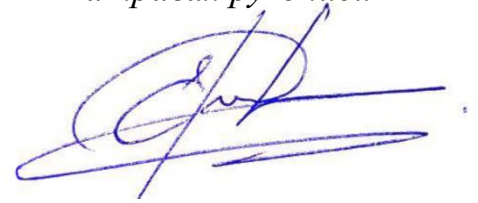


На правах рукописи



Ерагер Ксения Романовна

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

Специальность 1.3.8.

Физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Челябинск – 2023

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет».

Научный руководитель: **Соколовский Владимир Владимирович** доктор физ.-мат. наук, доцент, ФГБОУ ВО «ЧелГУ», профессор кафедры физики конденсированного состояния

Официальные оппоненты: **Ховайло Владимир Васильевич**, доктор физ.-мат. наук, доцент, профессор кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов ФГАОУ ВО НИТУ «МИСИС», г. Москва

Мамонова Марина Владимировна, кандидат физ.-мат. наук, доцент кафедры теоретической физики ФГАОУ ВО «ОмГУ им. Ф.М. Достоевского», г. Омск

Ведущая организация: ФГБУН «Институт проблем сверхпластичности металлов РАН», г. Уфа

Защита состоится 26 января 2024 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.431.01 при ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет» по адресу: 454001 г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129.

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

Автореферат разослан «___» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
24.2.431.01,
д-р. физ.-мат. наук, доц.



Загребин М.А.

Общая характеристика работы

С развитием науки и техники все больше возрастает потребность в материалах с высокой эффективностью и множеством функций. В настоящее время современный мир невозможен без использования высоких технологий, поскольку они позволяют удовлетворить повседневные бытовые нужды и производить передовые научные исследования. Чтобы развивать такие технологии, научному сообществу необходимо осуществлять весь спектр фундаментальных исследований в области материаловедения. Многофункциональные материалы, являющиеся важным объектом теоретических и экспериментальных исследований, используются в передовых цифровых и интеллектуальных производственных технологиях, роботизированных системах, а также при создании систем обработки и хранения больших объёмов данных, машинного обучения и искусственного интеллекта. Исследователи всего мира заинтересованы в создании и изучении свойств многофункциональных материалов.

Особое место занимают сплавы Гейслера с различным типом магнитного упорядочения (ферро- (ФМ), антиферро- (АФМ), ферримагнитным (ФиМ) и т.д.), проявляющие такие свойства как гигантское магнитосопротивление, эффект памяти формы, сверхупругость, обратимые магнитодеформации, магнитокалорический эффект и другие [1-6]. В процессах изучения данных свойств различных систем немаловажным является исследование вопросов устойчивости к сегрегации на стабильные компоненты. Для этого необходимо ввести такое понятие как энергия распада (E_{dec}), которое будет говорить о стабильности той или иной структуры. Если энергия основного состояния какого-либо состава ниже чем сумма энергий составляющих его простых компонентов или соединений, на которые структура может распадаться, то такая структура считается стабильной. Зная энергию распада каждой стабильной структуры, можно построить термодинамическую выпуклую оболочку (convex hull), являющуюся по-

верхностью энергий формирования устойчивых соединений по отношению к их составляющим простым компонентам в своих равновесных кристаллических фазах. Стоит отметить, что энергия формирования есть частный случай расчета E_{dec} , а энергия над выпуклой оболочкой (ΔE_{hull}) ничто иное, как разница между E_{dec} и энергией поверхности (рисунок 1). Кристаллические фазы с $\Delta E_{\text{hull}} = 0$ являются компонентами, образующими выпуклую оболочку.

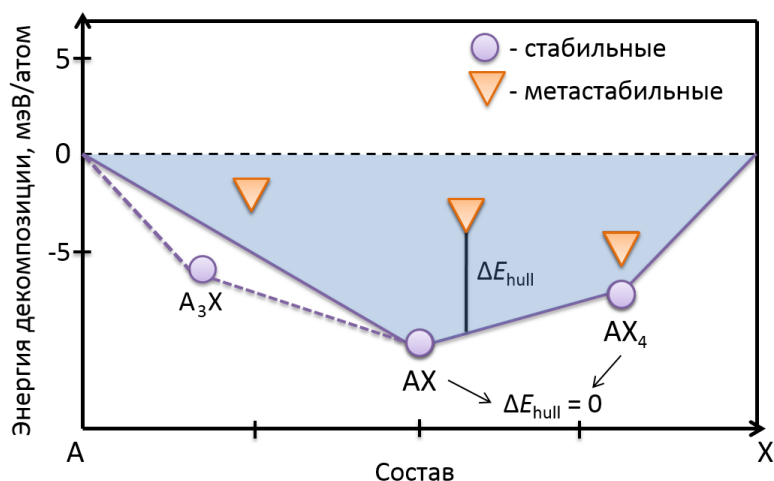


Рисунок 1 – Пример термодинамической выпуклой оболочки

Описание свойств систем, особенно нестехиометрических, требует учёта как можно большего числа взаимодействий в электронной подсистеме. В настоящее время не существует универсального подхода или аппроксимации обменно-корреляционной энергии, которые позволили бы точно описывать свойства сплавов. В современных теоретических исследованиях широко применяется приближение обобщенного градиента (generalized gradient approximation, GGA) [7; 8] в формулировке Пердью, Бурке и Эрнзерхофа (Perdew-BurkeErnzerhof, PBE) [9]. В то же время, на сегодняшний день предложен функционал SCAN (strongly constrained and appropriately normed) [10], принадлежащий следующему поколению так называемой мета-GGA [11; 12] аппроксимации и призванный повысить точность вычислений. SCAN уже показал свою работоспособность для немагнитных си-

стем, однако, его применимость к магнитным материалам, в том числе магнитным сплавам Гейслера, остаётся неизученной.

