

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

На правах рукописи

Байгутлин Данил Расулович

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

Специальность 1.3.8

Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физ.-мат. наук, профессор
Бучельников Василий Дмитриевич

Челябинск — 2024

Оглавление

	Стр.
Введение	4
Глава 1. Теория функционала плотности	27
1.1 Теоремы Хоэнберга-Кона	27
1.2 Уравнения Кона-Шема	29
1.3 Обменно-корреляционные функционалы	32
1.3.1 Приближение локальной плотности	32
1.3.2 Приближение обобщенного градиента	34
1.3.3 Приближение мета-обобщенного градиента	35
1.3.4 Гибридные функционалы	40
1.4 Точные ограничения на обменно-корреляционный функционал . .	42
1.5 Потенциалы ионов	53
1.5.1 Базисный набор	53
1.5.2 Присоединенные волны	56
1.5.3 Проекционные присоединенные волны	57
Глава 2. Структурные и магнитные свойства	60
2.1 Простые металлы	60
2.2 Двойные сплавы	65
2.3 Многокомпонентные сплавы	66
2.4 Вывод по главе	86
Глава 3. Электронные свойства	91
3.1 Металлические соединения	92
3.2 Полупроводниковые соединения	100
3.3 Полуметаллические соединения	101
3.4 Вывод по главе	119
Глава 4. Механические и термодинамические свойства	122
4.1 Термодинамическая устойчивость	122
4.2 Механическая устойчивость	128

	Стр.
4.3 Влияние конечного давления и температуры на электронные свойства	131
4.4 Фазовые диаграммы	137
4.5 Термоэлектрические свойства	144
4.6 Вывод по главе	150
Заключение	151
Благодарности	154
Список литературы	156
Публикации автора по теме диссертации	190

Введение

За последние несколько десятилетий теория функционала плотности (Density Functional Theory, DFT) стала основным вычислительным методом для определения электронной структуры материалов. Она позволяет описывать систему только на основе квантово-механических уравнений, без внесения каких-либо априорных параметров, и при этом имеет значительно меньшую вычислительную сложность по сравнению с прямым решением уравнения Шредингера для многоэлектронной системы. Электронная энергия рассматривается как функционал (функция от функции) электронной плотности, при этом аппроксимируется лишь небольшая ее часть - обменно-корреляционная энергия.

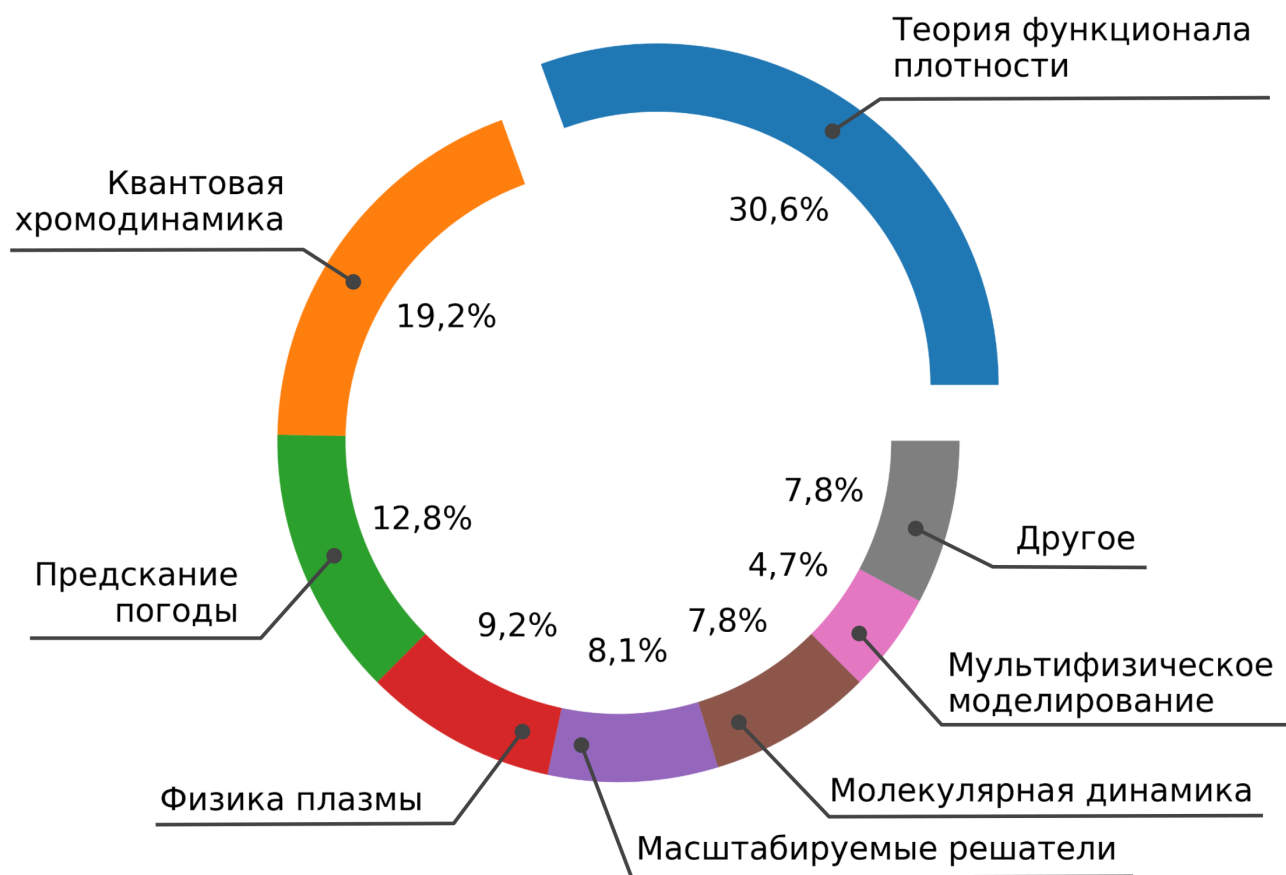


Рисунок 1 — Доля вычислительных алгоритмов суперкомпьютерного центра Национальной Лаборатории Энергетических Исследований США, обобщенная по 850 проектам за 2018 год [1]

Важность расчетов DFT трудно переоценить. Ежегодно десятки тысяч научных работ сообщают о полезных предсказаниях свойств материалов, полученных с помощью этого метода. Подчеркивая значимость DFT, стоит отметить, что большая часть ресурсов суперкомпьютеров расходуется на вычисления такого рода. К примеру, около трети мощностей суперкомпьютерного центра Национальной Лаборатории Энергетических Исследований США используется для проведения расчетов методом DFT [1]. Особая ценность расчетов DFT заключается в их способности предсказывать свойства основного состояния материалов и фаз, которые затруднительно или невозможно наблюдать экспериментально. К примеру, с помощью DFT были предсказаны трехмерные топологические изоляторы до их экспериментального подтверждения [2; 3]. Также было открыто множество неочевидных новых фаз, наблюдаемых под большими давлениями [4; 5]. Расчеты DFT используются также в медицине, для поиска действующих веществ *in silico*, что значительно ускоряет разработку некоторых лекарственных средств [6]. Метод DFT активно применяется в различных областях науки: физике конденсированного состояния, химии, материаловедении [7] и с недавнего времени в биологии [6; 8–10]. DFT продолжает развиваться, чтобы обеспечить более точные результаты и расширить свои возможности, что в данном случае эквивалентно улучшению аппроксимации обменно-корреляционной энергии или, в идеале, нахождению ее точной формы.

Формально, обменно-корреляционную энергию можно выразить как половину кулоновского взаимодействия между каждым электроном и его обменно-корреляционной дыркой в двойном пространственном интеграле [11; 12], однако на практике это неосуществимо. Ни плотность дырок, ни парная корреляционная функция не могут быть вычислены точно. Качество DFT-расчета зависит от того, насколько хорошо аппроксимируются эти величины. На сегодняшний день разработано множество успешных приближений, что делает DFT практичным и мощным инструментом для предсказания ряда свойств многих систем. Разработка функционалов ведется почти сто лет, и в настоящее время используются сотни различных приближений. Некоторые из них строятся на основе хорошо изученных случаев, таких как однородный электронный газ, и удовлетворяют многим известным физическим ограничениям истинного функционала, в то время как другие подгоняются под эталонные наборы данных.

Приближенные функционалы для обменно-корреляционной энергии можно классифицировать по их математической форме на локальные, которые аппроксимируют энергию одним интегралом, и нелокальные. Также выделяют параметрические или непараметрические функционалы, в зависимости от использования внешних данных, таких как эмпирические параметры. Другим основанием классификации функционалов являются количество "ингредиентов", таких как электронная плотность, ее градиент и лапласиан, обмен Хартри-Фока и т.д. Для обобщения всех классификаций, в настоящее время принято организовывать обменно-корреляционные функции, в виде, так называемой, лестницы Иакова, наглядно объединяющей все представленные выше классификации, один из вариантов которой изображен на Рис. 2.

Перекладыны этой лестницы соотносятся с определенными поколениями обменно-корреляционного приближения, которые, в свою очередь, включают несколько вариантов обменно-корреляционных функционалов. При переходе от первой к четвертой ступеньке предполагается увеличение точности аппроксимации. При этом вычислительные затраты возрастают неравномерно: для первых трех ступеней, называемых полу-локальными функционалами (они могут быть нелокальными по электронной плотности, но локальными в математическом смысле), затраты относительно невелики. Далее при переходе к четвертой ступени вычислительные затраты резко возрастают и становятся на 1-3 порядка больше, чем в предыдущем случае [13; 14]. Переход к пятой ступень в свою очередь усложняет расчеты еще на порядок [15]. Конечно, вследствие этого в подавляющем большинстве случаев используются полу-локальные функционалы, представляющие собой компромисс точности и быстродействия.

Однако применение полу-локальных функционалов имеет свои ограничения. Точная обменно-корреляционная энергия может рассматриваться как электростатическое взаимодействие между электронной плотностью в точке \mathbf{r} и плотностью обменно-корреляционной дырки в точке \mathbf{r}' . Поэтому ожидается, что полу-локальные приближения будут работать тогда, когда точная обменно-корреляционная дырка хорошо локализована вокруг своего электрона. Это имеет место в однородном электронном газе или в системах с медленно меняющейся плотностью электронов, а также в атомах или других одноцентровых системах. В таких случаях полу-локальное приближение может быть точным только для обменной энергии или только для корреляционной энергии. Поскольку точная обменно-корреляционная дырка обычно имеет более глубокую и компактную

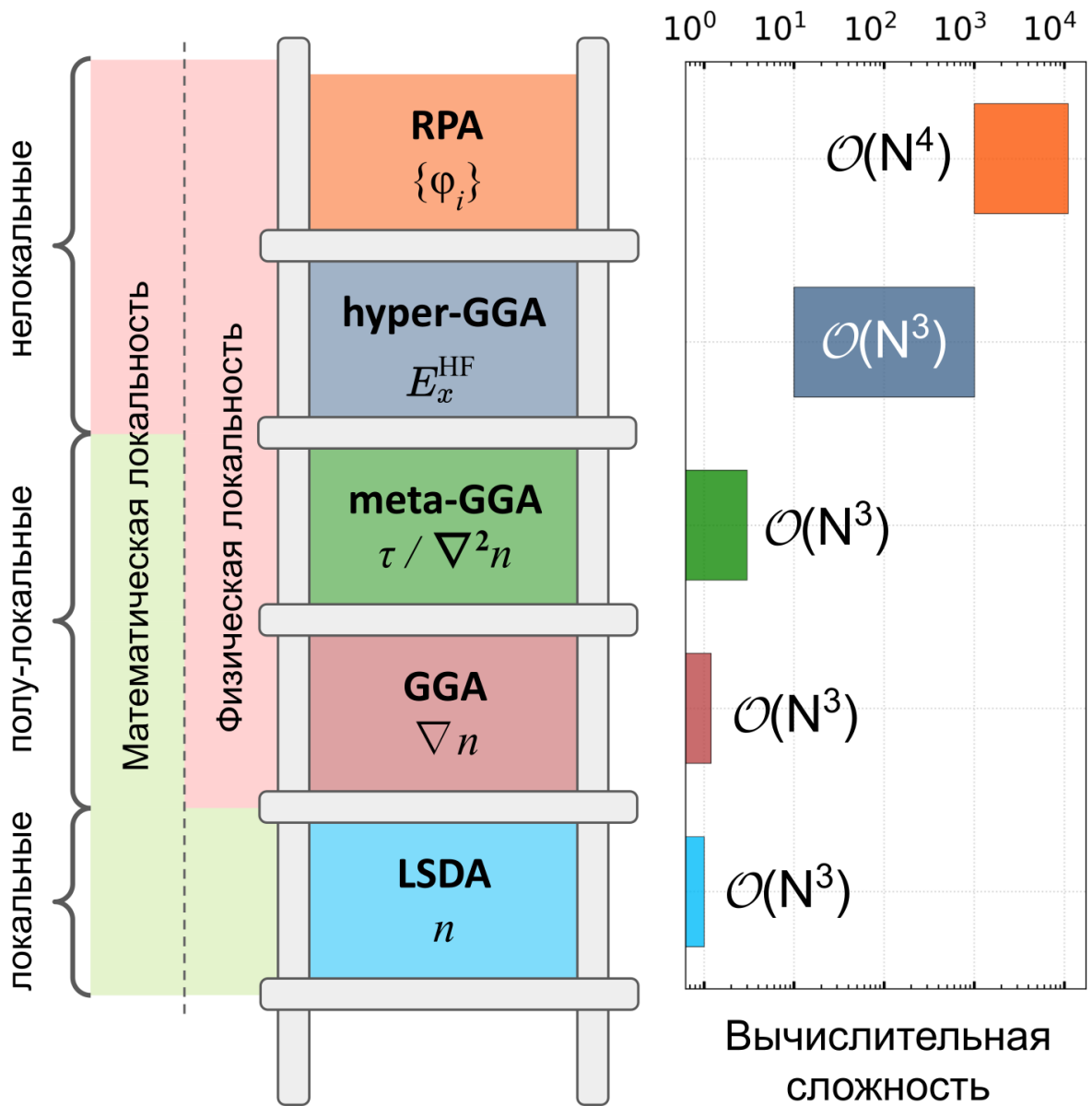


Рисунок 2 — Лестница Иакова классификация приближений для обменно-корреляционной энергии на пути к достижению абсолютной химической точности. Для первой ступени LSDA (Local Spin Density Approximation), обменно-корреляционная энергия зависит только от электронной плотности n каждой точке пространства. GGA (Generalized Gradient Approximation) функционалы дополнительно зависят от градиента плотности ∇n . Уровень meta-GGA учитывает информацию о плотности кинетической энергии τ и/или лапласиане плотности $\nabla^2 n$. Ступень hyper-GGA включает нелокальные аргументы, такие как часть точного обмена Хартри-Фока E^{HF} . RPA (Random Phase Approximation) является самой высокой ступенькой лестницы Иакова и представляет собой приближение многих тел, в котором учтены динамические корреляционные эффекты, такие как поляризацию электронного облака

структуру, чем отдельные обменная и корреляционная дырки, полу-локальные приближения могут до определенной степени компенсировать ошибки между обменом и корреляцией в молекулах и твердых телах вблизи равновесных геометрий. Однако полу-локальные приближения не могут обеспечить точность в случаях, когда точная обменно-корреляционная дырка делокализована по двум или более центрам, например, при коллективизации электронов через растянутые связи, даже в таком простейшем случае как как растянутая молекула водорода H_2 . В таких случаях требуются полностью нелокальные функционалы, такие как гибридные функционалы или функционалы с поправкой на самовзаимодействие. Однако как гибридные функционалы, так и DFT+ U методы требуют как компонент полу-локальных функционалов, поэтому все равно существует необходимость в использовании и разработке полу-локальных приближений.

Еще одним подходом, который набирает популярность в научном сообществе, является подгонка межатомного потенциала к результатам, полученным при помощи DFT, с последующим расчетом свойств методами молекулярной динамики [16]. Таким образом, получается приближение DFT-расчетов с использованием более простой и быстрой модели, основанной на межатомном потенциале. Для успешной реализации данного подхода требуется составление обучающей базы, которая содержит результаты сотен DFT-расчетов и соответственно использование любых нелокальных функционалов затруднительно. Этот подход к моделированию систем позволяет перейти к много-масштабному моделированию, то есть моделированию систем на разных временных и пространственных шкалах, что дополнительно подкрепляет необходимость разработки надежного и точного полу-локального функционала.

Несмотря на то, что более высокие ступени лестницы Иакова должны быть более точными, в реальности они не всегда работают так, как предполагается. Часто функционал, который лучше всего работает для одного класса материалов, может не сработать для другого класса. Одним из основных недостатков какого-либо функционала является то, что при одном наборе параметров он не может одновременно обеспечить надежные результаты для нескольких классов несовместимых свойств, и при этом удовлетворить всем известным теоретическим ограничениям. Примерами таких несовместных свойств может являться пара структура - энергия или свойства твердого тела - свойства молекул. Из-за этого в физическом и химическом сообществах

применяются разные функционалы. Одним из реализуемых на практике подходов является отказ от некоторых ограничений, чтобы как можно лучше согласовать конкретные физические свойства, однако это серьезно отразится на универсальности функционала. Другим недостатком приближений обменно-корреляционного функционала, хорошо установленным за прошедшие годы, является неэффективное описание сильно коррелированных систем [17; 18]. Этот самый серьезный недостаток можно понять, если рассмотреть системы с дробным зарядом и дробным спином. Точная энергия является линейной интерполяцией энергии соседних целочисленных систем, но при использовании приближенных методов это не учитывается, что и приводит большим систематическим ошибкам в сильно коррелированных системах. Преодоление этих фундаментальных проблем DFT необходимо для расширения его применимости и надежности в физике конденсированных состояний.

Таким образом необходима разработка наиболее общего и точного полу-локального потенциала, удовлетворяющего как можно большему числу известных (в основном из предельных случаев для электронного газа) ограничений и соответственно содержащего наименьшее число ошибок. На сегодняшний день наиболее близким к этим критериям является функционал семейства meta-GGA SCAN. Он не использует эмпирических параметров и поэтому, как предполагается, может быть надежно применен к широкому спектру задач. Кроме того функционал не подогнан под конкретные системы, поэтому его можно рассматривать как универсальный.

За последнее 9 лет meta-GGA SCAN функционал уже показал свою эффективность на множестве систем. Так например в оригинальной статье [19] авторы SCAN, показали что SCAN уменьшает среднюю ошибку определения энергии атомизации в несколько раз по сравнению с LDA и GGA функционалами на стандартных молекулярных наборах, в том числе, содержащих достаточно большие органические молекулы [20–22]. Вместе с этим, SCAN также уменьшает абсолютную ошибку предсказания констант решетки твердых тел на наборе [23] приблизительно на порядок относительно функционалов низших ступеней. Такой поразительный результат одновременного улучшения предсказания несовместимых свойств на молекулах и твердых телах подтверждает универсальность данного функционала и при дальнейшем подтверждении этого может стать единым междисциплинарным функционалом для проведения исследований в области физики, химии и биологии.

Известно также, что SCAN один из немногих функционалов в котором явно учтены слабые связи, такие как связи Ван-дер-Ваальса. Раньше считалось, что не эмпирические полу-локальные функционалы и их гибриды не способны описать эти слабые связи, которые тем не менее важны, например, для такого материала как лед. Однако, как показано в работе [24] SCAN хорошо описывает Ван-дер-Ваальсовы связи в различных фазах льда H_2O . Расчет с функционалом SCAN точно определяет разницу в энергии между различными фазами льда, сравнимую с более сложными методами, такими как PBE0+vdW_{TS} , и улучшает предсказания PBE0+vdW_{TS} для разницы энергии между фазами II и VIII льда. Кроме того, SCAN предсказывает, что лед II является более стабильным, чем лед IX, что согласуется с экспериментами, в то время как другие функционалы, такие как PBE+vdW_{TS} и PBE0+vdW_{TS} , дают противоположное упорядочение данных фаз. Эти результаты показывают, что функционал SCAN точно описывает различные фазы льда, и предоставляет лучшие результаты, чем другие даже более сложные функционалы. Исходя из этого, можно предположить, что SCAN облегчит первопринципное описание систем с компонентами, в которых слабые связи играют важную роль, например, интерфейсов между различными фазами.

Функционал SCAN не только может предсказывать слабые связи, но одновременно обладает высокой точностью при моделировании сильнейших связей [24]. Применительно к материалу с ковалентным типом связи, очевидным примером которого является Si, функционалы поколений LDA и GGA точно определяют объемы алмазной и β -Si фаз, но не предсказывают правильную разницу энергий между этими фазами. В отличие от них, функционал SCAN значительно улучшает предсказание энергий. Кроме этого, энергия образования дефектов в Si, рассчитанная SCAN, приближается к точности более сложных гибридных функционалов. Даже при моделировании жидкого кремния, SCAN успешно предсказывает плотность, близкую к экспериментальным данным, в то время как функционалы GGA-PBE и LDA немного недооценивают и переоценивают плотность, соответственно. Также SCAN хорошо работает и для 2D материалов с ковалентной связью таких как монослои графена и пленки ди-халькогенидов переходных металлов (ДПМ). Авторы работы [25], показали, что функционал SCAN систематически улучшает равновесные константы решетки и длины связей между соседними атомами для материалов, относящихся к этим группам. Также были исследованы ширины запрещенной зоны и спин-орбиталь-

ное расщепления в пленках ДПМ, и показано, что расчетное значение ширины запрещенной зоны приближается к экспериментальному значению, относительно функционалов предыдущих ступеней. Таким образом, функционал SCAN демонстрирует высокую точность и эффективность одновременного моделировании несовместных характеристик и в материалах с ковалентным типом связи.

Вместе с тем, оказалось, что для оксидов, таких как MnO_2 , где преобладает ионная связь, использование функционала SCAN приводит к количественно надежным результатам для всех свойств одновременно [26]. Это открыло дверь к тщательному теоретическому изучению системы оксида марганца, включая его базовую физику и сложные механизмы, определяющие его каталитическое, электрохимическое и оптоэлектронное поведение. Для другого оксида SiO_2 функционал SCAN способен правильно предсказать структуру основного состояния (α -кварц) при низких температурах и низких давлениях, а значит, может воспроизвести фазовую диаграмму давление-температура для этой системы [27]. В то же время, функционал PBE слишком стабилизирует высокотемпературный полиморф (β -кristобалит) [27]. Функционал SCAN правильно предсказывает структуру основного состояния (кубический полиморф Ge с алмазной структурой) и давление фазового перехода в кристаллическую структуру β -Sn [28; 29].

Шире всего эффективность и точность SCAN проверена применительно к предсказанию структурных свойств простых соединений. Доступные на сегодняшний день результаты расчетов объема щелочных, щелочноземельных и сильнокоррелированных $3d$ -, $4d$ -, и $5d$ -переходных соединений из работ [19; 30–33; A1] обобщены на Рис. 3. Для щелочных металлов учет дополнительного обменно-корреляционного эффекта в SCAN не приводит к лучшему согласию с экспериментом, что ожидаемо, т.к. связь в данных материалов преимущественно металлическая ($\alpha \approx 1$) и фактор усиления PBE и SCAN совпадают. При переходе к щелочноземельным металлам точность предсказания и PBE и SCAN существенно улучшается. Это происходит благодаря полному заполнению s орбитали электронами и следовательно увеличению их локализации, что уменьшает корреляционные эффекты. Однако дальнейшее усиление локализации в системах оказывает негативное влияние на результаты SCAN, и для $3d$ -переходных металлов производительность SCAN даже хуже, чем GGA, в смысле недооценки параметров решетки в большинстве случаев. Причем, разброс наиболее велик в случае ферромагнитных металлов Fe, Co, Ni. Для $4d$ - и

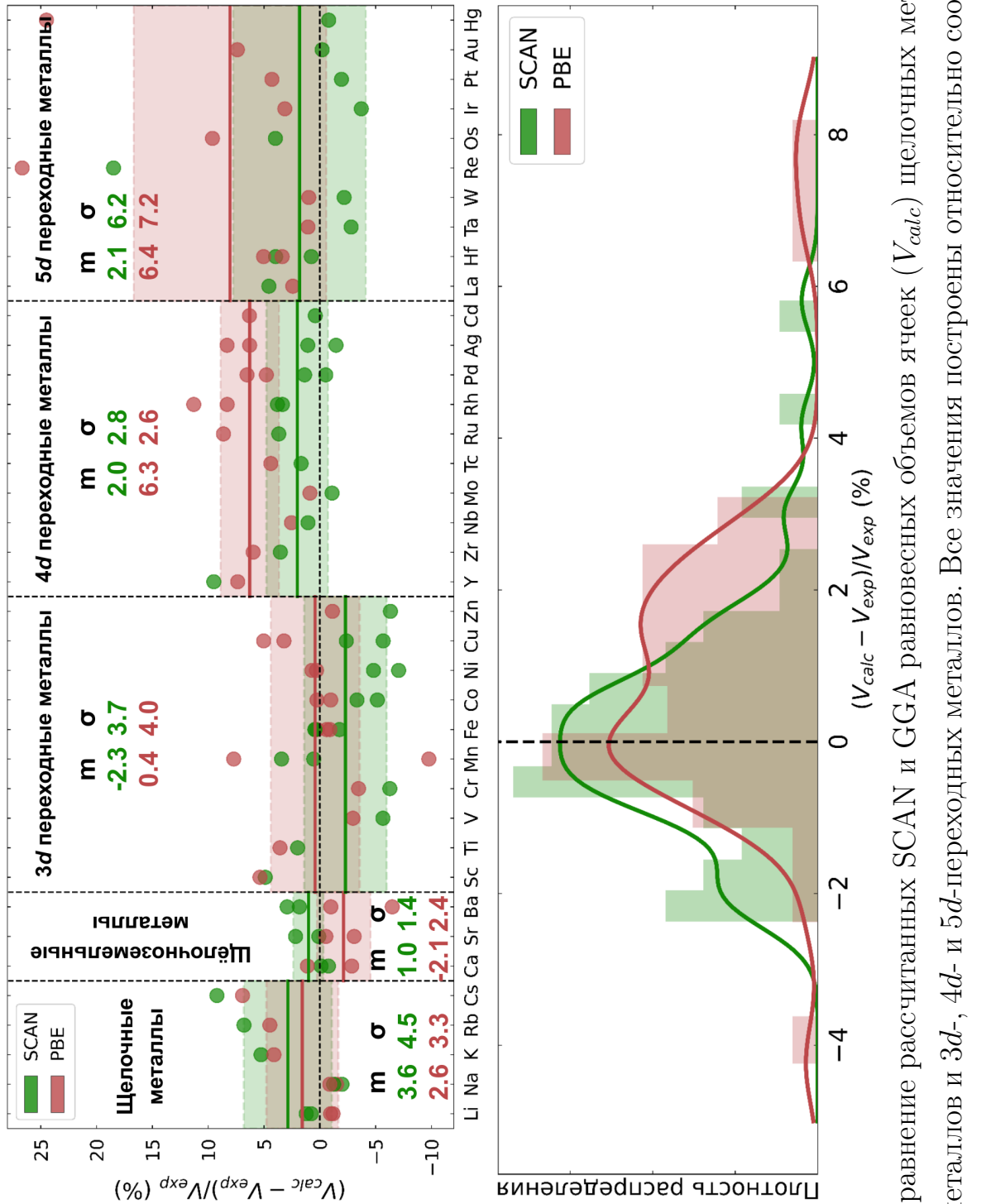


Рисунок 3 — Сравнение рассчитанных SCAN и GGA равновесных объемов ячеек (V_{calc}) щелочных металлов, щелочноземельных металлов и 3d-, 4d- и 5d-переходных металлов. Все значения построены относительно соответствующих усредненных экспериментальных значений V_{exp} . Пунктирная линия обозначает экспериментальные данные. Значения m и σ обозначают среднее и стандартное отклонение от V_{exp} для каждой группы металлов. Данные были взяты из работ [19; 30–33; A1]

5*d*-переходных металлов, SCAN дает сравнительно большую погрешность (до ≈ 5 -6 для Y и Re) относительно эксперимента, тем не менее, он работает явно лучше, чем GGA. Это связано с более высокой энергией *d*-орбиталей и меньшей степенью перекрытия с другими орбиталями, что уменьшает взаимодействие между электронами и упрощает моделирование этих эффектов.

Большинство из материалов, описанных выше являются немагнитными, подробнее остановимся на описании точности предсказания магнитных свойств, соответственно. Металлически связанные магнитные материалы, такие как ферромагнитные 3*d*-переходные металлы Fe, Ni и Co, хорошо изученные экспериментально и теоретически, посредством многих функционалов и в том числе SCAN [30—32; 34; 35]. В целом, предсказанные SCAN структурные свойства *bcc*-Fe находятся в хорошем согласии с экспериментальными результатами: SCAN лишь немного недооценивает [31] равновесный объем и уменьшает модуль объемной упругости [31; 32] Fe, улучшая результаты PBE. Ситуация хуже для *fcc*-Ni и *hcp*-Co, где SCAN уменьшает параметры решетки, имея худшие показатели, чем стандартные локальные и полу-локальные функционалы [30—32]. Применение SCAN для предсказания намагниченности демонстрирует больше трудностей по сравнению с его работой в описании структурных свойств. Для Fe, Ni и Co наблюдается ухудшение точности по сравнению с GGA уровнем. Во всех трех случаях намагниченность значительно переоценивается SCAN по сравнению с LSDA и GGA [31; 32; 36]. Авторы [32] предположили, что это может быть связано с трудностями описанием физики странствующих магнетиков с несколькими частично занятыми *d*-орбиталями, и в то же время точным воспроизведением физики атомов. Другой научный коллектив [31] обнаружил, что 3*d* состояния смещены к более низким энергиям, по сравнению с экспериментами, и они предположили, что большие спиновые моменты SCAN возникают из-за усиления обменного расщепления по сравнению с LDA и GGA. Если рассматривать спиновую намагниченность Fe, Co и Ni, то усиление SCAN составляет 19%, 8% и 14% по отношению к GGA [36]. Тем не менее, нельзя убедительно утверждать, что это приводит к ухудшению согласия с экспериментальными результатами для всех металлических ферромагнетиков. Несмотря на завышение намагниченности SCAN Fe на 17%, в то время как PBE недооценивает ее всего на 2%, SCAN обеспечивает лучшее согласие для Co, где намагниченность, рассчитанная с использованием SCAN, ближе к экспериментальному значению, чем рассчитанная с PBE [36].

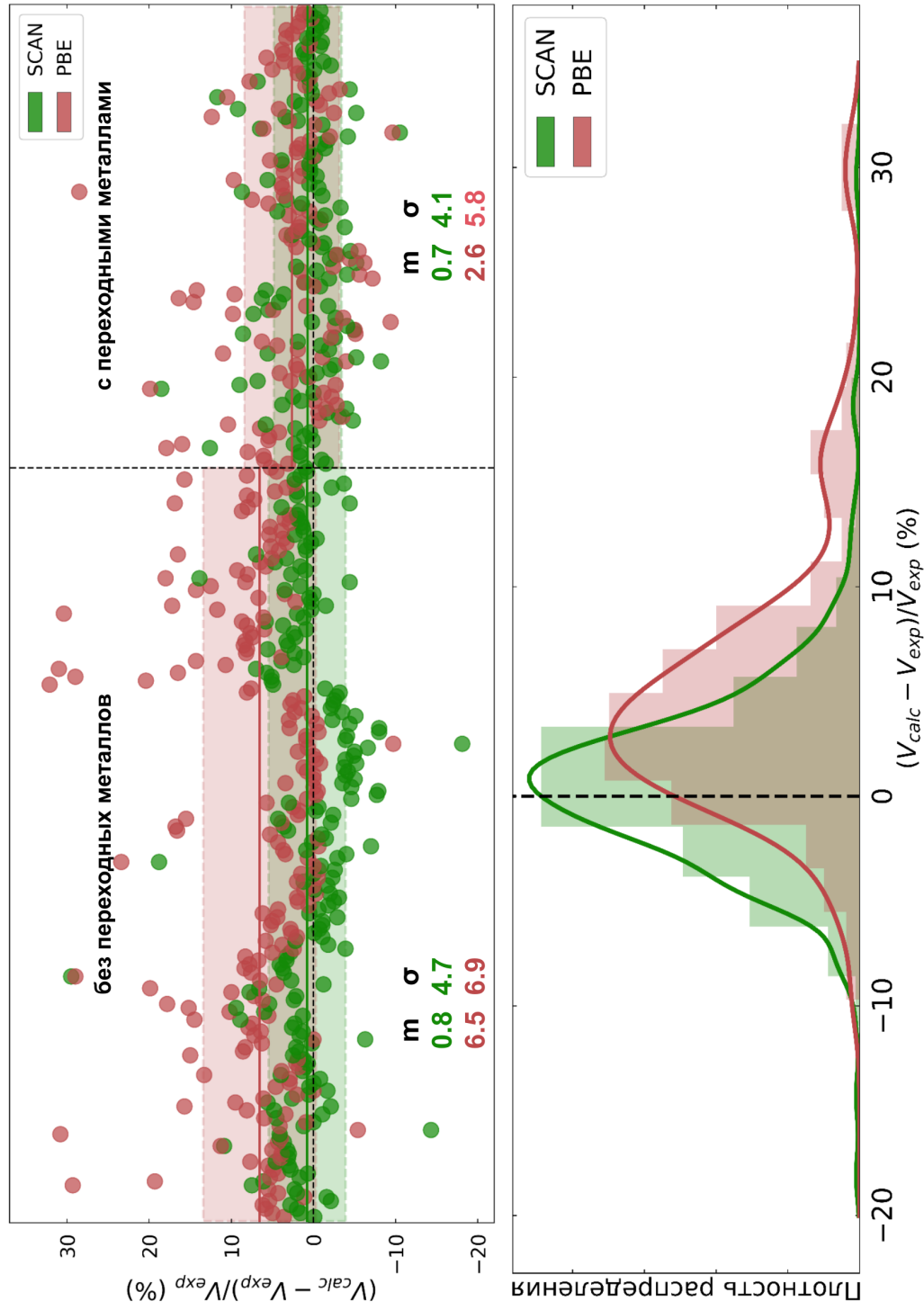


Рисунок 4 — Отклонения объема ячейки, рассчитанного в SCAN и PBE, от экспериментальных результатов для бинарных интерметаллидов с ионами переходных металлов и без них. На рисунке приведены данные для 191 сплава без переходных металлов [27] и для 116 сплавов с ионами переходных металлов [27; 33; A2; 37–39]. Пунктирная линия обозначает экспериментальные данные, опубликованные в [27; 33; A2; 37]

Также SCAN широко протестирован на бинарных системах. На Рис. 4 показана относительная ошибка объемов равновесной решетки, рассчитанных PBE и SCAN, относительно среднего экспериментального значения [27; 28; 33; 36; A2; 37; 40]. Данные разбиты на две группы: не содержащие или содержащие атомы переходных металлов, соответственно. PBE в среднем завышает объем по отношению к экспериментальному на 6,5%. SCAN демонстрирует значительное улучшение прогноза объема с ошибкой 0,8% относительно экспериментального значения для бинарных соединений без d металлов. Как и ожидалось, качество предсказания равновесного объема снижается при переходе к соединениям переходных металлов. В этом случае точность SCAN 0,7%, все еще выше точности PBE 2,6%, но разница не столь значительна. Следует также отметить, что функционал SCAN имеет значительно меньшие выбросы ($|\Delta V|/V_{exp} > 10\%$) по сравнению с PBE, что говорит о повышении правильности определения экспериментального основного состояния. Действительно, согласно статистическому анализу проведенному в работе [27], SCAN обеспечивает значительное улучшение по сравнению с PBE в выборе правильной структуры основного состояния, уменьшая ошибку предсказания структуры с 12% до 3% для соединений элементов основной группы и с 25% до 20% для соединений, содержащих переходные металлы при допуске 0,01 эВ/атом.

Такое улучшение SCAN связано с существенным улучшением предсказания энергии слабосвязанных соединений. Рисунок 5 иллюстрирует сравнение энергии формирования $E^{\text{форм}}$, рассчитанной с помощью PBE и SCAN, с экспериментальными значениями, полученными различными авторами [27; 28; 33; 36; 40]. Здесь все соединения разделены на три группы: соединения элементов главной группы (первая панель), соединения, содержащие ТМ (вторая панель), и соединения, полностью состоящие из ТМ (третья, четвертая и пятая панели). Хорошо известно, что все локальные и полу-локальные функционалы содержат ошибку самовзаимодействия [41]. Эта погрешность мала для соединений элементов главной группы и особенно существенна для чистых ТМ и соединений, содержащих ТМ. С увеличением номера подгруппы ТМ ошибка возрастает из-за увеличения числа сильно локализованных d электронов [42]. Как следует из рисунка 5 поведение соединений элементов главной группы демонстрирует работу PBE и SCAN как эффективных полу-локальных функционалов с малой ошибкой самовзаимодействия (см. первую панель рисунка 5). PBE систематически недооценивает $E_{calc}^{\text{форм}}$ в среднем на 13,5% по сравнению с $E_{exp}^{\text{форм}}$ для

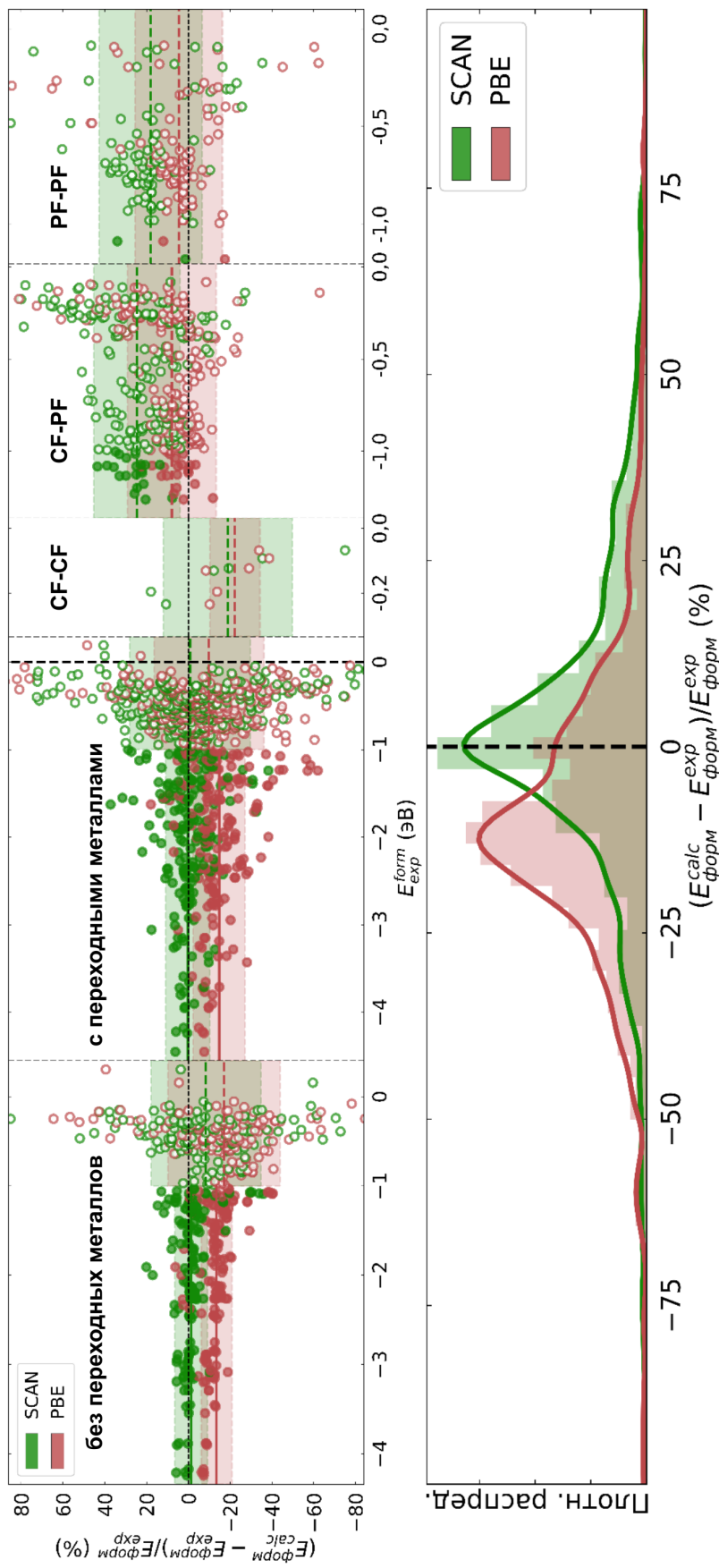


Рисунок 5 — Отклонения энthalпии формирования, рассчитанные с помощью SCAN и PBE, в зависимости от экспериментальных результатов для бинарных интерметаллидов с ионами переходных металлов и без них. Первая панель содержит 266 соединений без ионов переходных металлов [27; 36], вторая панель содержит 513 соединений с одним ионом переходного металла [27; 36], и последняя панель включает 322 соединения, состоящих только из переходных металлов [28; 33; 36; 40]. Экспериментальные значения, указанные в [27; 28; 33; 36; 40], показаны нулевой пунктирной линией. Заполненные и открытые символы обозначают сильно ($|E_{\text{exp}}^{\text{form}}| > 1$) и слабо ($|E_{\text{exp}}^{\text{form}}| < 1$) связанные соединения, соответственно. CF-CF - полностью заполненная *d*-оболочка для обоих ионов в соединении; CF-PF - полностью заполненная и частично заполненная *d*-оболочка для ионов в соединении; PF-PF - частично заполненная *d*-оболочка для обоих ионов в соединении. Пунктирной линией и закрашенной областью обозначены среднее и стандартное отклонение от $E_{\text{exp}}^{\text{form}}$ для каждой группы соединений

сильносвязанных соединений ($|E_{exp}^{форм}| > 1$). С другой стороны, SCAN показывает значительно лучшие результаты по отношению к эксперименту, хотя все еще наблюдаются небольшие отклонения $E_{calc}^{форм}$ (как положительные, так и отрицательные) от экспериментальной нулевой линии. Средняя ошибка расчетов $E_{calc}^{форм}$ SCAN составляет около 1,4%.

Для слабосвязанных соединений элементов главной группы ($|E_{exp}^{форм}| < 1$) точность предсказания $E_{calc}^{форм}$ с помощью PBE и SCAN существенно снижается. Можно отметить большой разброс значений $E_{calc}^{форм}$ по отношению к экспериментальным данным. Несмотря на примерно одинаковое стандартное отклонение данных для PBE и SCAN, средняя ошибка SCAN оказывается меньше. Таким образом, SCAN предсказывает значения энергии образования, близкие к экспериментальным, в то время как PBE сильнее завышает энергию связи. Эти ошибки возникают в основном из-за того, что PBE чрезмерно стабилизирует эталонные молекулы, и не могут быть исправлены простым добавлением поправки Ван-дер-Ваальса к PBE.

Для третьего класса соединений содержащих один ион переходного металла (см. вторую панель на Рис. 5), средняя ошибка оценки энергии образования с помощью SCAN меньше, чем с помощью PBE, примерно на 94% и 51% для сильносвязанных ($|E_{exp}^{форм}| > 1$) и слабосвязанных ($|E_{exp}^{форм}| < 1$) соединений, соответственно. В целом видно, что абсолютные показатели обоих функционалов для соединений переходных металлов выглядят несколько хуже по сравнению с соединениями элементов главной группы.

Наконец, перейдем к рассмотрению бинарных сплавов, полностью состоящих из ионов ТМ (последние три панели на рис. 5). В соответствии со статьей [40], разделим эту группу интерметаллических сплавов на три подгруппы:

- соединения с полностью заполненными d -оболочками для обоих ионов переходных металлов (CF-CF);
- соединения с полностью заполненной d -оболочкой для одного иона переходного металла и частично заполненной d -оболочкой для другого иона (CF-PF);
- соединения с частично заполненными d -оболочками для обоих ионов переходных металлов (PF-PF).

Как видно из рисунка, по сравнению с PBE, SCAN улучшает предсказание $E^{форм}$ за счет большого вклада связей vdW ($0,0 < |E_{exp}^{форм}| < 0,3$) для сплавов CF-CF. С другой стороны, GGA PBE дает лучшие результаты для $E^{форм}$ в

случае сплавов CF-PF и PF-PF, тогда как SCAN сильно переоценивает $E^{\text{форм}}$. В то же время отклонение ошибки SCAN уменьшается для сплавов с более высокой энтальпией образования.

Касательно магнитных свойств данных материалов, как и в случае чистых металлов, SCAN также завышает атомные и суммарные магнитные моменты и в бинарных соединениях. В частности, средний полный магнитный момент 149 бинарных соединений, определенный SCAN, на 12% больше, чем у PBE [36]. Авторы также показывают, что существуют определенные соединения, которые PBE предсказывает как немагнитные, в то время как SCAN предсказывает их магнитное состояние, например, FeTe_2 и FeCl_2 .

Таким образом была обозначена проблема SCAN в одновременном описании структурных и магнитных свойств, что требует проверки на большем числе материалов, а также на более широком классе магнитных систем, таких как антиферромагнетики, ферромагнетики и неколлинеарные магнетики.

На многокомпонентных системах с различными электронными структурами и типами химических связей, SCAN протестирован достаточно неполно. В основном SCAN применялся к таким системам как купраты, шпинели и перовскиты [43–49]. Для большинства исследованных систем функционал SCAN предсказывает свойства основного состояния более успешно, чем GGA. Например, SCAN-исследование купрата La_2CuO_4 в орторомбической (LTO), тетрагональной (LTT) и гексагональной (HTT) фазах [44; 45]. Показано, что для фазы LTO SCAN предсказывает основное состояние AFM раствора с шириной запрещенной зоны 1 эВ, что хорошо согласуется с экспериментальными данными [43]. Однако PBE дает почти беззазорное поведение для фазы LTO. Для фаз LTT и HTT SCAN также предсказывает наличие энергетической щели по аналогии с фазой LTO, в то время как PBE дает металлическое поведение. Применение SCAN было изучено для широкого класса $3d$ ABO_3 перовскитов от титанатов до никелатов. SCAN позволяет предсказывать тенденции образования щелей, но не их абсолютную величину, а также нарушения структурной симметрии (например, вращения октаэдра, моды Яна-Теллера, диспропорционирование связей), относительные положения p и d орбиталей атомов O и B, соответственно, и все структурные особенности. Аналогично авторы работы [47], показали, что и SCAN, и PBE одинаково недооценивают экспериментально наблюдаемую ширину запрещенной зоны щелочноземельных титанатов и цирконатов. Несмотря на это, рассчитанные энергии образования

SCAN для SrTiO_3 , BaTiO_3 , SrZrO_3 и BaZrO_3 находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными, полученными ранее с помощью расчетов $\text{GGA}+U$. Кроме того, показано, что SCAN более точен, чем PBE и HSE06 в предсказании механических и колебательных свойств этих материалов.

Несмотря на все успехи SCAN на сегодняшний день еще не ясны все его возможности и границы его применимости. Точность и предсказательная способность SCAN были оценены на достаточно небольшом классе систем и свойств. В частности, магнитные соединения остаются недостаточно исследованными, причем исследования ограничиваются только ферромагнетиками, в то время как другие типы магнитных упорядочений не были рассмотрены. Таким образом требуется дальнейшие исследования функционала SCAN. Эти исследования помогут установить причины появления неточностей, что в дальнейшем приведет к разработке еще более точных полу-локальных функционалов. В данном диссертационном исследовании акцент будет сделан на магнитных материалах со сложным составом, таких как сплавы Гейслера, а также на нескольких более простых одно- и двухкомпонентных материалах, которые будут использоваться для сравнения.

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 γ - и α -Mn, Ni_2MnGa , Mn_2ScZ ($Z = \text{Al, Si, P, Ga, Ge, As, In, Sn, Sb}$), $\text{Mn}_2\text{VAl}_x\text{Si}_{1-x}$, Fe_2RhZ и Rh_2FeZ ($Z = \text{Al, Si, Ga, Ge, In, Sn}$), Co_2FeSi и CoFeTiAl и сравнить результаты с LDA и GGA функционалами и методом $\text{DFT}+U$.
Вычислить параметры обменного взаимодействия Fe_2RhZ и Rh_2FeZ ($Z = \text{Al, Si, Ga, Ge, In, Sn}$).
2. Рассчитать полную, элементарно и орбитально разрешенную зонную структуру и плотность электронных состояний магнитоупорядоченных металлов, полуметаллических ферро- и ферримагнетиков и бесщелевых

полупроводников. Установить причины мартенситного и предмартенситного переходов. Предложить схему формирования полуметаллической щели для кубических и тетрагональных $L2_1$, XA 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 большем 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 γ -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 $10M$ 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 полуметалличности 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 Ni_2MnGa экспериментальному вектору смягчения TA_2 фононной моды при температуре $T \approx 250$ К, совпадающей с температурой предмартенситного перехода. Температуры и давления фазовых переходов между полуметаллическим и металлическим состоянием для Mn_2ScSi и $\text{Mn}_2\text{VAl}_x\text{Si}_{1-x}$. Температура перехода от T^p к ХА структуре для сплавов Гейслера Fe_2RhZ ($Z = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$). Температура Кюри для Fe_2RhSi , 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 Fe_2RhZ ($Z = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$). Впервые предсказана новая фаза для сплавов семейства 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 Ni_2MnGa 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 Fe_2RhZ ($Z = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$). Впервые предсказан скачкообразный переход между металлической и полуметаллической фазами для Mn_2YZ 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 РНФ № 17-72-20022-П, РНФ № 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 проведения 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.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав и заключения. Полный объём диссертации составляет 191 страницу, включая 52 рисунка и 9 таблиц. Список литературы содержит 324 наименования.

Основное содержание работы.

Во введении приводится обзор научной литературы, посвящённой проблемам разработки обменно-корреляционных функционалов, обосновывается актуальность исследований, проводимых в рамках данной диссертационной работы, формулируется цель, ставятся задачи исследования, обосновываются научная новизна и практическая значимость представляемой работы.

В первой главе рассмотрены теоретические подходы, с помощью которых проведено диссертационное исследование. Рассмотрена теория функционала плотности, являющаяся на сегодняшний день одним из самых мощных инструментов решения задачи о электронной структуре. Особое внимание уделено рассмотрению функционалов поколения meta-GGA, их построению, а также перечислены все точные ограничения накладываемые на полу-локальные функционалы.

Вторая глава посвящена исследованию влияния обменно-корреляционного потенциала на структурные и магнитные свойства γ - и α -Mn, Ni₂MnGa, Mn₂ScZ ($Z = \text{Al, Si, P, Ga, Ge, As, In, Sn, Sb}$), Mn₂VZ ($Z = \text{Al, Si, Ga}$), Mn₂VAl_xSi_{1-x}, Fe₂RhZ и Rh₂FeZ ($Z = \text{Al, Si, Ga, Ge, In, Sn}$), Co₂FeSi и CoFeTiAl. Исследование выполнено в рамках DFT с использованием локальных и полу-локальных функционалов LDA-PW, GGA-PBE и meta-GGA-SCAN, а также в рамках параметрического GGA+U. Получены зависимости полной энергии кристаллических структур от параметра решётки и степени тетрагональных искажений, полные и поэлементные магнитные моменты. Выявлены энергетически выгодные кристаллические структуры и магнитные конфигурации. Показано, что SCAN даёт заниженные значение параметра решётки и завышенные магнитные моменты по сравнению с PBE и нуждается в доработке для

корректного описания свойств магнитных соединений для металлических соединений. В то же время для материалов, имеющих запрещенную зону, SCAN превосходит PBE по точности предсказания объема, и предсказывает целый магнитный момент, соответствующий правилу Слейтера-Поллинга. Определены причины завышения магнитных моментов и связанного с этим уменьшения параметров решетки в металлических сплавах.

В рамках SCAN для сплавов семейства Mn_2 предсказан неописанное ранее металлическое состояние с большим объемом, а для сплава Fe_2NiGa предсказана новая "слоистая" T^p структура для Fe_2RhZ ($Z = Al, Si, Ga, Ge, In, Sn$) в качестве основного состояния.

В **третьей главе** исследовано влияние обменно-корреляционных поправок meta-GGA эффектов на электронные свойства γ - и α -Mn, Ni_2MnGa , Mn_2ScZ ($Z = Al, Si, P, Ga, Ge, As, In, Sn, Sb$), $Mn_2VAl_xSi_{1-x}$, Fe_2RhZ и Rh_2FeZ ($Z = Al, Si, Ga, Ge, In, Sn$), Co_2FeSi и $CoFeTiAl$ с помощью SCAN и PBE. Получены плотности электронных состояний и зонная структура. Установлено, что SCAN приводит к большему обменному расщеплению чем PBE, и объяснены причины такого поведения. Подтверждены схемы гибридизации и заполнения орбиталей в полуметаллических сплавах Гейслера со структурой $L2_1$ и XA содержащих $4d$ переходные металлы и предложена новая схема гибридизации орбиталей для тетрагональных $L1_0$ сплавов Гейслера.

Исследовано влияние обменно-корреляционного потенциала на поверхность Ферми сплава Ni_2MnGa в аустенитной фазе и показано, что результаты SCAN повышает электронную нестабильность относительно PBE. Для объяснения причин исследовано влияние конечной температуры на намагниченность в модели Стонера и показано, что SCAN предсказывает экспериментальную температуру предмартенситного перехода.

Четвёртая глава посвящена исследованию термодинамических, механических свойств и энергии Гиббса с помощью SCAN. Вычисления выполнены в рамках первопринципных методов, квазигармонической модели Дебая, теории Больцмана и метода Монте-Карло.

Исследована механическая и термодинамическая устойчивость Ni_2MnGa , Mn_2ScZ ($Z = Al, Si, P, Ga, Ge, As, In, Sn, Sb$), Fe_2RhZ и Rh_2FeZ ($Z = Al, Si, Ga, Ge, In, Sn$). Для сплавов Mn_2ScZ рассмотрена возможность фазового перехода между полуметаллическим и металлическим состоянием при конечных температурах. Для сплавов Mn_2VZ рассмотрена возможность фазового перехода

между полуметаллическим и металлическим состоянием при конечных температурах, давлениях, а также химического замещения на примере $\text{Mn}_2\text{VAl}_x\text{Si}_{1-x}$. Для сплавов Fe_2RhZ оценен температурный диапазон существования структуры с послойным атомным упорядочением, а также установлен определяющий вклад магнитной подсистемы в стабилизации данной структуры. Определены термоэлектрические свойства сплавов Fe_2RhZ и Rh_2FeZ .

Глава 1. Теория функционала плотности

В настоящем разделе рассмотрено становление DFT, сформулированы и доказаны её основные теоремы, а также рассмотрены используемые в DFT формализм Кона-Шэма, приближения для обменно-корреляционных потенциалов, известные точные ограничения, налагаемые на обменно-корреляционный функционал и метод проекционных присоединенных волн.

1.1 Теоремы Хоэнберга-Кона

Теорема 1. Для любой системы взаимодействующих частиц внешний потенциал $V_{ext}(\mathbf{r})$ однозначно, с точностью до константы, определяется электронной плотностью $n(\mathbf{r})$.

Предположим, что есть два внешних потенциала V_{ext} и V'_{ext} , отличных друг от друга, но которые оба приводят к одной и той же электронной плотности $n(\mathbf{r})$. Эти два внешних потенциала являются частью двух гамильтонианов, которые отличаются только внешним потенциалом: $H = T + V_{ee} + V_{ext}$ и $H' = T + V_{ee} + V'_{ext}$. Этим двум гамильтонианам H и H' принадлежат две различные волновые функции основного состояния Ψ и Ψ' , и соответствующие им энергии основного состояния E_0 и E'_0 . Однако, из предположения, обе волновые функции дают одинаковую электронную плотность $n(\mathbf{r})$. Так как волновые функции Ψ и Ψ' различны, и мы можем использовать Ψ' в качестве пробной волновой функции для H . Тогда используя вариационный принцип Релея-Ритца:

$$E_0 < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | H - H' | \Psi' \rangle. \quad (1.1)$$

Или учитывая, что гамильтонианы отличаются только внешним потенциалом:

$$E_0 < E'_0 + \langle \Psi' | T + V_{ee} + V_{ext} - T - V_{ee} - V'_{ext} | \Psi' \rangle = E'_0 + \int n(\mathbf{r})(V_{ext} - V'_{ext}) d\mathbf{r}. \quad (1.2)$$

Повторяя те же шаги для Ψ получаем:

$$E'_0 < E_0 + \int n(\mathbf{r})(V'_{ext} - V_{ext}) d\mathbf{r}. \quad (1.3)$$

Путем сложения уравнения (1.2) и уравнения (1.3), получаем:

$$E'_0 + E_0 < E_0 < E'_0; \quad 0 < 0. \quad (1.4)$$

Таким образом не может быть двух различных V_{ext} , которые дают одну и ту же плотность электронов основного состояния $n(\mathbf{r})$, или, другими словами, что плотность основного состояния однозначно определяет внешний потенциал V_{ext} .

Теорема 2. Универсальный функционал для энергии $E[n]$ может быть определен в терминах плотности. Точное основное состояние является глобальным минимумом этого функционала.

Поскольку внешний потенциал однозначно определяется плотностью, а потенциал, в свою очередь, однозначно (за исключением вырожденных ситуаций) определяет волновую функцию основного состояния, все другие наблюдаемые параметры системы, такие как энергия системы, определяются однозначно. Тогда можно записать энергию как функционал плотности.

$$E(n) = T(n) + E_{ee}(n) + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = F(n) + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (1.5)$$

где $F(n)$ - универсальный функционал, поскольку вычисление кинетической и внутренней потенциальной энергий одинакова для всех систем. В основном состоянии энергия определяется уникальной плотностью основного состояния, $n^1(\mathbf{r})$.

$$E^1 = E(n^1) = \langle \Psi^1 | H^1 | \Psi^1 \rangle. \quad (1.6)$$

Используя вариационный принцип аналогичный тому, который использован в уравнении (1.1), получаем:

$$E^1 = E(n^1) = \langle \Psi^1 | H^1 | \Psi^1 \rangle < \langle \Psi^2 | H^1 | \Psi^2 \rangle = E^2. \quad (1.7)$$

Отсюда следует, что минимизируя по $n(\mathbf{r})$ полную энергию системы, можно найти полную энергию основного состояния. Плотность, которая минимизирует энергию, является плотностью основного состояния.

1.2 Уравнения Кона-Шема

За последние 50 лет теория функционала плотности Кона-Шема [50; 51] стала основой для физики конденсированных сред и смежных наук. В этой теории плотность электронов в основном состоянии $n(\mathbf{r})$ и полная энергия E для нерелятивистских взаимодействующих электронов во внешнем потенциале могут быть точно найдены путем решения самосогласованных одноэлектронных уравнений вида:

$$E(n) = -\frac{1}{2} \sum_{i,\sigma} \psi_{i,\sigma}^*(\mathbf{r}) \nabla \psi_{i,\sigma}(\mathbf{r}) + \int V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}(n), \quad (1.8)$$

где электронная плотность определяется как:

$$n(\mathbf{r}_1) = N \int |\psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (1.9)$$

В данное уравнение включен член учитывающий неисчислимую универсальную обменно-корреляционную энергию $E_{xc}(n)$ которая представляет собой функционал $n = \sum_{i,\sigma}^{occ} |\psi_{i,\sigma}|^2$, где $\psi_{i,\sigma}$ орбиталей Кона-Шема. Этот член энергии E_{xc} может быть формально выражен как половина кулоновского взаимодействия между каждым электроном и его обменно-корреляционной дыркой взятием двойного интеграла по пространству [11; 12].

Точная обменно-корреляционная дырка Тот факт, что и обмен и корреляция приводят к отталкиванию электронов друг от друга, позволяет описать вклад обмена и корреляции в терминах дырки, окружающей каждый электрон и не позволяющей другим электронам приближаться к нему. Обменно-корреляционная дырка может быть интерпретирована в связи с совместной вероятностью нахождения электрона в точке \mathbf{r}_1 при условии, что существует другой электрон в точке \mathbf{r}_2 :

$$n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = N(N-1) \int |\Psi|^2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (1.10)$$

Она может быть записана в терминах величины парной корреляционной функции. Эта корреляционная функция пары определяется как разница между совместной вероятностью нахождения двух электронов и вероятностью,

которую мы ожидаем, если электроны были бы независимыми и некоррелированными.

$$\Delta n(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = n(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}'). \quad (1.11)$$

Поделив обе части уравнения на некоррелированную плотность двух электронов, получаем:

$$\frac{\Delta n(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')} = \frac{n(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')} - 1 = h_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (1.12)$$

Плотность дырки $n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ связана с обменно-корреляционной энергией, которую можно выразить с использованием адиабатической формулы связи, предложенной Харрисом [52]. Многочастичный гамильтониан может быть записан таким образом, чтобы установить связь между невзаимодействующими электронами и полностью взаимодействующими с помощью константы связи λ . Значение $\lambda = 0$ соответствует случаю невзаимодействия электронов, а $\lambda = 1$ - полному взаимодействию. Обменно-корреляционная энергия может быть записана в терминах среднего значения по константе связи λ :

$$E_{xc}(n) = \int_0^1 \frac{d\langle \Psi_\lambda | V_{ee} | \Psi_\lambda \rangle}{d\lambda} d\lambda - E_H. \quad (1.13)$$

Учтем, что электронная плотность не должна зависеть от значения константы связи. Таким образом все энергетические члены, кроме члена взаимодействия электрона с электроном, останутся неизменными. Выражение сводится к следующему:

$$E_{xc}(n) = \int_0^1 \langle \Psi_\lambda | \frac{dV_{ee}}{d\lambda} | \Psi_\lambda \rangle d\lambda - E_H. \quad (1.14)$$

Тогда обменно-корреляционная энергия взаимодействующей системы может быть выражена в виде интеграла по константе связи:

$$E_{xc}(n) = \int \frac{n(\mathbf{r})n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'. \quad (1.15)$$

Часто обменно-корреляционную дырку разделяют на обменную часть (фермиевскую дырку) и корреляционную (кулоновскую дырку):

$$h_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = h_x^{\sigma=\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + h_c^{\sigma\neq\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad (1.16)$$

где σ, σ' это спин электрона.

