

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

На правах рукописи

Мирошкина Ольга Николаевна

**СТРУКТУРНЫЕ, МАГНИТНЫЕ, ЭЛЕКТРОННЫЕ И
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ
ГЕЙСЛЕРА НА ОСНОВЕ Ni, Fe И Pd**

Специальность 01.04.07 —

«Физика конденсированного состояния»

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

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

Челябинск — 2020

Оглавление

	Стр.
Введение	4
Глава 1. Первопринципные методы	33
1.1 Теория функционала плотности	33
1.1.1 Теория функционала плотности. Уравнение Кона-Шэма	34
1.1.2 Приближения для обменно-корреляционных потенциалов	39
1.1.3 Метод псевдопотенциалов	45
1.1.4 Метод проекционных присоединённых волн (PAW)	48
1.1.5 Самосогласованный метод решения уравнения Кона-Шэма	49
1.2 Прямой метод вычисления фононных дисперсионных кривых	50
Глава 2. Влияние обменно-корреляционных эффектов на свойства основного состояния сплавов Гейслера	55
2.1 Сплавы Гейслера на основе Ni и Fe. Постановка задачи	55
2.2 Детали расчётов	56
2.3 Свойства сплавов Гейслера $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$, $Fe_2Ni_{1+x}Ga_{1-x}$, $Ni_2Mn_{1+x}(Ga, Sn)_{1-x}$, Fe_2VAl	61
2.3.1 Свойства кубической фазы	61
2.3.2 Возможность тетрагональных искажений	64
2.3.3 Магнитные моменты	68
2.3.4 Электронная структура	71
2.4 Свойства сплавов Fe-Ni-Ga	75
2.4.1 Структурные и магнитные свойства сплавов с избытком Fe	75
2.4.2 Структурные и магнитные свойства сплавов с избытком Ni	77
2.5 Свойства сплавов Ni(Co)-Mn(Cr,C)-(Sn,In,Al)	80
2.5.1 Структурные, магнитные и упругие свойства сплавов Ni(Co)-Mn(Cr,C)-Sn(Al)	80
2.5.2 Структурные, магнитные и упругие свойства сплавов Ni(Co)-Mn(Cr,C)-In	85
2.6 Выводы по главе	89

Глава 3. Особенности фононных спектров сплавов Гейслера на основе Ni и Pd	91
3.1 Фононные спектры сплавов Ni ₂ MnGa и Ni ₂ MnAl. Постановка задачи	91
3.2 Влияние размера и геометрии суперячейки на фононные спектры сплавов Ni ₂ MnGa и Ni ₂ MnAl	92
3.3 Влияние химического и структурного беспорядка на фононный спектр сплава Ni ₂ MnGa	97
3.4 Влияние обменно-корреляционного потенциала на фононный спектр сплава Ni ₂ MnGa	101
3.5 Фононные спектры сплавов Pd ₂ MnZ (Z = Ga, Ge, As)	102
3.6 Выводы по главе	114
Глава 4. Исследование магнитных и магнитокалорических свойств сплавов Гейслера Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga и Ni_{1.83}Mn_{1.46}In_{0.54}Co_{0.17} при конечных температурах в рамках макроскопической модели	116
4.1 Сплавы Ni-Mn-Ga и Ni-Co-Mn-In. Постановка задачи	116
4.2 Макроскопический подход к моделированию фазовых переходов при конечных температурах	119
4.3 Детали расчётов	124
4.4 Магнитные и магнитокалорические свойства сплавов Ni _{2+x} Mn _{1-x} Ga (x = 0.16, 0.18 и 0.3)	127
4.5 Магнитные и магнитокалорические свойства сплава Ni _{1.83} Mn _{1.46} In _{0.54} Co _{0.17}	132
4.6 Выводы по главе	136
Заключение	138
Благодарности	140
Список литературы	141
Публикации автора по теме диссертации	163

Введение

Современный мир невозможно представить без высоких технологий, которые обеспечивают как повседневные бытовые нужды, так и передовые научные исследования. Развитие этих технологий с каждым днём ускоряется и требует от научного сообщества широкого спектра фундаментальных исследований в области материаловедения. Многофункциональные материалы, являющиеся объектом серьёзных теоретических и экспериментальных исследований, используются в передовых цифровых и интеллектуальных производственных технологиях, роботизированных системах, а также при создании систем обработки больших объёмов данных, машинного обучения и искусственного интеллекта. Этим можно объяснить неугасающий интерес исследователей всего мира к созданию и изучению свойств высокопроизводительных многофункциональных материалов.

История одного из самых интересных классов материалов восходит к 1903 г., когда Ф. Гейслером было обнаружено, что сплав Cu_2MnAl демонстрирует ферромагнитное (ФМ) поведение, хотя ни один из составляющих его элементов сам по себе не является магнитным. Уже на протяжении ста лет эти соединения привлекают большое внимание научного сообщества и являются объектами множества серьёзных фундаментальных теоретических и экспериментальных исследований. Это объясняется тем, что сплавы Гейслера являются так называемыми *многофункциональными* сплавами, т.е. соединениями, обладающими комбинацией двух и более функциональных свойств, таких как гигантское магнитосопротивление [1], память формы [1; 2], большой магнитокалорический эффект (МКЭ) [3; 4] и др. Кроме того среди этих привлекательных свойств необходимо отметить магнитный эффект памяти формы с деформациями до 10% [5]. Выделяют два механизма, ответственных за эффект памяти формы: (1) структурный фазовый переход, вызванный магнитным полем, и (2) индуцированное полем движение двойниковых границ. В первом случае материал претерпевает структурное превращение из высокосимметричного кубического аустенита в низкосимметричный мартенсит при охлаждении; такой переход называется *мартенситным превращением* и является одним из видов структурных фазовых переходов, при котором изменение взаимного расположения составляющих кристалл атомов происходит в результате одновременного

смещения соседних атомов на расстояния, малые по сравнению с межатомным расстоянием. Мартенситный переход является бездиффузионным (или сдвиговым) превращением, которое характеризуется тем, что соседи любого атома в исходной фазе остаются его соседями в новой мартенситной фазе. Во втором случае из-за того, что энергия, необходимая для движения границы двойника, меньше энергии магнитокристаллической анизотропии мартенситного домена, мартенситный домен растёт и приводит к макроскопическому изменению формы, вызванному магнитным полем [6]. Оказывая на материал с памятью формы те или иные внешние воздействия, такие как, например, приложение магнитного поля, изменение температуры, приложение внешнего давления и др., можно управлять его свойствами и добиваться желаемых характеристик. Такая возможность делает сплавы Гейслера многообещающими кандидатами для применения в различных технологиях.

На сегодняшний день семейство сплавов Гейслера насчитывает более 1500 соединений, представляющих собой тройные полупроводниковые или металлические материалы со стехиометрической композицией XYZ (полугейслеровские сплавы) или X_2YZ (гейслеровские сплавы), где X и Y – переходные металлы, а Z – элемент главной подгруппы. На рисунке 1 представлены возможные комбинации элементов, которые могут образовать сплав Гейслера. Сплавы Гейслера X_2YZ кристаллизуются в кубическую структуру с пространственной группой $Fm\bar{3}m$ (№ 225, структура $L2_1$); прототипом такой структуры является Cu_2MnAl [7]. Атомы X занимают $8c$ ($1/4, 1/4, 1/4$) и ($3/4, 3/4, 3/4$) позиции Вайкоффа, а атомы Y и Z расположены в $4a$ ($0, 0, 0$) и $4b$ ($1/2, 1/2, 1/2$) позициях, соответственно. Эта структура состоит из четырёх взаимопроникающих ГЦК-подрешёток, две из которых образованы X атомами. Эту структуру можно также представить как подрешётку типа цинковой обманки (ZnS), образованную одной частью X атомов и Z атомами, в которой оставшиеся тетраэдрические пустоты заняты второй частью X атомов, а октаэдрические пустоты – Y атомами. Кроме того возможна так называемая *обратная* гейслеровская структура типа $HgCu_2Ti$ ($F\bar{4}3m$, № 216), которая также описывается четырьмя взаимопроникающими ГЦК-решётками, однако, X атомы уже не формируют простую кубическую решётку. Вместо этого атомы X расположены в позициях Вайкоффа $4a$ ($0, 0, 0$) и $4d$ ($3/4, 3/4, 3/4$), в то время как атомы Y и Z расположены в $4b$ ($1/2, 1/2, 1/2$) и $4c$ ($1/4, 1/4, 1/4$), соответственно. Обратная решётка формируется, если (1) атомный номер элемента Y больше

1																	2																																																												
H																	He																																																												
3	4													5	6	7	8	9	10																																																										
Li	Be													B	C	N	O	F	Ne																																																										
11	12													13	14	15	16	17	18																																																										
Na	Mg													Al	Si	P	S	Cl	Ar																																																										
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36																																																												
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																																																												
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54																																																												
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																																																												
55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86																																																												
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																																																												
87	88	89-103	104	105	106	107	108	109	110	111	112																																																																		
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn																																																																		
<table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td>57</td><td>58</td><td>59</td><td>60</td><td>61</td><td>62</td><td>63</td><td>64</td><td>65</td><td>66</td><td>67</td><td>68</td><td>69</td><td>70</td><td>71</td> </tr> <tr> <td>La</td><td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>89</td><td>90</td><td>91</td><td>92</td><td>93</td><td>94</td><td>95</td><td>96</td><td>97</td><td>98</td><td>99</td><td>100</td><td>101</td><td>102</td><td>103</td> </tr> <tr> <td>Ac</td><td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> </table>																		57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71																																																															
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																																															
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103																																																															
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																																															

Рисунок 1 — Периодическая система элементов. Разными цветами обозначены элементы, соответствующая комбинация которых может образовать сплав Гейслера

чем атомный номер элемента X того же периода или (2) Y и X – переходные металлы разных периодов.

С момента открытия в 1996 г. большой магнитоиндуцированной деформации в Ni_2MnGa [8], стали интенсивно исследоваться такие сплавы Гейслера как NiMnZ ($Z = \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Al}$) [9; 10], NiCoMnZ ($Z = \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Al}, \text{Ga}$) [11–13], Ni_2FeZ [14; 15], Mn_2NiZ [16; 17], Fe_2MnZ [18] и Co_2NiZ [19; 20].

Стехиометрическая композиция Ni_2MnGa имеет кубическую структуру типа $L2_1$ (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) с постоянной решётки $a = 5.82 \text{ \AA}$. При комнатной температуре Ni_2MnGa является ФМ соединением, тогда как его температура Кюри $T_C \approx 376 \text{ K}$ несколько выше комнатной [21]. При охлаждении сплава высокотемпературная кубическая фаза переходит в квазикубическую модулированную фазу 3М (называемую *предмартенситной* фазой) с периодом модуляции, равным трём атомным плоскостям. При дальнейшем охлаждении сплава при температуре мартенситного перехода $T_m = 200 \text{ K}$ происходит структурный переход из квазикубической 3М фазы в тетрагональную 5М мартенситную фазу с периодом модуляции, равным пяти атомным плоскостям. Дальнейшее сжатие вдоль оси [001] приводит к переходу тетрагональной фазы 5М в ромбическую фазу 7М, которая также модулируется с

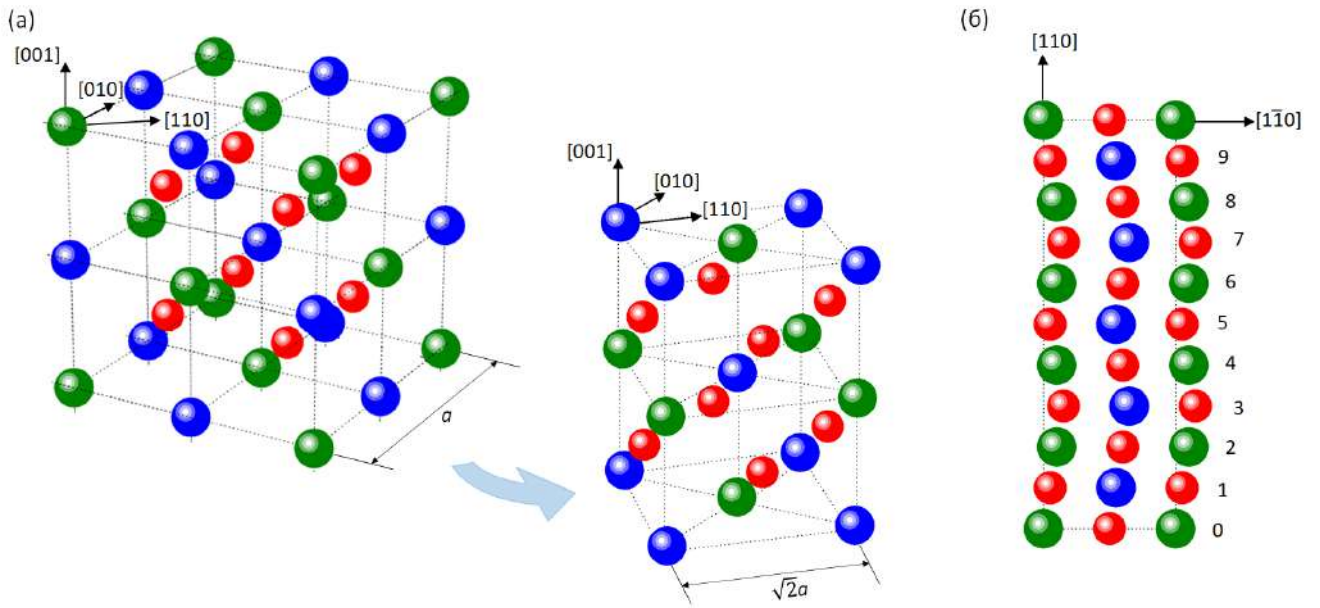


Рисунок 2 — Кристаллическая структура сплава Ni_2MnGa . Схематическое изображение (а) структурного перехода из кубической $L2_1$ фазы в тетрагональную $L1_0$ и (б) искажения решетки в 5М фазе

периодом в семь атомных плоскостей (рисунок 2) [22]. После того, как в большей части образца сформировалась фаза 7М, дальнейшее давление вдоль направления $[001]$ приведёт к переходу в тетрагональную $L1_0$ фазу. Данная фаза не имеет модуляции решётки и стабильна при соотношении тетрагональности $c/a \approx 1.2$.