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

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

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

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

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

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

Основные положения, выносимые на защиту:

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

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

Научная новизна:

1. Впервые рассчитаны энергии декомпозиции и энергии над выпуклой оболочкой сплавов $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{1+y}\text{Z}_{1-y}$ ($x = 0, 0,25, 0,5$ и $y = 0, 0,25, 0,5, 0,75$), $Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Sb}, \text{Sn}$ с шахматным и послойным упорядочением магнитных моментов (ФМ, ФиМ) в кубической и тетрагональной фазах. Предсказана устойчивость к сегрегации сплавов $\text{Ni}_{1,5}\text{Co}_{0,5}\text{MnGa}$ и Ni_2MnGa в ФМ кубической и тетрагональной фазах соответственно, и сплава NiMn в тетрагональной фазе с послойным АФМ упорядочением в качестве композиций, образующих выпуклую фазовую оболочку устойчивых соединений. Впервые предсказана метастабильность модулированных структур 10M сплавов $\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{1,75}\text{In}(\text{Sn})_{0,25}$.
2. Впервые рассчитаны энергии декомпозиции аустенитной и мартенситных (немодулированной и модулированных 6M, 10M и 14M) фаз сплава Mn_2NiGa и предсказана метастабильность в рамках двух обменно-корреляционных функционалов PBE и SCAN.
3. Впервые получены зависимости величин равновесных параметров решетки и степени тетрагональности, исследованы структурные и магнитные свойства, а также рассмотрено различное распределение избыточного Mn в подрешетке In как симметричных, так и несимметричных нанодвойников мартенситной структуры сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5}\text{In}_{0,5}$ и $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}_{0,25}$.

Практическая значимость обуславливается возможностью использования полученных результатов для лабораторного синтеза более устойчивых и стабильных к сегрегации новых материалов, обладающих рядом различных функциональных свойств, таких как эффект памяти формы, магнитоиндуцируемые деформации, магнитокалорический эффект и т.д. Результаты диссертационной работы могут в дальнейшем лечь в основу

исследований вопросов фазовой стабильности при конечных температурах. Изучение влияния различных обменно-корреляционных функционалов, влияющих на предсказательную силу теории функционала плотности, поможет разработать рекомендации по усовершенствованию существующих обменно-корреляционных функционалов.

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

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

- стендовых докладов: International Conference «Functional Materials» (ICFM-2021), 2021, Russia, Crimea; VIII Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism», 2022, Russia, Kazan; XXXVIII Fortov International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter (ELBRUS 2023), 2023, Russia, Kabardino-Balkaria.
- устных докладов: Дни калорики в Челябинске: функциональные материалы и их приложения, 2021, Россия, Челябинск; IV международная конференция «Сплавы с памятью формы» НИТУ «МИСиС», 2021, Россия, Москва; Международная конференция, посвященная 90-летию Дагестанского государственного университета «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах», 2021, Россия, Махачкала; XXI Всероссийская школа – семинар по проблемам

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

Личный вклад. Автор принимал активное участие в проведении численных расчётов, анализе и обсуждении полученных результатов, формулировке основных выводов. Автором лично выполнена основная часть численных расчётов. Большинство опубликованных работ написано лично автором, совместно с соавторами В.В. Соколовским, В.Д. Бучельниковым и Д.Р. Байгутлиным.

Результаты генерации всех возможных реакций распада получены с помощью программного кода, написанного Д.Р. Байгутлиным. Данные устойчивости структур к сегрегации с «шахматным» и послойным ФиМ упорядочением получены лично соискателем. Нанодвойниковые структу-

ры сгенерированы с помощью программного кода, предоставленного М.Е. Грюнером. Квасислучайное распределение атомов Mn(II) в подрешетке In нанодвойниковых структур сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5}\text{In}_{0,5}$ и $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}_{0,25}$ выполнено с помощью программного пакета АТАТ совместно с Байгутлиным Д.Р.

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

Содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность исследований, проведенных в рамках диссертационной работы, и приведен обзор теоретических и экспериментальных работ, посвященных фазовой стабильности, структурным и магнитным свойствам аустенитной и мартенситных фаз сплавов Гейслера. Сформулированы цели и поставлены задачи. Приведены основные положения, выносимые на защиту. Обоснованы научная новизна и практическая значимость.

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

Вторая глава посвящена первопринципному исследованию фазовой стабильности, структурных и магнитных свойств, а также устойчивости к сегрегации сплавов Гейслера на основе $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{1+y}\text{Z}_{1-y}$ ($x = 0, 0,25, 0,5$ и $y = 0, 0,25, 0,5, 0,75$), где Z – это Ga, In, Sb, Sn. Рассмотрены составы с раз-

личным типом магнитного упорядочения с «шахматным» и послойным расположением магнитных моментов.