Конечно, только полная дырка имеет физический смысл, но ее разделение будет использовано в пункте 1.4 для выведения точных ограничений на аппроксимации функции обменно-корреляционной дырки.

Аппроксимации обменно-корреляционной дырки Важно отметить, что точные значения плотности обменных и корреляционных дырок, а также парной корреляционной функции не могут быть вычислены аналитически. Качество расчетов методом DFT зависит от того, насколько точно эти величины аппроксимируются и, соответственно, одной из основных задач является разработка аппроксимаций для $E_{xc}(n)$. За последнее время было разработано множество успешных приближений, которые делают DFT практичным и мощным инструментом для предсказания свойств различных систем. Несмотря на обилие функциональных приближений плотности, в настоящее время, среди них, не существует однозначного "лучшего". Часто лучший функционал для одного приложения не является лучшим для другого, поэтому очень важно узнать, какие функционалы плотности хорошо работают для каких приложений, и попытаться спроектировать функционалы плотности, которые являются как можно более универсальными. Особенно универсальными являются функционалы, которые, построены, чтобы удовлетворять точным ограничениям, т.е. таким особенностям точного функционала $E_{xc}(n)$, которые известны. Не эмпирические функционалы, построенные с учетом этих точных ограничений, могут предсказывать точные результаты для широкого диапазона систем (например, атомы, молекулы, твердые тела и поверхности).

1.3 Обменно-корреляционные функционалы

1.3.1 Приближение локальной плотности

Самый простой и хронологически первый подход к определению E_{xc} , известен как приближение локальной плотности (LDA, Local Density Approximation) [53; 54]. Согласно этому приближению, предполагается, что поведение электронов в твердом теле аналогично поведению электронов в однородном электронном газе. Таким образом, значение E_{xc} в определенной области зависит только от локальной электронной плотности $n(\mathbf{r})$.

$$E_{xc}^{\text{LDA}}(n) = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(n(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r}. \quad (1.17)$$

Здесь $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(n(\mathbf{r}))$ обозначает энергию обменной корреляции на частицу в неполяризованном гомогенном электронном газе с электронной плотностью $n(\mathbf{r})$.

Обычно обменно-корреляционный потенциал, вслед за обменно-корреляционной дыркой, разделяют на обменный и корреляционный вклады:

$$\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(n) = \varepsilon_x^{\text{hom}} + \varepsilon_c^{\text{hom}}. \quad (1.18)$$

Обменная энергия на одну частицу в однородном Ферми газе [55]:

$$\varepsilon_x^{\text{hom}} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n(\mathbf{r})^{1/3}. \quad (1.19)$$

Корреляционный вклад $\varepsilon_c^{\text{hom}}$ не может быть вычислен аналитически для однородного электронного газа, поэтому его определяют численно для ряда плотностей $n(\mathbf{r})$, используя методы квантового Монте-Карло. Затем, выражение для корреляционного вклада аппроксимируется параметризованной функцией от плотности $n(\mathbf{r})$, удовлетворяющей известным выражениям высокой и низкой плотности [56; 57]:

$$\varepsilon_c^{\text{hom}} = A \text{Ln}(r_s) + B + C r_s \text{Ln}(r_s) + O(r_s), \quad r_s \rightarrow 0, \quad (1.20)$$

$$\varepsilon_c^{\text{hom}} = \frac{a}{r_s} + \frac{b}{r_s^{3/2}} + O(1/r_s^2), \quad r_s \rightarrow \infty, \quad (1.21)$$

где r_s безразмерный радиус Вигнера-Зейтца. Этот параметр имеет смысл радиуса сферы, охватывающей ровно один электрон и измеряется в боровских радиусах.

$$r_s = \left(\frac{4\pi n}{3} \right)^{-1/3} \quad (1.22)$$

Ниже приведен пример LDA функционала - функционал PW92 [58]:

$$\varepsilon_c = 2A(1 + \alpha_1 r_s) \text{Ln} \left(1 + \frac{1}{2A(\beta_1 r_s^{1/2}) + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{3/2} + \beta_4 r_s^{p+1}} \right) \quad (1.23)$$

Спин-поляризованная теория функционала плотности

Для того, чтобы исследовать магнитные системы необходимо обобщить LDA путем разделения электронной плотности на плотность спин-вверх n_\uparrow и плотность спин-вниз n_\downarrow . Для обменного члена, известен точный спин-скейлинг (1.52) [59].

Спин-поляризованные расчеты позволяют исследовать магнитные системы и могут быть осуществлены путем разделения электронной плотности на плотность спин-вверх n_\uparrow и спин-вниз электронов n_\downarrow . В этом случае уравнения Кона-Шема (1.8), решаются отдельно для каждого спинового канала. Полная плотность заряда получается путем суммирования плотностей двух спиновых каналов ($n = n_\uparrow + n_\downarrow$), а, так называемая, спиновая плотность получается как разность плотностей электронов между двумя спиновыми каналами ($\zeta = n_\uparrow - n_\downarrow$). Спин-поляризованные вычисления требуют, чтобы обменно-корреляционные функционалы были соответствующим образом изменены. Это приводит к модификациям, таким как приближение локальной спиновой плотности (LSDA, Local Spin Density Approximation), которое получается при рассмотрении спина электрона в LDA [53; 59; 60].

1.3.2 Приближение обобщенного градиента

Следующим шагом за пределы LDA и LSDA аппроксимаций является приближение градиентного расширения (GEA, Gradient Expansion Approximation). В данном приближении к гомогенному электронному газу добавляется слабый и медленно меняющийся внешний потенциал. Обменно-корреляционная энергия в этом случае включает не только электронную плотность $n(\mathbf{r})$, но и ее градиент:

$$E_{xc}^{\text{GEA}} = \int \varepsilon_{xc}^{\text{LDA}} n(\mathbf{r}) \left[1 + C \left(\frac{|\nabla n(\mathbf{r})|}{2k_F(rn(\mathbf{r}))} \right)^2 \right] d^3\mathbf{r}, \quad (1.24)$$

где C это подгоночная константа.

Фактически, GEA можно рассматривать как разложение Тейлора E_{xc} с учетом члена второго порядка. Однако, для реальных систем, GEA ухудшает результаты, которые были получены с применением LDA. Было установлено, что источник проблем GEA был вызван нарушением неположительности корреляционной энергии (см. пункт 1.4). Изменение обменно-корреляционной функции с целью удовлетворить данное ограничение приводит к разработке обобщенной градиентной аппроксимации (GGA, Generalized Gradient Approximation). Эта аппроксимация является "обобщенной" в том смысле, что устраняет не физические расхождения раннего приближения GEA [61–63]. Функционал GGA может быть записан в следующей общей форме:

$$E_{xc}^{\text{GGA}} = \int f(n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|) d^3\mathbf{r}. \quad (1.25)$$

Таким образом, GGA включает только отрицательный вклад от обменной дырки GEA и обрезает эту дырку на первом расстоянии. Это означает, что вклад обменной дырки в энергию системы учитывается только на ближайших расстояниях между парами орбиталей. Затем, полученная обменная дырка усредняется, чтобы получить приближенную обменную энергию.

Определение GGA также удобно переписать в виде, похожем на LDA (1.17):

$$E_{xc}^{\text{GGA}} = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\mathbf{r}) F_{xc}(s), \quad (1.26)$$

где $F_{xc}(s) = -E_{xc}(r)/E_{xc}^{\text{unif}}(r)$ это фактор усиления, который определяется как отношение локальной обменно-корреляционной энергии на данном расстоянии

к обменно-корреляционной энергии идеальной системы невзаимодействующих электронов на том же расстоянии, и зависит от $s = \frac{|\nabla n|}{2k_F n}$ безразмерного градиента плотности.

Одни из первых функционалов ступени GGA были разработаны Лангретом и Мелем [61], Пердью [64], Беке [65] и Пердью и Вангом [66]. Пердью и соавторы разработали не эмпирический или первопринципный подход, используемый в данной работе, в то время как Беке стал пионером полуэмпирического подхода. Оба подхода, в конечном счете, сыграли решающую роль в становлении DFT и повлияли на его распространение для практических применений.

В случае PBE фактор усиления обмена $F_x(s)$ записывается как:

$$F_x^{\text{PBE}}(s) = 1 + 0,804 - \frac{0,804}{\left(1 + \frac{0,21951}{0,804} s^2\right)}, \quad (1.27)$$

Для корреляционной энергии:

$$E_c^{\text{PBE}} = \int n(\mathbf{r}) \left[\varepsilon_c^{\text{hom}}(n) + H(r_s, t) \right], \quad (1.28)$$

здесь $H(r_s, t)$ определяется как:

$$H^{\text{PBE}}(r_s, t) = \frac{\beta^2}{2\alpha} \text{Ln} \left[1 + \frac{2\alpha}{\beta} \frac{t^2 + At^4}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right], \quad (1.29)$$

где $A = 2\alpha / \left(\beta \exp \left[-2\alpha \varepsilon_c^{\text{hom}}(n) / \beta^2 \right] - 1 \right)$, $\alpha = 0,0716$, $\beta = 0,066725$, $t = \frac{|\nabla n|}{2k_s n}$, $k_s = \left(\frac{4k_F}{\pi} \right)^{1/2}$.

1.3.3 Приближение мета-обобщенного градиента

Meta-GGA (Meta Generalized Gradient Approximation) функционалы являются дальнейшим расширением обобщенного градиентного приближения (GGA). Они представляют собой более сложные приближения, которые учитывают не только градиенты плотности электронов, но и плотность кинетической энергии электронного газа и/или кривизну плотности (лапласиан плотности). Это позволяет более точно описывать электронные свойства систем, особенно в

случаях, когда плотность электронов изменяется быстро или имеет сложную структуру. Meta-GGA функционалы также могут содержать явную зависимость от орбиталей Кона-Шема, что позволяет учитывать дополнительные эффекты, такие как сильная корреляция. Наиболее общая форма meta-GGA функционала имеет вид:

$$E_{xc}^{\text{mGGA}} = \int f\left(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}), \nabla^2 n(\mathbf{r}), \tau(\mathbf{r})\right) d^3\mathbf{r} \quad (1.30)$$

или через фактор усиления аналогично выражению для GGA (1.26):

$$E_{xc}^{\text{mGGA}} = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\mathbf{r}) F_{xc}(s, \tau, \nabla^2 n), \quad (1.31)$$

где $\tau_\sigma = \sum_i^{\text{occ}} \frac{1}{2} |\nabla \psi_{i,\sigma}|^2$ - положительная орбитальная плотность кинетической энергии (неявный нелокальный функционал $n(\mathbf{r})$) [67; 68]. Из-за нестабильности численных производных градиент плотности второй степени часто не включают в выражение.

Первой реализацией meta-GGA схемы был функционал TPSS [67], который зависит от τ . Впоследствии было предложено множество функционалов, таких как revTPSS [68], M06-L [69], MS0, MS1, MS2 [70; 71], зависящих только от безразмерной плотности кинетической энергии α и OFR2 [72], наоборот зависящий только от $\nabla^2 n$. Одной из таких реализаций является строго ограниченный и соответствующим образом нормированный (Strongly constrained and appropriately normed, SCAN) [19] функционал. Конкретно этот функционал выделяется тем, что он удовлетворяет всем известным на сегодняшний момент точным ограничениям, налагаемым на полу-локальные функционалы. У данного функционала существуют вариации, которые в основном, направлены на решение проблем численной стабильности, например r SCAN [73; 74] и r^2 SCAN [75], а также деорбитализованные версии SCANL, r SCANL, и r^2 SCANL, которые не зависят от изо-орбитального индикатора α , а зависят от его деорбитализованной аппроксимированной версии $\alpha_L(\nabla^2 n)$. Отметим, что все вариации сохраняют форму и основные идеи родительского SCAN, и имеют сопоставимую точность, однако не удовлетворяют всем точным ограничениям, поэтому далее будет рассмотрена только исходная версия.

SCAN представляет собой не эмпирический полу-локальный функционал, который удовлетворяет всем известным возможным точным ограничениям и в этом смысле является строго ограниченным и соответствующим образом нормируется на системах, для которых полу-локальные функционалы могут быть

точными или чрезвычайно точными, примерами этих систем могут быть атом водорода или атомы благородных газов.

Несмотря на ранние успехи [76; 77], meta-GGA функционалов TPSS и revTPSS, результаты, полученные при их использовании были менее точными, чем PBE-GGA, для критических давлений структурных фазовых переходов твердых тел [78]. Это было связано с ложной проблемой порядка пределов [79; 80], которую можно было бы избежать, если бы τ не имела размерности. Так, по аналогии с безразмерным градиентом плотности (1.26) можно ввести безразмерную плотность кинетической энергии:

$$\alpha = (\tau - \tau^W) / \tau^{unif} > 0, \quad (1.32)$$

где $\tau^W = |\nabla n|^2 / 8n$ является одно-орбитальным пределом τ , а $\tau^{unif} = (3/10)(3\pi^2)^{2/3} n^{5/3}$ является пределом однородной плотности. Безразмерный параметр α связан с широко используемой функцией электронной локализации (ELF) [81; 82], по значениям которой можно судить о типе химической связи. ELF широко используется и позволяет эффективно оценивать тип химической связи в молекулах [81] и кристаллах [82–86]. Значения ELF находятся в диапазоне от 0 до 1. Высокие значения ELF показывают, что в исследуемой позиции электроны более локализованы, чем в однородном электронном газе той же плотности.

На рисунке 1.1 показаны примеры ELF для материалов, которые являются типичными представителями типов химической связи: NaCl - ионная связь, Si - ковалентная связь, Al - металлическая связь. Так, для ковалентной связи, где электроны сильно локализованы между атомами, значения ELF могут быть высокими, близкими к 1. Для металлической связи, где электроны обобществлены между атомами и менее локализованы, значения ELF могут быть низкими, близкими к 0. Для ионной связи значения ELF также могут быть низкими, поскольку электроны передаются от одного атома к другому и не локализованы между ними, однако, в отличие от металлической распределение ELF резко неоднородно. Это также качественно верно и для интерметаллических соединений, но максимальные значения ELF уменьшаются по мере увеличения орбитального квантового числа l [87]. Например, в работе [88] показано, что для ковалентных связей в соединениях с $3d$ элементами ELF составляет $\approx 0,5$ для полярных ковалентных связей. Так как параметр α связан с ELF соотношением $ELF = \frac{1}{1+\alpha^2}$, он также определяет тип химической связи, и в данном случае

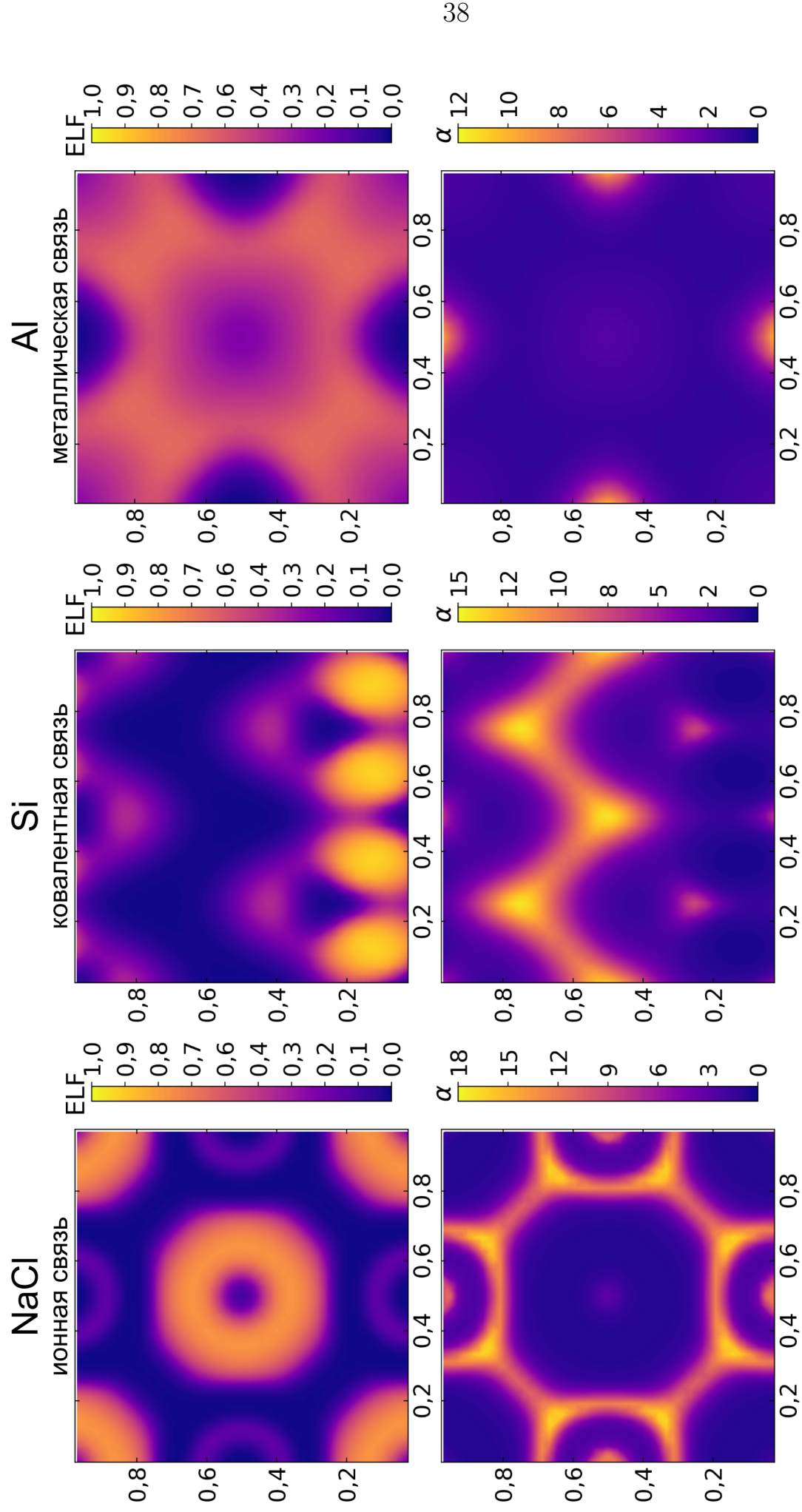


Рисунок 1.1 — Функция электронной локализации (ELF) (верхняя панель) и изо-орбитальный индикатор (α) (нижняя панель) для NaCl [100], Si [110] и Al [100]

$\alpha = 0$ соответствует ковалентным одинарным связям, $\alpha \approx 1$ - металлическим, $\alpha \gg 1$ - слабым связям [89].

Что касается спин-поляризованной версии SCAN, авторы используют тот факт, что обменная энергия для любой пары спиновых плотностей отрицательна, и ее можно найти из таковой для спиновой неполяризованной полной плотности через точное соотношение спиновых скейлингов [59]. Таким образом, можно построить meta-GGA SCAN только для спин-неполяризованного случая и обобщить на магнитные системы. При этом SCAN также будет удовлетворять правильному условию равномерного масштабирования плотности [90], т.к. записан только в терминах безразмерных градиентов s и α .

Для $\alpha \approx 1$ SCAN использует приближенный PBE-подобный перерасчет градиентного расширения четвертого порядка (GE4) для обмена [91], справедливый для медленно меняющихся плотностей с малыми s и $\alpha \approx 1$:

$$h_x^1 = 1 + k_1 - k_1/(1 + x/k_1), \quad (1.33)$$

где $x = \mu_{AK}s^2[1 + (b_4s^2/\mu_{AK})] + \{b_1s^2 + b_2(1 - \alpha)\exp[-b_3(1 - \alpha)^2]\}^2$. Здесь $\mu_{AK} = 10/81$, $b_2 = (5913/405000)^{1/2}$, $b_1 = (511/130500)/(2b_2)$, $b_3 = 0,5$, $b_4 = \mu_{AK}s^2/k_1 - 1606/18255 - b_1^2$. Для $\alpha = 0$ функционала SCAN накладываем границу $F_x \leq 1,174$ [92], которой удовлетворяет LSDA ($F_x = 1$), но не удовлетворяет PBE, TPSS или revTPSS $F_x(s, \alpha = 0) = h_x^0 g_x(s)$, где $h_x^0 = 1,174$, а $g_x(s) = 1 - \exp[-\alpha_1 s^{-1/2}]$

Как и в meta-GGA TPSS и revTPSS, в SCAN точная обменная энергия атома водорода подбирается через $a_1 = 4,9479$. Чтобы обменная энергия на одну частицу правильно масштабировалась до отрицательной постоянной при неравномерном масштабировании координат до истинного двумерного предела [93] (этого не происходит в функционалах PBE, TPSS или revTPSS), в SCAN F_x равна нулю при $s \rightarrow \infty$ [92].

В функционале SCAN использована интерполяция F_x между $\alpha = 0$ и $\alpha \approx 0$ и экстраполяция к $\alpha \rightarrow \infty$:

$$F_x(s, \alpha) = \{h_x^1(s, \alpha) + f_x(\alpha)[h_x^0 - h_x^1(s, \alpha)]\}g_x(s), \quad (1.34)$$

где $f_x(\alpha) = \exp[-c_{1x}\alpha/(1 - \alpha)]\theta(1 - \alpha) - d_x \exp[c - 2x/(1 - \alpha)]\theta(\alpha - 1)$, а θ является ступенчатой функцией от x . Функция $F_x(s, \alpha)$ имеет три параметра ($c_{1x} = 0,667$, $c_{2x} = 0,8$, $d_x = 1,24$) для экстраполяции и интерполяции, и один

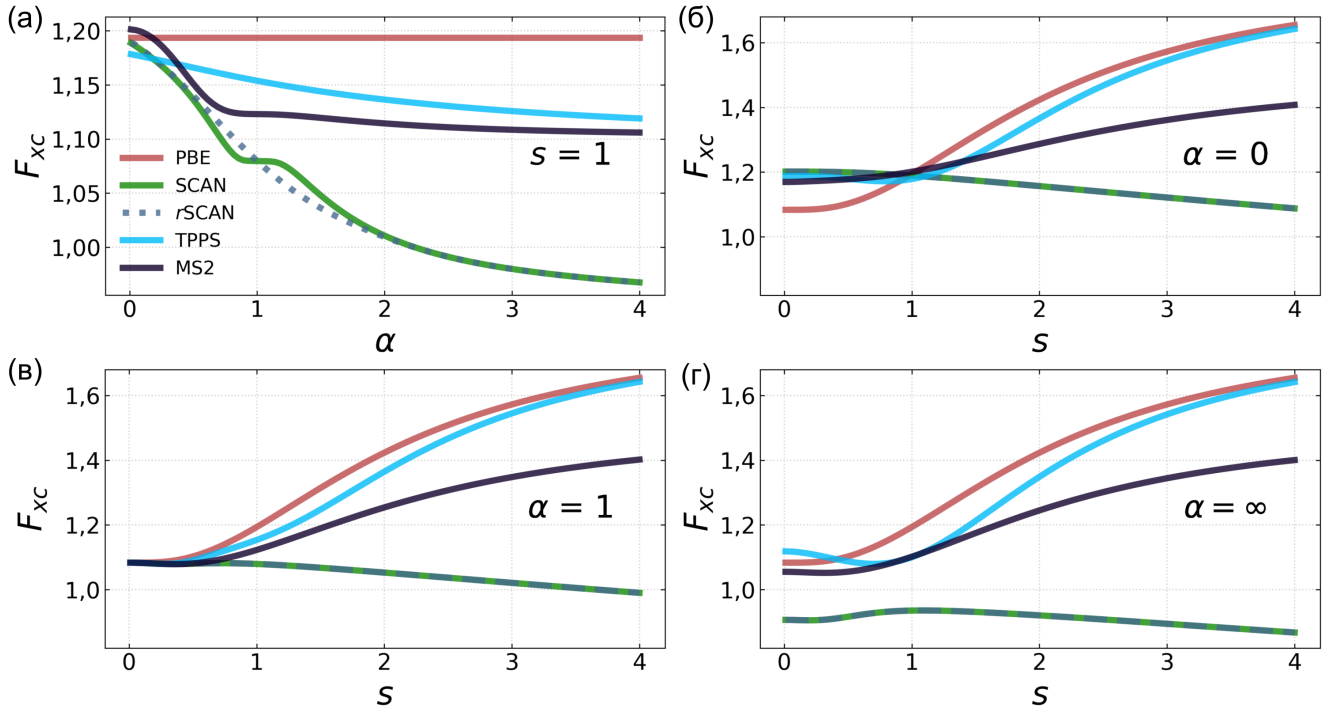


Рисунок 1.2 — Коэффициент усиления обменно корреляционной энергии нескольких функционалов: GGA-PBE, metaGGA: TPSS, SCAN и rSCAN, MS2 для спин-неполяризованной системы в зависимости от α и s (для нескольких значений α).

($k_1 = 0,065$) в возобновленном градиентном расширении, данные константы определены с помощью соответствующих норм.

На рисунке 1.2 показан коэффициент усиления обмена SCAN F_x для спин-неполяризованной плотности как функция безразмерного градиента плотности s для нескольких значений α . SCAN не только соблюдает строгую границу $F_x \leq 1,174$ для $\alpha = 0$, но также (и даже более сильно) подчиняется предполагаемой границе $F_x \leq 1,174$ для всех α . Для сравнения, все факторы усиления обмена PBE, TPSS и revTPSS монотонно стремятся к общей границе Либба-Оксфорда [94] 1,804 при $s \rightarrow \infty$ для всех α . Таким образом, SCAN радикально отличается от других полу-локальных функционалов.

1.3.4 Гибридные функционалы

Следующей ступенью являются гибридные функционалы плотности, т.е. такие функционалы в которых элементы математически локальных и нелокаль-

ных приближений смешаны друг с другом. В качестве локального компонента используются уже рассмотренные функционалы LDA, GGA и meta-GGA, нелокальным компонентом обычно является обменная энергия, полученная по методу Хартри-Фока.

$$E_{xc} = aE_x^{KS} + (1 - a)E_x^{HF} + E_c^{KS}, \quad (1.35)$$

где E_x^{KS} и E_c^{KS} - обменный и корреляционный функционалы орбиталей Кона-Шема; E_x^{HF} - орбитальный обменная энергия Хартри-Фока; a - вес отдельных функционалов.

Первым функционалом такого типа является B3LYP, разработанный Беке [95], в котором E_x^{KS} и E_c^{KS} вычисляются с помощью LDA. После этого были разработаны другие гибридные функционалы, такие как PBE0 [96; 97] и HSE [98], основанные на PBE и, даже гибридные функционалы meta-GGA уровня, такие как M06 [99].

Функционалы этого уровня чрезвычайно точно предсказывает основные физические свойства, такие как параметр решетки, энергия когезии, магнитные моменты и даже ширина запрещенной зоны. Например, для гибридного функционала HSE средняя осцилляция составляет около 6% [100]. Одна из основных проблем этих функционалов заключается в том, что веса a и b обычно определяются путем подгонки к экспериментальным данным. В настоящее время существует несколько методов, например метод адиабатической связи [101] или динамического расчета констант смешивания по электронной плотности системы [102], для не эмпирического определения параметров смешивания в гибридах. Однако, отметим, что данные методы требуют информации, вычисленной с помощью аппроксимаций более низких ступеней. Таким образом для эффективного их использования требуется что ступени ниже гибридного уровня должны быть полностью оптимизированы до того, как будет достигнут дальнейший прогресс в области неэмпирических гибридов. Кроме того, эти функционалы записаны не в терминах плотности, а в терминах орбиталей Кона-Шема, и следовательно их использование требует вычисления нескольких интегралов по пространству, что ведет к большим вычислительным затратам примерно на два порядка превышающих затраты функционалов предыдущих ступеней.

1.4 Точные ограничения на обменно-корреляционный функционал

Существует значительный интерес к точным ограничениям, которым должны удовлетворять функционалы обменно-корреляционной энергии, чтобы обеспечить более точные и универсальные результаты. Если функционалы спроектированы в соответствие с этим, следует ожидать, что они могут быть эффективными для широкого спектра задач, в отличие от, функционалов, которые подогнаны к определенному набору систем. Такие функционалы, не опирающиеся на точные ограничения могут существенно ошибаться в предсказаниях для систем, отличных от тех, которые были использованы для подгонки. Одна из основных задач настоящей диссертации состоит в демонстрации каким образом класс систем, которые хорошо описываются, расширяется вместе с удовлетворением большего числа ограничений, а также рассмотрения возможности для будущего развития функционалов. В данном разделе перечислены все известные на данный момент 17 точных ограничений, которые могут быть удовлетворены полу-локальными функционалами обменно-корреляционной энергии (E_{xc}).

Точные ограничения на обменную часть функционала

Отрицательность Проинтегрировав уравнение (1.12) по координатам второго электрона, получаем:

$$\int h_{xc}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 = -1. \quad (1.36)$$

Обменная Фермиевская дырка h_x соответствует принципу Паули, согласно которому два электрона с одинаковым спиновым состоянием не могут иметь одинаковые координаты. Поэтому дырка Ферми интегрируется до -1:

$$\int h_x(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 = -1. \quad (1.37)$$

Равномерное масштабирование плотности Введем понятие масштабного коэффициента γ , который используется для изменения масштаба плотности

при сохранении ее нормы. Физически это означает, что плотность либо растягивается ($\gamma < 1$), либо сжимается ($\gamma > 1$). Применение равномерного масштабирования координат заключается в умножении каждой пространственной координаты на γ :

$$r = (x, y, z) \rightarrow \gamma r = (\gamma x, \gamma y, \gamma z) dr = dx dy dz \rightarrow \gamma^3 dr. \quad (1.38)$$

В соответствии с этим плотность масштабируется как:

$$n_\gamma(\mathbf{r}) = \gamma^3 n(\gamma \mathbf{r}). \quad (1.39)$$

Преобразование равномерного масштабирования координат, также обеспечивает сохранение общего числа электронов. При $\gamma > 1$ плотность становится более локализованной в направлении (произвольно выбранного) начала координат, стремясь к пику при $\gamma \rightarrow \infty$. При $\gamma < 1$ плотность, наоборот, уменьшается в начале координат. Таким образом, обменная энергия при применении равномерного масштабирования плотности [90] линейно зависит от коэффициента масштабирования:

$$E_x(n_\gamma) = \gamma E_x(n). \quad (1.40)$$

Неравномерное масштабирование плотности Также существуют два способа неравномерного масштабирования плотности, при которых общее число электронов остается постоянным.

$$n_\gamma^x(x, y, z) = \gamma n(\gamma x, y, z), \quad (1.41)$$

$$n_{\gamma\gamma}^{xx}(x, y, z) = \gamma^2 n(\gamma x, \gamma y, z). \quad (1.42)$$

Фундаментальное масштабное ограничение на полную обменно-корреляционную энергию при равномерном масштабировании для всех плотностей имеет вид [90]:

$$E_{xc}(n_\gamma) > \gamma E_{xc}(n); \quad \gamma > 1. \quad (1.43)$$

В пределе низкой плотности как при одномерном (1.41), так и при двумерном (1.42), масштабировании $E_{xc}/\gamma = const$ [93], таким образом:

$$\lim_{\gamma \rightarrow 0} \frac{1}{\gamma} E_x(n_\gamma) \equiv B[n] < E_x[n], \quad (1.44)$$

$$\lim_{\gamma \rightarrow 0} \frac{1}{\gamma} E_X(n_{\gamma\gamma}^{xy}) > -\infty. \quad (1.45)$$

В пределе высокой плотности при одномерном масштабировании также наблюдается [93]

$$\lim_{\gamma \rightarrow \infty} E_x(n_{\gamma}^x) > -\infty. \quad (1.46)$$

Граница Либ-Оксфорда Кроме этого, в работе [94] показано, что часть электрон-электронного отталкивания для любой нерелятивистской, кулоновской системы

$$\langle \Psi_n | V_{ee} | \Psi_n \rangle - U(n) = E_{xc}(n) - T_c(n), \quad (1.47)$$

ограничена снизу соотношением:

$$E_x(n) \geq -1,68 \int n^{4/3}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (1.48)$$

или используя обменную часть обменно-корреляционной энергии однородного электронного газа (1.19):

$$E_x(n) \geq 2,273 E_x^{LDA}(n) \quad (1.49)$$

Кроме этого известна нижняя граница дополнительной части кулоновского отталкивания для любой одноэлектронной плотности n_1 [94; 103]:

$$E_x(n_1) \geq 1,479 E_x^{LDA}(n). \quad (1.50)$$

Используя уравнения (1.47) и (1.50), как было показано в работе [92], можно наложить ограничение не только на обменную энергию, но и на фактор усиления обмена (1.26) двухэлектронной, спин-неполяризованной плотности n_2 .

$$F_x(s, \alpha = 0) \leq 1,174, \quad (1.51)$$

причем, данная граница имеет место для любого $\alpha \geq 0$ во всех системах.

Масштабирование спиновой плотности В соответствии с принципом Паули, обменная энергия ненулевая только для электронов с одинаковым спином. Обменная составляющая энергии может быть разложена по спину следующим образом $E_x(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}) = E_x(n_{\uparrow}, 0) + E_x(0, n_{\downarrow})$. Для простоты рассмотрим

спин-вырожденную систему $n_{\uparrow} = n_{\downarrow} = n/2$, в таком случае $E_x(n/2, n/2) = E_x(n/2, 0) + E_x(0, n/2) = 2E_x(n/2, 0)$. Обобщая, имеем точное соотношение масштабирования обменной энергии:

$$E_x(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}) = \frac{1}{2}(E_x(2n_{\uparrow}) + E_x(2n_{\downarrow})). \quad (1.52)$$

Методы масштабирования функционала полной плотности могут быть распространены на теорию функционала спиновой плотности. При таком подходе плотность каждого спина масштабируется отдельно:

$$n_{\uparrow\alpha}(\mathbf{r}) = \alpha^3 n_{\uparrow}(\alpha\mathbf{r}), \quad (1.53)$$

$$n_{\downarrow\beta}(\mathbf{r}) = \beta^3 n_{\downarrow}(\beta\mathbf{r}). \quad (1.54)$$

Соответственно, спин-неполяризованная система становится спин-поляризованной, когда $\alpha \neq \beta$.

Первое важное свойство масштабирования спина заключается в том, что при масштабировании спиновой плотности, хотя значение плотности может стремиться к нулю в любой точке, общее количество электронов каждого спина в системе сохраняется. Во время преобразования масштабирования спиновой плотности общее число электронов в каждом спине остается постоянным. При уменьшении значения α плотности обоих спинов занимают одно и то же координатное пространство, но на разных масштабах длины. Даже когда α стремится к нулю, электроны имеющие спин n_{\uparrow} не исчезают, а просто растекаются по бесконечно большому объему. Масштабированная плотность, вероятно, имеет очень малый вклад в корреляционную энергию. В случае конечных систем этот предел можно рассматривать как эффективное удаление одной спиновой плотности на бесконечно большое расстояние. Еще одно интересное свойство преобразования масштабирования спина заключается в том, что можно выразить масштабирование одной спиновой плотности как масштабирование общей плотности, где одна из спиновых плотностей обратно масштабирована по спину.

$$E_{xc}[n_{\uparrow\alpha}, n_{\downarrow}] = E_{xc}[\{n_{\uparrow}, n_{\downarrow 1/\alpha}\}_{\alpha}], \quad (1.55)$$

где скобки справа обозначают масштабирование общей плотности. Таким образом, без ограничения общности, можно масштабировать только одну спиновую плотность.

Медленно меняющееся расширение градиента плотности Данное ограничение следует из того, что атом не может быть рассмотрен как линейное возмущение электронного газа [91; 104]. Авторы проанализировали обменную энергию неоднородного электронного газа, учитывая отклонение от постоянной плотности до третьего порядка. Были рассмотрены свойства симметрии функции отклика второго порядка L_x и показано, что L_x приводит к градиентным поправкам обменной энергии. В работе также рассматривается разложение до шестого порядка по градиенту плотности, включая лапласиан плотности. Коэффициенты градиентных членов второго и четвертого порядка были вычислены аналитически и численно для статически экранированного кулоновского взаимодействия. При этом коэффициент четвертого порядка расходится по мере исчезновения экранирования.

Функционал $E_x[n]$, будучи дифференцируемым функционалом плотности n , может быть разложен по отклонению δn от постоянной плотности n_0 , соответствующей однородному электронному газу:

$$E_x[n] = E_x[n_0] + \int v_x(\mathbf{r}_1, n_0) \delta(\mathbf{r}_1) d^3 \mathbf{r}_1 + \frac{1}{2} \int K_x(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, n_0) \delta(\mathbf{r}_1) \delta(\mathbf{r}_2) d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 + \frac{1}{6} \int L_x(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, n_0) \delta(\mathbf{r}_1) \delta(\mathbf{r}_2) \delta(\mathbf{r}_3) d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 d^3 \mathbf{r}_3 + \dots, \quad (1.56)$$

где

$$v_x(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_x[n]}{\delta n(\mathbf{r})}; K_x(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, n_0) = \frac{\delta^2 E_x[n]}{\delta n(\mathbf{r}_1) \delta n(\mathbf{r}_2)}; L_x(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, n_0) = \frac{\delta^3 E_x[n]}{\delta n(\mathbf{r}_1) \delta n(\mathbf{r}_2) \delta n(\mathbf{r}_3)}. \quad (1.57)$$

Далее, для нахождения реальных градиентных поправок в данном уравнении, в дополнение к ограничению о медленно меняющейся плотности δn , необходимо наложить ограничение, что компоненты Фурье разложения $\delta n_{\mathbf{q}}$ существенны только при $q < 2k_F$. Данное условие необходимо, т.к. члены K_x и L_x являются бесконечными при $q = q' = |q - q'| = 2k_F$. При $q = q' = |q - q'| = 2k_F$ считаем, что они выражены аналитически или достаточно хорошо аппроксимируются полиномиальными разложениями вблизи q_0 .

Далее необходимо точно или приближенно рассчитать константы при v_x , K_x и L_x . Отметим, что данные коэффициенты известны только до четвертого

порядка, все члены высшего порядка в настоящее время неизвестны. Используя обозначения безразмерного градиента плотности s из уравнения (1.26) и вводя, по аналогии, безразмерный лапласиан плотности $g(\mathbf{r}) = \frac{\nabla^2 n(\mathbf{r})}{4k_F^2(\mathbf{r})n(\mathbf{r})}$, получаем:

$$E_x[n] = A_x \int \left(1 + \frac{10}{81}s^2 + \frac{146}{2025} \left(q^2 - \frac{5}{2}qs^2 \right) + O(|\nabla n|^6) \right) n^{3/4}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (1.58)$$

Точные ограничения на корреляционную часть функционала

Неположительность Комбинируя уравнения (1.36) и (1.37), получаем:

$$\int h_c(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 = 0. \quad (1.59)$$

Данное уравнение также показывает, что в произвольной много-фермионной системе существуют некоторые области, где $h_c < 0$. Таким образом корреляционная энергия неположительна [90; 105] и корреляционная энергия равна нулю для одноэлектронной плотности.

$$E_c(n_\uparrow, n_\downarrow) \leq 0. \quad (1.60)$$

Неравномерное масштабирование плотности Аналогично уравнению (1.43) для обменной части можно записать:

$$E_x(n_\gamma) = \gamma E_x(n). \quad (1.61)$$

Из данного уравнения следует, что корреляционная энергия остается конечной даже для сильно локализованных плотностей. Поскольку функционал корреляционной энергии является приближенным, невозможно точно определить, как он масштабируется. Однако его можно ограничить следующим неравенством [90] для любой плотности:

$$E_c(n_\gamma) > \gamma E_c(n); \quad \gamma > 1. \quad (1.62)$$

Данное соотношение можно рассмотреть в пределах высокой и низкой плотности. Так, при высоких плотностях обменная энергия стремится к

константе при равномерном масштабировании и исчезает для одномерного масштабирования [93].

$$\lim_{\gamma \rightarrow \infty} E_C(n_\gamma) > -\infty, \quad (1.63)$$

$$\lim_{\gamma \rightarrow \infty} E_C(n_\gamma^x) = 0. \quad (1.64)$$

При малых плотностях снова стремится к константе при равномерном масштабировании [106], но исчезает для двумерного масштабирования [107]:

$$\lim_{\gamma \rightarrow 0} \frac{1}{\gamma} E_C(n_\gamma) > -\infty, \quad (1.65)$$

$$\lim_{\gamma \rightarrow 0} \frac{1}{\gamma} E_C(n_{\gamma\gamma}^{xy}) = 0. \quad (1.66)$$

Медленно меняющееся расширение градиента плотности Аналогично обменной энергии (1.58), для корреляционной части энергии верно градиентное расширение, которое можно аппроксимировать как:

$$E_c(n_\uparrow, n_\downarrow) = \int \left(\epsilon_c^{LSDA}(r_s, \xi) + \beta(r_s) \phi^3(\xi) t^2(\mathbf{r}) + O(|\nabla n|^4) \right) \mathbf{r} d\mathbf{r} \quad (1.67)$$

где t - безразмерный градиент плотности на шкале длины корреляционной энергии.

$$t(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla n|}{2\phi(\xi) k_s(\mathbf{r}) n(\mathbf{r})} \quad (1.68)$$

k_s это обратный волновой вектор экранирования Томаса-Ферми $k_s = \sqrt{4k_F/\pi}$, r_s - радиус Вигнера-Зейтца (1.22), $\xi = \frac{n_\uparrow - n_\downarrow}{n_\uparrow + n_\downarrow}$, $\beta(r_s)$ это градиентный коэффициент, который слабо зависит от плотности и имеет множество различных параметризаций [68; 108–111]. Для данного коэффициента также известен предел высокой плотности $\lim_{n \rightarrow \infty} \beta(r_s) = 0.066725$ [108].

Точные ограничения на обменно-корреляционный функционал

Коэффициент экстенсивности Очевидно, что электроны в изолированных системах не должны влиять друг на друга. Поэтому рассмотрим систему, состоящую из невзаимодействующих (или пренебрежимо мало взаимодействующих) подсистем A и B . В этом случае обменно-корреляционная энергия системы будет представлена как сумма обменно-корреляционных энергий подсистем:

$$E_{xc}(n_A + n_B) = E_{xc}(n_A) + E_{xc}(n_B). \quad (1.69)$$

Слабая зависимость от относительной спиновой поляризации в пределе низкой плотности При достаточно низких плотностях, что также известно как предел сильного взаимодействия, E_{xc} должна практически не зависеть от степени спин-поляризации ξ [67; 112]. Это происходит благодаря тому, что невзаимодействующая кинетическая энергия электронов во много раз меньше энергии кулоновского отталкивания и электроны можно рассматривать как классические частицы.

$$\lim_{\gamma \rightarrow 0} E_{xc}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] \approx E_{xc}[n]. \quad (1.70)$$

Поэтому энергетически выгодно, чтобы электроны постоянно оставались на максимально возможном расстоянии друг от друга, которое позволяет данная плотность. Их движение ограничено небольшими колебаниями вокруг их равновесных положений, подобно движению ядер в стандартной решетке.

В этом пределе электроны строго локализованы относительно друг друга. В частности, для однородного электронного газа это соответствует кристаллизации в виде двухслойной решетки, так называемого кристалла Вигнера [113]. В твердых телах предел низкой плотности обычно не достигается, однако в работах [53; 114] проведен расчет для электронной жидкости и показано, что при $r_s = 100 a_0$ ($a_0 = 5,2917$ боровский радиус) разница между ферромагнитным ($\xi = 1$) и парамагнитным ($\xi = 0$) состояниями составляет всего 0,52 мэВ.

Статическая линейная реакция однородного электронного газа Рассмотрим постоянное во времени низкоэнергетическое ($\delta n \ll n_0$) возмущение

однородного электронного газа $\delta n(\mathbf{k})$, создаваемое неким внешним потенциалом $V_{ext}(\mathbf{r})$, например периодического потенциала $V_{ext}(\mathbf{r}) = V_{\mathbf{k}} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$. В таком случае энергия основного состояния будет испытывать отклонения от среднего значения E_0 для невозмущенной плотности. При этом изменение обменно-корреляционной энергии для однородного электронного газа:

$$\delta V_{xc}(\mathbf{k}) = -\frac{\pi}{k_F^2} \gamma_{xc}(\eta) \delta n(\mathbf{k}), \quad (1.71)$$

где $\gamma_{xc}(\eta)$ функция линейного отклика, $\eta = \mathbf{k}/(2k_F)$ безразмерный импульс. Значения $\gamma_{xc}(\eta)$ известны из квантовых расчетов Монте-Карло [115; 116].

Функционалы ступени LSDA подчиняются данной зависимости по своему построению [115]. Для имитации линейного отклика LSDA в функционалах с градиентными поправками необходимо устранить неоднородность линейного отклика за счет вкладов от обмена и корреляции, как это происходит, например в PBE [117]. Приближения, которые восстанавливают градиентное расширение второго порядка для корреляции и градиентное расширение четвертого порядка для обмена, такие как TPSS и SCAN, приближаются к его удовлетворению при высоких электронных плотностях [19; 117].

Граница Либба-Оксфорда для двухэлектронной плотности Аналогично границе Либба-Оксфорда для обменной энергии (1.49) можно наложить ограничение на обменно-корреляционную энергию для двухэлектронной плотности n_2 [94]:

$$E_{xc}(n_2) \geq 1,671 E_x^{LDA}(n_2). \quad (1.72)$$

Это ограничение может быть выполнено только в meta-GGA, таких как SCAN, которые могут однозначно различать одно- и двухэлектронные плотности ($\alpha = 0$) и все остальные ($\alpha > 0$).

Производный разрыв Разрыв производной обменно-корреляционной энергии при переходе через целые числа частиц - важное свойство точного обменно-корреляционного функционала. Данное свойство вытекает из того, что фундаментальная ширина запрещенной зоны (E_g) для системы, содержащей N электронов, определяется как разность между потенциалом ионизации (I) и

средством к электрону (A): $E_g = I - A$. С другой стороны, ширина запрещенной зоны E_g^{KS} , полученная из расчетов DFT, определяется как разница между собственными значениями минимума зоны проводимости (CBM, Conduction Band Minimum) и максимума валентной полосы (VBM, Valence Band Maximum): $E_g^{KS} = \varepsilon_{CBM} - \varepsilon_{VBM}$. Причина неравенства между этими двумя определениями заключается в том, что число электронов в системе может быть не целым числом. Орбитали Кон-Шэма заняты электронами, и число электронов в системе обычно принимается за целое число. Однако в некоторых случаях число электронов в системе может не быть целым, например, в заряженных системах или системах с дробными числами занятости. Дробное число электронов может возникать как среднее по времени в открытой системе, например, в атоме X, который может свободно обмениваться электронами с атомом Y.

В квантовой механике открытая система с флуктуирующим числом частиц описывается не чистым состоянием или волновой функцией, а статистической смесью или ансамблем. Системы с нецелым числом электронов ($N + \epsilon$) определяются как статистические смеси систем с целым числом частиц [118; 119]. В этом случае плотность $\rho_{N+\epsilon}(\mathbf{r})$ и полная энергия $E(N + \epsilon)$ являются кусочно-линейными функциями ϵ , а именно:

$$\rho_{N+\epsilon}(\mathbf{r}) = (1 - \epsilon)\rho_N(\mathbf{r}) + \epsilon\rho_{N+1}(\mathbf{r}), \quad (1.73)$$

$$E_{xc}(N + \epsilon) = (1 - \epsilon)E_{xc}(N) + \epsilon E_{xc}(N + 1). \quad (1.74)$$

При целочисленном N (т.е. когда $\epsilon = 0$) производные плотности и энергии имеют разрыв, а обменно-корреляционный потенциал $v_{xc}(\mathbf{r})$ совершает скачек на конечную величину [120]. Разница в наклоне левой и правой части полной энергии при целых значениях равна E_g [118]:

$$I - A = \left. \frac{\delta E_{xc}}{\delta N} \right|_{N-\delta} - \left. \frac{\delta E_{xc}}{\delta N} \right|_{N+\delta} = \varepsilon_{CBM} - \varepsilon_{VBM} + \Delta_{xc}. \quad (1.75)$$

Частная производная E_{xc} по N может быть получена:

$$\frac{\delta E_{xc}}{\delta N} = \int \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} \frac{\delta n(\mathbf{r})}{\delta N} d\mathbf{r} = \int v_{xc} f(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1.76)$$

где $f(\mathbf{r})$ функция Фукуи [121]. Данные функции могут иметь различные правые и левые пределы f^+ и f^- (надстрочный индекс \pm означает значение величины при $N = N_0 + 0_{\pm}$). При этом потенциал v_{xc} может быть разрывным $v_{xc}^+ =$

$v_{xc}^- + \Delta_{xc}$. Рассмотрим случай когда $N > N_0$, в данном случае $v_{xc} = v_{xc}^- + \Delta_{xc}$. Тогда из уравнения (1.76), следует:

$$\int \Delta_{xc}(\mathbf{r})f(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta N} - \int v_{xc}^-f(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (1.77)$$

Таким образом из уравнения (1.77) при пределе слева $N \rightarrow N_0^+$ и $\Delta_{xc}(\mathbf{r}) \rightarrow \Delta_{xc}$:

$$\Delta_{xc} = \left. \frac{\delta E_{xc}}{\delta N} \right|_+ - \int v_{xc}^-f^+(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (1.78)$$

В наиболее общем случае meta-GGA, разбивая f^+ на часть зависящую от электронной плотности $n(\mathbf{r})$ (f_n^+), ее градиента $\delta n(\mathbf{r})$ (∇f^+), плотности кинетической энергии $\tau(\mathbf{r})$ (f_τ^+) и вычисляя соответствующие производные получаем первую часть уравнения (1.78):

$$\left. \frac{\delta E_{xc}}{\delta N} \right|_+ = \int \left(\epsilon_{xc} + n \frac{\delta \epsilon_{xc}}{\delta n} \right) f_n^+ d(\mathbf{r}) + \int n \frac{\delta \epsilon_{xc}}{\delta \nabla n} \nabla f^+ d(\mathbf{r}) + \int \psi_{xc} f_\tau^+ d(\mathbf{r}). \quad (1.79)$$

Вторая часть уравнения (1.78):

$$\int \Delta_{xc}(\mathbf{r})f(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \int \left(\epsilon_{xc} + n \frac{\delta \epsilon_{xc}}{\delta n} \right) f_n^+ d(\mathbf{r}) - \int \nabla \cdot n \frac{\delta \epsilon_{xc}}{\delta \nabla n} f^+ d(\mathbf{r}) + \int v_{xc,2}^- f^+ d(\mathbf{r}), \quad (1.80)$$

где $v_{xc,2}$ часть обменно-корреляционного функционала неявно зависящая от плотности через τ ,

$$v_{xc,2}(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}') \frac{\delta \epsilon_{xc}}{\delta \tau}(\mathbf{r}') \frac{\delta \tau(\mathbf{r}')}{\delta n(\mathbf{r})} d(\mathbf{r}') = \int d(\mathbf{r}') \int \psi_{xc}(\mathbf{r}') \frac{\delta \tau(\mathbf{r}')}{\delta v_s(\mathbf{r}'')} \frac{\delta v_s(\mathbf{r}'')}{\delta n(\mathbf{r})} d(\mathbf{r}''), \quad (1.81)$$

а $\psi_{xc}(\mathbf{r}') = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \tau(\mathbf{r}')} = n \frac{\delta \epsilon_{xc}}{\delta \tau}(\mathbf{r}')$.

Первый интеграл в выражениях (1.79) и (1.80) отвечает функционалам LDA и тривиально сокращается, таким образом потенциал является непрерывно дифференцируемым по N $\Delta_{xc}^{LDA} = 0$. Вторые интегралы, обусловленные градиентом, также сокращаются после частичного интегрирования, при условии, что $n \frac{\delta \epsilon_{xc}}{\delta \nabla n} f^+$ равна нулю на границах. Можно построить GGA функционал, для которого будет наблюдаться производный разрыв [122], однако при этом электронная плотность будет расходиться. Таким образом в подавляющем

большинстве GGA функционалов $\Delta_{xc}^{GGA} = 0$. Только, третьи интегралы, обусловленные τ -зависимостью, в общем случае остаются, и можно записать:

$$\Delta_{xc} = \int \psi_{xc} f_{\tau}^{+} d(\mathbf{r}) - \int v_{xc,2}^{-} f^{+} d(\mathbf{r}) \quad (1.82)$$

Таким образом meta-GGA функционалы могут иметь ненулевой разрыв производной обменно-корреляционной энергии E_{xc} по числу электронов N из-за своей зависимости от плотности кинетической энергии [123].

1.5 Потенциалы ионов

Для численного решения уравнения Кона-Шема, кроме нахождения обменно-корреляционного функционала требуется также разработать программный метод эффективного хранения орбиталей Кона-Шема в памяти. Для этой цели можно разложить волновые функции по некому базису и хранить только коэффициенты разложения.

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1}^{N_b} c_{i\alpha} f_{\alpha}(\mathbf{r}). \quad (1.83)$$

В этом случае гамильтониан Кона-Шема принимает форму матрицы базисных коэффициентов, а уравнения становятся матричными уравнениями собственных значений. Известно, что скорость вычисления собственных значений и векторов гамильтониана непосредственно зависит от количества базисных функций, используемых для разложения. Поэтому необходимо использовать минимальный базисный набор для описания орбиталей Кона-Шема.

1.5.1 Базисный набор

Набор функций, используемый для построения молекулярных орбиталей, которые представляются как линейная комбинация функций этого набора с

определёнными весами или коэффициентами. Минимальный базис представляет собой волновые функции атомных орбиталей, которые используются в разложении и отображают электроны в основном состоянии.

Атомные орбитали Для описания таких атомных орбиталей обычно используют орбитали слэтеровского (STO) [124; 125] или гауссового (GTO) [125] типа, которые описываются следующими формулами:

$$f_{\alpha}(\mathbf{r}) = R(r)Y(\theta, \phi), \quad (1.84)$$

где $R(r)$ -радиальная часть функции определяемая как:

$$\begin{cases} R(r) = N(n, \alpha)r^{n-1}e^{-\alpha r} & STO, \\ R(r) = N(n, \alpha)r^{n-1}e^{-\alpha r^2} & GTO, \end{cases} \quad (1.85)$$

где $N(n, \alpha)$ нормировочный множитель, определяемый из соотношения $\int_0^{\infty} R(r)^2 r^2 dr = 1$, $Y(\theta, \phi)$ - угловая часть функции, равная сферическим гармоникам.

Плоские волны Наиболее естественным базисом для разложения волновых функций в уравнениях Кона-Шэма является базис из плоских волн. Так как кристалл является периодической системой, и, по теореме Блоха, волновая функция также является периодической, то для ее разложения удобно использовать периодические функции.

$$f_{\alpha}(\mathbf{r}) = e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}}, \quad (1.86)$$

где \mathbf{G} это вектор обратной решетки в \mathbf{k} -пространстве. При этом коэффициенты разложения по данному базисному набору $c_{i\alpha}$ будут иметь периодичность кристаллической решетки, что позволяет вычислять их только для первой зоны Бриллюэна. Однако разложение по данному базису требует суммирования по бесконечному числу возможных значений вектора \mathbf{G} . Эту проблему можно решить, учитывая, что коэффициента разложения ряда становятся все меньше и меньше при увеличении $|\mathbf{k} + \mathbf{G}|$. Благодаря этому мы можем ограничить $|\mathbf{k} + \mathbf{G}| \leq \mathbf{G}_{cut}$, или то же самое $\frac{\hbar^2|\mathbf{k}+\mathbf{G}|^2}{2m_e} \leq E_{cut}$. Данный базис является простым, ортогональным и позволяет легко переходить от обратного к прямому

пространству с помощью преобразования Фурье. Основной проблемой использования данного базисного набора является число плоских волн необходимых для точного восстановления волновой функции:

$$N_{PW} = \frac{1}{2\pi^2} V E_{cut}^{3/2}, \quad (1.87)$$

используя типичные значения объема $V \sim 10^2 \text{ \AA}^3$ и $E_{cut} \sim 10^2 \text{ эВ}$, получаем $N_{PW} \sim 10^5$ на атом. Такое большое число волн в основном связано с необходимостью аппроксимации высокочастотных колебаний волновой функции в области вблизи ядра. Одним из решений данной проблемы является использование сглаженного псевдопотенциала вместо потенциала, подробно описанного в параграфе 1.5.1.

Псевдопотенциалы При использовании метода псевдопотенциала происходит замена реального потенциала иона псевдопотенциалом, описывающим его взаимодействие с электронами. Волновая функции быстро осциллирует в области атомных ядер, отражая тем самым высокую кинетическую энергию электронов, между атомами она является относительно гладкой функцией. Таким образом электроны в ионе можно разделить на электроны ядра и валентные электроны. Поскольку электроны ядра находятся в энергетически очень глубоких состояниях, они химически инертны. При образовании молекулы или твердого тела они изменяются не сильно. Таким образом мы можем ввести эффективное ядро иона, которое содержит собственно ядро и электроны ядра, что называется аппроксимацией замороженного ядра. Приближение псевдопотенциалов позволяет разлагать электронные волновые функции используя намного меньшее число плоских волн.

Псевдопотенциал подбирается таким образом, чтобы рассеяние валентных электронов на псевдопотенциале происходило так же, как и рассеяние валентных электронов на реальном потенциале, созданном ядрами и внутренними электронными оболочками.

1.5.2 Присоединенные волны

Методы присоединенных волн используются для построения базиса, когда нужно воссоздать полно-электронный потенциал. Данный метод основан на разделении пространства на две области. В области между атомами, где потенциал постоянен, волновую функцию аппроксимируют какой-либо гладкой функцией. Быстро меняющиеся части волновой функции вблизи ядер представлены в виде радиальных функций, умноженных на сферические гармоники внутри сферы вокруг каждого ядра. Таким образом, решение уравнений сводится к задаче согласования функций на границе сферы.

Один из наиболее широко используемых методов присоединенных волн - это метод присоединенных плоских волн (APW). В APW волновая функция каждого электрона представляется с использованием двух типов базисных функций: плоских волн и локализованных функций волнового пакета. В междоузлиях волновая функция представляется в виде суперпозиции плоских волн, а внутри ядра - атомоподобной функции, которая находится путем решения соответствующего уравнения Шредингера для свободного атома.

$$\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm}^{\mathbf{k}+\mathbf{G}} u_l(r) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) & \text{для } r < R_{MT} \\ e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} & \text{для } r > R_{MT}, \end{cases} \quad (1.88)$$

где $\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r})$ - это волновая функция, $A_{lm}^{\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ - коэффициенты разложения, $u_l(r)Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})$ - радиальные функции, $Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})$ - сферические гармоники, а R_{MT} - радиус маффин-тина.

С течением времени метод APW получил дальнейшее развитие и обобщение, что привело к появлению таких методов, как метод линеаризованных присоединенных плоских волн (LAPW) и метод проекционных присоединенных плоских волн (PAW). Метод LAPW представляет собой реализацию теории функционала плотности Кон-Шама, адаптированную к периодическим материалам, а метод PAW является обобщением методов псевдопотенциала и линейной дополненной плоской волны, позволяющим проводить расчеты по теории функционала плотности с большей вычислительной эффективностью.

1.5.3 Проекционные присоединенные волны

Методом, сочетающим в себе преимущества метода присоединенных волн и метода псевдопотенциалов, является метод проекционных присоединенных волн (PAW). Истинная электронная волновая функция всех электронов $\Psi_{AE}(\mathbf{r})$ преобразуется в псевдоволновую функцию $\Psi_{PS}(\mathbf{r})$:

$$\Psi_{AE} = T\Psi_{PS}, \quad (1.89)$$

где T - оператор преобразования, который связывает истинную волновую функцию и псевдоволновую функцию. Причем, T выбирается таким образом, чтобы внутри сферически симметричной области в пределах определенного радиуса ядра атома (r_c) функция Ψ_{PS} являлась "проекцией" функции Ψ_{AE} , а вне этой области совпадала с ней. Таким образом, оператор преобразования T можно представить в виде:

$$T = 1 + \sum_R T_R, \quad (1.90)$$

где индекс R определяет атом, преобразование T_R не имеет эффекта вне определенной области присоединения, радиус r_c отсечки которой выбираются таким образом, чтобы не происходило перекрытия сфер присоединения. Таким образом внутри сфер присоединения, что эквивалентно рассмотрению изолированного атома, полноэлектронные волновые функции Ψ_{AE} могут быть представлены в виде суперпозиции парциальных волн ϕ_i , которые являются решениями одноэлектронного уравнения Шредингера и могут быть преобразованы как:

$$|\phi_i\rangle = 1 + T_R|\tilde{\phi}_i\rangle, \quad (1.91)$$

полученные после преобразования парциальные псевдоволновые функции $|\tilde{\phi}_i\rangle$ удобно выбирать гладкими в пределах некоторого радиуса r_c , а за пределами этого радиуса тождественными функциям $|\phi_i\rangle$.