Помимо стехиометрической композиции в последние годы также интенсивно проводятся систематические экспериментальные и теоретические исследования нестехиометрических ФМ сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$. Установлено, что магнитные и структурные переходы происходят не только в стехиометрическом Ni_2MnGa , но и в сплавах со значительными отклонениями от стехиометрии [23–25]. Фазовая диаграмма в координатах $(T - x(e/a))$ для сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ представлена на рисунке 3.

После первого случая наблюдения в монокристалле Ni_2MnGa магнитоиндуцированной деформации 0.2% [8] было проведено множество дальнейших исследований. В работе [23] сообщается о деформации 6% в ФМ мартенсите $\text{Ni}_{49.8}\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.7}$ при комнатной температуре. Авторам работы [5] удалось добиться гигантской магнитоиндуцированной деформации $\approx 9.5\%$ в ромбической семислойной мартенситной фазе $\text{Ni}_{48.8}\text{Mn}_{29.7}\text{Ga}_{21.5}$ в поле менее 1 Тл при комнатной температуре. В работе [27] получена большая обратимая магнитоиндуцированная деформация -0.6% в направлении $[001]$ монокристалла $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{22}\text{Ga}_{25}$ при 300 К в поле 1.194 Тл. Кроме того в этой же работе сообща-

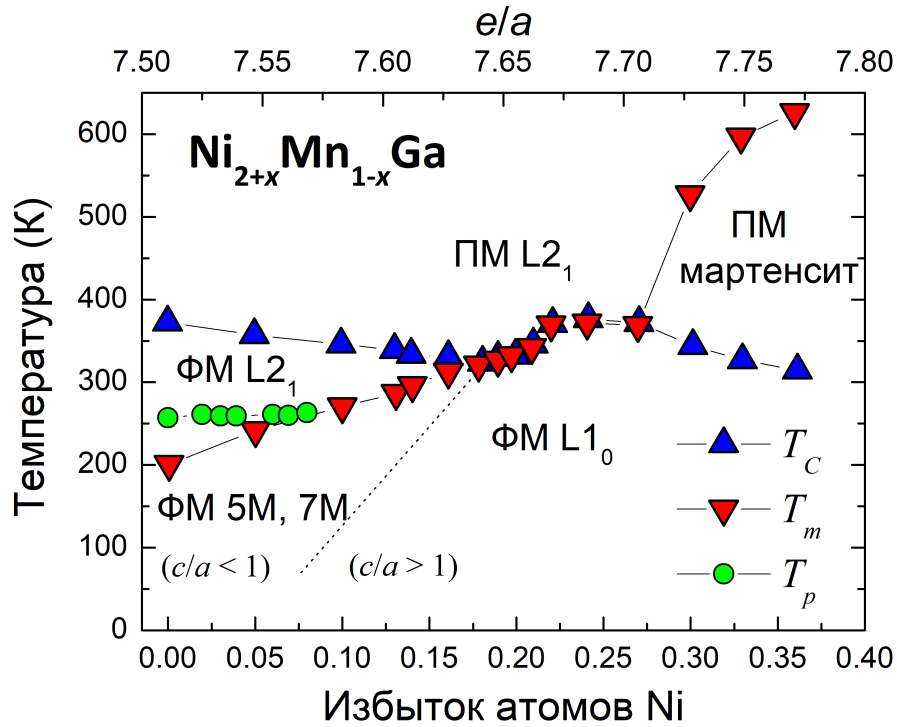


Рисунок 3 — Фазовая диаграмма для сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ в координатах ($T-x$) («температура – концентрация избыточных атомов Ni»). T_m – температура структурного перехода, T_C – температура магнитного перехода (температура Кюри), T_p – температура предмартенситного перехода, e/a – число валентных электронов на атом [26]

ется о деформации 1.8% при вращении поля вокруг образца в направлениях от [001] до [100]. Отмеченные работы побудили дальнейший интерес к исследованию сплавов с памятью формы Ni-Mn-Ga [25; 28; 29].

Вслед за Ni_2MnGa стали повсеместно исследоваться сплавы Гейслера $\text{Ni}_2\text{Mn}Z$ ($Z = \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$). В таких сплавах наблюдается магнитоструктурный переход, сопровождающийся гигантским обратным МКЭ и магнитосопротивлением [10; 22; 30–32]. Из эксперимента известно, что сплавы $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}Z_{1-x}$ ($Z = \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$), близкие к стехиометрическому составу ($x \leq 0.3$), кристаллизуются в кубическую $L2_1$ структуру. В работе [33] исследованы сплавы $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sb}_{25-x}$, где $0 \leq x \leq 12.5$ и $13 \leq x \leq 14$, и показано, что мартенситный переход при температурах выше 150 К демонстрируют композиции с $7 \leq x \leq 10$. Аустенитная фаза сплавов $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sb}_{25-x}$ обладает $L2_1$ структурой, тогда как мартенситная – орторомбической (пространственная группа $Pmm2$). С увеличением концентрации Mn T_m быстро растёт, в то время как T_C аустенита уменьшается с 370 К ($x = 0$) до 340 К ($x = 12.5$). Системати-

ческие исследования фазовых диаграмм Ni-Mn- Z ($Z = \text{In, Sn, Sb}$) проведены в работах [10; 30; 31; 34].

Легирование сплавов Ni-Mn- Z ($Z = \text{In, Sn, Sb}$) атомами Co приводит к существенному изменению магнитных свойств этих соединений. В сплавах Ni-Mn- Z атомы Mn взаимодействуют антиферромагнитно (АФМ). Легирование Co значительно усиливает намагниченность сплавов Ni-Mn- Z за счёт сильного ФМ взаимодействия Mn и Co. Помимо таких выдающихся свойств как магнитный эффект памяти формы, гигантский МКЭ, большое магнитное сопротивление и большая сверхупругая деформация, сплавы Ni-Co-Mn-In имеют ряд других преимуществ: отсутствие в составе редкоземельных или токсичных элементов, простота изготовления и обработки, высокое адиабатическое изменение температуры в небольших полях и хорошая стойкость к окислению [3].

Свойства сплавов Ni-Co-Mn-In очень чувствительны к композиции; так, добавка Co приводит к росту T_C и уменьшению температуры начала зарождения мартенсита, тогда как с увеличением содержания In температура начала мартенситного превращения уменьшается [35]. В работе [11] показано, что монокристалл $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.6}\text{In}_{13.4}$ имеет кубическую структуру $L2_1$ с параметром решётки $a = 5.978 \text{ \AA}$, а его температура Кюри равна 382 К. При охлаждении происходит мартенситный переход при комнатной температуре, сопровождающийся большим изменением намагниченности. В работе [2] сообщается, что наибольшее изменение намагниченности $\Delta M \approx 115 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ при мартенситном превращении было получено в монокристалле $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.5}\text{In}_{13.5}$ в магнитном поле 3 Тл. Мартенситная фаза обладает 14М модулированной структурой с параметрами решётки $a = 4.349 \text{ \AA}$, $b = 2.811 \text{ \AA}$ и $c = 29.982 \text{ \AA}$ и углом $\beta = 93.24^\circ$ [11]. В работе [6] показано, что монокристалл $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.5}\text{In}_{13.5}$, ориентированный вдоль направления [100], демонстрирует полностью обратимый фазовый переход под действием магнитного поля при различных температурах. При 220 К образец претерпевает обратимый фазовый переход с магнитным гистерезисом около 1.5 Тл. Кроме того показано, что магнитный гистерезис увеличивается с понижением температуры при отсутствии напряжения и с увеличением внешнего напряжения при изотермическом испытании. Сплав $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.5}\text{In}_{13.5}$ демонстрирует большую магнитоиндуцированную деформацию 3.1% при приложении нагрузки 125 МПа [2], тогда как сплав $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.6}\text{In}_{13.4}$ – 7% при нагрузке 100 МПа. Однако стоит отметить, что хотя величина деформации в сплавах Ni-Co-Mn-In делает их весьма пер-

спективными, довольно большие критические магнитные поля, необходимые для фазовых переходов, и большой магнитный гистерезис могут служить препятствием для их применения в технологиях и производстве.

Еще одно семейство сплавов Гейслера, обладающих эффектом памяти формы, - сплавы Ni-Co-Mn-Sn. Исследования показывают, что магнитный эффект памяти формы возникает не только в монокристаллических образцах, но и в поликристаллах [11; 36]. Сплавы Ni-Co-Mn-Sn обычно имеют высокую температуру превращения и маленький температурный гистерезис, однако они могут быть хрупкими при приложении внешнего давления. В аустенитной фазе сплав $\text{Ni}_{43}\text{Co}_7\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ имеет упорядоченную $L2_1$ структуру с $a = 5.965 \text{ \AA}$, а в мартенситной фазе наблюдается смесь модулированных структур 6M и 10M. Температура мартенситного перехода T_m близка к 470 К, и смещается в область более низких температур с увеличением магнитного поля [11]. При изменении магнитного поля $\Delta\mu_0 H = 7 \text{ Тл}$ температура начала мартенситного превращения уменьшается примерно на 28 К, но при этом явного изменения температурного гистерезиса не наблюдается. Кроме того сплав $\text{Ni}_{43}\text{Co}_7\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ претерпевает индуцируемое магнитным полем обратное фазовое превращение из АФМ-подобного мартенсита в ФМ аустенит в интервале температур 280 - 300 К с магнитным гистерезисом 1.5 Тл [11]. Хорошо известно, что замена атомов Co на Ni должна увеличить значение намагниченности сплавов, поскольку Co имеет более высокий магнитный момент ($\sim 1.0 \mu_B$), чем Ni ($\sim 0.31 \mu_B$). В сплавах Ni-Co-Mn-Sn замещение Co на Ni снижает температуру начала мартенситного превращения и увеличивает T_C мартенсита и T_C аустенита, одновременно уменьшая изменение в намагниченности при мартенситном переходе [36].

Магнитокалорический эффект в технологии магнитного охлаждения

Технология магнитного охлаждения является быстро развивающейся технологией, которая, как предполагается, в ближайшем будущем будет способна конкурировать и возможно даже превзойдет традиционное парокомпрессионное охлаждение с точки зрения эффективности, размера устройства и влияния на окружающую среду. В связи с этим магнитные соединения, демонстрирующие большие значения МКЭ в интервале температур 270-320 К при изменении магнитного поля $\Delta(\mu_0 H) = 1 - 2 \text{ Тл}$, привлекают большое внимание ввиду возможности их применения в магнитных холодильных устройствах, работаю-

щих при комнатной температуре [37; 38]. Поиск новых магнитокалорических материалов, а также оптимизация уже известных композиций является всё развивающейся областью интереса, и новые магнитные материалы с большим МКЭ и узким гистерезисом представляют собой предмет интенсивной исследовательской деятельности. С момента открытия в 1997 году [39] первого демонстрирующего гигантский МКЭ сплава $Gd_5(Si,Ge)_4$ было синтезировано множество новых материалов, и некоторые из них оказались весьма перспективными для применения. Основной проблемой, связанной с материалами, демонстрирующими гигантский МКЭ, является гистерезис, имеющий место при фазовых переходах I рода. Именно гистерезис является одним из основных факторов, задерживающих развитие этой новой технологии магнитного охлаждения.

МКЭ можно определить как обратимое изменение термодинамических переменных образца – температуры T и энтропии S – в результате изменения приложенного внешнего магнитного поля. Если намагничивание или размагничивание образца проводят в адиабатических условиях, это приводит к нагреву или охлаждению материала. В этом случае полная энтропия S остается постоянной, и МКЭ проявляется в адиабатическом изменении температуры ΔT_{ad} . В другом варианте можно поддерживать постоянную температуру T во время намагничивания или размагничивания (изотермические условия), тогда МКЭ будет выражаться в передаче тепловой энергии между образцом и окружающей средой. Количество теплоты ΔQ , передаваемой в этом процессе, можно определить как $\Delta Q = T\Delta S_{mag}$, где ΔS_{mag} – изотермическое изменение магнитной энтропии.