Показано, что легирование Co на узлах Ni до ~12,5 ат.% приводит к существенному уменьшению ΔE между $L1_0$ фазой с шахматным ФМ упорядочением и ФМ $L2_1$ фазой, особенно, с ростом содержания избыточного Mn (рис. 2). Можно полагать, что при дальнейшем увеличении x ($x > 12,5$ ат.%) будет наблюдаться неустойчивость тетрагональной структуры ФМ в шахматном порядке по отношению к кубической структуре. Однако ΔE между $L1_0$ структурой с послойным ФМ упорядочением и ФМ $L2_1$ структурой слабо зависит от содержания Co. Например, для соединений $Ni_{50-x}Co_xMn_{43,75}Z_{6,25}$ ($x = 6,25$ и $12,5$ ат.%) ΔE составляет ~70 мэВ/атом. Схожее значение было получено ранее для системы Ni-Co-Mn-Sn [13]. Тем не менее, рост концентрации Co приводит к уменьшению ΔE примерно на 10 мэВ/атом между составами с $x = 0$ и $12,5$ ат.% при содержании Mn.

Проведена оценка устойчивости к сегрегации аустенитной и мартенситной фаз всех рассматриваемых композиций по принципу расчета энергии смешения (E_{mix}), энергии декомпозиции (E_{dec}) и энергии выпуклой оболочки (ΔE_{hull}).

$$E_{dec} = E_{tot} - \sum_i^N E_i, \quad (1.1)$$

где E_{tot} – полная энергия рассматриваемого сплава, E_i – энергия всех вероятных стабильных компонентов распада в соответствующих кристаллических структурах, N – число компонентов распада.

Энергия смешения (E_{mix}) для трехкомпонентных композиций, согласно исследованиям авторов [14], является разницей между полной энергией рассматриваемого сплава ($E_{X_2Y_{1+y}Z_{1-y}}$) и суммой энергий компонентов распада Ni_2MnZ в кубической фазе и тетрагонального Ni_2Mn_2 :

$$E_{mix} = E_{X_2Y_{1+y}Z_{1-y}} - \left[(1-x)E_{X_2YZ}^{L2_1} + xE_{(XY)_2}^{L1_0} \right]. \quad (1.2)$$