Исходя из этого, псевдоволновые функции также можно разложить по парциальным функциям $|\tilde{\phi}_i\rangle$ и при этом коэффициенты разложения c_i будут совпадать с таковыми для истинной волновой функции:

$$\Psi_{PS}(r) = \sum_i c_i \tilde{\phi}_i(r). \quad (1.92)$$

Коэффициенты c_i определяются из условия, что трансформация T является линейной, и, таким образом, коэффициенты разложения также являются линейными функционалами псевдоволновой функции. Коэффициенты обычно выбираются в виде скалярного произведения $c_i = \langle \tilde{p}_i | \Psi_{PS} \rangle$, где $\tilde{p}_i |$ - некие функции, которые называют проекционными функциями, удовлетворяющие условию ортогональности $\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{ij}$. Комбинируя приведенные выше соотношения можно получить выражение оператора преобразования, которое имеет вид:

$$T = 1 + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i|. \quad (1.93)$$

Подставляя в выражение (1.89) получаем выражение для истинной волновой функции:

$$\Psi_{AE} = \Psi_{PS} + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \Psi_{PS} \rangle. \quad (1.94)$$

Полученные псевдоволновые функции Ψ_{PS} и $\tilde{\phi}_i$ могут быть разложены в ряд по плоским волнам или другим базисным функциям. Проекционные функции \tilde{p}_i представляют собой произведения радиальных функций и сферических гармоник, однако затем также преобразуются представлению плоских волн (1.3).

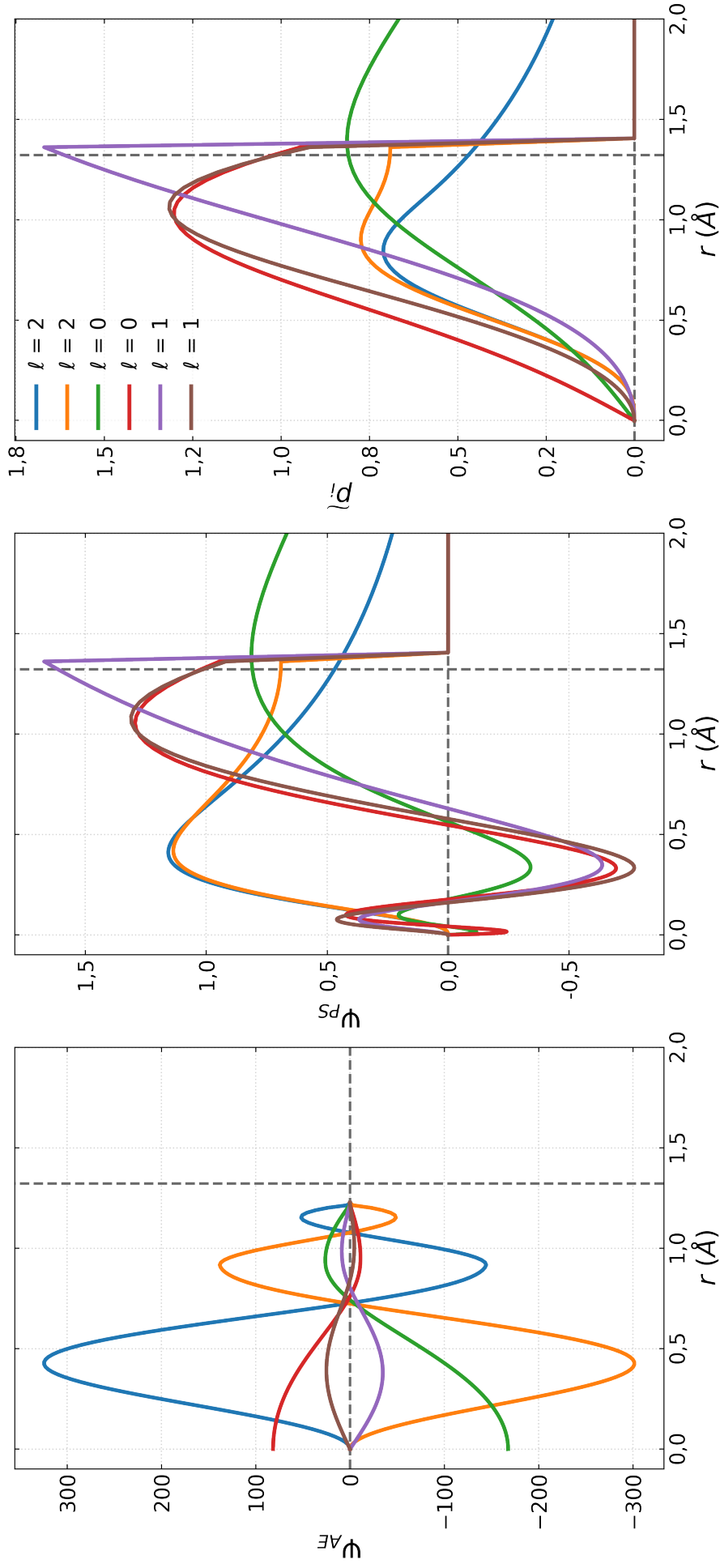


Рисунок 1.3 — Радиальные части истинной волновой функции (а) и псевдopotенциальной функции (б) на логарифмической радиальной сетке для Mn-ROTCAR [126]. Радиальные части проекционных функций в реальном пространстве (в). Вертикальные пунктирные линии соответствуют радиусу обрезки R_{MT} , ℓ означает орбитальное квантовое число для каждой проекционной функции.

Глава 2. Структурные и магнитные свойства

В настоящей главе представлены результаты исследования структурных и магнитных свойств 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 с помощью GGA и meta-GGA поколений обменно-корреляционных функционалов, а также GGA+ U метода и их сравнение.

Детали вычислений Расчеты проведены в рамках теории функционала плотности с использованием подхода присоединенных плоских волн, реализованного в программном пакете VASP [126; 127]. Обменно-корреляционные эффекты учитывались с помощью функционалов LSDA-PW92 [58], GGA-PBE [110] и meta-GGA SCAN [19]. k -сетка генерировалась автоматически по схеме Монхорста-Пака [128] и ее плотность составляла $\approx 5000 - 7000$ точек на узел обратной решетки, что обеспечивает ошибку в определении полной энергии ≈ 1 эВ. Энергия обрезки плоских волн составляла 550-700 эВ. Параметр сходимости по энергии равнялся 10^{-8} эВ/атом. Алгоритм сопряженного градиента использовался для минимизации всех остаточных сил до достижения критерия сходимости 0.01 эВ/Å.

2.1 Простые металлы

Начнем с рассмотрения переходных металлов на примере $3d$ металла Mn, для которого характерно удивительное разнообразие стабильных кристаллических фаз [129; 130]. При охлаждении расплава Mn происходит процесс кристаллизации, в результате которого образуется объемноцентрированная кубическая фаза, известная как δ -Mn, затем при температуре $T=1411$ К происходит переход в гранецентрированную кубическую γ -Mn фазу. При дальнейшем понижении температуры до $T=1360$ К Mn кристаллизуется в существенно боле

сложную кубическую β фазу. Наконец, при дальнейшем снижении температуры до примерно 980 К наиболее стабильной становится низкотемпературная α -фаза. α -Mn имеет сложную структуру и характеризуется тем, что атомы в различных подрешетках имеют различные электронные и магнитные конфигурации. Таким образом, α -Mn может быть рассмотрен как интерметаллид состоящий из атомов одного сорта. Данная фаза имеет сложную неколлинеарную антиферромагнитную структуру (NC) с шестью неэквивалентными позициями атомов, что подтверждено экспериментами по дифракции нейтронов [131] и ядерному магнитному резонансу [132]. Неэквивалентные подрешетки α -фаза изображены на рисунке 2.1. Было показано, что атомы занимающие позиции I и II имеют большие по модулю и практически коллинеарные магнитные моменты, в то время как магнитные моменты остальных атомов наклоненные и существенно более маленькие, а позиции IVa и IVb могут быть заняты даже немагнитными атомами Mn. Таким образом, Mn является идеальной модельной системой для определения точности одновременного предсказания структурных и магнитных свойств, а также фазового упорядочения с помощью SCAN.

Различные фазы Mn широко исследованы методами теории функционала плотности. В работе [133] авторы показали, что LSDA недооценивает постоянную решетки для γ -Mn и не может предсказать антиферромагнитное (AFM) основное состояние. Расчеты с помощью GGA показывают, что AFM упорядочение энергетически выгодно, однако, также как LSDA, предсказывают заниженные значения объема. Вместе с этим предпринимались многочисленные попытки определить основное коллинеарное [134; 135] и неколлинеарное [136; 137] магнитные состояния α -Mn в рамках теории функционала плотности. Исследования [136; 137] показали, что при использовании обменно-корреляционных функционалов семейств LSDA и GGA рассчитанный равновесный параметр решетки α -Mn ($a_0 = 8,668 \text{ \AA}$) меньше чем экспериментально определенный ($a_0 = 8,877 \text{ \AA}$) на $\approx 2,4 \%$. При этом энергетически выгодной магнитной конфигурацией является коллинеарный AFM. Неколлинеарная магнитная конфигурация возникает только при увеличении объема до экспериментального значения ($a \geq 8,862 \text{ \AA}$). При таком значении параметра решетки появляется магнитный момент на атоме занимающем IV позицию, который является неколлинеарным за счет малого расстояния между атомами и, следовательно, сильной AFM фрустрации, кроме того, магнитный момент атомов на позиции III также отклоняется от коллинеарного направления.

Одним из возможных путей решения недооценки объемов для $3d$ переходных металлов является использование теории Хаббарда [138–140]. В работе [141] исследованы димеры и кластеры Mn с помощью метода DFT+ U и GGA обменно-корреляционного функционала. Анализируя их электронную структуру, авторы показали, что использование U ослабляет гибридизацию между s - и d - орбиталями, что приводит к увеличению длины связи Mn-Mn. Как и в α -Mn для кластеров увеличение длины связи вызывает переход в другое магнитное состояние. В связи с этим в данной работе проведено исследование основного магнитного состояния α - и γ -Mn в рамках приближения meta-GGA SCAN и сравнение результатов с полученными при помощи LSDA и GGA функционалов, а также GGA+ U .

Сначала рассмотрим относительно простой γ -Mn с четырьмя атомами на элементарную ячейку. Для определения равновесного магнитного упорядочения расчеты полной энергии GGA и SCAN были выполнены для немагнитной, ферромагнитной (FM) и антиферромагнитных фаз AFM₁ (с послойным упорядочением магнитных моментов в направлении [001]) и AFM₂ (с "шахматным" упорядочением магнитных моментов) [A1]. Основное магнитное состояние γ -Mn соответствует AFM₁, данные фазы наблюдаются экспериментально и описаны в работах [142; 143]. Расчеты с функционалом GGA предсказывают равновесный параметр решетки $a_0 = 3,568 \text{ \AA}$, что имеет хорошее согласие с предыдущими работами [133], при использовании SCAN параметр решетки увеличивается $a_0 = 3,699 \text{ \AA}$, что лучше согласуется с экспериментальным значением $a_0 = 3,796 \text{ \AA}$ [142]. Интересно, что структура оказалась тетрагонально искаженной с $c/a = 0,95$ для PBE, в то время как SCAN предсказывает менее искаженное решение $c/a = 0,98$, причины этого объясняются электронной структурой и описаны в Главе 3. Для обоих функционалов равновесное магнитное состояние соответствует AF₁ упорядочению. При этом магнитный момент на атом Mn в $\approx 1,8$ раз больше для функционала SCAN, данный рост частично связан с ростом равновесного объема, а частично с изменением электронной структуры, что подробно рассмотрено в Главе 3. Альтернативно, сильные корреляции были учтены с помощью использования теории Хаббарда. Значение эффективного параметра кулоновского отталкивания U было выбрано так, чтобы приблизительно воспроизводить равновесный объем. Полученный таким методом параметр $U = 1,1 \text{ эВ}$ хорошо согласуется с данными, полученными ранее в теоретических работах [144–146] и работе по фотоэмиссионной спектроскопии с угловым раз-

решением в γ -Mn [147]. Рассчет PBE+ U предсказывает значение равновесного параметра решетки $a_0 = 3,686 \text{ \AA}$ и $c/a = 0,98$, что практически повторяет результаты SCAN и также близко к экспериментальному значению. Магнитный момент при этом тоже возрастает относительно значения GGA и соответствует значению для SCAN.

Далее рассмотрим результаты для α -Mn. Экспериментально определенная постоянная решетки α -Mn $a_0 = 8,877 \text{ \AA}$, таким образом объем α -Mn $V = 12,05 \text{ \AA}^3/\text{атом}$ [131] меньше по сравнению с γ -Mn $V = 12,923 \text{ \AA}^3/\text{атом}$ из-за более плотной упаковки атомов Mn в подрешетках I, II и IV. Расчеты проведены в различных магнитных состояниях, таких как, AFM, FM и двух NS. На рисунке 2.1 показана полная энергия как функция параметра решетки для данных конфигураций.

Были проведены два вида неколлинеарных расчетов: в первом форма ячейки была фиксирована и оптимизировались положения атомов и объем ячейки, во втором случае проводилась полная структурная релаксация. В GGA структура остается коллинеарной при экспериментальном объеме [137], в то время как для SCAN магнитные моменты отклоняются от своей коллинеарной ориентации. Получаются две различные магнитные структуры, в обеих магнитные моменты на позициях Mn I являются большими и коллинеарными, в то время как моменты на позициях Mn II немного меньше и отклонены от коллинеарного направления. Для первого, энергетически выгодного решения, полученного путем полной геометрической оптимизации, объем немного превышает экспериментальный и соответствует $12,426 \text{ \AA}^3/\text{атом}$. Это решение может соответствовать напряженной α -фазе, экспериментально описанной в работе [148]. Второе решение, полученное при фиксированной форме ячейки, по видимому, соответствует экспериментально наблюдаемому упорядочению [131; 132]. Однако отметим, что в данном случае определение равновесного объема является неоднозначным, так как может сосуществовать несколько вырожденных композиций с различной спиновой структурой, как это происходит в купратном ВТСП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [149].

Таким образом SCAN улучшает предсказания структурных характеристик и способен предсказать неколлинеарное упорядочение при равновесном объеме, который близок к экспериментальному. Заметим, однако, что, SCAN имеет тенденцию отдавать предпочтение решениям с большими магнитными

моментами, и стабилизация напряженной α -фазы говорит о преувеличении поправок SCAN связанных со спиновой поляризацией.

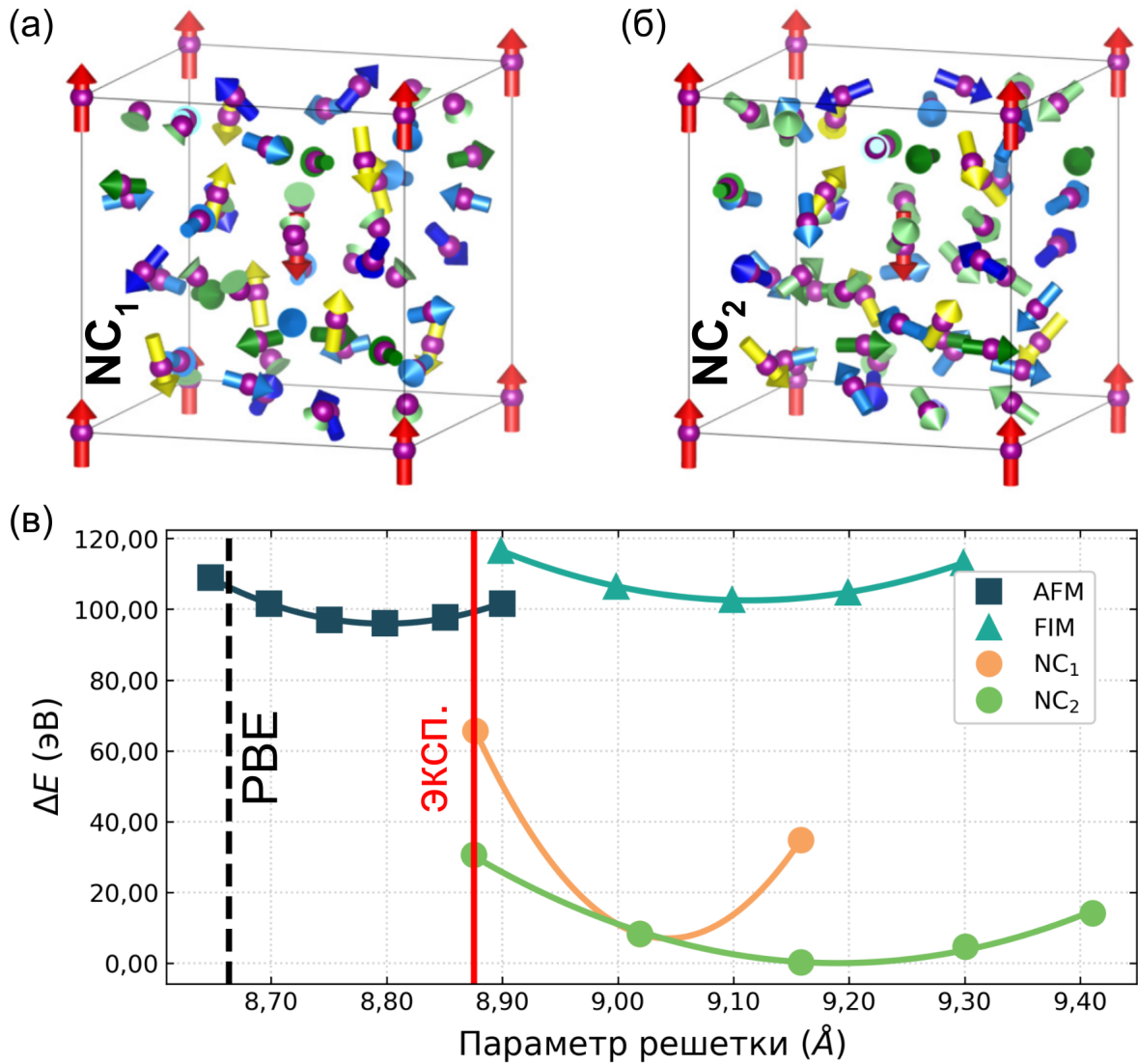


Рисунок 2.1 — (а) Неколлинеарное расположение магнитных моментов α -Mn полученное путем (а) оптимизации при фиксированной форме ячейки, (б) полной оптимизации геометрии. Цвета стрелок соответствуют различным подрешеткам α -Mn: I (красная), II (желтая), IIIa (голубая), IIIb (светло-голубая), IVa (зеленая) и IVb (светло-зеленая). (в) Полная энергия α -Mn в зависимости от параметра решетки для различных магнитных конфигураций рассчитанная с помощью SCAN. Пунктирная вертикальная линия соответствует параметру решетки GGA-PBE, а сплошная вертикальная линия отмечает экспериментальное значение $a_0 = 8,877 \text{ \AA}$ для неколлинеарного α -Mn [131]

Таблица 1 — Равновесные свойства различных магнитных состояний V_3Ga . Постоянные решетки (a_0 в \AA), поэлементные и полные магнитные моменты (μ_{V_i} и μ_{tot} в $\mu_B/\text{ф.е.}$), полная энергия (E_0 в эВ/атом) и разница энергий между структурами $D0_3$ и $A15$ (ΔE в мэВ/атом). Результаты представлены для различных обменно-корреляционных функционалов (LDA, GGA, GGA+ U и SCAN).

	Крист. ст.	Маг. ст.	a_0	μ_{V_1}	μ_{V_2}	μ_{V_i}	μ_{tot}	ΔE
PW92	A15	FM	4,678	0,089	0,164	0,112	0,368	85
	$D0_3$	AFM	5,902	0,429	-0,429	0,0	0,0	
PBE	A15	FM	4,788	0,222	0,390	0,303	0,916	45
	$D0_3$	AFM	6,064	1,314	-1,314	0,0	0,0	
PBE+ U	A15	AFM-III	4,879	$\pm 1,351$	$\pm 1,508$	$\pm 1,502$	0,0	-15
	$D0_3$	AFM	6,130	1,916	-1,917	0,0	0,0	
SCAN	A15	FM	4,744	0,308	0,523	0,414	1,245	-44
		AFM-III	4,744	$\pm 0,268$	$\pm 0,326$	$\pm 0,330$	0,0	-49
	$D0_3$	AFM	6,035	1,848	-1,848	0,0	0,0	

2.2 Двойные сплавы

Далее перейдем к описанию обменно-корреляционных взаимодействий в бинарных соединениях. Интерметаллические сплавы всегда были важными тестовыми системами для различных приближений DFT. Трудности в их описании связаны с наличием сильно локализованных электронов, затрудняющих точное предсказание их равновесных свойств и особенно ширины запрещенной зоны, в том случае, если сплав обладает полупроводниковыми характеристиками.

Одним из нетривиальных примеров бинарного соединения является V_3Ga , т.к. в нем аналогично ранее рассмотренному в параграфе 2.1 Mn, имеет место сложная фазовая диаграмма сочетающая несколько структурных и магнитных упорядочений. Интерес к V_3Ga , вызван тем, что это соединение может существовать в двух почти вырожденных фазах: сверхпроводящей фазе, имеющей структуру A15 и полупроводниковой AFM фазе со структурой Гейслера $D0_3$ [150].

Равновесные свойства различных магнитных состояний V_3Ga обобщены в Таблице 1 [A2]. Как видно из разницы энергий (ΔE) эффекты электронной корреляции за пределами GGA реализованные с помощью GGA+ U и SCAN, имеют тенденцию стабилизировать $D0_3$ по отношению к структуре A15. При рассмотрении магнитной структуры и LDA, и GGA предсказывают FM основное состояние для фазы A15. В то же время для PBE+ U и SCAN основным состоянием становится AFM G-типа $D0_3$. Что касается магнитной структуры A15, эффект корреляций заключается в стабилизации состояния AFM-III (с антипараллельной ориентацией магнитных моментов во всех кристаллических плоскостях) [150] по отношению к FM. В SCAN решения FM и AFM-III в структуре A15 почти вырождены и лежат в пределах 5 мэВ/атом (FM немного стабильнее). PBE+ U полностью стабилизирует решение AFM-III. Учитывая наблюдение смеси фаз в образцах V_3Ga , SCAN, кажется, преувеличивает стабилизацию решения $D0_3$, в то время как GGA+ U дает почти вырожденные решения A15 и $D0_3$ в пределах 15 мэВ/атом, что лучше согласуется с экспериментальными результатами и с предыдущими DFT расчетами [150]. Так в данном случае SCAN предсказывает экспериментально наблюдаемую структуру AFM-III фазы A15 с ошибкой 5 мэВ/атом, в то время как PBE предсказывает только FM решение. Кроме того, SCAN предсказывает стабилизацию фазы $D0_3$ относительно структуры A15; разница в энергии между этими структурами (ΔE_{D0_3-A15}) составляет около -44 мэВ/атом. Однако несмотря на то, что в рамках SCAN оба магнитных упорядочения FM и AFM-III в структуре A15 практически вырождены все же предпочтение отдается FM структуре с большим магнитным моментом, что еще раз говорит о завышенном вкладе в энергию магнитной подсистемы для SCAN.

2.3 Многокомпонентные сплавы

В данном разделе перейдем к рассмотрению эффектов электронной корреляции и обмена в сплавах состоящих из трех и более компонентов. В качестве объекта были выбраны сплавы Гейслера, т.к. в них одновременно представлены практически все типы связи: ионная, ковалентная, металлическая и даже связь Ван-дер-Ваальса [151], что приводит к тому, что данные сплавы могут

кристаллизоваться во множестве структур ($D0_3$, $L2_1$, $L1_0$, ХА, модулированные структуры и т.д.). Кроме того, такой диапазон изменений профилей электронной плотности приводит к вариациям зонной структуры от обычного металла, до сложных структур вроде полуметалла или бесщелевого полупроводника, что будет подробно рассмотрено в Главе 3. Конечно, вариации электронной плотности также приводят к различным типам магнитного упорядочения.

Хорошо известно, что в зависимости от атомного номера элементов X и Y сплавы Гейслера могут кристаллизоваться в регулярные и инверсные кубические структуры. Если валентность элемента Y больше валентности элемента X , то вероятнее всего образуется регулярная структура, в противном случае может образоваться обратная структура. Для геометрической оптимизации X_2YZ были рассмотрены регулярные $L2_1$ или $L1_0$ и инверсные ХА структуры Гейслера, а также три модификации ХА решетки - T^p , T^c и $T^\#$ структуры. Структуры T^p (пр. группа $P4/nmm$, #129) и T^c (пр. группа $P4_2/mmc$, #131), предложенные в работе [152], описываются чередующимися плоскостями атомов X и Y в направлениях $[100]$ и $[110]$, соответственно. В случае структуры $T^\#$ (пр. группа $P4_222$, #93), цепочки атомов X и Y меняют свою ориентацию на 90 градусов от слоя к слою [153]. Позиции Вайкоффа атомов X , Y и Z для всех структур приведены в таблице 2 и показаны на рисунке 2.2.

Магнитные конфигурации, используемые в данной диссертационной работе, приведены на рисунке 2.3. Рассмотрены FM упорядочение, для которого магнитные моменты атомов сонаправлены, ферримагнитная (FIM) конфигурация, характеризующаяся антипараллельным упорядочением магнитных моментов атомов $X(X')$ и Y с различными величинами векторов, а также два варианта AFM состояния. Первый вариант (AFM_l) характеризуется слоистым упорядочением магнитных моментов в направлении $[001]$, второй вариант (AFM_s) — "шахматным" упорядочением в этом же направлении.

Металлические сплавы Гейслера

Сначала обсудим эффекты электронной-корреляции в сплавах X_2YZ с металлической зонной структурой. Классическим примером таких соединений

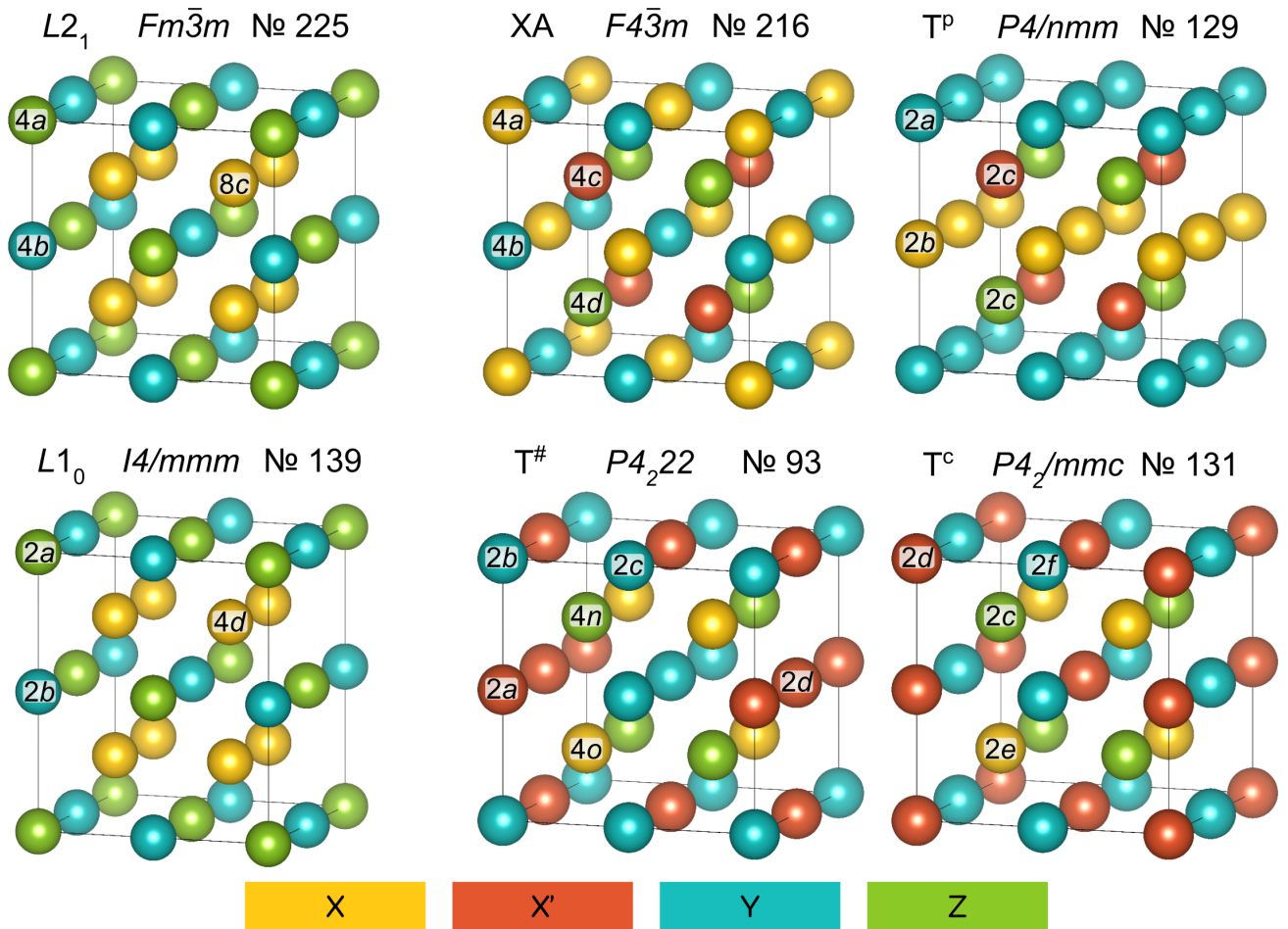


Рисунок 2.2 — Кристаллические структуры сплавов Гейслера, рассмотренные в расчетах: регулярные $L2_1$, $L1_0$ и инверсные XA, T^P , $T^\#$ и T^c [152; 153]

является сплав Ni_2MnGa хорошо исследованный экспериментально и теоретически за последние 25 лет [154].

Результаты расчетов для мартенситных и аустенитных структур, полученные с помощью LDA, GGA, SCAN и SCAN– U , представлены в Таблице 3 [A3]. Для аустенитной фазы функционал LSDA довольно сильно занижает, относительно экспериментальной, постоянную решетки ($a_0 = 5,63 \text{ \AA}$). Функционал SCAN менее значительно занижает постоянную решетки ($a_0 = 5,726 \text{ \AA}$) по сравнению с приближением GGA ($a_0 = 5,809 \text{ \AA}$) и экспериментальными результатами ($a_0 = 5,825 \text{ \AA}$ [156]). Исследование возможности тетрагональных искажений для сплава Ni_2MnGa показывает, что функционал PBE предсказывает локальный минимум энергии при $c/a = 0,94$ и глобальный минимум при $c/a = 1,25$, что хорошо согласуется с предыдущими теоретическими исследованиями [160–162]. В то же время, энергетический ландшафт, рассчитанный SCAN, имеет локальный минимум при $c/a = 0,95$ и глобальный минимум при $c/a = 1,2$. Интересно, что значение c/a полученное SCAN для мартенситной

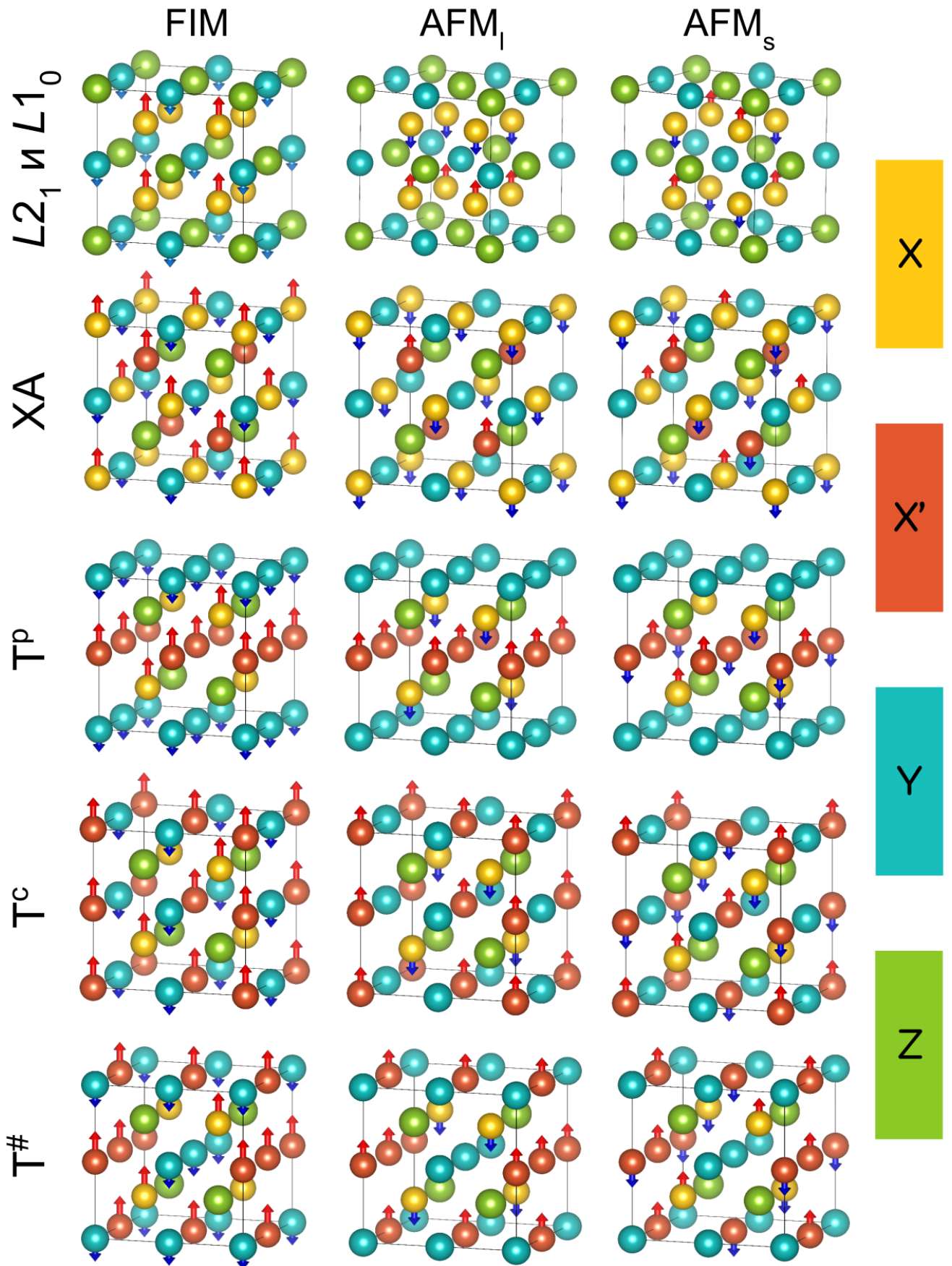


Рисунок 2.3 — Магнитные конфигурации для $L2_1$, $L1_0$ и XA, T^p, T^c, T[#] структур полных сплавов Гейслера X_2YZ . Представлена ферримагнитная конфигурация (FIM), AFM конфигурация с послойным упорядочением магнитных моментов в направлении [001] (AFM_l) и AFM конфигурация с "шахматным" упорядочением в направлении [001] (AFM_s)

Таблица 2 — Позиции Вайкоффа для $L2_1$, $L1_0$ и XA, T^p , T^c , $T^\#$ структур полных сплавов Гейслера X_2YZ

	$L2_1$	$L1_0$	XA
X	$8c$ (1/4, 1/4, 1/4)	$4d$ (0, 1/2, 1/4)	$4a$ (0, 0, 0)
	$8c$ (3/4, 3/4, 3/4)		$4c$ (1/4, 1/4, 1/4)
Y	$4b$ (1/2, 1/2, 1/2)	$2b$ (0, 0, 1/2)	$4b$ (1/2, 1/2, 1/2)
Z	$4a$ (0, 0, 0)	$2a$ (0, 0, 0)	$4d$ (3/4, 3/4, 3/4)
	T^p	T^c	$T^\#$
X	$2b$ (3/4, 1/4, 1/2)	$2e$ (0, 0, 1/4)	$4o$ (1/4, 1/4, 3/4)
			$2a$ (0, 0, 0)
			$2d$ (0, 1/2, 1/2)
Y	$2a$ (3/4, 1/4, 0)	$2f$ (1/2, 1/2, 1/4)	$2b$ (1/2, 1/2, 0)
			$2c$ (0, 1/2, 0)
Z	$2c$ (1/4, 1/4, 1/4)	$2c$ (0, 1/2, 0)	$4n$ (1/4, 1/4, 1/4)

фазы находится в очень хорошем согласии с экспериментальным значением $c/a = 1,18 \pm 0,02$ [158; 159]. Кроме того, следует отметить, что SCAN предсказывает большую разницу между энергиями аустенитной и мартенситной фаз по сравнению с PBE, что приведет к изменению фазовой диаграммы, например к увеличению температуры перехода между этими фазами. Влияние обменно-корреляционных эффектов на фазовую диаграмму подробно рассмотрено в Главе 4.

Также в Таблице 3 представлены значения полных магнитных моментов для аустенитной и мартенситной фаз, рассчитанные с помощью LDA, PBE и SCAN. Как и в случае простых магнитных металлов 2.1 и двухкомпонентных соединений SCAN предсказывает более высокие магнитные моменты по сравнению со значениями PBE и тем более LDA. В целом, разница между SCAN и PBE для магнитных моментов составляет около 10%. Согласно результатам расчетов, Ni_2MnGa имеет более высокий магнитный момент для мартенситной фазы по сравнению с аустенитной фазой, при использовании функционала PBE. В то же время функционал SCAN напротив предсказывает более высокий магнитный момент для аустенита по сравнению с мартенситом. Эксперименты [156] также показали, что намагниченность уменьшается при переходе от FM мар-

Таблица 3 — Параметры решетки a_0 и a_t в Å, полный магнитный момент μ_{tot} в μ_B /ф.е. для аустенитной и мартенситной структуры и разность энергий между аустенитом и мартенситом ΔE в мэВ/атом для Ni_2MnGa , рассчитанная с помощью LSDA, GGA, SCAN и SCAN- U ($U = 1.8$ эВ). Для сравнения представлены имеющиеся экспериментальные данные и результаты расчетов методом QSGW [155]. Отметим, что [155] параметры решетки a_0 и a_t и c/a фиксированы относительно экспериментального значения.

	Аустенит		Мартенсит			ΔE
	a	μ_{tot}	a	c/a	μ_{tot}	
LDA	5,633	3,717	5,207	1,264	3,821	16,8
GGA	5,807	4,137	5,384	1,25	4,105	8,1
SCAN	5,726	4,726	5,378	1,213	4,585	11,9
SCAN- U	5,69	4,173	5,308	1,23	4,081	28,1
QSGW [155]	5,825	4,74	5,481	1,20	4,63	
эксп.	5,825 [156]	3,63 [157] (230 K)	5,52 [158]	1,18±0,02 [159], 1,2 [158]	4,23 [157] (4,2 K)	

тенсита к FM аустениту (для магнитных полей выше 0,8 Тл при нагреве), что указывает на то, что низкотемпературная тетрагональная фаза имеет более высокий магнитный момент по сравнению с аустенитом, как предсказывает функционал PBE.

Полуметаллические сплавы Гейслера

Далее перейдем к обсуждению полуметаллических FM сплавов Гейслера, которые, аналогично описанным ранее, обладают кристаллической структурой $L2_1$ или ХА в аустенитной фазе. Однако для них заполнение орбиталей электронами отличается от предыдущего случая.

Начнем с описания структуры и магнитного упорядочения Mn_2ScZ ($Z = \text{Al, Si, P, Ga, Ge, As, In, Sn, Sb}$) [A4], так как Sc имеет только один валентный $3d$ электрон и, следовательно, является самым простым с точки зрения элект-

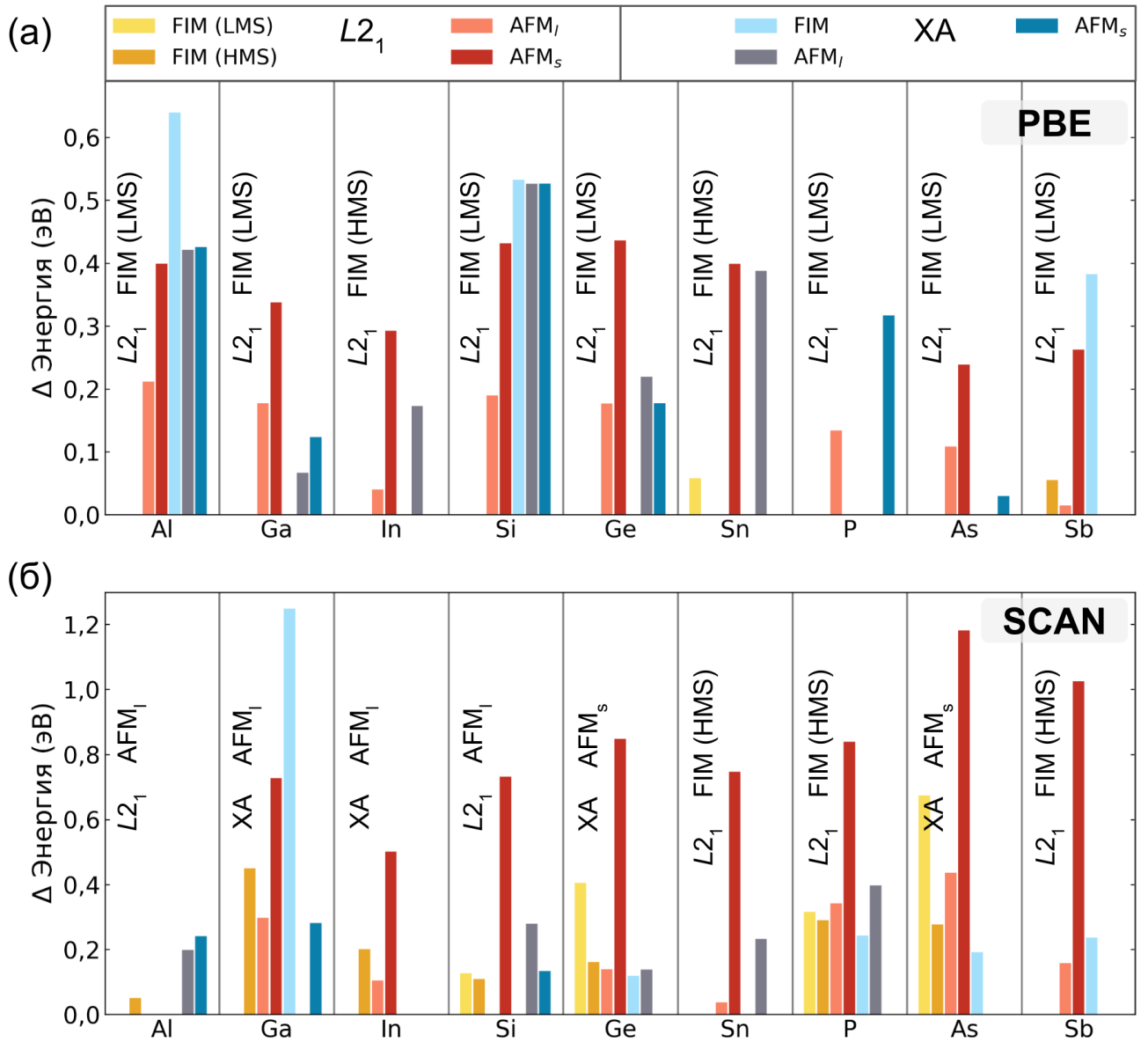


Рисунок 2.4 — Разница полных энергий ΔE как функция Z элемента Mn_2ScZ для PBE (а) и SCAN (б). За ноль энергии берется самая энергетически выгодная структура, которая указана в левом верхнем углу

тронной структуры. Кроме того сплавы Mn_2ScZ ($Z = Si, Ge, Sn$) были недавно исследованы в рамках теории функционала плотности с учетом сильных корреляций в модели Хаббарда [163] что можно использовать для сравнения.

На рисунке 2.4 приведена зависимость энергии, нормированной на минимальную энергию для данной композиции. Расчеты показывают, что в случае функционала PBE в сплавах Mn_2ScSn и Mn_2ScSb зависимость энергии от параметра решетки имеет два минимума с разными значениями магнитного момента - маленьким магнитным моментом (LMS) и большим значением магнитного момента (HMS). Аналогичное поведение демонстрируют сплавы Mn_2ScSi ,

Mn_2ScGe , Mn_2ScP и Mn_2ScAs при использовании функционала SCAN. В случае функционала PBE выгодной всегда является $L1_2$ решетка с FIM магнитным упорядочением. Полный магнитный момент в LMS состоянии является практически целым, и удовлетворяет правилу Слейтера-Поллинга, что является необходимым, но недостаточным условием наличия полуметаллического состояния в соединении. Для функционала SCAN равновесная магнитная структура значительно зависит от Z элемента. Для большинства сплавов, кроме $Z = \text{Al}$, Si , Sn , Sb , выгодной является обратная решетка XA. При $Z = \text{Si}$, Ge , P , As реализуется два (LMS и HMS) энергетических минимума. SCAN предсказывает целый магнитный момент для LMS. Интересным также является, то, что в случае $Z = \text{Si}$, P энергетический барьер между LMS и HMS довольно мал, что свидетельствует о возможности перехода между этими двумя состояниями.

Рассмотрим подробнее сплав Mn_2ScSi и его характеристики, рассчитанные с использованием функционалов PBE, SCAN и PBE+ U [A6]. Результаты расчетов полной энергии от параметра решетки a и полного магнитного момента μ_{tot} представлены на рисунках 2.5(а,б). Для PBE был найден только один энергетический минимум с параметром $a_0 = 5,94 \text{ \AA}$ и магнитным моментом $2,98 \mu_B/\text{ф.е.}$, что находится в соответствии с исследованием [163]. Функционал SCAN показал наличие двух энергетических минимумов, которые наблюдаются при значениях постоянной решетки $5,905$ и $6,108 \text{ \AA}$. Эти минимумы соответствуют двум различным магнитным состояниям с полными магнитными моментами, равными 3 (LMS) и $5,8$ (HMS) $\mu_B/\text{ф.е.}$, соответственно. Разница в энергии и магнитном моменте между LMS и HMS составляет $\Delta E = 3,75 \text{ мэВ/атом}$ и $\Delta\mu \approx 2,80 \mu_B/\text{ф.е.}$ Дополнительно, были проведены расчеты PBE+ U . Авторы исследования [163] сосредоточились на анализе поправок U в окрестности первого минимума полной энергии при равновесном объеме, соответствующего LMS решению. Однако в данном исследовании не был рассмотрен второй минимум полной энергии, соответствующий большему объему. В настоящем диссертационном исследовании оптимизация объема с фиксированным значением U в $1,973 \text{ эВ}$, взятым из оригинальной работы [163], предсказывает как локальный минимум энергии при равновесном объеме, аналогичном PBE, так и глобальный минимум при большем объеме.

Чтобы лучше понять эти результаты, было проведено параметрическое исследование постоянной Хаббарда U . Рисунок 2.5(в) иллюстрирует контурную карту полной энергии как функции U и параметра решетки a . На данном

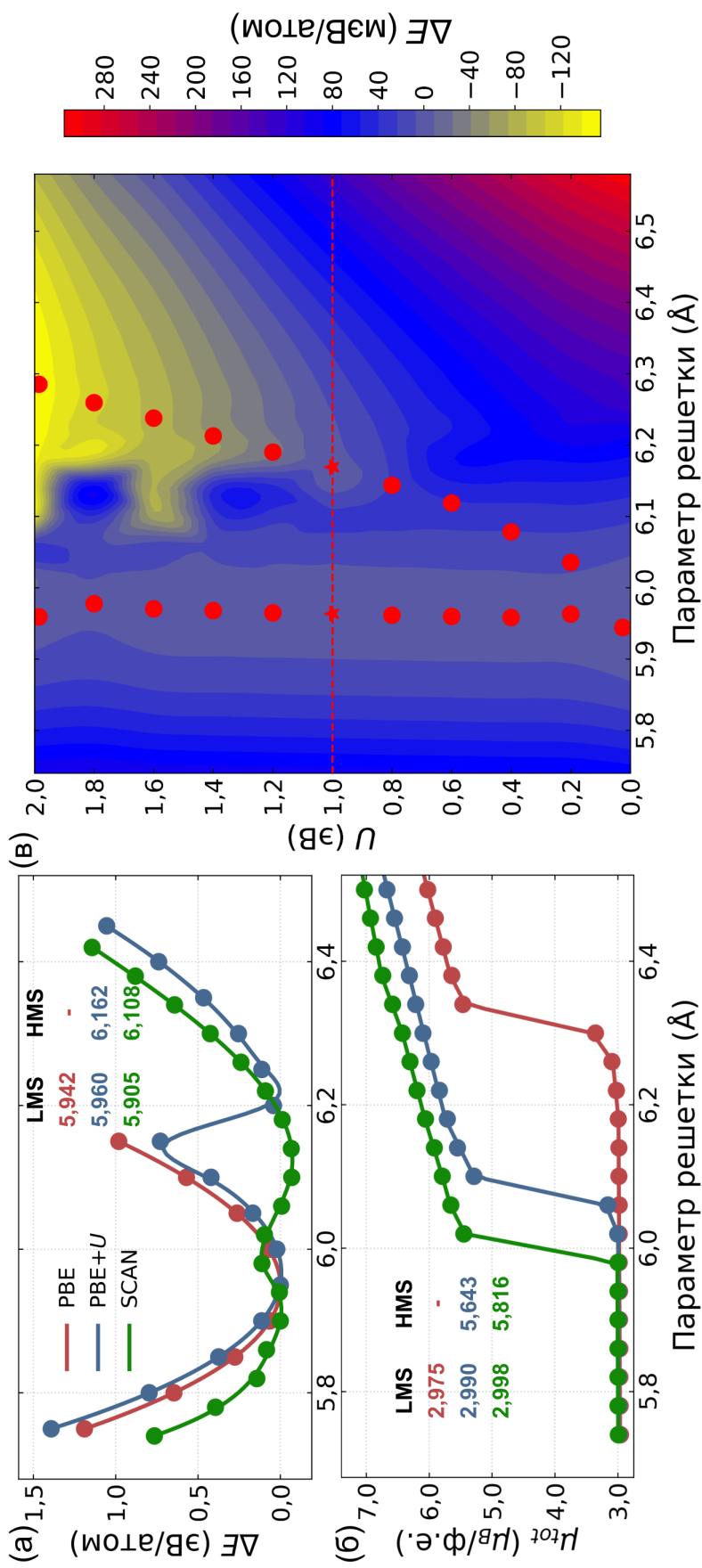


Рисунок 2.5 — (а) Разница полных энергий ΔE как функция параметра решетки Mn_2ScSi для PBE, SCAN и GGA+ U ($U = 1$ эВ). (б) Полный магнитный момент в зависимости от параметра решетки для PBE, SCAN и GGA+ U ($U = 1$ эВ). (в) Контурная карта разницы полных энергий ΔE для Mn_2ScSi , рассчитанная методом GGA+ U для набора значений U от параметра решетки для LMS и HMS отмечены красными символами. Звездочки обозначают вырождение основного состояния, для которого LMS и HMS имеют близкие значения энергии при $U = 1$ эВ. Для каждого случая диаграмма ΔE построена относительно левого энергетического минимума [A5]

рисунке можно выделить прямоугольный треугольник, соединяющий оптимизированные значения параметров решетки в локальных и глобальных минимумах энергии, соответствующих LMS и HMS. Вершина этого треугольника находится около значения $U = 0$, и указывает на особую точку, где PBE не учитывает никакие дополнительные корреляционные эффекты. Однако, при добавлении небольшого значения параметра U , энергетический ландшафт приобретает два четко выраженных минимума с различной намагниченностью. При этом параметр U не меняет объем и энергию минимума LMS, что объясняется высоко-магнитным спиновым состоянием данной фазы, следующим из целого значения магнитного момента. В высоко-магнитном состоянии на валентных орбиталях находится только один электрон и, соответственно, член отвечающий за дополнительное отталкивание электронов на орбитали обращается в ноль. Причины образования высоко-спинового состояния подробно рассмотрены в Главе 3. Как следствие из этого разница между объемами элементарных ячеек фаз LMS и HMS становится больше при увеличении U . Подобные параметрические исследования γ -Mn показанные в параграфе 2.1 и бинарного сплава MnX в работе [144] показывают, что значение параметра U около 1 эВ дает наиболее точное описание равновесного объема. Таким образом, значение $U \approx 1$ эВ является соответствующей энергетической шкалой для учета корреляционных эффектов в данном контексте. При таком значении U , энергии LMS и HMS оказываются близкими друг к другу, как показано на рисунке 2.5(в), что согласуется с результатами полученными функционалом SCAN.

Отметим, что использование SCAN для материалов с металлической природой приводило к завышенным значениям магнитных моментов и заниженным значениям параметров решетки, что было показано выше и в работах [31; A1; 36; 37]. Однако, в данном случае полный магнитный момент для LMS является целым числом, что согласуется с правилом Слейтера-Полинга [164], и, по видимому более точен чем предсказания PBE. Это подтверждается также тем, что при любом исследованном ненулевом значении параметра U , полный магнитный момент становится целым числом. Таким образом, функционал SCAN указывает на наличие полуметаллического состояния. Для металлического HMS тенденции к увеличению магнитного момента и уменьшению параметра решетки относительно PBE и PBE+ U , показанные для γ -Mn и Ni₂MnGa, сохраняются.

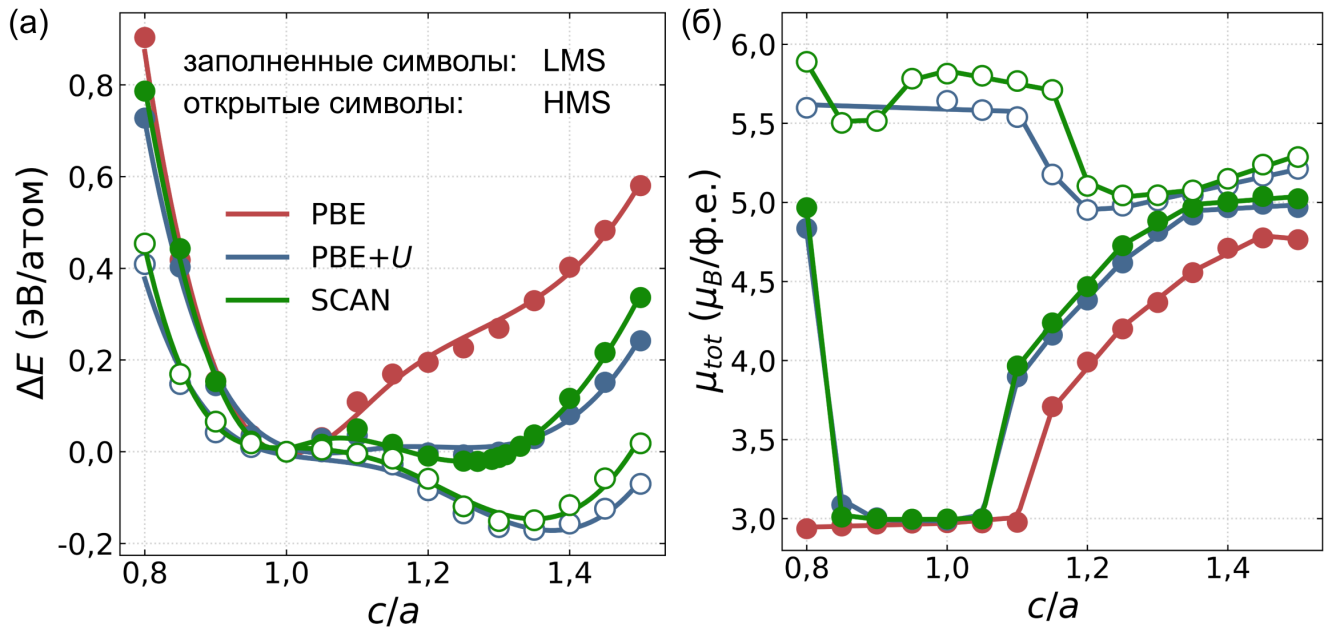


Рисунок 2.6 — (а) Разность энергий аустенитной и мартенситной фаз и (б) полный магнитный момент в зависимости от тетрагонального отношения c/a , рассчитанные с помощью PBE, PBE+ U с $U = 1$ эВ и SCAN. Для PBE+ U и SCAN данные представлены как для LMS, так и для HMS

Известно, что в сплавах Гейслера часто наблюдается мартенситный переход [165], таким образом рассмотрим предсказания мартенситного перехода в соединении Mn_2ScSi с помощью SCAN и сравним с результатами PBE, PBE+ U с $U = 1$ эВ. На рисунке 2.6(а) показана зависимость разности энергий кубической и тетрагональной структур от ее тетрагонального искажения. В случае PBE+ U и SCAN рассматривались как LMS так и HMS минимумы энергии. Оба PBE+ U и SCAN предсказывают мартенситный переход, сопровождающийся изменением намагниченности примерно на $2 \mu_B/\text{ф.е.}$ для полуметаллического LMS, при этом мартенситный и аустенитный минимум практически вырождены. PBE не предсказывает перехода в данном случае, что, по видимому, связано с различием в заполнении орбиталей в PBE по сравнению с функционалами, учитывающими дополнительные корреляционные поправки (это будет подробно рассмотрено в Главе 3). Для HMS функционалы PBE+ U и SCAN также предсказывают наличие мартенситного перехода с явным мартенситным минимумом. Таким образом, SCAN в соответствии с теорией Хаббарда предсказывает выгодность тетрагональной фазы и возможность мартенситного перехода в соединении Mn_2ScSi .

Для устранения мартенситного перехода необходимо, чтобы энергетический выигрыш от снятия вырождения электронных уровней не превосходил

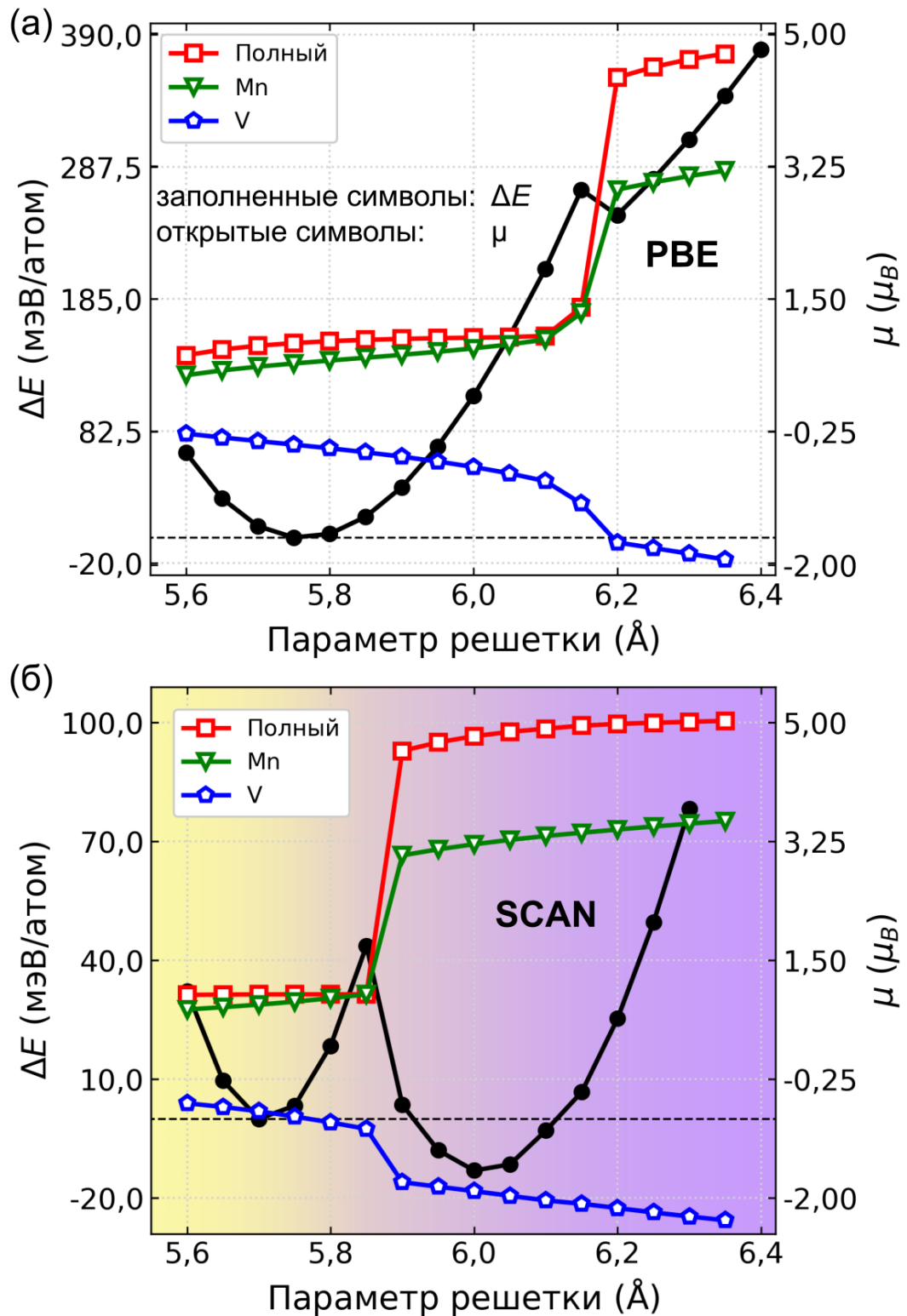


Рисунок 2.7 — (Полная энергия E и полный и поэлементные магнитные моменты Mn_2VGe в зависимости от параметра решетки полученные с использованием функционалов (а) PBE и (б) SCAN [A5]. Нулевое значение E во всех случаях фиксируется на минимуме энергии фазы LMS

проигрыша от изменения симметрии решетки. Поэтому рассмотрим сплав Mn_2VGe в котором V имеет большую валентность чем Sc [A6]. Начнем с оптимизации геометрии стехиометрического Mn_2VGe с $L2_1$ и XA структурой Гейслера с учетом различных магнитных упорядочений. Решетка $L2_1$ со спиновой конфигурацией FIM оказалась энергетически наиболее выгодна как для GGA так и для SCAN, ее полная энергия как функция постоянной решетки, представлена на рисунке 2.7. Интересно, что PBE дает почти вырожденную немагнитную (NM) фазу при том же параметре решетки ($a_0 \approx 5,75 \text{ \AA}$), что и для основного состояния FIM с разницей в энергии около 11 мэВ/атом. Такое достаточно малое значение может свидетельствовать о возможности перехода между этими двумя состояниями. Эти результаты согласуются с результатами, основанными на LSDA [166], хотя GGA и предсказывает большую постоянную решетки по сравнению с LSDA (5,65 \AA). В отличие от этого, в SCAN переход FIM–NM при $a_0 \approx 5,7 \text{ \AA}$ затруднен, т.к. разница энергий между этими состояниями довольно велика и равняется 45 мэВ/атом. Вместо этого, в отличие от PBE решение SCAN предсказывает почти FIM фазы при $a_0 \approx 5,7$ и $6,0 \text{ \AA}$ как и для показанного выше Mn_2ScSi [A5]. В данном случае состояние LMS имеет магнитный момент $\mu_{tot} = 1.0 \mu_B/\text{ф.е.}$, а HMS $\mu_{tot} = 4.778 \mu_B/\text{ф.е.}$ Для SCAN значения μ_{tot} в LMS точно соответствуют значениям рассчитанным по правилу Слейтера-Полинга ($\mu_{tot} = |N_e - 24|$) для полных сплавов Гейслера [164], в то время как результаты PBE немного отклоняются от целочисленного значения.