подавляющее большинство исследователей изучают МКЭ путём измерения изотермической намагниченности $M(\mu_0 H)_T$ или изополевой намагниченности $M(T)_H$ с последующим пересчётом (косвенный метод) $\Delta S_{mag}(T)$ с использованием соотношения Максвелла:

$$\Delta S_{mag}(T, \mu_0 H) = \mu_0 \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right) dH.$$

Таким образом, большинство опубликованных результатов исследований МКЭ является температурными зависимостями изменения магнитной энтропии $\Delta S_{mag}(T)$, полученными таким способом. Величина ΔS_{mag} является важным параметром, но тем не менее высокого значения ΔS_{mag} недостаточно для

того, чтобы материал был хорошим магнитным хладагентом. Для более полной оценки материала как хладагента используют такую характеристику как хладоёмкость (refrigeration capacity, q_{RC}), которую оценивают путём интегрирования кривой $\Delta S_{mag}(T)$. Хладоёмкость $q_{RC} = \Delta S_{mag} \delta T$, где δT - интервал температур на полуширине максимума кривой $\Delta S_{mag}(T)$, показывает, какое количество теплоты может быть отведено при охлаждении 1 кг материала за один цикл при определенном изменении магнитного поля. Вообще говоря, для адекватной оценки магнитокалорических свойств необходимо также учитывать адиабатическое изменение температуры, однако, экспериментальных данных о ΔT_{ad} в литературе очень мало.

Таким образом, используя ΔT_{ad} и ΔS_{mag} , можно всесторонне охарактеризовать магнитокалорические материалы с точки зрения их возможного применения для магнитных холодильников. Обе величины ΔT_{ad} и ΔS_{mag} могут быть описаны в рамках диаграммы $S(T)$, которую можно построить с использованием температурных зависимостей теплоемкости C_p , измеренных в различных магнитных полях. Традиционная диаграмма $S(T)$ описывает ситуацию теплового равновесия и не учитывает метастабильность и гистерезис материалов с переходом I рода. Более того, для достижения этого теплового равновесия требуется очень длительное время. Для эффективной работы в магнитном холодильнике магнитокалорический материал должен намагничиваться и размагничиваться очень быстро, но стандартная калориметрия с последующим анализом равновесной диаграммы $S(T)$ не может удовлетворить этим условиям. В то же время циклические измерения ΔT_{ad} совместно с калориметрическими данными позволяют быстро (сравнимо с условиями работы реального устройства) определить индуцированное магнитным полем обратимое изменение энтропии ΔS_{mag} . Такой способ в принципе может быть применён к любому магнитокалорическому материалу, демонстрирующему фазовый переход I рода.

Ещё одним важным параметром, характеризующим пригодность магнитокалорического материала в качестве хладагента, является теплопроводность $\lambda = \alpha \rho C_p$, где α – коэффициент теплопроводности, а ρ – плотность материала. Теплопроводность определяет способность материала передавать тепловую энергию теплообменной жидкости. Теплопроводность является одним из факторов, ограничивающих максимальную рабочую частоту магнитокалорического материала, и поэтому должна рассматриваться вместе с ΔT_{ad} и ΔS_{mag} при об-

суждении применимости и эффективности материала в качестве магнитного хладагента [40].

Чтобы использовать магнитокалорический материал в устройстве магнитного охлаждения, его, с одной стороны, следует подвергнуть механической обработке для создания из него тонких пластин или пористой структуры, которые бы обеспечили максимально возможную площадь контакта с теплоносителем. С другой стороны, объём хладагента должен быть максимально увеличен для эффективного использования источника постоянного магнитного поля (Nd-Fe-B). Однако здесь стоит отметить, что изменение геометрии образца может существенно снизить его магнитокалорические свойства [41].

На рисунке 4(а) схематически изображена температурная зависимость намагниченности ФМ материала вблизи температуры Кюри T_C . Синяя кривая представляет $M(T)$ в нулевом поле. При T_C намагниченность обращается в ноль, и ферромагнетик превращается в парамагнетик. Это чисто магнитный переход (т.е. он не сопровождается структурным), и он является термодинамическим фазовым переходом II рода. Элемент Gd является одним из наиболее примечательных материалов, демонстрирующих такое фазовое превращение вблизи комнатной температуры [40]. Стоит отметить, что зависимость $M(T)$ в нулевом поле не может быть измерена напрямую из-за образования магнитных доменов, но она может быть рассчитана, например, с помощью подхода Кузьмина [42]. В магнитных полях намагниченность может наблюдаться и в ПМ фазе из-за частичного выравнивания спинов. Магнитная восприимчивость парамагнетика χ , представляющая собой отношение намагниченности M к магнитному полю $\mu_0 H$, уменьшается с температурой, что описывается законом Кюри–Вейсса:

$$\chi = \frac{M}{\mu_0 H} = \frac{C}{T - T_C},$$

где C – постоянная Кюри.

На рисунке 4(б) представлена температурная зависимость энтропии материала в окрестности фазового перехода II рода. Полная энтропия учитывает вклад решёточной (S_{lat}), магнитной (S_{mag}) и электронной (S_{el}) подсистем и, таким образом, включает в себя три слагаемых [38]:

$$S(T, \mu_0 H) = S_{lat}(T, \mu_0 H) + S_{mag}(T, \mu_0 H) + S_{el}(T, \mu_0 H).$$

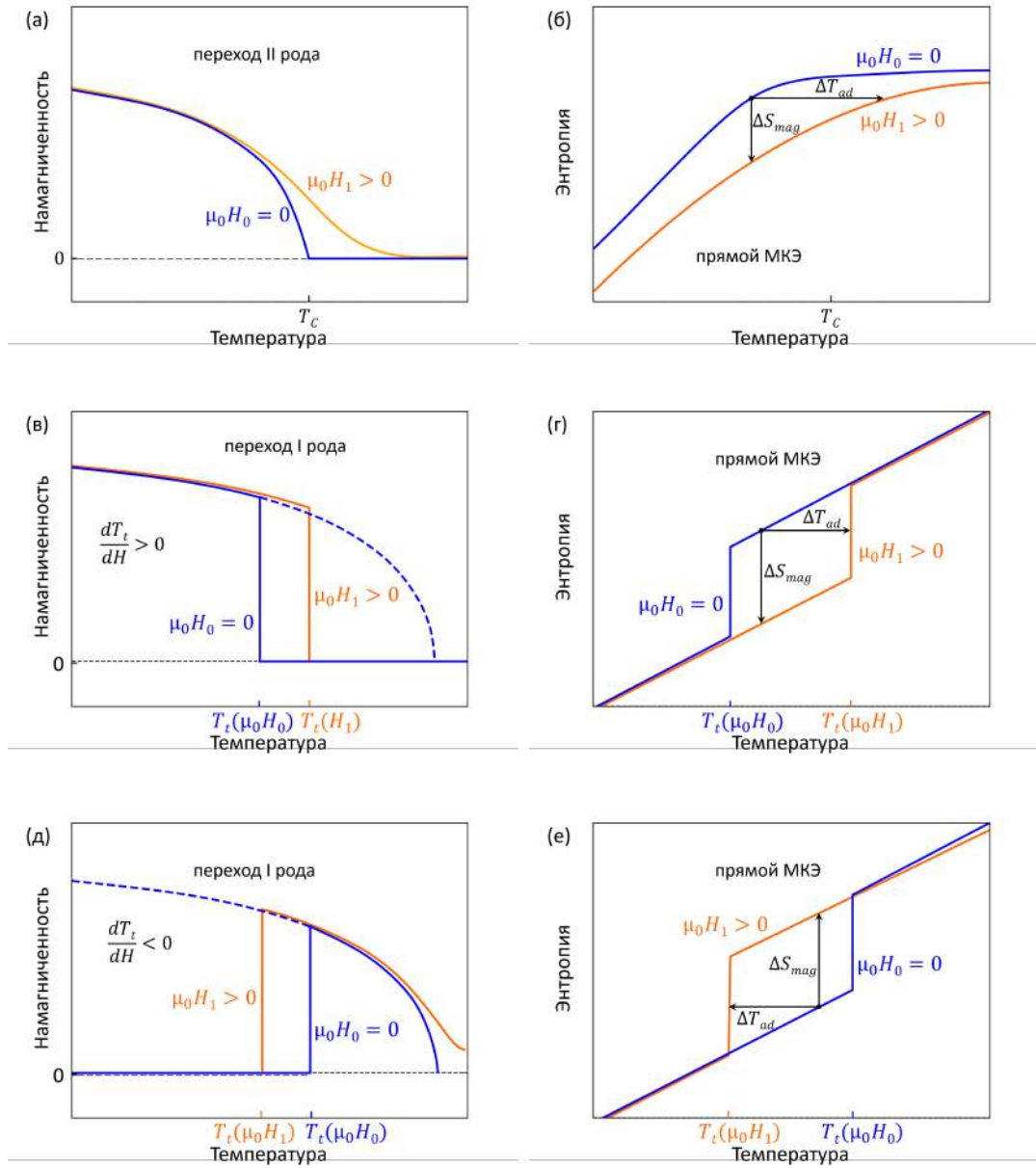


Рисунок 4 — Схематические температурные зависимости намагниченности и полной энтропии в отсутствии магнитного поля (синие кривые) и во внешнем магнитном поле (оранжевые кривые) при нагреве или охлаждении для случаев фазовых переходов (а,б) II рода, сопровождающегося прямым МКЭ, и (в-е) I рода, сопровождающегося (в,г) прямым и (д,е) обратным МКЭ [40]

Температурная зависимость полной энтропии в отсутствии магнитного поля схематически показана в виде синей кривой на рисунке 4(б). Включение внешнего магнитного поля приводит к упорядочению магнитных моментов атомов и уменьшению магнитной энтропии; следовательно, порядок всей магнитной системы в целом увеличивается. Уменьшение магнитной энтропии во внешнем

поле показано на рисунке 4(б) оранжевой линией. Изменение энтропии ΔS_{mag} в изотермических условиях показано вертикальной стрелкой. В адиабатических условиях полная энтропия остается постоянной за счёт компенсации уменьшения магнитного вклада увеличением решёточного. По этой причине приложение магнитного поля приводит к нагреву материала на ΔT_{ad} , как показано горизонтальной стрелкой.

На рисунке 4(в,г) представлены температурные зависимости намагниченности и энтропии для случая фазового перехода I рода, сопровождающегося прямым МКЭ. Такое фазовое превращение наблюдается, например, в материале La-Fe-Si [43]. Скачок намагниченности наблюдается как в случае магнитной части энтропии, так и в случае полной энтропии вследствие того, что преобразование происходит между двумя разными структурными фазами. Из рисунка 4(в) видно, что ФМ фаза стабильна при низких температурах. При температуре T_t сплав переходит в высокотемпературную фазу с почти нулевой намагниченностью. ФМ фаза могла бы существовать в более широком интервале температур вплоть до T_C (экстраполированная пунктирная кривая на рисунке 4(в)), однако этому препятствует магнитоупругий переход. Приложение магнитного поля приводит к сдвигу температуры перехода T_t , т.к. магнитное поле стабилизирует фазу с большей намагниченностью, а это низкотемпературная фаза [6]. Сдвиг температуры перехода в магнитных полях $dT_t/d(\mu_0 H)$, который является положительным в случае перехода I рода, сопровождающегося прямым МКЭ, можно понимать как движущую силу МКЭ в таком материале. Например, если материал остается в ПМ фазе при температурах между $T_t(\mu_0 H_0)$ и $T_t(\mu_0 H_1)$, приложение магнитного поля $\mu_0 H_1$ приведет к переходу этого сплава в низкотемпературную фазу. Соответствующая диаграмма полной энтропии представлена на рисунке 4(г). На кривой энтропии виден скачок, однако из-за смещения температуры перехода в магнитных полях диаграмма $S(T)$ имеет форму параллелограмма (синие и оранжевые кривые на рисунке 4(г)). При поддержании постоянной температуры в магнитном поле энтропия уменьшается. Следовательно, ΔS_{mag} отрицательна (вертикальная стрелка на рисунке 4(г)), как и в описанном выше случае фазового перехода II рода. Когда магнитное поле прикладывается адиабатически, температура сплава повышается, что проиллюстрировано горизонтальной стрелкой на рисунке 4(г). Следует отметить, что на рисунках 4(в,г) кривые энтропии не накладываются друг на друга в области низких температур. Это

связано с тем, что магнитное поле слегка увеличивает порядок магнитных моментов в ФМ фазе, противодействуя беспорядку, возникающему из-за тепловых колебаний. Таким образом, намагниченность слегка увеличивается, как показано разницей между синей и оранжевой кривыми на рисунке 4(в). Следовательно, полная энтропия в ФМ фазе немного уменьшается при приложении магнитного поля (то же самое происходит и в случае ПМ фазы, но менее выражено). Аналогичное поведение можно видеть и на рисунке 4(а,б), иллюстрирующем фазовый переход II рода.

