

На правах рукописи

**Байгутлин Данил Расулович**

**ОБМЕННО-КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В  
СИЛЬНО КОРРЕЛИРОВАННЫХ СПЛАВАХ  
ГЕЙСЛЕРА**

Специальность 1.3.8  
Физика конденсированного состояния

Автореферат  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Челябинск — 2024

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет».

Научный руководитель: **Бучельников Василий Дмитриевич**,  
доктор физ.-мат. наук, профессор,  
заведующий кафедрой физики конденсированного состояния ФГБОУ ВО «ЧелГУ»

Официальные оппоненты: **Мирзоев Александр Аминулаевич**,  
доктор физ.-мат. наук, профессор,  
главный научный сотрудник ФГАОУ  
ВО «ЮУрГУ (НИУ)»

**Добышева Людмила Викторовна**,  
доктор физ.-мат. наук,  
ведущий научный сотрудник ФГБУН Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН

Ведущая организация: ФГБУН Институт физики металлов  
им. М.Н. Михеева УрО РАН

Защита состоится 31 января 2025 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.431.01 при ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет» по адресу: 454001 г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Челябинского государственного университета и на сайте <https://www.csu.ru>.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 года.

Учёный секретарь  
диссертационного совета  
24.2.431.01,  
канд. физ.-мат. наук

Матюнина М.В.

## Общая характеристика работы

### Актуальность темы.

Теория функционала плотности (Density Functional Theory, DFT) стала основным вычислительным методом для определения электронной структуры материалов. Энергия в ней рассматривается как функционал электронной плотности, при этом аппроксимируется лишь небольшая ее часть - обменно-корреляционная энергия. Качество DFT-расчета зависит от качества этой аппроксимации. На сегодня разработано множество уровней функционалов электронной плотности, включая математически локальные приближение локальной плотности (Local Density Approximation, LDA), обобщенного градиента (General Gradient Approximation, GGA), мета-обобщенного градиента (meta-GGA), а также несколько нелокальных уровней. Одним из основных недостатков любого функционала является то, что при заданных параметрах он не может обеспечить надежные результаты для нескольких классов несовместимых свойств одновременно, учитывая при этом все известные теоретические ограничения. Кроме этого, широко обсуждаемой проблемой является неэффективное описание сильно коррелированных систем [1].

Таким образом необходима разработка наиболее общего и точного полу-локального функционала, удовлетворяющего как можно большему числу известных ограничений и соответственно содержащего наименьшее число ошибок. На сегодняшний день наиболее близким к этим критериям является функционал семейства meta-GGA SCAN (Strongly constrained and appropriately normed, строго ограниченный и соответствующим образом нормированный функционал).

Целью данной работы является оценка точности и применимости функционала SCAN для сильно коррелированных материалов, а также выявление возможных проблем и неточностей, которые могут возникать при его использовании, и их причин.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Определить параметры решёток, наличие мартенситного перехода, полные и поэлементные магнитные моменты с помощью SCAN для  $\gamma$ - и  $\alpha$ -Mn,  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ ,  $\text{Mn}_2\text{ScZ}$  ( $Z = \text{Al, Si, P, Ga, Ge, As, In, Sn, Sb}$ ),  $\text{Mn}_2\text{VAl}_x\text{Si}_{1-x}$ ,  $\text{Fe}_2\text{RhZ}$  и  $\text{Rh}_2\text{FeZ}$  ( $Z = \text{Al, Si, Ga, Ge, In, Sn}$ ),  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  и  $\text{CoFeTiAl}$  и сравнить результаты с LDA и GGA функционалами и методом DFT+ $U$ .

Вычислить параметры обменного взаимодействия  $\text{Fe}_2\text{RhZ}$  и  $\text{Rh}_2\text{FeZ}$  ( $Z = \text{Al, Si, Ga, Ge, In, Sn}$ ).

2. Рассчитать полную, элементарно и орбитально разрешенную зонную структуру и плотность электронных состояний магнитоупорядоченных металлов, полуметаллических ферро- и

ферромагнетиков и бесщелевых полупроводников. Установить причины мартенситного и предмартенситного переходов. Предложить схему формирования полуметаллической щели для кубических и тетрагональных  $L2_1$ , ХА и  $L1_0$  структур сплавов Гейслера.

3. Рассчитать тензор упругих постоянных, коэффициент Пуассона, модуль Юнга, температуру Дебая. Рассчитать энергию Гиббса, с учетом решеточной, магнитной и электронной частей. Рассчитать коэффициент Зеебека, электропроводность, теплопроводность фононной и электронной подсистем.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Близкие к экспериментальным значения равновесных параметров кристаллических структур и магнитных моментов, полученные с помощью SCAN для соединений с полупроводниковой или полуметаллической зонной структурой. Заниженные значения равновесных параметров кристаллических структур и завышенные значения магнитных моментов для соединений с металлическим характером зонной структуры, полученные с помощью SCAN относительно экспериментальных и PBE. Энергетически выгодная  $T^p$  структура (№ 129:  $P4/nmm$ ) сплавов Гейслера на основе  $Fe_2RhZ$ , обладающая послойным упорядочением атомов Fe и Rh. Ферромагнитная металлическая структура с большим магнитным моментом при большом равновесном объеме по отношению к ранее известным структурам с полуметаллическим характером зонной структуры для сплавов Гейслера на основе  $Mn_2$ .
2. Увеличение обменного расщепления для материалов с металлической зонной структурой  $\gamma$ -Mn и  $Ni_2MnGa$  для SCAN по сравнению с локальными (LDA и GGA) функционалами. Усиление нестинга поверхности Ферми, проявляющаяся в смещении основных пиков в сторону более коротких длин волн, соответствующих 10М модуляции, а также появлении дополнительных пиков обобщенной электронной восприимчивости для аустенитной фазы  $Ni_2MnGa$ , свидетельствующих о нестабильности. Увеличение ширины запрещенной зоны для полупроводника  $V_3Ga$  и полуметаллических сплавов Гейслера, полученной SCAN по сравнению с локальными (LDA и GGA) функционалами. Схема гибридизации и образования полуметаллической щели для сплавов Гейслера со структурой  $L1_0$ , показывающая отсутствие полуметаллическости для тетрагональной фазы этих сплавов.
3. Уменьшение механической и химической стабильности кристаллических структур сплавов Гейслера при использовании SCAN

по отношению к PBE. Соответствие длины вектора нестинга, полученного SCAN, для  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  экспериментальному вектору смягчения  $\text{TA}_2$  фоновой моды при температуре  $T \approx 250$  К, совпадающей с температурой предмартенситного перехода. Температуры и давления фазовых переходов между полуметаллическим и металлическим состоянием для  $\text{Mn}_2\text{ScSi}$  и  $\text{Mn}_2\text{VAl}_x\text{Si}_{1-x}$ . Температура перехода от  $T^p$  к ХА структуре для сплавов Гейслера  $\text{Fe}_2\text{RhZ}$  ( $Z = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ). Температура Кюри для  $\text{Fe}_2\text{RhSi}$ , являющаяся самой высокой среди всех известных на данный момент сплавов Гейслера со структурой ХА и всех, содержащих  $4d$  элементы.

### Научная новизна:

1. Впервые сделан вывод о влиянии нелокальных поправок обменно-корреляционного функционала SCAN, проявляющемся в согласовании равновесного параметра решётки и магнитных моментов с экспериментальными значениями для сплавов с полуметаллической зонной структурой, а также выявлена причина, приводящая к этому. Впервые  $T^p$  ( $129: P4/nmm$ ) структура с послойным упорядочением, предсказана как основное состояние для сплавов Гейслера  $\text{Fe}_2\text{RhZ}$  ( $Z = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ). Впервые предсказана новая фаза для сплавов семейства  $\text{Mn}_2YZ$ , которая имеет решетку типа  $L2_1$ , аналогичную известной фазе с полуметаллической структурой, однако новая фаза отличается большим объемом, более высоким и нецелым полным магнитным моментом и металлическим характером зонной структуры.
2. Впервые получено полуметаллическое состояние и оценена ширина запрещенной зоны в рамках полу-локального функционала без использования параметрического DFT+ $U$  подхода для полных сплавов Гейслера. Впервые предложена схема гибридизации для тетрагональных  $L1_0$  структур сплавов Гейслера и показаны причины отсутствия полуметаллических свойств в мартенситной фазе. Впервые с помощью meta-GGA функционала исследована поверхность Ферми  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  и показано наличие сложной природы неустойчивости аустенитной фазы, способной объяснить предмартенситный переход.
3. Впервые параметры обменного взаимодействия и температуры Кюри для сплавов Гейслера получены с помощью meta-GGA функционала SCAN. Впервые показана тенденция уменьшения химической и механической устойчивости, заключающаяся в увеличении модуля тетрагонального сдвига и коэффициента анизотропии, а также энергии над выпуклой оболочкой для SCAN по сравнению с функционалом PBE. Впервые оценена температура

перехода  $T^P$  структуры с послойным упорядочением в инверсную ХА структуру для  $\text{Fe}_2\text{RhZ}$  ( $Z = \text{Si, Ge, Sn}$ ). Впервые предсказан скачкообразный переход между металлической и полуметаллической фазами для  $\text{Mn}_2\text{YZ}$  в отличие от плавного перехода, реализуемого посредством плавного смещения уровня Ферми при изменении объема решетки, известного в литературе.