На рисунке 2.7(б) представлены полные и поэлементные магнитные моменты полученные при использовании функционалов PBE и SCAN для FIM-LMS в зависимости от параметра решетки. Магнитные моменты атомов Mn и V ориентируются антипараллельно, образуя FIM упорядочение, и быстро изменяются вблизи параметров решетки около 6,2 и 5,9 \AA . В случае PBE, резкое изменение полного магнитного момента μ_{tot} сопровождается незначительными изменениями энергии $E(a)$. SCAN, включающий дополнительную энергию электронных корреляции, стабилизирует состояние HMS при большем объеме. Разница в энергии между состояниями LMS и HMS, полученная при помощи метода SCAN, составляет примерно 13,2 мэВ/атом, что немного больше, чем в предыдущем случае Mn_2ScSi [A5].

Аналогично Mn_2ScSi , в связи с возможными мартенситными превращениями, важно рассмотреть влияние тетрагонального искажения в Mn_2VGe . На рисунке 2.8, построена разница полных энергии как функция тетрагонально-

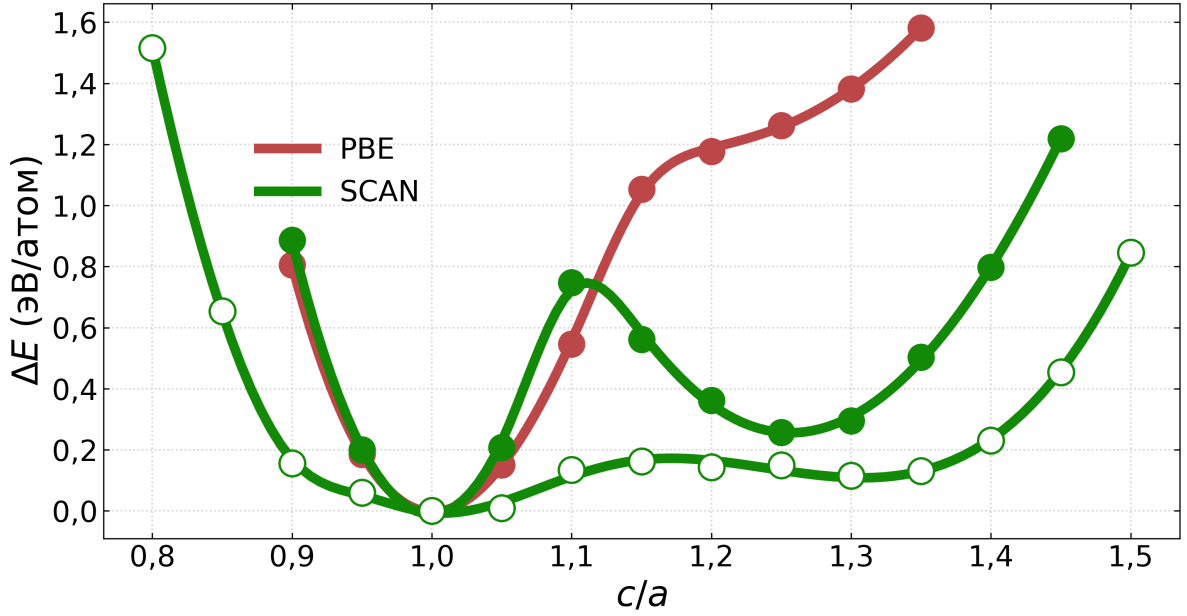


Рисунок 2.8 — Полная энергия для Mn_2VGe со структурой $L2_1$ и FIM упорядочением магнитных моментов, полученная с использованием функционалов, PBE и SCAN в зависимости от степени тетрагонального искажения

го искажения c/a относительно энергетического минимума кубической фазы в LMS и HMS. Для PBE показана только одна кривая $E(c/a)$, соответствующая LMS. Решение PBE не предсказывает никаких минимумов для $c/a \neq 1$, что указывает на стабильность кубической аустенитной фазы. SCAN, однако, демонстрирует псевдомартенситное поведение при соотношениях c/a 1,25 и 1,3, где тетрагонально искаженная HMS имеет более низкую энергию по сравнению с LMS, хотя она все еще на 115 мэВ/атом выше по энергии, чем кубическая фаза, которая является наиболее стабильной глобальной фазой Mn_2VGe . Так как разница энергий достаточно большая в этом случае мартенситный переход не реализуется.

Настройка разности энергии ΔE между фазами LMS и HMS и, следовательно изменения требуемых для фазового перехода давления и температуры может представлять интерес для практического применения данных сплавов. Одним из возможных путей для осуществления этого является замена Ge на Si, так как они имеют одинаковую валентность, но атомный радиус Ge на 12% больше, что открывает возможности для контроля энергетических характеристик при сохранении электронной структуры сплава. На рисунке 2.9 показана разность энергий между LMS и HMS для ряда концентраций добавочного Si, рассчитанных с использованием суперячеек различных размеров. Как видно из рисунка 2.9(a), ΔE линейно уменьшается ростом концентрации

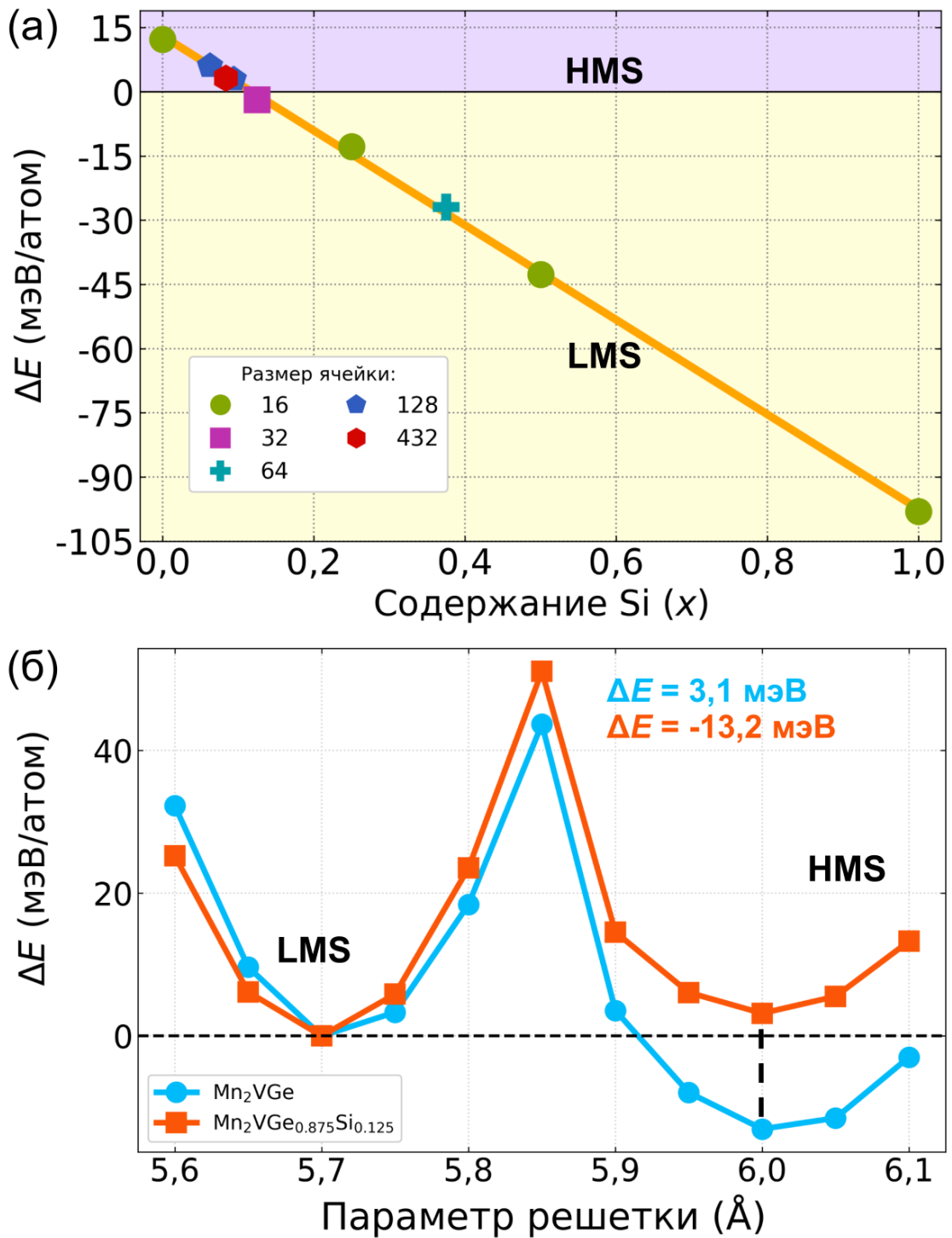


Рисунок 2.9 — (а) Разница энергий между LMS и HMS в зависимости от содержания Si для сплавов $\text{Mn}_2\text{VGe}_{1-x}\text{Si}_x$. Различные составы сплавов моделируются путем генерации суперячеек методом special quasirandom structure с различным числом атомов. Оранжевая линия дает линейное приближение. (б) Полная энергия как функция параметра решетки для Mn_2VGe и $\text{Mn}_2\text{VGe}_{0.875}\text{Si}_{0.125}$ ($\text{Mn}_{16}\text{V}_8\text{Ge}_7\text{Si}_1$) с порядком FIM рассчитанная SCAN. Энергия E во всех случаях построена относительно минимума энергии LMS фазы

Таблица 4 — Равновесные параметры решетки a_0 в Å и полные магнитные моменты μ_{tot} в μ_B для Co_2FeSi и CoFeTiAl , рассчитанные с помощью PBE и SCAN, в сравнении с имеющимися экспериментальными данными. N_V - число валентных электронов.

	N_v	a_0			μ_{tot}		
		PBE	SCAN	эксп.	PBE	SCAN	эксп.
Co_2FeSi	30	5,625	5,57	5,64 [167]	5,534	6,02	$(5,97 \pm 0,05)$ [168]
CoFeTiAl	24	5,806	5,756	5,82 [169]	0	0	0 [170]

x . Для x меньше 0,1 (3 ат.%), HMS является глобальным минимумом, в то время как для больших x , LMS становится глобальным минимумом. Таким образом, путем интерполяции, можно утверждать, что LMS и HMS становятся вырожденными при нулевой температуре для концентрации Si около 2,92 ат.% ($x \approx 0,17$). Дальнейшее увеличение содержания Si значительно повышает ΔE . Чтобы определить состав сплава, при котором переключение LMS/HMS становится наиболее легким ($\Delta E \approx 0$ мэВ/атом), была рассмотрена 32-атомная суперячейка ($x = 0,125$). В этом случае на рисунке 2.9(б) явно видно наличие двух почти вырожденных минимумов. Небольшое количество Si ($x = 0,125$ ат.%), приводит к значительному уменьшению $|\Delta E|$ с 13,2 до 3,1 мэВ/атом. Примечательно, что при полной оптимизации геометрии и релаксации атомных позиций $|\Delta E|$ уменьшается с 3,1 до 1,8 мэВ/атом при $x = 0,125$ ат.%.

Перейдем теперь к рассмотрению другого семейства сплавов Гейслера на основе Co, представителями которого являются полный сплав Co_2FeSi и четверичный сплав CoFeTiAl [A7]. Среди тройных сплавов Гейслера, сплав Co_2FeSi является одним из наиболее изученных как экспериментально [167; 171–174], так и теоретически [171; 175–177]. Согласно экспериментам Co_2FeSi кристаллизуется в упорядоченной структуре $L2_1$ с параметром решетки $a_0 = 5,64$ Å [167; 171] и магнитным моментом μ_{tot} 6 μ_B /ф.е. С помощью GGA был предсказан параметр решетки $a_0 = 5,625$ Å, что находится в хорошем согласии с предыдущими расчетами и экспериментами [175; 177]. SCAN немного ухудшает точность предсказания геометрических свойств подсказывая заниженный параметр решетки $a_0 = 5,57$ Å. Однако функционал PBE предсказывает магнитный момент μ_{tot} в 5,5 μ_B /ф.е., и соответственно не воспроизводит полуметаллическую приро-

ду этого сплава. Ранее полуметаллическое поведение Co_2FeSi было предсказано параметрическим методом $\text{PBE}+U$ [168; 171; 177]. Также была сделана попытка описания полуметаллической природы Co_2FeSi с помощью теории возмущений многих тел (GW). Этот подход улучшает предсказание спектров квазичастиц, а также предсказывает значение магнитного момента $\mu_{tot} = 5,89\mu_B/\text{ф.е.}$, близкое к экспериментальному [175]. В это же время SCAN более точно воспроизводит экспериментально наблюдаемое полуметаллическое поведение с целым магнитным моментом $\mu_{tot} = 6 \mu_B/\text{ф.е.}$ [175–177] без каких-либо внешних параметров.

Четверичные сплавы Гейслера предоставляют возможность еще более тонкой настройки электронной структуры. Членом этого семейства является немагнитный полупроводник CoFeTiAl имеющий ХА структуру с параметром решетки $a = 5,851 \text{ \AA}$ [178]. Как и в предыдущих случаях SCAN занижает параметр решетки $a = 5,756 \text{ \AA}$ относительно экспериментального $a = 5,851 \text{ \AA}$ [178] и полученного PBE $a = 5,806 \text{ \AA}$ значения, даже для немагнитного металла. Отсутствие полного магнитного момента [170] хорошо предсказывается обоими функционалами.

Далее перейдем к описанию обменно-корреляционных эффектов за пределами GGA в сплавах Гейслера содержащих атомы $4d$ переходных металлов [A8]. Сплавы состоящие из $3d$ элементов, о которых речь шла в предыдущем разделе исследованы достаточно полно с точки зрения теоретических GGA и GGA+ U и экспериментальных методов [154; 179–182]. Напротив, о полуметаллических сплавах Гейслера, содержащих $4d$ элементы, информации гораздо меньше, в частности не представлена информация о работоспособности различных приближений обменно-корреляционного функционала для данного класса материалов. За последнее десятилетие интерес исследователей был направлен на соединения Zr_2 - [183–187], Y_2 - [188], Ru_2 - [189–192], и Rh_2 - [193] Исследование данных сплавов показало, что, в целом, механизмы формирования полуметаллической щели в них похожи на аналогичные для сплавов Гейслера только из $3d$ элементов [164]. Однако полуметаллические свойства наблюдаются среди них гораздо реже. Так, например, в недавнем экспериментальном и теоретическом исследовании Fe_2RhZ ($Z = \text{Ge}$ и Si) [194] показано, что Fe_2RhSi является полуметаллом, а аналогичный по числу валентных электронов Fe_2RhGa становится металлом. Таким образом, можно предположить, что наличие полуметаллических свойств в $4d$ сплавах Гейслера сильнее зависит от sp Z -компонента. Также в данном исследовании показано, что оба сплава кристал-

лизуются в структуре ХА, но с беспорядком на тетраэдрических узлах между Fe и Rh, причем полуметаллическое состояние остается стабильным по отношению к беспорядку до 50%. Стоит отметить, что для сплавов Гейслера на основе Fe₂ новые структуры T^p, T^c и T[#], основанные на структуре ХА, недавно были теоретически признаны более предпочтительными по сравнению с ХА [152; 153]. Предсказание новых структур гейслеровского типа для сплавов на основе Fe₂ позволяет предположить, что T-структуры могут реализоваться и в этих сплавах Гейслера со структурой ХА.

Таким образом, важно выявить механизмы образования, препятствия для образования и стабильность полуметаллических свойств в 4d сплавах Гейслера для последующего дизайна материалов спинтроники, например спиновых инжекторов на их основе, а также для анализа эффективности meta-GGA для описания структуры и намагниченности в данном случае. Кроме того, исследование 4d сплавов Гейслера интересно в связи с тем, что теплопроводность решетки, а также подвижность атомов могут быть уменьшены при замене легких 3d элементов на более тяжелые 4d элементы. Как следствие, можно ожидать увеличения эффективности генерации теплового тока и улучшения транспортных свойств [195]. В данном контексте также интересно рассмотреть менее упорядоченные и, соответственно, быстрее рассеивающие фононы T-структуры.

Перейдем к *ab initio* исследованию свойств основного состояния Fe₂RhZ и Rh₂FeZ с различными структурами и магнитным упорядочением, т.к. Rh является аналогом (в смысле валентности) Co, полуметаллические сплавы на основе которого наиболее широко изучены [179]. Результаты геометрической оптимизации (объем и параметр тетрагональности c/a) пяти рассмотренных структур Fe₂RhZ и Rh₂FeZ показаны на рисунке 2.10. Также стоит отметить, что из-за тетрагонального искажения структур L2₁, ХА и T^c, энергия может иметь два локальных и глобальный минимума при $c/a < 1$ и $c/a > 1$. На рисунке 2.10 представлены результаты для обоих минимумов, обозначенных как "1" и "2". Инверсная структура ХА выгодна для Fe₂RhZ и не выгодна для Rh₂FeZ по сравнению с структурой L2₁ или L1₀. Этот вывод хорошо согласуется с ранее полученными результатами [165; 196]. Однако предложенные T-структуры, основанные на ХА-структуре сплавов на основе Fe₂, оказываются преобладающими, поскольку их энергия на ≈ 26 мэВ/атом ниже по сравнению с ХА-структурой. Кроме того, обнаружено, что слоистое расположение атомов Fe

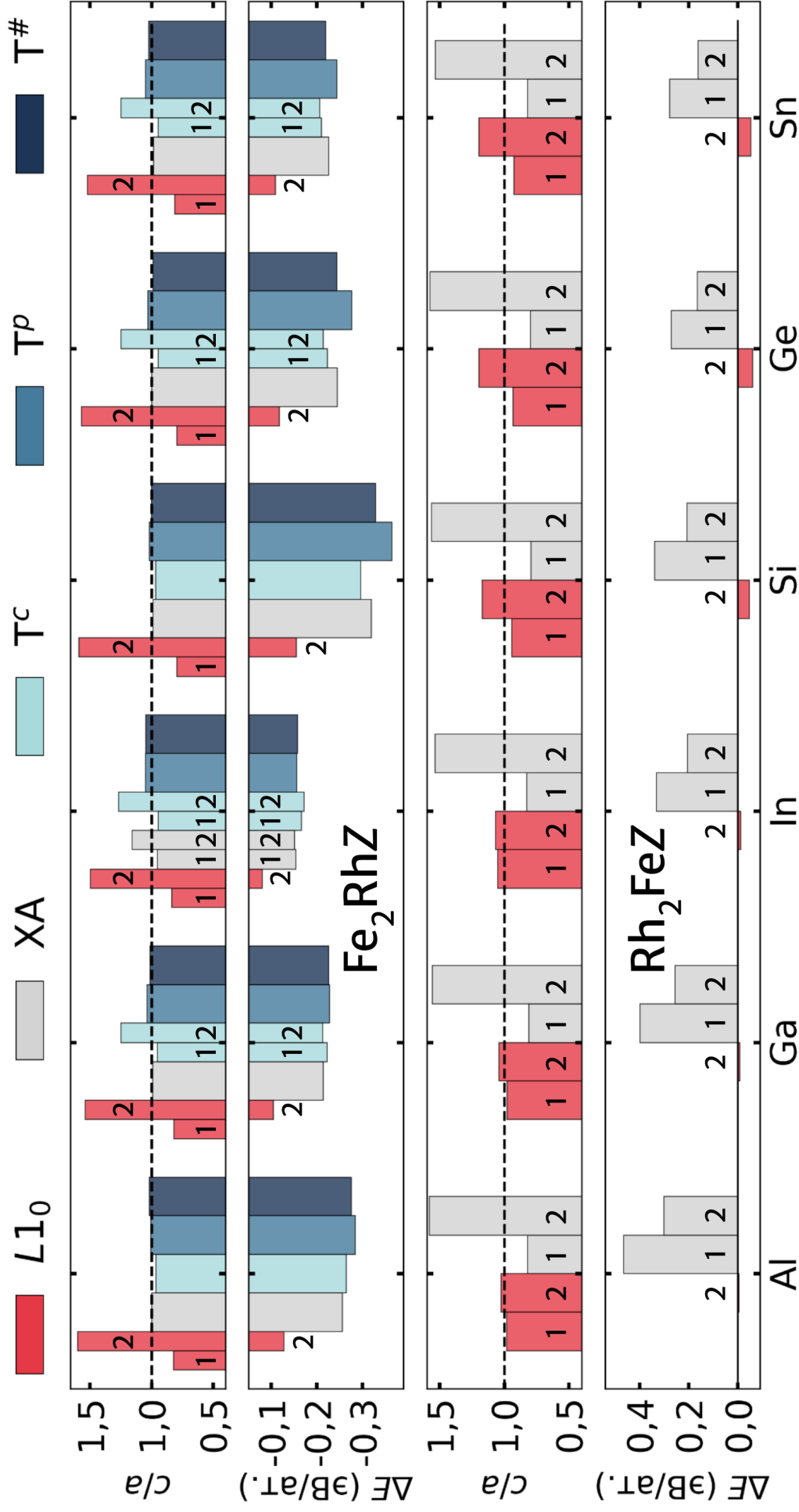


Рисунок 2.10 — Разность полных энергий (ΔE) и степень тетрагонального искажения (c/a) для FIM упорядоченных структур $L1_0$, XA, T^p , T^c и $T^\#$ Fe_2RhZ и Rh_2FeZ ($Z = \text{Al, Si, Ga, Ge, In, Sn}$). Диаграмма ΔE построена относительно энергии тетрагональной искаженной структуры $L1_0$ с отношением $c/a < 1$. Метки 1 и 2 обозначают минимумы энергии при $c/a < 1$ и $c/a > 1$, соответственно

и Rh в структуре T^p приводит к самому низкому значению полной энергии для всех сплавов на основе Fe_2 , кроме Fe_2RhIn со структурой T^c в основном состоянии. Кроме того, структура $T^\#$ также является более выгодной по сравнению со структурой ХА. Структуры T^p и $T^\#$ являются псевдокубическими с небольшим тетрагональным искажением, в то время как структура T^c является тетрагональной с двумя локальными и глобальными минимумами энергии при $c/a \neq 1$. Малые отношения c/a структур T^p и $T^\#$ можно объяснить неэквивалентным локальным атомным расположением, ведущем к химическому давлению.

Оптимизированные постоянные решетки и полные магнитные моменты (μ_{tot}) приведены в Таблице 5. Для Fe_2RhSi и Fe_2RhGe со структурой ХА рассчитанные значения a и μ_{tot} хорошо согласуются с экспериментальными [194], тогда как в случае структуры основного состояния T^p расчетные константы решетки оказываются на 1,4 и 1,9 % меньше, соответственно. Экспериментальные результаты [194] показывают, что как Fe_2RhSi , так и Fe_2RhGe кристаллизуются в инверсной ХА структуре, но с 50% беспорядком между Fe и Rh на тетраэдрических участках. Предложенные T -структуры могут объяснить данную разупорядоченность. Тесная конкуренция между T^p , $T^\#$ и ХА структурами (рисунок 2.10) может препятствовать химическому упорядочению образцов в экспериментальных условиях стабилизируя инверсную ХА структуру с 50% беспорядка, а не упорядоченную инверсную структуру Гейслера. Кроме того, расчетные значения μ_{tot} также находятся в хорошем согласии с экспериментальными. Видно, что Fe_2RhSi отличается целым магнитным моментом, полученным теоретически SCAN и экспериментально [194], что хорошо согласуется с правилом Слейтера-Полинга, и только Fe_2RhSi может быть полуметаллическим FIM среди всех соединений Fe_2 и Rh_2 , рассмотренных в данном диссертационном исследовании. Также важно подчеркнуть, что для Fe_2RhGe расчеты GGA-PBE предсказывают целочисленное значение μ_{tot} [165]. Однако настоящие расчеты функционалом SCAN дают нецелое значение μ_{tot} и, следовательно, отсутствие запрещенной зоны на E_F , что хорошо согласуется с экспериментом [194] для Fe_2RhGe .

Для Rh_2FeZ ($Z = Al, Ga, In$) оптимизированные константы решетки, оказываются меньше, чем значения, полученные в других теоретических исследованиях [193; 198], а также экспериментальных измерениях [197]. Расхождения с результатами теоретических работ [193; 198] отчасти вызваны уже показанным ранее занижением параметра решетки для функционала SCAN от-

носительно PBE для металлических систем [36]. Другим источником различия параметров решетки является неодинаковость процедуры релаксации. В исследованиях [193; 198], процедура геометрической оптимизации была выбрана так чтобы выбрать равновесный объем при сохранении кубической формы ячейки, в то время как в настоящей работе и объем ячейки, и ее форма были степенями свободы, что привело к тетрагонально искаженной структуре $L1_0$ (см рисунок 2.10). Относительное расхождение в объемах ячеек между результатами, представленными в данном диссертационном исследовании и опубликованными данными составляет около $\approx 4\%$ для In и около $\approx 3\%$ для Ga. Расхождение с экспериментальными данными можно объяснить небольшим отклонением от стехиометрического состава в экспериментальных образцах и наличием фазы B2.

2.4 Вывод по главе

На рисунке 2.11 обобщены объемы элементарных ячеек, полученные PBE и SCAN, для рассмотренных в данном диссертационном исследовании соединений [A3—A9], а также литературные теоретические и экспериментальные данные из работ [37; A4; 165; A8; 193; 194; 198—211]. Из представленных зависимостей 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 различия кроются в различиях электронной структуры и факторов усиления между PBE и SCAN и подробно обсуждается в Главе 3. Таким образом функционал SCAN достоверно предсказывает заниженный относительно экспериментального объем кристалла.

Наконец, на рисунке 2.12 обобщены результаты расчетов полного магнитного момента в различных семействах сплавов Гейслера с использованием GGA и SCAN обменно-корреляционных функционалов, а также показаны имеющиеся экспериментальные данные. По двум максимумам рисунка 2.12(г) можно заключить, что SCAN переоценивает намагниченность для сплавов с металлической зонной структурой, однако, для полуметаллических сплавов предсказывается целый магнитный момент μ_{tot} близкий к экспериментальному и совпадающий с

определенным по правилу Слейтера-Поллинга, в то время как РВЕ никогда не предсказывает целый магнитный момент. Кроме того SCAN, по видимому, более точно предсказывает качественное магнитное состояние, что было показано на примерах α -Mn и V_3Ga .

Таблица 5 — Рассчитанные постоянная решетки a (в Å), отношение c/a и полный магнитный момент μ_{tot} (в $\mu_B/\text{ф.е.}$) для ХА и T^p структур Fe_2RhZ и для $L1_0$ структуры Rh_2FeZ ($c/a > 1,0$). Также приведены расчетные и экспериментальные значения, доступные в литературе; экспериментальные данные отмечены звездочкой (*). В скобках указан тип атомного упорядочения.

Z	Fe_2RhZ						Rh_2FeZ		
	ХА			T^p			$L1_0$		
	a	c/a	μ_{tot}	a	c/a	μ_{tot}	a	c/a	μ_{tot}
Al	5,836	0,998	5,23	5,814	1,007	5,28	5,892	1,026	4,50
							5,972*		
							(B2)		
							[197]		
Ga	5,878	0,991	5,50	5,775	1,038	5,41	5,881	1,041	4,44
	5,911	1,000	5,04				6,041		
	[165]	[165]	[165]				[193]		
							6,047		
							[198]		
							5,978*		
							[197]		
							6,039	1,000	4,27
							[165]	[165]	[165]
In	6,205	0,955	5,90	5,990	1,051	5,70	6,044	1,068	4,45
	6,166	1,000	5,34		6,245				
	[165]	[165]	[165]		[193]				
							6,268		
							[198]		
							6,251	1,000	4,24
							[165]	[165]	[165]
Si	5,768	0,987	5,00	5,687	1,020	5,02	5,579	1,171	4,07
	5,77*		4,98*						
	[194]		[194]						
Ge	5,848	0,998	5,23	5,766	1,031	5,12	5,618	1,198	4,10
	5,88*		5,22*[194]				5,671 [165]	0,850	3,83
	[194]						[165]	[165]	[165]
	5,911	1,000	4,98						
	[165]	[165]	[165]						
Sn	6,122	0,986	5,55	5,980	1,050	5,35	5,817	1,197	4,11
	6,152 [165]	1,000	5,15				4,158*	0,61*	
		[165]	[165]				(tI8)	[197]	
							[197]		
							5,883	0,850	3,89
							[165]	[165]	[165]

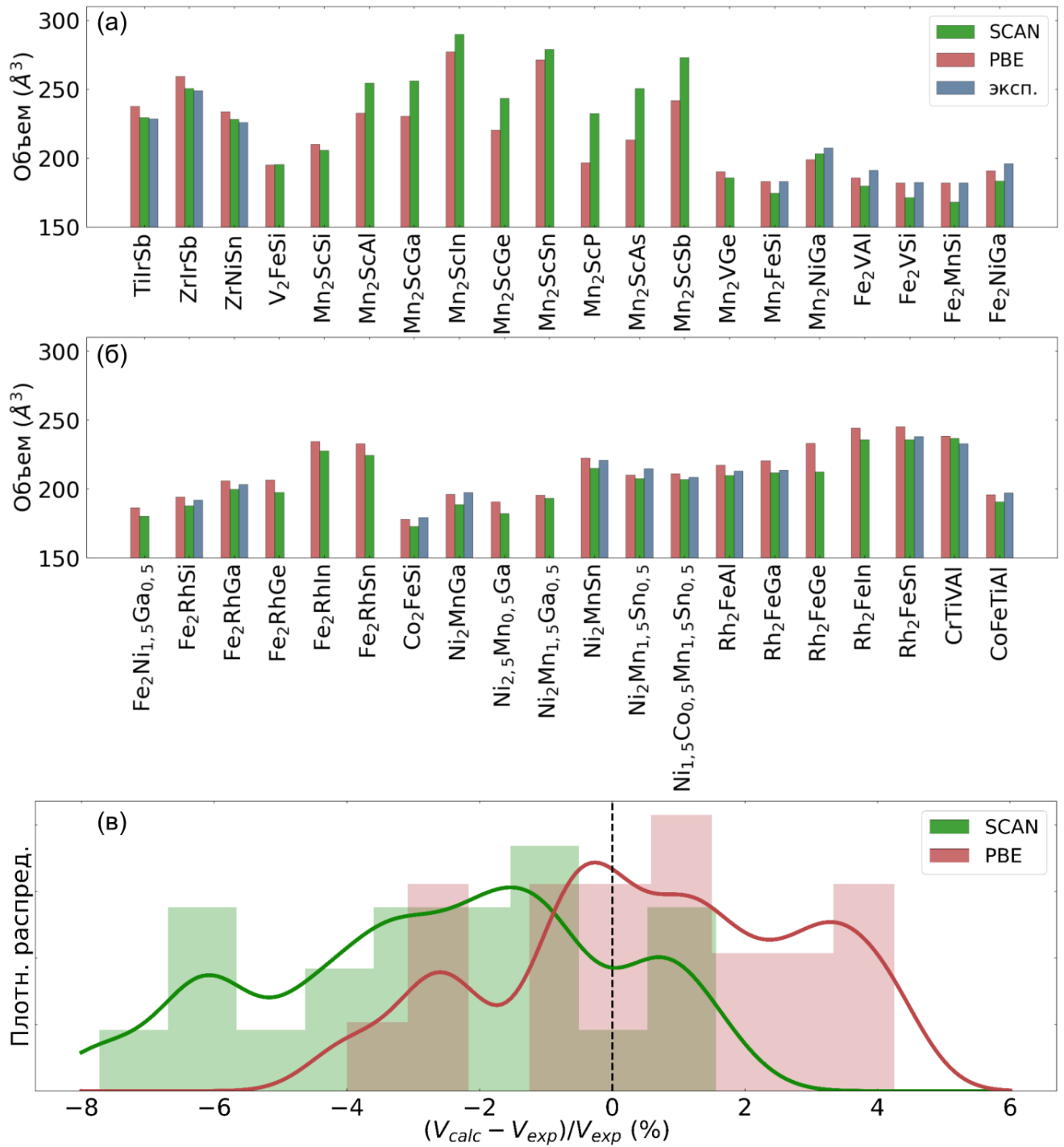


Рисунок 2.11 — (а-б) Оптимизированный объем ячейки для полу-, полно- и четвертичных сплавов Гейслера, рассчитанный с помощью функционалов SCAN и PBE в сравнении с экспериментальными значениями. (в) Плотность распределения отклонения объема сплавов Гейслера от экспериментального значения. Теоретические и экспериментальные значения V взяты из работ [37; А3—А6; 165; А7; А8; 193; 194; 198—210]

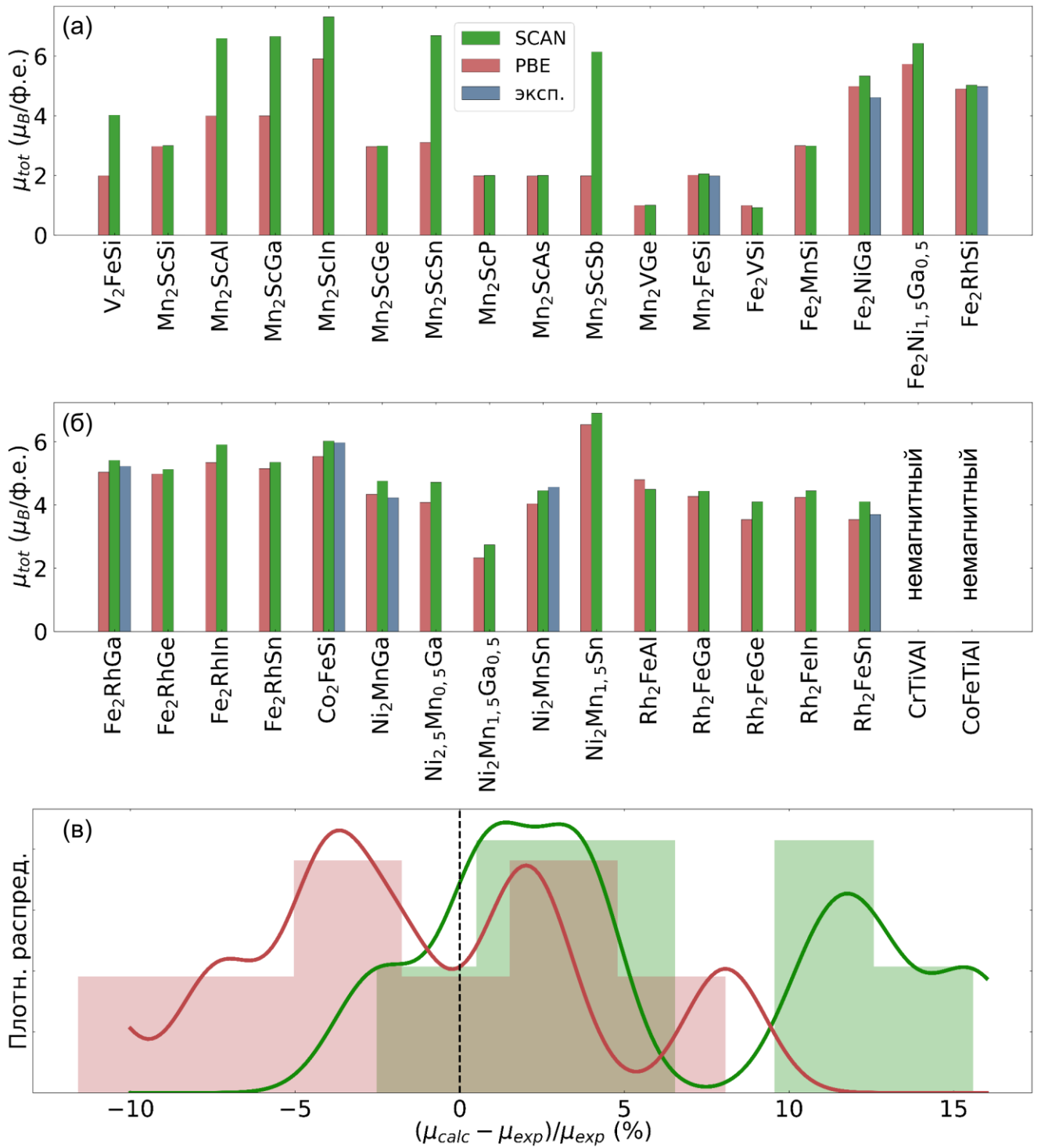


Рисунок 2.12 — (а-б) Суммарные магнитные моменты для полу- и полных геслеровских сплавов, рассчитанные с помощью SCAN и PBE. (в) Плотность распределения отклонения μ_{tot} от экспериментального значения. Теоретические и экспериментальные значения были взяты из работ. [37; А3—А6; 165; А7; А8; 194; 199—202; 204; 205; 210; 212—215]

Глава 3. Электронные свойства

В настоящей главе исследуется влияние обменно-корреляционного функционала на электронные свойства рассматриваемых соединений. В частности будет рассмотрено изменения плотности электронных состояний (DOS), зонной структуры и поверхности Ферми, а также выявлены причины этих изменений. Кроме этого для полуметаллических соединений Гейслера будут предложены схемы гибридизации и заполнения электронных уровней и определены типы химической связи. В данной главе деление будет рассмотрена электронная структура металлов, полупроводников и полуметаллических ферро- и ферри-магнетиков в отдельности.

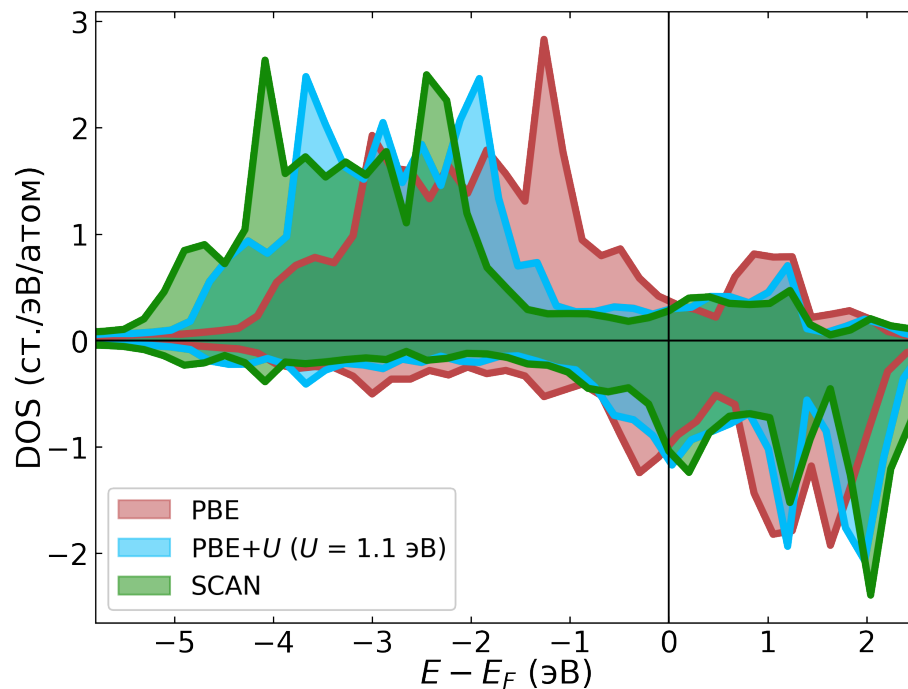


Рисунок 3.1 — Плотность электронных состояний для d -электронов в γ -Mn рассчитанная при постоянном экспериментальном объеме для GGA, GGA+ U ($U = 1,1$ эВ) и SCAN

3.1 Металлические соединения

В целях установления причины увеличения магнитного момента и уменьшения параметра решетки, о котором было сказано в предыдущей Главе 2, на рисунке 3.1 построены DOS полученные PBE, SCAN и PBE+ U функционалами для γ -Mn при фиксированном экспериментальном объеме [142] для кубической решетки. DOS рассчитанные с использованием PBE и SCAN значительно различаются между собой. Это в частности проявляется, в том, что пики DOS, полученные SCAN, для спин-вверх электронов смещаются влево, а для спин-вниз электронов вправо, относительно DOS, полученных PBE. Использование добавки Хаббарда $U = 1,1$ эВ приводит к аналогичным SCAN результатам. Эти результаты также подтверждаются наблюдением полос Хаббарда в γ -Mn, полученным с помощью фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением [147]. Кроме того, можно отметить, что как функционал SCAN, так и PBE+ U увеличивают обменное расщепление на уровне Ферми по сравнению с PBE, что приводит к увеличению магнитного момента, описанному в предыдущей главе. Электронная структура также объясняет менее тетрагонально искаженное состояние при рассчете SCAN, чем PBE. Хотя SCAN и увеличивает поляризацию на уровне Ферми, заселенность его, значительно снижается, таким образом меньшее вырождение уровней для SCAN уменьшает, в сравнении с PBE, энергию электронного газа, и снятие вырождения электронных уровней становится менее выгодным по сравнению с деформацией кристалла.

Рассмотрим теперь электронную структуру сплава с металлической природой, на примере полного сплава Гейслера Ni₂MnGa, который исследован настолько полно, что часто выступает в качестве эталона.

На рисунке 3.2 представлены профили общей DOS полученные PBE и SCAN для аустенитной и мартенситной фаз Ni₂MnGa. Как и в предыдущем случае, 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. Кроме того, функционал SCAN предсказывает наличие дополнительных пиков DOS по сравнению с PBE, что, указывает на усиление локализации электронов на d уровнях. Аналогичное SCAN поведение верно и для PBE+ U , а также гибридных функционалов [205].

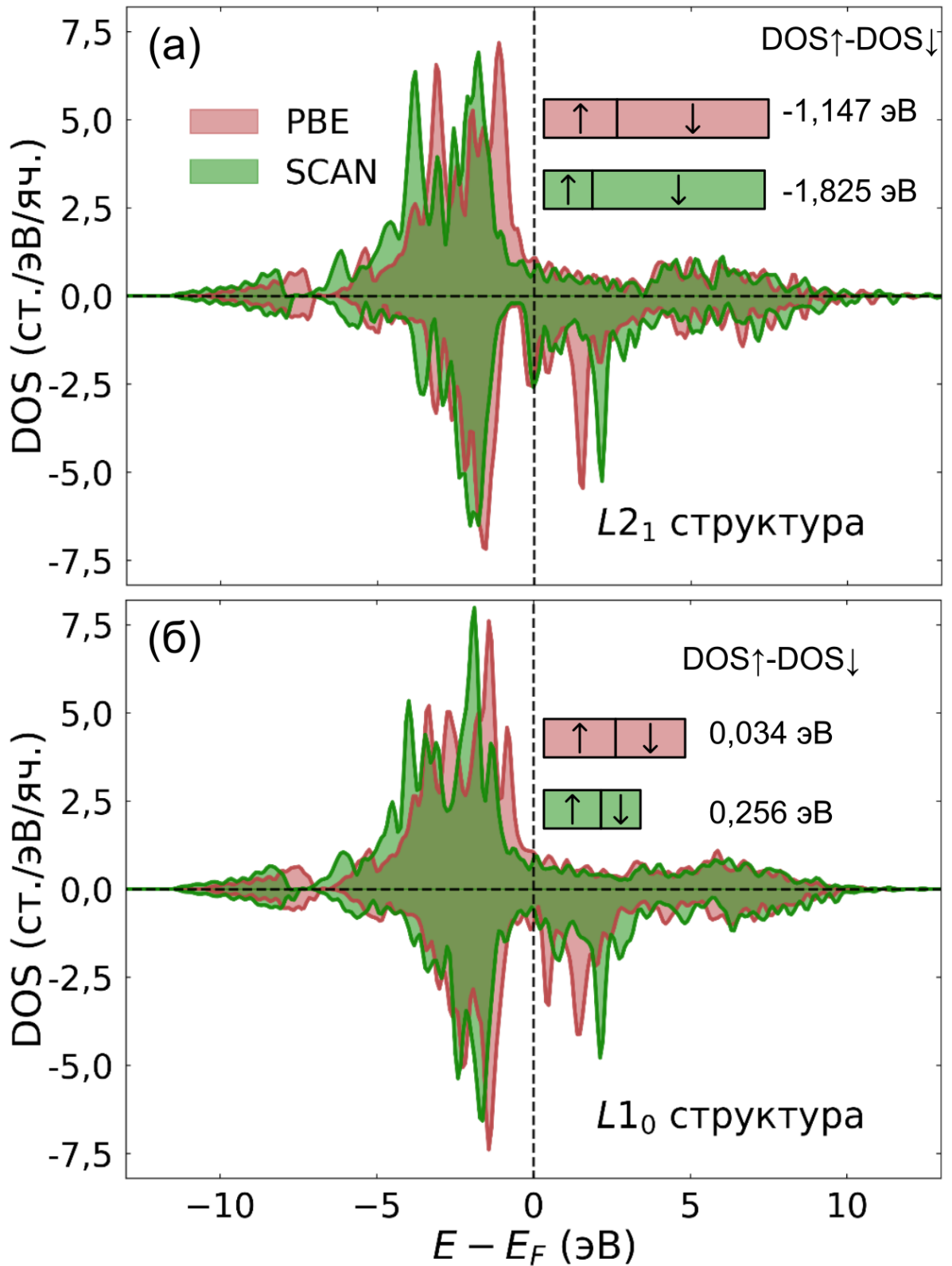


Рисунок 3.2 — Полные DOS, рассчитанные с помощью PBE и SCAN для (а) аустенитной L_{2_1} и (б) мартенситной L_{1_0} фаз Ni_2MnGa . Вставки на рисунке показывают плотность спин-вниз и спин-вверх электронов на уровне Ферми. Также показана величина обменного расщепления на уровне ферми, полученная PBE и SCAN

Таким образом можно сделать вывод, что поправка τ в SCAN приводит к усилению кулоновского отталкивания электронов находящимся на одной орбитали. Третьей особенностью является увеличение обменного расщепления на уровне Ферми, что, соответственно, приводит к более высоким значениям магнитного момента, описанным в Главе 2.1. Описанные выше отличия, как следствие, приводят к уменьшению заселенности уровня Ферми для SCAN относительно PBE для ферромагнитного Ni_2MnGa , так же как и в случае $\gamma\text{-Mn}$.

Не смотря на эти различия SCAN, как и PBE, воспроизводят расщепление пика DOS спин-вниз электронов на две части при переходе от аустенитной к мартенситной структуре. Это наблюдение подтверждает нестабильность кубической структуры аустенита и образование мартенсита в сплавах Гейслера из-за эффекта Яна-Теллера, причем пик рассчитанный SCAN больше, чем PBE, что указывают на усиление неустойчивости для SCAN. Кроме того, отметим, что изменение DOS на уровне Ферми при мартенситном переходе меньше в случае использования SCAN чем PBE, что объясняет меньшее значение тетрагонального искажения для SCAN (см. Главу 2).

Высокотемпературная фаза - аустенит со структурой $L2_1$ - при охлаждении претерпевает мартенситное превращение, однако, кроме аустенита и мартенсита для сплава Ni_2MnGa экспериментально показано наличие еще нескольких модулированных мартенситных структур: 6M (предмартенситная) [160; 220; 221], 10M [160; 217–219] и 14M [160; 222; 223]. Согласно эксперименту, основное состояние мартенситной фазы представляет собой модулированную структуру 10M $(\sqrt{2})_2$, которая может быть представлена как чередующаяся последовательность двух и трех плоскостей решетки нанотвинов [160; 217–219]. Экспериментальная последовательность переходов описывается следующим соотношением $(A \leftrightarrow 6M \leftrightarrow 10M) \rightarrow 14M \rightarrow NM$, где A - кубический аустенит, NM - немодулированный тетрагональный мартенсит ($c/a = 1.18$), причем 14M структура в этом ряду наблюдается только для нестехиометрических сплавов с избытком Mn более 3 ат.% [217–219] или при растяжении решетки [158; 216]. Также важно отметить, что энергетический барьер перехода между структурами указанными в скобках отсутствует, из-за этого аустенит будет спонтанно превращаться в мартенсит 10M при 0K [224]. Теоретическая точка зрения на последовательность переходов обобщена в работе [219]. Авторами, с помощью вычислений полной энергии и ее сравнения, показано, что приближение GGA-PBE предсказывает следующую последова-

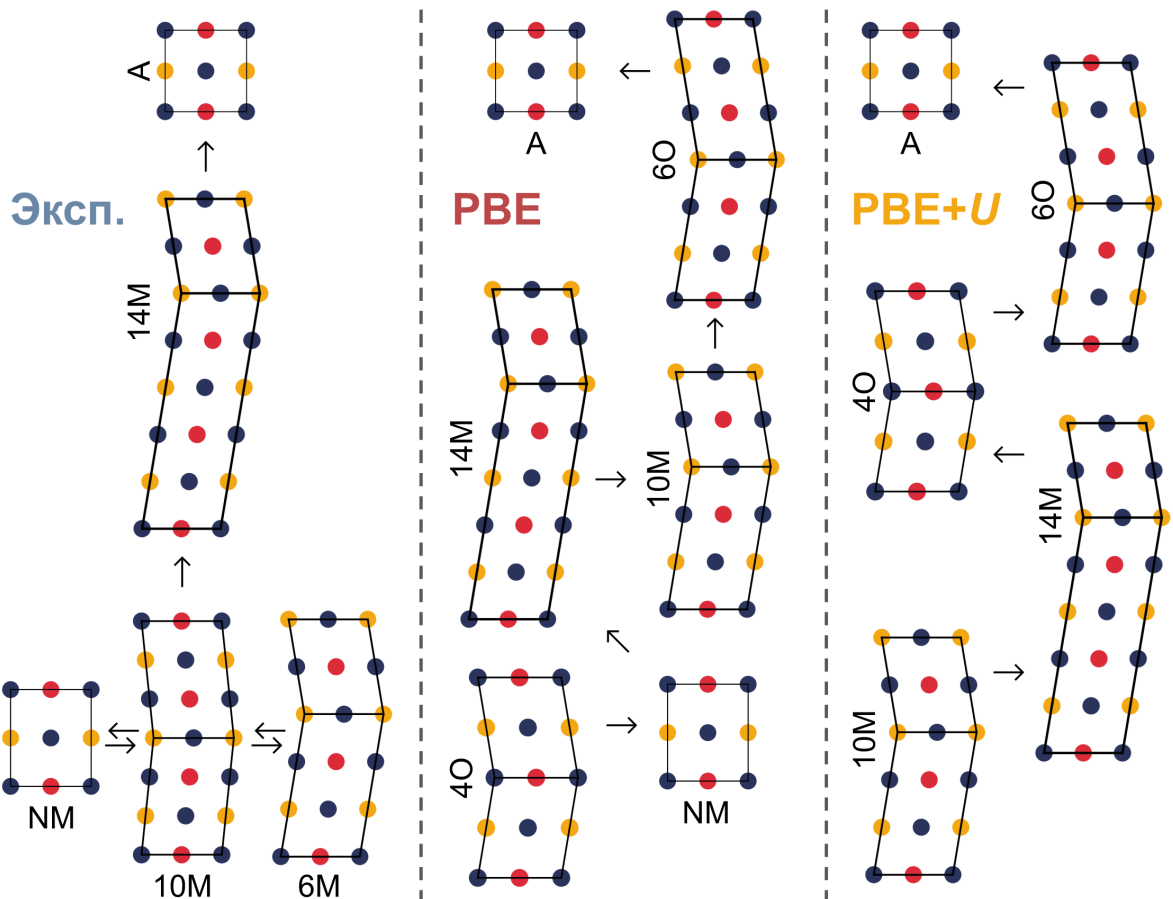


Рисунок 3.3 — Схемы последовательности мартенситных и предмартенситных фазовых переходов в Ni_2MnGa , полученная PBE и PBE+ U методами. Экспериментальные данные взяты из работ [158; 216–218], теоретические расчеты из [219]

тельность кристаллических структур $4O \rightarrow \text{NM} \rightarrow 14M \rightarrow 10M \rightarrow 6O \rightarrow A$, где $4O$ ($2\bar{2}$)₂ - орторомбическая структура является основным состоянием согласно PBE моделированию. Однако коррекция приближения PBE на основе модели Хаббарда (GGA+ U , $0 < U \leq 3$ эВ) приводит к получению мартенситной структуры 10M как основного состояния при $U > 1,2$ эВ достигая согласия с экспериментом ($10M \rightarrow 14M \rightarrow 4O \rightarrow 6O \rightarrow A$). Приведенные схемы последовательностей фазовых переходов проиллюстрированы на рисунке 3.3.

Причины неустойчивости аустенитной фазы Ni_2MnGa и последующего перехода в предмодулированную структуру 6M чаще всего связывают со смягчением фоновой ветви TA_2 . Это смягчение, в свою очередь, связано с нестингом поверхности Ферми (ПФ). Также с нестингом связывают и реализацию 10M модулированной структуры как основного состояния для Ni_2MnGa [155]. Нестинг ПФ означает такую ее форму, что множество точек, связанных операцией симметрии, могут быть соединены посредством одного вектора, который называют

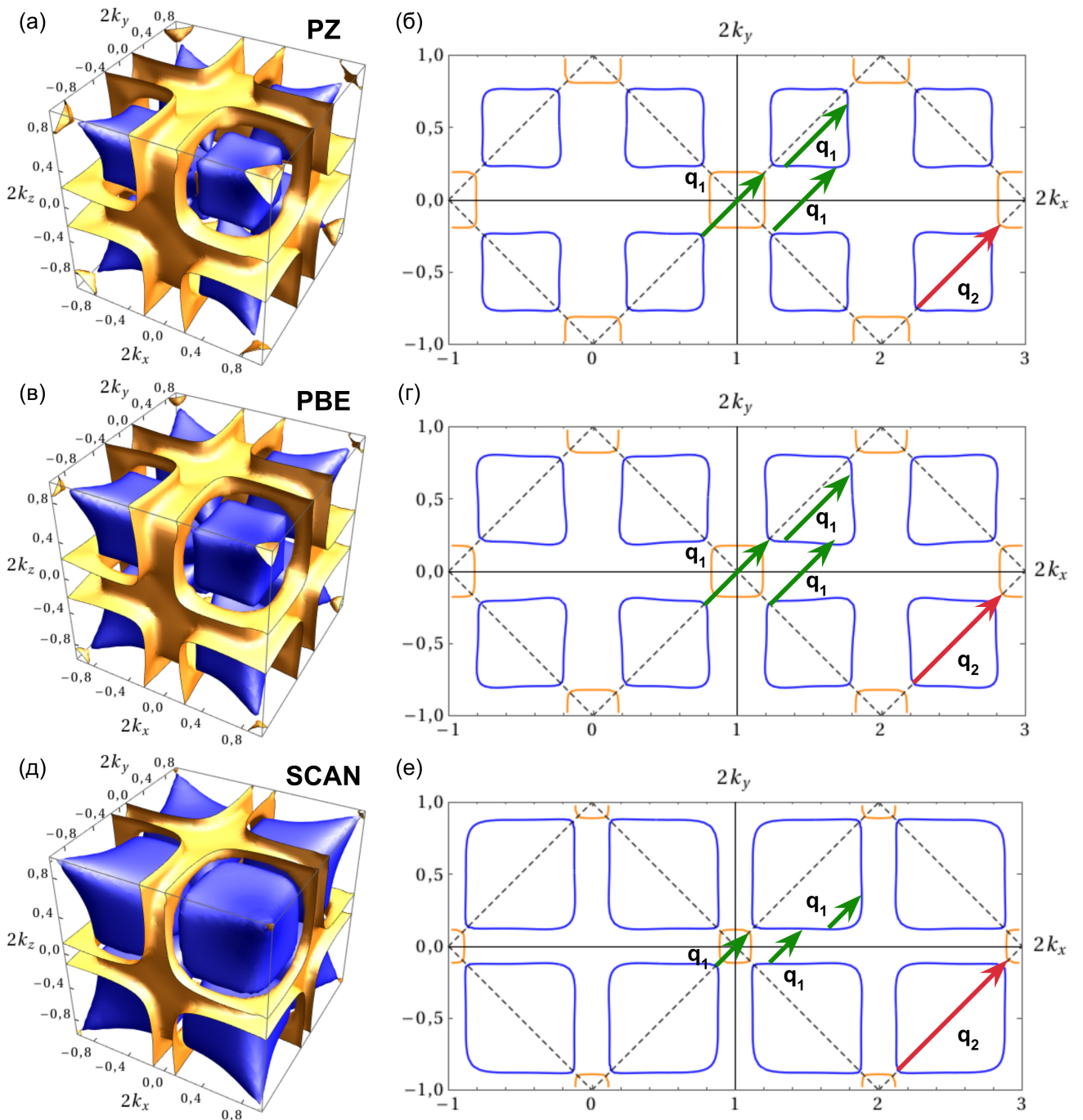


Рисунок 3.4 — (а,в,д) Поверхности Ферми спин-вниз электронов для аустенитной фазы Ni_2MnGa . Синий (оранжевый) цвет соответствует различным орбитальям пересекающим уровень Ферми. (б,г,е) Сечения поверхности Ферми при $k_z = 0.5(2\pi/a)$. Стрелки иллюстрируют векторы нестинга. Пунктирные линии соответствуют границам первой зоны Бриллюэна

вектор нестинга. Крайним примером такой поверхности являются две параллельные плоскости. Когда вектор нестинга ПФ совпадает с вектором обратной решетки, электронные состояния вблизи ПФ могут когерентно рассеиваться, что может привести, например, к образованию волны зарядовой плотности или другим типам электронных неустойчивостей. Кроме этого нестинг может привести к нестабильности кристаллической решетки и последующему структурному переходу за счет явления электрон-фононной связи.

На рисунках 3.4 (а-с) показаны ПФ спин-вниз электронов для аустенитной фазы построенные с помощью PZ, PBE и SCAN функционалов [A10]. Данная поверхность состоит из двух листов, соответствующих разным зонам. Большой нестинг данных поверхностей для любого функционала очевиден, т.к. листы ПФ представляют собой наборы плоскостей (оранжевый) или фигуры напоминающие квадрат (синие). Между функционалами различаются только длины векторов нестинга.

Результаты первопринципных расчетов с использованием обменно-корреляционного функционалов ступеней LSDA и GGA находятся в хорошем согласии с результатами, представленными в предыдущих теоретических работах [225]. Результаты SCAN количественно сходятся с результатами, полученными недавно в работе [155] методами теории возмущений квазичастиц GW. ПФ, полученные обоими исследуемыми функционалами качественно сходятся с определенными в экспериментальной работе по аннигиляции позитронов [226], однако количественная оценка в данном случае затруднительна. Вследствие смещения спин-вниз и спин-вверх плотности состояний (см. рисунок 3.2) ПФ полученная SCAN, претерпевает существенные изменения, хотя в целом ее форма похожа на полученную PBE и PZ. В частности, один из листов ПФ (синий) расширяется, а другой (оранжевый) сжимается. Более того, практически исчезает фрагмент ПФ, расположенный в углу зоны Бриллюэна.

Также для более простого визуального анализа векторов нестинга на рисунках 3.4 (г-е) представлены сечения ПФ при $k_z = 0,5(2\pi/a)$. В направлении [110], при котором и наблюдается смягчение фононной моды, можно выделить два вектора нестинга \mathbf{q}_1 и \mathbf{q}_2 , изображенных на рисунке 3.4 зеленой и красной стрелкой, соответственно. Видно, что для PZ и PBE функционалов длины векторов \mathbf{q}_1 и \mathbf{q}_2 близки, в то время как для функционала SCAN их длины существенно различаются.