Третий случай – переход I рода, сопровождающийся обратным МКЭ, – представлен на рисунке 4(д,е). Такой переход наблюдается, например, в сплавах Гейслера Ni-Mn-Z ($Z = \text{Sn}, \text{Sb}$ и In) [10] или в соединениях Fe-Rh [44]. В отличие от случая перехода I рода с прямым МКЭ (рисунок 4(в,г)), низкотемпературная фаза имеет маленькую намагниченность, а высокотемпературная – большую (рисунок 4(д)). По этой причине магнитное поле сдвигает переход к более низким температурам, и сдвиг $dT_t/d(\mu_0 H)$ отрицательный. Соответствующая диаграмма полной энтропии представлена на рисунке 4(е). В идеальном случае диаграмма $S(T)$ также имеет форму параллелограмма, но по сравнению с рисунком 4(г) синяя и оранжевая кривые поменялись местами. В результате адиабатическое изменение температуры ΔT_{ad} отрицательное, а изотермическое изменение энтропии ΔS_{mag} – положительное.

Ситуация меняется в случае магнитокалорических материалов, демонстрирующих фазовый переход I рода, который сопровождается температурным гистерезисом. Это означает, что обратный переход происходит не при той же температуре, при которой происходит прямой переход. Фактически, кривые намагниченности при нагреве и охлаждении разделены температурным гистерезисом, как показано на рисунке 5(а). Соответствующая диаграмма $S(T)$ представлена на рисунке 5(б). Такое поведение наблюдается, например, в некоторых материалах типа Fe₂P или в La-Fe-Si [45]. Вследствие существования температурного гистерезиса кривые энтропии при нагреве и охлаждении также не совпадают. Если температурный гистерезис отсутствует, то, как показано на рисунке 4(а,б), кривые $\Delta T_{ad}(T)$ и $\Delta S_{mag}(T)$ будут совпадать для нагрева и охлаждения. Однако из-за гистерезиса обратимый эффект можно получить только в выделенной области температур (рисунок 5(б,г)).

Горизонтальная стрелка на рисунке 5(б) показывает, как материал в чисто высокотемпературной фазе (после охлаждения от температур, значительно пре-

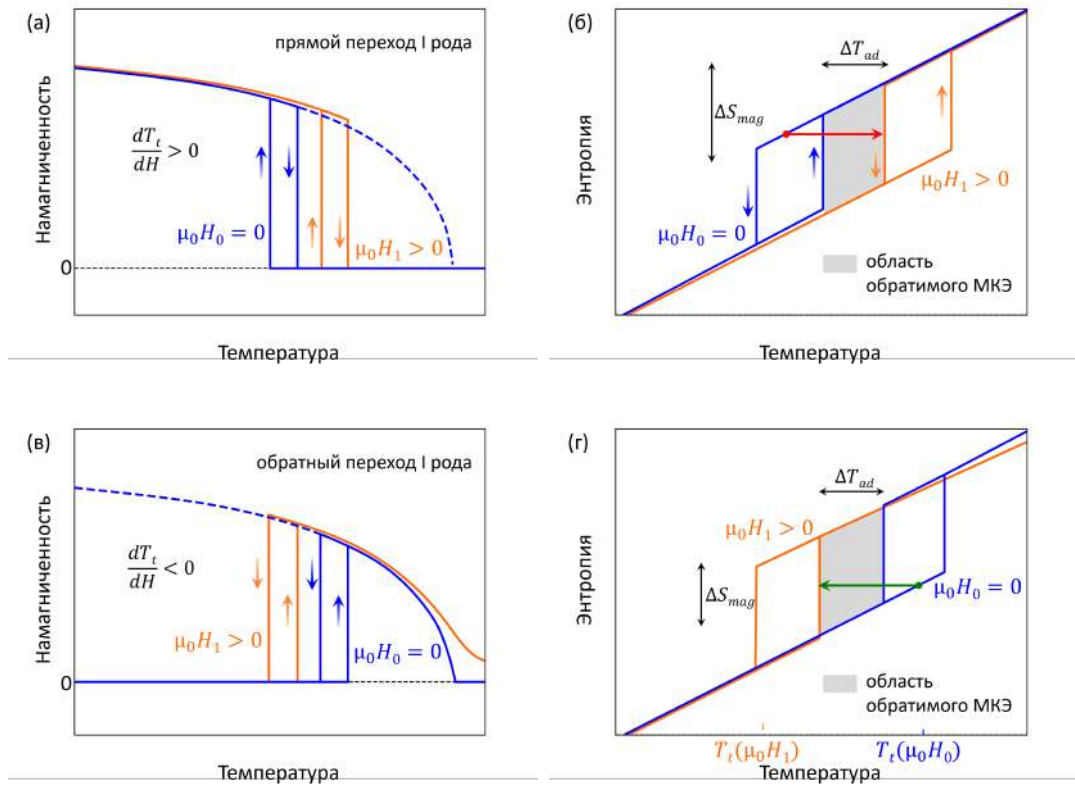


Рисунок 5 — Схематические температурные зависимости намагниченности и полной энтропии при нагреве и охлаждении в отсутствии магнитного поля (синие кривые) и во внешнем магнитном поле (оранжевые кривые) для случаев (а,б) прямого и (в,г) обратного фазового перехода I рода [40]

вышающих температуру перехода) будет нагреваться при первом приложении магнитного поля. В этом случае фазовый переход претерпит примерно половина образца (соотношение аустенитных и мартенситных доменов будет одинаковым). Однако, когда магнитное поле снова выключится, исходного состояния достигнуть не получится. Фактически, адиабатическое изменение температуры за один цикл будет меньше, как показано горизонтальной стрелкой. Такое же поведение кривых намагниченности и энтропии наблюдается при описании температурного гистерезиса при переходе I рода, сопровождающегося обратным МКЭ (рисунок 5(в,г)).

На сегодняшний день ещё не налажено массовое производство устройств, работающих на принципе магнитного охлаждения при комнатных температурах. Со времени появления первого образца, разработанного Брауном [46] в 1976 г., исследовательские группы по всему миру работали над созданием таких холодильников [42; 47; 48]. Существует ряд проблем, которые необходимо решить прежде чем удастся производить магнитные холодильные устройства

в промышленных масштабах. Наиболее важно найти подходящие для роли хладагента материалы с большими МКЭ в малых полях, которые были бы созданы из нетоксичных элементов и являлись бы эффективными теплоносителями, работающими на высоких частотах. Недавно предложены новые концепции холодильников, которые, однако, пока не получили подтверждения; например, предложено комбинировать электрокалорический эффект и МКЭ [49] или использовать термодиодный механизм [40]. До настоящего времени скоординированных между собой исследовательских усилий с участием инженеров, с одной стороны, и материаловедов, выполняющих фундаментальные теоретические и экспериментальные исследования, с другой стороны, не предпринято.

Существует четыре основных вопроса, которые необходимо решить, прежде чем технология магнитного охлаждения сможет перейти от прототипов к массовому производству [40]:

- должны быть доступны недорогие магнитные хладагенты с узким гистерезисом, которые могут обеспечить существенную мощность охлаждения в невысоких магнитных полях (т.е. таких полях, которые могут быть созданы постоянными магнитами, а не сверхпроводящими или электромагнитами);
- цена магнитной системы, изготовленной из постоянных магнитов, создающих изменение магнитного поля в идеальном случае 0.5 - 1.2 Тл, должна быть значительно снижена;
- переключение теплообменной жидкости должно быть резко ускорено, и клапаны должны иметь возможность коммутировать горячую и холодную теплообменную жидкость с частотой 10 Гц или выше [50].
- время отвода тепла от магнитокалорического материала к жидкости должно быть сокращено до 20-50 мс, и в таком масштабе времени теплообмен должен составлять 80-90% от теоретической эффективности [51].

Для решения последнего вопроса требуются магнитокалорические материалы со значительным МКЭ, превосходной механической целостностью, химической стабильностью и высокой теплопроводностью, которые должны быть созданы в виде пористой структуры с тонкими и прямыми каналами.

В настоящее время материалы, используемые в качестве магнитных хладагентов в существующих прототипах магнитных холодильников, можно разделить на следующие три класса в зависимости от их ширины гистерезиса [47]. Для удобства сравнения магнитокалорических свойств разных

материалов приведём имеющиеся в литературе данные о адиабатическом изменении температуры и изотермическом изменении энтропии к изменению магнитного поля $\Delta(\mu_0 H) = 1$ Тл.

Первый класс – материалы с фазовым переходом II рода, не сопровождающимся гистерезисом (рисунок 4(а,б)) – включает в себя чистый Gd и сплавы на его основе, такие как Gd-Y, Gd-Tb. Чистый металл Gd является эталонным магнитокалорическим материалом, демонстрирующий изотермическое изменение энтропии $\Delta S_{mag} \approx 3$ Дж·кг⁻¹·К⁻¹ и адиабатическое изменение температуры $\Delta T_{ad} \approx 2.5$ К при $\Delta(\mu_0 H) = 1$ Тл [52]. Этот металл достаточно пластичен и из него легко сделать хладагент. Однако, Gd небезопасен для окружающей среды и слишком дорогой для использования в массовом производстве холодильных устройств [40]. Манганиты $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, также демонстрирующие фазовый переход II рода, имеют низкую стоимость и хорошую коррозионную стойкость, но величина МКЭ невысока. При изменении магнитного поля $\Delta(\mu_0 H) = 1$ Тл величина $\Delta T_{ad} \approx 1.5$ К, а $\Delta S_{mag} \approx 5$ Дж·кг⁻¹·К⁻¹ [53].

Второй класс – материалы, демонстрирующие фазовый переход I рода с узким термическим гистерезисом (рисунок 4(в,г)) – включает сплавы на основе $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ и соединения типа Fe_2P , такие как Mn-Fe-P-Si. Будучи гораздо более распространенными и, следовательно, более дешёвыми, чем Gd, эти материалы очень привлекательны для коммерческого использования. Что касается замещающих металлов, которые используются для того, чтобы добиться температуры перехода, близкой к комнатной, их можно разделить на два подкласса: $\text{La}(\text{Fe},\text{Co},\text{Si})_{13}$ и $\text{La}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Si})_{13}\text{H}_x$. При изменении магнитного поля $\Delta(\mu_0 H) = 1$ Тл, несмотря на низкое значение $\Delta T_{ad} \approx 1.5$ К, материалы $\text{La}(\text{Fe},\text{Co},\text{Si})_{13}$ демонстрируют довольно высокую величину $\Delta S_{mag} \approx 5$ Дж·кг⁻¹·К⁻¹ [54; 55]. К сожалению, эти материалы являются хрупкими и требуют особого способа обработки для придания необходимой формы [56]. Сплавы на основе $\text{La}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Si})_{13}\text{H}_x$ обладают привлекательными магнитокалорическими свойствами при $\Delta(\mu_0 H) = 1$ Тл: $\Delta S_{mag} \approx 10$ Дж·кг⁻¹·К⁻¹ и $\Delta T_{ad} \approx 3.5$ К [43; 56; 57]. Однако после гидрогенизации объёмный образец разрушается, и эти сплавы могут существовать только в виде порошка. Этот порошок может быть вкраплён в полимер-связующую матрицу, что позволит получить теплообменник с определенной геометрией. Но магнитокалорические свойства нового композита, содержащего эпоксидную смолу, могут значительно отличаться от чистого порошка $\text{La}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Si})_{13}\text{H}_x$ [58].

Соединения Mn-Fe-P-Si также рассматриваются как перспективные для применения магнитного охлаждения при комнатной температуре, но они всё ещё не достаточно широко применяются даже в прототипах. Таки материалы обладают низкой теплопроводностью, что, в свою очередь, ограничивает максимальную рабочую частоту сплавов типа Fe₂P [57]. При изменении магнитного поля 1 Тл в этих соединениях могут быть достигнуты $\Delta T_{ad} \approx 2.8$ К и $\Delta S_{mag} \approx 11$ Дж·кг⁻¹·К⁻¹ [40].

Третий класс – материалы с большим температурным гистерезисом (рисунок 5). Одним из важных примеров здесь является большое семейство сплавов Гейслера, демонстрирующих обратный магнитоструктурный переход (рисунок 5(в,г)). Для таких сплавов величины ΔT_{ad} и ΔS_{mag} при изменении магнитного поля $\Delta(\mu_0 H) = 1$ Тл варьируются в пределах $\approx 3 - 4$ К и $\approx 10 - 20$ Дж·кг⁻¹·К⁻¹, соответственно [3; 40]. Чтобы сделать переход полностью обратимым в таких сплавах из-за широкого температурного гистерезиса необходимо прикладывать сильные магнитные поля. Поэтому когда доступны только небольшие переменные магнитные поля $\Delta(\mu_0 H) = 1 - 2$ Тл, эффективность сплавов Гейслера резко снижается.