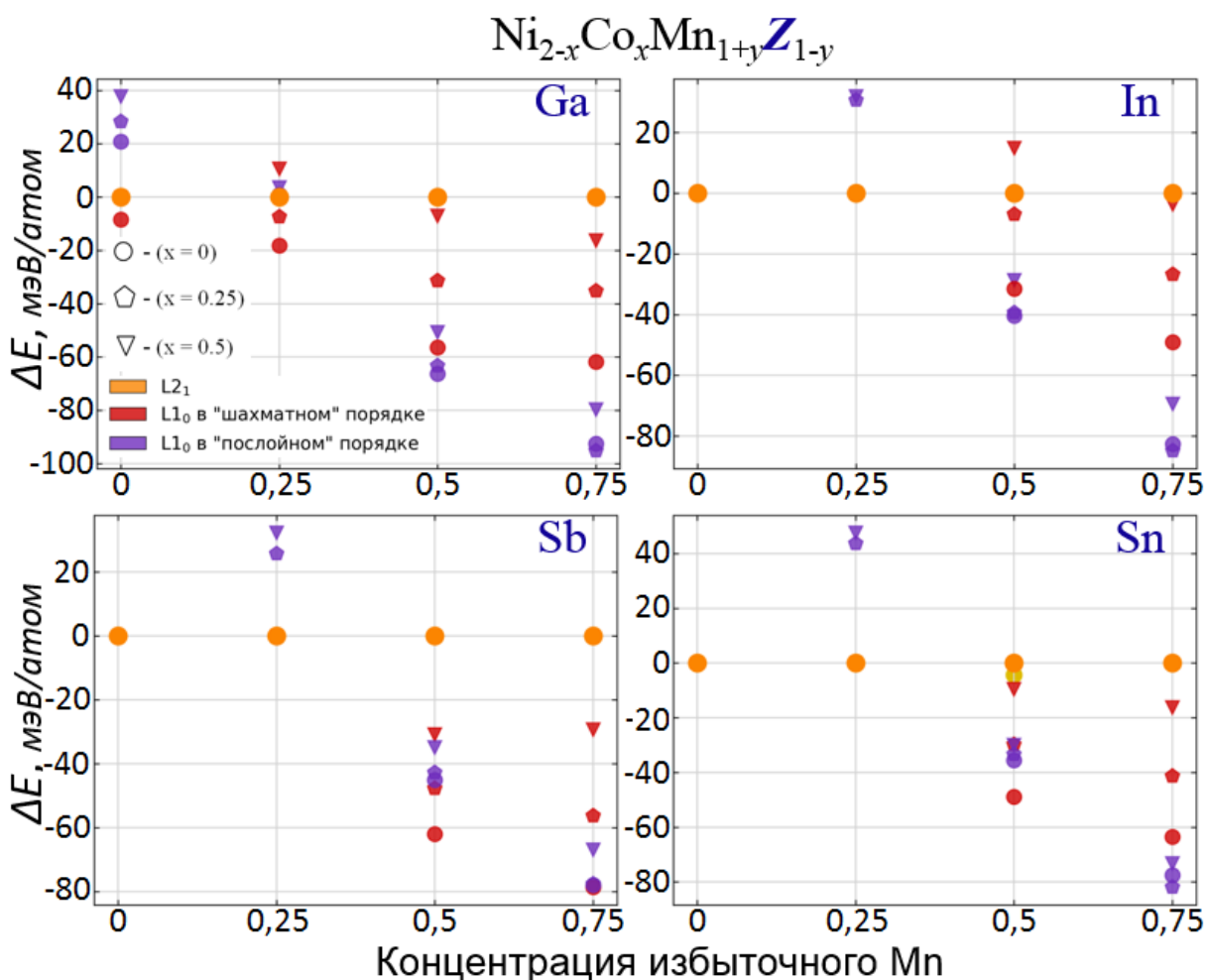


Рисунок 2 – Зависимость энергии основного состояния, нормированной на кубическую ФМ фазу (ΔE) всех рассматриваемых композиций $Ni_{2-x}Co_xMn_{1+y}Z_{1-y}$ ($x = 0, 0,25, 0,5$ и $y = 0, 0,25, 0,5, 0,75$), где Z – это Ga, In, Sb, Sn. Желтым цветом на рисунке для Sn обозначена выгодная кубическая фаза с ФМ упорядочением сплава $Ni_2Mn_{1,5}Sn_{0,5}$

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

$$\Delta E_{hull} = E_{conv} - E_{tot}. \quad (1.3)$$

Данные расчетов E_{mix} , согласно формуле (1.2), предсказывают отрицательную энергию сплава Ni_2Mn_2 $\sim -44,87$ и $-91,35$ мэВ/атом как для конфигурации с «шахматным» упорядочением, так и с послойным соответственно. В связи с этим, в дальнейших расчетах данная композиция принимается за стабильную в основном тетрагональном АФМ состоянии с послойным упорядочением.

Анализ устойчивости сплавов $Ni_{50}Mn_{25+y}Z_{25-y}$ к сегрегации показывает, что сплавы с увеличением содержания избыточного Mn становятся менее устойчивыми к распаду на стабильные соединения (рис. 3), при этом число реакций с положительной E_{dec} растет. Это объясняется тем, что отклонение от стехиометрии является химическим дефектом кристаллической структуры, и с увеличением концентрации легирующих элементов растет значение E_{dec} .

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

Далее рассмотрено влияние легирования Co: 6,25 и 12,5% на фазовую устойчивость соединений. Получено, что сплав $Ni_{37,5}Co_{12,5}MnGa$ в кубической фазе обладает $\Delta E_{hull} = 0$, как и сплавы Ni_2MnGa и Ni_2Mn_2 в тетрагональной фазе. Для данного состава наблюдается максимальное количество стабильных реакций по отношению к распаду на компоненты. Таким образом, сплав $Ni_{37,5}Co_{12,5}MnGa$, как и отмеченные ранее Ni_2MnGa и Ni_2Mn_2 , является компонентом поверхности выпуклой оболочки.

Итак, можно подытожить, что для каждой композиции были составлены все возможные реакции распада и получены как положительные, так и отрицательные энергии декомпозиции, предсказывающие возможную метастабильность всех рассматриваемых конфигураций.

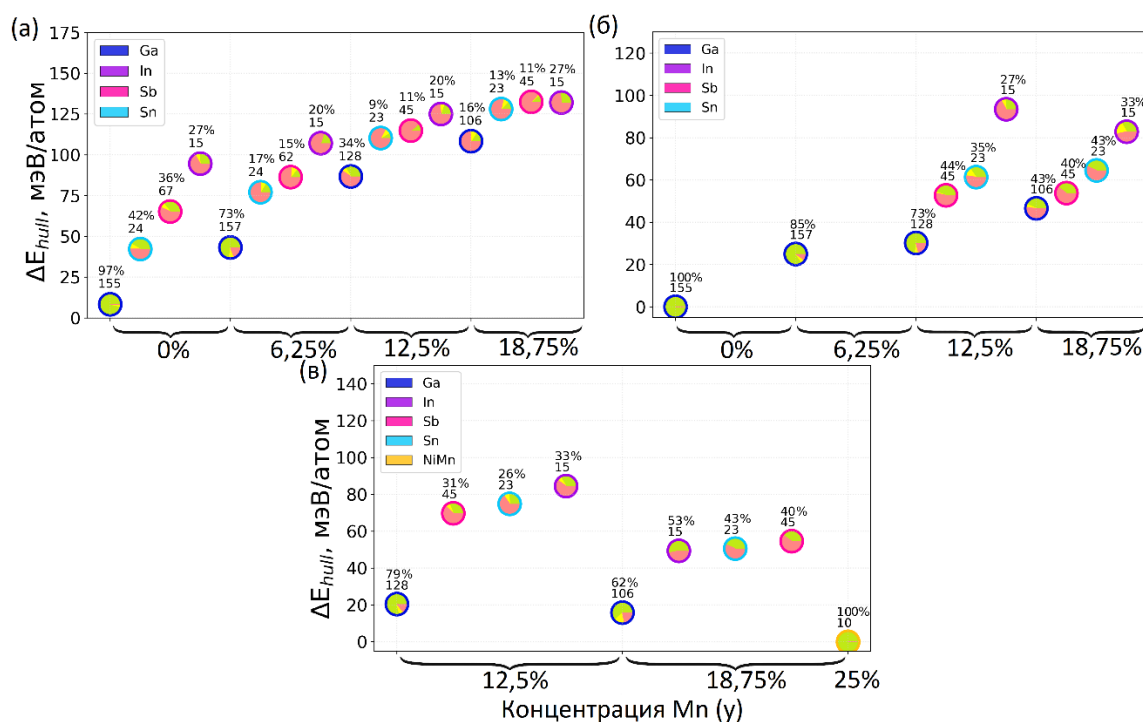


Рисунок 3 – Энергии выпуклой оболочки сплавов $Ni_{50}Mn_{25+y}Z_{25-y}$ ($y = 0, 6,25, 12,5, 18,75$ ат.%; $Z = Ga, In, Sb, Sn$) для: (а) ФМ кубической и ФМ тетрагональных структур (б) в «шахматном» и (в) послойном упорядочении. Цветными секторами (зеленый, желтый, красный) обозначена доля стабильных, метастабильных и нестабильных реакций распада соответственно, числовыми значениями обозначено общее количество реакций и процент их стабильности