**Практическая значимость** обуславливается тем, что полученные результаты могут быть использованы для дальнейшего улучшения предсказательной силы обменно-корреляционного потенциала meta-GGA SCAN и для разработки новых функционалов. Кроме того результаты расчетов могут быть также применены для создания новых функциональных материалов, в частности для устройств спинтроники, магнитных актуаторов и других. Результаты работы могут служить как основа для экспериментального синтеза новых материалов и дальнейших теоретических исследований в области DFT.

**Достоверность** полученных результатов обеспечивается применением широко распространенных и хорошо апробированных методов DFT. Моделирование структурных, магнитных и термоэлектронных свойств при конечных температурах выполнено в рамках квазигармонического приближения Дебая, микроскопической модели Гейзенберга и кинетической теории Больцмана. Вычисления с помощью функционала SCAN и функционалов предыдущего поколения были выполнены на хорошо изученных материалах с целью сопоставления полученных результатов с имеющимися литературными данными. Результаты находятся в согласии с результатами, полученными авторами других теоретических и экспериментальных работ.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались лично автором на следующих международных конференциях:

- LIV School of St. Petersburg Institute of Nuclear Physics on Condensed State Physics (St. Petersburg, Russia, 2019)
- VII Euro-Asian Symposium (EASTMAG-2019) (Ekaterinburg, Russia, 2019),
- 2-й Международный научный семинар «Дни калорики в Челябинске: функциональные материалы и их приложения» (CDC-2021) (Челябинск, Россия, 2021)
- Advances in Magnetism 2020-21 (AIM-20-21) (Moena, Italy, 2021)
- XXIV International Conference "New in Magnetism and Magnetic Materials" (NMMM-2021) (Moscow, Russia, 2021)
- The 4th International Baltic Conference on Magnetism (IBCM 2021) (Svetlogorsk, Russia, 2021)

- Phase Transitions, Critical and Nonlinear Phenomena in Condensed Matter (Makhachkala, Russia, 2021)
- 3-й Международный научный семинар «Дни калорики в Королёве: функциональные материалы и их приложения» (CDK-2022) (Королёв, Россия, 2022)
- 8th Euro-Asian Symposium “Trends in Magnetism” (EASTMAG-2022) (Yekaterinburg, Russia, 2022)
- 12th International Conference on Magnetic and Superconducting Materials (MSM2022) (Duisburg, Germany, 2022)
- 12th European Symposium on Martensitic Transformations (ESOMAT22) (Ankara, Turkey, 2022)
- 4-й Международный научный Семинар «Дни калорики в Дагестане: функциональные материалы и их приложения» (DCD-2023) (Дербент, Россия, 2023)
- Форсайт-сессия. Первая Всероссийская конференция по компьютерному материаловедению (Москва, Россия, 2023)

Диссертационная работа выполнена при поддержке грантов РФФ № 17-72-20022-П, РФФ № 22-12-20032, РФФИ № 20-42-740006\20, ГЗ № 075-01391-22-03, в которых автор выступал в качестве исполнителя.

**Личный вклад.** Автор принимал активное участие в проведении численных расчётов, анализе и обсуждении полученных результатов, формулировке основных выводов. Автором лично выполнена основная часть численных расчётов, включая первопринципные вычисления, моделирование методом Монте-Карло, расчеты в рамках квазигармонической модели Дебая и теории Больцмана. Большинство опубликованных работ написано автором совместно В.Д. Бучельниковым, В.В. Соколовским и О.Н. Мирошкиной.

**Публикации.** Основные результаты по теме диссертационной работы опубликованы в 10 печатных изданиях, относящемся к журналам, индексируемым Web of Science и Scopus.

## Содержание работы

Во **введении** обосновывается актуальность исследований, проводимых в рамках данной диссертационной работы, приводится обзор научной литературы по изучаемой проблеме, формулируется цель, ставятся задачи, обосновываются научная новизна и практическая значимость работы.

**Первая глава** посвящена рассмотрению теоретических подходов, с помощью которых проведено диссертационное исследование. Рассмотрена DFT, которая является центральной в данной работе. Особое внимание

уделено рассмотрению разных поколений обменно-корреляционных функционалов, и ограничений, накладываемых на них.

**Вторая глава** посвящена анализу влияния обменно-корреляционных поправок разных поколений функционалов на структурные и магнитные свойства сильнокоррелированных сплавов Гейслера  $Mn_2ScZ$  ( $Z = Al, Si, P, Ga, Ge, As, In, Sn, Sb$ ),  $Mn_2VZ$  ( $Z = Al, Si, Ga$ ),  $Mn_2VAl_xSi_{1-x}$ ,  $Fe_2RhZ$  и  $Rh_2FeZ$  ( $Z = Al, Si, Ga, Ge, In, Sn$ ),  $Co_2FeSi$  и  $CoFeTiAl$ , а также простого металла  $Mn$  и двухкомпонентного соединения  $V_3Ga$ . Для анализа использовались обменно-корреляционные функционалы поколений LSDA, GGA и meta-GGA, а также GGA+ $U$  метод. Полученные результаты, сравнивались с целью установления точности предсказания и общих тенденций влияния различных функционалов на структурные и магнитные характеристики исследуемых материалов.

Получено, что для  $\gamma$ - $Mn$  функционал GGA-PBE предсказывает равновесный параметр решетки  $a_0 = 3,568 \text{ \AA}$ , согласуясь с предыдущими работами [2]. При расчетах с использованием функционала meta-GGA SCAN  $a_0$  увеличивается до  $3,699 \text{ \AA}$ , что ближе к экспериментально определенному значению  $3,796 \text{ \AA}$  [3]. Исследование тетрагональных искажений кубической кристаллической структуры  $\gamma$ - $Mn$  показывает, что минимум энергии реализуется при  $c/a = 0,95$  в случае расчетов с функционалом PBE, а при расчетах с функционалом SCAN - при  $c/a = 0,98$ . Магнитный момент на атоме  $Mn$  в  $\approx 1,8$  раз больше для функционала SCAN, что связано с ростом равновесного объема и изменением электронной структуры. Для  $\alpha$ - $Mn$ , в случае функционала SCAN, получены два неколлинеарных решения, энергетически выгодное может соответствовать деформированной  $\alpha$ -фазе [4], другое - экспериментально наблюдаемому упорядочению [5], в то время как PBE предсказывает коллинеарное антиферромагнитное (AFM) состояние при равновесном объеме.

Бинарное соединение  $V_3Ga$ , также является интересной системой для моделирования, так как в нем наблюдаются две практически выродившиеся фазы - сверхпроводящая A15 и полупроводниковая AFM структура D0<sub>3</sub> [6]. В данном случае SCAN предсказывает экспериментально наблюдаемую структуру AFM-III (с антипараллельной ориентацией магнитных моментов во всех кристаллических плоскостях) фазы A15, в то время как PBE предсказывает только ферромагнитное (FM) решение. Кроме того, SCAN предсказывает стабилизацию фазы D0<sub>3</sub> относительно структуры A15. Разница в энергии между этими структурами ( $\Delta E_{D0_3-A15}$ ) составляет около  $-44 \text{ мэВ/атом}$ .