Среди магнитокалорических материалов с магнитными фазовыми переходами I рода особое место занимают сплавы FeRh. Адиабатическое изменение температуры в таком соединении составляет 12.9 К при $\Delta(\mu_0 H) = 1.95$ Тл [44] или 7.9 К при $\Delta(\mu_0 H) = 1.93$ Тл [59]. Эти значения, полученные из прямых измерений, являются самыми высокими среди всех материалов при изменении магнитного поля до 2 Тл. Несмотря на то, что стоимость такого сырья препятствует внедрению FeRh в массовое производство магнитных холодильников, этот сплав всё ещё представляет интерес с фундаментальной точки зрения как модельная система для твердотельного охлаждения около комнатной температуры. Недавние эксперименты показывают, что при изменении магнитного поля 1 Тл сплав Fe₄₉Rh₅₁ демонстрирует $\Delta T_{ad} \approx 3.6$ К и $\Delta S_{mag} \approx 11$ Дж·кг⁻¹·К⁻¹ [60].

Одним из важнейших вопросов, связанных с магнитокалорическими свойствами отмеченных материалов является гистерезис магнитоструктурного перехода I рода. Большая величина ΔS_{mag} обеспечивается скачкообразным изменением энтропии при переходе. Огромное количество исследований посвящено решению проблемы гистерезиса связанного перехода [61; 62]. Предлагают-

Таблица 1 — Внутренние и внешние причины гистерезиса [40]

Гистерезис			
Внутренние причины		Внешние причины	
Магнетизм	Род фазового перехода	Зависимость от времени	Микроструктура
локальные моменты, магнитное упорядочение; магнитная анизотропия, доменное строение; электронная структура; спиновые колебания	связь решеточной, магнитной и электронной энтропии; химический порядок;	кинетика перехода при периодическом изменении магнитного поля	размер зёрен; сосуществование фаз, движение границ; механические напряжения на поверхности; дефекты, двойники и т. д.; чистота фазы

ся идеи того, как можно уменьшить гистерезис или полностью его исключить, манипулируя микроструктурой соединений или композицией [63].

Температурный интервал гистерезиса является основным фактором, влияющим на обратимость ΔT_{ad} и ΔS_{mag} при включении и выключении магнитного поля. Поэтому необходимо понимать механизмы, являющиеся причиной возникновения гистерезиса.

В природе гистерезиса можно выделить внутренние (связанные с электронными свойствами на атомном масштабе) и внешние (связанные с микроструктурой) вклады, как показано в таблице 1. Обратимость МКЭ, существенная для магнитных тепловых насосов, сильно зависит от ширины температурного гистерезиса. В некоторых случаях гистерезис может быть приемлем, а в каких-то случаях его ширину необходимо будет скорректировать.

Выделяют две основные категории внутренних причин происхождения гистерезиса: магнетизм и род фазового перехода (см. таблицу 1). Недавние исследования показывают, что магнетизм является одним из ключевых параметров, который не только управляет магнитоструктурным переходом, но также влияет на ширину гистерезиса [40]. Здесь требуется детальное понимание

свойств локальных моментов, магнитного упорядочения, магнитной анизотропии и образования доменов в рамках сложной электронной структуры.

Род фазового перехода также играет решающую роль. Как известно, гистерезис присущ переходу I рода, тогда как переходы II рода не сопровождаются гистерезисом. Большим преимуществом материалов переходом I рода является относительно небольшие магнитные поля, требующиеся для перехода образца между ПМ и ФМ состояниями. Это позволяет создавать магнитные холодильники с магнитной системой из постоянных магнитов с относительно небольшими изменениями магнитного поля (1–2 Тл) и в то же время добиваться большого изменения энтропии, которое возможно благодаря магнитоструктурному переходу. С другой стороны, гистерезис резко уменьшает МКЭ, когда магнитное поле прикладывается циклически [54; 60]. Наиболее важной задачей здесь является достижение трикритической точки [40], в которой переход I рода становится переходом II рода. В этом случае можно использовать энтропийные преимущества перехода I рода без деградации МКЭ в условиях цикличности. В частности, если нивелировать разницу между объёмами исходной и конечной фаз, гистерезис сужается или даже исчезает. Кроме того, если кристаллографические структуры исходной и конечной фазы остаются одинаковыми, переход может стать безгистерезисным переходом II рода. Для достижения этой цели необходимо подобрать хорошие критерии для определения трикритической точки.

Возможность смены рода фазового перехода с I на II необходимо изучать как с теоретической, так и экспериментальной точек зрения. Воздействуя на материал с помощью давления [3], магнитного поля, температуры, химического беспорядка или легирования [64], можно изменять род перехода и ширину гистерезиса. Например, в работе [64] показано, что легирование Al сплава Ni-Co-Mn-Sn(Al) способствует значительному сужению гистерезиса с 39 К для сплава $\text{Ni}_{40}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ до 12 К для сплава $\text{Ni}_{40}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_9\text{Al}_1$ в магнитном поле 2 Тл.

Материалы с фазовым переходом I рода $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ и $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{H}_x$ демонстрируют обратный барокалорический эффект [40]. Согласно уравнению Клаузиуса–Клапейрона для приложения гидростатического давления, величина барокалорического эффекта связана с изменением объёма в процессе фазовой трансформации и сдвигом температуры перехода, вызванным давлением. В сплаве $\text{Ni}_{49.26}\text{Mn}_{36.08}\text{In}_{14.66}$ внешнее давление сдвигает равновесную

температуру мартенситного превращения T_t на 2 К/кбар [9], тогда как для сплава $\text{Ni}_{45.2}\text{Mn}_{36.7}\text{In}_{13}\text{Co}_{5.1}$ этот сдвиг более выражен и составляет 4.4 К/кбар. Напротив, материалы с обратным МКЭ, такие как Ni-Mn-Co-In, демонстрируют прямой барокалорический эффект. Магнитный гистерезис может быть значительно уменьшен, если образец намагничен без внешнего давления, а размагничен под давлением. Кроме того, теоретические расчёты показывают, что эффективность магнитокалорического материала может быть улучшена, если использовать его в устройстве с регулируемым магнитным полем и давлением (по сравнению с устройством, в котором можно изменять только магнитное поле) [40].

Внешние причины происхождения гистерезиса также можно разделить на две подкатегории: зависящие от микроструктуры и зависящие от времени (таблица 1). Микроструктура включает в себя размер зёрен, сосуществование фаз и движение межфазных границ, межфазное напряжение, дефекты и чистоту фазы. Помимо этого, размер образца также может влиять на температурный гистерезис, который действует в основном на мезоскопическом масштабе. Зависимость этих механизмов трансформации от времени сама по себе является проблемой и включает реакцию на внешние раздражители. Эксперименты показывают, что гистерезис увеличивается, если магнитное поле изменяется очень быстро [40]. Поскольку переходы I рода обусловлены зарождением и ростом, этим процессам требуется определенное время. Когда скорость магнитного поля слишком высока, материал не успевает реагировать на такое изменение, и это приводит к уширению гистерезиса. Ограничения в скорости перехода необходимо учитывать особенно в случае магнитокалорических применений, когда речь идёт о работе на высоких частотах.

Дополнительной проблемой материалов, подвергающихся резкому переходу I рода, является то, что изменение объёма приводит к механическим напряжениям, вызывающим, в свою очередь, возникновение дислокаций, микротрещин и даже крупных трещин, в результате чего после нескольких температурных или полевых циклов материал превращается в порошок [40]. Меньшие фрагменты требуют меньших упругих энергий для завершения преобразования, и, следовательно, наблюдается сужение гистерезиса [40].

С момента открытия сплавы Гейслера теоретически исследовались с помощью различных методов и подходов. Можно найти большое количество литературы, посвящённой теоретическим исследованиям с помощью феномено-

логического [65; 66] и первопринципного [66—68] подхода, а также с помощью методов Монте-Карло [66; 67]. Первопринципные исследования позволяют предсказать стабильность кристаллических структур, а также их свойства при нулевых температурах, в то время как с помощью феноменологических подходов и методов Монте-Карло можно описать поведение сплавов при конечных температурах. С помощью указанных подходов исследовались структурные, магнитные, электронные и термодинамические свойства сплавов Гейслера. Результаты этих исследований показывают, что сплавы Гейслера очень чувствительны к композиции, и что отклонение от стехиометрии и легирование четвёртым и пятым элементом значительно влияет на демонстрируемые ими свойства. Несмотря на внушительное количество работ, посвящённых сплавам Гейслера, остаётся не охваченными большое число соединений. Многообразие возможных композиций и их потенциальных свойств представляет широкое поле для теоретических исследований. Поэтому на сегодняшний день большое внимание уделяется первопринципным исследованиям которые призваны описывать свойства систем, исходя лишь из информации о конфигурации электронных оболочек атомов, составляющих систему. Первопринципные методы в настоящее время представляют мощный инструмент исследования и широко используются в материаловедении. Однако, описание свойств систем, особенно нестехиометрических, из первых принципов требует учёта как можно большего числа взаимодействий в электронной подсистеме. В настоящее время в рамках первых принципов 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) [69; 70] в формулировке Пердью, Бурке и Эрнзерхофа (Perdew-Burke-Ernzerhof, PBE) [71]. В то же время, на сегодняшний день предложен функционал SCAN (strongly constrained and appropriately normed) [72], принадлежащий следующему поколению так называемой мета-GGA [73; 74] аппроксимации и призванный повысить точность вычислений. SCAN уже показал свою работоспособность для немагнитных систем, однако, его применимость к магнитным материалам, в том числе магнитным сплавам Гейслера, остаётся неизученной. Таким образом, несмотря на большое количество работ, вопрос исследования свойств многокомпонентных сплавов остаётся неизученным в полной мере. Необходимость предсказания

и исследования новых перспективных с практической точки зрения материалов, в том числе с применения аппроксимаций разных поколений, обосновывает актуальность темы данной диссертационной работы.

Целью данной работы является исследование структурных, магнитных, электронных и термодинамических свойств сплавов Гейслера на основе Ni, Fe и Pd в рамках теории функционала плотности, феноменологического подхода и метода Монте-Карло.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Исследовать в рамках первых принципов влияние обменно-корреляционных эффектов на структурные, магнитные и электронные свойства сплавов Гейслера на основе Ni и Fe.
2. Исследовать фононные спектры сплавов Гейслера Ni-Mn-Ga, Ni₂MnAl и Pd₂MnZ ($Z = \text{Ga, Ge, As}$). Исследовать влияние размера и геометрии суперячейки на фононный спектр сплавов Гейслера Ni₂MnGa и Ni₂MnAl. Исследовать влияние химического и структурного беспорядка, а также обменно-корреляционного потенциала на фононный спектр сплавов Ni-Mn-Ga. Исследовать влияние числа валентных электронов на фононные спектры сплавов Pd₂MnZ. Исследовать в рамках первых принципов и методов Монте-Карло структурные, магнитные, электронные и термодинамические свойства сплавов Pd₂MnZ.
3. В рамках феноменологического подхода исследовать магнитные и магнитокалорические свойства сплавов Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga ($x = 0.16, 0.18$ и 0.3) и Ni_{1.83}Mn_{1.46}In_{0.54}Co_{0.17}.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Особенности влияния обменно-корреляционных эффектов на параметры решётки, магнитные моменты и плотности электронных состояний сплавов Гейслера на основе Ni и Fe. Заниженные значения равновесных параметров кристаллических структур и завышенные значения магнитных моментов, полученные с помощью SCAN по сравнению с PBE и экспериментом.
2. Новая энергетически выгодная структура сплава Гейслера Fe₂NiGa, обладающая послойным упорядочением.

3. Методика оценки фононных частот по энергиям нестехиометрических и разупорядоченных сплавов Ni-Mn-Ga. Стабилизация кубической структуры сплавов Ni-Mn-Ga с ростом концентрации Ni.
4. Возможность управления температурами структурных и магнитных переходов, а также величиной МКЭ и хладоёмкости сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ ($x = 0.16, 0.18$ и 0.3) и $\text{Ni}_{1.83}\text{Mn}_{1.46}\text{In}_{0.54}\text{Co}_{0.17}$ с помощью одноосного давления и внешнего магнитного поля. Высокая хладоёмкость сплава $\text{Ni}_{2.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Ga}$ при изменении магнитного поля $\Delta\mu_0 H = 1.8$ и 5 Тл. Увеличение обратного МКЭ для сплава $\text{Ni}_{1.83}\text{Mn}_{1.46}\text{In}_{0.54}\text{Co}_{0.17}$ с ростом одноосного давления.

Научная новизна:

1. Впервые получены зависимости величин равновесных параметров решётки, степени тетрагональных искажений, полных и поэлементных магнитных моментов и полных и поэлементных плотностей электронных состояний от обменно-корреляционного потенциала для сплавов Гейслера на основе Ni и Fe. Впервые сформулировано заключение об общей тенденции влияния обменно-корреляционного функционала на величину равновесного параметра решётки, магнитных моментов и плотностей электронных состояний.
2. Впервые предсказана «слоистая» T^p структура для сплава Гейслера Fe_2NiGa , являющаяся энергетически выгодной по сравнению с хорошо известной структурой $L2_1$.
3. Впервые построены фононные спектры сплавов Ni-Mn-Ga, Ni_2MnAl и Pd_2MnZ ($Z = \text{Ga}, \text{Ge}, \text{As}$) в зависимости от размеров и геометрии суперячейки. Впервые предложена методика оценки фононных частот по результатам первопринципных вычислений энергии кристаллической структуры и с помощью этой методики построены фононные спектры нестехиометрических композиций $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$). Впервые получены фононные спектры сплава Ni_2MnGa для аустенитной и мартенситной фазы с помощью обменно-корреляционных функционалов разных поколений.
4. Впервые в рамках феноменологического подхода с помощью макроскопической модели, основанной на теории размытых фазовых переходов Малыгина, теории фазовых переходов I рода Бина-Родбелла

и теории молекулярного поля, исследованы магнитные и магнитокалорические свойства сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ ($x = 0.16, 0.18$ и 0.3) и $\text{Ni}_{1.83}\text{Mn}_{1.46}\text{In}_{0.54}\text{Co}_{0.17}$. Впервые предсказана высокая хладоёмкость сплава $\text{Ni}_{2.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Ga}$ при изменении магнитного поля $\Delta\mu_0 H = 1.8$ и 5 Тл. Впервые теоретически предсказано увеличение обратного МКЭ с ростом одноосного давления для сплава $\text{Ni}_{1.83}\text{Mn}_{1.46}\text{In}_{0.54}\text{Co}_{0.17}$.

