*. — 2008. — V. 103, iss. 2. — P. 023503.
262. Theoretical investigation of the magnetic and structural transitions of Ni-Co-Mn-Sn metamagnetic shape-memory alloys / C.-M. Li, Q.-M. Hu, R. Yang et al. // *Physical Review B*. — 2015. — V. 92. — P. 024105.
263. Effect of 3d transition elements substitution for Ni in Ni₂Mn_{1+x}Sn_{1-x} on the phase stability and magnetic properties: A first principle investigation / X. Wang, J.-X. Shang, F.-H. Wang et al. // *J. of Magnetism Magnetic Materials*. — 2014. — V. 368. — P. 286-294.
264. 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: Appl. Physics*. — 2016. — V. 49, no. 39. — P. 395001.
265. Kinetic arrest behavior in martensitic transformation of NiCoMnSn metamagnetic shape memory alloy / R.Y. Umetsu, K. Ito, W. Ito et al. // *J. of Alloys and Compounds*. — 2011. — V. 309. — P. 1389–1393.

266. Metamagnetic transitions and magnetocaloric effect in epitaxial Ni-Co-Mn-In films / R. Niemann, O. Heczko, L. Schultz, S. Fähler // *Appl. Physics Letters*. — 2010. — V. 97, iss. 22. — P. 222507.
267. Oganov, A.R. Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: Principles and applications / A.R. Oganov, C.W. Glass // *J. of Chemical Physics*. — 2006. — V. 124, iss. 24. — P. 244704.
268. Sokolovskiy, V.V. Magnetic properties and martensitic transformation of Ni-Mn-Ge Heusler alloys from first-principles and Monte Carlo studies / V.V. Sokolovskiy, M.A. Zagrebin, V.D. Buchelnikov // *J. of Physics D: Appl. Physics*. — 2017. — V. 50, no. 19. — P. 195001.
269. Theoretical description of magnetocaloric effect in the shape memory alloy exhibiting metamagnetic behavior / V.A. L'vov, A. Kosogor, J.M. Barandiaran, V.A. Chernenko // *J. of Appl. Physics*. — 2016. — V. 119, iss. 1. — P. 013902.
270. Effect of structural disorder on the ground state properties of Co_2CrAl Heusler alloy / M.A. Zagrebin, V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov, O.O. Pavlukhina // *Physica B: Condensed Matter*. — 2017. — V. 519. — P. 82–89.
271. First-principles and Monte Carlo studies of the $\text{Ni}_2(\text{Mn,Cr})\text{Ga}$ Heusler alloys electronic and magnetic properties / M.A. Zagrebin, V.V. Sokolovskiy, E.E. Smolyakova, V.D. Buchelnikov // *Materials Research Express*. — 2017. — V. 4, no. 2. — P. 026105.
272. Structural and magnetic properties of Cr-doped Ni–Mn–In metamagnetic shape memory alloys / V. Sánchez-Alarcos, V. Recarte, J.I. Pérez-Landazábal et al. // *J. Physics D: Appl. Physics*. — 2011. — V. 44, no. 39. — P. 395001.
273. Large Inverse Magnetocaloric Effects and Giant Magnetoresistance in Ni–Mn–Cr–Sn Heusler Alloys / S. Pandey, A. Quetz, A. Aryal et al. // *Magnetochemistry*. — 2017. — V. 3. — P. 3.
274. The Effect of a Multiphase Microstructure on the Inverse Magnetocaloric Effect in Ni–Mn–Cr–Sn Metamagnetic Heusler Alloys / P. Czaja, R. Chulist, A. Żywczak et al. // *Magnetochemistry*. — 2017. — V. 3. — P. 24.