Третья глава посвящена исследованию из первых принципов фазовой стабильности, структурных и магнитных свойств как основного состояния, так и модулированных мартенситных фаз сплавов Гейслера Mn_2NiGa и $Ni_{1,5}Co_{0,25}Mn_{1,75}In(Sn)_{0,25}$. Расчеты проведены в рамках подхода двух обменно-корреляционных функционалов PBE и SCAN. Рассчитаны энергия декомпозиции и энергия смешения, характеризующие устойчивость составов к сегрегации. Показано влияние выбора обменно-корреляционного функционала на фазовую стабильность, структурные свойства и последовательность мартенситного перехода в сплаве Mn_2NiGa .

По данным геометрической оптимизации кристаллической структуры аустенитной фазы постоянная решетки a_0 составляет 5,84 и 5,88 Å для функционалов PBE и SCAN, соответственно. Однако экспериментальная величина параметра решетки несколько выше и составляет 5,92 Å [37]. Таким образом, можно заключить, что функционал SCAN позволяет получить значение a_0 , более близкое к эксперименту [15].

Функционал PBE предсказывает последовательность фазовых переходов в ФМ состоянии: кубический аустенит \leftrightarrow 6M \leftrightarrow 10M \leftrightarrow 14M \leftrightarrow HM тетрагональный мартенсит (рис. 4), что полностью согласуется с результатами теоретических исследований авторов [16] и, экспериментальным результатам [15, 17], демонстрирующим возможность синтеза сплава Mn_2NiGa как в тетрагональной структуре, так и 14M в рамках исследований порошковой рентгеновской дифракции. Напротив, функционал SCAN указывает на фазу 6M в качестве основного состояния мартенситной фазы, последующее увеличение периода модуляции приводит к невыгодности, что противоречит результатам расчетов в приближении PBE. В случае расчетов функционалом SCAN наблюдается последовательность фазовых переходов в ФМ состоянии: кубический аустенит \leftrightarrow 14M \leftrightarrow 10M \leftrightarrow HM $L1_0$ \leftrightarrow 6M.

Показана наглядная разница в энергиях основного состояния для всех рассматриваемых структур в приближении PBE и SCAN на рисунке 3.

Согласно проведенным исследованиям в ФМ сплавах $Ni_{1,75}Co_{0,25}Mn_{1,75}In(Sn)_{0,25}$ показано, что энергия мартенситной структуры 10M и ее степень тетрагональности близки по значениям к аустенитной фазе, что свидетельствует о невозможности кристаллизации модулированной структуры, ФМ упорядоченной, по причине отсутствия минимумов энергии при $c/a \neq 1$ в ФМ состоянии. Для сплавов $Ni_{43,75}Co_{6,25}Mn_{43,75}(In,Sn)_{6,25}$ получена моноклинная структура 10M ФМ, близкая по энергии к HM мартенситной фазе $L1_0$. В свою очередь показано, что период и амплитуда модуляции не влияют на полный магнитный

момент мартенситной фазы; разница магнитных моментов для фаз НМ $L1_0$ и 10М составляет $\sim 0,004$ и $\sim 0,034 \mu_B/\text{ф.ед.}$ в сплавах $\text{Ni}_{43.75}\text{Co}_{6.25}\text{Mn}_{43.75}\text{In}_{6.25}$ и $\text{Ni}_{43.75}\text{Co}_{6.25}\text{Mn}_{43.75}\text{Sn}_{6.25}$ соответственно. Близкое значение полных энергий структур НМ и 10М указывает на возможность их сосуществования; однако составы с НМ $L1_0$ структурой мартенсита демонстрируют большую вероятную стабильность.