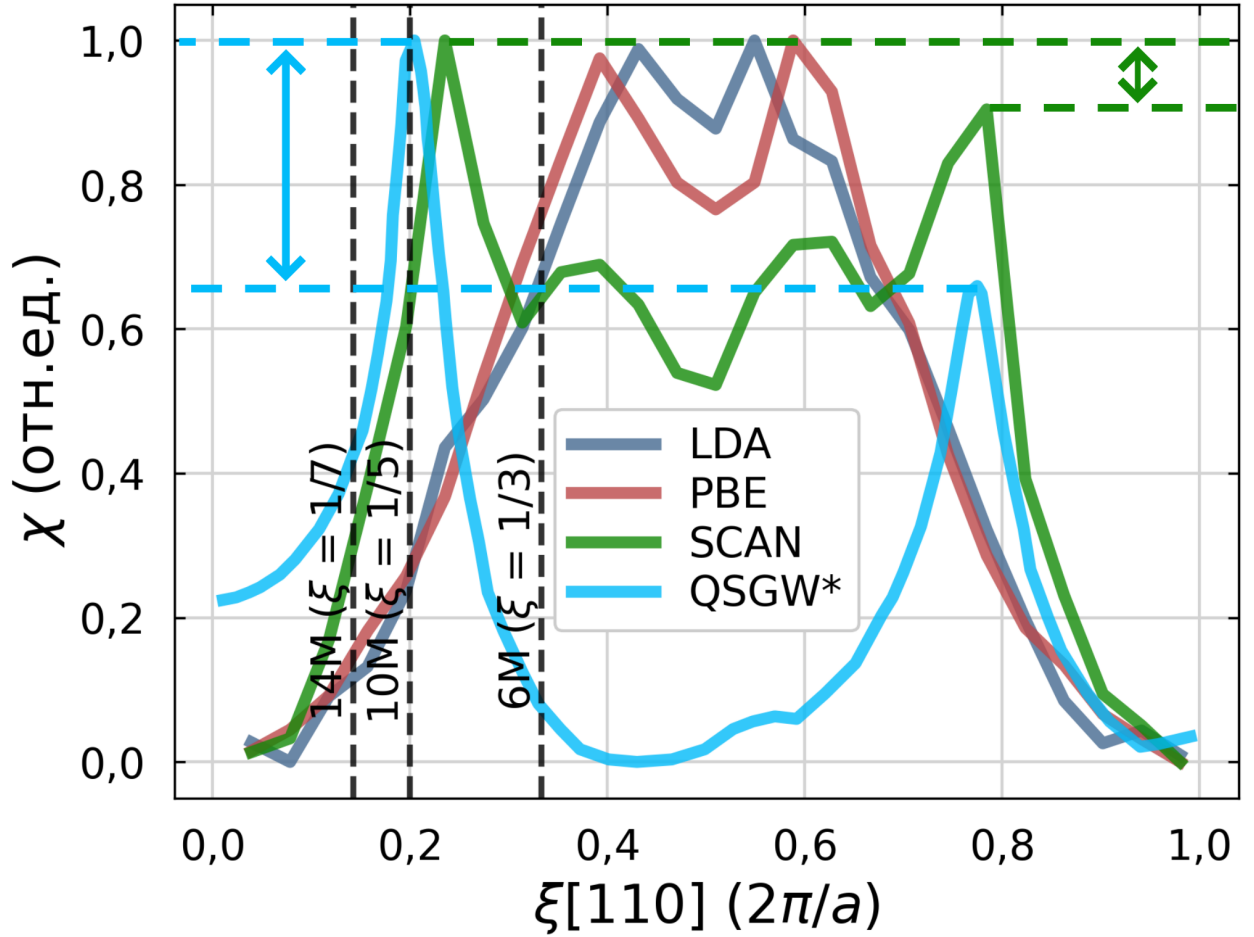


Рисунок 3.5 — Сечения полной обобщенной электронной восприимчивости вдоль направления [110] [A3]

Для количественного анализа и выявления скрытого нестинга удобно использовать обобщенную восприимчивость, которая рассчитывалась для спин-вверх и спин-вниз спиновых каналов следующим образом [227–229]

$$\chi(\mathbf{q}) = \sum_{n,m,\mathbf{k}} \frac{f(\varepsilon_m(\mathbf{k}))[1 - f(\varepsilon_n(\mathbf{k}))]}{\varepsilon_n(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \varepsilon_m(\mathbf{k})}, \quad (3.1)$$

где $f(\varepsilon_{m(n)})$ - функция распределения Ферми-Дирака, а $\varepsilon_m(\mathbf{k})$, $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ - энергии, соответствующие m и n зонам при волновом векторе \mathbf{k} . Пики $\chi(\mathbf{q})$ указывают на электронные неустойчивости, связанные с нестингом ПФ.

Полная обобщенная восприимчивость $\chi(\mathbf{q})$ вдоль направления [110] для PZ, PBE и SCAN изображена на рисунке 3.5. Обобщенная восприимчивость для PBE и PZ имеют одинаковую форму. Различия проявляются только в том, что PZ немного уменьшает расстояние между двумя пиками восприимчивости по сравнению с PBE. Фактические значения $|\mathbf{q}_1|$ составляют 0,435 и 0,394 для PZ и PBE, соответственно, а для $|\mathbf{q}_2|$ значения составляют 0,550 для PZ и 0,596

для РВЕ. Полученные результаты РВЕ хорошо согласуются с предыдущими исследованиями [225; 227; 229]. SCAN значительно меняет поведение обобщенной восприимчивости (см. рисунок 3.5). Это изменение приводит к разделению двух пиков восприимчивости и появлению дополнительных пиков \mathbf{q}_3 и \mathbf{q}_4 , возникающих из-за смешанного вклада спин-вверх и спин-вниз электронов. В случае SCAN разница векторов нестинга $|\mathbf{q}_1|$ и $|\mathbf{q}_2|$, возрастает, что соответствует ранее сделанному из рисунка 3.4 наблюдению. Значения модулей векторов нестинга $|\mathbf{q}_1| = 0,263$ и $|\mathbf{q}_2| = 0,784$. Положения основных пиков восприимчивости практически совпадают с таковыми для результатов полученных по теории возмущений [155]. Эти результаты показывают, что корреляционные эффекты приносят новые сингулярности в $\chi(\mathbf{q})$, которые, вероятно, могут объяснить сложный ландшафт конкурирующих немодулированных и модулированных фаз. Так вектор вложенности для SCAN, как и для QSGW, соответствует волновому вектору 10M модулированной мартенситной структуры, которая и является экспериментальным основным состоянием [160; 217–219]. Другим фактором в котором SCAN превосходит функционалы предыдущего поколения, является явное различие в интенсивности пиков. Как видно из рисунка 3.5, пик, соответствующий структурам с большим периодом и, следовательно меньшим ξ , превосходит по интенсивности остальные. Такое различие в интенсивности свидетельствует о том, что неустойчивость длиннопериодической структуры более существенна, чем короткопериодической, что способствует формированию длиннопериодических структур.

Важно отметить, что SCAN предсказывает значение вектора вложенности \mathbf{q}_1 значительно отличающееся от вектора смягчения фононной моды ΓA_2 и не объясняет наличие предмартенситной 6M структуры. Хотя РВЕ и предсказывает более близкое значение, оно все равно не соответствует экспериментально наблюдаемому. Объяснением этого упущения является тот факт, что структурный переход в предмартенситную фазу происходит при конечной температуре и давлении. Влияние температуры и давления на нестинг ПФ рассмотрено в Главе 4.

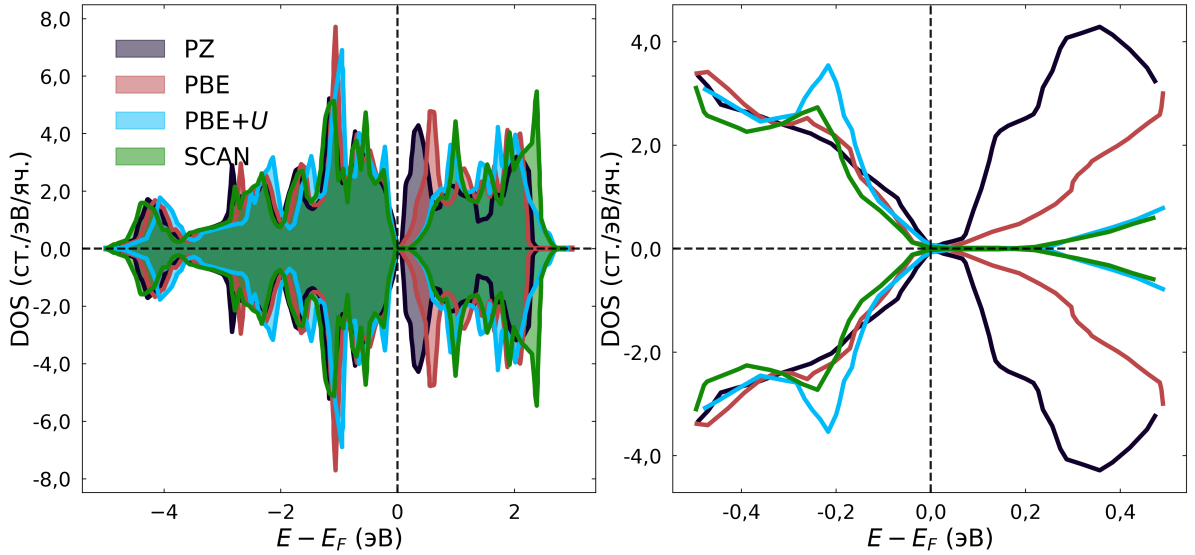


Рисунок 3.6 — Полная DOS для V_3Ga со структурой $D0_3$ и AFM упорядочением магнитных моментов, полученная с использованием PZ, PBE, PBE+ U и SCAN

3.2 Полупроводниковые соединения

Далее рассмотрим другой аспект влияния учета сильных корреляций SCAN, а именно предсказание ширины запрещенной зоны. Предсказания электрических свойств полупроводников, особенно узкозонных, всегда являлась серьезным испытанием для обменно-корреляционных функционалов. На рисунке 3.6 сравнивается DOS для V_3Ga со структурой $D0_3$ и AFM упорядочением магнитных моментов, рассчитанная с использованием различных функционалов. PBE по существу предсказывают структуру бесщелевого полупроводника, что хорошо согласуется с результатами других работ [230]. Учет корреляционных эффектов за пределами GGA в рамках PBE+ U ($U = 1,33$) и SCAN приводят к появлению запрещенной зоны шириной $\approx 0,15$ эВ. Увеличение запрещенной зоны связано с учетом нелокальности (в смысле электронной плотности) в SCAN, что приводит к положительной величине производного разрыва (см. параграф 1.4 уравнение 1.82). Таким образом можно предположить, что SCAN должен правильно описывать, например, изоляторы Мотта, в которых запрещенная зона возникает только из-за производного разрыва, а также увеличивать ширину запрещенной зоны для обычных изоляторов. Хотя и известно, что PBE занижает ширину запрещенной зоны, подтвердить точность SCAN здесь затруднительно, т.к. V_3Ga со структурой $D0_3$ чрезвычайно сложно получить экспериментально [230].

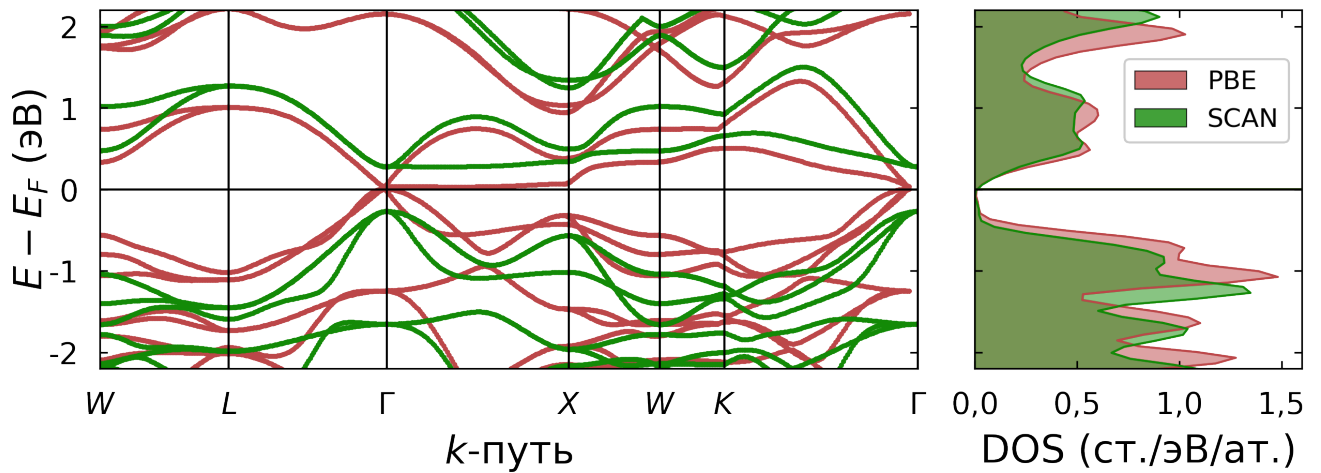


Рисунок 3.7 — Зонная структура и DOS, рассчитанные с помощью PBE и SCAN для CoFeTiAl

Другим примером сплава с полупроводниковыми свойствами является немагнитный CoFeTiAl, зонная структура и DOS для которого представлены на рисунке 3.7. Расчеты PBE показывают почти бесщелевое полупроводниковое поведение с шириной щели $\approx 0,03$ эВ, что согласуется с предыдущими исследованиями с использованием PBE [231] и LDA [232]. В то же время, SCAN предсказывает более выраженный полупроводниковый характер, раздвигая валентную зону и зону проводимости. Это приводит к увеличению щели до 0,55 эВ, что практически совпадает с предсказанием GW ($E_g^{GW} = 0,30$ эВ) [231]. Таким образом SCAN для данного соединения правильно предсказывает узкую полупроводниковую щель на уровне точности, сопоставимым с гораздо более вычислительно дорогими методами из-за ненулевого производного разрыва.

3.3 Полуметаллические соединения

Теперь перейдем к описанию электронной структуры магнитоупорядоченных полуметаллов. Электронные свойства таких систем представляют фундаментальный и практический интерес, и особенно сложны для описания в рамках DFT с полу-локальными функционалами, так как здесь в одном материале объединены металлические и полупроводниковые свойства.

Для начала рассмотрим полуметаллическое соединение Co₂FeSi, электронные свойства которого широко исследованного экспериментально [167; 171–174;

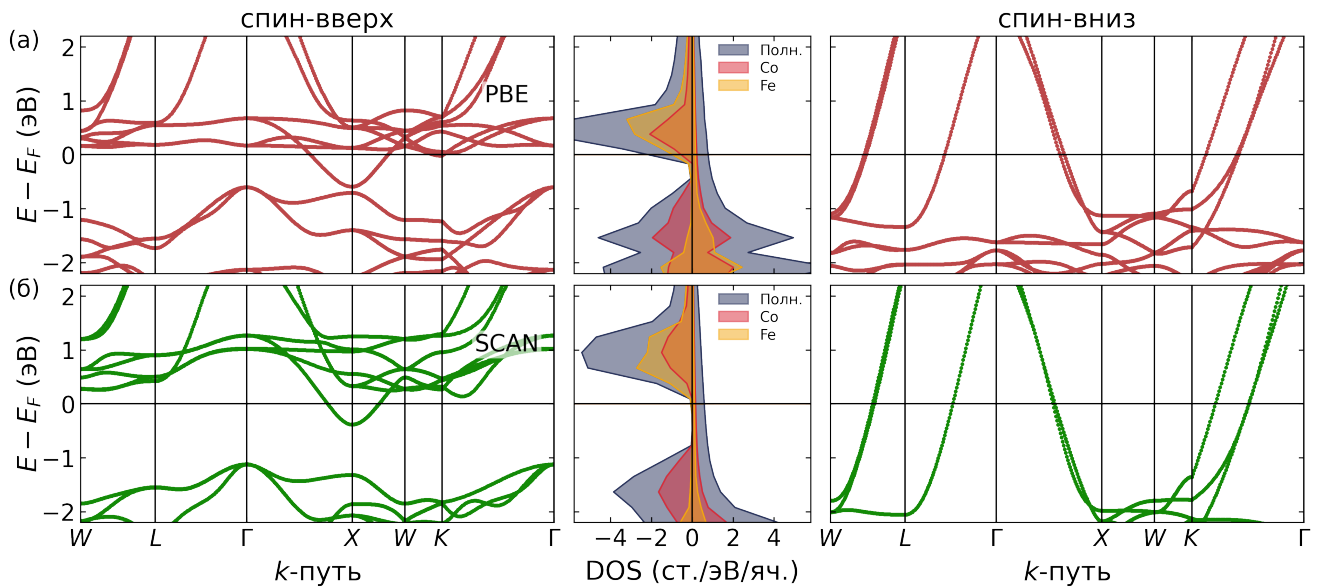


Рисунок 3.8 — Зонная структура и DOS, рассчитанные с помощью PBE и SCAN для Co_2FeSi

233] и теоретически [175—177; 233; 234]. На рисунке 3.8 показаны зонная структура и полная DOS для спин-вверх и спин-вниз электронов для Co_2FeSi . И для GGA и для SCAN DOS на уровне Ферми (E_F) ненулевой для спин-вверх электронов (рисунок 3.8(а)), что свидетельствует о металлической природе. Относительно спин-вниз зон (рисунок 3.8(б)), PBE также предсказывает металлическое поведение из-за множественных пересечений в точках X и W , однако наблюдается чрезвычайно узкая псевдощель E_g , смещенная ниже по энергии по отношению к E_F . SCAN приводит к обменному расщеплению спин-вниз и спин-вверх состояний на ≈ 0.9 эВ. В результате этого, пересечения во всех точках, кроме X исчезают и появляется псевдощель шириной ≈ 0.91 эВ вблизи E_F . При этом SCAN предсказывает в три раза менее глубокое по энергии пересечение с E_F в точке X по сравнению с PBE. Это соответствует почти полуметаллической природе Co_2FeSi , что согласуется с экспериментальными [234] и теоретическими, полученными DFT+ U [235], а также высокоточными методами теории возмущений GW [175] результатами. Причиной пересечения уровня Ферми вблизи точки X может быть достаточно сильное спин-орбитальное взаимодействие [171], не учтенное в данной работе.

Далее перейдем к другому семейству сплавов полных сплавов Гейслера на основе Mn_2 и рассмотрим степень поляризации Mn_2ScZ для самых энергетически выгодных из ферромагнитных структур, приведенных на рисунке 2.3 в Главе 2. Из рисунка 3.9 можно видеть, что степень спиновой поляризация

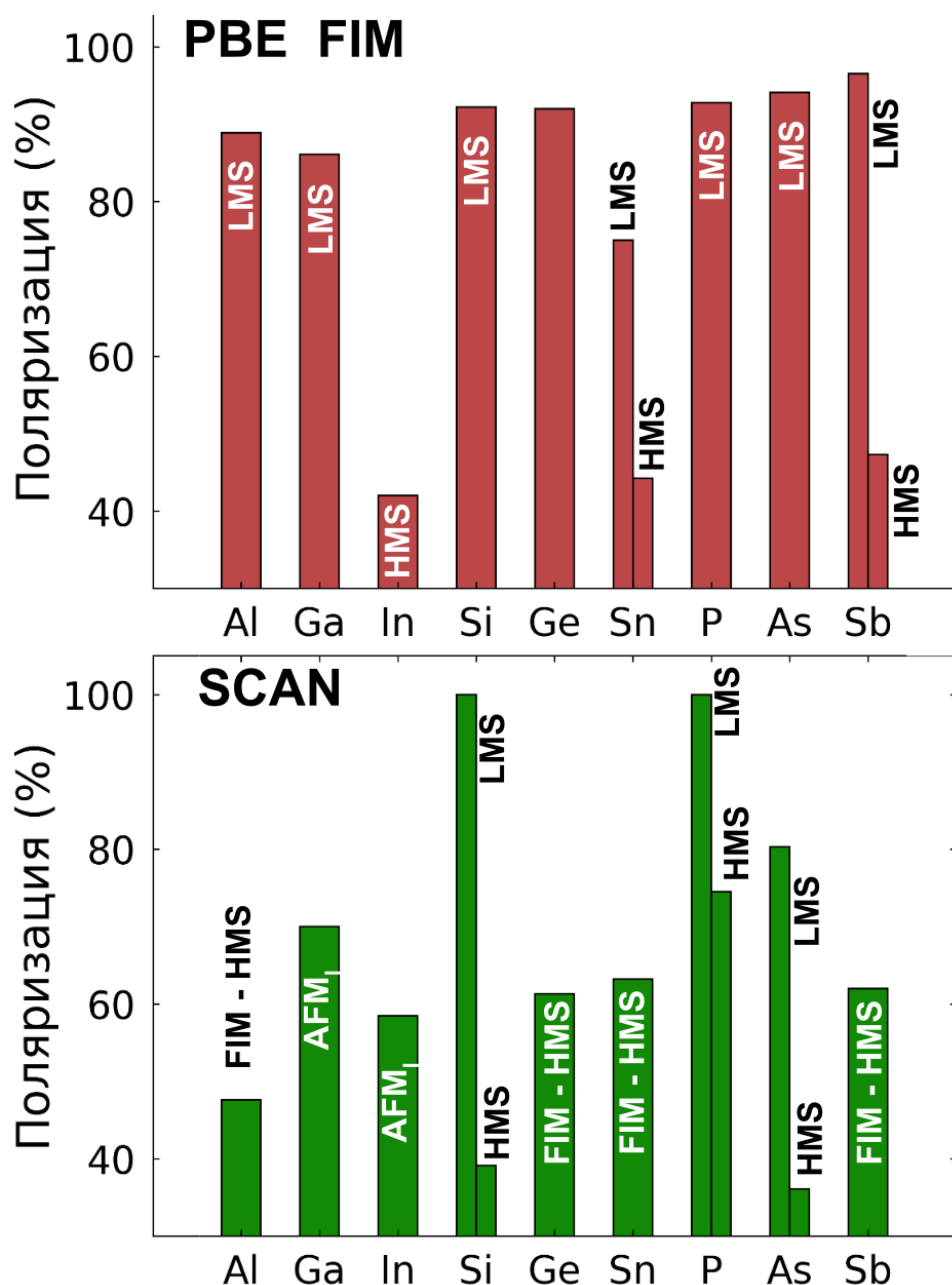


Рисунок 3.9 — Степень поляризации на уровне Ферми для Mn_2ScZ , полученная PBE и SCAN, для энергетически выгодных ферромагнитных структур

достаточно высока, в тех случаях, когда сплав находится в FIM LMS состоянии с почти целым магнитным моментом. Однако, для функционала PBE, спиновая поляризация на уровне Ферми не достигает 100%. Таким образом без учета нелокальных поправок предсказать идеальное полуметаллическое состояние сплавов Гейслера, наблюдаемое экспериментально не удастся.

Подробнее остановимся на свойствах наиболее интересного представителя этой группы Mn_2ScSi . Интерес к этому соединению вызван тем, что в нем наблюдается два практически вырожденных состояния, одно из которых полуметаллическое, а второе - обычный металл. Конечно у данного интереса есть чисто

фундаментальный аспект, т.к. Mn_2ScSi обладает сложной фазовой диаграммой, но также переключаемая природа зонной структуры позволяет совмещать спинтронику и обычную электронику в одном устройстве, что может быть использовано в разработке новых типов гибридных схем.

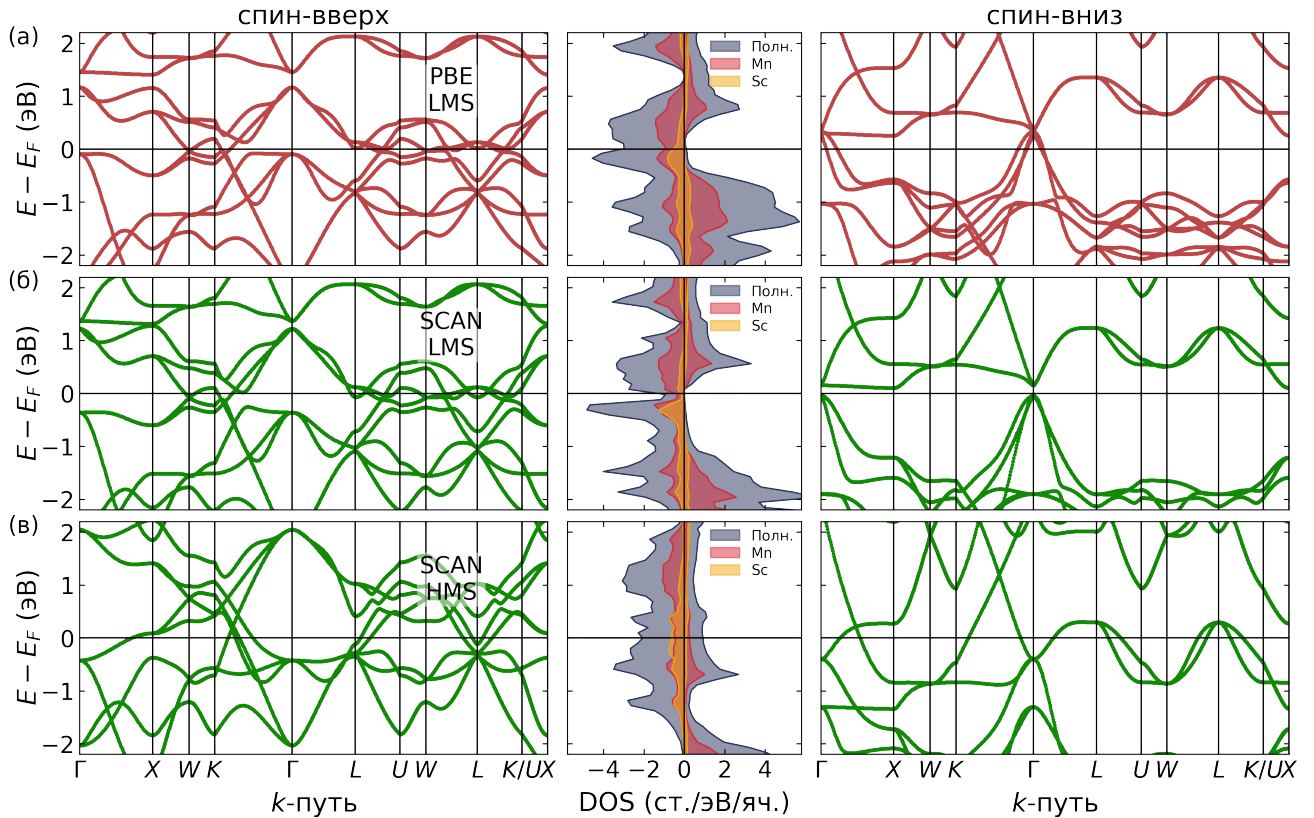


Рисунок 3.10 — Зонная структура, полные и поэлементные DOS для обоих спинов для Mn_2ScSi рассчитанная (а) PBE для LMS фазы (б) SCAN для LMS фазы и (в) SCAN для HMS фазы при их равновесных объемах

Для более полного понимания электронной структуры и причин появления двух FIM состояний с кубической решеткой в данных сплавах были рассмотрены спин разрешенные зонные структуры и DOS. Зоны были рассчитаны вдоль всех высокосимметричных точек первой зоны Бриллюэна с использованием приближений PBE, PBE+ U и SCAN для равновесных параметров решетки (см. рисунок 2.7 в Главе 2). Как видно из рисунка 3.10, для LMS зоны спин-вниз электронов пересекают уровень Ферми (E_F) в нескольких точках и для PBE и для SCAN показывая металлический характер проводимости. В то же время для спин-вверх электронов при использовании SCAN имеется явная запрещенная зона около E_F . PBE, в свою очередь, предсказывает поведение почти бесщелевого полупроводника, однако имеются пересечения уровня Ферми в точке Γ . Металлическая структура, предсказанная PBE, по

видимому не соответствует действительности, т.к. полуметаллические свойства показаны экспериментально на похожем сплаве Mn_2VAl [236; 237], и методом $PBE+U$ для самого Mn_2ScSi [163]. полуметаллическая щель в точке Γ для спин-вверх зон является прямой, как показано на рисунке 3.10(а), и ее предсказанная SCAN ширина составляет 0,32 эВ, что в два раза превышает значение, рассчитанное в работе [163] с помощью метода $GGA+U$. Также, важно отметить, высокую энергию в точке Γ , существенно превышающую энергию электронов в других точках, т.е. сильную анизотропию спин-вверх электронной структуры в LMS состоянии. Такая форма зонной структуры известна как "Мексиканская шляпа", образование которой часто связывают с нарушением пространственной симметрии, сильной спин-орбитальной связью [238], сильным взаимодействием между электронными и решеточными степенями свободы [239], а также наличием нетривиальных топологических эффектов. В рассматриваемом случае такая структура, скорее всего, свидетельствует о сильной электрон-фононной связи [238; 239], пропорциональной высоте "шляпы", вследствие чего и происходит мартенситное превращение для Mn_2ScSi показанное в Главе 2.

В HMS фазе (рисунок 3.10(в)), как спин-вверх, так и спин-вниз зоны, а также DOS указывают на явное металлическое поведение. Важно отметить, что зонная структура, рассчитанная $GGA+U$ с $U = 1,973$ эВ при равновесном объеме, демонстрирует металлический характер в отличие от описанных в работе [163], что указывает на потерю полуметаллических свойств при увеличении объема. Причина этого заключается в перераспределении электронов на орбиталях при увеличении параметра решетки.

Конечно переход металл-полуметалл возможно реализовать, если решетка кубическая и остается кубической при всестороннем расширении/сжатии, так как структурные искажения, скорее всего приведут к потере полуметаллическости [240; 241], что будет подробно рассмотрено ниже на примере сплава Fe_2RhZ . Однако, как показано в Главе 2, Mn_2ScSi претерпевает мартенситный переход из-за эффекта Яна-Теллера. Поэтому далее обсудим Mn_2VGe , который обладает кубической ячейкой из-за энергетической невыгодности тетрагонально искаженной структуры, как было показано в Главе 2 (см. рисунок 2.8). Кроме того, исследование, проведенное в работе [242] с использованием рентгеновской дифракции, показало, что близкий по составу сплав Mn_2VGa имеет кубическую симметрию.

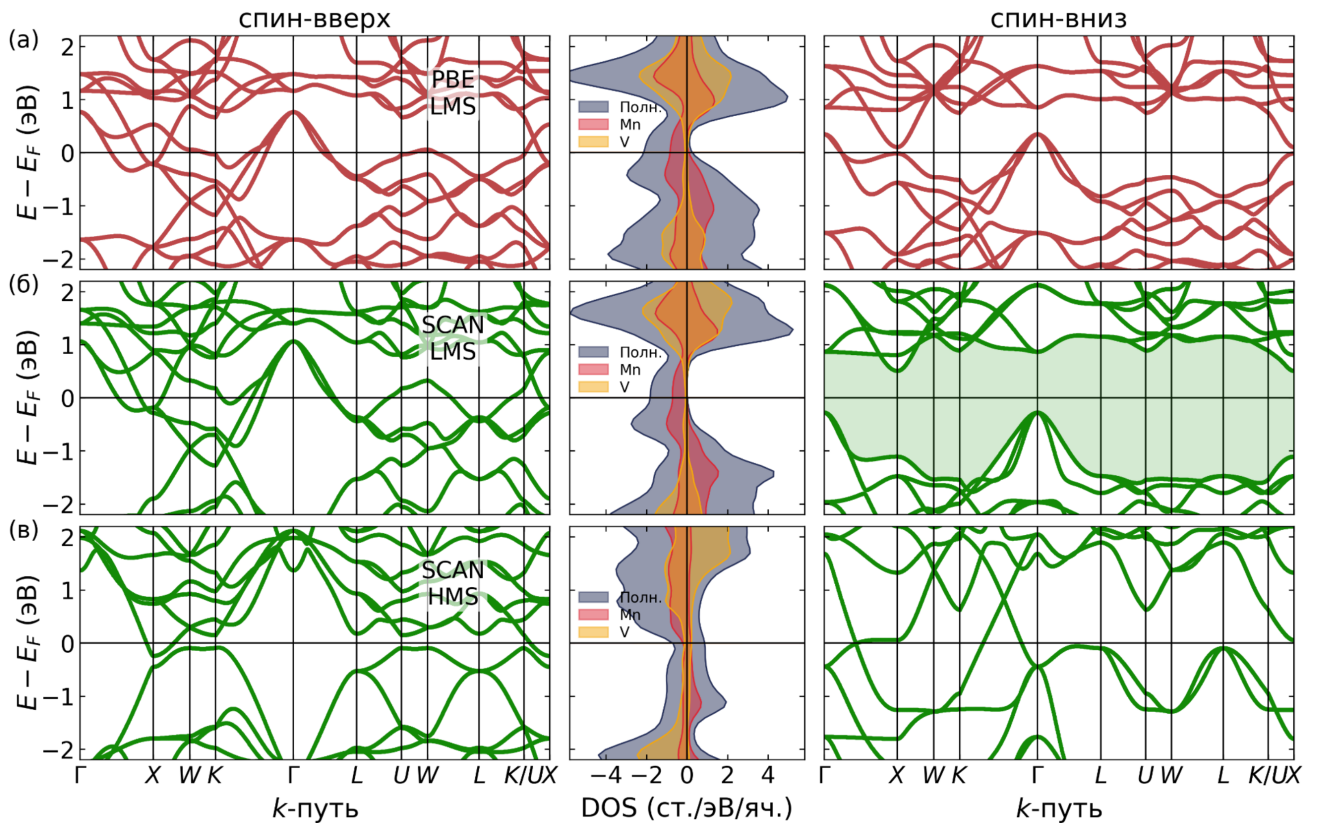


Рисунок 3.11 — Зонная структура и полные и поэлементные DOS для обоих спинов для Mn_2VGe рассчитанная (а) GGA для LMS (б) SCAN для LMS и (в) SCAN для HMS при их равновесных объемах

Аналогично рисунку 3.10 на рисунке 3.11 показана электронная структура Mn_2VGe . Подобно предыдущему случаю PBE не предсказывает полуметаллического состояния, определяя только наличие псевдо-щели $\approx 0,25$ эВ выше E_F со спиновой поляризацией около 90%. SCAN сдвигает уровень Ферми в запрещенную зону и расширяет щель. В целом поведение электронов в Mn_2VGe похоже на уже рассмотренный случай Mn_2ScSi , за исключением нескольких ключевых особенностей. Во первых, сильного вырождения уровней в Γ точке не происходит и электронная структура в целом изотропна, что подтверждает невыгодность тетрагональной фазы определенной в Главе 2. Во вторых, запрещенная зона здесь непрямая и реализуется между точками Γ и X с шириной $E_{\Gamma-X} = 0.580$ эВ. Ширины прямых запрещенных зон при этом $E_{\Gamma-\Gamma} = 1.104$ эВ, $E_{X-X} = 1.201$ эВ. Важно также, что энергия Ферми находится в центре запрещенной зоны, что свидетельствует о стабильности полуметаллического состояния со 100 % спиновой поляризацией при воздействии внешних условий, например, при приложении давления. Запрещенная зона в основном определяется вкладом орбиталей Mn. Отметим, что DOS для атомов V достаточно

симметрична и, следовательно, V имеет небольшой магнитный момент относительно атомов Mn . При увеличении объема ячейки Mn_2VGe , также как Mn_2ScSi , переходит в металлическое состояние. Это подчеркивает тот факт, что именно Mn играет ключевую роль в стабилизации HMS минимума в SCAN.

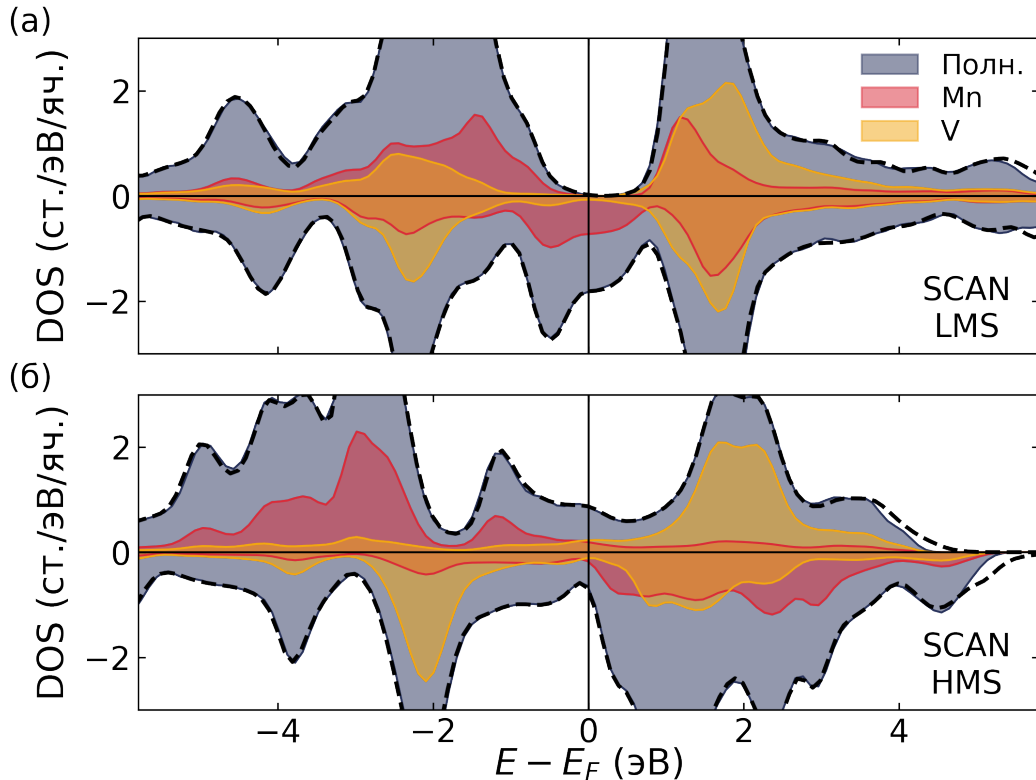


Рисунок 3.12 — Полная и поэлементная DOS для $Mn_2VGe_{0.875}Si_{0.125}$ в фазах LMS и HMS, рассчитанные при соответствующих равновесных объемах. Пунктирные линии показывают DOS в стехиометрическом Mn_2VGe

Как отмечалось в Главе 2 энергетический барьер между LMS и HMS в случае Mn_2VGe достаточно велик и составляет $\Delta E = 13,2$ мэВ. Рассмотрим влияние замещения атомов Ge на атомы Si на электронную структуру в рамках SCAN. На рисунке 3.12 показаны DOS для $Mn_2VGe_{0.875}Si_{0.125}$ в сравнении с DOS для стехиометрического Mn_2VGe . Так как Si идентичен по числу валентных электронов замещаемому Ge , влияние на электронную структуру пренебрежимо мало. Таким образом, можно сделать вывод, что изменение разницы энергий между LMS и HMS фазами полностью определяется уменьшением объема при замене Ge на Si , которое связано с разницей модулей упругости и в конечном счете определяется различиями в силе и типе химической связи в данных фазах.

Таким образом SCAN предоставляет возможность одновременного описания металлических и полупроводниковых свойств в рамках одного материала.

Кроме того SCAN стабилизирует второй, экспериментально не открытый минимум HMS. Данное свойство дает возможность переключения между полуметаллическим и металлическим состоянием в сплавах Гейслера семейства Mn_2YZ путем всестороннего сжатия/расширения кристаллической решетки. Такой тип перехода существенно отличается от описанных ранее, например в исследовании [243] на Mn_2TiZ ($Z = Al, As, Bi, Ga, Ge, Sb, Si, \text{ и } Sn$), для которых характерно небольшое и плавное изменение поляризации за счет смещения уровня Ферми прилагаемым давлением. Напротив, для предсказанного SCAN перехода в Mn_2VGe , потеря полуметаллических свойств с увеличением объема происходит скачкообразно и связано со значительным перестроением электронных состояний.

Перейдем к следующему этапу, а именно рассмотрению причин образования полуметаллической щели для сплавов Гейслера Rh_2FeZ и Fe_2RhZ ($Z = Al, Si, Ga, Ge, In, Sn$) имеющих $L2_1$ или $L1_0$ и ХА структуру и проверке корректности их предсказания в рамках SCAN. Расчеты показывают, что полуметаллические свойства наблюдаются только в Fe_2RhSi серии ХА- Fe_2RhZ , что согласуется с результатами экспериментальной работы [194]. При замене Si на Ge запрещенная зона становится псевдо-запрещенной зоной, а ее ширина уменьшается. Замена Si на In приводит к полному исчезновению запрещенной зоны. Такое поведение связано с ослаблением ковалентных связей и усилением делокализации электронов при увеличении параметра решетки. Аналогичное поведение наблюдается и для Z из третьей основной группы, за исключением того, что псевдощель смещается в сторону проводящей полосы. Для структур T^p , T^c и $T^\#$ вырождение электронных орбиталей снимается, что приводит к размытию DOS. Для $L1_0$ - Rh_2FeZ ($Z = Al, Ga, In$) наблюдается полуметаллическая псевдощель в валентной полосе. Для Z четвертой основной группы псевдощель исчезает, что связано с большим тетрагональным искажением.

В целом, корреляционные эффекты в функционале SCAN приводят к основным особенностям DOS, уже исследованных ранее методом GGA-PBE для набора Fe_2RhZ и Rh_2FeZ ($Z = Ga, In, Ge \text{ и } Sn$) [165]. Однако DOS, полученные с помощью SCAN, показывают увеличение обменного расщепления по сравнению с PBE. Это связано с тем, что фактор усиления F_{xc} для функционала SCAN явно зависит от изо-орбитального фактора α [19] (см. уравнение (1.34)). Данная величина связана с функцией электронной локализации, что позволяет разделять одиночные ковалентные, металлические и слабые связи [19]. В слу-

чае GGA-PBE, α равна единице [244], что соответствует электронному газу. Для SCAN сильная вариация F_{xc} относительно α приводит к отрицательному значению производной $\delta F_{xc}/\delta\alpha$. Как следствие, увеличение магнитного момента приводит к увеличению и уменьшению коэффициентов усиления обмена спин-вверх и спин-вниз электронов, соответственно, а также к увеличению обменного расщепления [244].

В предыдущих разделах было показано, что высокосимметричная кубическая фаза может быть нестабильна по отношению к тетрагональному искажению во многих сплавах Гейслера. Механизмами ответственными за это могут выступать уже упомянутые эффект Яна-Теллера [245], нестинг поверхности Ферми [A3; 246] и возникающим вследствие этого фононные аномалии [247]. Все эти механизмы приводят к пикообразному характеру DOS и большой заселенности E_F в кубической фазе [165; 248]. Рассмотрим электронные предпосылки стабильности (нестабильности) кубической фазы и формирования полуметаллической запрещенной зоны для семейств сплавов Гейслера на основе Fe_2 - и Rh_2 .

На рисунке 3.13 представлены орбитальные DOS для двух соединений, Fe_2RhSi и Rh_2FeGa , взятых как примеры семейств сплавов Гейслера на основе Fe_2 и Rh_2 в которых наблюдается полуметаллическая щель или псевдощель. В соответствии с процедурой полной геометрической оптимизации, проведенной в Главе 2, для Fe_2RhSi и Rh_2FeGa кубические кристаллические структуры XA и $L2_1$, а также структуры T^p оказались слегка тетрагонально искаженными ($c/a \approx 1$). Для иллюстрации эффекта слабого тетрагонального искажения на 3.13 также приведены DOS для Fe_2RhSi и Rh_2FeGa в идеальных кубических структурах ($c/a = 1$).

В случае Fe_2RhSi для T^p профили DOS идеальной и псевдокубической структур практически одинаковы во всем исследуемом диапазоне энергий. DOS в валентной зоне возникает в результате гибридизации между орбиталями $\text{Fe}_{1(2)}$ и Rh с преобладающим вкладом от атомов Fe_2 , в то время как DOS в полосе проводимости в основном обусловлены d -электронами атомов Fe_1 . Небольшое искажение приводит к более гладким DOS в псевдокубической фазе, чем в кубической, из-за понижения симметрии кристаллов. Вследствие этого небольшого снижения симметрии, вырождение перекрывающихся зон вдоль направления тетрагонального искажения кристалла устраняется, и они становятся шире. Такое поведение также известно как эффект "жирной полосы" [249]. Например,

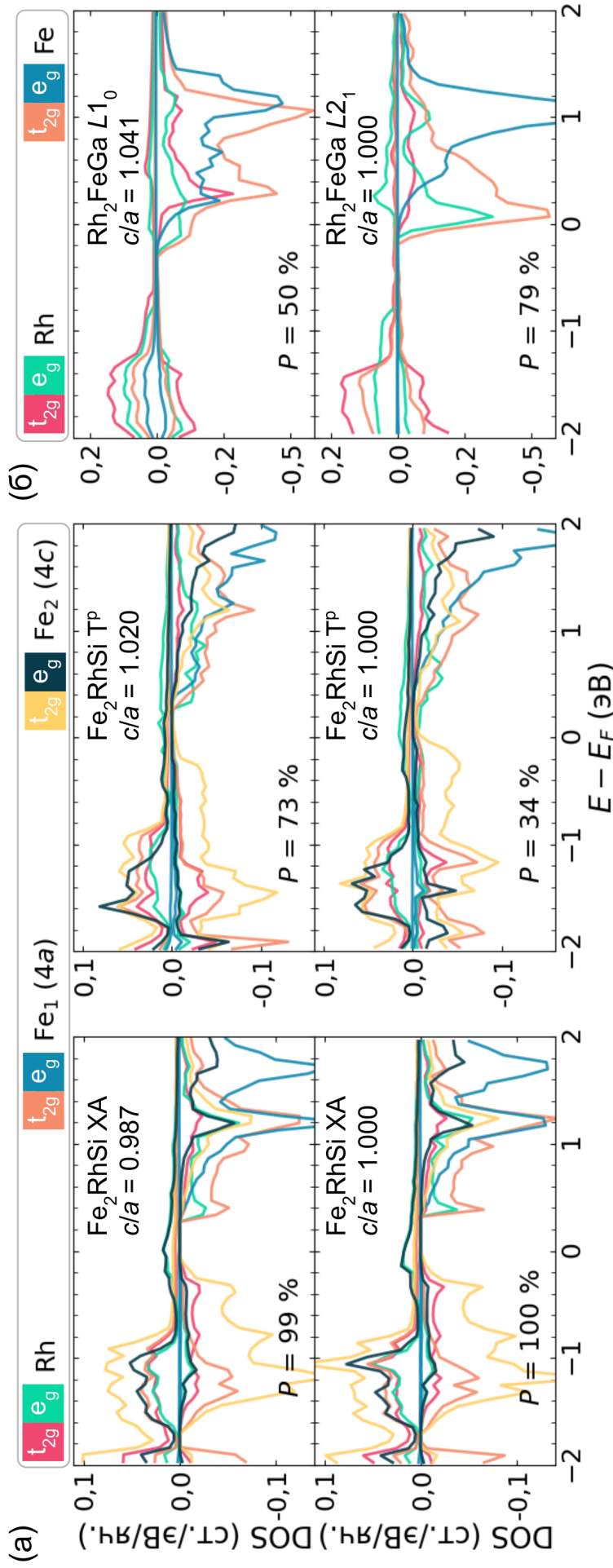


Рисунок 3.13 — Орбитальные DOS для Fe_2RhSi и Rh_2FeGa в кубической (XA и $L2_1$, $c/a = 1$) и слегка тетрагонально искаженной (XA, T^p и $L1_0$, $c/a \approx 1$) структурах. Здесь Fe₁ и Fe₂ обозначают атомы Fe, расположенные в неэквивалентных позициях. DOS для кубических структур ($c/a = 1$) рассчитаны путем фиксации объема ячейки псевдокубических структур ($c/a \approx 1$)

для структуры T^p при искажении наблюдается слияние двух пиков орбиталей Fe в один между -1,5 и -1,2 эВ в валентной зоне, а также сдвиг E_F .

Можно утверждать, что для всех четырех случаев Fe_2RhSi спин-вниз канал практически не участвует в механизме небольшого тетрагонального искажения из-за очень низких значений DOS возле E_F . Причина небольшого тетрагонального искажения ХА может быть связана с устранением вырождения и расширением зон, что приводит к размыванию пиков DOS [165; 210]. Из-за уширения зон ширина запрещенной полосы уменьшается, и электроны занимают новые нижние орбитали. Таким образом, при тетрагональном искажении электронный вклад в общую энергию уменьшается, а решеточный - увеличивается. Однако в данном случае выигрыш от электронного вклада перевешивает. В случае T^p существует два вклада, приводящих к тетрагональному искажению. Первый - это вышеупомянутый эффект "жирной полосы". Вторым и, вероятно, наиболее важным - неэквивалентное окружение атомов Fe и Rh вследствие их слоистого упорядочения приводит к химическому давлению и смещению некоторых электронных состояний к более низким энергиям относительно E_F .

Перейдем от Fe_2RhSi к Rh_2FeGa , имеющего $L2_1$ решетку и, вероятно, другую причину тетрагонального искажения. Как следует из рисунка 3.13 d -электроны атомов Rh вносят больший вклад в DOS валентной зоны, чем атомы Fe. В результате e_g -орбитали Rh участвуют только в гибридизации с t_{2g} -орбиталями в спин-вниз канале. Вклад орбиталей Fe d в основном ответственен за DOS в зоне проводимости. Область вблизи уровня Ферми для кубической структуры $L2_1$ имеет высокую заселенность электронами DOS (≈ 1 ст./эВ на ат.) основной вклад в которую вносят спин-вниз электроны. В результате электростатическое отталкивание между электронами становится значительным, что приводит к увеличению энергии и нестабильности фазы $L2_1$. Искажение Яна-Теллера [180; 250] уменьшает как полную энергию, так и значения DOS фазы с более низкой симметрией $L1_0$. Как следствие, устраняется вырождение орбиталей; первый пик DOS полосы проводимости, наблюдаемый при 0.29 эВ для $c/a = 1$, смещается до 0.08 эВ для $c/a \approx 1.04$; и, таким образом, DOS при E_F становится сглаженной.

Из рисунка 3.13 также видно, что для ХА- Fe_2RhSi с $c/a = 1$ и $c/a \approx 1$ наблюдается запрещенная зона около E_F для спин-вниз электронов, в то время как DOS спин-вверх электронов ненулевая и, в основном, возникает из-за ги-

бридизации между d орбиталями атомов Fe и Rh. В результате для ХА-Fe₂RhSi ($c/a = 0.987$) предсказано полуметаллическое поведение со спиновой поляризацией ($P = 99\%$). Однако, Т^p-Fe₂RhSi и L1₀-Rh₂FeGa демонстрируют меньшую спиновую поляризацию, равную 73 % ($c/a = 1.02$) и 50 % ($c/a = 1.041$), соответственно. Значения P , а также энергетическая щель чувствительны к объему ячейки, который может быть непосредственно изменен путем приложения внешнего давления [243].

Чтобы лучше понять природу псевдощели в Rh₂FeGa и нулевой DOS вблизи E_F в Fe₂RhSi для спин-вниз канала, а также механизмы образования $4d$ полуметаллов и влияния тетрагональных искажений на разрушение полуметаллической структуры в целом, рассмотрим далее орбитально разрешенную зонную структуру вблизи E_F , показанную на рисунках 3.14, 3.15, 3.16. В данном случае, сосредоточимся на Rh₂FeGa со структурами L2₁ ($c/a = 1$) и L1₀ ($c/a \approx 1.04$) и ХА-Fe₂RhSi ($c/a = 1$), как и в предыдущем абзаце.

Начнем с рассмотрения вопроса образования запрещенной зоны в L2₁ структуре Rh₂FeGa (см. рисунок 3.14). Схема образования полуметаллической щели в сплавах Гейслера было первоначально предложено для L2₁-Co₂MnGe [164]. В целом, образование полуметаллической щели в сплавах Гейслера с $4d$ элементами переходных металлов реализуется аналогично тому, как это происходит для сплавов Гейслера с элементами $3d$ [164; 251–254]. На первом этапе d орбитали атомов Rh и Fe расщепляются на два набора орбиталей в октаэдрическом и тетраэдрическом полях лигандов, соответственно, согласно теории кристаллического поля [255; 256]. Состояния e_g в Rh имеют более высокую энергию, а набор состояний t_{2g} имеет более низкую энергию. В случае Fe порядок уровней e_g и t_{2g} обратный из-за тетраэдрической симметрии. Орбитали атомов Rh, расположенные на эквивалентных сайтах $8c$, которые имеют точечную симметрию Oh (если пренебречь остальными атомами), далее гибридизуются друг с другом, создавая две связывающие орбитали (e_g и t_{2g}) и две антисвязывающие орбитали (e_u^* и t_{1u}^*), которые несимметричны относительно инверсии (см. левую схему на рисунке 3.14).

Орбитали Rh-Rh d снова гибридизуются как с орбиталями Fe $3d$, так и с орбиталями Ga $2p$ (см. правую схему на рисунке 3.14). Гибридизация между комплексом Rh-Rh орбиталей (e_g , t_{2g} , t_{1u}^* и e_u^*) и орбиталями Fe (e_g и t_{2g}), происходит аналогично предыдущему случаю, образуя новые e_g , t_{2g} связывающие и e_g^* , t_{2g}^* антисвязывающие орбитали. В этом случае орбиталь e_u^* Rh-Rh не

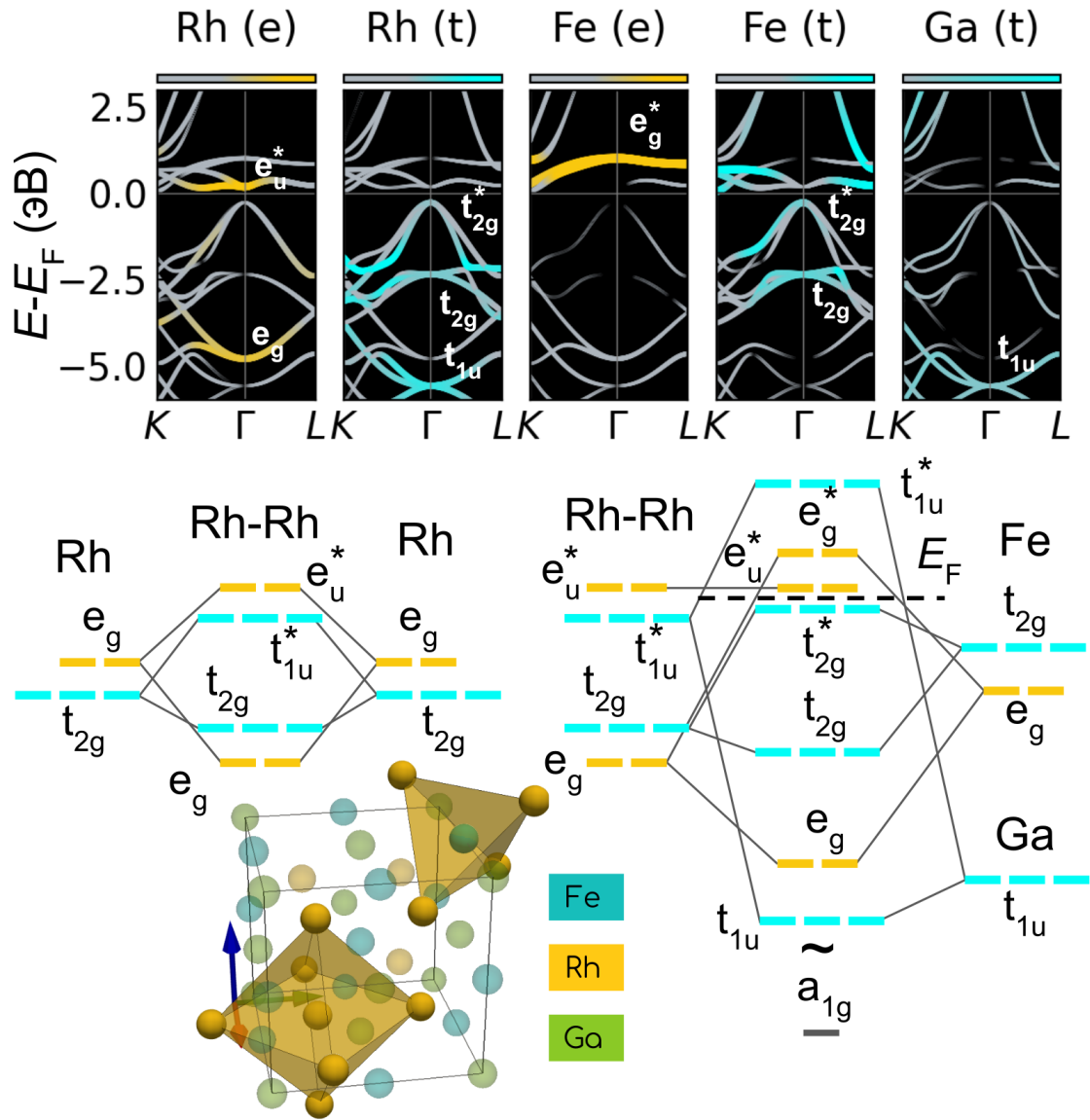


Рисунок 3.14 — (Верхняя часть) Орбитально разрешенная зонная структура спин-вниз электронов около Γ точки и (нижняя часть) схема гибридизации для системы $L2_1$ - Rh_2 FeGa. Симметрия ближайших соседей, показанная на кубической структуре Гейслера, обозначает тетраэдрическое и октаэдрическое окружение для Fe и Rh, соответственно

имеет аналогичной по симметрии среди орбиталей Fe и Ga и поэтому остается неизменной. Тогда как орбиталь Rh-Rh t_{1u}^* гибридизируется с орбиталью Ga t_{1u} , образуя связывающую и антисвязывающую орбитали t_{1u} и t_{1u}^* , соответственно. Орбиталь t_{1u}^* смещена значительно выше E_F и не показана на рисунке 3.14), также из-за очень низкой энергии орбиталь Ga s , которая имеет симметрию a_{1g} , опущена в зонной структуре.

Данная схема немного отличается от схемы, предложенной в работе [164] для Co_2MnGe тем, что уровень Ферми проходит между антисвязывающими

e_u^* и t_{2g}^* орбиталями. Это различие связано с исключением из рассмотрения орбитали p для Z элемента при построении схемы гибридизации для Co_2MnGe [164]. С другой стороны, полученная схема согласуется со схемой гибридизации Co_2MnSi в рамках исследования DFT и корреляционных эффектов [257], полученной с помощью метода GGA+ U . Однако, в отличие от Co_2MnSi , гибридизированные орбитали Rh_2FeGa образуются путем слияния $4d$ электронных орбиталей, поэтому их радиус больше, чем у $3d$ аналогов. Следовательно, энергия кулоновского отталкивания пары электронов на одной орбитали уменьшается. Из-за этого энергетически более выгодным становится расположение электронов на одной орбитали с разными спинами, чем занятие более высоких орбиталей. И, тем самым, высоко-спиновый комплекс, ответственный за полуметалличность в материале разрушается.

Отсюда становится понятной невозможность предсказания полуметаллических свойств в рамках функционала PBE и приближении GGA в общем. Данное приближение существенно недооценивает кулоновское отталкивание электронов на орбитали из-за полного исключения нелокальности кулоновской связи электронов, делая низко-спиновый комплекс выгодным. С другой стороны искусственное введение поправки Хаббарда, которая действует как препятствие для занятия двумя электронами одной орбитали, повышает кулоновскую энергию, приводя к высоко-спиновому комплексу. Аналогично введение зависимости от плотности кинетической энергии, являющейся мерой делокализации электронов и поэтому связанной с пространственным распределением плотности электронного заряда, в SCAN позволяет более точно описать нелокальную природу электрон-электронных взаимодействий и тем самым обеспечить более надежный метод расчета электронной структуры сильнокоррелированных материалов.

Как упоминалось выше, неустойчивость структуры $L2_1$ для Rh_2FeGa обусловлена искажением Яна-Теллера, поэтому схема гибридизации орбиталей $L1_0$ должна быть более сложной. Данная схема показана на рисунке 3.15. Точечная группа симметрии для окружения Rh уменьшается от O_h до D_{4h} . В этом случае атом Rh окружен вытянутым октаэдром вдоль оси c , а орбитали Rh d , выстроенные вдоль направления тетрагонального искажения расщепляются меньше и отделены от других орбиталей. Атом Fe имеет тетраэдрическое окружение аналогично случаю $L2_1$ -кубической структуры. Тем не менее, тетрагональное искажение немного изменяет тетраэдрическое окружение Fe, но не так сильно,

как октаэдрическое окружение Rh. В результате d орбитали атомов Fe расщепляются слабее, чем орбитали атомов Rh. В отличие от структуры $L2_1$, атомы Rh и Fe теперь имеют две вырожденные орбитали e_g и три невырожденные орбитали (a_{1g} , b_{1g} и b_{2g}).