Применительно к моделированию аустенитной фазы  $Ni_2MnGa$  SCAN занижает постоянную решетки ( $a_0 = 5.726 \text{ \AA}$ ) по сравнению с GGA ( $a_0 = 5,809 \text{ \AA}$ ) и экспериментом ( $a_0 = 5,825 \text{ \AA}$ ). Исследование тетрагональных искажений для  $Ni_2MnGa$  показывает, что PBE предсказывает

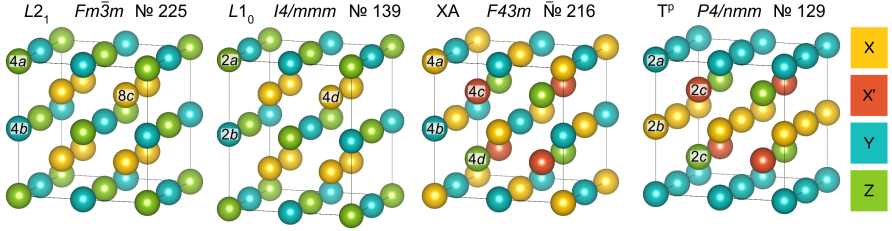


Рисунок 1 — Кристаллические структуры сплавов Гейслера: регулярные  $L2_1$ ,  $L1_0$  и инверсные XA и  $T^p$  [9]

минимумы энергии при  $c/a = 0,94$  и  $c/a = 1$ , а также глобальный минимум при  $c/a = 1,25$ , согласуясь с предыдущими исследованиями [7]. В это же время, расчет SCAN приводит к локальному минимуму при  $c/a = 0,95$  и глобальному при  $c/a = 1,2$ , что лучше согласуется с экспериментальным значением  $c/a = 1,18 \pm 0,2$  [8]. SCAN также предсказывает более высокий магнитный момент для  $Ni_2MnGa$ , разница с PBE составляет около 10%.

Для сплава  $Mn_2ScSi$ , расчет с функционалом GGA-PBE выявляет единственный энергетический минимум, соответствующий кубической фазе с параметром решетки  $a_0 = 5,94 \text{ \AA}$  и магнитным моментом  $2,98 \mu_B/\text{ф.е.}$ , что согласуется с выводами, представленными в работе [10]. В случае функционала SCAN имеется два минимума с постоянными решетками  $5,905 \text{ \AA}$  и  $6,108 \text{ \AA}$ , соответствующие ферромагнитным (FIM) состояниям с низкой (LMS) и высокой (HMS) намагниченностью. Метод PBE+ $U$  также предсказывает наличие двух минимумов. Полный магнитный момент LMS фазы составляет  $3,00 \mu_B/\text{ф.е.}$  при использовании SCAN и PBE+ $U$  (при  $U \leq 1$  эВ). Для аналогичного сплава  $Mn_2VGe$  SCAN также приводит к стабилизации двух энергетических минимумов при значениях  $a_0$  около  $5,7$  и  $6,0 \text{ \AA}$ , соответствующих ферромагнитным  $L2_1$  структурам. Фаза LMS имеет целый магнитный момент  $1,0 \mu_B/\text{ф.е.}$ , для фазы HMS магнитный момент равен  $4,778 \mu_B/\text{ф.е.}$  Разница энергии между этими состояниями составляет около  $13,2$  мэВ/атом. PBE предсказывает только один минимум при  $a_0 = 5,94 \text{ \AA}$  с нецелым магнитным моментом  $2,98 \mu_B/\text{ф.е.}$

Для другого полуметаллического FM  $Co_2FeSi$  экспериментальные данные подтверждают кристаллизацию в структуре  $L2_1$  (см. рисунок 1) с параметром решетки  $a_0 = 5,64 \text{ \AA}$  и магнитным моментом  $\mu_{tot} 6,0 \mu_B/\text{ф.е.}$  Результаты, полученные с применением функционала SCAN, соответствуют эксперименту, демонстрируя полуметаллическое поведение с целым полным магнитным моментом  $\mu_{tot} 6 \mu_B/\text{ф.е.}$  В то же время функционал PBE занижает магнитный момент до  $5,5 \mu_B/\text{ф.е.}$  Метод PBE+ $U$  [11] и высокоточные методы основанные на теории возмущений GW [12] улучшают точность предсказаний, приближаясь к результатам эксперимента.

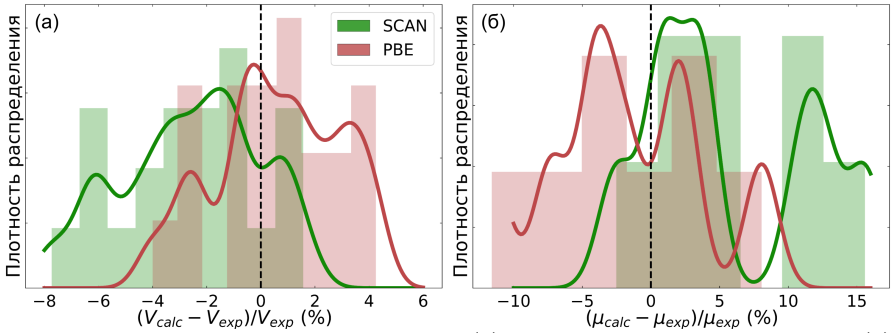


Рисунок 2 — Плотность распределения (а) отклонения объема ячейки и (б) полного магнитного момента относительно экспериментального значения для сплавов Гейслера, рассчитанная методами SCAN и PBE

Так методом GW для  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  было получено значение полного магнитного момента  $5,89 \mu_B/\text{ф.е.}$

Для сплавов Гейслера, содержащих  $4d$  элементы  $\text{Fe}_2\text{RhZ}$  ( $Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Sn}$ ), Т-структуры, одна из которых показана на рисунке рисунке 1 [9], оказываются энергетически более предпочтительными, с энергией на  $\approx 26$  мэВ/атом ниже, чем у ХА-структур. Для  $\text{Fe}_2\text{RhSi}$  и  $\text{Fe}_2\text{RhGe}$ , расчетные значения параметров решетки и магнитного момента хорошо согласуются с экспериментом [13]. Так для Т<sup>p</sup>-структуры расхождение в параметрах решетки составляет всего и 1,9 %. Эксперименты подтверждают кристаллизацию  $\text{Fe}_2\text{RhSi}$  и  $\text{Fe}_2\text{RhGe}$  в ХА структуре с 50% беспорядком между Fe и Rh [13].  $\text{Fe}_2\text{RhSi}$  имеет целый магнитный момент, согласуясь с правилом Слейтера-Поллинга. Для  $\text{Fe}_2\text{RhGe}$ , расчеты GGA-PBE предсказывают наличие полуметаллической зонной структуры и целочисленное значение  $\mu_{tot}$  [14], в то время как SCAN предсказывает нецелое значение  $\mu_{tot}$ , согласуясь с экспериментом [13]. Для  $\text{Rh}_2\text{FeZ}$  ( $Z = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ ) оптимизированные константы решетки меньше, чем в случае PBE [15] и эксперименте [16].

На рисунке 2 обобщены данные о геометрических и магнитных свойствах сплавов Гейслера, полученных PBE и SCAN. Из представленных результатов отчетливо видно, что в среднем SCAN предсказывает заниженный параметр решетки относительно PBE и эксперимента. При этом различия между предсказаниями PBE и SCAN не так существенно и составляет максимум 3,5 %. Причины расхождения кроются в различиях электронной структуры и факторов усиления между PBE и SCAN. По двум максимумам плотности на рисунке 2(б) можно заключить, что SCAN переоценивает намагниченность для сплавов с металлической зонной структурой, однако, для полуметаллических сплавов предсказывается целый магнитный момент  $\mu_{tot}$  близкий к экспериментальному и совпадающий с определенным по правилу Слейтера-Поллинга, в то время

как PBE никогда не предсказывает целый магнитный момент, в контексте исследуемых сплавов. Кроме того SCAN, по видимому, более точно предсказывает качественное магнитное состояние, что было показано на примерах  $\alpha$ -Mn и  $V_3Ga$  и полуметаллических сплавов Гейслера на основе  $Mn_2$ ,  $Co_2$ ,  $Fe_2$ .

**Третья глава** посвящена исследованию влияния обменно-корреляционного функционала SCAN на электронные свойства. В частности, исследуется плотность электронных состояний (DOS), зонная структура и поверхность Ферми. В рамках этой главы также представлены схемы гибридизации и заполнения электронных уровней соединений с полуметаллической FIM- FM-структурой.