Практическая значимость обуславливается применимостью полученных результатов для создания новых функциональных материалов, которые могут быть использованы в устройствах спинтроники, магнитного привода, магнитного охлаждения и других. Результаты исследования могут быть применены для лабораторного синтеза новых материалов или лечь в основу дальнейших теоретических исследований. Кроме того, проведенное в работе исследование влияния обменно-корреляционного потенциала на предсказательную силу теории функционала плотности поможет разработать рекомендации по усовершенствованию существующих обменно-корреляционных функционалов.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением широко распространённых и хорошо апробированных методов теории функционала плотности и теории размытых фазовых переходов. Предварительные вычисления с помощью обоих подходов были выполнены на хорошо изученных материалах с целью сопоставления полученных результатов с полученными другими исследователями ранее. При изучении влияния обменно-корреляционных эффектов моделирование всегда выполнялось в сравнении с хорошо себя зарекомендовавшим функционалом GGA PBE. Вычисления фононных спектров выполнено с использованием результатов первопринципных расчётов в рамках хорошо известного прямого метода. Моделирование магнитокалорических свойств при конечных температурах выполнено в рамках микроскопической модели Гейзенберга и феноменологической модели, основанной на известных теории размытых фазовых переходов Малыгина, теории фазовых переходов I рода Бина-Родбелла и теории молекулярного поля. Результаты находятся в согласии с результатами, полученными другими авторами теоретических и экспериментальных работ.

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

а) устных докладов:

- International Baltic Conference on Magnetism (IBCM-2017, 2019) (Svetlogorsk, Russia, 2017, 2019),
- The 4th International Symposium on Advanced Magnetic Materials and Applications (ISAMMA-2017) (Phu Quoc, Vietnam, 2017),
- The 25th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM-2018) (Rome, Italy, 2018),
- 12th International Symposium on Hysteresis Modeling and Micromagnetics (HMM 2019) (Heraklion, Greece, 2019),
- International Conference on Ferromagnetic Shape Memory Alloys (ICFSMA-2019) (Prague, Czech Republic, 2019),
- The VII Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism» (EASTMAG-2019) (Ekaterinburg, Russia, 2019);

б) стендовых докладов:

- Moscow International Symposium on Magnetism (MISM-2017) (Moscow, Russia, 2017),
- Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах (Махачкала, Россия, 2017, 2019),
- III Международная конференция «Сплавы с эффектом памяти формы» (Челябинск, Россия, 2018),
- Joint European Magnetic Symposia (JEMS-2018) (Mainz, Germany, 2018).

Диссертационная работа выполнена при поддержке грантов фонда поддержки молодых учёных ЧелГУ «ФПМУ-2018» и «ФПМУ-2020», в которых автор выступал в качестве руководителя, и РНФ 17-72-20022, РНФ 18-12-00283 и РФФИ 18-32-00507 мол_а, в которых автор выступал в качестве исполнителя.

Личный вклад. Автор принимал активное участие в проведении численных расчётов, анализе и обсуждении полученных результатов, формулировке основных выводов. Автором лично выполнена основная часть численных расчётов, включая первопринципные вычисления и вычисления с помощью макроскопической модели. Большинство опубликованных работ написано автором совместно В.Д. Бучельниковым, В.В. Соколовским и М.А. Загребиним.

Основная часть результатов диссертации получена совместно с В.Д. Бучельниковым и В.В. Соколовским. Вычисления фононных спектров сплава Ni_2MnGa с помощью программного пакета Phon (раздел 3.2) и вычисления

структурных и магнитных свойств сплавов Ni(Co)-Mn-In (параграф 2.5.2) выполнены в соавторстве с В.Д. Бучельниковым. Результаты *ab initio* вычислений с помощью GGA аппроксимации структурных и магнитных свойств сплавов Ni(Co)-Mn-(Cr)-Sn (параграф 2.5.1), вычислений параметров обменного взаимодействия и термодинамических свойств сплавов Pd₂MnZ ($Z = \text{Ga, Ge, As}$) (раздел 3.5) получены совместно с М.А. Загребиним. Результаты вычислений упругих свойств сплавов Ni(Co)-Mn-(Sn,In) (раздел 2.5) получены совместно с Д.Р. Байгутлиным. Вычисления энергий и фононных частот сплава Ni₂MnGa со структурным беспорядком (раздел 3.3) получены совместно с А.Т. Заяком и К.К. Пайлсом (Государственный университет Боулинг Грин, Боулинг Грин, США).

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 13 печатных изданиях, 4 из которых изданы в журналах, рекомендованных ВАК, 7 — в журналах, индексируемых Web of Science и Scopus, 2 — в сборниках трудов конференций.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав и заключения. Полный объём диссертации составляет 165 страниц, включая 49 рисунков и 16 таблиц. Список литературы содержит 232 наименования.

Основное содержание работы.

Во введении приводится обзор научной литературы, посвящённой теоретическим и экспериментальным исследованиям сплавов Гейслера на основе Ni, Fe и Pd, 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 теоретических исследований. Особое внимание уделено рассмотрению двух поколений обменно-корреляционных функционалов, с помощью которых выполнено диссертационное исследование. Кроме того, рассмотрен прямой метод вычисления фононных частот, с использованием которого проводилось исследование фононных спектров.

Вторая глава посвящена исследованию влияния обменно-корреляционного потенциала на структурные, магнитные и электронные свойства основного состояния сплавов Гейслера $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$, $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}(\text{Ga},\text{Sn})_{1-x}$, Fe_2VAl , $\text{Fe}_{2+x}\text{Ni}_{1-x}\text{Ga}$, $\text{Fe}_2\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$, $\text{Ni}(\text{Co})\text{-Mn}(\text{Cr},\text{C})\text{-(Sn,In)}$. Исследование выполнено в рамках ТФП с использованием функционалов PBE и SCAN. Получены зависимости полной энергии кристаллических структур от параметра решётки и степени тетрагональных искажений, полные и поэлементные магнитные моменты, плотности электронных состояний. Выявлены энергетически выгодные кристаллические структуры и магнитные конфигурации. Показано, что поправки за пределами GGA являются небольшими для ФМ $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$, $\text{Fe}_2\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$ и немагнитного Fe_2VAl . Однако, можно наблюдать большую разницу в свойствах основного состояния, предсказанных с помощью PBE и SCAN, сплавов с избытком Mn $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}(\text{Ga},\text{Sn})_{1-x}$. В целом, SCAN даёт заниженные значение параметра решётки и завышенные магнитные моменты по сравнению с PBE и нуждается в доработке для корректного описания свойств магнитных соединений. Анализ влияния обменно-корреляционного функционала на свойства основного состояния ФМ сплавов Гейслера $\text{Fe}_{2+x}\text{Ni}_{1-x}\text{Ga}$ и $\text{Fe}_2\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$ показал, что поправки за пределами GGA являются незначительными. В рамках PBE и SCAN для сплава Fe_2NiGa предсказана новая «слоистая» T^p структура. Экспериментально такая структура может быть получена путём напыления. Кроме того, исследованы фазовые превращения в трёх-, четырёх- и пятикомпонентных сплавах Гейслера $\text{Ni}(\text{Co})\text{-Mn}(\text{Cr},\text{C})\text{-In}$ и $\text{Ni}(\text{Co})\text{-Mn}(\text{Cr},\text{C})\text{-Sn(Al)}$. По результатам проведенного первопринципного исследования установлено, что самыми подходящими для магнитного охлаждения сплавами на основе In являются $\text{Ni}_{16}\text{Mn}_{10}\text{Cr}_2\text{In}_4$, $\text{Ni}_{14}\text{Co}_2\text{Mn}_{11}\text{Cr}_1\text{In}_4$, $\text{Ni}_{14}\text{Co}_2\text{Mn}_{11}\text{C}_1\text{In}_4$, у которых скачок магнитного момента при мартенситном переходе составляет 5, 4.7 и 4.9 $\mu_B/\text{ф.е.}$, соответственно. Среди соединений на основе Sn в технологии магнитного охлаждения могут быть использованы $\text{Ni}_{14}\text{Co}_2\text{Mn}_{11}\text{Cr}_1\text{Sn}_4$, $\text{Ni}_{13}\text{Co}_3\text{Mn}_{13}\text{Sn}_3$, $\text{Ni}_{13}\text{Co}_3\text{Mn}_{13}\text{Sn}_2\text{Al}_1$, у которых изменение магнитного момента при мартенситном переходе составляет 4.4, 6.68 и 6.55 $\mu_B/\text{ф.е.}$, соответственно.

Во **третьей главе** исследованы фононные спектры сплавов Ni-Mn-Ga, Ni_2MnAl и Pd_2MnZ ($Z = \text{Ga}, \text{Ge}, \text{As}$). Исследовано влияние размера и геометрии модельной суперячейки на фононный спектр. Выявлены оптимальные размер расчётной ячейки и показано, что некорректный размер ячейки либо вовсе не позволяет обнаружить аномалию поперечного акустического фонона TA_2 ,

присущую этим сплавам, либо даёт не согласующийся с экспериментом диапазон неустойчивости. Для снижения вычислительных затрат на моделирование фононных спектров нестехиометрических композиций предложена методика косвенной оценки фононных частот по энергиям кристаллических структур. Исследовано влияние химического и структурного беспорядка на фононный спектр сплава Ni_2MnGa . Установлено, что добавление избыточных атомов Ni и введение антисайт-беспорядка ведёт к увеличению частоты TA_2 фонона. Исследовано влияние обменно-корреляционного потенциала на фононный спектр сплава Ni_2MnGa в аустенитной и мартенситной фазах и показано, что результаты вычислений с помощью функционала SCAN в целом согласуются с результатами PBE.

Для сплавов Pd_2MnZ показано влияние числа валентных электронов на фононный спектр. Установлено, что с ростом e/a поперечная акустическая TA_2 мода демонстрирует тенденцию к смягчению. Ввиду того, что сплавы Pd_2MnZ ($Z = \text{Ga}, \text{Ge}, \text{As}$) практически не исследованы, для данной серии композиций проведено также исследование структурных, магнитных, электронных и термодинамических свойств при нулевых и конечных температурах. Вычисления выполнены в рамках первопринципных методов и метода Монте-Карло. Получены зависимости полной энергии от параметра решётки и степени тетрагональных искажений, вычислены магнитные моменты, плотности электронных состояний и параметры обменного взаимодействия. Показано, что равновесные параметры решётки рассматриваемых сплавов возрастают с увеличением числа валентных электронов на атом e/a . Исследована возможность существования мартенсита и показано, что стабильная тетрагональная фаза может быть реализована для сплавов Pd_2MnGa и Pd_2MnAs с соотношением тетрагональности $c/a = 1.3$ и $c/a = 1.35$, соответственно. Установлено, что величина полного магнитного момента сплавов Pd_2MnZ ($Z = \text{Ga}, \text{Ge}, \text{As}$) возрастает с увеличением числа валентных электронов на атом. Получены температурные зависимости намагниченности, модуля всестороннего сжатия, температуры Дебая и решёточной теплоёмкости. Поведение температурных зависимостей модулей всестороннего сжатия и температур Дебая демонстрирует схожий характер. Наибольший коэффициент теплового расширения получен для Pd_2MnGe .

В четвёртой главе представлены результаты теоретического исследования магнитных и магнитокалорических свойств сплавов Гейслера

$\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ ($x = 0.16, 0.18$ и 0.3) и $\text{Ni}_{1.83}\text{Mn}_{1.46}\text{In}_{0.54}\text{Co}_{0.17}$ при конечных температурах. Расчёты выполнены с помощью модели, основанной на теории размытых фазовых переходов Малыгина, теории фазовых переходов I рода Бина-Родбелла и теории молекулярного поля. Среди сплавов Ni-Mn-Ga выбраны композиции, принадлежащие разным областям фазовой диаграммы и демонстрирующие различные последовательности фазовых переходов. Для них исследованы температурные зависимости деформации, намагниченности и изотермического изменения энтропии. В результате исследования температурных зависимостей деформации и намагниченности установлено, что магнитное поле приводит к увеличению температур структурного и магнитного перехода. Расчёты магнитокалорических свойств $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ ($x = 0.16, 0.18$ и 0.3) показывают, что наибольшее изменение магнитной части энтропии наблюдается для композиций $x = 0.16$ и 0.18 . Однако, наибольшей хладоёмкостью обладает соединение $x = 0.3$, которое, несмотря на небольшое изменение энтропии при магнитном переходе, демонстрирует МКЭ в более широком температурном диапазоне вследствие фазового перехода II рода. Для сплава $\text{Ni}_{1.83}\text{Mn}_{1.46}\text{In}_{0.54}\text{Co}_{0.17}$ исследованы температурные зависимости намагниченности и изменения магнитной энтропии во внешних магнитных полях и при приложении одноосного давления. Показано, что в отличие от магнитного поля, внешнее давление ведёт к увеличению температуры мартенситного перехода данного сплава. Также показано, что магнитное поле и внешнее механическое напряжение усиливает МКЭ для данного сплава.