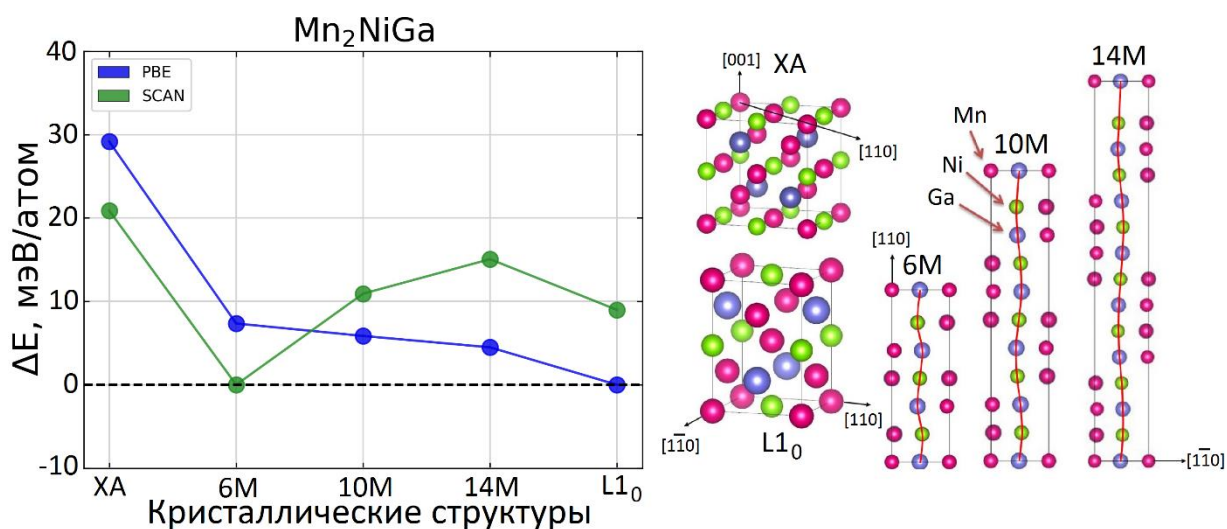


Рисунок 4 – Полные энергии ΔE , нормированные на основное состояние $L1_0$ и 6М, предсказанное в рамках функционалов PBE и SCAN

Четвертая глава посвящена исследованию фазовой стабильности, структурных свойств и устойчивости к сегрегации нанодвойниковых структур сплавов Гейслера $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.5(1.75)}\text{In}_{0.5(0.25)}$ с различным магнитным упорядочением. Для определения основного состояния двойниковых структур рассмотрены составы с последовательным распределением Mn и сгенерированные методом специального квазислучайного распределения избыточного Mn в подрешетке In. Проведен анализ сходимости структурных характеристик, энергетического вклада двойниковой границы, а также рассчитана энергия формирования.

На рисунке 4 представлена зависимость разницы энергий между рассматриваемыми нанодвойниками с последовательным и случайным распределением Mn(II) в зависимости от периода двойникования.

Прослеживается наглядная стабильность двойниковых структур со случайным расположением атомов Mn(II). В частности, самые стабильные нанодвойники 2-5 сплава $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5}\text{In}_{0,5}$ и 3-3 $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}_{0,25}$ являются энергетически выгоднее относительно тех же структур с последовательным Mn(II) на $\sim 8,97$ и $8,59$ мэВ/атом соответственно (рис. 5).

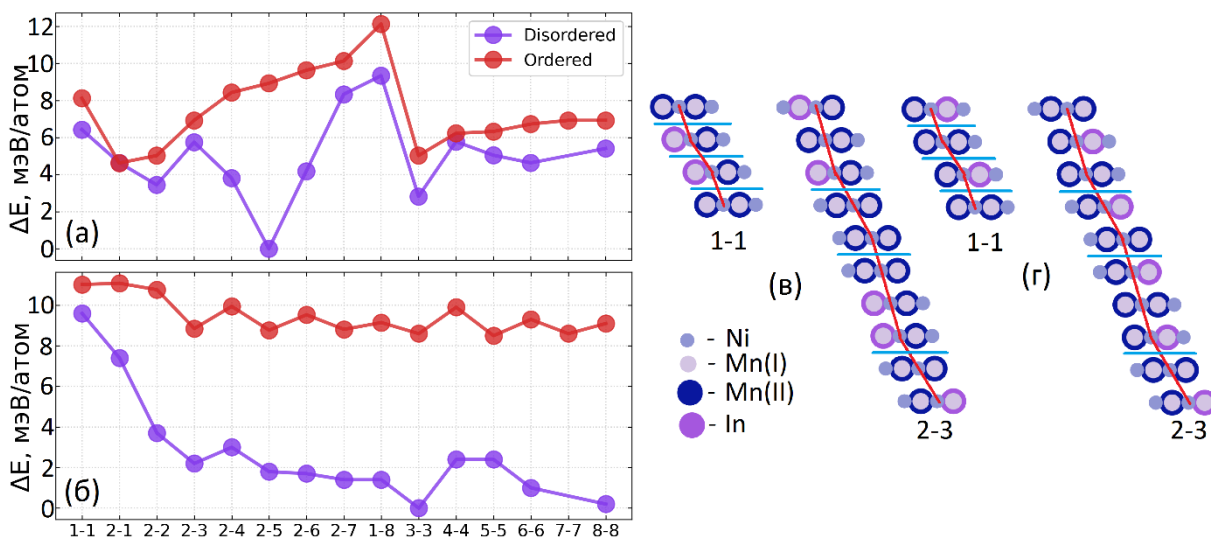


Рисунок 5 – Зависимость энергии ΔE от периода двойникового двойниковых структур в сплавах (а) – $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5}\text{In}_{0,5}$ и (б) – $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}_{0,25}$, (в и г) – структуры со случайным и последовательным распределением Mn(II)

Получены данные расчета энергии двойниковой границы γ всех рассматриваемых нанодвойников (рис. 6). Для структур с небольшим периодом двойникового (T) наблюдается колебательный характер, что свидетельствует о короткодействующем взаимодействии между границами ячеек, а с увеличением периода двойникового наблюдается насыщение, что коррелирует с результатами исследований авторов [18]. С увеличением периода двойникового уменьшается γ , однако некоторые структуры сплава $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5}\text{In}_{0,5}$ демонстрируют отклонение от общей тенденции. Это связано с тем, что у данных конфигураций изменяется магнитное упорядочение в процессе геометрической оптимизации.