275. Achieving large magnetocaloric effects in Co- and Cr-substituted Heusler alloys: Predictions from first-principles and Monte Carlo studies / V.V. Sokolovskiy, P. Entel, V.D. Buchelnikov, M.E. Gruner // *Physical Review B*. — 2015. — V. 91. — P. 220409(R).
276. Co and In doped Ni-Mn-Ga magnetic shape memory alloys: A thorough structural, magnetic and magnetocaloric study / S. Fabbri, G. Porcari, F. Cugini et al. // *Entropy*. — 2014. — V. 16, iss. 4. — P. 2204–2222.
277. Effect of Co and Cu substitution on the magnetic entropy change in $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{43}\text{Sn}_{11}$ alloy / R. Das, S. Sarma, A. Perumal, A. Srinivasan // *J. of Appl. Physics*. — 2011. — V. 109, iss. 7. — P. 07A901.
278. Large reversible magnetocaloric effect in Ni-Mn-In-Co / T. Gottschall, K.P. Skokov, B. Frincu, O. Gutfleisch // *Appl. Physics Letters*. — 2015. — V. 106, iss. 2. — P. 021901.
279. 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, V.D. Buchelnikov, M.A. Zagrebin // *Shape Memory Alloys: Properties, Technologies, Opportunities*. — Zürich, Switzerland, 2015. — P. 38–76. — (Materials Science Foundations. Vol. 81–82).
280. First-principles calculation of the instability leading to giant inverse magnetocaloric effects / D. Comtesse, M.E. Gruner, M. Ogura et al. // *Physical Review B*. — 2014. — V. 89. — P. 184403.
281. Structural and magnetic properties of Cr-doped Ni-Mn-In metamagnetic shape memory alloys / V. Sánchez-Alarcos, J.I. Pérez-Landazábal, V. Recarte et al. // *J. Physics D: Appl. Physics*. — 2011. — V. 44, no. 39. — P. 395001.
282. Elevating the temperature regime of the large magnetocaloric effect in a NiMnIn alloy towards room temperature / V.K. Sharma, M.K. Chattopadhyay, L.S. Sharath Chandra, S.B. Roy // *J. Physics D: Appl. Physics*. — 2011. — V. 44, no. 14. — P. 145002.

283. Scaling of the isothermal entropy change and magnetoresistance in Ni-Mn-In based off-stoichiometric Heusler alloys / V.K. Sharma, M.K. Chattopadhyay, L.S. Sharath Chandra et al. // The European Physical J. Appl. Physics. — 2013. — V. 62, iss. 3. — P. 30601.
284. Magnetic states of the $\text{Ni}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{1.25}\text{Cr}_{0.25}\text{In}_{0.5}$ Heusler alloy / V.D. Buchelnikov, V.V. Sokolovskiy, M.E. Gruner, P. Entel // IEEE Transactions on Magnetics. — 2015. — V. 51, iss. 11. — P. 2502104.
285. First-principles calculations of magnetic properties of Cr-doped $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$ Heusler alloy / V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov, M.E. Gruner, P. Entel // IEEE Transactions on Magnetics. — 2015. — V. 51, iss. 11. — P. 2502504.
286. The Magnetic States of Co- and Cr-Doped Ni-Mn-(In, Sn) Heusler Alloys / V.D. Buchelnikov, V.V. Sokolovskiy, M.A. Zagrebin, P. Entel // Advances in Science and Technology. — 2017. — V. 97. — P. 119–123.
287. Buchelnikov, V.D. Reference states of Cr-doped Ni-Co-Mn-(In,Sn) alloys: insights from first principles study / V.D. Buchelnikov, V.V. Sokolovskiy, M.A. Zagrebin // Челябинский физико-математический журнал. — 2016. — Т. 1, вып. 2. — С. 117–123.
288. Фазовые превращения в сплавах Ni(Co)-Mn(Cr,C)-(In,Sn): исследования из первых принципов / В.Д. Бучельников, В.В. Соколовский, О.Н. Мирошкина и др. // Физика металлов и металловедение. — 2020. — Т. 121, вып. 3. — С. 202–209.
289. Исследование свойств сплавов Fe-Ga из *ab initio* вычислений / М.В. Матюнина, М.А. Загребин, В.В. Соколовский, В.Д. Бучельников // Челябинский физико-математический журнал. — 2017. — Т. 2, вып. 2. — С. 231–240.
290. Вычисление магнитокристаллической анизотропии сплавов Fe-Ga методом магнитного вращающего момента / М.В. Матюнина, М.А. Загребин, В.В. Соколовский, В.Д. Бучельников // Челябинский физико-математический журнал. — 2020. — Т. 5, вып. 2. — С. 174–185.

291. Фазовые превращения в сплавах $\text{Fe}_{100-x}\text{Si}_x$: исследования ab initio / М.А. Загребин, М.В. Матюнина, А.Б. Кошкин и др. // Физика твердого тела. — 2020. — Т. 62, вып. 5. — С. 655–659.
292. Cong, D.Y. Superparamagnetism and superspin glass behaviors in multiferroic NiMn-based magnetic shape memory alloys / D.Y. Cong, S. Roth, Y.D. Wang // Physica Status Solidi B: Basic Solid State Physics. — 2014. — V. 251. — P. 2126–2134.
293. Ito, W. Concentration dependence of magnetic moment in $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{50-y}\text{Z}_y$ ($Z = \text{In}, \text{Sn}$) Heusler alloys / W. Ito, X. Xu, R.Y. Umetsu et al. // Appl. Physics Letters. 2010. — V. 97, iss. 24. — P. 242512.