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

Глава 1. Первопринципные методы

Первопринципные (*ab initio*) методы рассматривают ядра и электроны как основные частицы и описывают процессы в субатомном мире. В рамках *ab initio* методов система может быть описана только с помощью аппарата квантовой механики, включающего в себя сложные уравнения в частных производных. Таким образом, расчёты из первых принципов не зависят от каких-либо внешних параметров, а используют только атомные номера входящих в систему атомов. В 1930-е годы квантово-механическими методами были рассчитаны только простые водородоподобные атомы, однако теперь число атомов возросло до нескольких тысяч благодаря появлению теории функционала плотности (ТФП) [75—77]. На сегодняшний день ТФП является одним из наиболее эффективных первопринципных подходов для исследования многочастичных систем и предсказания свойств материалов. Эффективность исследования с помощью ТФП зависит от выбора обменно-корреляционного функционала, конкретный вид которого неизвестен. На сегодняшний день предложен ряд вариантов обменно-корреляционных функционалов, отличающихся количеством учитываемых взаимодействий. Каждое следующее поколение функционалов учитывает больше взаимодействий и призвано улучшить предсказательную силу метода ТФП. В настоящей главе рассмотрены основы ТФП, существующие на сегодняшний день обменно-корреляционные функционалы и методы псевдопотенциалов и проекционных присоединённых волн. Кроме того рассмотрен прямой метод вычисления спектра фононов, использующий в качестве входных данных результаты вычислений с помощью ТФП и позволяющий получить фононные дисперсионные кривые кристаллических структур.

1.1 Теория функционала плотности

В настоящем разделе рассмотрено становление ТФП, сформулированы и доказаны основные её теоремы, а также рассмотрены использующиеся в ТФП формализм Кона-Шэма, приближения для обменно-корреляционных потенциалов и методы псевдопотенциалов и проекционных присоединённых волн.

1.1.1 Теория функционала плотности. Уравнение Кона-Шэма

В 1927 – 1928 г. Люэлин Томас и Энрико Ферми практически одновременно с Дугласом Рейнером Хартри выдвинули предположение о том, что полная электронная плотность может быть фундаментальной переменной в решении проблемы электронной структуры системы многих тел. Энергия электронной системы многих тел записывается как:

$$E = T + V_{ext} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{XC}, \quad (1.1)$$

где $n(r)$ - электронная плотность, T - кинетическая энергия, V_{ext} - энергия взаимодействия электронов с внешними источниками, E_{XC} - обменно-корреляционная энергия, определяемая следующим выражением:

$$E_{XC} = \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} [g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 1] d\mathbf{r}d\mathbf{r}', \quad (1.2)$$

в котором $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ характеризует обменное взаимодействие.

Томас и Ферми вывели дифференциальное уравнение для плотности, не прибегая к одноэлектронным орбиталам. Первоначально это приближение было слишком грубым, главным образом потому, что приближение, использованное для кинетической энергии электронов, не могло учитывать связанные состояния. Тем не менее, приближение Томаса-Ферми заложило основу для последующего развития ТФП, которая широко используется материаловедами на протяжении последних пятидесяти лет.

Теория Томаса-Ферми

В 1927 г. Томас и независимо от него в 1928 г. Ферми предложили способ вычисления энергии электронной системы с точки зрения только электронной плотности. Изначально они предложили выражение для полной электронной энергии, где кинетический, обменный и корреляционный вклады были взяты из однородного электронного газа, приближения для которого хорошо известны. Идея Томаса и Ферми заключалась в том, чтобы построить такие же величины для неоднородной системы:

$$E_\alpha[n] = \int n(\mathbf{r})\varepsilon_\alpha[n(\mathbf{r})]d\mathbf{r}, \quad (1.3)$$

где $\varepsilon_\alpha[n(\mathbf{r})]$ - плотность энергии вклада α (α - кинетический, обменный и корреляционный вклад), рассчитанного локально по величине, принимаемой плотностью в каждой точке пространства. Забегая вперёд, отметим, что это был первый случай, когда было предложено приближение локальной плотности (local density approximation, LDA). В приведенном выше выражении квадратные скобки означают функциональную зависимость энергии и плотности энергии от электронной плотности.

Для однородного электронного газа электронная плотность связана с энергией Ферми (ϵ_F) как:

$$n = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon_F^{3/2}. \quad (1.4)$$

Кинетическая энергия $E_k = 3n\epsilon_F/5$, тогда плотность кинетической энергии:

$$t[n] = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{2/3} n^{2/3}. \quad (1.5)$$

Таким образом, кинетическая энергия в приближении LDA:

$$E_k^{\text{Томаса-Ферми}} = C_k \int n(\mathbf{r})^{5/3} d\mathbf{r}, \quad (1.6)$$

где $C_k = 3(3\pi^2)^{2/3}/10 = 2.871$ Хартри (атомная единица энергии, эквивалентная удвоенной энергии ионизации атома водорода, т.е. 27.21 эВ). Обмен может быть введён также «локально» с учётом выражения Слейтера для однородного электронного газа:

$$E_X[n] = -C_X \int n^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1.7)$$

где $C_X = 3(3/\pi)^{1/3}/4 = 0.739$ Хартри. Если обмен рассматривается на уровне такого приближения, теория называется *теорией Томаса-Ферми-Дирака*. Корреляцию также можно учитывать, используя любое локальное приближение для однородного электронного газа, например, предложенное в 1938 г. Вигнером:

$$E_C[n] = -0.056 \int \frac{n(\mathbf{r})^{4/3}}{0.079 + n(\mathbf{r})^{1/3}} d\mathbf{r}. \quad (1.8)$$

В этом выражении все числовые константы даны в атомных единицах.

Подставив вышеприведённые приближения в уравнение 1.1 для энергии неоднородной электронной системы, получим выражение энергии Томаса-Ферми-Дирака:

$$E_{\text{ТФД}}[n] = C_k \int n(\mathbf{r})^{5/3} d\mathbf{r} + \int n(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' - C_X \int n^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_C[n], \quad (1.9)$$

где v_{ext} – внешний потенциал, действующий на электроны. Видно, что энергия Томаса-Ферми-Дирака зависит от электронных переменных только через электронную плотность. В этом смысле говорят, что это *функционал* плотности. Опираясь на вариационные принципы, можно искать $n(\mathbf{r})$, которая минимизировала бы энергию и при этом удовлетворяла бы условию того, что полный интеграл этой плотности равен числу электронов в системе N : $\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$. Так как рассматривается вариация не по параметру, а по функции (т.е. по электронной плотности $n(\mathbf{r})$), минимизация принимает форму поиска функции в трёхмерном пространстве, которая давала бы постоянную энергию относительно любых изменений плотности.

Теория функционала плотности

Как уже было сказано, подход Томаса-Ферми разрабатывался на основе идеи о том, что энергия системы на самом деле может быть записана исключительно в терминах электронной плотности. Однако, это было лишь предположение, доказательство которому было найдено лишь через тридцать лет. В 1964 г. Хоэнберг и Кон сформулировали и доказали теорему, которая математически обосновала эту идею. Эта теорема разделена на две части.

Теорема 1. *Внешний потенциал однозначно определяется электронной плотностью.*

Доказательство. Предположим, что верно обратное, т.е. что внешний потенциал однозначно не определяется электронной плотностью. Тогда можно найти два потенциала v и v' с одинаковой электронной плотностью основного состояния n . Пусть Φ и $E_0 = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$ – волновая функция и энергия основного состояния из гамильтониана $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{ext}} + \hat{U}_{ee}$, а Φ' и $E'_0 = \langle \Phi' | \hat{H}' | \Phi' \rangle$ – волновая функция и энергия основного состояния из гамильтониана $\hat{H}' = \hat{T} + \hat{V}'_{\text{ext}} + \hat{U}_{ee}$.

Согласно вариационному принципу Рэлея-Ритца:

$$E_0 < \langle \Phi' | \hat{H} | \Phi' \rangle = \langle \Phi' | \hat{H}' | \Phi' \rangle + \langle \Phi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Phi' \rangle = E'_0 + \int n(\mathbf{r}) [v_{ext}(\mathbf{r}) - v'_{ext}(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (1.10)$$

Здесь учтён тот факт, что разные гамильтонианы соответствуют обязательно разным основным состояниям $\Phi \neq \Phi'$. Это легко доказать, т.к. потенциал является мультипликативным оператором. Также, поменяв Φ и Φ' (\hat{H} и \hat{H}'), легко получить:

$$E'_0 < \langle \Phi | \hat{H}' | \Phi \rangle = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle + \langle \Phi | \hat{H}' - \hat{H} | \Phi \rangle = E_0 - \int n(\mathbf{r}) [v_{ext}(\mathbf{r}) - v'_{ext}(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (1.11)$$

Сложив эти два неравенства, получим противоречивое выражение $E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0$. Следовательно, не может быть $v_{ext}(\mathbf{r}) \neq v'_{ext}(\mathbf{r})$, которые соответствовали бы одной и той же электронной плотности для основного состояния, за исключением случаев, когда они отличаются тривиальной аддитивной постоянной. \square

Поскольку $n(\mathbf{r})$ однозначно определяет $v_{ext}(\mathbf{r})$, она также определяет волновую функцию основного состояния Φ , которая должна быть получена путём решения полного уравнения Шрёдингера многих тел.

Теорема 2. Пусть $\tilde{n}(\mathbf{r})$ - неотрицательная плотность, нормированная на N . Из предыдущей теоремы, вариационная энергия E_v , являющаяся функционалом плотности:

$$E_v[\tilde{n}] = F[\tilde{n}] + \int \tilde{n}(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1.12)$$

где

$$F[\tilde{n}] = \langle \Phi[\tilde{n}] | \hat{T} + \hat{U}_{ee} | \Phi[\tilde{n}] \rangle. \quad (1.13)$$

Здесь $\Phi[\tilde{n}]$ - основное состояние потенциала с электронной плотностью основного состояния $[\tilde{n}]$ такое, что энергия $E_0 = E_v[n]$ удовлетворяет условию

$$E_0 < E_v[\tilde{n}] \quad (1.14)$$

для любой $\tilde{n} \neq n$ и, таким образом, является энергией основного состояния.

Доказательство. Имеем

$$\langle \Phi[\tilde{n}] | \hat{H} | \Phi[\tilde{n}] \rangle = F[\tilde{n}] + \int \tilde{n}(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = E_v[\tilde{n}] \geq E_v[n] = E_0 = \langle \Phi[n] | \hat{H} | \Phi[n] \rangle. \quad (1.15)$$

Неравенство следует из вариационного принципа Рэлея-Ритца для волновой функции, но применяется к электронной плотности. Следовательно, вариационный принцип гласит, что:

$$\delta \left\{ E_v[n] - \mu \left(\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right\} = 0, \quad (1.16)$$

что приводит к обобщению уравнения Томаса-Ферми:

$$\mu = \frac{\delta E_v[n]}{\delta n} = v_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta F[n]}{\delta n}. \quad (1.17)$$

□

Если известна $F[n]$, то известно и полное решение многочастичного уравнения Шрёдингера. Отметим, что $F[n]$ является *универсальным* функционалом, который явно не зависит от внешнего потенциала, а зависит только от электронной плотности. В формулировке Хоэнберга-Кона $F[n] = \langle \Phi | \hat{T} + \hat{U}_{ee} | \Phi \rangle$, где Φ – волновая функция многих тел в основном состоянии. Рассмотренные две теоремы составляют математическую основу ТФП.

Уравнения Кона-Шэма

В рамках ТФП обычно используется формализм Кона-Шэма, в котором сложная задача описания нескольких взаимодействующих электронов в статическом внешнем поле, создаваемом атомными ядрами, сводится к более простой задаче о независимых электронах, движущихся в некотором эффективном потенциале. Этот эффективный потенциал включает в себя статический потенциал атомных ядер и кулоновские эффекты, в частности, обменное взаимодействие и электронную корреляцию.