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

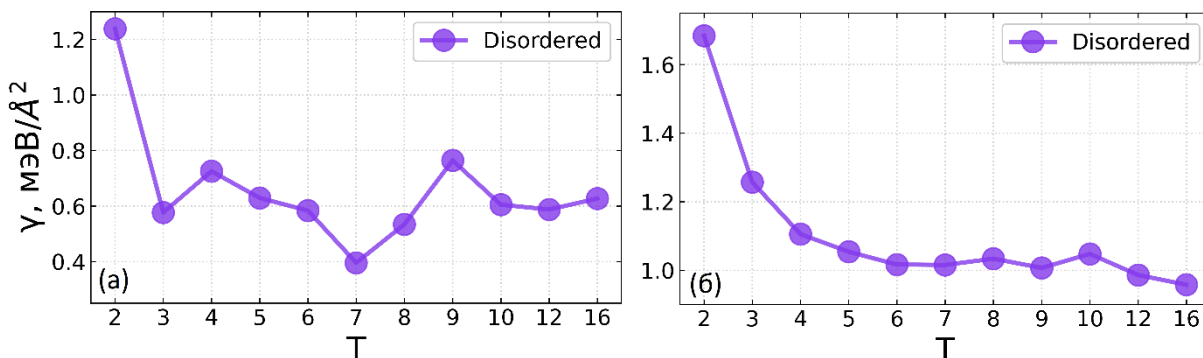


Рисунок 6 – Зависимость энергии двойниковой границы γ от периода модуляции в сплавах (а) Ni₂Mn_{1.5}In_{0.5} и (б) Ni₂Mn_{1.75}In_{0.25} со случайным расположением атомов Mn(II)

В обогащенных сплавах Ni-Mn-Z, с увеличением концентрации Mn за счет Z элемента, можно говорить о постепенном увеличении вероятной стабильности композиций, а именно о увеличении количества реакций, характеризующей устойчивость к сегрегации, вплоть до критического насыщения Mn близкого к концентрации композиции Ni₂Mn₂, стабильность которой была предсказана ранее (рис. 3), а также авторами работы [14].

В сплаве Ni₂Mn_{1.5}In_{0.5} для самой энергетически «выгодной» несимметричной двойниковой структуры 2-5 с последовательным и случайным распределением атомов Mn(II) характерно наличие лишь четырех реакций распада, приводящих к отрицательной энергии декомпозиции, обеспечивающих метастабильность структуры 2-5. С увеличением концентрации Mn до 1,75 наблюдается 5 стабильных реакций для структуры 3-3.

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

1. Установлено, что легирование Co сплавов $Ni_{2-x}Co_xMn_{1+y}Z_{1-y}$ ($x = 0, 0,25, 0,5$ и $y = 0, 0,25, 0,5, 0,75$, $Z = Ga, In, Sb, Sn$) увеличивает фазовую стабильность ФМ кубической фазы по отношению к тетрагональной с шахматным ФМ упорядочением для составов x и $y \approx 0$, а также не влияет на стабильность тетрагональных структур с послойным ФМ упорядочением. При концентрации избыточного Mn $y = 0,75$ предсказывается послойное ФМ упорядочение как основное состояние.
2. Предсказана устойчивость к сегрегации ФМ сплавов $Ni_{1,5}Co_{0,5}MnGa$ и Ni_2MnGa в кубической и тетрагональной фазах соответственно, и АФМ сплава Ni_2Mn_2 в тетрагональной структуре с послойным упорядочением магнитных моментов.
3. Предсказано, что период и амплитуда модуляционной структуры 10М в сплавах $Ni_{43,75}Co_{6,25}Mn_{43,75}In(Sn)_{6,25}$ не влияют на намагниченность мартенситной фазы. Практически равные полные энергии мартенситных структур свидетельствуют о возможности их сосуществования, однако составы со структурой НМ-мартенсита обладают большей фазовой стабильностью, что обуславливается наличием большего количества реакций распада с отрицательной энергией декомпозиции.
4. Для сплава Mn_2NiGa обнаружено противоположное поведение энергий модулированных структур в приближениях функционалов PBE и SCAN. В случае PBE энергия структур и амплитуда модуляции увеличиваются с ростом периода модуляции. В качестве основного состояния предсказывается структура $L1_0$, что кардинально отличается от результата в приближении SCAN, демонстрирующего наиболее выгодную структуру 6М. Предсказана метастабильность аустенитной ХА и мартенситных ($L1_0$, 6М, 10М и 14М) фаз сплава Mn_2NiGa в рамках двух подходов.
5. Показано, что для сплавов $Ni_2Mn_{1,5}In_{0,5}$ и $Ni_2Mn_{1,75}In_{0,25}$ нанодвойниковые структуры со случайным распределением Mn в подрешетке In и периодом модуляции 2-5 и 3-3 соответственно, являются наиболее ста-

бильными среди всех рассматриваемых двойниковых структур. С увеличением периода двойникового снижается энергия двойниковой границы, однако для структур 2-7, 1-8, 6-6, 8-8 сплава $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5}\text{In}_{0,5}$ наблюдается отклонение от общей тенденции, обусловленное частичным ФМ упорядочением избыточных атомов Mn. Рост содержания Mn приводит к увеличению количества реакций распада с отрицательной энергией декомпозиции.