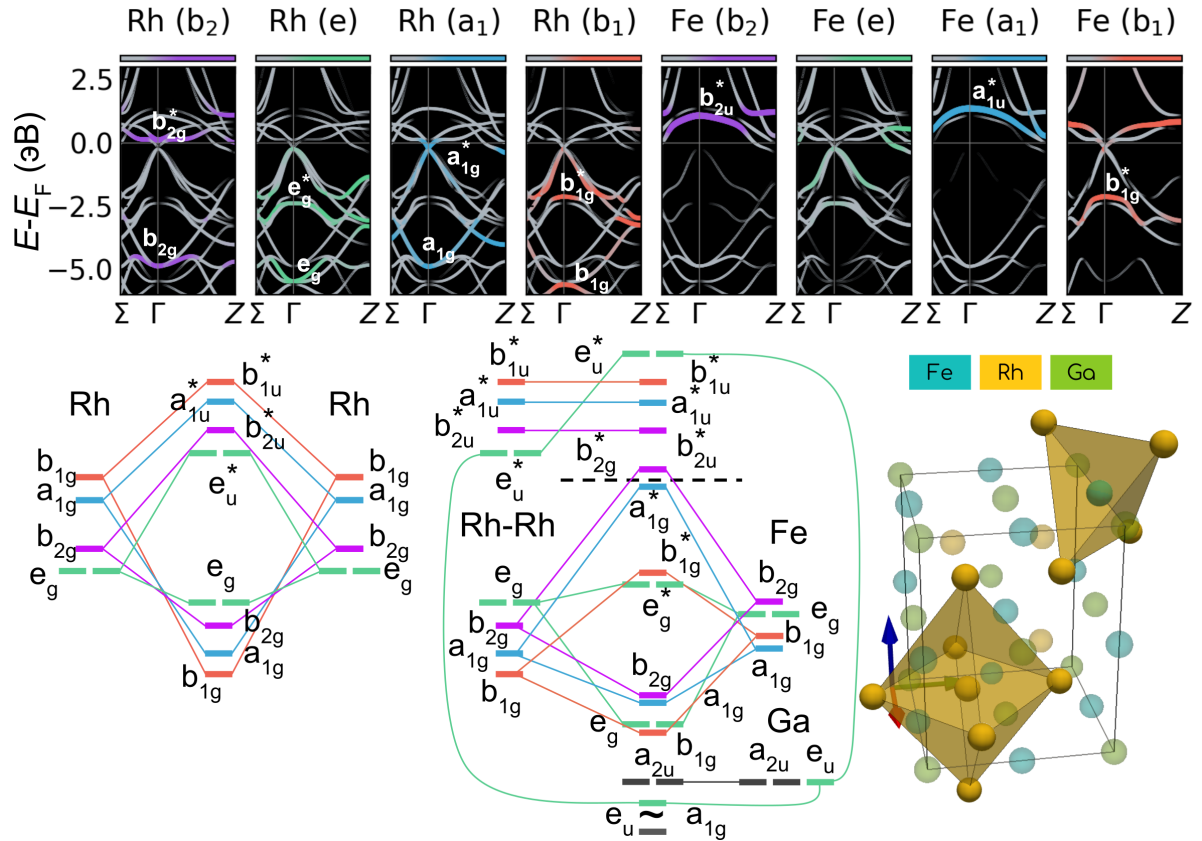


Рисунок 3.15 — (Верхняя часть) Орбитально разрешенная зонная структура спин-вниз электронов около Γ точки и (нижняя часть) схема гибридизации для системы $L1_0$ -Rh₂FeGa. Симметрия ближайших соседей, показанная на кубической структуре Гейслера, обозначает тетраэдрическое и октаэдрическое вытянутое по оси окружение для Fe и Rh, соответственно

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, как

показано на рисунке 3.15. Видно, что энергия антисвязывающей орбитали a_{1g}^* в точке Γ лежит немного ниже E_F ввиду искажения Яна-Теллера. При изменении волнового вектора и смещению от точки Γ , например к точке Z энергия увеличивается и орбиталь пересекает E_F . Таким образом, идеальная полуметалличность разрушается. Этот вывод говорит о том, что наличие эффекта Яна-Теллера осложняет возникновение полуметалличности, так как приводит к более сильному расщеплению энергетических уровней орбиталей и, следовательно, невыгодности высокоспинового комплекса, ввиду увеличения энергий между орбиталями. Тем не менее, наличие псевдощели между -0.3 и -1 эВ в спин-вниз канале DOS для $L1_0$ -Rh₂FeGa позволяет предположить, что почти полуметаллическое поведение может быть получено вариацией объема ячейки или небольшим отклонением от стехиометрии.

Далее рассмотрим сплав ХА-Fe₂RhSi с запрещенной зоной для спин-вниз электронов. Механизм орбитальной гибридизации и образования щели, в целом, аналогичен механизму для структуры $L2_1$ (см. рисунок 3.16). Для кубической структуры ХА атомы Rh и Fe₁ находятся в октаэдрическом окружении, в то время как для атомов Fe₂ характерно тетраэдрическое расположение. Согласно теории кристаллического поля, во время образования комплекса d -орбитали Rh и Fe₁ расщепляются и образуют два набора орбиталей e_g и t_{2g} , при этом уровни e_g лежат выше по энергии, чем уровни t_{2g} . Расщепление d -орбиталей Fe₂ противоположно расщеплению d -орбиталей Fe₁.

Орбитали Fe₁ первоначально объединяются с орбиталями Rh, расположенными на эквивалентных позициях, создавая дублет e_g и e_u^* орбиталей и триплет t_{2g} и t_{2g}^* орбиталей. Второй этап гибридизации точно такой же, как и для решетки $L2_1$ (см. рисунок 3.14). Энергия Ферми находится на краю валентной полосы, созданной гибридизованными t_{2g}^* орбиталями Fe₁-Rh с доминирующим вкладом от Fe₁. Следовательно, антисвязывающие t_{2g}^* и e_u^* орбитали, которые создаются комплексом Fe₁-Rh и атомами Fe₂ в проводящем и валентном состояниях, соответственно, ответственны за образование запрещенной зоны при E_F . По аналогии со статьей [257], показано, что спин-вниз состояние из 12 валентных электронов для ХА-Fe₂RhSi занимает три Fe₁ t_{2g}^* , три Fe₂ t_{2g} , две Rh e_g и три Rh-Si гибридизованные t_{1u} и одну Si a_{1g} орбитали. Оставшиеся, что пять валентных электронов, занимают две e_u^* , две e_g^* и одну t_{1u}^* орбитали, находящиеся в зоне проводимости, со спином вверх состоянии. Тем самым эти электроны создают $\mu_{tot} = 5 \mu_B/\text{ф.е.}$, согласующейся с правилом Слейтера-Поллинга.

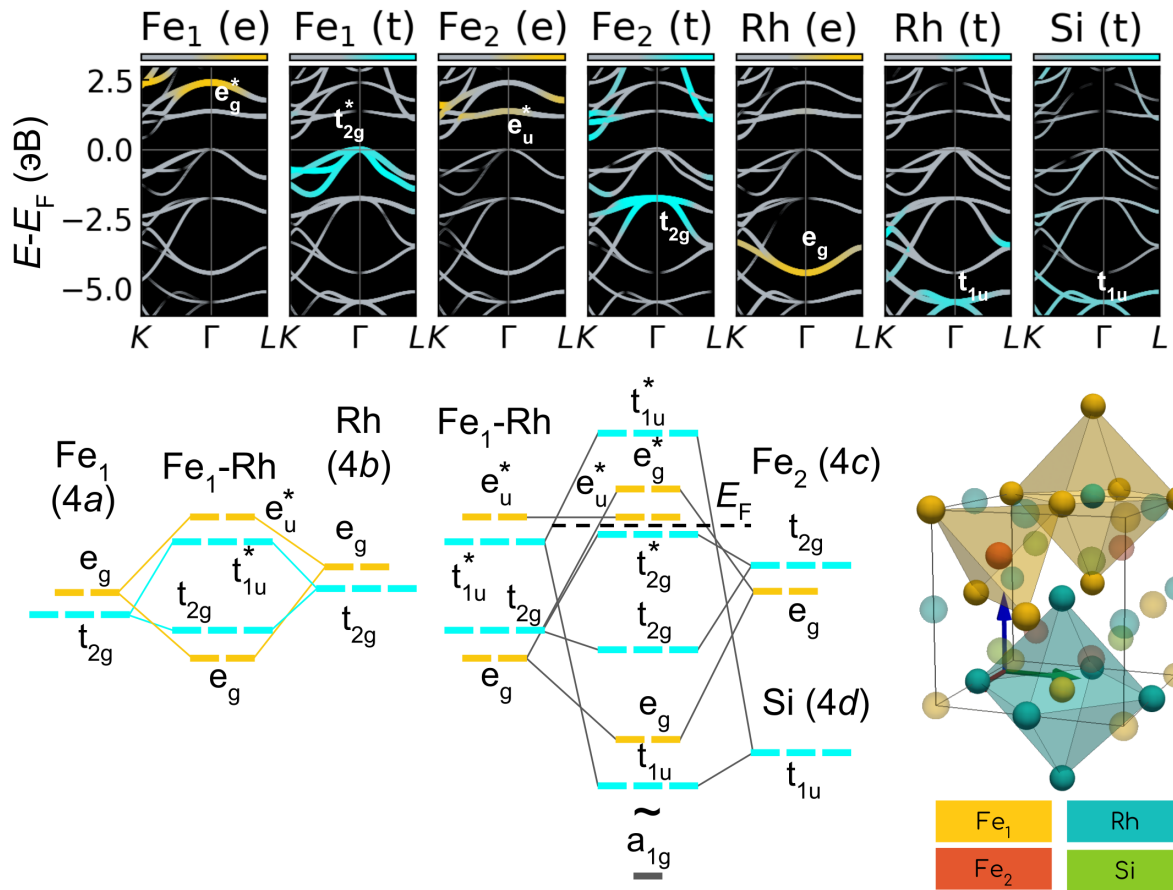


Рисунок 3.16 — (Верхняя часть) Орбитально разрешенная зонная структура спин-вниз электронов около Γ точки и (нижняя часть) схема гибридизации для системы XA-Fe₂RhSi ($c/a = 1.0$). Симметрия ближайших соседей, показанная на кубической структуре Гейслера, обозначает тетраэдрическое и октаэдрическое окружение для Fe и Rh, соответственно. Здесь 4a, 4b, 4c и 4d - позиции Уайкоффа для структуры XA

Таким образом, при использовании функционала SCAN становится возможным объяснение причин образования полуметалличности в соединениях с различными структурами, вследствие того, что орбитальная зависимость, через α (1.34) в SCAN увеличивает кулоновское отталкивание электронов, находящихся на одной орбитали, без привлечения дополнительных параметров.

Так как SCAN должен лучше, чем PBE различать природу химических связей, интересно рассмотреть функцию электронной локализации (ELF) [81; 82] напрямую связанную с α , контурные карты которой для Rh₂FeZ ($Z = \text{Al, Si, Ga, Ge, In, Sn}$), полученные SCAN, построены вдоль направления [110] на рисунке 3.17. Как и ожидалось для сплавов Гейслера, высокие значения ELF найдены для Z компонента, который является элементом главной группы, данные значения относятся к оболочкам атомов и не показывают природу связи [84]. В случае

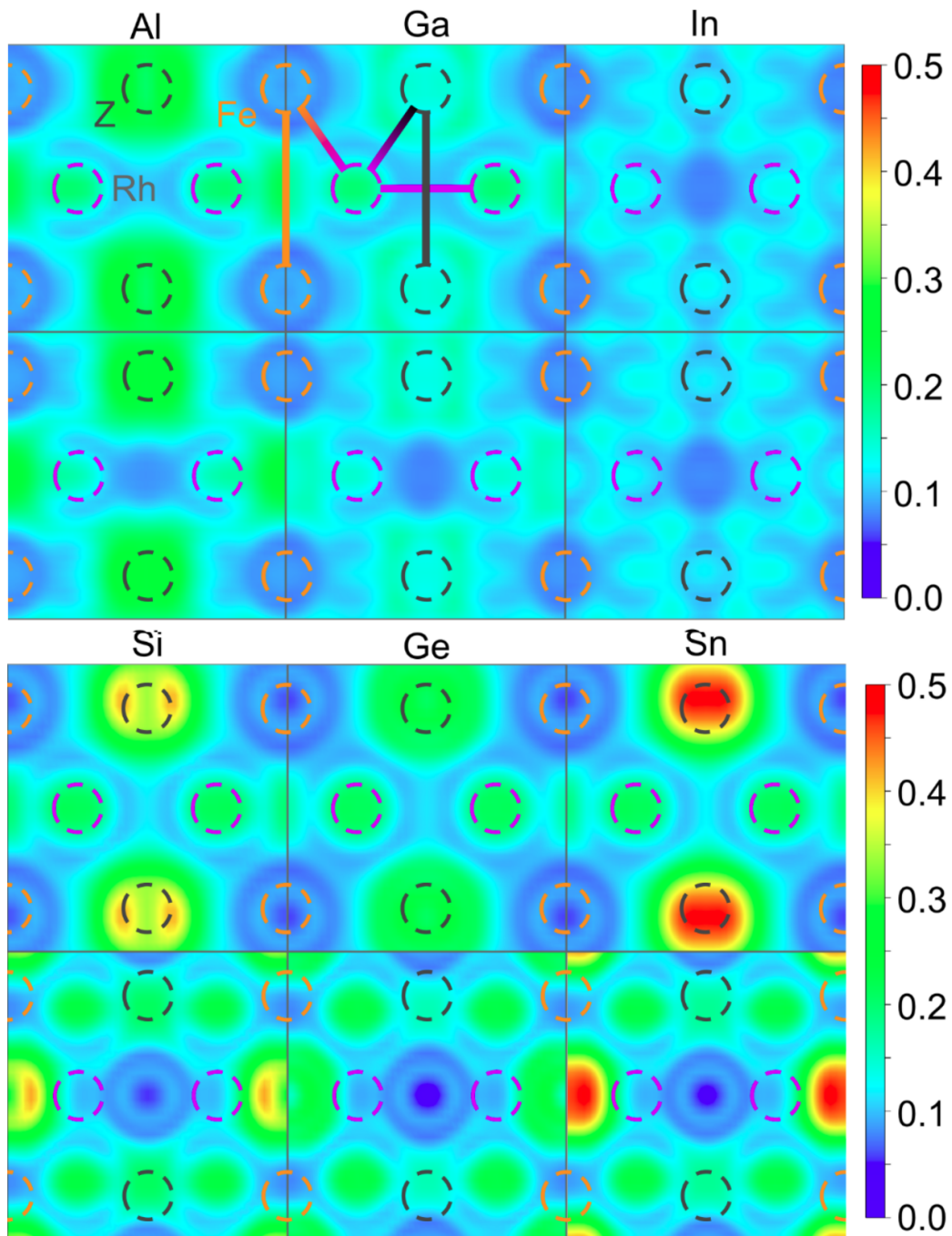


Рисунок 3.17 — Функция электронной локализации вдоль направления $[110]$ для Rh_2FeZ ($Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Sn}$) рассчитанная SCAN. Для каждого Z атома верхняя панель соответствует $L2_1$ фазе, а нижняя тетрагональной $L1_0$ фазе

элементов третьей группы наблюдается аттрактор между атомами Fe, что свидетельствует о наличии ковалентной связи для Fe-Fe, причем с увеличением атомного номера связь ослабевает. ELF для атомов Rh в основном сферические и между ними нет аттрактора, поэтому связь Rh-Rh, скорее всего, является металлической. Аналогичная ситуация наблюдается и для связи sp-элементов.

Переходные элементы и *sp*-элементы связаны слабой неполярной ковалентной связью, поскольку аттрактор не смещен ни к одному атому (лучше всего это видно в случае In). Такой тип связи переходного и *sp* элементов наблюдается во многих сплавах Гейслера [86; 258; 259]. При мета-мартенситном переходе ELF пренебрежимо мало изменяется для атомов *Z* из четвертой основной группы в первом мартенситном минимуме характер связи такой же, как и в предыдущем случае. Однако при переходе к минимуму с большим c/a происходит перестройка связей, что подтверждается DOS (см. рисунок 3.13). Ковалентное взаимодействие между атомами Fe-Fe и Fe-*Z* становится сильнее, что следует из увеличения объема аттрактора между ними. Ионный тип связи Rh-Rh исчезает и переходит в металлический. Таким образом, можно сделать вывод, что рассматриваемые сплавы Гейслера демонстрируют смесь ионной, ковалентной и металлической связи.

3.4 Вывод по главе

На рисунке 3.18 обобщены значения ширины запрещенной зоны, полученные PBE и SCAN, для рассмотренных в данном диссертационном исследовании соединений [A5—A7], а также литературные теоретические и экспериментальные данные. Можно утверждать, что SCAN предсказывает ширину запрещенной зоны более близкую к экспериментально наблюдаемой на уровне точности, сопоставимым с гораздо более вычислительно дорогими методами из-за ненулевого производного разрыва, особенно 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 PBE, 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 вызванном эффектом Яна-Теллера. Таким образом можно сделать вывод, что поправка α в SCAN

приводит к усилению кулоновского отталкивания электронов находящимся на одной орбитали.

Кроме описания эффекта Яна-Теллера, поправки в SCAN существенно меняют нестинг поверхности Ферми изменяя положение и интенсивность пиков обобщенной электронной восприимчивости, что вероятно, может объяснить неустойчивость немодулированной мартенситной фазы при 0К и последующую стабилизацию 10M структуры.

С помощью SCAN предсказано наличие полуметаллического и металлического ферромагнитных состояний с маленьким и большим полным магнитным моментом для сплавов Mn_2YZ . Наличие этих двух фаз позволяет реализовать скачкообразный переход металл-полуметалл при изменении объема, который связан с значительным перестроением электронных состояний. Показано, что SCAN воспроизводит ранее полученные PBE+ U схемы гибридизации для полуметаллических ферромагнитных сплавов Гейслера, а также предложена схема гибридизации для сплавов Гейслера со структурой $L1_0$, показывающая отсутствие полуметаллической запрещенной зоны для тетрагональных сплавов Гейслера.

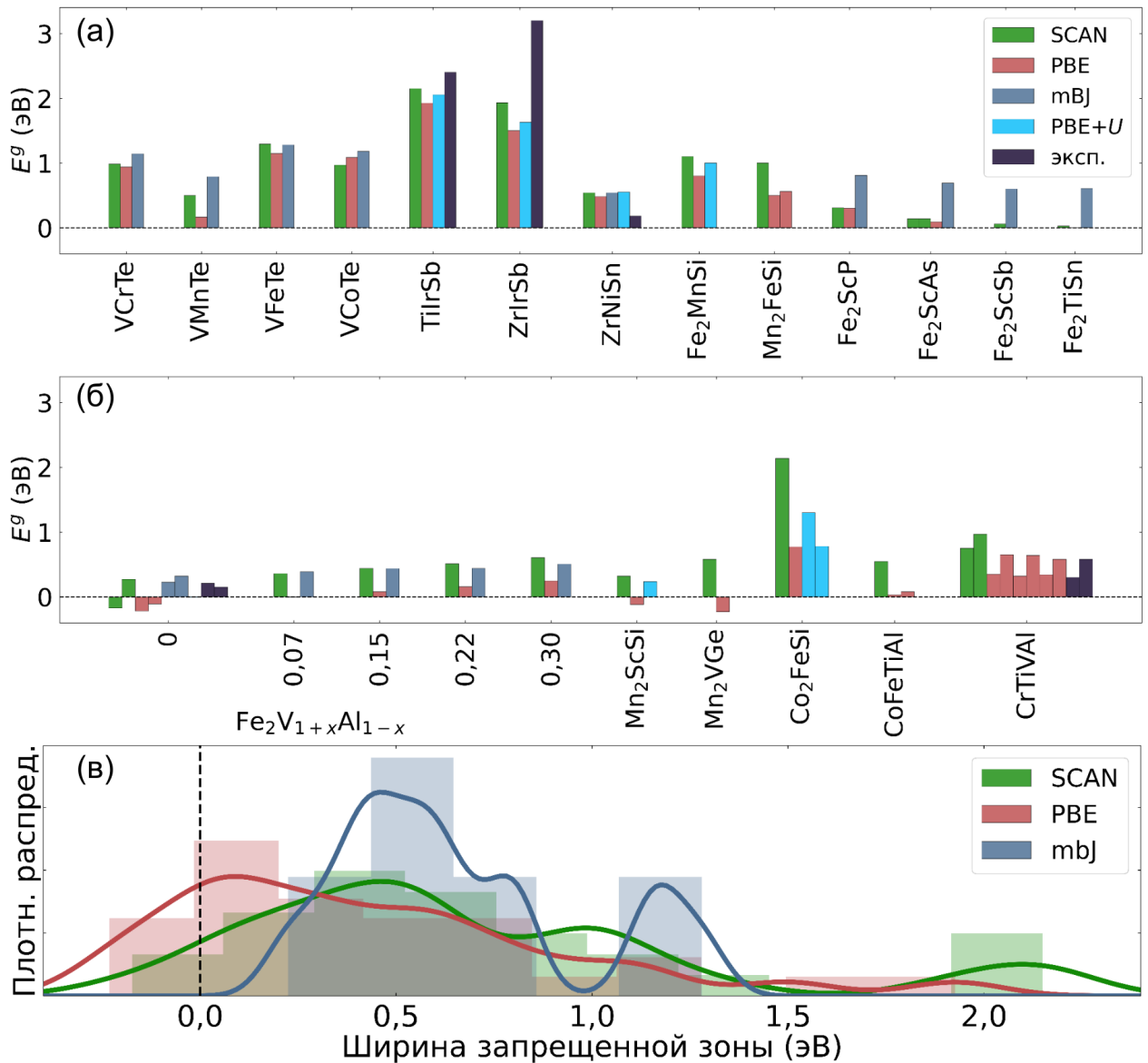


Рисунок 3.18 — (а)-(б) Ширина запрещенной зоны для набора сплавов Гейслера, рассчитанная с помощью PBE, SCAN и mBJ [A5–A7; 200–204; 206; 260–266]. Значения, рассчитанные методом PBE+ U , были взяты из работ [163; 168; 267–270]. Имеющиеся экспериментальные значения были взяты из указанных работ. Кроме того, для сбора экспериментальных данных были использованы следующие источники: TiIrSb и ZrIrSb [271], ZrNiSn [272], Fe₂VSi [273], Fe₂VAl [274], CrTiVAl [275]. Отрицательное значение ширины щели указывает на металлическое поведение (в) Плотность распределения значений ширины запрещенной зоны рассчитанной с помощью функционалов SCAN, PBE и mBJ

Глава 4. Механические и термодинамические свойства

В настоящей главе представлены результаты исследования механических и термодинамических свойств сильнокоррелированных соединений с использованием функционала SCAN и сравнение с функционалами более низких ступеней. Глава посвящена определению механической и термодинамической стабильности, температур Кюри, построению магнитных и структурных фазовых диаграмм, оценке термоэлектрических свойств.

4.1 Термодинамическая устойчивость

Начнем с обсуждения термодинамической устойчивости сплавов Гейслера различной природы и состава в рамках SCAN. В целом было установлено, что PBE переоценивает термодинамическую стабильность соединений, что приводит к более низкой энергии образования и преувеличению стабильности, чем наблюдается экспериментально. Это связано с тем, что PBE имеет тенденцию переоценивать делокализацию заряда в ковалентной связи, что может приводить к завышению энергии когезии и ложной стабилизации некоторых кристаллических структур. Например, было установлено, что PBE особенно неточно предсказывает стабильность материалов с ионной или полярной ковалентной связью, где локализация заряда играет важнейшую роль в определении когезионной энергии. Таким образом необходимо определить возможности SCAN для оценки стабильности фаз материалов.

Одним из самых простых критериев термодинамической устойчивости является энергия формирования E_{form} [276], которая определяется как разность между полной энергией соединения и суммой энергий составляющих элементов (в их основном состоянии). Так, например для металлического Ni_2MnGa данная энергия составляет -161 мэВ/атом и -396 мэВ/атом для PBE и SCAN, соответственно [37]. Однако отрицательность энергии формирования является необходимым, но еще не достаточным условием термодинамической стабильности сплава для данной фазы. Для того чтобы прояснить этот вопрос, необходимо также сравнить E_{form} соединения со всеми возможными устойчи-

выми комбинациями фаз получаемыми из данного набора атомов. Эта цель может быть достигнута с помощью построения выпуклой оболочки энергии формирования для интересующего нас фазового пространства [277]. Как правило, выпуклая оболочка соединяет стабильные фазы, которые ниже по E_{form} , чем любая другая рассматриваемая фаза данного состава. Точки на поверхности представляют собой наиболее стабильные фазы при заданных температуре и давлении, а точки, расположенные выше выпуклой оболочки, являются метастабильными или нестабильными.

На рисунке 4.1 изображена контурная карта выпуклой оболочки энергии формирования рассчитанная SCAN, для Mn_2ScSi , а также ее сечение. Опорные точки (12 стабильных фаз) для выпуклой оболочки тройной системы Mn-Sc-Si были взяты согласно базе данных AFLOW [277]. Так как ранее было определено, что Mn_2ScSi испытывает тетрагональное искажение на рисунке 4.1(б) показана E_{form}^{SCAN} для Mn_2ScSi с кубической структурой LMS и тетрагональной структурой HMS. Энергии образования чистых элементов приняты за ноль. Mn_2ScSi находится выше выпуклой оболочки на $E_{hull} \approx 0,24$ эВ/атом для кубической фазы LMS. Интересно, что это расстояние для PBE составляет около 0,188 эВ/атом согласно [277]. Таким образом, результаты PBE и SCAN свидетельствуют о тенденции к метастабильности Mn_2ScSi . Важно отметить, что SCAN, существенно повышает нестабильность данного соединения относительно PBE, что связано с двумя причинами. Во первых, SCAN более правильно предсказывает основное неколлинеарное состояние Mn, входящего в состав исследуемого соединения, тем самым уменьшая его энергию. Во вторых, как и во многих сплавах Гейслера, здесь характерна ковалентная связь между sp -Si и d элементами, учет которой через α (см. уравнение (1.34)), увеличивает обменно-корреляционную энергию, относительно PBE, тем самым увеличивая и полную энергию.

Конечно, величина энергии над выпуклой оболочкой E_{hull} позволяет делать выводы о стабильности или нестабильности какой-либо фазы, однако не позволяет провести их количественную оценку. Для того чтобы сделать это, необходимо рассчитать разность энергии фазы Mn_2ScSi с энергиями продуктов распада (опорных точек выпуклой оболочки с $E_{hull} = 0$ эВ) и, тем самым, определить энергию смешивания E_{mix} . Для решения этой задачи были рассмотрены все возможные 23 реакции распада на три стабильных компонента. В результате было установлено, что для 9 из 23 реакций знак E_{mix} отрицательный, что свидетельствует о устойчивости кубической фазы LMS к процессу сегре-

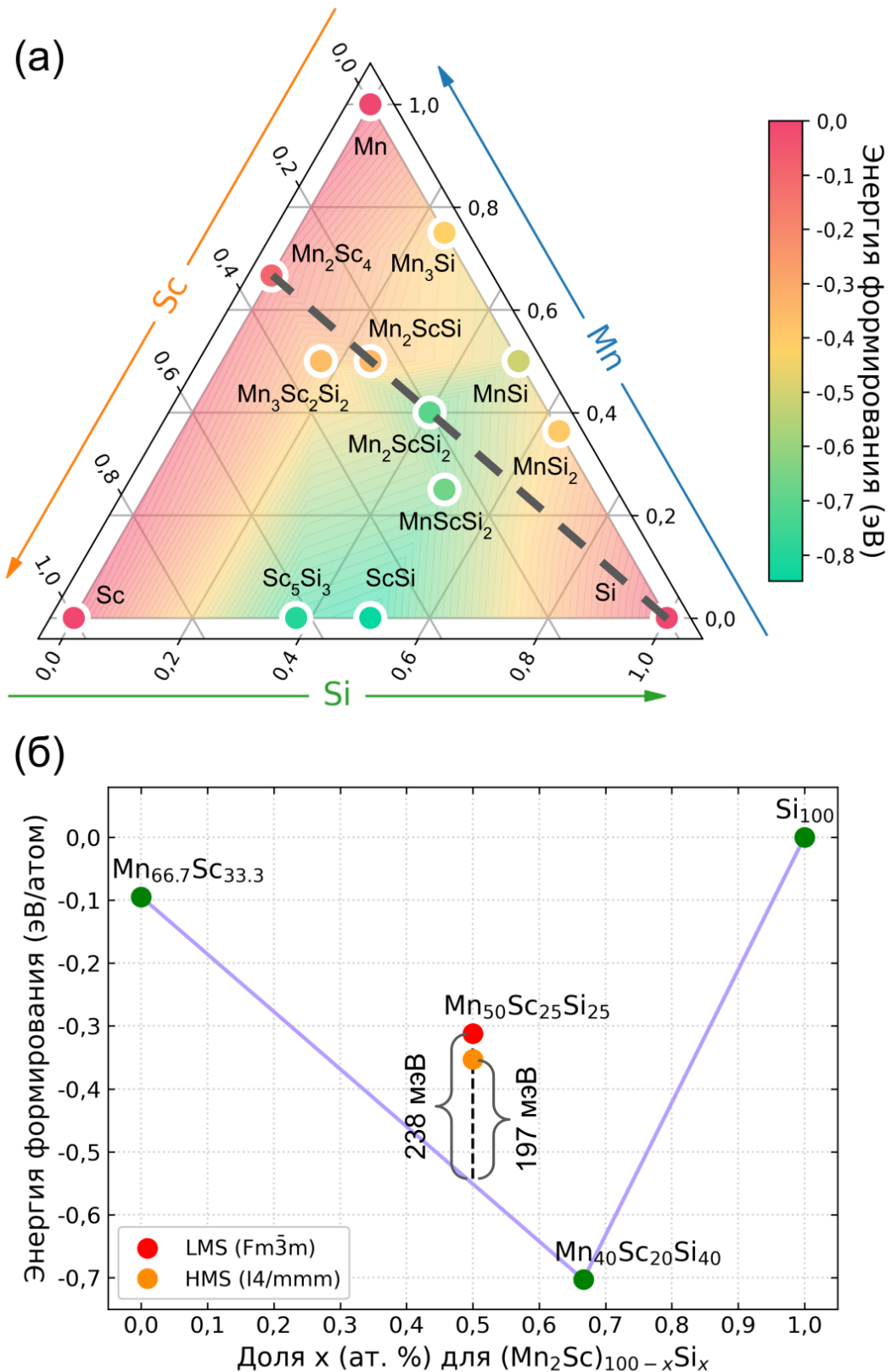


Рисунок 4.1 — (а) Выпуклая оболочка энергии формирования и (б) ее сечение вдоль $(\text{Mn}_2\text{Sc})_{100-x}\text{Si}_x$ вдоль пунктирной линии, содержащее расстояние до выпуклой оболочки для Mn_2ScSi с кубической структурой LMS и тетрагональной HMS. Энергии формирования рассчитаны с помощью SCAN

гации на некоторые компоненты. Таким образом, можно предположить, что Mn_2ScSi может быть выращен как метастабильное соединение. Следует иметь в виду, что в хорошо известных сплавах Гейслера $Ni_2Mn_{1+x}Z_{1-x}$ наблюдаются оба вида сегрегации. Сплавы демонстрируют как экспериментально, так и теоретически тенденцию к сегрегации на троичные и бинарные соединения [278–281] в результате многоступенчатой термической обработки. Несмотря на такой метастабильный характер, сплавы на основе Ni_2MnZ проявляют замечательные многофункциональные свойства.

Аналогично построена оболочка энергии формирования для Mn-V-Ge, включающая семь стабильных бинарных соединений (опорные точки) вместе с Mn_2VGe . Результаты, полученные SCAN и PBE, представлены на контурной карте, приведенной на рисунке 4.2. В данном случае, точка отвечающая за Mn_2VGe , лежит на выпуклой оболочке и более того имеет самую низкую энергию образования в случае SCAN. Согласно базам данных Materials Project и AFLOW [277; 282] PBE также предсказывает стабильность данного сплава $E_{hull} = 0$ эВ, но в данном случае ландшафт энергии формирования немного изменяется и Mn_2VGe не является его глобальным минимумом. Причиной этого является, уже упомянутое различие результатов SCAN и PBE для предсказания основного состояния Mn. Таким образом, прогнозируется, что Mn_2VGe будет химически устойчив к сегрегации на чистые элементы и бинарные соединения, что позволяет предположить, его относительно легкий экспериментальный синтез.

Перейдем теперь к рассмотрению возможности и точности предсказания химической устойчивости/неустойчивости и их причин в рамках SCAN сплавов не содержащих Mn, и соответственно не зависящих от влияния правильности предсказания неколлинеарной магнитной структуры Mn, а именно Fe_2RhZ и Rh_2FeZ ($Z = Al, Si, Ga, Ge, In, Sn$). В данном случае, исходная геометрии кристаллических структур также была взята из базы данных Material Project [282]

Таблица 6 — 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

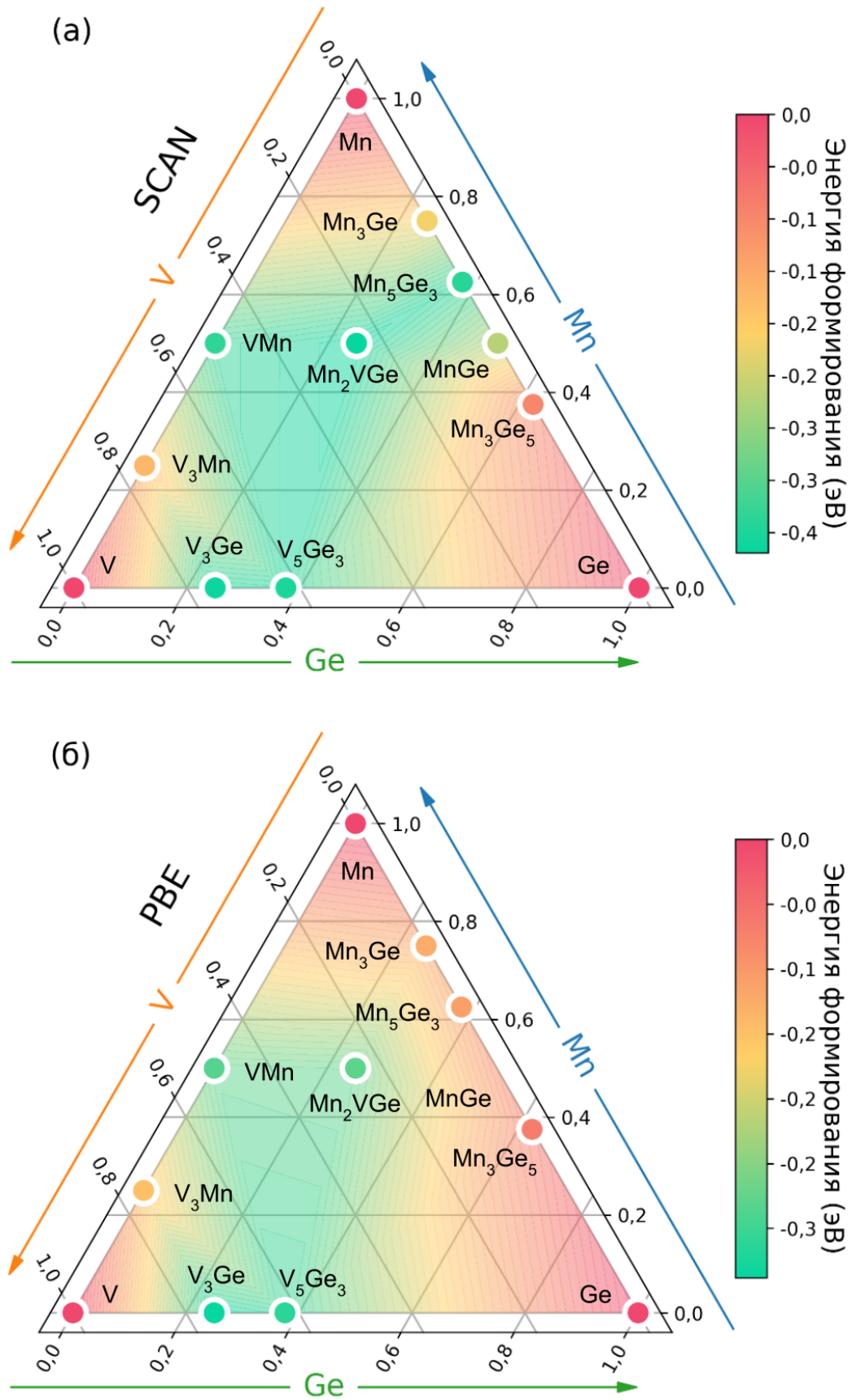


Рисунок 4.2 — Выпуклая оболочка энергии формирования полученная с помощью (а) SCAN и (б) PBE для Mn_2VGe с кубической структурой LMS. Энергии формирования для PBE взяты согласно базам данных Materials Project и AFLOW [277; 282]

за тем исключением, что в рассмотрение включены не только стабильные, но и нестабильные соединения (согласно результатам РВЕ), состоящие из атомов Rh, Fe и Z . Диаграммы выпуклых оболочек формирования показаны на рисунке 4.3. Установлено, что при использовании SCAN соединения $\text{Fe}_2\text{Rh}Z$ ($Z = \text{Si}, \text{Ge}$) и $\text{Rh}_2\text{Fe}Z$ ($Z = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Sn}$) в основном состоянии лежат на выпуклой оболочке, что свидетельствует об их химической устойчивости к разложению на компоненты. Остальные сплавы нестабильны, но процент стабильных реакций из всех составляет более 80%. Процент реакций с отрицательной энергией декомпозиции обобщен в Таблице 6. Функционал РВЕ, в свою очередь, предсказывает химическую стабильность для всех сплавов на основе Rh_2 , кроме небольшой нестабильности для Rh_2FeIn ($E_{\text{hull}} = 15$ мэВ/атом) и, таким образом, и в данных сплавах SCAN, также предсказывает большую тенденцию к сегрегации относительно РВЕ, однако менее существенную, чем в случае Mn_2 сплавов, что обусловлено более точным предсказанием РВЕ опорных точек выпуклой оболочки. Отметим, также, что в случае $\text{Fe}_2\text{Rh}Z$ дополнительное отличие вносит рассмотрение T^p структуры, как основного состояния в настоящей работе, в отличие от рассмотренной в литературе ХА структуры.

Из проведенного анализа можно сделать вывод, что использование метода SCAN позволяет улучшить предсказательную способность в отношении химической стабильности сплавов. В целом, при использовании этого метода, проявляется большая нестабильность, что объясняется более точным предсказанием основного состояния простых и двойных сплавов, являющихся опорными точками. Улучшение достигается благодаря учету ковалентных связей, которые могут играть важную роль в некоторых материалах, в том числе и сплавах Гейслера.

4.2 Механическая устойчивость

Механическая стабильность является еще одной желательной для практически используемых материалов характеристикой. Обменно-корреляционный функционал играет важную роль в определении электронной структуры кристалла, которая, в свою очередь, влияет на его механические свойства. Например, РВЕ имеет тенденцию к занижению модуля объемной упругости и

Таблица 7 — Упругие свойства Mn_2VGe : объемный модуль B (в ГПа), константа тетрагонального сдвига C' (в ГПа), константы упругости C_{ij} (в ГПа), коэффициент анизотропии Зенера A , коэффициент Пуассона ν , модуль Юнга E_Y (в ГПа) и температура Дебая Θ_D (в К). Колонка ХС обозначает обменно-корреляционный функционал.

Маг. сост.	ХС	B	C'	C_{11}	C_{12}	C_{44}	A	ν	E_Y	Θ_D
LMS	PBE	229,9	84,5	342,6	173,6	136,3	1,61	0,29	290,2	540,6
	SCAN	257,3	109,5	403,2	184,3	158,8	1,45	0,27	348,6	592,6
HMS	SCAN	121,6	14,0	140,3	112,2	112,2	8,01	0,32	134,7	373,3

завышению модуля тетрагонального сдвига [283; 284]. Для оценки механических свойств используется тензор упругости, который вычисляется путем расчета энергии специальным образом деформированного кристалла с последующим расчетом соответствующего компонента тензора упругих постоянных. Данные константы упругости могут быть использованы для описания способности материала восстанавливать свою первоначальную форму после снятия деформации.

Начнем с Ni_2MnGa . Как уже упоминалось в Главе 3, в данном соединении наблюдается смягчение фононной моды и, следовательно, механическая нестабильность аустенитной фазы. Относительно упругих модулей это должно выражаться в отрицательности модуля тетрагонального сдвига C' . Рассчитанный с помощью PBE $C' = 5,7$ для аустенитной фазы. Данные значения хорошо согласуются с большинством предыдущих расчетов 5,5 [285], 2,5 [228], 15,9 [286] ГПа. В свою очередь экспериментальные значения, измеренные при комнатной температуре составляют 4,5 [287], 22 [288] ГПа и при температуре предмартенситного перехода ($T_{PM} \approx 255$ К) стремятся к маленьким значениям, например $\approx 2,5$ ГПа [221]. При использовании SCAN значения C' составляют -5,4 ГПа для аустенитной и 1,5 ГПа для мартенситной фазы, тем самым показывая механическую нестабильность кубической фазы при $T = 0$ К, но стабилизируя тетрагональную фазу. Таким образом SCAN усиливает электрон-фононную связь, лучше описывая экспериментальные результаты в случае металлического сплава Гейслера Ni_2MnGa .

Далее обсудим упругие свойства Mn_2VGe , которые обобщены в Таблице 7. Рассчитанный коэффициент тетрагонального сдвига C' намного больше, чем у Ni_2MnGa , для которого характерен аустенит-мартенситный переход. Большое

значение C' согласуется с отсутствием тетрагонального перехода в Mn_2VGe показанного в Главе 2. Результаты PBE, полученные в настоящей работе, в целом схожи с результатами работы [163] для Mn_2ScZ ($Z = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$). SCAN качественно повторяет результаты PBE, предсказывая только немного большие значения констант упругости. Причиной этого, скорее всего является, включение в рассмотрение ковалентных связей в SCAN (т.е. умножение на больший чем для металлических связей фактор усиления (см. рисунок 1.2)). Более полно о стабильности можно судить по критерию стабильности Бора-Хуанга [289] ($C_{11} > 0$; $C_{12} > 0$; $C_{44} > 0$; $C_{11} > C_{12}$; $C_{11} + C_{12} > 0$), которому Mn_2VGe соответствует, и в случае SCAN и в случае PBE. Другим важным параметром является коэффициент анизотропии Зенера ($A = C_{44}/C'$) [290], который определяет неодинаковость механических свойств кристалла в различных направлениях. Для практических применений используется то, что когда значения A достаточно близки к единице, образование микротрещин в процессе роста монокристалла маловероятно. Небольшая упругая анизотропия обнаружена в фазе LMS как для PBE, так и для SCAN. Касательно HMS SCAN предсказывает в пять раз большее значение, чем в LMS. Такое высокое значение, вместе с достаточно небольшим C' может объяснить то, что данная фаза пока экспериментально не синтезирована. Одной из основных проблем для практического применения сплавов Гейслера является их хрупкость, мерой которой может служить коэффициент Пуассона ν . Материал считается пластичным, если $\nu > 0,26$, в противном случае он хрупкий [291]. Все фазы Mn_2VGe расчеты с использованием как PBE, так и SCAN предсказывают как пластичные. Жесткость материала описывается модулем Юнга (E_Y). Когда фаза LMS переходит в фазу HMS, согласно расчетам SCAN, модуль Юнга значительно уменьшается, а пластичность увеличивается, что подтверждает смену типа связи на металлическую, показанную в Главе 3.

Аналогичные расчеты с использованием SCAN для Fe_2RhZ и Rh_2FeZ , в составе которых есть $4d$ элементы, приведены в таблице 8. Видно, что коэффициент ν для всех исследованных сплавов больше 0,27, что свидетельствует о пластичности материалов и предположительно о преобладании в них ионных или металлических связей [291], подкрепляя результаты приведенные в Главе 3. Модуль Юнга характеризует жесткость материала. При переходе от решетки ХА к решетке T^p для Fe_2RhZ , наблюдается увеличение сопротивления разрушению. В то же время, Fe_2RhZ и Rh_2FeZ имеют довольно близкие модули

Юнга для энергетически выгодных кристаллических структур, которые отличаются в среднем на 15 %. По данным двум константам, можно сказать, что пластичность Rh_2FeZ и Fe_2RhZ больше чем у рассмотренного выше Mn_2VGe , а жесткость наоборот меньше. Это объясняется увеличением параметра решетки при замене $3d$ элементов на более крупные $4d$, что приводит к ослабеванию химических связей. Так как в данном случае, практически для всех сплавов характерно небольшое тетрагональное искажение, вместо коэффициента Зейнера необходимо применять индекс универсальной анизотропии A , являющийся его аналогом [292]. Видно, что достаточно большие значения анизотропии характерны для большинства соединений Fe_2RhZ со структурой ХА, что скорее всего объясняет тенденцию к химическому беспорядку, наблюдаемую для Fe_2RhSi и Fe_2RhGe экспериментально [194]. В это же время для $T^p\text{-Fe}_2\text{RhZ}$ и $L1_0\text{-Rh}_2\text{FeZ}$ величина A оказывается в несколько раз меньше. Результаты для Rh_2FeGa хорошо согласуются с результатами предыдущего теоретического исследования [198] проведенного с помощью РВЕ. Расчеты SCAN показывают, что ХА- Fe_2RhAl , $T^p\text{-Fe}_2\text{Rh}(\text{Si}, \text{Ge})$ и $L1_0\text{-Rh}_2\text{Fe}(\text{In}, \text{Ge})$ имеют индекс A близкий к единице, разница находится в диапазоне от 5 до 20%. Этот результат позволяет сделать вывод, что эти монокристаллы могут быть синтезированы легче по сравнению с остальными соединениями.

4.3 Влияние конечного давления и температуры на электронные свойства

Вернемся к вопросу рассмотрения причины предмартенситного перехода, а именно проблемы несоответствия вектора нестинга, вектору смягчения TA_2 фононной моды, рассмотренной в Главе 3. Одним из возможных решений является учет конечной температуры, предложенный [227] для ренормализации вектора нестинга LDA и повторно примененный для РВЕ [228; 229]. Рассмотрим также влияние конечных температуры и давления на форму ПФ, и в частности вектора нестинга в рамках SCAN. Для учета конечной температуры использовалась теория Стонера. Согласно этой теории, расщепление между спин-вниз и спин-вверх зонами прямо пропорционально намагниченности через определенную функцию $f(T)$, которая определяется как:

Таблица 8 — Коэффициенты Пуассона, модули Юнга E (в ГПа), универсальные коэффициенты анизотропии A и температуры Дебая Θ_D (в К) для ХА и T^p структур Fe_2RhZ и для $L1_0$ структуры Rh_2FeZ ($c/a > 1.0$). Приведены также литературные значения для Rh_2FeGa .

Z	Fe_2RhZ				Rh_2FeZ							
	ХА		T^p		$L1_0$							
	ν	E	A	Θ_D	ν	E	A	Θ_D	ν	E	A	Θ_D
Al	0,316	232,8	1,17	578	0,275	263,3	0,642	705	0,294	277,9	0,276	644
Ga	0,367	164,0	8,23	485	0,327	203,6	2,976	563	0,335	219,6	1,536	531
									0,323	221,6	1,929	
									[198]	[198]	[198]	
In	0,384	121,1	10,33	372	0,364	134,7	7,646	414	0,323	214,2	0,802	479
Si	0,386	161,7	2,74	549	0,301	275,7	1,053	738	0,342	243,8	1,309	592
Ge	0,341	197,0	2,35	537	0,313	225,2	0,918	611	0,346	217,9	1,198	516
Sn	0,350	170,2	3,67	445	0,327	184,9	1,298	490	0,312	239,3	0,261	505

$$f(T) = \tanh \left[f(T) \frac{T_C}{T} \right], \quad (4.1)$$

Разность энергий между спин-вверх и спин-вниз зонами для любого вектора \mathbf{k} пропорциональна намагниченности, а собственные значения энергии интерполируются как:

$$\varepsilon_{\pm}^{ferro}(n, \mathbf{k}, T \neq 0) = \varepsilon_{\pm}^{para}(n, \mathbf{k}) - [\varepsilon^{para}(n, \mathbf{k}) - \varepsilon_{\pm}^{ferro}(n, \mathbf{k}, T = 0)] \frac{M(T)}{M_0}, \quad (4.2)$$

где $para$ и $ferro$ - значения энергии для зоны с индексом n и k для парамагнитной ферромагнитной фазы, знак соответствует спин-вверх и спин-вниз зонам, $\frac{M(T)}{M_0}$ - относительная намагниченность при температуре T .

Начнем с рассмотрения температурного влияния на форму ПФ. Ее сечения для разных долей от намагниченности насыщения (см. Таблицу 3) при $k_z = 1,0$ и $k_z = 0,5$ для спин-вверх и спин-вниз зон показаны на рисунке 4.4. В случае РВЕ с увеличением температуры расстояние между границами спин-вверх листов уменьшается, а границы становятся менее изогнутыми, что указывает на увеличение вложенности и уменьшение длины вектора \mathbf{q} . Для спин-вниз зон

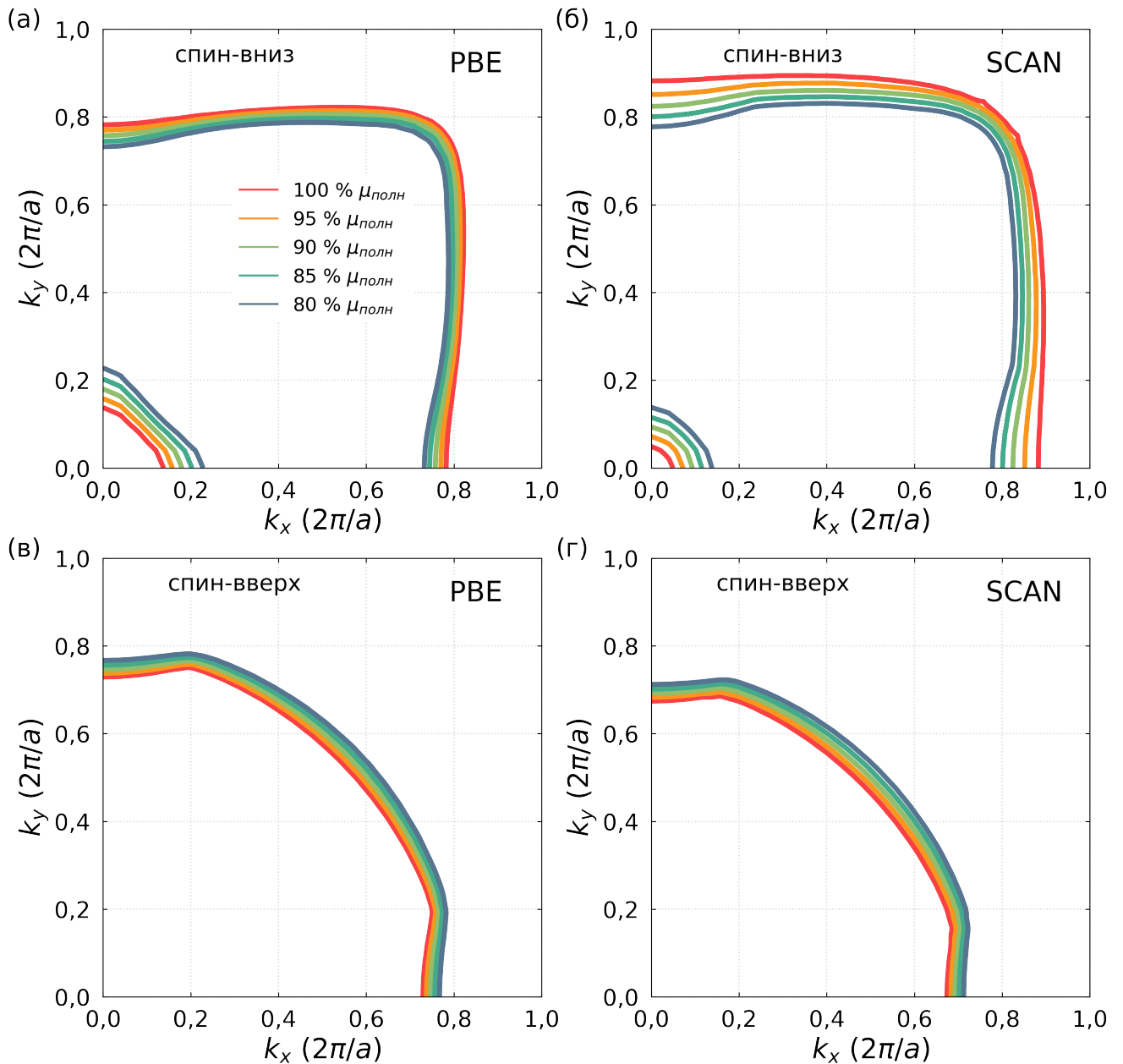


Рисунок 4.4 — Сечения ПФ (а), (в) для спин-вверх зон при $k_z = 1,0$ и (б), (г) для спин-вниз зон и при $k_z = 0,5$ для различных значений температуры/намагниченности

наблюдается противоположная картина, границы удаляются друг от друга и становятся все менее параллельными. Из этого следует, что с ростом температуры роль спин-вверх электронов в образовании нестинга должна возрастать, а спин-вниз полос уменьшаться. Для SCAN наблюдается аналогичная картина, за исключением того, что расширение спин-вниз полосы происходит быстрее и не параллельность частей поверхности наблюдается более выражено. Такие изменения ПФ, конечно, отражаются на поведении восприимчивости, показанной на рисунках 4.6 (а, б). Для спин-вверх электронов с ростом температуры

пики восприимчивости удаляются друг от друга и становятся более резкими. Для спин-вниз электронов пики сближаются и сливаются в один при $\xi = 0.5$ и намагниченности 90% от максимальной для PBE. Для SCAN пики также становятся ближе друг к другу, но не сливаются, а при намагниченности, начиная с 85% от полной, пик ассоциируемый с нестингом спин-вниз электронов исчезает. В случае SCAN, при намагниченности 85%, соответствующий температуре 250 К, вектор вложенности \mathbf{q}_1 соответствует смягчению фононной моды TA_2 для SCAN происходящему при температуре предмартенситного перехода [247].

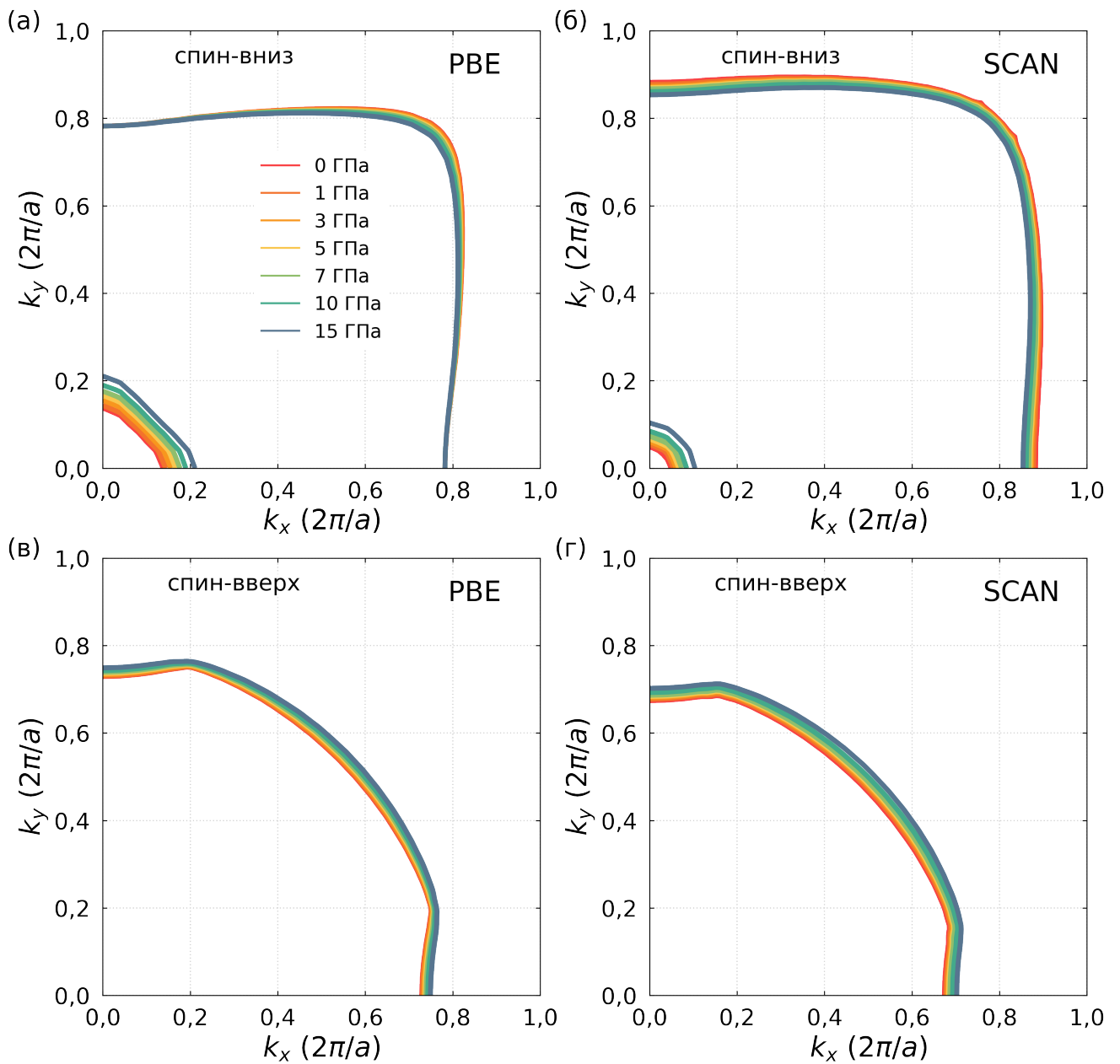


Рисунок 4.5 — Сечения ПФ (а), (в) для спин-вверх зон при $k_z = 1,0$ и (б), (г) для спин-вниз зон и при $k_z = 0,5$ для различных значений гидростатического давления

Далее рассмотрим зависимость ПФ от давления показанного на рисунке 4.5. В целом, изменения аналогичны изменениям, которые наблюдаются при увеличении температуры, так как увеличение давления также приводит к уменьшению магнитного момента [293; 294]. Уменьшение магнитного момента в данном случае происходит из-за уменьшения расстояния Mn-Mn, вследствие чего усиливаются антиферромагнитные взаимодействия, что наблюдается во многих сплавах Гейслера содержащих Mn [293—295]. При увеличении давления расчеты PBE и SCAN предсказывают расширение спин-вниз листа и сужение спин-вверх листа ПФ. Отличия влияния давления от влияния температуры проявляется только в скорости изменения магнитного момента, при увеличении давления магнитный момент падает медленнее, чем при увеличении температуры. Аналогичные же изменения происходят и с функцией обобщенной восприимчивости, показанной на рисунках 4.6 (в, г). С увеличением давления пики для спин-вверх зон становятся более острыми, а их положение практически не меняется. Для спин-вниз зон с увеличением давления расстояние между пиками уменьшается. При учете всех зон в случае SCAN дополнительные пики исчезают при давлении 10 ГПа, и при этом же давлении пики восприимчивости приблизительно соответствуют вектору, при котором наблюдается фонная аномалия. Таким образом SCAN правильно предсказывает особенности не только кулоновской, но и обменной энергии и может быть использован для построения магнитных и структурных фазовых диаграмм.

Перейдем от металлического к полупроводниковому немагнитному сплаву Гейслера CoFeTiAl и рассмотрим влияние гидростатического давления на его электронные свойства. Влияние внешнего давления на ширины прямых и непрямых запрещенных зон показано на рисунке 4.7. Энергии переходов зависят от давления вследствие того, что незанятые и занятые состояния под действием внешнего давления и, следовательно уменьшения объема, сдвигаются вверх и вниз. Энергии переходов Г-Г и Г-Х линейно возрастают, однако с медленной скоростью. В это же время энергия перехода X-X уменьшается с ростом давления.

Теперь рассмотрим полуметаллический Co₂FeSi. В целом, поведение ширины щели при росте давления совпадает с таковой для CoFeTiAl в случае PBE. Для SCAN же картина несколько отличается, сначала ширина щели немного увеличивается, однако при давлении 3 ГПа, зависимость меняется на противоположную, можно сказать, что ширина запрещенной зоны не зависит от давления для SCAN. Такая зависимость по видимому должна быть более обоснованной

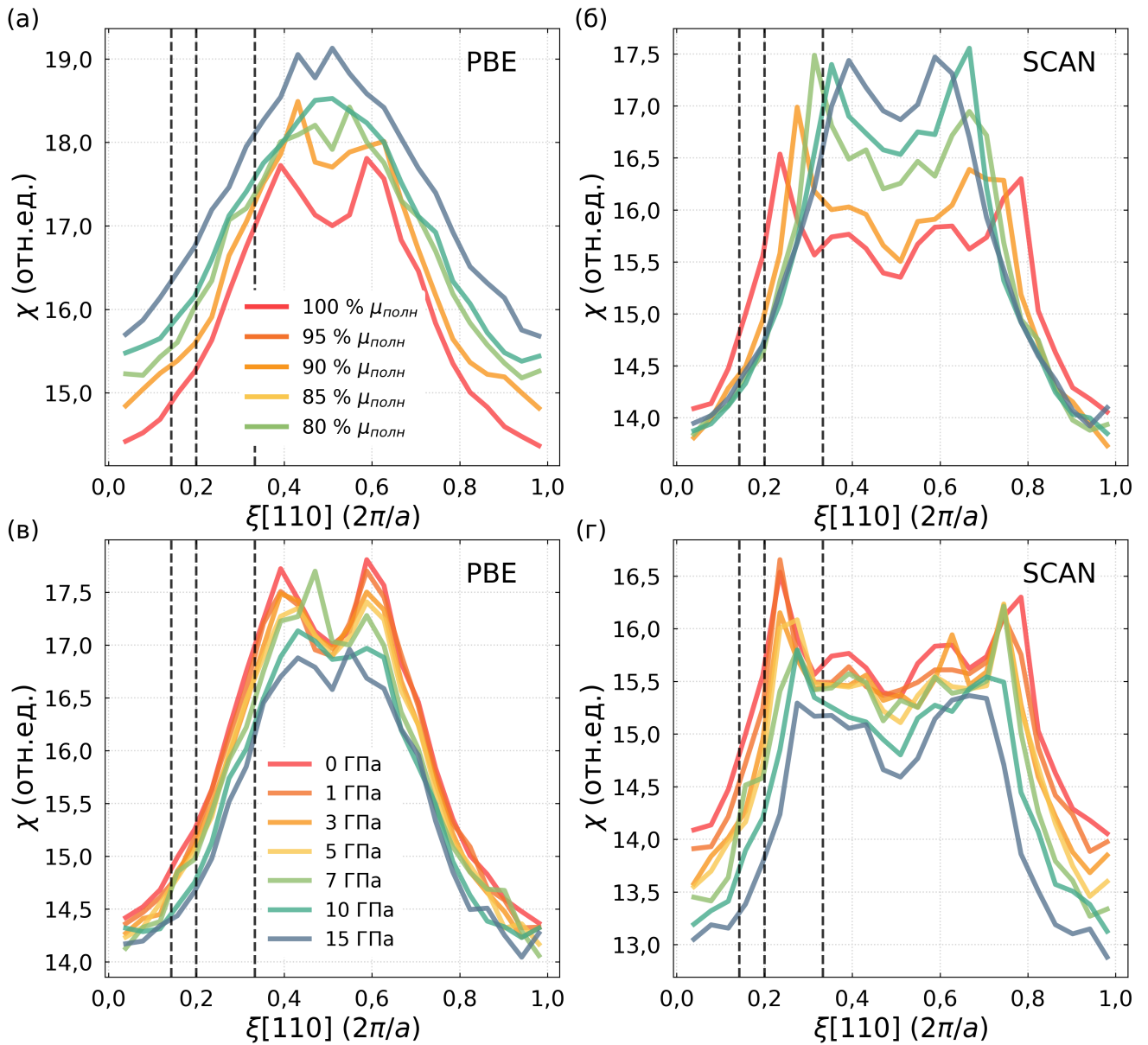


Рисунок 4.6 — Обобщенная электронная восприимчивость в направлении [110] для различных значений (а,б) температуры/намагниченности и (в,г) гидростатического давления. Вертикальные пунктирные линии показывают период модуляции соответствующей структуры

т.к. запрещенная зона создается в основном атомами Со и электронные состояния, связанные с ней являются локализованными и должны слабо изменяться при приложении давления. Такое поведение наблюдалось экспериментально и теоретически для многих полуметаллических полных [296–298] и половинных сплавов Гейслера [299; 300].