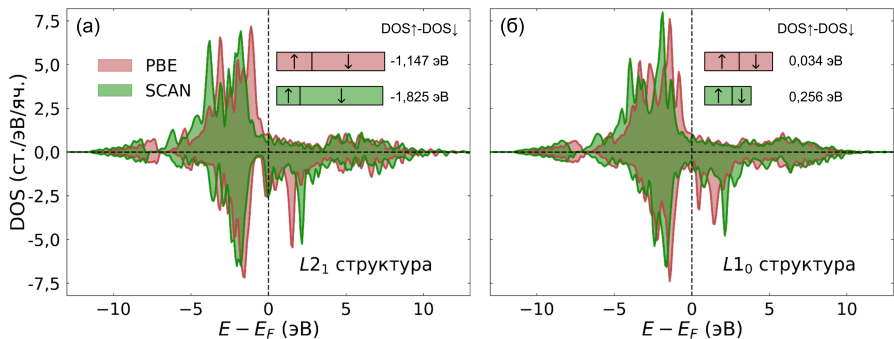


Рисунок 3 — DOS для (а)  $\gamma$ -Mn и сплава Гейслера  $Ni_2MnGa$  в (б) аустенитной и (в) мартенситной фазах, полученные PBE и SCAN

В целях установления причины увеличения магнитного момента и уменьшения параметра решетки на рисунке 3 построены DOS, полученные PBE и SCAN функционалами для аустенитной и мартенситной фаз  $Ni_2MnGa$  при их равновесных объемах. Одно из основных различий между PBE и SCAN состоит в том, что пики DOS для электронов со спином вверх смещаются к более низким энергиям валентной зоны, а пики DOS спин-вниз электронов, наоборот, смещаются к более высоким энергиям в зоне проводимости. Второй особенностью является увеличение обменного расщепления на уровне Ферми, что приводит к более высоким значениям магнитного момента. При этом заселенность  $E_F$  меньше для SCAN, из-за чего снятие вырождения электронных уровней становится менее выгодным по сравнению с понижением симметрии решетки. Кроме того, функционал SCAN предсказывает наличие дополнительных пиков DOS по сравнению с PBE, что, указывает на усиление делокализации электронов на  $d$  уровнях. Аналогичное SCAN поведение верно и для  $PBE+U$ , а также гибридных функционалов [17]. Таким образом можно сделать

вывод, что зависимость от  $\alpha$  (изо-орбитальный индикатор) в SCAN приводит к усилению кулоновского отталкивания электронов находящихся на одной орбитали.

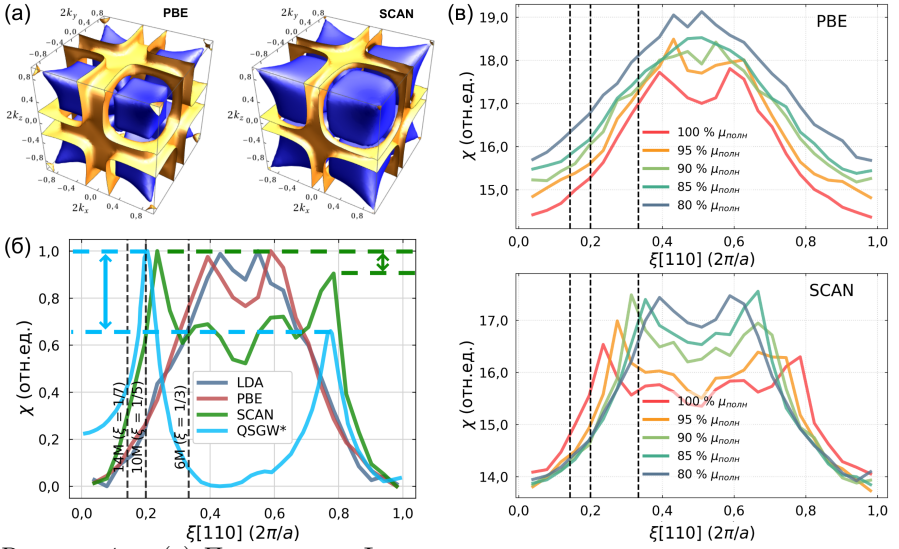


Рисунок 4 — (а) Поверхности Ферми спин-вниз электронов для аустенитной фазы  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ . (б) Сечения полной обобщенной электронной восприимчивости вдоль направления  $[110]$  для LSDA-PZ, GGA-PBE, meta-GGA-SCAN и QSGW [18]. (в) Сечения полной обобщенной электронной восприимчивости вдоль направления  $[110]$  при различных фиксированных значениях полной намагниченности

Причины неустойчивости аустенитной фазы  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ , ведущей к переходу в предмартенситную структуру 6M, связывают с смягчением фононной ветви  $\text{TA}_2$ , вызванным нестингом поверхности Ферми (ПФ). Стабилизацию 10M модулированной структуры как основного состояния для  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  также иногда связывают с нестингом [18]. ПФ для аустенитной фазы, полученные с использованием методов PBE и SCAN построены на рисунке 4. Морфология ПФ хорошо согласуются с теоретическими и экспериментальными данными [18; 19]. Для более детального анализа исследована обобщенная восприимчивость [20]. Фактические значения векторов нестинга ( $|\mathbf{q}_1|$  и  $|\mathbf{q}_2|$ ) в LSDA и GGA составляют 0,435, 0,394 и 0,550, 0,596 соответственно. Для SCAN расстояние между основными пиками увеличивается, так нормы векторов  $|\mathbf{q}_1|$  и  $|\mathbf{q}_2|$  составляют 0,263 и 0,784. Положения основных пиков восприимчивости в SCAN совпадают недавними результатами, полученными в рамках теории возмущений

(QSGW) [18], а  $|\mathbf{q}_1|$  соответствует волновому вектору 10M модулированной мартенситной структуры, показывая неустойчивость аустенитной фазы к переходу в эту структуру, которая является экспериментальным основным состоянием [21]. Касательно проблемы несоответствия вектора нестинга, вектору смягчения  $TA_2$  фононной моды  $Ni_2MnGa$  при переходе в предмартенситную 6M структуру, одним из методов решения является учет конечной температуры. Для учета изменения намагниченности при приложении конечной температуры использовалась теория Стонера. В случае SCAN, при намагниченности 85% от намагниченности насыщения (соответствующей температуре  $T = 250$  К), вектор нестинга  $\mathbf{q}_1$  соответствует смягчению фононной моды  $TA_2$ .

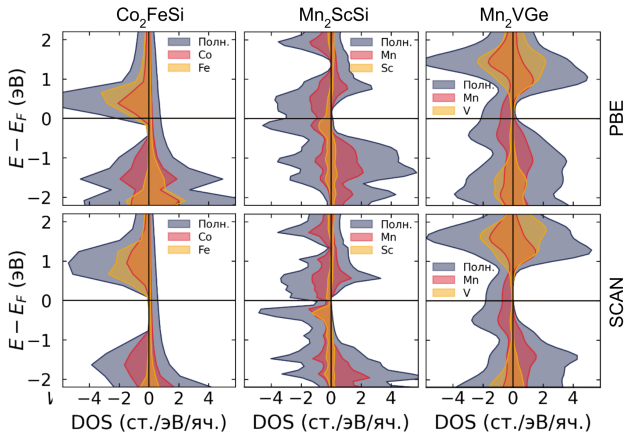


Рисунок 5 — DOS для  $Co_2FeSi$ ,  $Mn_2ScSi$  и  $Mn_2VGe$ , полученные PBE (верхний ряд) и SCAN (нижний ряд)

Далее рассмотрим другой аспект влияния учета сильных корреляций в SCAN, а именно предсказание ширины запрещенной зоны. Так, для  $V_3Ga$  в AFM структуре  $D0_3$ , GGA предсказывают состояние безщелевого полупроводника, что хорошо согласуется с результатами других работ [22]. Учет корреляционных эффектов за пределами GGA в рамках SCAN и GGA+ $U$  ( $U = 1,33$  эВ) приводят к появлению запрещенной зоны шириной  $\approx 0,15$  эВ. На рисунке 5 представлены DOS для трех рассмотренных полуметаллических систем:  $Co_2FeSi$ ,  $Mn_2ScSi$  и  $Mn_2VGe$ . Оба функционала PBE и SCAN предсказывают ненулевую DOS на уровне Ферми ( $E_F$ ) для электронов одного спина, свидетельствуя о металлической природе. С другой стороны для спин-вверх электронов  $Co_2FeSi$  и спин-вниз для  $Mn_2ScSi$  и  $Mn_2VGe$  PBE предсказывает наличие узкой псевдощели, но все таки на  $E_F$  присутствует небольшая заселенность. Расчеты SCAN приводят к существенному расширению запрещенной зоны  $\approx$

в 3 раза и устраняют пересечения с  $E_F$ . Таким образом, SCAN в состоянии описывать полуметаллические свойства рассмотренных соединений, согласуясь с экспериментальными и теоретическими данными, включая результаты GW и DFT+ $U$  [10].