Публикации автора по теме диссертации

В изданиях, рекомендованных ВАК

A1. Ерагер, К. Р., Соколовский, В.В., Бучельников В.Д. Первопринципные исследования тенденции к сегрегации в сплавах Гейслера $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Sb}_{1-x}$ с различным атомным упорядочением // Физика твердого тела. – 2021. – Т. 63. – №. 11. – С. 1732-1738.

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

A3. Ерагер, К. Р. Особенности нанодвойниковых структур в сплавах Гейслера $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5}\text{In}_{0,5}$ и $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}_{0,25}$ / К. Р. Ерагер, Д. Р. Байгутлин, В. В., Соколовский и др. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Математика. Механика. Физика. – 2023. – Т. 15. – №. 2. – С. 48-58.

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

Прочее

A5. Ерагер, К. Р. О возможности полуметаллических свойств в ферромагнитных сплавах Гейслера Fe_2RhZ ($\text{Z} = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Sn}$) / К. Р. Ера-

гер, Д. Р. Байгутлин, В. В., Соколовский и др. // Радиотехника и электроника. – 2023. – Т. 68. № – 4. С. 326-337.

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

Список литературы

1. Magnetocaloric effect in “reduced” dimensions: thin films, ribbons, and microwires of Heusler alloys and related compounds / V. V. Khovaylo, V. V. Rodionova, S. N. Shevyrtalov et al. // Physica Status Solidi (b). –2014. – V. 251. – P. 2104.
2. Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions / J. Liu, T. Gottschall, K. P. Skokov et al. // Nature Materials. – 2012. – V. 11. – P. 620.
3. Occurrence of ferromagnetic shape memory alloys / M. Wuttig, L. Liu, K. Tsuchiya et al. // J. of Applied Physics. – 2000. – V. 87. – P. 4707.
4. Large magnetic-field-induced strains in Ni₂MnGa single crystals / K. Ullakko, J. Huang, C. Kantner et al. // Applied Physics Letters. – 1996. – V. 69. – P. 1966.
5. Direct measurement of large reversible magnetic-field-induced strain in Ni-Co-Mn-In metamagnetic shape memory alloys / J. Monroe, I. Karaman, B. Basaran et al. // Acta Materialia. – 2012. – V. 60. – P. 6883.
6. Magnetic Field-Induced Phase Transformation in NiMnCoIn Magnetic Shape-Memory Alloys – A New Actuation Mechanism with Large Work Output H. E. Karaca, I. Karaman, B. Basaran et al. // Advanced Functional Materials. – 2009. – V. 19. – P. 983.
7. Perdew, J. Generalized gradient approximations for exchange and correlation: a look backward and forward / J. Perdew // Physica B: Condensed Matter. – 1991. – V. 172. – P. 1-6.

8. Burke, K. Why the generalized gradient approximation works and how to go beyond it / K. Burke, J. Perdew, M. Ernzerhof // *International Journal of Quantum Chemistry*. – 1997. – V. 61. – P. 287-293.
9. Perdew, J. P. Generalized gradient approximation made simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Physical Review Letters*. – 1996. – V. 77. – P. 3865-3868.
10. Sun, J. Strongly constrained and appropriately normed semilocal density functional / J. Sun, A. Ruzsinszky, J. P. Perdew // *Physical Review Letters*. – 2015. – V. 115. – P. 036402.
11. Accurate density functional with correct formal properties: a step beyond the generalized gradient approximation / J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan et al. // *Physical Review Letters*. – 1999. – V. 82. – P. 2544-2547.
12. Climbing the density functional ladder: nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids / J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov et al. // *Physical Review Letters* – 2003. – V. 91. – P. 146401.
13. Grünebohm, A. On the rich magnetic phase diagram of (Ni, Co)-Mn-Sn Heusler alloys / A. Grünebohm, H. C. Herper, P. Entel // *J. of Physics D: Applied Physics*. – 2016. – V. 49. – P. 395001.
14. Segregation tendency of Heusler alloys / V. V. Sokolovskiy, M. E. Gruner, P. Entel et al. // *Physical Review Materials*. – 2019. – V. 3. – P. 084413.
15. Barman, S. R. Comment on “Physical and electronic structure and magnetism of Mn_2NiGa : Experiment and density-functional theory calculations” / S. R. Barman, A. Chakrabarti // *Physical Review B*. – 2008. – V. 77. – P. 176401.
16. Interplay of phase sequence and electronic structure in the modulated martensites of Mn_2NiGa from first-principles calculations / A. Kundu, M. E. Gruner, M. Siewert et al. // *Physical Review B*. – 2017. – V. 96. – P. 064107.

17. Structural transformations in Mn_2NiGa due to residual stress / S. Singh, M. Maniraj, S. W. D'Souza et al. // *Applied Physics Letters*. – 2010. – V. 96. – P. 081904.
18. Modulations in martensitic Heusler alloys originate from nanotwin ordering / M. E. Gruner, R. Niemann, P. Entel et al. // *Scientific Reports*. – 2018. – V. 8. – P. 8489.

Ерагер Ксения Романовна

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

Автореф. дис. на соискание ученой степени

Подписано в печать «___» _____ 20___.

Формат $60 \times 84 \frac{1}{16}$.

Бумага офсетная.

Усл. печ. л. 1,1. Уч-изд. л. 1,0. Тираж 100 экз.

Заказ № _____. Бесплатно

ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет»

454001 г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129

Издательство Челябинского государственного университета

454136 г. Челябинск, ул. Молодогвардейцев, 57б