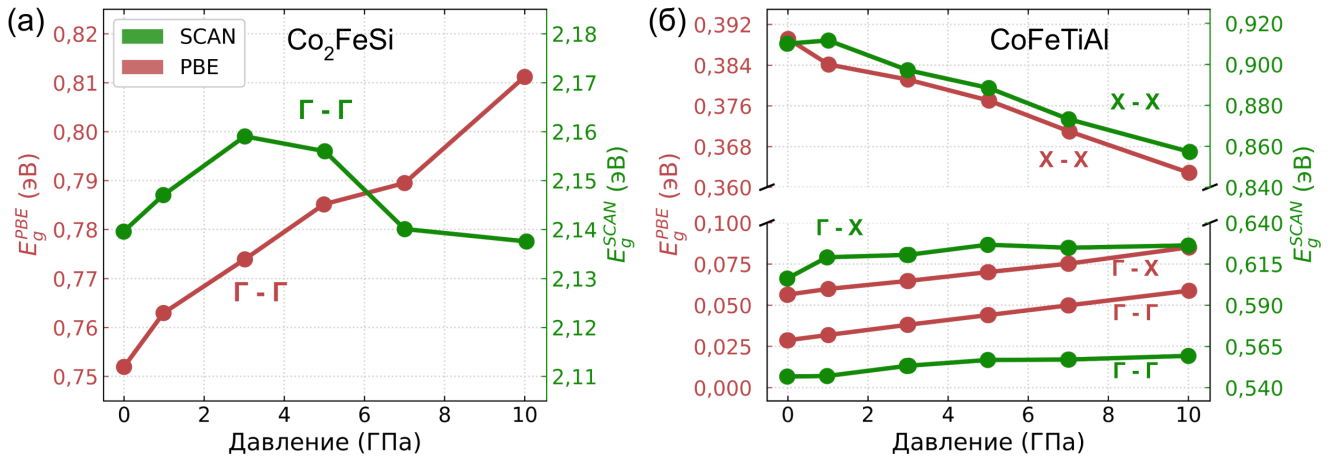


Рисунок 4.7 — Энергии перехода между точками высокой симметрии в зависимости от внешнего давления для (а) Co_2FeSi и (б) CoFeTiAl , рассчитанные с помощью PBE и SCAN [A7]

4.4 Фазовые диаграммы

Кроме предсказания самих фаз и их свойств важно, чтобы используемый функционал был в состоянии правильно описывать области их стабильности и переходы между ними. Особую важность данный аспект приобретает для еще не синтезированных соединений.

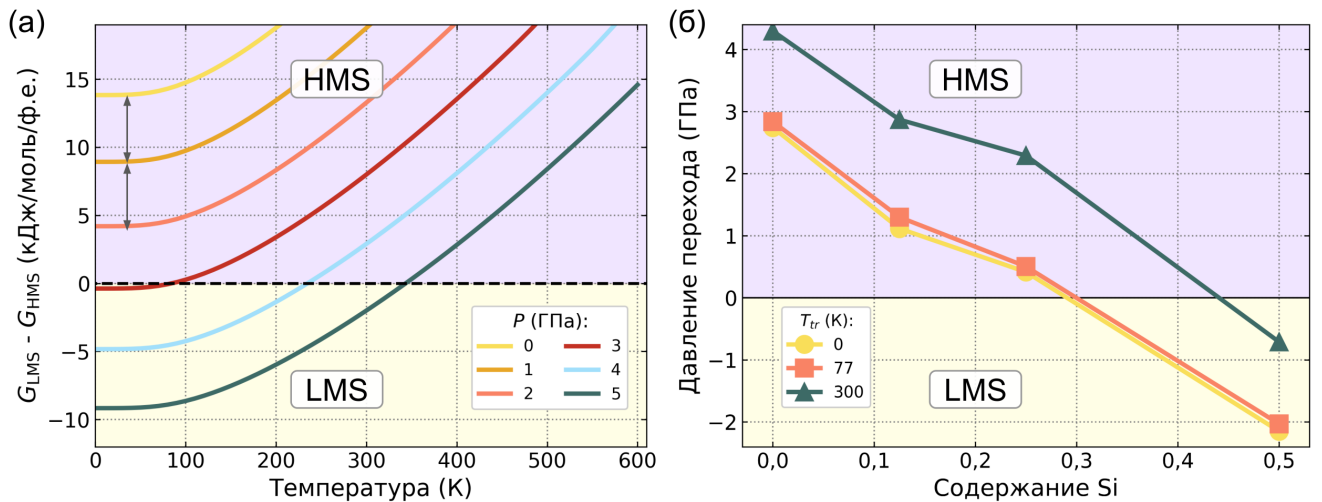


Рисунок 4.8 — (а) Температурная зависимость разности энергий Гиббса между LMS и HMS Mn_2VGe для различных значений приложенного гидростатического давления P . (б) Давление необходимое для перехода между фазами LMS и HMS в зависимости от содержания Si

Для начала рассмотрим возможность перехода между фазами LMS и HMS в Mn_2VGe в зависимости от температуры и внешнего давления, предсказанного

только при использовании SCAN и еще не подтвержденного экспериментально. Для этого на рисунке 4.8(а) представлена разность энергий Гиббса между этими двумя фазами (температуры Дебая приведены в Таблице 7). Здесь для простоты пренебрегаем магнитным и электронным вкладами в энтропию. Ниже 3 ГПа переход не происходит. При более высоких давлениях температура перехода линейно изменяется с ростом давления. Такое поведение наблюдается благодаря тому, что объем для LMS и HMS изменяется не одинаково из-за разных значений модулей объемной упругости, что связано с различием типа химической связи в них. Диапазон давлений мал по сравнению с модулем объемной упругости $P \ll B$, поэтому можно считать, что $B = B_0 = -V \frac{dP}{dV}$ не зависит от давления. Скорость изменения энтальпии с давлением определяется выражением: $\frac{dH}{dV}|_T = \frac{dE}{dV}|_T + V \frac{dp}{dV}|_T + P$. Первый член равен давлению с противоположным знаком $\frac{dE}{dV}|_T = -P$. Вторым членом - модуль объемной упругости. Таким образом, скорость изменения энтальпии при изменении объема пропорциональна модулю объемной упругости $\frac{dH}{dV}|_T = -B_0$. Исходя из полученных значений объемного модуля упругости можно заключить, что энергия LMS фазы с ростом давления увеличивается в \approx два раза быстрее, чем энергия HMS фазы, что позволяет уменьшать энергетический барьер между ними, вплоть до полного вырождения. Таким образом, для перехода между LMS и HMS фазами при комнатной температуре необходимо давление ≈ 4 ГПа. Кроме того, как показано в Главе 2 на рисунке 2.9, разница энергий между LMS и HMS фазами линейно уменьшается при замене Ge на Si. Благодаря этому можно управлять давлением и температурой перехода. На рисунке 4.8(б) представлена зависимость давления перехода (P_{tr}) от LMS фазы к HMS фазе в зависимости от содержания Si при температурах (T_{tr}) 0 К, жидкого азота и комнатной температуре. Как P_{tr} , так и T_{tr} оценивались из пересечения энергий Гиббса фаз LMS и HMS. При каждом составе Θ_D для LMS и HMS фаз определялась путем линейной интерполяции значений для $x = 0$ ($\Theta_D^{LMS} \approx 593$ К и $\Theta_D^{HMS} \approx 373$ К) и $x = 0.5$ ($\Theta_D^{LMS} \approx 625$ К и $\Theta_D^{HMS} \approx 419$ К). Увеличивая концентрацию Si, становится возможным регулировать давление, необходимое для магнитообъемного перехода между HMS и LMS фазами. Положительное значение P_{tr} (сжатие решетки) активирует переход HMS \rightarrow LMS, а отрицательное значение P_{tr} (расширение решетки) стимулирует переход LMS \rightarrow HMS. Например, при нулевой и комнатной температурах для активации перехода при $x = 0,125$ требуется давление всего 1 и 2,8 ГПа, соответственно. Увеличение со-

держания Si снижает давление перехода, которое при комнатной температуре становится практически равным нулю при $x \approx 0,45$.

Далее перейдем к описанию магнитных фазовых диаграмм в рамках SCAN, а именно рассмотрим переход ферромагнетик-парамагнетик. Температура Кюри является крайне важным параметром для использования полуметалла в качестве спинового инжектора для спинтронных устройств, так как чем она выше, тем выше степень поляризации при конечных температурах. Соответственно точность ее определения является одним из решающих для развития спинтроники и расчетных методов. Конечно расчет температуры Кюри зависит не только от обменно-корреляционного функционала, влияющего на силу обменных взаимодействий, но и от других параметров, не связанных с DFT расчетами, например выбранного Гамильтониана, геометрии системы, применяемого алгоритма.

Для определения значений T_C сначала были рассчитаны параметры обменного взаимодействия в модели Гейзенберга J_{ij} . Для проведения расчетов констант магнитного обмена J_{ij} был использован метод функций Грина с локальным жестким вращением спина, рассматриваемым как возмущение [301] и реализованный в пакете TB2J Python [302]. Для этого были использованы максимально локализованные функции Ванье [303], которые вычислялись с помощью кода Wannier90 [304]. На рисунке 4.9, в качестве примера, представлены межатомные магнитные обменные взаимодействия для ХА- и T^p - Fe_2RhSi и $L1_0$ - Rh_2FeGa . Результаты для других исследуемых соединений качественно не отличаются от представленных на рисунке 4.9 Для Fe_2RhSi в структуре T^p основного состояния доминирует FM взаимодействие Fe_1 - Fe_2 ближайших соседей, которое в два раза больше, чем в структуре ХА. Этот результат связан с меньшим расстоянием между парами атомов в T^p структуре ($d/a \approx 0.414$) по сравнению со структурой ХА ($d/a \approx 0.431$) и, следовательно более сильной гибридизацией между d орбиталями атомов Fe, а также большими магнитными моментами атомов Fe_1 и Fe_2 . Для последующих координационных сфер Fe-Fe взаимодействия как в T^p , так и в ХА структурах достаточно быстро спадают, и оказываются практически одинаковыми по величине. Кроме того, эти взаимодействия демонстрируют знакопеременный характер, что указывает на конкуренцию между FM и AFM связями с увеличением расстояния. Вторым по силе взаимодействием являются Fe-Rh взаимодействия для ХА и T^p , которые значимы только для ближайших соседей. Обменные взаимодействия Rh-Rh

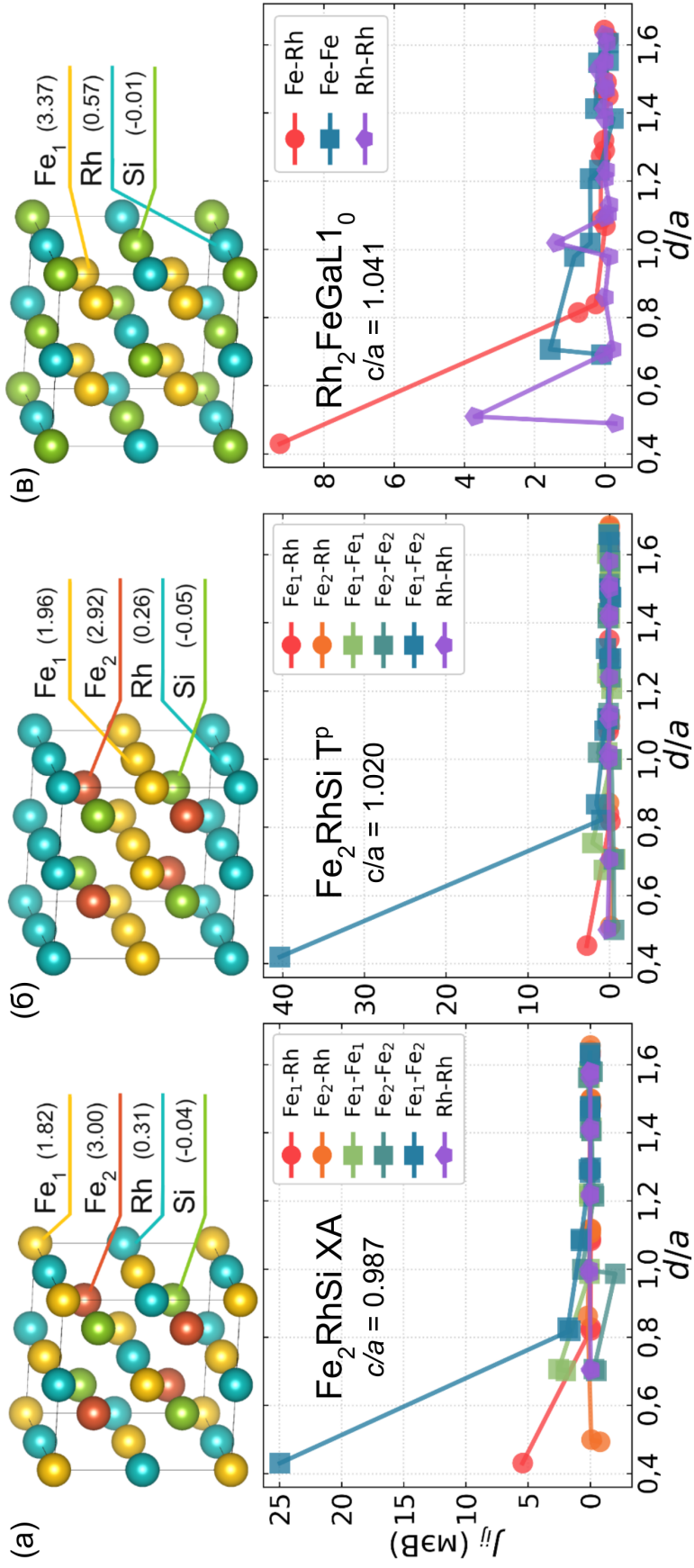


Рисунок 4.9 — Обменные константы Гейзенберга для (а) XA- и (б) TP- Fe_2RhSi и (в) $L1_0-Rh_2FeGa$ в зависимости от расстояния d/a между взаимодействующими парами атомов. Межатомное расстояние задается в единицах соответствующей постоянной решетки a . Взаимодействие с атомами Si и Ga не показано, так как оно пренебрежимо мало.

В скобках приведены парциальные магнитные моменты в μ_B

между атомами Rh пренебрежимо малы во всем исследуемом диапазоне расстояний. В случае $L1_0$ -Rh₂FeGa наибольшее взаимодействие наблюдается между ближайшей парой атомов Fe-Rh из-за наименьшего расстояния между ними ($d/a \approx 0.430$). Увеличение расстояния приводит к исчезновению взаимодействий Fe-Rh, аналогично ХА- и T^p-Fe₂RhSi. Что касается Fe-Fe взаимодействий, для них также характерен затухающий осциллирующий характер, подобно ХА- и T^p-Fe₂RhSi, с увеличением d/a . Для Rh-Rh взаимодействий в $L1_0$ -Rh₂FeGa характерно осциллирующее затухающее поведение с двумя выраженными пиками и более высокими значениями J_{ij} , чем для ХА- и T^p-Fe₂RhSi.

Далее набор J_{ij} как функции расстояния между взаимодействующими атомами использовался в качестве входных параметров для Монте-Карло (МК) симуляций в модели Гейзенберга с помощью кода Vampire 5.0 [317]. Вычислительная ячейка содержала $\approx 3 \times 10^5$ атомов, число шагов МК принималось равным 10^5 . Рисунок 4.10 иллюстрирует зависимость T_C от числа валентных электронов N_{ve} для Fe₂RhSi и Rh₂Fe(Ga, In, Al) в их основных состояниях, а также для известных полуметаллических сплавов Гейслера, исследованных теоретически и экспериментально в предыдущих работах [171; 194; 240; 242; 264; 305—316]. Подчеркнем, что в соответствии с правилом Слейтера-Поллинга возможны три случая полуметаллическости [180—182]: (i) для $N_{ve} < 24$, запрещенная зона при E_F существует для спин-вверх электронов; (ii) для $N_{ve} = 24$, полупроводниковый характер зонной структуры, например бесщелевой полупроводник; (iii) для $N_{ve} > 24$, запрещенная зона при E_F существует для спин-вниз электронов.

Для визуального сравнения значений T_C удобно выделить на диаграмме основные семейства сплавов. Наиболее широко представленными соединениями являются сплавы основе Mn- и Co. Сплавы на основе Mn образуют три группы полуметаллических или почти полуметаллических соединений ($N_{ve} < 24$, $N_{ve} = 24$ и $N_{ve} > 24$) со средними значениями T_C в диапазоне от 400 до 900 К. Большинство сплавов на основе Co с $N_{ve} > 24$ демонстрируют наибольшие значения T_C , изменяющиеся в диапазоне от 950 до 1200 К. Что касается образцов на основе Fe, Fe₂(Cr,Mn)Si они имеют меньшие значения T_C , ≈ 520 и 220 К, соответственно. В отличие от 3d соединений на основе Fe, для 4d систем Fe₂RhSi, с помощью SCAN, были предсказаны высокие температуры Кюри ≈ 950 К для структуры ХА ($P = 99\%$) и ≈ 1000 К для структуры T^p основного состояния ($P = 75\%$). Полученные значения T_C хорошо согласуются с эксперименталь-

из-за слабых обменных взаимодействий, которые показаны на рисунке 4.9. Из представленного выше можно предположить, что SCAN правильно оценивает константы обменного взаимодействия. Подтверждением этому также является возможность предсказания высоко-спинового комплекса в сплавах Гейслера, рассмотренного в Главе 3.

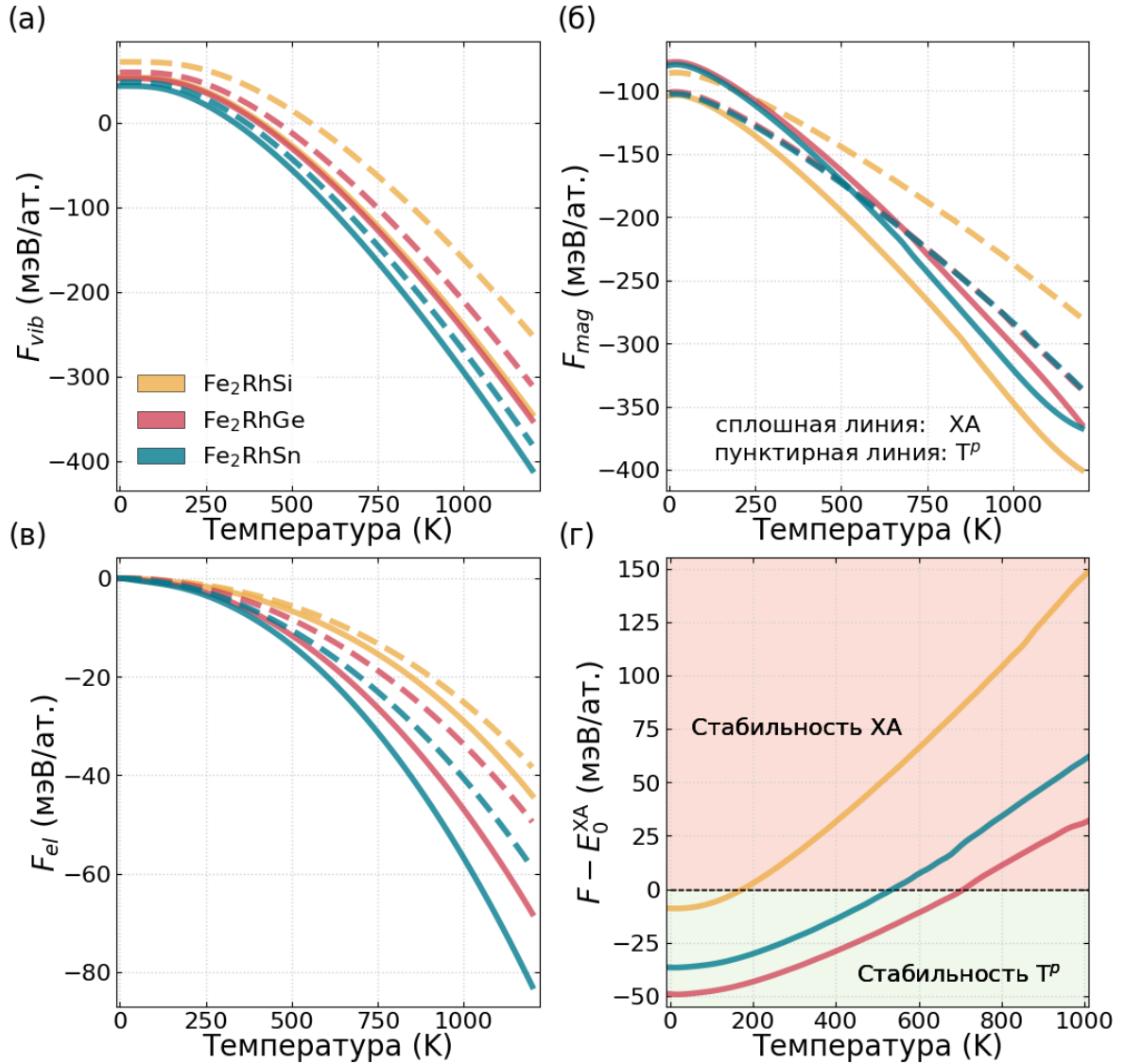


Рисунок 4.11 — Решеточный (а), магнитный (б) и электронный (в) вклады в свободную энергию и (г) Разница в свободных энергии T^p и XA структур Fe₂RhZ (Z = Si, Ge, Sn)

Так как на сегодняшний день еще нет убедительных доказательств экспериментального наблюдения сплавов Гейслера со структурой T^p на следующем шаге была оценена термодинамическая устойчивость фазы T^p по отношению к инверсной структуре XA при конечных температурах. В данном случае свободная энергия была рассчитана с учетом колебательных вкладов, полученных

в рамках квазигармонической модели Дебая, вклада электронов, описанными с помощью модели Зоммерфельда, и магнитного вклада, полученного при моделировании Монте-Карло с гамильтонианом Гейзенберга и *ab initio* обменных взаимодействий полученных на предыдущем шаге. На рисунке 4.11 показаны решеточная, магнитная, электронная и полная свободная энергии, а также разница в свободных энергиях $\Delta F(T) = F_{T^p}(T) - F_{XA}(T)$ для соединений $\text{Fe}_2\text{Rh}(\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn})$ в зависимости от температуры T . Колебательная свободная энергия для сплавов XA ниже, чем для соответствующих сплавов T^p , что связано с уменьшением температуры Дебая. Меньший, но сопоставимый вклад дает магнитная часть. Эти сплавы показывают большую магнитную свободную энергию, что связано в основном с большими значениями обменных параметров (см. раздел 4.10). Значительно меньший вклад вносит электронная подсистема из-за малой занятости электронов на уровне Ферми, обусловленной полуметаллическим состоянием (см. Главу 3 рисунок 3.13). Для всех соединений структура T^p обладает наименьшей свободной энергией при $T = 0$ К и далее сохраняет устойчивость в большом интервале температур. Так, переход между T^p и XA структурами предсказан при температурах 175, 540 и 700 К для Fe_2RhSi , Fe_2RhSn и Fe_2RhGe соответственно. 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.

4.5 Термоэлектрические свойства

В данном параграфе предоставлено описание термоэлектронные характеристик, 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 в сравнении с классическим PBE при описании таких свойств. Эффективность термоэлектрических материалов определяется несколькими параметрами, включая коэффициент Зеебека S , электро- и теплопроводность. Для оценки качества термоэлектрического материала используется безразмерный параметр, термоэлектрическая добротность $ZT = S^2\sigma T/\kappa$. Здесь σ - электропроводность, κ - теплопроводность, состоящая из решеточной (κ_L)

и электронной (κ_e) частей. Для максимизации ZT существует два подхода: увеличение значения коэффициента мощности ($S^2\sigma$) и уменьшение теплопроводности. Уменьшение теплопроводности электронной подсистемы, может негативно сказаться на значениях коэффициента мощности из-за того, что тепло и заряд переносятся одним носителем - электронами, поэтому наиболее простым и эффективным методом является изменение теплопроводности фононной подсистемы κ_L .

На рисунке 4.12 показаны ХА- и T^p - Fe_2RhSi и $L1_0$ - Rh_2FeGa как примеры и типичные представители своей группы. В целом, расчеты транспортных свойств для ХА-, T^p - Fe_2RhZ и $L1_0$ - Rh_2FeZ выявили следующие особенности. Во всех случаях электропроводность для электронов со спином-вниз меньше, чем для электронов со спином-вверх (см. рисунок 4.12). Этот вывод объясняется более низкой, вплоть до нулевой, DOS для спин-вниз канала.

Теплопроводность линейно увеличивается с температурой для электронной подсистемы 4.12 и гиперболически уменьшается для фононной подсистемы 4.13. Видно, что κ_L составляет ≈ 22 и 15 Вт/(м \times К) для T^p - и ХА- Fe_2RhSi . Меньшее значение $\kappa_L(T)$ связано с более низкой температурой Дебая для ХА- Fe_2RhSi . Коэффициент Зеебека для ХА- и T^p - Fe_2RhZ принимает большие значения только для $Z = \text{Si}$. В остальных случаях он мал, что связано с металлическим поведением и, следовательно, большой электронной проводимостью. Для $L1_0$ - Rh_2FeZ с $Z = \text{Al}$, Ga и In коэффициент Зеебека также относительно велик из-за наличия полуметаллической псевдощели для спин-вниз электронов.

На рисунке 4.14 представлена зависимость коэффициента Зеебека и коэффициента полезного действия ZT для обеих спиновых конфигураций ХА- и T^p - Fe_2RhSi и $L1_0$ - Rh_2FeGa от температуры. Для Fe_2RhSi значения S во всем диапазоне температур положительны в канале спин-вниз, что указывает на присутствие дырок как основных носителей заряда (носителей заряда p -типа). Для структуры ХА с ростом температуры коэффициент S увеличивается начиная со 180 $\mu\text{В/К}$ при 100 К и достигает максимального значения 250 $\mu\text{В/К}$, а далее уменьшается до 150 $\mu\text{В/К}$ при 1200 К в спин-вниз канале. В случае T^p структуры, изменение S показывает вдвое меньшие значения. Кроме того, хорошо видно расщепление между компонентами S_x и S_z обусловленное как тетрагональной симметрией, так и различным атомным упорядочением в направлениях x и z . Однако для почти симметричной структуры ХА это расщепление незначительно.

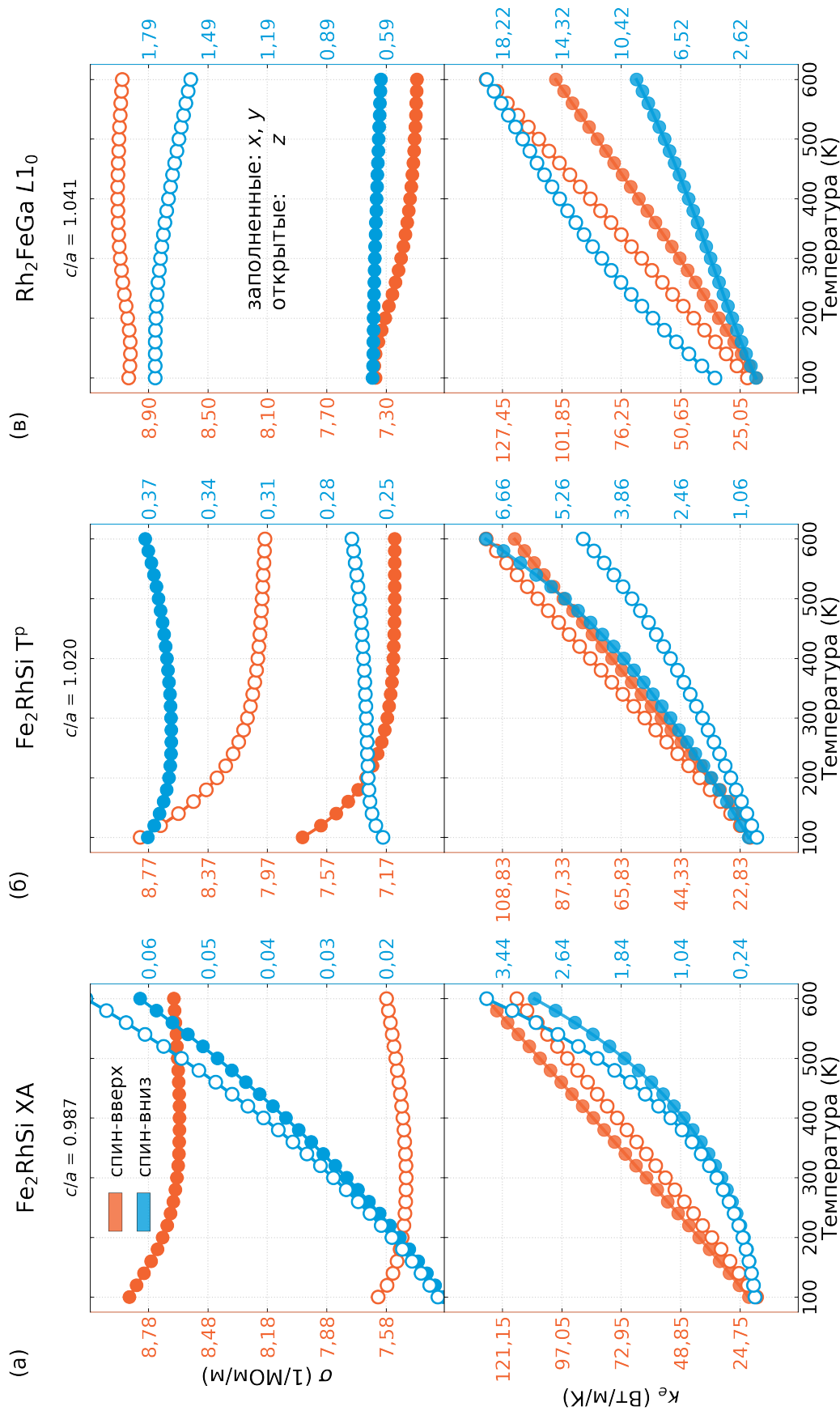


Рисунок 4.12 — Электро- и теплопроводность электронной системы (σ) XA- и Tр- Fe_2RhSi и $L1_0$ - Rh_2FeGa в зависимости от температуры для каждого спина. Коэффициенты представлены вдоль направлений $x = y$ (заполненный маркер) и z (открытый маркер)

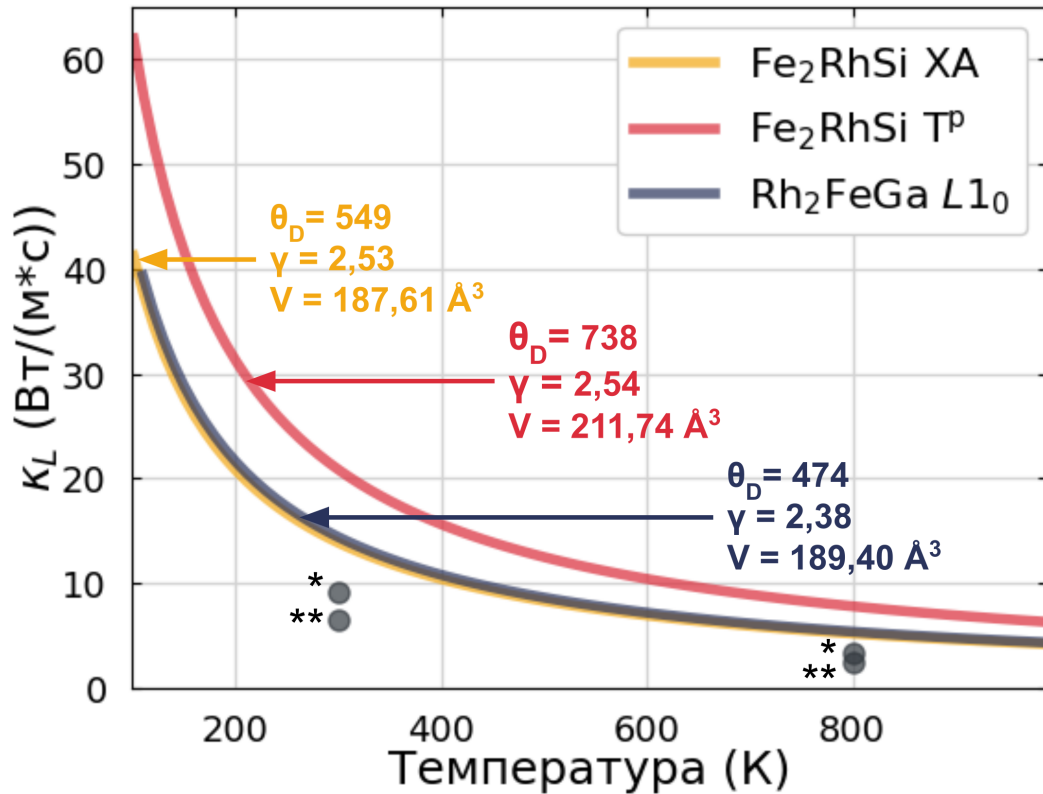


Рисунок 4.13 — Теплопроводность решетки (κ_L) XA- и T^p-Fe₂RhSi и L1₀-Rh₂FeGa как функция температуры. * соответствует значению для Co₂FeSi, а ** - для Co₂FeGa из работы [318]

Большие значения S как для XA, так и для T^p обусловлены, соответственно, наличием явного зазора и псевдозазора эт E_F в спин-вниз канале, и, следовательно, ожидаются небольшие изменения электропроводности с температурой. Металлический спин-вверх канал как XA, так и T^p характеризуется малыми и отрицательными значениями S из-за высокой проводимости электронов как основных носителей заряда n -типа. Видно также, что перегиб кривых $S(T)$ при высоких температурах приходится на T_C .

В случае Rh₂FeGa значения S во всем диапазоне температур оказываются отрицательными в обоих спиновых каналах, что указывает на присутствие электронов в качестве основных носителей заряда n -типа. Из графиков видно, что S уменьшается с увеличением температуры. Для канала спин вниз наклон кривой $S(T)$ более резкий по сравнению с каналом спин вверх. Такое поведение можно объяснить наличием псевдозазора в валентной зоне спин-вниз вблизи E_F . Среднее изменение в S по абсолютной величине сравнимо с изменением в T^p-Fe₂RhSi. Небольшая анизотропия коэффициента S в различных направлениях также видна из-за небольшого тетрагонального искажения ($c/a = 1,041$). Например,

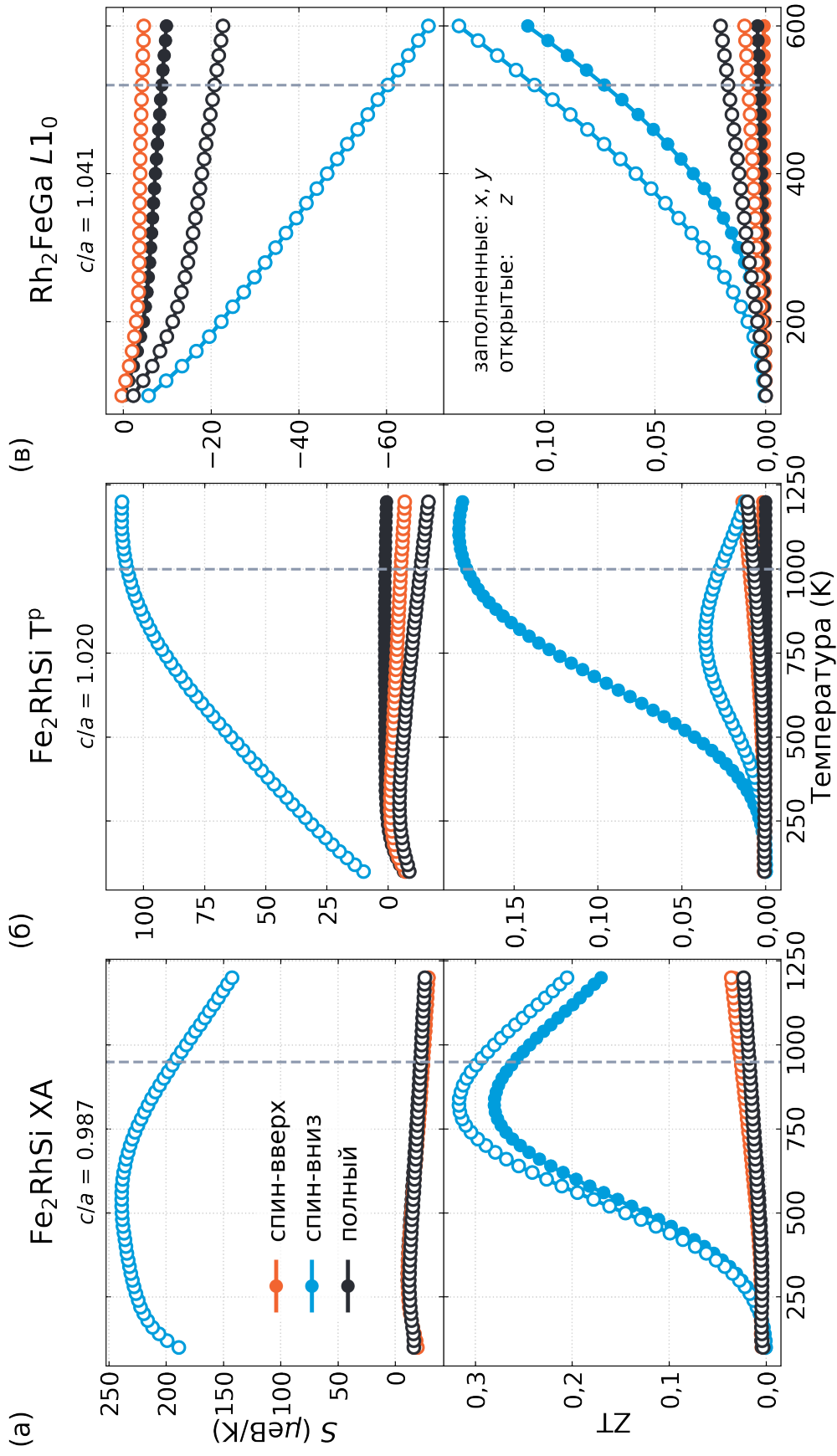


Рисунок 4.14 — Коэффициент Зеебека (S) и коэффициент полезного действия $ZT = S^2\sigma T/\kappa$ XA- и T^p - Fe_2RhSi и $L1_0$ - Rh_2FeGa в зависимости от температуры для каждого спина. Коэффициенты представлены вдоль направлений $x = y$ (заполненный маркер) и z (открытый маркер)

Таблица 9 — Термоэлектрическая добротность ZT для полупроводниковых термоэлектрических материалов (вверху) и для полуметаллических полных и полу-сплавов Гейслера (внизу). Для полуметаллических материалов приведены значения каналов спин-вверх и спин-вниз соответственно.

	300 К		800 К		Ссылка
$(\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75})_2\text{Te}_3$	1,41		-		[319]
$\text{Hf}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{NiSn}$	0,08		0,55		[320]
$\text{Hf}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{NiSn}_{0,975}\text{Sb}_{0,025}$	0,07		0,48		[321]
$\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,05}\text{Sb}_{0,75}$	0,03		0,49		[322]
PbTe	0,83		-		[321]
Zr_2RhGa^*	0,00	0,84	0,02	0,79	[305]
Zr_2RhIn^*	0,00	0,97	0,02	0,69	[305]
CrCaSn^*	0,00	0,95	0,00	0,58	[323]
$\text{XA-Fe}_2\text{RhSi}$	0,03	0,23	0,03	0,21	-
$\text{T}^p\text{-Fe}_2\text{RhSi}$	0,01	0,13	0,01	0,13	-
$L1_0\text{-Rh}_2\text{FeGa}$	0,00	0,11	0,00	0,13	-

* Расчеты проводились при $\kappa_L = 0$, следовательно значение ZT оказывается завышенным.

расчеты коэффициента Зеебека для Zr_2RhZ показывают наименьшие значения в металлическом состоянии со спином вверх и наибольшие значения в полуметаллическом состоянии со спином вниз, 5,65 и -305,8 $\mu\text{эВ/К}$ для $Z=\text{Ga}$, и 7,7 и -753,4 $\mu\text{эВ/К}$ для $Z=\text{In}$ [305].

Далее прокомментируем изменения спинового и полного ZT коэффициента с температурой (нижняя панель рисунка 4.14). Для расчета ZT , $\kappa_L(T)$ была оценена в соответствии с уравнением Слэка [324], используя вычисленные ранее значения температуры Дебая и параметра Грюнайзена. Как упоминалось выше, эффективность преобразования энергии в термоэлектрических материалах определяется безразмерным показателем ZT , значение которого для известных термоэлектрических материалов приведено в Таблице 9. Исследованные соединения демонстрируют достаточно маленькие значения ZT для канала спин-вниз, которые составляют около 0,025 и 0,01 для XA- и $\text{T}^p\text{-Fe}_2\text{RhSi}$, соответственно, и 0,02 для $L1_0\text{-Rh}_2\text{FeGa}$ при 300 К. По мере увеличения температуры, ZT достигает среднего значения ≈ 0.28 при 800 К для $\text{XA-Fe}_2\text{RhSi}$. Для $\text{T}^p\text{-Fe}_2\text{RhSi}$ и $L1_0\text{-Rh}_2\text{FeGa}$ значение ZT изменяется меньше с ростом температуры по сравнению с $\text{XA-Fe}_2\text{RhSi}$, что связано с отсутствием 100% спиновой

поляризации в них. Кроме того, наблюдается анизотропия коэффициента ZT между направлениями x и z , которая наиболее сильна для Fe_2RhSi со структурой T^p .

4.6 Вывод по главе

Результаты исследования механических и термодинамических свойств сильнокоррелированных соединений указывают на различия в предсказаниях стабильности и энергии образования, полученных с использованием функционалов PBE и SCAN. Конкретно, функционал SCAN, демонстрирует тенденцию к уменьшению химической и термодинамической стабильности относительно PBE, делая результаты ближе к экспериментальным значениям. Функционал SCAN проявляет лучшую точность в предсказании стабильности материалов, где ионная и/или ковалентная связь играют важную роль, и где делокализация заряда имеет меньшее влияние.

SCAN также успешно описывает обменную энергию и может быть использован для построения магнитных и структурных фазовых диаграмм. Расчеты, основанные на функционале SCAN, позволяют более точно предсказать условия существования различных фаз и области их стабильности в зависимости от давления, температуры и состава.

Применение функционала SCAN улучшает описание зонной структуры и транспортных свойств полуметаллических ферро- и ферромагнитных сплавов Гейслера, что в свою очередь способствует более точному определению их термоэлектрических характеристик.

Заключение

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 γ -Mn и мартенситной фазе Ni_2MnGa . 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 α -Mn и V_3Ga . Для сплавов Fe_2RhZ предсказано новое основное состояние в виде T^p структуры. Для сплавов Mn_2YZ предсказано наличие новой $L2_1$ ферромагнитной структуры 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. 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 α , 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 Ni_2MnGa . Показано, что при учете влияния температуры и гидроста-

- тического давления на топологию поверхности Ферми Ni_2MnGa , вектор нестинга для SCAN совпадает с вектором смягчения 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 Mn_2 . Так, частичная замена Ge на Si в Mn_2VGe 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 Fe_2RhZ и Rh_2FeZ ($Z = \text{Al, Si, Ga, Ge, In, Sn}$) и рассчитаны температуры Кюри. Определенные температуры Кюри согласуются с экспериментальными данными. Значение T_C для Fe_2RhSi 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 сохра-

няет 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 Fe_2RhZ и Rh_2FeZ .

Благодарности

Особая благодарность выражается научному руководителю диссертанта, Василию Дмитриевичу Бучельникову, за его неоценимый вклад в мое научное становление. Он не только поделился своими знаниями и опытом, но и предоставил мне научную свободу, вдохновляя к самостоятельному исследованию и развитию идей. Благодаря его гибкому подходу к обучению и поддержке, я чувствовал себя уверенно в исследовательской работе и имел возможность воплощать свои научные интересы в жизнь. Его советы и рекомендации всегда были ценным руководством, позволяющим мне расти и развиваться как научному сотруднику. Каждое задание, предложенное им, стимулировало мой личностный и профессиональный рост. Также нельзя не отметить его определяющий вклад в выбор научного вектора моей работы. Благодаря его помощи и поддержке я смог четко определить свои научные интересы и уверенно двигаться по пути научного роста.

Автор выражает искреннюю благодарность старшему коллеге и наставнику, Владимиру Владимировичу Соколовскому, за его вклад в мое образование и профессиональное развитие. Благодаря его руководству и поддержке я не только приобрел новые знания, но и научился относиться к вещам проще и эффективно решать поставленные задачи. Его вклад в развитие моих умений в области программирования заслуживает особого внимания, поскольку сегодня это неотъемлемая часть моей научной деятельности. Я благодарен Владимиру Владимировичу за его дружественную поддержку, советы и постоянное стремление помочь мне стать лучшим ученым. И, конечно, отдельная благодарность за его бескорыстную помощь в редактировании данной диссертации. Его ценные замечания и предложения способствовали улучшению качества и ясности изложения данных исследовательских результатов.

Автор благодарит старшего соученика и друга, Ольгу Николаевну Мирошкину, за ее вдохновляющий пример, оригинальные идеи и неизменную помощь в решении различных задач. Особенно хочу подчеркнуть умение Ольги Николаевны отстаивать высокие стандарты качества и в содержании и в форме научных работ. Ее качество подготовки докладов и графических материалов стало для меня образцом, которому я стремлюсь соответствовать. Ее профессионализм и добросовестность в выполнении научных задач были для меня источником вдохновения и мотивации.

Хочу выразить искреннюю благодарность своей коллеге и другу, Марии Викторовне Матюниной, за ее поддержку как в научной сфере, так и в повседневной жизни. Также хочу выразить признательность за наше продуктивное общение по самым разным вопросам, которое всегда вдохновляет и приносит новые идеи. Отдельно хочу отметить ценную помощь в оформлении документов, особенно в контексте подготовки данной диссертации.

Благодарность выражается моему репетитору по физике в старших классах, Бауэр Нине Михайловне. Она научила меня основам физики и математики, которые стали фундаментом для моего дальнейшего обучения и работы. Терпение и профессионализм Нины Михайловны оказали на меня большое влияние, и я признателен за все знания и навыки, которые получил благодаря её помощи.

Автор от всей души благодарит своего друга и тренера по историческому фехтованию, Петра Федоровича Васильева, за важный вклад в развитие личностных качеств диссертанта. Благодаря глубоким и захватывающим дискуссиям с ним, автор расширил свой взгляд на мир и стал лучше понимать себя. Под руководством тренера автор не только приобрел новые спортивные навыки, но и обрел смелость уверенно отстаивать свою точку зрения в любой ситуации. Также автор выражает глубокую признательность главному тренеру спортивного клуба "Золотой Сокол" Дмитрию Андреевичу Усольцеву за пример стойкости и неуклонного стремления к совершенству. Благодаря его непоколебимому духу и упорному труду, автор находит в себе силы преодолевать трудности и стремиться к новым вершинам в своем профессиональном и личностном развитии.

Автор благодарит своих родителей, Ольгу Сергеевну Байгутлину и Расула Исмагиловича Байгутлина, за их любовь, поддержку и веру на протяжении всей жизни. Чуткость и забота мамы были моими опорами, помогая пройти через любые трудности. Папа всегда поддерживал мой интерес к науке, обсуждал со мной новые идеи и поощрял мои исследования. Автор глубоко признателен своей бабушке, Татьяне Васильевне Хивренко, за ее огромные усилия, вложенные в меня с самого детства. Ее участие в моем воспитании оставило неизгладимый след в моей жизни, сформировав многие черты моей личности и определив жизненные ценности.

Особая благодарность выражается любимой девушке и спутнице жизни автора, Полине Олеговне Хоменко. Её любовь, безусловная поддержка и вера в меня стали непреодолимым источником силы и уверенности в себе. Её присутствие в моей жизни придает мне не только эмоциональное спокойствие, но и веру в то, что вместе мы сможем преодолеть любые препятствия. Полина воодушевляет меня на самосовершенствование своим примером, опытом и уникальным видением. С тобой я понимаю, что смысл жизни не столько в самом пути, сколько в том, кто идет рядом.

Список литературы

1. *Austin, B.* Nersc-10 Workload Analysis (Data from 2018) [Электронный ресурс] / B. Austin. — 2020. — URL: https://portal.nersc.gov/project/m888/nersc10/workload/N10_Workload_Analysis.latest.pdf (visited on 03/09/2024).
2. Topological insulators in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single Dirac cone on the surface / H. Zhang, C.-X. Liu, X.-L. Qi, [et al.] // *Nature Physics*. — 2009. — Vol. 5, no. 6. — P. 438—442.
3. Observation of a large-gap topological-insulator class with a single Dirac cone on the surface / Y. Xia, D. Qian, D. Hsieh, [et al.] // *Nature Physics*. — 2009. — Vol. 5, no. 6. — P. 398—402.
4. *Oganov, A. R.* High-pressure phases of CaCO_3 : crystal structure prediction and experiment / A. R. Oganov, C. W. Glass, S. Ono // *Earth and Planetary Science Letters*. — 2006. — Vol. 241, no. 1/2. — P. 95—103.
5. Pressure-induced metallization of dense $(\text{H}_2\text{S})_2\text{H}_2$ with high- T_c superconductivity / D. Duan, Y. Liu, F. Tian, [et al.] // *Scientific Reports*. — 2014. — Vol. 4, no. 1. — P. 6968.
6. A Guide to In Silico Drug Design / Y. Chang, B. A. Hawkins, J. J. Du, [et al.] // *Pharmaceutics*. — 2023. — Vol. 15, no. 1. — P. 49.
7. From DFT to machine learning: recent approaches to materials science—a review / G. R. Schleder, A. C. Padilha, C. M. Acosta, [et al.] // *Journal of Physics: Materials*. — 2019. — Vol. 2, no. 3. — P. 032001.
8. *Wesolowski, T. A.* Applications of Density Functional Theory to Biological Systems / T. A. Wesolowski, J. Weber // *Molecular Orbital Calculations for Biological Systems*. — Oxford University Press, 1998.
9. Density functional theory with dispersion corrections for supramolecular structures, aggregates, and complexes of (bio) organic molecules / S. Grimme, J. Antony, T. Schwabe, [et al.] // *Organic & Biomolecular Chemistry*. — 2007. — Vol. 5, no. 5. — P. 741—758.

10. *Tandon, H.* A brief review on importance of DFT in drug design / H. Tandon, T. Chakraborty, V. Suhag // Research in Medical & Engineering Sciences. — 2019. — Vol. 39. — P. 46.
11. *Langreth, D. C.* The exchange-correlation energy of a metallic surface / D. C. Langreth, J. P. Perdew // Solid State Communications. — 1975. — Vol. 17, no. 11. — P. 1425—1429.
12. *Gunnarsson, O.* Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism / O. Gunnarsson, B. I. Lundqvist // Physical Review B. — 1976. — Vol. 13, no. 10. — P. 4274.
13. *Mandal, S.* Efficient computation of free energy surfaces of chemical reactions using ab initio molecular dynamics with hybrid functionals and plane waves / S. Mandal, N. N. Nair // Journal of Computational Chemistry. — 2020. — Vol. 41, no. 19. — P. 1790—1797.
14. *Sun, J.* Low-cost alternatives to the Bethe-Salpeter equation: Towards simple hybrid functionals for excitonic effects in solids / J. Sun, J. Yang, C. A. Ullrich // Physical Review Research. — 2020. — Vol. 2, no. 1. — P. 013091.
15. Random-phase approximation methods / G. P. Chen, V. K. Voora, M. M. Agee, [et al.] // Annual Review of Physical Chemistry. — 2017. — Vol. 68. — P. 421—445.
16. The MLIP package: moment tensor potentials with MPI and active learning / I. S. Novikov, K. Gubaev, E. V. Podryabinkin, [et al.] // Machine Learning: Science and Technology. — 2020. — Vol. 2, no. 2. — P. 025002.
17. *Perdew, J. P.* Can Density Functional Theory Describe Strongly Correlated Electronic Systems? / J. P. Perdew // Electron Correlations and Materials Properties 2. — Springer, 2003. — P. 237—252.
18. *Pavarini, E.* Solving the strong-correlation problem in materials / E. Pavarini // La Rivista del Nuovo Cimento. — 2021. — Vol. 44. — P. 597—640.
19. *Sun, J.* Strongly constrained and appropriately normed semilocal density functional / J. Sun, A. Ruzsinszky, J. P. Perdew // Physical Review Letters. — 2015. — Vol. 115, no. 3. — P. 036402.

20. Assessment of Gaussian-3 and density functional theories for a larger experimental test set / L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, [et al.] // *The Journal of Chemical Physics*. — 2000. — Vol. 112, no. 17. — P. 7374—7383.
21. *Zhao, Y.* Benchmark database of barrier heights for heavy atom transfer, nucleophilic substitution, association, and unimolecular reactions and its use to test theoretical methods / Y. Zhao, N. González-García, D. G. Truhlar // *The Journal of Physical Chemistry A*. — 2005. — Vol. 109, no. 9. — P. 2012—2018.
22. Benchmark database of accurate (MP2 and CCSD (T) complete basis set limit) interaction energies of small model complexes, DNA base pairs, and amino acid pairs / P. Jurečka, J. Šponer, J. Čern, [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2006. — Vol. 8, no. 17. — P. 1985—1993.
23. Self-consistent meta-generalized gradient approximation within the projector-augmented-wave method / J. Sun, M. Marsman, G. I. Csonka, [et al.] // *Physical Review B*. — 2011. — Vol. 84, no. 3. — P. 035117.
24. Accurate first-principles structures and energies of diversely bonded systems from an efficient density functional / J. Sun, R. C. Remsing, Y. Zhang, [et al.] // *Nature Chemistry*. — 2016. — Vol. 8, no. 9. — P. 831—836.
25. Characterization of thin film materials using SCAN meta-GGA, an accurate nonempirical density functional / I.-G. Buda, C. Lane, B. Barbiellini, [et al.] // *Scientific Reports*. — 2017. — Vol. 7, no. 1. — P. 1—8.
26. Energetics of MnO₂ polymorphs in density functional theory / D. A. Kitchaev, H. Peng, Y. Liu, [et al.] // *Physical Review B*. — 2016. — Vol. 93, no. 4. — P. 045132.
27. Efficient first-principles prediction of solid stability: Towards chemical accuracy / Y. Zhang, D. A. Kitchaev, J. Yang, [et al.] // *npj Computational Materials*. — 2018. — Vol. 4, no. 1. — P. 1—6.
28. *Wexler, R. B.* Exchange-correlation functional challenges in modeling quaternary chalcogenides / R. B. Wexler, G. S. Gautam, E. A. Carter // *Physical Review B*. — 2020. — Vol. 102, no. 5. — P. 054101.

29. Phase transformation in Si from semiconducting diamond to metallic β -Sn phase in QMC and DFT under hydrostatic and anisotropic stress / R. Hennig, A. Wadehra, K. Driver, [et al.] // *Physical Review B*. — 2010. — Vol. 82, no. 1. — P. 014101.
30. *Jana, S.* Assessing the performance of the recent meta-GGA density functionals for describing the lattice constants, bulk moduli, and cohesive energies of alkali, alkaline-earth, and transition metals / S. Jana, K. Sharma, P. Samal // *Chemical Physics*. — 2018. — Vol. 149, no. 16. — P. 164703.
31. Assessing the SCAN functional for itinerant electron ferromagnets / M. Ekholm, D. Gambino, H. J. M. Jönsson, [et al.] // *Physical Review B*. — 2018. — Vol. 98, no. 9. — P. 094413.
32. *Fu, Y.* Applicability of the Strongly Constrained and Appropriately Normed Density Functional to Transition-Metal Magnetism / Y. Fu, D. J. Singh // *Physical Review Letters*. — 2018. — Vol. 121, issue 20. — P. 207201.
33. Structural, mechanical, electronic properties of refractory Hf–Al intermetallics from SCAN meta-GGA density functional calculations / X. Bai, Y. Li, B. Xiao, [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. — 2020. — Vol. 254. — P. 123423.
34. Novel mechanistic insights into methane activation over Fe and Cu active sites in zeolites: a comparative DFT study using meta-GGA functionals / M. H. Mahyuddin, A. Staykov, A. G. Saputro, [et al.] // *Journal of Physical Chemistry C*. — 2020. — Vol. 124, no. 33. — P. 18112—18125.
35. *Mejia-Rodriguez, D.* Analysis of over-magnetization of elemental transition metal solids from the SCAN density functional / D. Mejia-Rodriguez, S. Trickey // *Physical Review B*. — 2019. — Vol. 100, no. 4. — P. 041113.
36. *Isaacs, E. B.* Performance of the strongly constrained and appropriately normed density functional for solid-state materials / E. B. Isaacs, C. Wolverton // *Physical Review Materials*. — 2018. — Vol. 2, no. 6. — P. 063801.
37. Correlation effects on ground-state properties of ternary Heusler alloys: First-principles study / V. Buchelnikov, V. Sokolovskiy, O. Miroshkina, [et al.] // *Physical Review B*. — 2019. — Vol. 99, no. 1. — P. 014426.

38. Critical role of magnetic moments in heavy-fermion materials: Revisiting SmB_6 / R. Zhang, B. Singh, C. Lane, [et al.] // *Physical Review B*. — 2022. — Vol. 105, no. 19. — P. 195134.
39. Re-examining the giant magnetization density in $\alpha\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ with the SCAN+ U method / A. A. S. Devi, J. Nokelainen, B. Barbiellini, [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2022. — Vol. 24, no. 29. — P. 17879—17884.
40. Formation energy puzzle in intermetallic alloys: Random phase approximation fails to predict accurate formation energies / N. K. Nepal, S. Adhikari, B. Neupane, [et al.] // *Physical Review B*. — 2020. — Vol. 102, no. 20. — P. 205121.
41. *Perdew, J.* Recent Advances in Electron Correlation Methodology / J. Perdew, J. Tao, S. Kümmel. — ACS Books, Washington, DC, 2004.
42. Hybrid density functional calculations of redox potentials and formation energies of transition metal compounds / V. L. Chevrier, S. P. Ong, R. Armiento, [et al.] // *Physical Review B*. — 2010. — Vol. 82, no. 7. — P. 075122.
43. *Ono, S.* Strong charge fluctuations manifested in the high-temperature Hall coefficient of high- T_c cuprates / S. Ono, S. Komiya, Y. Ando // *Physical Review B*. — 2007. — Vol. 75, no. 2. — P. 024515.
44. Antiferromagnetic ground state of La_2CuO_4 : A parameter-free ab initio description / C. Lane, J. W. Furness, I. G. Buda, [et al.] // *Physical Review B*. — 2018. — Vol. 98, no. 12. — P. 125140.
45. An accurate first-principles treatment of doping-dependent electronic structure of high-temperature cuprate superconductors / J. W. Furness, Y. Zhang, C. Lane, [et al.] // *Communications Physics*. — 2018. — Vol. 1, no. 1. — P. 1—6.
46. *Varignon, J.* Mott gapping in $3d$ ABO_3 perovskites without Mott-Hubbard interelectronic repulsion energy U / J. Varignon, M. Bibes, A. Zunger // *Physical Review B*. — 2019. — Vol. 100, no. 3. — P. 035119.
47. Revisiting the structural, electronic and photocatalytic properties of Ti and Zr based perovskites with meta-GGA functionals of DFT / W. Zulfiqar, S. M. Alay-e-Abbas, G. Abbas, [et al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. — 2021. — Vol. 9, no. 14. — P. 4862—4876.