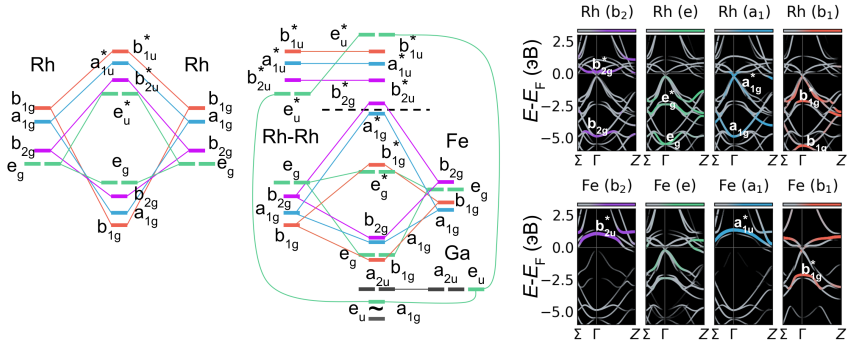


Рисунок 6 — Схема гибридизации для системы  $L1_0$ - $Rh_2FeGa$  ( $c/a = 1,041$ ) и зонная структура спин-вниз канала в окрестности точки  $\Gamma$

Аналогичное поведение наблюдается и для  $Fe_2RhSi$ , однако для систем на основе  $Rh_2FeZ$ , полуметаллические свойства пропадают. Чтобы лучше понять механизмы образования  $4d$  полуметаллов и влияния тетрагональных искажений на разрушение полуметаллической структуры в целом на рисунке 6 показана орбитально разрешенная зонная структура. Неустойчивость структуры  $L2_1$  для  $Rh_2FeGa$  обусловлена искажением Яна-Теллера, поэтому схема гибридизации орбиталей тетрагональной  $L1_0$  (см. рисунок 1) должна быть более сложной. Данная схема показана на рисунке 6. Точечная группа симметрии для окружения Rh уменьшается от  $O_h$  до  $D_{4h}$ . В отличие от структуры  $L2_1$  [23], атомы Rh и Fe теперь имеют две вырожденные орбитали  $e_g$  и три невырожденные орбитали ( $a_{1g}$ ,  $b_{1g}$  и  $b_{2g}$ ). Первый шаг гибридизации между атомами Rh происходит аналогично структуре  $L2_1$ , за исключением того, что вырождение уровней  $d$  орбиталей снимается и, следовательно, образуется орбитальный комплекс Rh-Rh из пяти связывающих орбиталей ( $a_{1g}$ ,  $b_{1g}$ ,  $b_{2g}$  и  $2e_g$ ) и пяти антисвязывающих орбиталей ( $a_{1u}^*$ ,  $b_{1u}^*$ ,  $b_{2u}^*$  и  $2e_u^*$ ). На втором этапе, когда происходит гибридизация орбиталей комплекса Rh-Rh и Fe, все антисвязывающие Rh-Rh орбитали, кроме  $e_u^*$ , остаются неизменными из-за отсутствия орбиталей подобной симметрии. Орбитали  $e_u^*$  гибридизируются с орбиталями Ga  $p$ , немного смещаясь от своих первоначальных позиций. Остальные связывающие Rh-Rh орбитали и орбитали Fe создают соответствующие связывающие и антисвязывающие гибриды. Таким образом, идеальная полуметаллическость разрушается. Этот вывод говорит о том, что наличие эффекта Яна-Теллера [24] осложняет возникновение

полуметалличности, так как приводит к более сильному расщеплению энергетических уровней орбиталей и, следовательно, невыгодности высокоспинового комплекса, ввиду увеличения энергий между орбиталями.

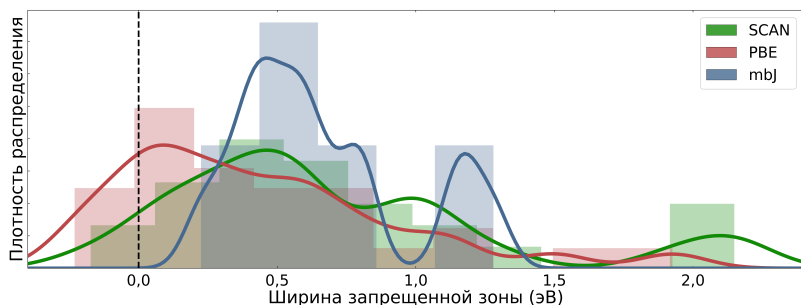


Рисунок 7 — Ширина запрещенной зоны для набора сплавов Гейслера, рассчитанная с помощью PBE и SCAN. Отрицательное значение щели указывает на металлическое поведение из-за большей энергии максимума валентной зоны (VBM) по сравнению с минимумом зоны проводимости (CBM)

Для оценки общих тенденций предсказания ширины запрещенной зоны на рисунке 7 обобщены значения, полученные PBE и SCAN, для рассмотренных в данном диссертационном исследовании соединений, а также теоретические литературные данные. Можно утверждать, что SCAN улучшает предсказание ширины запрещенной зоны, делая ее больше и более близкой к экспериментально наблюдаемой. При этом уровень точности сопоставим с гораздо более вычислительно дорогими методами. Причина улучшения кроется в учете ненулевого производного разрыва, что особенно критично для узкозонных полупроводников. Показано, что благодаря этому SCAN также может предсказать полуметаллическое состояние в рамках полу-локального функционала без использования параметрического DFT+ $U$  подхода для полных сплавов Гейслера. Показано, что особенностью функционала SCAN является увеличение обменного расщепления на уровне Ферми по сравнению с GGA, что является причиной завышения магнитного момента, относительно экспериментального. Вместе с этим увеличение обменного расщепления приводит к уменьшению энергии электронов и более маленькому  $c/a$  при искажении решетки вызванном эффектом Яна-Теллера.

В **четвёртой главе** представлены результаты исследования механических и термодинамических свойств сильнокоррелированных соединений с использованием функционала SCAN и сравнение с результатами, полученными функционалами более низких ступеней. Глава посвящена

определению механической и термодинамической стабильности, температуры Кюри, построению магнитных и структурных фазовых диаграмм, оценке термоэлектрических свойств.

Термодинамическая устойчивость соединений может быть оценена с помощью анализа выпуклой оболочки энергии формирования. В случае  $Mn_2ScSi$  энергия формирования для кубической фазы LMS находится выше выпуклой оболочки на приблизительно 0,24 эВ/атом, а для PBE на 0,188 эВ/атом, что свидетельствует о понижении термодинамической стабильности при использовании SCAN. Соединения  $Fe_2RhZ$  ( $Z = Si, Ge$ ) и  $Rh_2FeZ$  ( $Z = Al, Ga, Ge, Sn$ ) в основном состоянии лежат на выпуклой оболочке. Остальные сплавы нестабильны, но процент стабильных реакций, т.е. тех, для которых энергия декомпозиции на компоненты отрицательна, составляет более 80% (см. таблицу 1). Функционал PBE, в свою очередь, предсказывает химическую стабильность для всех исследуемых сплавов (кроме небольшой нестабильности для  $Rh_2FeIn$ ), что противоречит экспериментально наблюдаемой тенденции  $Fe_2RhZ$  ( $Z = Si, Ge$ ) к разупорядочению [13]. Улучшение результатов SCAN в данном случае может быть обусловлено более точным предсказанием реперных точек (например, неколлинеарное состояние Mn) и явным учетом ковалентной связи. Таким образом, SCAN предсказывает большую тенденцию к сегрегации относительно PBE.

Механическая стабильность также сильно зависит от правильности предсказания электронной структуры. Рассчитанный с помощью PBE модуль упругости  $C'$  для аустенитной фазы  $Ni_2MnGa$  равен 5,7 ГПа, что хорошо согласуется с предыдущими результатами расчетов [25]. При использовании SCAN значения  $C'$  составляют -5,4 ГПа для аустенитной и 1,5 ГПа для мартенситной фазы, тем самым показывая механическую нестабильность  $L2_1$  фазы, но стабилизируя  $L1_0$  фазу [26].