48. Magnetic and f -electron effects in LaNiO_2 and NdNiO_2 nickelates with cuprate-like $3d_{x^2-y^2}$ band / R. Zhang, C. Lane, B. Singh, [et al.] // Communications Physics. — 2021. — Vol. 4, no. 1. — P. 118.
49. Sensitivity of the electronic and magnetic structures of cuprate superconductors to density functional approximations / K. Pokharel, C. Lane, J. W. Furness, [et al.] // npj Computational Materials. — 2022. — Vol. 8, no. 1. — P. 31.
50. *Kohn, W.* Self-consistent equations including exchange and correlation effects / W. Kohn, L. J. Sham // Physical Review. — 1965. — Vol. 140, 4A. — A1133.
51. *Parr, R. G.* Density-functional theory of the electronic structure of molecules / R. G. Parr, W. Yang // Annual Review of Physical Chemistry. — 1995. — Vol. 46, no. 1. — P. 701—728.
52. *Harris, J.* Adiabatic-connection approach to Kohn-Sham theory / J. Harris // Physical Review A. — 1984. — Vol. 29, no. 4. — P. 1648.
53. *Vosko, S. H.* Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis / S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair // Canadian Journal of physics. — 1980. — Vol. 58, no. 8. — P. 1200—1211.
54. *Perdew, J. P.* Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas / J. P. Perdew // Physical Review B. — 1986. — Vol. 33, issue 12. — P. 8822—8824.
55. *Ландау, Л. Д.* Статистическая физика. Часть I / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц ; под ред. В. Д. Козлов. — Москва : Наука, 1976. — 274 с.
56. *Gell-Mann, M.* Correlation energy of an electron gas at high density / M. Gell-Mann, K. A. Brueckner // Physical Review. — 1957. — Vol. 106, no. 2. — P. 364.
57. *Carr Jr, W.* Ground-state energy of a high-density electron gas / W. Carr Jr, A. Maradudin // Physical Review. — 1964. — Vol. 133, 2A. — A371.
58. *Perdew, J. P.* Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy / J. P. Perdew, Y. Wang // Physical Review B. — 1992. — Vol. 45, no. 23. — P. 13244.

59. *Oliver, G.* Spin-density gradient expansion for the kinetic energy / G. Oliver, J. Perdew // *Physical Review A*. — 1979. — Vol. 20, no. 2. — P. 397.
60. *Von Barth, U.* A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i / U. Von Barth, L. Hedin // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. — 1972. — Vol. 5, no. 13. — P. 1629.
61. *Langreth, D. C.* Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties / D. C. Langreth, M. Mehl // *Physical Review B*. — 1983. — Vol. 28, no. 4. — P. 1809.
62. *Becke, A. D.* Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior / A. D. Becke // *Physical Review A*. — 1988. — Vol. 38, no. 6. — P. 3098.
63. *Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation* / J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, [et al.] // *Physical Review B*. — 1992. — Vol. 46, no. 11. — P. 6671.
64. *Perdew, J. P.* Accurate density functional for the energy: Real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole / J. P. Perdew // *Physical Review Letters*. — 1985. — Vol. 55, no. 16. — P. 1665.
65. *Becke, A. D.* Density functional calculations of molecular bond energies / A. D. Becke // *The Journal of Chemical Physics*. — 1986. — Vol. 84, no. 8. — P. 4524—4529.
66. *Perdew, J. P.* Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation / J. P. Perdew, W. Yue // *Physical Review B*. — 1986. — Vol. 33, no. 12. — P. 8800.
67. *Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids* / J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, [et al.] // *Physical Review Letters*. — 2003. — Vol. 91, no. 14. — P. 146401.
68. *Workhorse semilocal density functional for condensed matter physics and quantum chemistry* / J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, [et al.] // *Physical Review Letters*. — 2009. — Vol. 103, no. 2. — P. 026403.

69. *Zhao, Y.* A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions / Y. Zhao, D. G. Truhlar // The Journal of Chemical Physics. — 2006. — Vol. 125, no. 19.
70. *Sun, J.* Communication: Effect of the orbital-overlap dependence in the meta-generalized gradient approximation / J. Sun, B. Xiao, A. Ruzsinszky // The Journal of Chemical Physics. — 2012. — Vol. 137, no. 5.
71. Semilocal and hybrid meta-generalized gradient approximations based on the understanding of the kinetic-energy-density dependence / J. Sun, R. Haunschuld, B. Xiao, [et al.] // The Journal of Chemical Physics. — 2013. — Vol. 138, no. 4.
72. *Kaplan, A. D.* Laplacian-level meta-generalized gradient approximation for solid and liquid metals / A. D. Kaplan, J. P. Perdew // Physical Review Materials. — 2022. — Vol. 6, no. 8. — P. 083803.
73. *Bartók, A. P.* Regularized SCAN functional / A. P. Bartók, J. R. Yates // The Journal of Chemical Physics. — 2019. — Vol. 150, no. 16. — P. 161101.
74. *Mejia-Rodriguez, D.* Comment on “Regularized SCAN functional”[The Journal of Chemical Physics 150, 161101 (2019)] / D. Mejia-Rodriguez, S. Trickey // The Journal of Chemical Physics. — 2019. — Vol. 151, no. 20.
75. Accurate and numerically efficient r^2 SCAN meta-generalized gradient approximation / J. W. Furness, A. D. Kaplan, J. Ning, [et al.] // The Journal of Physical Chemistry Letters. — 2020. — Vol. 11, no. 19. — P. 8208—8215.
76. Comparative assessment of a new nonempirical density functional: Molecules and hydrogen-bonded complexes / V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao, [et al.] // The Journal of Chemical Physics. — 2003. — Vol. 119, no. 23. — P. 12129—12137.
77. Improved lattice constants, surface energies, and CO desorption energies from a semilocal density functional / J. Sun, M. Marsman, A. Ruzsinszky, [et al.] // Physical Review B. — 2011. — Vol. 83, no. 12. — P. 121410.
78. Comparison of screened hybrid density functional theory to diffusion Monte Carlo in calculations of total energies of silicon phases and defects / E. R. Batista, J. Heyd, R. G. Hennig, [et al.] // Physical Review B. — 2006. — Vol. 74, no. 12. — P. 121102.

79. Meta-generalized gradient approximation: Explanation of a realistic nonempirical density functional / J. P. Perdew, J. Tao, V. N. Staroverov, [et al.] // The Journal of Chemical Physics. — 2004. — Vol. 120, no. 15. — P. 6898—6911.
80. A meta-GGA made free of the order of limits anomaly / A. Ruzsinszky, J. Sun, B. Xiao, [et al.] // Journal of Chemical Theory and Computation. — 2012. — Vol. 8, no. 6. — P. 2078—2087.
81. *Becke, A. D.* A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems / A. D. Becke, K. E. Edgecombe // The Journal of Chemical Physics. — 1990. — Vol. 92, no. 9. — P. 5397—5403.
82. ELF: The electron localization function / A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, [et al.] // Angewandte Chemie International Edition. — 1997. — Vol. 36, no. 17. — P. 1808—1832.
83. Electronic structure, bonding, and ground-state properties of AlB_2 -type transition-metal diborides / P. Vajeeston, P. Ravindran, C. Ravi, [et al.] // Physical Review B. — 2001. — Vol. 63, no. 4. — P. 045115.
84. *Offernes, L.* Electronic structure and chemical bonding in half-Heusler phases / L. Offernes, P. Ravindran, A. Kjekshus // Journal of Alloys and Compounds. — 2007. — Vol. 439, no. 1/2. — P. 37—54.
85. Stable magnetostructural coupling with tunable magnetoresponsive effects in hexagonal ferromagnets / E. Liu, W. Wang, L. Feng, [et al.] // Nature Communications. — 2012. — Vol. 3, no. 1. — P. 1—10.
86. Structure and magnetic properties of Fe_2NiZ ($Z = Al, Ga, Si$ and Ge) Heusler alloys / Y. Zhang, W. Wang, H. Zhang, [et al.] // Physica B: Condensed Matter. — 2013. — Vol. 420. — P. 86—89.
87. *Kohout, M.* Influence of core–valence separation of electron localization function / M. Kohout, A. Savin // Journal of computational chemistry. — 1997. — Vol. 18, no. 12. — P. 1431—1439.
88. Unsupported Ti–Co and Zr–Co Bonds in Heterobimetallic Complexes: A Theoretical Description of Metal–Metal Bond Polarity / G. Jansen, M. Schubart, B. Findeis, [et al.] // Journal of the American Chemical Society. — 1998. — Vol. 120, no. 29. — P. 7239—7251.

89. Density functionals that recognize covalent, metallic, and weak bonds / J. Sun, B. Xiao, Y. Fang, [et al.] // *Physical Review Letters*. — 2013. — Vol. 111, no. 10. — P. 106401.
90. *Levy, M.* Hellmann-Feynman, virial, and scaling requisites for the exact universal density functionals. Shape of the correlation potential and diamagnetic susceptibility for atoms / M. Levy, J. P. Perdew // *Physical Review A*. — 1985. — Vol. 32, no. 4. — P. 2010.
91. *Svendsen, P.-S.* Gradient expansion of the exchange energy from second-order density response theory / P.-S. Svendsen, U. von Barth // *Physical Review B*. — 1996. — Vol. 54, no. 24. — P. 17402.
92. Gedanken densities and exact constraints in density functional theory / J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, J. Sun, [et al.] // *The Journal of Chemical Physics*. — 2014. — Vol. 140, no. 18. — 18A533.
93. *Levy, M.* Density-functional exchange correlation through coordinate scaling in adiabatic connection and correlation hole / M. Levy // *Physical Review A*. — 1991. — Vol. 43, no. 9. — P. 4637.
94. *Lieb, E. H.* Improved lower bound on the indirect Coulomb energy / E. H. Lieb, S. Oxford // *International Journal of Quantum Chemistry*. — 1981. — Vol. 19, no. 3. — P. 427—439.
95. *Becke, A. D.* A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories / A. D. Becke // *The Journal of Chemical Physics*. — 1993. — Vol. 98, no. 2. — P. 1372—1377.
96. *Perdew, J. P.* Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations / J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke // *The Journal of Chemical Physics*. — 1996. — Vol. 105, no. 22. — P. 9982—9985.
97. *Adamo, C.* Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model / C. Adamo, V. Barone // *The Journal of Chemical Physics*. — 1999. — Vol. 110, no. 13. — P. 6158—6170.
98. *Heyd, J.* Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential / J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof // *The Journal of Chemical Physics*. — 2003. — Vol. 118, no. 18. — P. 8207—8215.

99. *Zhao, Y.* The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals / Y. Zhao, D. G. Truhlar // *Theoretical Chemistry Accounts*. — 2008. — Vol. 120. — P. 215—241.
100. *Tran, F.* Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semi-local exchange-correlation potential / F. Tran, P. Blaha // *Physical Review Letters*. — 2009. — Vol. 102, no. 22. — P. 226401.
101. *Burke, K.* The adiabatic connection method: a non-empirical hybrid / K. Burke, M. Ernzerhof, J. P. Perdew // *Chemical Physics Letters*. — 1997. — Vol. 265, no. 1/2. — P. 115—120.
102. Density-based mixing parameter for hybrid functionals / M. A. Marques, J. Vidal, M. J. Oliveira, [et al.] // *Physical Review B*. — 2011. — Vol. 83, no. 3. — P. 035119.
103. *Gadre, S. R.* Bounds for Coulomb energies / S. R. Gadre, L. J. Bartolotti, N. C. Handy // *The Journal of Chemical Physics*. — 1980. — Vol. 72, no. 2. — P. 1034—1038.
104. *Svendsen, P.-S.* On the gradient expansion of the exchange energy within linear response theory and beyond / P.-S. Svendsen, U. Von Barth // *International Journal of Quantum Chemistry*. — 1995. — Vol. 56, no. 4. — P. 351—361.
105. *Levy, M.* Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem / M. Levy // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. — 1979. — Vol. 76, no. 12. — P. 6062—6065.
106. *Görling, A.* Requirements for correlation energy density functionals from coordinate transformations / A. Görling, M. Levy // *Physical Review A*. — 1992. — Vol. 45, no. 3. — P. 1509.
107. *Pollack, L.* Evaluating density functional performance for the quasi-two-dimensional electron gas / L. Pollack, J. Perdew // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2000. — Vol. 12, no. 7. — P. 1239.

108. *MA, S.-K.* Correlation energy of an electron gas with a slowly varying high density / S.-K. MA, K. A. Brueckner // *Physical Review*. — 1968. — Vol. 165, no. 1. — P. 18.
109. *Wang, Y.* Spin scaling of the electron-gas correlation energy in the high-density limit / Y. Wang, J. P. Perdew // *Physical Review B*. — 1991. — Vol. 43, no. 11. — P. 8911.
110. *Perdew, J. P.* Generalized gradient approximation made simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Physical Review Letters*. — 1996. — Vol. 77, no. 18. — P. 3865.
111. Fitting a round peg into a round hole: Asymptotically correcting the generalized gradient approximation for correlation / A. Cancio, G. P. Chen, B. T. Krull, [et al.] // *The Journal of Chemical Physics*. — 2018. — Vol. 149, no. 8. — P. 084116.
112. *Seidl, M.* Simulation of all-order density-functional perturbation theory, using the second order and the strong-correlation limit / M. Seidl, J. P. Perdew, S. Kurth // *Physical Review Letters*. — 2000. — Vol. 84, no. 22. — P. 5070.
113. *Wigner, E.* Effects of the electron interaction on the energy levels of electrons in metals / E. Wigner // *Transactions of the Faraday Society*. — 1938. — Vol. 34. — P. 678—685.
114. *Holzmann, M.* Itinerant-electron magnetism: The importance of many-body correlations / M. Holzmann, S. Moroni // *Physical Review Letters*. — 2020. — Vol. 124, no. 20. — P. 206404.
115. *Moroni, S.* Static response and local field factor of the electron gas / S. Moroni, D. M. Ceperley, G. Senatore // *Physical Review Letters*. — 1995. — Vol. 75, no. 4. — P. 689.
116. Nonlocal exchange and correlation energy functionals using the Yukawa potential as ingredient: Application to the linear response of the uniform electron gas / L. A. Constantin, F. Sarcinella, E. Fabiano, [et al.] // *Physical Review B*. — 2021. — Vol. 104, no. 16. — P. 165114.
117. Exact-exchange energy density in the gauge of a semilocal density-functional approximation / J. Tao, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, [et al.] // *Physical Review A*. — 2008. — Vol. 77, no. 1. — P. 012509.

118. Density-functional theory for fractional particle number: Derivative discontinuities of the energy / J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy, [et al.] // Physical Review Letters. — 1982. — Vol. 49, no. 23. — P. 1691.
119. *Yang, W.* Degenerate ground states and a fractional number of electrons in density and reduced density matrix functional theory / W. Yang, Y. Zhang, P. W. Ayers // Physical Review Letters. — 2000. — Vol. 84, no. 22. — P. 5172.
120. *Perdew, J. P.* Physical content of the exact Kohn-Sham orbital energies: band gaps and derivative discontinuities / J. P. Perdew, M. Levy // Physical Review Letters. — 1983. — Vol. 51, no. 20. — P. 1884.
121. *Parr, R. G.* Density functional theory / R. G. Parr // Annual Review of Physical Chemistry. — 1983. — Vol. 34, no. 1. — P. 631—656.
122. *Armiento, R.* Orbital localization, charge transfer, and band gaps in semilocal density-functional theory / R. Armiento, S. Kümmel // Physical Review Letters. — 2013. — Vol. 111, no. 3. — P. 036402.
123. *Eich, F.* Derivative discontinuity and exchange-correlation potential of meta-GGAs in density-functional theory / F. Eich, M. Hellgren // The Journal of Chemical Physics. — 2014. — Vol. 141, no. 22.
124. Density Functional Calculations on H₂ Using 1s Slater Type Orbitals / C. N. Rangkuti, S. Faniandari, A. Suparmi, [et al.]. — 2024.
125. New basis set exchange: An open, up-to-date resource for the molecular sciences community / B. P. Pritchard, D. Altarawy, B. Didier, [et al.] // Journal of Chemical Information and Modeling. — 2019. — Vol. 59, no. 11. — P. 4814—4820.
126. *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. — Vol. 54, issue 16. — P. 11169—11186.
127. *Kresse, G.* From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method / G. Kresse, D. Joubert // Physical Review B. — 1999. — Vol. 59, issue 3. — P. 1758—1775.
128. *Monkhorst, H. J.* Special points for Brillouin-zone integrations / H. J. Monkhorst, J. D. Pack // Physical Review B. — 1976. — Vol. 13, no. 12. — P. 5188.

129. *Bigdeli, S.* On the third-generation Calphad databases: An updated description of Mn / S. Bigdeli, H. Mao, M. Selleby // *physica status solidi (b)*. — 2015. — Vol. 252, no. 10. — P. 2199—2208.
130. *Proult, A.* A simple description of the α -manganese (A12) structure derived from defect studies / A. Proult, P. Donnadieu // *Philosophical Magazine Letters*. — 1995. — Vol. 72, no. 5. — P. 337—344.
131. Magnetic and crystallographic order in α -manganese / A. Lawson, A. C. Larson, M. Aronson, [et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 1994. — Vol. 76, no. 10. — P. 7049—7051.
132. *Yamagata, H.* NMR study of antiferromagnetic α -Mn metal / H. Yamagata, K. Asayama // *Journal of the Physical Society of Japan*. — 1972. — Vol. 33, no. 2. — P. 400—408.
133. *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.
134. *Sliwko, V.* The electronic and magnetic structures of alpha-and beta-manganese / V. Sliwko, P. Mohn, K. Schwarz // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 1994. — Vol. 6, no. 32. — P. 6557.
135. *Antropov, V.* Magnetic phase stability of 3d-metals and plutonium / V. Antropov, M. Van Schilfgaarde, B. Harmon // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 1995. — Vol. 140. — P. 1355—1356.
136. *Hobbs, D.* Ab initio density functional study of phase stability and non-collinear magnetism in Mn / D. Hobbs, J. Hafner // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2001. — Vol. 13, no. 28. — P. L681.
137. *Hobbs, D.* Understanding the complex metallic element Mn. I. Crystalline and noncollinear magnetic structure of α -Mn / D. Hobbs, J. Hafner, D. Spišák // *Physical Review B*. — 2003. — Vol. 68, no. 1. — P. 014407.
138. *Hubbard, J.* Electron correlations in narrow energy bands / J. Hubbard // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*. — 1963. — Vol. 276, no. 1365. — P. 238—257.
139. *Liechtenstein, A.* Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators / A. Liechtenstein, V. Anisimov, J. Zaanen // *Physical Review B*. — 1995. — Vol. 52, no. 8. — R5467.

140. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+ U study / S. Dudarev, G. Botton, S. Savrasov, [et al.] // *Physical Review B*. — 1998. — Vol. 57, no. 3. — P. 1505.
141. Effect of Coulomb Correlation on the Magnetic Properties of Mn Clusters / C. Huang, J. Zhou, K. Deng, [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry A*. — 2018. — Vol. 122, no. 17. — P. 4350—4356.
142. *Endoh, Y.* Antiferromagnetism of γ iron manganese alloys / Y. Endoh, Y. Ishikawa // *Journal of the Physical Society of Japan*. — 1971. — Vol. 30, no. 6. — P. 1614—1627.
143. *Kübler, J.* Theory of itinerant electron magnetism. Vol. 106 / J. Kübler. — Oxford University Press, 2017.
144. *Podloucky, R.* Density functional theory study of structural and thermodynamical stabilities of ferromagnetic Mn X ($X = \text{P, As, Sb, Bi}$) compounds / R. Podloucky, J. Redinger // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2018. — Vol. 31, no. 5. — P. 054001.
145. Correlation effects in the total energy, the bulk modulus, and the lattice constant of a transition metal: Combined local-density approximation and dynamical mean-field theory applied to Ni and Mn / I. Di Marco, J. Minár, S. Chadov, [et al.] // *Physical Review B*. — 2009. — Vol. 79, no. 11. — P. 115111.
146. γ -Mn at the border between weak and strong correlations / I. Di Marco, J. Minár, J. Braun, [et al.] // *The European Physical Journal B*. — 2009. — Vol. 72, no. 4. — P. 473—478.
147. Observation of Hubbard bands in γ -manganese / S. Biermann, A. Dallmeyer, C. Carbone, [et al.] // *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*. — 2004. — Vol. 80, no. 9. — P. 612—615.
148. *Dedkov, Y. S.* Preparation and photoemission investigation of bulklike α -Mn films on W (110) / Y. S. Dedkov, E. Voloshina, M. Richter // *Physical Review B*. — 2010. — Vol. 81, no. 8. — P. 085404.
149. Competing stripe and magnetic phases in the cuprates from first principles / Y. Zhang, C. Lane, J. W. Furness, [et al.] // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. — 2020. — Vol. 117, no. 1. — P. 68—72.

150. 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.
151. First-principles calculations and experimental studies of XYZ_2 thermoelectric compounds: detailed analysis of van der Waals interactions / J.-H. Pöhls, Z. Luo, U. Aydemir, [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. — 2018. — Vol. 6, no. 40. — P. 19502—19519.
152. 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.
153. Impact of local arrangement of Fe and Ni on the phase stability and magnetocrystalline anisotropy in Fe-Ni-Al Heusler alloys / V. V. Sokolovskiy, O. N. Miroshkina, V. D. Buchelnikov, [et al.] // *Physical Review Materials*. — 2022. — Vol. 6, no. 2. — P. 025402.
154. *Graf, T.* Simple rules for the understanding of Heusler compounds / T. Graf, C. Felser, S. S. Parkin // *Progress in Solid State Chemistry*. — 2011. — Vol. 39, no. 1. — P. 1—50.
155. *Obata, M.* Intrinsic instability to martensite phases in ferromagnetic shape memory alloy Ni_2MnGa : Quasiparticle self-consistent GW investigation / M. Obata, T. Kotani, T. Oda // *Physical Review Materials*. — 2023. — Vol. 7, no. 2. — P. 024413.
156. Magnetic order and phase transformation in Ni_2MnGa / P. Webster, K. Ziebeck, S. Town, [et al.] // *Philosophical Magazine B*. — 1984. — Vol. 49, no. 3. — P. 295—310.
157. *Ooiwa, K.* A structural phase transition and magnetic properties in a Heusler alloy Ni_2MnGa / K. Ooiwa, K. Endo, A. Shinogi // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 1992. — Vol. 104—107. — P. 2011—2012.
158. *Martynov, V.* The crystal structure of thermally-and stress-induced martensites in Ni_2MnGa single crystals / V. Martynov, V. Kokorin // *Journal de Physique III*. — 1992. — Vol. 2, no. 5. — P. 739—749.
159. 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.

160. 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.
161. Composition-dependent basics of smart Heusler materials from first-principles calculations / P. Entel, A. Dannenberg, M. Siewert, [et al.] // Materials Science Forum. Vol. 684. — Trans Tech Publ. 2011. — P. 1—29.
162. DFT studies on structure, mechanics and phase behavior of magnetic shape memory alloys: Ni₂MnGa / S. Özdemir Kart, M. Uludog˘ an, I. Karaman, [et al.] // Physica Status Solidi (A). — 2008. — Vol. 205, no. 5. — P. 1026—1035.
163. Half-metallicity in new Heusler alloys Mn₂ScZ (Z= Si, Ge, Sn) / M. Ram, A. Saxena, A. E. Aly, [et al.] // RSC Advances. — 2020. — Vol. 10, no. 13. — P. 7661—7670.
164. *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.
165. 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.
166. Search for half-metallic ferrimagnetism in V-based Heusler alloys Mn₂VZ (Z= Al, Ga, In, Si, Ge, Sn) / K. Özdoğan, I. Galanakis, E. Şaşıoğlu, [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2006. — Vol. 18, no. 10. — P. 2905.
167. Structural characterization of the Co₂FeZ (Z= 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.] // Applied Physics Letters. — 2007. — Vol. 90, no. 17. — P. 172501.
168. Properties of the quaternary half-metal-type Heusler alloy Co₂Mn_{1-x}Fe_xSi / B. Balke, G. H. Fecher, H. C. Kandpal, [et al.] // Physical Review B. — 2006. — Vol. 74, no. 10. — P. 104405.

169. The structural, electronic and magnetic properties for the transition process between nonmagnetic and magnetic states in $\text{CoFe}_{1+x}\text{Ti}_{1-x}\text{Al}$ / T. Lin, X. Dai, J. Zhao, [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2016. — Vol. 684. — P. 143—150.
170. *Felser, C. Spintronics: from materials to devices* / C. Felser, G. H. Fecher. — Springer Science & Business Media, 2013.
171. 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.
172. Investigation of Co_2FeSi : The Heusler compound with highest Curie temperature and magnetic moment / S. Wurmehl, G. H. Fecher, H. C. Kandpal, [et al.] // *Applied Physics Letters*. — 2006. — Vol. 88, no. 3. — P. 032503.
173. *Deka, B. Magnetic properties of $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_{1-x}\text{Si}_x)$ alloys* / B. Deka, D. Chakraborty, A. Srinivasan // *Physica B: Condensed Matter*. — 2014. — Vol. 448. — P. 173—176.
174. *Umetsu, R. Y. Magnetic and chemical order-disorder transformations in $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_{1-x}\text{Si}_x)$ and $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Al}_{1-y}\text{Si}_y)$ Heusler alloys* / R. Y. Umetsu, A. Okubo, R. Kainuma // *Journal of Applied Physics*. — 2012. — Vol. 111, no. 7. — P. 073909.
175. 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.
176. 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. — Vol. 89, no. 9. — P. 094410.
177. *Zagrebin, M. Electronic and magnetic properties of the Co_2 -based Heusler compounds under pressure: first-principles and Monte Carlo studies* / M. Zagrebin, V. Sokolovskiy, V. Buchelnikov // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2016. — Vol. 49, no. 35. — P. 355004.

178. Quaternary Heusler Compounds without Inversion Symmetry: $\text{CoFe}_{1+x}\text{Ti}_{1-x}\text{Al}$ and $\text{CoMn}_{1+x}\text{V}_{1-x}\text{Al}$ / L. Basit, G. H. Fecher, S. Chadov, [et al.] // European Journal of Inorganic Chemistry. — 2011. — Vol. 2011, no. 26. — P. 3950—3954.
179. Heusler alloys for spintronic devices: review on recent development and future perspectives / K. Elphick, W. Frost, M. Samiepour, [et al.] // Science and Technology of Advanced Materials. — 2021. — Vol. 22, no. 1. — P. 235—271.
180. Basics and prospective of magnetic Heusler compounds / C. Felser, L. Wollmann, S. Chadov, [et al.] // APL Materials. — 2015. — Vol. 3, no. 4. — P. 041518.
181. *Marchenkov, V.* Half-Metallic Ferromagnets, Spin Gapless Semiconductors, and Topological Semimetals Based on Heusler Alloys: Theory and Experiment / V. Marchenkov, V. Y. Irkhin // Physics of Metals and Metallography. — 2021. — Vol. 122, no. 12. — P. 1133—1157.
182. *Marchenkov, V.* Unusual kinetic properties of usual Heusler alloys / V. Marchenkov, V. Y. Irkhin, A. Semiannikova // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. — 2022. — Vol. 35, no. 8. — P. 2153—2168.
183. A comparative study between Hg_2CuTi and Cu_2MnAl type structures for Zr_2CoZ ($Z = \text{Al, Ga, In}$) Heusler alloys / D. Amari, M. Mokhtari, F. Dahmane, [et al.] // Chinese Journal of Physics. — 2019. — Vol. 60. — P. 450—461.
184. *Deng, Z.-Y.* Half-metallic and magnetic properties of full-Heusler alloys Zr_2CrZ ($Z = \text{Ga, In}$) with Hg_2CuTi -type structure: A first-principles study / Z.-Y. Deng, J.-M. Zhang // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2016. — Vol. 397. — P. 120—124.
185. *Hussain, M. K.* Investigations of the electronic and magnetic structures of Zr_2NiZ ($Z = \text{Ga, In, B}$) Heusler compounds: first principles study / M. K. Hussain, O. T. Hassan, A. M. Alqubili // Journal of Electronic Materials. — 2018. — Vol. 47, no. 10. — P. 6221—6228.

186. Prediction of the half-metallic properties of Zr_2VZ ($Z= Si, Ge, Sn,$ and Pb) Heusler alloys based on density functional theory / H. Li, Y.-C. Gao, X. Wang, [et al.] // *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. — 2016. — Vol. 29, no. 2. — P. 493—500.
187. *Birsan, A.* Half-metallic properties of Zr_2CrAl ferrimagnetic full-Heusler compound, investigated in tetragonal, orthorhombic and rhombohedral crystal structures / A. Birsan, V. Kuncser // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2022. — Vol. 900. — P. 163491.
188. *Kang, X.-H.* First-principles study of the half-metallic and magnetic properties for new yttrium-based full-Heusler alloys Y_2CrZ ($Z= Al, Ga, In$) / X.-H. Kang, J.-M. Zhang // *Solid State Communications*. — 2017. — Vol. 264. — P. 19—25.
189. *Candan, A.* Magnetic, electronic, mechanic, anisotropic elastic and vibrational properties of antiferromagnetic Ru_2TGa ($T= Cr, Mn,$ and Co) Heusler alloys / A. Candan // *Journal of Electronic Materials*. — 2019. — Vol. 48, no. 12. — P. 7608—7622.
190. DFT study on thermo-elastic properties of Ru_2FeZ ($Z= Si, Ge, Sn$) Heusler alloys / A. Iftikhar, A. Ahmad, I. Ahmad, [et al.] // *International Journal of Modern Physics B*. — 2018. — Vol. 32, no. 05. — P. 1850045.
191. Ferromagnetically correlated clusters in semimetallic Ru_2NbAl Heusler alloy and its thermoelectric properties / S. Mondal, C. Mazumdar, R. Ranganathan, [et al.] // *Physical Review B*. — 2018. — Vol. 98, no. 20. — P. 205130.
192. *Rizwan, M.* Lattice dynamics of Ru_2FeX ($X= Si, Ge$) Full Heusler alloys / M. Rizwan, A. Afaq, A. Aneesa // *Physica B: Condensed Matter*. — 2018. — Vol. 537. — P. 225—227.
193. 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.
194. 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.

195. *Nishino, Y.* Thermal and transport properties of the Heusler-type $\text{Fe}_2\text{VAl}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($0 \leq x \leq 0.20$) alloys: Effect of doping on lattice thermal conductivity, electrical resistivity, and Seebeck coefficient / Y. Nishino, S. Deguchi, U. Mizutani // *Physical Review B*. — 2006. — Vol. 74, no. 11. — P. 115115.
196. *Ghosh, S.* Systematic understanding of half-metallicity of ternary compounds in Heusler and Inverse Heusler structures with 3d and 4d elements / S. Ghosh, S. Ghosh // *Physica Scripta*. — 2019. — Vol. 94, no. 12. — P. 125001.
197. *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.
198. *Osafle, O.* Structural, electronic, mechanical and thermodynamic properties of half-metallic Rh_2FeZ ($Z = \text{Ga, In}$) full Heusler compounds from first principles / O. Osafle, J. Umukoro // *Scientia Africana*. — 2021. — Vol. 19. — P. 167—180.
199. Correlation effects in the ground state of Ni-(Co)-Mn-Sn Heusler compounds / B. Barbiellini, A. Pulkkinen, J. Nokelainen, [et al.] // *MRS Advances*. — 2019. — Vol. 4. — P. 441—446.
200. The influence of exchange-correlation functionals on the ground state properties of $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Ga, Sn})$ and $\text{Fe}_2(\text{Ni, V})(\text{Ga, Al})$ Heusler alloys / O. N. Miroshkina, M. A. Zagrebin, O. O. Pavlukhina, [et al.] // *Materials Research Proceedings*. — 2018. — Vol. 9. — P. 104.
201. Electronic properties and chemical bonding in V_2FeSi and Fe_2VSi Heusler alloys / A. Abuova, N. Merali, F. Abuova, [et al.] // *Crystals*. — 2022. — Vol. 12, no. 11. — P. 1546.
202. *Draganyuk, O. N.* Half-metallicity in Fe_2MnSi and Mn_2FeSi Heusler compounds: A comparative ab initio study / O. N. Draganyuk, V. S. Zhandun, N. G. Zamkova // *Materials Chemistry and Physics*. — 2021. — Vol. 271. — P. 124897.
203. *Shastri, S. S.* Electronic structure and phonon properties of Fe_2ScAs full-Heusler alloy / S. S. Shastri, S. K. Pandey // *AIP Conference Proceedings*. Vol. 2115. — 2019. — P. 030384.

204. *Mellah, D. E.* Exchange-correlation and spin-orbit coupling effects in 18-electrons transparent conductors half-Heusler: Ab-initio study / D. E. Mellah, K. Demmouche // Computational Condensed Matter. — 2022. — Vol. 32. — e00690.
205. Localization versus delocalization of *d*-states within the Ni₂MnGa Heusler alloy / J. Janovec, M. Zelen, O. Heczko, [et al.] // Scientific Reports. — 2022. — Vol. 12, no. 1. — P. 20577.
206. First-principles investigation on the novel half-Heusler VXTe (*X* = Cr, Mn, Fe, and Co) alloys for spintronic and thermoelectric applications / M. A. Sattar, M. Javed, N. Al Bouzieh, [et al.] // Materials Science in Semiconductor Processing. — 2023. — Vol. 155. — P. 107233.
207. Magnetic properties of Mn-rich Ni₂MnSn Heusler alloys under pressure / Y. Chieda, T. Kanomata, K. Fukushima, [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. — 2009. — Vol. 486, no. 1/2. — P. 51—54.
208. Enhanced thermoelectric properties of Ta-doped Half-Heusler ZrNiSn / N. Kumar, H. S. Saini, M. Singh, [et al.] // Materials Today: Proceedings. — 2020. — Vol. 26. — P. 3478—3481.
209. Effects of Electron Correlations on the Magnetic Stability of Rh₂TMSn Full Heusler Alloys (TM = Cr, Mn, and Fe) / H. Boulebda, Y. Bourourou, M. Bouchenafa, [et al.] // Journal of Electronic Materials. — 2022. — Vol. 51, no. 8. — P. 4407—4424.
210. *Suits, J.* Structural instability in new magnetic Heusler compounds / J. Suits // Solid State Communications. — 1976. — Vol. 18, no. 3. — P. 423—425.
211. Ab initio prediction of coexistence of two magnetic states in Mn₂YSn (*Y* = Sc, Ti, and V) Heusler alloys under applied pressure / V. Sokolovskiy, M. Zagrebin, D. Baigutlin, [et al.] // Computational Materials Science. — 2023. — Vol. 228. — P. 112365.
212. *Helmholdt, R.* Crystallographic and magnetic structure of Ni₂MnSn and NiMn₂Sn / R. Helmholdt, K. Buschow // Journal of the Less Common Metals. — 1987. — Vol. 128. — P. 167—171.

213. Mössbauer spectroscopy, magnetic, and ab initio study of the Heusler compound Fe_2NiGa / F. Nejadsattari, Z. M. Stadnik, J. Przewoźnik, [et al.] // *Physica B: Condensed Matter*. — 2015. — Vol. 477. — P. 113—122.
214. Half-metallic properties for the Mn_2FeZ ($Z = \text{Al, Ga, Si, Ge, Sb}$) Heusler alloys: a first-principles study / H. Luo, H. Zhang, Z. Zhu, [et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 2008. — Vol. 103, no. 8. — P. 083908.
215. Lattice dynamic properties of Rh_2XAl ($X = \text{Fe}$ and Y) alloys / S. Al, N. Arikan, S. Demir, [et al.] // *Physica B: Condensed Matter*. — 2018. — Vol. 531. — P. 16—20.
216. Stress-induced transition from modulated 14M to non-modulated martensite in Ni–Mn–Ga alloy / Y. Ge, N. Zarubova, O. Heczko, [et al.] // *Acta Materialia*. — 2015. — Vol. 90. — P. 151—160.
217. The relation between lattice parameters and very low twinning stress in $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Ga}_{25-x}$ magnetic shape memory alloys / L. Straka, J. Drahoš, O. Pacherová, [et al.] // *Smart Materials and Structures*. — 2015. — Vol. 25, no. 2. — P. 025001.
218. 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.] // *Journal of Applied Physics*. — 2013. — Vol. 114, no. 18. — P. 183912.
219. 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.
220. Combined experimental and theoretical investigation of the premartensitic transition in Ni_2MnGa / C. Opeil, B. Mihaila, R. Schulze, [et al.] // *Physical Review Letters*. — 2008. — Vol. 100, no. 16. — P. 165703.
221. Elasticity and magnetism of Ni_2MnGa premartensitic tweed / H. Seiner, V. Kopeck, M. Landa, [et al.] // *Physica Status Solidi (B)*. — 2014. — Vol. 251, no. 10. — P. 2097—2103.
222. Crystal structure of 7M modulated Ni–Mn–Ga martensitic phase / L. Righi, F. Albertini, E. Villa, [et al.] // *Acta Materialia*. — 2008. — Vol. 56, no. 16. — P. 4529—4535.

223. Crystal structures of modulated martensitic phases of FSM Heusler alloys / L. Righi, F. Albertini, S. Fabbri, [et al.] // *Materials Science Forum*. Vol. 684. — Trans Tech Publ. 2011. — P. 105—116.
224. Transformation paths from cubic to low-symmetry structures in Heusler Ni_2MnGa compound / M. Zelen, L. Straka, A. Sozinov, [et al.] // *Scientific Reports*. — 2018. — Vol. 8, no. 1. — P. 7275.
225. A First-Principles Investigation of the Compositional Dependent Properties of Magnetic Shape Memory Heusler Alloys / M. Siewert, M. E. Gruner, A. Hucht, [et al.] // *Advanced Engineering Materials*. — 2012. — Vol. 14, no. 8. — P. 530—546.
226. Positron annihilation study of the Fermi surface of Ni_2MnGa / T. Haynes, R. Watts, J. Laverock, [et al.] // *New Journal of Physics*. — 2012. — Vol. 14, no. 3. — P. 035020.
227. *Velikokhatnyi, O. I.* Electronic structure and instability of Ni_2MnGa / O. I. Velikokhatnyi, I. I. Naumov // *Physics of the Solid State*. — 1999. — Vol. 41, no. 4. — P. 617—623.
228. *Bungaro, C.* First-principles study of lattice instabilities in ferromagnetic Ni_2MnGa / C. Bungaro, K. Rabe, A. Dal Corso // *Physical Review B*. — 2003. — Vol. 68, no. 13. — P. 134104.
229. *Lee, Y.* Generalized susceptibility of the magnetic shape-memory alloy Ni_2MnGa / Y. Lee, J. Y. Rhee, B. Harmon // *Physical Review B*. — 2002. — Vol. 66, no. 5. — P. 054424.
230. Pauli paramagnetism of cubic V_3Al , 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.
231. Quasiparticle band structure of the almost-gapless transition-metal-based Heusler semiconductors / M. Tas, E. Şaşıoğlu, I. Galanakis, [et al.] // *Physical Review B*. — 2016. — Vol. 93, no. 19. — P. 195155.
232. Nonmagnetic element induced novel ferromagnetism in CoFeTiAl quaternary Heusler alloy / T. Lin, X. Dai, X. Zhang, [et al.] // *Superlattices and Microstructures*. — 2018. — Vol. 122. — P. 471—475.

233. On the half-metallicity of Co_2FeSi Heusler alloy: Point-contact Andreev reflection spectroscopy and ab initio study / L. Makinistian, M. M. Faiz, R. P. Panguluri, [et al.] // *Physical Review B*. — 2013. — Vol. 87, no. 22. — P. 220402.
234. Disorder-induced reversal of spin polarization in the Heusler alloy Co_2FeSi / P. Bruski, S. Erwin, M. Ramsteiner, [et al.] // *Physical Review B*. — 2011. — Vol. 83, no. 14. — P. 140409.
235. Correlation in the transition-metal-based Heusler compounds Co_2MnSi and Co_2FeSi / H. C. Kandpal, G. H. Fecher, C. Felser, [et al.] // *Physical Review B*. — 2006. — Vol. 73, no. 9. — P. 094422.
236. Ferrimagnetism in epitaxially grown Mn_2VAl Heusler alloy investigated by means of soft x-ray magnetic circular dichroism / T. Kubota, K. Kodama, T. Nakamura, [et al.] // *Applied Physics Letters*. — 2009. — Vol. 95, no. 22.
237. Electronic structure and magnetic properties of the half-metallic ferrimagnet Mn_2VAl probed by soft X-ray spectroscopies / K. Nagai, H. Fujiwara, H. Aratani, [et al.] // *Physical Review B*. — 2018. — Vol. 97, no. 3. — P. 035143.
238. *Streltsov, S. V.* Jahn-Teller effect and spin-orbit coupling: friends or foes? / S. V. Streltsov, D. I. Khomskii // *Physical Review X*. — 2020. — Vol. 10, no. 3. — P. 031043.
239. *Van der Marel, D.* Possible mechanism for superconductivity in doped SrTiO_3 / D. Van der Marel, F. Barantani, C. Rischau // *Physical Review Research*. — 2019. — Vol. 1, no. 1. — P. 013003.
240. Magnetism in cubic manganese-rich Heusler compounds / L. Wollmann, S. Chadov, J. Kübler, [et al.] // *Physical Review B*. — 2014. — Vol. 90, no. 21. — P. 214420.
241. Magnetism in tetragonal manganese-rich Heusler compounds / L. Wollmann, S. Chadov, J. Kübler, [et al.] // *Physical Review B*. — 2015. — Vol. 92, no. 6. — P. 064417.
242. Structural, magnetic and transport properties of half-metallic ferrimagnet Mn_2VGa / K. R. Kumar, N. H. Kumar, G. Markandeyulu, [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2008. — Vol. 320, no. 21. — P. 2737—2740.

243. *Zenasni, H.* First-principle prediction of half-metallic ferrimagnetism in Mn-based full-Heusler alloys with highly ordered structure / H. Zenasni, H. Faraoun, C. Esling // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2013. — Vol. 333. — P. 162—168.
244. Shortcomings of meta-GGA functionals when describing magnetism / F. Tran, G. Baudesson, J. Carrete, [et al.] // Physical Review B. — 2020. — Vol. 102, no. 2. — P. 024407.
245. *Felser, C.* Spintronics: a challenge for materials science and solid-state chemistry / C. Felser, G. H. Fecher, B. Balke // Angewandte Chemie International Edition. — 2007. — Vol. 46, no. 5. — P. 668—699.
246. Anomalous vibrational effects in nonmagnetic and magnetic Heusler alloys / A. Zayak, P. Entel, K. Rabe, [et al.] // Physical Review B. — 2005. — Vol. 72, no. 5. — P. 054113.
247. Phonon anomaly, central peak, and microstructures in Ni₂MnGa / A. Zheludev, S. Shapiro, P. Wochner, [et al.] // Physical Review B. — 1995. — Vol. 51, no. 17. — P. 11310.
248. Large magnetocrystalline anisotropy in tetragonally distorted Heuslers: a systematic study / Y. Matsushita, G. Madjarova, J. Dewhurst, [et al.] // Journal of Physics D: Applied Physics. — 2017. — Vol. 50, no. 9. — P. 095002.
249. Band Jahn–Teller effects in Rh₂TMSn full Heusler compounds / W. Zhang, T. Yu, Z. Huang, [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. — 2015. — Vol. 618. — P. 78—83.
250. Direct observation of a band Jahn-Teller effect in the martensitic phase transition of Ni₂MnGa / P. Brown, A. Y. Bargawi, J. Crangle, [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. — 1999. — Vol. 11, no. 24. — P. 4715.
251. *Galehgirian, S.* First principles study on half-metallic properties of Heusler compounds Ti₂VZ (Z= Al, Ga, and In) / S. Galehgirian, F. Ahmadian // Solid State Communications. — 2015. — Vol. 202. — P. 52—57.
252. Prediction of half-metallic properties for the Heusler alloys Mn₂CrZ (Z= Al, Ga, Si, Ge, Sb): A first-principles study / H. Luo, Z. Zhu, G. Liu, [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2008. — Vol. 320, no. 3/4. — P. 421—428.

253. *Ahmadian, F.* Magnetism and half-metallicity in bulk Ti_2CoSn Heusler alloy / F. Ahmadian // Journal of Alloys and Compounds. — 2013. — Vol. 576. — P. 279—284.
254. *Yan, P.-L.* Electronic structures, magnetic properties and half-metallicity in Heusler alloys Zr_2CoZ ($Z = \text{Al, Ga, In, Sn}$) / P.-L. Yan, J.-M. Zhang, K.-W. Xu // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2015. — Vol. 391. — P. 43—48.
255. *Bethe, H.* Termaufspaltung in kristallen / H. Bethe // Annals of Physics. — 1929. — Vol. 395, no. 2. — P. 133—208.
256. *Van Vleck, J.* Theory of the variations in paramagnetic anisotropy among different salts of the iron group / J. Van Vleck // Physical Review. — 1932. — Vol. 41, no. 2. — P. 208.
257. *Nawa, K.* Exploring half-metallic Co-based full Heusler alloys using a DFT+ U method combined with linear response approach / K. Nawa, Y. Miura // RSC Advances. — 2019. — Vol. 9, no. 52. — P. 30462—30478.
258. *Yousuf, S.* Insight into half-metallicity, spin-polarization and mechanical properties of $L2_1$ structured MnY_2Z ($Z = \text{Al, Si, Ga, Ge, Sn, Sb}$) Heusler alloys / S. Yousuf, D. C. Gupta // Journal of Alloys and Compounds. — 2018. — Vol. 735. — P. 1245—1252.
259. Giant elastocaloric effect and exceptional mechanical properties in an all- d -metal Ni–Mn–Ti alloy: Experimental and ab-initio studies / H.-L. Yan, L.-D. Wang, H.-X. Liu, [et al.] // Materials & Design. — 2019. — Vol. 184. — P. 108180.
260. *Shastri, S. S.* Thermoelectric properties, efficiency and thermal expansion of ZrNiSn half-Heusler by first-principles calculations / S. S. Shastri, S. K. Pandey // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2020. — Vol. 32, no. 35. — P. 355705.
261. Unexpected band gap increase in the Fe_2VAl Heusler compound / A. Berche, M. T. Noutack, M.-L. Doublet, [et al.] // Materials Today Physics. — 2020. — Vol. 13. — P. 100203.
262. Electrical and magnetic properties of thin films of the spin-filter material CrVTiAl / G. M. Stephen, C. Lane, G. Buda, [et al.] // Physical Review B. — 2019. — Vol. 99, no. 22. — P. 224207.

263. Enhanced thermoelectric performance of Hafnium free n -type ZrNiSn half-Heusler alloys by isoelectronic Si substitution / Q. Zhang, P. Xie, C. Liu, [et al.] // *Materials Today Physics*. — 2022. — Vol. 24. — P. 100648.
264. Electronic structure and magnetic properties of Fe_2YSi ($Y = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$) Heusler alloys: a theoretical and experimental study / H. Luo, Z. Zhu, L. Ma, [et al.] // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2007. — Vol. 40, no. 22. — P. 7121.
265. *Galanakis, I.* High-T C fully compensated ferrimagnetic semiconductors as spin-filter materials: the case of CrVXAl ($X = \text{Ti, Zr, Hf}$) Heusler compounds / I. Galanakis, K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2014. — Vol. 26, no. 8. — P. 086003.
266. Structural and electronic properties of the spin-filter material CrVTiAl with disorder / G. M. Stephen, G. Buda, M. E. Jamer, [et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 2019. — Vol. 125, no. 12. — P. 123903.
267. *Do, D.* Effect of onsite Coulomb repulsion on thermoelectric properties of full-Heusler compounds with pseudogaps / D. Do, M.-S. Lee, S. D. Mahanti // *Physical Review B*. — 2011. — Vol. 84, no. 12. — P. 125104.
268. *Sharma, S.* Effect of on-site Coulomb interaction (U) on the electronic and magnetic properties of Fe_2MnSi , Fe_2MnAl and Co_2MnGe / S. Sharma, S. K. Pandey // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2016. — Vol. 403. — P. 1—7.
269. The electronic pseudo band gap states and electronic transport of the full-Heusler compound Fe_2VAl / B. Hinterleitner, F. Garmroudi, N. Reumann, [et al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. — 2021. — Vol. 9, no. 6. — P. 2073—2085.
270. *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 // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2007. — Vol. 40, no. 6. — P. 1507.
271. Prediction and accelerated laboratory discovery of previously unknown 18-electron ABX compounds / R. Gautier, X. Zhang, L. Hu, [et al.] // *Nature Chemistry*. — 2015. — Vol. 7, no. 4. — P. 308—316.

272. Gap at the Fermi level in the intermetallic vacancy system $R\text{BiSn}$ ($R = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) / F. Aliev, N. Brandt, V. Moshchalkov, [et al.] // *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*. — 1989. — Vol. 75. — P. 167—171.
273. Electronic structures of $\text{Fe}_{3-x}\text{V}_x\text{Si}$ probed by photoemission spectroscopy / Y. Cui, A. Kimura, K. Miyamoto, [et al.] // *Physica Status Solidi (A)*. — 2006. — Vol. 203, no. 11. — P. 2765—2768.
274. Semimetallic behavior in Fe_2VAl : NMR evidence / C.-S. Lue, J. H. Ross, [et al.] // *Physical Review B*. — 1998. — Vol. 58, no. 15. — P. 9763.
275. Competing magnetic and spin-gapless semiconducting behavior in fully compensated ferrimagnetic CrVTiAl : Theory and experiment / Y. Venkateswara, S. Gupta, S. S. Samatham, [et al.] // *Physical Review B*. — 2018. — Vol. 97, no. 5. — P. 054407.
276. Predicting aqueous stability of solid with computed Pourbaix diagram using SCAN functional / Z. Wang, X. Guo, J. Montoya, [et al.] // *npj Computational Materials*. — 2020. — Vol. 6, no. 1. — P. 160.
277. AFLOW-CHULL: cloud-oriented platform for autonomous phase stability analysis / C. Oses, E. Gossett, D. Hicks, [et al.] // *Journal of Chemical Information and Modeling*. — 2018. — Vol. 58, no. 12. — P. 2477—2490.
278. Metastability of ferromagnetic Ni–Mn–Sn Heusler alloys / W. Yuhasz, D. Schlagel, Q. Xing, [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2010. — Vol. 492, no. 1/2. — P. 681—684.
279. Shell-ferromagnetic precipitation in martensitic off-stoichiometric Ni–Mn–In Heusler alloys produced by temper-annealing under magnetic field / A. Çakır, M. Acet, U. Wiedwald, [et al.] // *Acta Materialia*. — 2017. — Vol. 127. — P. 117—123.
280. Magnetic proximity effect and shell-ferromagnetism in metastable $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{Ga}_5$ / T. Krenke, A. Çakır, F. Scheibel, [et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 2016. — Vol. 120, no. 24. — P. 243904.
281. Segregation tendency of Heusler alloys / V. Sokolovskiy, M. Gruner, P. Entel, [et al.] // *Physical Review Materials*. — 2019. — Vol. 3, no. 8. — P. 084413.
282. Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation / A. Jain, S. P. Ong, G. Hautier, [et al.] // *APL Materials*. — 2013. — Vol. 1, no. 1. — P. 011002.

283. Bulk properties of transition metals: a challenge for the design of universal density functionals / P. Janthon, S. Luo, S. M. Kozlov, [et al.] // Journal of Chemical Theory and Computation. — 2014. — Vol. 10, no. 9. — P. 3832—3839.
284. Structural, mechanical, electronic and thermal properties of the newly predicted NB2 from ab initio calculations / M. Alam, M. Nuruzzaman, M. Shah, [et al.] // Chinese Journal of Physics. — 2017. — Vol. 55, no. 6. — P. 2540—2547.
285. *Kart, S. O.* Elastic properties of Ni₂MnGa from first-principles calculations / S. O. Kart, T. Cagin // Journal of Alloys and Compounds. — 2010. — Vol. 508, no. 1. — P. 177—183.
286. Site occupancy, magnetic moments, and elastic constants of off-stoichiometric Ni₂MnGa from first-principles calculations / Q.-M. Hu, C.-M. Li, R. Yang, [et al.] // Physical Review B. — 2009. — Vol. 79, no. 14. — P. 144112.
287. *Worgull, J.* Behavior of the elastic properties near an intermediate phase transition in Ni₂MnGa / J. Worgull, E. Petti, J. Trivisonno // Physical Review B. — 1996. — Vol. 54, no. 22. — P. 15695.
288. Anomalies related to the TA₂-phonon-mode condensation in the Heusler Ni₂MnGa alloy / L. Mañosa, A. Gonzalez-Comas, E. Obradó, [et al.] // Physical Review B. — 1997. — Vol. 55, no. 17. — P. 11068.
289. *Born, M.* Dynamical theory and experiment I / M. Born, K. Huang // Publishers, Berlin. — 1982.
290. *Zener, C.* Interaction between the *d*-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure / C. Zener // Physical Review. — 1951. — Vol. 82, no. 3. — P. 403.
291. *Frantsevich, I.* Elastic constants and elastic moduli of metals and nonmetals / I. Frantsevich, F. Voronov, S. Bakuta // Kiev, Izdatel'stvo Naukova Dumka, 1982, 288. — 1982.
292. *Ranganathan, S. I.* Universal elastic anisotropy index / S. I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewski // Physical Review Letters. — 2008. — Vol. 101, no. 5. — P. 055504.

293. Pressure dependence of Curie temperature and resistivity in complex Heusler alloys / S. Bose, J. Kudrnovsk, V. Drchal, [et al.] // *Physical Review B*. — 2011. — Vol. 84, no. 17. — P. 174422.
294. Contradictory role of the magnetic contribution in inverse magnetocaloric Heusler materials / T. Gottschall, K. P. Skokov, D. Benke, [et al.] // *Physical Review B*. — 2016. — Vol. 93, no. 18. — P. 184431.
295. Hydrostatic pressure effect on the martensitic transition, magnetic, and magnetocaloric properties in $\text{Ni}_{50-x}\text{Mn}_{37+x}\text{Sn}_{13}$ Heusler alloys / S. Esakki Muthu, N. Rama Rao, M. Manivel Raja, [et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 2011. — Vol. 110, no. 8.
296. Pressure effect on the magnetic properties of the half-metallic Heusler alloy Co_2TiSn / I. Shigeta, Y. Fujimoto, R. Ooka, [et al.] // *Physical Review B*. — 2018. — Vol. 97, no. 10. — P. 104414.
297. *Huang, H.* Pressure-induced electronic, magnetic, half-metallic, and mechanical properties of half-Heusler compound CoCrBi / H. Huang, S. Luo, Y. Xiong // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2017. — Vol. 438. — P. 5—11.
298. Half-metallic properties for the Ti_2YZ ($Y = \text{Fe, Co, Ni}$, $Z = \text{Al, Ga, In}$) Heusler alloys: a first-principles study / X.-P. Wei, J.-B. Deng, G.-Y. Mao, [et al.] // *Intermetallics*. — 2012. — Vol. 29. — P. 86—91.
299. Structural, mechanical, thermal, magnetic, and electronic properties of the RhMnSb half-Heusler alloy under pressure / I. Muhammad, J.-M. Zhang, A. Ali, [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. — 2020. — Vol. 251. — P. 123110.
300. Structural, elastic, thermodynamic, electronic properties and phase transition in half-Heusler alloy NiVSb at high pressures / J.-B. Gu, C.-J. Wang, Y. Cheng, [et al.] // *Computational Materials Science*. — 2015. — Vol. 96. — P. 72—80.
301. Local spin density functional approach to the theory of exchange interactions in ferromagnetic metals and alloys / A. I. Liechtenstein, M. Katsnelson, V. Antropov, [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 1987. — Vol. 67, no. 1. — P. 65—74.

302. TB2J: A python package for computing magnetic interaction parameters / X. He, N. Helbig, M. J. Verstraete, [et al.] // Computer Physics Communications. — 2021. — Vol. 264. — P. 107938.
303. *Wannier, G. H.* The structure of electronic excitation levels in insulating crystals / G. H. Wannier // Physical Review. — 1937. — T. 52, № 3. — C. 191.
304. Wannier90 as a community code: new features and applications / G. Pizzi, V. Vitale, R. Arita, [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2020. — Vol. 32, no. 16. — P. 165902.
305. *Alrahamneh, M. J.* Ab-initio calculations of the structural, mechanical, electronic, magnetic and thermoelectric properties of Zr_2RhX ($X = Ga, In$) Heusler alloys / M. J. Alrahamneh, J. M. Khalifeh, A. A. Mousa // Physica B: Condensed Matter. — 2020. — Vol. 581. — P. 411941.
306. Magnetic properties of $(Mn_{1-x}Ru_x)_3Ga$ alloys / T. Hori, M. Akimitsu, H. Miki, [et al.] // Applied Physics A. — 2002. — Vol. 74, Suppl 1. — s737—s739.
307. *Meinert, M.* Ab initio prediction of ferrimagnetism, exchange interactions and Curie temperatures in Mn_2TiZ Heusler compounds / M. Meinert, J.-M. Schmalhorst, G. Reiss // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2010. — Vol. 23, no. 3. — P. 036001.
308. *Chen, X.-Q.* Ab initio prediction of half-metallic properties for the ferromagnetic Heusler alloys Co_2MSi ($M = Ti, V, Cr$) / X.-Q. Chen, R. Podloucky, P. Rogl // Journal of Applied Physics. — 2006. — Vol. 100, no. 11. — P. 113901.
309. *Meinert, M.* Exchange interactions and Curie temperatures of Mn_2CoZ compounds / M. Meinert, J.-M. Schmalhorst, G. Reiss // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2011. — Vol. 23, no. 11. — P. 116005.
310. *Yoshida, Y.* Magnetic Properties of a Ternary Alloy $Mn_{0.5}V_{0.5-y}Al_y$ / Y. Yoshida, M. Kawakami, T. Nakamichi // Journal of the Physical Society of Japan. — 1981. — Vol. 50, no. 7. — P. 2203—2208.
311. Rational design of new materials for spintronics: Co_2FeZ ($Z = Al, Ga, Si, Ge$) / B. Balke, S. Wurmehl, G. H. Fecher, [et al.] // Science and Technology of Advanced Materials. — 2008.

312. The role of specific features of the electronic structure in electrical resistivity of band ferromagnets Co_2FeZ ($Z = \text{Al, Si, Ga, Ge, In, Sn, Sb}$) / N. Kourov, V. Marchenkov, Y. A. Perevozchikova, [et al.] // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. — 2017. — Vol. 59. — P. 898—903.
313. *Kübler, J.* Ab initio estimates of the Curie temperature for magnetic compounds / J. Kübler // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2006. — Vol. 18, no. 43. — P. 9795.
314. *Kübler, J.* Understanding the trend in the Curie temperatures of Co_2 -based Heusler compounds: Ab initio calculations / J. Kübler, G. Fecher, C. Felser // *Physical Review B*. — 2007. — Vol. 76, no. 2. — P. 024414.
315. Low-moment ferrimagnetic phase of the Heusler compound Cr_2CoAl / M. E. Jamer, L. G. Marshall, G. E. Sterbinsky, [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2015. — Vol. 394. — P. 32—36.
316. Magnetic properties and stability of $L2_1$ and B2 phases in the Co_2MnAl Heusler alloy / R. Umetsu, K. Kobayashi, A. Fujita, [et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 2008. — Vol. 103, no. 7. — P. 07D718.
317. Constrained Monte Carlo method and calculation of the temperature dependence of magnetic anisotropy / P. Asselin, R. F. L. Evans, J. Barker, [et al.] // *Physical Review B*. — 2010. — Vol. 82, no. 5. — P. 054415.
318. *El Krimi, Y.* Cobalt-based full Heusler compounds Co_2FeZ ($Z = \text{Al, Si, and Ga}$): A comprehensive study of competition between XA and $L2_1$ atomic ordering with ab initio calculation / Y. El Krimi, R. Masrour // *Materials Science and Engineering: B*. — 2022. — Vol. 284. — P. 115906.
319. *Yamashita, O.* Bismuth telluride compounds with high thermoelectric figures of merit / O. Yamashita, S. Tomiyoshi, K. Makita // *Journal of Applied Physics*. — 2003. — Vol. 93, no. 1. — P. 368—374.
320. High efficiency half-Heusler thermoelectric materials for energy harvesting / T. Zhu, C. Fu, H. Xie, [et al.] // *Advanced Energy Materials*. — 2015. — Vol. 5, no. 19. — P. 1500588.
321. *Sootsman, J. R.* New and old concepts in thermoelectric materials / J. R. Sootsman, D. Y. Chung, M. G. Kanatzidis // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2009. — Vol. 48, no. 46. — P. 8616—8639.

322. High pressure synthesis of p-type Fe-substituted CoSb₃ skutterudites / Y. Liu, X. Li, Q. Zhang, [et al.] // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. — 2016. — Vol. 27. — P. 6433—6437.
323. *Shin, D.-K.* Electronic transport and thermoelectric properties of *p*-type Nd_zFe_{4-x}Co_xSb₁₂ skutterudites / D.-K. Shin, I.-H. Kim // Journal of Electronic Materials. — 2016. — Vol. 45. — P. 1234—1239.
324. High-throughput computational screening of thermal conductivity, Debye temperature, and Grüneisen parameter using a quasiharmonic Debye model / C. Toher, J. J. Plata, O. Levy, [et al.] // Physical Review B. — 2014. — Vol. 90, no. 17. — P. 174107.

Публикации автора по теме диссертации

- A1. Coulomb correlation in noncollinear antiferromagnetic α -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. Superconducting and antiferromagnetic properties of dual-phase V_3Ga / M. E. Jamer, B. Wilfong, V. D. Buchelnikov, V. V. Sokolovskiy, O. N. Miroshkina, M. A. Zagrebin, D. R. Baigutlin, J. Naphy, B. A. As-saf, L. H. Lewis, [et al.] // *Applied Physics Letters*. — 2020. — Vol. 117, no. 6. — P. 062401.
- A3. Electronic structure beyond the generalized gradient approximation for Ni_2MnGa / 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. 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.
- A5. 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.
- A6. 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.

- A7. Exchange-correlation corrections for electronic properties of half-metallic Co_2FeSi 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 // *Journal of Applied Physics*. — 2020. — Vol. 127, no. 17. — P. 175108.
- A8. *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.
- A9. 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.
- A10. Temperature and pressure effects on the Fermi surface nesting in Ni_2MnGa / 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.