Кроме предсказания самих фаз и их свойств важно, чтобы используемый функционал был в состоянии правильно описывать границы их стабильности и переходы между ними. Особую важность данный аспект приобретает для еще не синтезированных соединений. Для начала рассмотрим возможность перехода между фазами LMS и HMS в  $Mn_2VGe$  в зависимости от температуры и внешнего давления, предсказанного SCAN и еще не подтвержденного экспериментально. На рисунке 8(а) представлена разность энергий Гиббса между этими двумя фазами. Здесь, для Таблица 1 — Процент реакций декомпозиции с отрицательной энергией распада (%) для  $Fe_2RhZ$  и  $Rh_2FeZ$  и общее число возможных реакций разложения ( $N_{reac}$ ). Рассматривался распад на два и три соединения.

	Al		Ga		In		Si		Ge		Sn	
	%	$N_{reac}$	%	$N_{reac}$	%	$N_{reac}$	%	$N_{reac}$	%	$N_{reac}$	%	$N_{reac}$
$Fe_2RhZ$	96,6	58	98,1	52	11,1	9	100	67	100	20	80	30
$Rh_2FeZ$	100	28	100	24	88,9	9	84,7	59	100	20	100	21

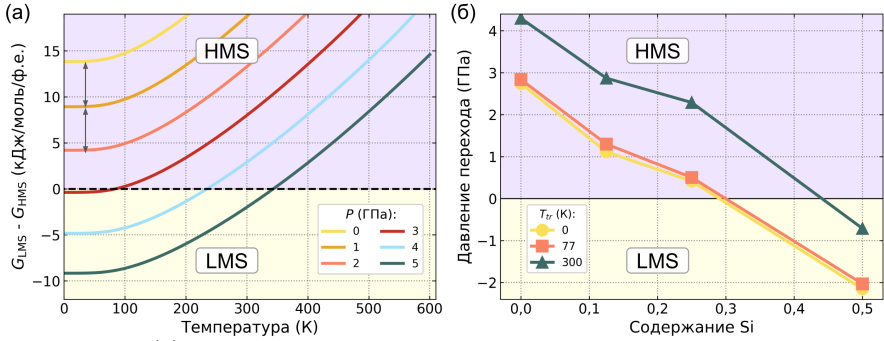


Рисунок 8 — (а) Температурная зависимость разности энергий Гиббса между фазами LMS и HMS  $Mn_2VGe$  для различных значений приложенного гидростатического давления  $P$ . (б) Давление необходимое для перехода между фазами LMS и HMS в зависимости от содержания Si

простоты, пренебрегается магнитным и электронным энтропийными вкладами. Видно, что при давлениях ниже 3 ГПа переход не происходит. При более высоких давлениях температура перехода линейно изменяется с ростом давления. Такое поведение наблюдается благодаря тому, что объем фаз LMS и HMS изменяется не одинаково из-за разных значений модулей объемной упругости, что связано с различием типа и силы химической связи в них. Кроме того, разница энергий между фазами LMS и HMS линейно уменьшается при замене Ge на Si. На рисунке 8(б) представлена зависимость давления перехода ( $P_{tr}$ ) от LMS к HMS в зависимости от содержания Si при температурах ( $T_{tr}$ ) 0 К, жидкого азота и комнатной температуре. Увеличивая концентрацию Si, становится возможным регулировать давление, необходимое для магнитообъемного перехода между фазами HMS и LMS.

Далее перейдем к описанию магнитных фазовых диаграмм в рамках SCAN, а именно рассмотрим переход FM-парамагнетик. Для расчета значений температуры Кюри  $T_C$  сначала были рассчитаны параметры обменного взаимодействия Гейзенберга  $J_{ij}$ . Рисунок 9(а) иллюстрирует зависимость  $T_C$  от числа валентных электронов для  $Fe_2RhSi$  и  $Rh_2Fe(Ga, In, Al)$  в их основных состояниях, а также для известных полуметаллических сплавов Гейслера, исследованных теоретически и экспериментально в предыдущих работах. С помощью SCAN, были предсказаны высокие температуры Кюри  $\approx 950$  К для структуры XA (степень поляризации  $P = 99\%$ ) и  $\approx 1000$  К для структуры  $T^p$  основного состояния ( $P = 75\%$ ). Полученные значения  $T_C$  хорошо согласуются с экспериментальным значением 940 К для  $Fe_2RhSi$  [13], что косвенно говорит о правильности определения параметров обменного взаимодействия в рамках SCAN.

Поскольку на сегодняшний день нет убедительных доказательств экспериментального наблюдения сплавов Гейслера со структурой  $T^p$ ,

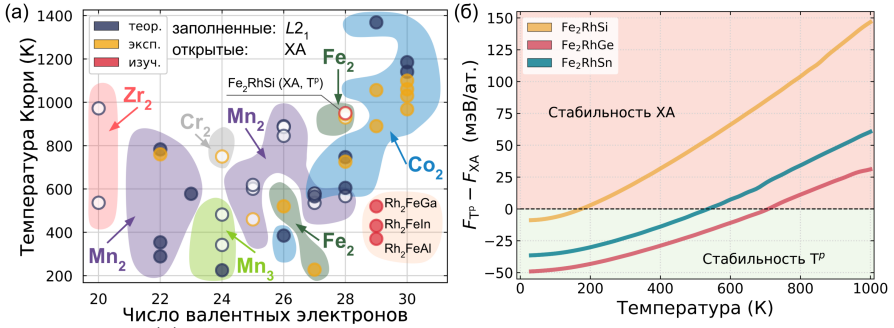


Рисунок 9 — (а) Значения температуры Кюри  $T_C$  для НМ или почти НМ сплавов Гейслера в зависимости от числа валентных электронов. (б) Разница в свободной энергии между  $T^p$  и XA структурами  $Fe_2RhZ$  ( $Z = Si, Ge, Sn$ )

была проведена оценка их термодинамической устойчивости по отношению к инверсной структуре XA при различных температурах. В данном исследовании свободная энергия была вычислена с учетом колебательных вкладов, полученных в рамках квазигармонической модели Дебая, электронного вклада, описанного с помощью модели Зоммерфельда, и магнитного вклада, определенного в рамках моделирования Монте-Карло с гамильтонианом Гейзенберга. Полная энергия Гельмгольца построена на рисунке 9(б). Для всех исследуемых соединений структура  $T^p$  обладает наименьшей свободной энергией при  $T = 0$  К и сохраняет устойчивость в широком диапазоне температур. Переход между структурами  $T^p$  и XA предсказан при температурах 175, 540 и 700 К для  $Fe_2RhSi$ ,  $Fe_2RhSn$  и  $Fe_2RhGe$ , соответственно. Таким образом, расчеты методом SCAN показывают, что синтез структур  $T^p$  в соединениях  $Fe_2Rh$  (Si, Ge, Sn) может быть возможен при определенных условиях отжига.

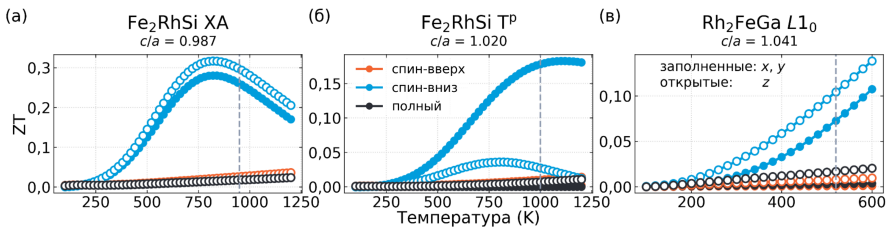


Рисунок 10 — Коэффициент полезного действия  $ZT = S^2\sigma T/\kappa$  XA- и  $T^p$ - $Fe_2RhSi$  и  $L1_0$ - $Rh_2FeGa$  в зависимости от температуры. Коэффициенты представлены вдоль направлений  $x = y$  (заполненный маркер) и  $z$  (открытый маркер)

На последнем этапе определены термоэлектрические характеристики, которые являются производными от электронных свойств. Точность

их расчетов непосредственно зависит от корректного определения зонной структуры материала, и поэтому ожидается, что функционал SCAN проявит себя более успешно. На рисунке 10 представлена зависимость термоэлектрической добротности  $ZT$  для обеих спиновых конфигураций ХА- и  $T^p$ - $\text{Fe}_2\text{RhSi}$  и  $L1_0$ - $\text{Rh}_2\text{FeGa}$  от температуры. Исследованные соединения демонстрируют достаточно маленькие значения  $ZT$  для канала спин-вниз, которые составляют около 0,025 и 0,01 для ХА- и  $T^p$ - $\text{Fe}_2\text{RhSi}$ , соответственно, и 0,02 для  $L1_0$ - $\text{Rh}_2\text{FeGa}$  при 300 К. По мере увеличения температуры,  $ZT$  достигает среднего значения  $\approx 0,28$  при 800 К для ХА- $\text{Fe}_2\text{RhSi}$ . Для  $T^p$ - $\text{Fe}_2\text{RhSi}$  и  $L1_0$ - $\text{Rh}_2\text{FeGa}$  значение  $ZT$  изменяется меньше с ростом температуры по сравнению с ХА- $\text{Fe}_2\text{RhSi}$ , что связано с отсутствием 100% спиновой поляризации в них. Кроме того, наблюдается анизотропия коэффициента  $ZT$  между направлениями  $x$  и  $z$ , которая наиболее сильна для  $\text{Fe}_2\text{RhSi}$  со структурой  $T^p$ .

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

1. Функционал SCAN достоверно предсказывает заниженный относительно экспериментального объем кристалла. При этом, SCAN, по видимому, более точно чем PBE предсказывает соотношение тетрагональности, что показано на примере  $\gamma$ -Mn и мартенситной фазе  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ . Установлено, что SCAN правильно предсказывает намагниченность полупроводниковых и полуметаллических сплавов, в то время как для сплавов с металлической структурой намагниченность переоценивается. Кроме того SCAN, по видимому, более точно предсказывает магнитное состояние, что было показано на примерах  $\alpha$ -Mn и  $\text{V}_3\text{Ga}$ . Для сплавов  $\text{Fe}_2\text{RhZ}$  предсказано новое основное состояние в виде  $T^p$  структуры. Для сплавов  $\text{Mn}_2YZ$  предсказано наличие новой  $L2_1$  ферромагнитной структуры с большим магнитным моментом при большем равновесном объеме по отношению к ранее известным структурам с полуметаллическим характером зонной структуры для сплавов Гейслера на основе  $\text{Mn}_2$ .
2. Показано, что использование SCAN при моделировании сплавов с металлической зонной структурой приводит к увеличению обменного расщепления на уровне Ферми по сравнению с PBE, что является причиной завышения магнитного момента, относительно экспериментального. С другой стороны нелокальные поправки SCAN приводят к усилению кулоновского отталкивания электронов на одной орбитали и усилению делокализации, благодаря этому, показана возможность предсказания полуметаллического ферромагнитного состояния сплавов Гейслера в рамках полу-локального функционала. Показано, что применение

SCAN приводит к увеличению ширины запрещенной зоны относительно PBE, что связано с зависимостью SCAN от нелокальной компоненты  $\alpha$ , приводящей к наличию ненулевого производного разрыва. Предложена схема гибридизации для тетрагональных полуметаллических  $L1_0$  сплавов Гейслера, показывающая отсутствие полуметаллической зонной структуры в мартенситной фазе. Впервые с помощью meta-GGA функционала исследована поверхность Ферми  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ . Показано, что при учете влияния температуры и гидростатического давления на топологию поверхности Ферми  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ , вектор нестинга для SCAN совпадает с вектором смягчения  $\text{TA}_2$  моды, при экспериментальных значениях температуры предмартенситного перехода.

3. Проведена оценка механической и химической устойчивости сплавов Гейслера. Показано, что применение функционала SCAN для вычисления свойств материалов способствует повышению точности прогнозирования химической устойчивости сплавов. В общем, при использовании данного метода, наблюдается повышение неустойчивости, что связано с более точным прогнозированием основного состояния простых и двойных сплавов, которые служат опорными точками. Кроме того улучшение в прогнозировании свойств сплавов достигается за счет учета ковалентных и ван-де-ваальсовских связей, что позволяет более точно предсказывать энергетическую разницу между фазами. SCAN также приводит к увеличению механической неустойчивости сплавов, в то время как, PBE имеет тенденцию к занижению объемного модуля упругости и завышению модуля тетрагонального сдвига. Показано, что SCAN предсказывает большие константы упругости по сравнению с PBE для сплавов Гейслера, причиной этого, является явное включение в рассмотрение ковалентных связей в SCAN.
4. С помощью SCAN показана возможность перехода между полуметаллическим слабомагнитным и высокомагнитным металлическим состояниями при приложении гидростатического давления, температуры и легирования в полных сплавах Гейслера на основе  $\text{Mn}_2$ . Так, частичная замена Ge на Si в  $\text{Mn}_2\text{VGe}$  приводит к уменьшению разницы в энергии между фазами LMS и HMS, и они становятся практически вырожденными по энергии при концентрации Si 0,125. Определены константы обменного взаимодействия для  $\text{Fe}_2\text{RhZ}$  и  $\text{Rh}_2\text{FeZ}$  ( $Z = \text{Al, Si, Ga, Ge, In, Sn}$ ) и рассчитаны температуры Кюри. Определенные температуры Кюри согласуются с экспериментальными данными. Значение  $T_C$  для  $\text{Fe}_2\text{RhSi}$  является самым высоким среди полуметаллических

сплавов Гейслера с решеткой ХА, а также среди сплавов, содержащих  $4d$  элементы, что важно для разработки устройств спинтроники. Оценена термодинамическая устойчивость фазы  $T^p$  по отношению к инверсной структуре ХА при конечных температурах и показано, что структура  $T^p$  обладает наименьшей свободной энергией при  $T = 0$  К и далее сохраняет устойчивость в большом интервале температур. Таким образом, расчеты SCAN показывают, что синтез структур  $T^p$  в  $\text{Fe}_2\text{Rh}(\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn})$  возможен при подходящих условиях отжига. Показано, что применение функционала SCAN также улучшает описание транспортных свойств полуметаллических сплавов Гейслера, что в свою очередь способствует более точному определению термоэлектрических характеристик сплавов Гейслера  $\text{Fe}_2\text{RhZ}$  и  $\text{Rh}_2\text{FeZ}$ .

## Публикации автора по теме диссертации

- A1. Coulomb correlation in noncollinear antiferromagnetic  $\alpha$ -Mn / A. Pulkkinen, B. Barbiellini, J. Nokelainen, V. Sokolovskiy, D. Baigutlin, O. Miroshkina, M. Zagrebin, V. Buchelnikov, C. Lane, R. S. Markiewicz, [et al.] // Physical Review B. — 2020. — Vol. 101, no. 7. — P. 075115.
- A2. Exchange-correlation corrections for electronic properties of half-metallic  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  and nonmagnetic semiconductor  $\text{CoFeTiAl}$  / O. N. Miroshkina, D. R. Baigutlin, V. V. Sokolovskiy, M. A. Zagrebin, A. Pulkkinen, B. Barbiellini, E. Lähderanta, V. D. Buchelnikov // Journal of Applied Physics. — 2020. — Vol. 127, no. 17. — P. 175108.
- A3. Electronic structure beyond the generalized gradient approximation for  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  / D. Baigutlin, V. Sokolovskiy, O. Miroshkina, M. Zagrebin, J. Nokelainen, A. Pulkkinen, B. Barbiellini, K. Pussi, E. Lähderanta, V. Buchelnikov, [et al.] // Physical Review B. — 2020. — Vol. 102, no. 4. — P. 045127.
- A4. Temperature and pressure effects on the Fermi surface nesting in  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  / D. Baigutlin, V. Sokolovskiy, O. N. Miroshkina, M. A. Zagrebin, V. D. Buchelnikov, B. Barbiellini, E. Lähderanta // Chelyabinsk Physical and Mathematical Journal. — 2020. — Vol. 5, no. 1.
- A5. Superconducting and antiferromagnetic properties of dual-phase  $\text{V}_3\text{Ga}$  / M. E. Jamer, B. Wilfong, V. D. Buchelnikov, V. V. Sokolovskiy, O. N. Miroshkina, M. A. Zagrebin, D. R. Baigutlin, J. Naphy, B. A. Assaf, L. H. Lewis, [et al.] // Applied Physics Letters. — 2020. — Vol. 117, no. 6. — P. 062401.

- A6. Первопринципное исследование полуметаллических свойств сплавов Гейслера  $Mn_2ScZ$  ( $Z = Al, Si, P, Ga, Ge, As, In, Sn, Sb$ ) / Д. Байгутлин, В. Соколовский, О. Мирошкина, В. Бучельников // Физика твердого тела. — 2021. — Т. 63, № 11. — С. 1751–1757.
- A7. Design of a Stable Heusler Alloy with Switchable Metal-to-Half-Metal Transition at Finite Temperature / V. D. Buchelnikov, V. V. Sokolovskiy, O. N. Miroshkina, D. R. Baigutlin, M. A. Zagrebin, B. Barbiellini, B. Singh, A. Bansil, E. Lähderanta // Advanced Theory and Simulations. — 2021. — Vol. 4, no. 11. — P. 2100311.
- A8. Prediction of a Heusler alloy with switchable metal-to-half-metal behavior / V. D. Buchelnikov, V. V. Sokolovskiy, O. N. Miroshkina, D. R. Baigutlin, M. A. Zagrebin, B. Barbiellini, E. Lähderanta // Physical Review B. — 2021. — Vol. 103, no. 5. — P. 054414.
- A9. *Baigutlin, D. R.* Interplay of electronic structure and magnetism in  $Fe_2$ - and  $Rh_2$ -based Heusler alloys / D. R. Baigutlin, V. V. Sokolovskiy, V. D. Buchelnikov // Physical Review B. — 2023. — Vol. 107, no. 24. — P. 245130.
- A10. Meta-GGA SCAN Functional in the Prediction of Ground State Properties of Magnetic Materials: Review of the Current State / V. Sokolovskiy, D. Baigutlin, O. Miroshkina, V. Buchelnikov // Metals. — 2023. — Vol. 13, no. 4. — P. 728.

## Список литературы

1. *Pavarini, E.* Solving the strong-correlation problem in materials / E. Pavarini // La Rivista del Nuovo Cimento. — 2021. — Vol. 44. — P. 597–640.
2. *Asada, T.* Generalized-gradient-approximation study of the magnetic and cohesive properties of bcc, fcc, and hcp Mn / T. Asada, K. Terakura // Physical Review B. — 1993. — Vol. 47, no. 23. — P. 15992.
3. *Endoh, Y.* Antiferromagnetism of  $\gamma$  iron manganese alloys / Y. Endoh, Y. Ishikawa // Journal of the Physical Society of Japan. — 1971. — Vol. 30, no. 6. — P. 1614–1627.
4. *Dedkov, Y. S.* Preparation and photoemission investigation of bulklike  $\alpha$ -Mn films on W (110) / Y. S. Dedkov, E. Voloshina, M. Richter // Physical Review B. — 2010. — Vol. 81, no. 8. — P. 085404.
5. Magnetic and crystallographic order in  $\alpha$ -manganese / A. Lawson, A. C. Larson, M. Aronson, [et al.] // Journal of Applied Physics. — 1994. — Vol. 76, no. 10. — P. 7049–7051.

6. Itinerant semiconducting antiferromagnetism in metastable  $V_3Ga$  / B. He, Z. Bao, K. Zhu, [et al.] // *Physica Status Solidi – Rapid Research Letters*. — 2019. — Vol. 13, no. 12. — P. 1900483.
7. Modelling the phase diagram of magnetic shape memory Heusler alloys / P. Entel, V. Buchelnikov, V. Khovailo, [et al.] // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2006. — Vol. 39, no. 5. — P. 865.
8. Sequence of martensitic transformations in Ni-Mn-Ga alloys / V. A. Chernenko, C. Segui, E. Cesari, [et al.] // *Physical Review B*. — 1998. — Vol. 57, issue 5. — P. 2659–2662.
9. Ordering tendencies and electronic properties in quaternary Heusler derivatives / P. Neibecker, M. E. Gruner, X. Xu, [et al.] // *Physical Review B*. — 2017. — Vol. 96, no. 16. — P. 165131.
10. Half-metallicity in new Heusler alloys  $Mn_2ScZ$  ( $Z= Si, Ge, Sn$ ) / M. Ram, A. Saxena, A. E. Aly, [et al.] // *RSC Advances*. — 2020. — Vol. 10, no. 13. — P. 7661–7670.
11. 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. — Vol. 72, no. 18. — P. 184434.
12. GW study of the half-metallic Heusler compounds  $Co_2MnSi$  and  $Co_2FeSi$  / M. Meinert, C. Friedrich, G. Reiss, [et al.] // *Physical Review B*. — 2012. — Vol. 86, no. 24. — P. 245115.
13. High- $T_C$  ferromagnetic inverse Heusler alloys: A comparative study of  $Fe_2RhSi$  and  $Fe_2RhGe$  / Y. Venkateswara, S. S. Samatham, A. K. Patel, [et al.] // *Physical Review B*. — 2021. — Vol. 104, no. 9. — P. 094402.
14. Origin of the tetragonal ground state of Heusler compounds / S. V. Faleev, Y. Ferrante, J. Jeong, [et al.] // *Physical Review Applied*. — 2017. — Vol. 7, no. 3. — P. 034022.
15. Half-metallic ferromagnetism in novel  $Rh_2$ -based full-Heusler alloys  $Rh_2FeZ$  ( $Z= Ga$  and  $In$ ) / M. El Amine Monir, H. Ullah, H. Baltach, [et al.] // *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. — 2018. — Vol. 31, no. 7. — P. 2233–2239.
16. *Yin, M.* Standard enthalpies of formation of selected  $Rh_2YZ$  Heusler compounds / M. Yin, P. Nash // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2015. — Vol. 650. — P. 925–930.
17. Localization versus delocalization of  $d$ -states within the  $Ni_2MnGa$  Heusler alloy / J. Janovec, M. Zelen, O. Heczko, [et al.] // *Scientific Reports*. — 2022. — Vol. 12, no. 1. — P. 20577.

18. *Obata, M.* Intrinsic instability to martensite phases in ferromagnetic shape memory alloy Ni<sub>2</sub>MnGa: Quasiparticle self-consistent GW investigation / M. Obata, T. Kotani, T. Oda // *Physical Review Materials*. — 2023. — Vol. 7, no. 2. — P. 024413.
19. Positron annihilation study of the Fermi surface of Ni<sub>2</sub>MnGa / T. Haynes, R. Watts, J. Laverock, [et al.] // *New Journal of Physics*. — 2012. — Vol. 14, no. 3. — P. 035020.
20. *Velikokhatnyi, O. I.* Electronic structure and instability of Ni<sub>2</sub>MnGa / O. I. Velikokhatnyi, I. I. Naumov // *Physics of the Solid State*. — 1999. — Vol. 41, no. 4. — P. 617—623.
21. Effect of electron localization in theoretical design of Ni-Mn-Ga based magnetic shape memory alloys / M. Zelen, P. Sedlák, O. Heczko, [et al.] // *Materials & Design*. — 2021. — Vol. 209. — P. 109917.
22. Pauli paramagnetism of cubic V<sub>3</sub>Al, CrVTiAl, and related 18-electron Heusler compounds with a group-13 element / R. Zhang, Z. Gercsi, M. Venkatesan, [et al.] // *Physical Review B*. — 2021. — Vol. 103, no. 17. — P. 174407.
23. *Galanakis, I.* Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys / I. Galanakis, P. Dederichs, N. Papanikolaou // *Physical Review B*. — 2002. — Vol. 66, no. 17. — P. 174429.
24. Direct observation of a band Jahn-Teller effect in the martensitic phase transition of Ni<sub>2</sub>MnGa / P. Brown, A. Y. Bargawi, J. Crangle, [et al.] // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 1999. — Vol. 11, no. 24. — P. 4715.
25. *Kart, S. O.* Elastic properties of Ni<sub>2</sub>MnGa from first-principles calculations / S. O. Kart, T. Cagin // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2010. — Vol. 508, no. 1. — P. 177—183.
26. Elasticity and magnetism of Ni<sub>2</sub>MnGa premartensitic tweed / H. Seiner, V. Kopeck, M. Landa, [et al.] // *Physica Status Solidi (B)*. — 2014. — Vol. 251, no. 10. — P. 2097—2103.

*Байгутлин Данил Расулович*

ОБМЕННО-КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В СИЛЬНО  
КОРРЕЛИРОВАННЫХ СПЛАВАХ ГЕЙСЛЕРА

Автореф. дис . . . кан. физ.-мат. наук

Подписано в печать «    » \_\_\_\_\_ 2024 года

Усл. печ. л. 1,5. Тираж \_\_\_\_\_ экз. Заказ № \_\_\_\_\_.

Отпечатано в издательстве Челябинского государственного университета  
454021 г. Челябинск, ул. Молодогвардейцев, 57б