В формулировке ТФП Кона-Шэма необходимо решить систему связанных дифференциальных уравнений:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \mu_{XC}[n] \right\} \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}), \quad (1.18)$$

где μ_{XC} – обменно-корреляционный потенциал, n – электронная плотность, определяемая следующим выражением:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N f_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (1.19)$$

где N – число электронов в системе, а f_i – числа заполнения, соответствующие одноэлектронным состояниям. Для спин-неполяризованных диэлектриков или молекул с закрытой оболочкой $f_i = 2$ для $N/2$ низших собственных состояний и $f_i = 0$ – для остальных состояний. Для спин-поляризованных систем или молекул с открытой оболочкой обменно-корреляционный потенциал и внешний потенциал во внешних магнитных полях зависят от проекции спина σ . То же самое происходит, если учитывается спин-орбитальная связь. В этих случаях существует два набора чисел заполнения, по одному для каждого спинового состояния. Числа заполнения $f_{i,\sigma} = 1$ для N низших собственных состояний, но с учетом обоих наборов собственных значений $\varepsilon_{i\uparrow}$ и $\varepsilon_{i\downarrow}$. Может оказаться, что число занятых состояний неодинаково, т.е. занятых состояний с одной проекцией спина больше, чем с другой; тогда система будет спин-поляризованной. Возможна и другая ситуация, когда число занятых состояний со спином «вверх» и спином «вниз» одинаково, тогда система будет *глобально* спин-неполяризованной. Тем не менее, при этом она может быть *локально* спин-поляризована в том смысле, что плотность намагниченности $\zeta(\mathbf{r})$ не всегда равна нулю, а демонстрирует пространственные вариации.

Внешний потенциал $v_{ext}(\mathbf{r})$ характеризует взаимодействие между электронами и ядрами и определяется следующим образом:

$$v_{ext}(\mathbf{r}) = -e^2 \sum_{I=1}^P \frac{Z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|}. \quad (1.20)$$

1.1.2 Приближения для обменно-корреляционных потенциалов

Как уже отмечалось, одним из наиболее эффективных первопринципных подходов для исследования многочастичных систем и предсказания свойств материалов является ТФП [75–77]. Основная идея ТФП заключается в том, чтобы при описании электронной подсистемы заменить $3N$ координат (N – число электронов в системе) тремя координатами электронной плотности $n(\mathbf{r})$ и учесть электронные корреляции в рамках теории Хартри-Фока [75; 78; 79]. Эффективность исследования с помощью ТФП зависит от выбора обменно-корреляционного функционала, учитывающего многочастичные и квантовые эффекты. Точный вид обменно-корреляционного функционала неизвестен,

поэтому на сегодняшний день предложен ряд приближений для обменно-корреляционных функционалов. Существующие функционалы имеют свою иерархию: чем выше ранг функционала, тем большей точности вычислений можно достичь с помощью него [80]. Однако, необходимо отметить, что время вычислений также возрастает. В настоящем разделе рассматриваются основы ТФП, а также существующие на сегодняшний день обменно-корреляционные функционалы и их сильные и слабые стороны.

За последние полвека ТФП Кона-Шема [75—77] стала основой для исследования твёрдых тел в физике конденсированных сред и смежных науках. В этой теории плотность электронов в основном состоянии $n(\mathbf{r})$ и полная энергия E для нерелятивистских взаимодействующих электронов в мультипликативном внешнем потенциале могут быть найдены точно путём решения самосогласованных одноэлектронных уравнений с учётом невычислимой точно универсальной обменно-корреляционной энергии $E_{\text{ex}}[n]$ как функционала от $n = \sum_{i,\sigma}^{occ} |\Psi_{i,\sigma}|^2$, где $\Psi_{i,\sigma}$ – орбиталь Кона-Шема. Формально обменно-корреляционная энергия может быть выражена как половина кулоновского взаимодействия между каждым электроном и его обменно-корреляционной дыркой¹ в двойном интеграле по пространству [82; 83]. Однако на практике сделать это невозможно, и функционал плотности $E_{\text{ex}}[n]$ должен быть каким-то образом аппроксимирован. Таким образом, эффективность исследования с помощью ТФП зависит от выбора обменно-корреляционного функционала, учитывающего многочастичные и квантовые эффекты. Говоря о иерархии функционалов, используют так называемую лестницу Якоба (Jacob's ladder), где обменно-корреляционные функционалы располагаются на различных ступенях от простейшей аппроксимации до точного решения согласно числу и типу входящих в функционал компонентов [80].

Приближение локальной плотности

Первый ранг – приближение локальной плотности (Local Density Approximation, LDA) и приближение локальной спиновой плотности (Local Spin-Density Approximation, LSDA) [84—86]. В его основе лежит предположение

¹Под *обменной дыркой* понимается уменьшение электронной плотности, влекущее за собой меньшее отталкивание с понижением энергии системы. *Корреляционная дырка* также создаёт меньшую электронную плотность вокруг электрона, создавая при этом небольшую энергию притяжения, но в отличие от обменной дырки, образуется как в положительном, так и в отрицательном направлении. *Обменно-корреляционная дырка* образуется совокупностью обменной и корреляционной дырок [81].

о слабо изменяющемся распределении электронной плотности в исследуемой системе, т.е. подразумевается, что локально электронная плотность $n(\mathbf{r})$ представляет собой однородный электронный газ. Электронные плотности $n(\mathbf{r})$ в случае LDA и спиновые плотности $n_\uparrow(\mathbf{r})$ и $n_\downarrow(\mathbf{r})$, связанные с общей электронной плотностью и плотностью намагничённости, в случае LSDA не зависят от координаты \mathbf{r} . Периодическая плотность валентных электронов в объёмном твёрдом теле, особенно в простом металле, имеет некоторое сходство с этой однородной плотностью. Далее будем говорить о LSDA как о более общем случае. В аппроксимации LSDA обменно-корреляционная энергия описывается функционалом:

$$E_{XC}^{\text{LSDA}}[n_\uparrow, n_\downarrow] = \int d^3r n \varepsilon_{XC}^{\text{unif}}(n_\uparrow, n_\downarrow), \quad (1.21)$$

где $\varepsilon_{XC}^{\text{unif}}(n_\uparrow, n_\downarrow)$ – обменно-корреляционная энергия каждой частицы электронного газа с одинаковыми плотностями спинов n_\uparrow и n_\downarrow , точно известная из квантового метода Монте-Карло и других многоэлектронных методов [87]. По построению, уравнение 1.21 является точным только в одном пределе, а именно в пределе однородных спиновых плотностей. Этот предел сохраняется во всех неэмпирических функционалах плотности, но теряется [87] во многих полумпирических, что в результате может привести к некорректному описанию объёмных и поверхностных свойств простых металлов [88].

Приближение локальной спиновой плотности очень хорошо работает для твёрдых тел, и до сих пор широко используется в физике конденсированных сред. LSDA даёт удивительно точные длины связей [89], а ошибки в предсказаниях энергии атомизации могут быть значительно уменьшены путём введения одного эмпирического параметра для энергии каждого свободного атома [90].

Приближение обобщённого градиента

Второй ранг – приближение обобщённого градиента (*generalized gradient approximation, GGA*) [69; 70], в котором в качестве дополнительных аргументов ε_{XC} введены градиенты электронной плотности ∇n_\uparrow и ∇n_\downarrow . Обменно-корреляционная энергия в GGA приближении записывается как

$$E_{XC}^{\text{GGA}}[n_\uparrow, n_\downarrow] = \int d^3r n \varepsilon_{XC}^{\text{GGA}}(n_\uparrow, n_\downarrow, \nabla n_\uparrow, \nabla n_\downarrow). \quad (1.22)$$

Предпосылкой к уравнению 1.22 были градиентные расширения (gradient expansions, GEA) с выражением для обменно-корреляционной энергии:

$$E_{XC}^{\text{GEA}}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3r \left[n \varepsilon_{XC}^{\text{unif}}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}) + \sum_{\sigma, \sigma'} C_{xc}^{\sigma, \sigma'}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}) \frac{\nabla n_{\sigma} \cdot \nabla n_{\sigma'}}{n_{\sigma}^{2/3} n_{\sigma'}^{2/3}} \right], \quad (1.23)$$

которое применимо в случае слабо меняющейся электронной плотности. Ожидалось, что добавка коэффициентов $C_{xc}^{\sigma, \sigma'}$ усовершенствует LSDA и сделает её применимой для реальных твёрдых тел и даже молекул, однако этого не произошло. Было выяснено, что градиентное расширение должно выполняться очень осторожно, чтобы сохранить все соответствующие вклады в желаемом порядке. Кроме того, эти расширения легко нарушают одно или несколько точных условий, требуемых для обменных и корреляционных дырок, таких как условие нормировки, отрицательность обменной плотности или подавление самовзаимодействия. Пердью показал, что наложение этих условий на функционалы, которые изначально их не проверяют, приводит к значительному улучшению качества обменных энергий [91]. Эти рассуждения были положены в основу ряда модифицированных градиентных расширений, созданных в 1986-1996 годы и названных обобщенными градиентными приближениями (GGA).

Точная энергия обменной корреляции может быть выражена через интеграл постоянной взаимодействия λ :

$$E_{XC}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \frac{1}{2} \int d^3r n(\mathbf{r}) \int d^3r' \int_0^1 \lambda \frac{n_{XC}^{\lambda}([n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]; \mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}. \quad (1.24)$$

Здесь рассматривается ряд систем, имеющих одинаковую плотность основного состояния $n(\mathbf{r})$, различные электрон-электронные отталкивания $\lambda/|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|$ (где постоянная взаимодействия $0 \leq \lambda \leq 1$) и соответствующие внешние потенциалы $v_{\lambda}(\mathbf{r})$. В реальных системах $\lambda = 1$, а в невзаимодействующей системе Кона-Шэма $\lambda = 0$. В уравнении 1.24 величина $n_{XC}^{\lambda}([n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]; \mathbf{r}, \mathbf{r}')$ – это плотность в точке \mathbf{r}' обменно-корреляционной дырки, окружающей электрон в точке \mathbf{r} ,

$$n_{XC}^{\lambda} = n_x + n_c, \quad (1.25)$$

где обменная плотность дырок n_x не зависит от λ . Отметим, что n_{XC}^{λ} может быть определена из коррелированной волновой функции для данной λ . Точная обменно-корреляционная дырка имеет следующие ключевые свойства [92]:

$$\int d^3r' n_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -1, \quad (1.26)$$

$$\int d^3r' n_c^\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 0, \quad (1.27)$$

$$n_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \leq 0. \quad (1.28)$$

LSDA дырка возможной физической системы (однородного электронного газа) удовлетворяет уравнениям 1.26–1.28, которые являются ограничениями уравнения 1.24, обеспечивающими адекватность и физичность значений.

Наиболее хорошо зарекомендовавшим себя и поэтому широко используемым обменно-корреляционным функционалом GGA является функционал, предложенный в 1996 г. Пердью, Бурке и Эрнзерхофом (Perdew-Burke-Ernzerhof, PBE). PBE функционал удовлетворяет максимально возможному количеству формальных свойств и ограничений, жертвуя только теми, которые считаются энергетически менее важными [71].

Приближение мета-обобщённого градиента

Добавка дополнительных локальных компонентов в выражение обменно-корреляционной энергии приводит к так называемым мета-GGA функционалам, располагающимся на третьей ступени лестницы Якоба. В мета-GGA функционалах учитывается лапласиан электронной плотности и/или плотность кинетической энергии [73]:

$$E_{XC}^{-\text{GGA}}[n_\uparrow, n_\downarrow] = \int d^3r n \varepsilon_{XC}^{-\text{GGA}}(n_\uparrow, n_\downarrow, \nabla n_\uparrow, \nabla n_\downarrow, \nabla^2 n_\uparrow, \nabla^2 n_\downarrow, \tau_\uparrow, \tau_\downarrow). \quad (1.29)$$

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

$$\tau_\sigma(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_i^{\text{occ}} |\nabla \phi_{i\sigma}(\mathbf{r})|^2, \quad (1.30)$$

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

$$\tau_\sigma^{\text{GEA}} = \tau_\sigma^{\text{unif}} + \frac{1}{72} \frac{|\sigma|^2}{n_\sigma} + \frac{1}{6} \nabla^2 n_\sigma, \quad (1.31)$$

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

На сегодняшний день известны такие мета-GGA функционалы как TPSS (Tao, Perdew, Staroverov, Scuseria) [74] и SCAN (strongly constrained and appropriately normed) [72], которые учитывают дополнительно только плотности кинетической энергии (без учёта лапласианов).

Чтобы «подняться» на более высокие ступени лестницы Якоба, необходимо ввести более сложный в вычислительном отношении нелокальный функционал орбиталей. Четвёртая ступень дополнительно учитывает в качестве локального ингредиента точную плотность обменной энергии

$$\varepsilon_{x\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \int d^3r' \frac{n_{x\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} = -\frac{1}{2n_{\sigma}(\mathbf{r})} \int d^3r' \frac{|\sum_i^{occ} \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \quad (1.32)$$

или другую величину, из которой может быть определена точная обменная энергия. Тогда для гипер-GGA [80; 93]:

$$E_{XC}^{-GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3r n \varepsilon_{XC}^{-GGA}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\downarrow}, \tau_{\uparrow}, \tau_{\downarrow}, \varepsilon_{x\uparrow}, \varepsilon_{x\downarrow}) \quad (1.33)$$

Полуэмпирические гипер-GGA включают в себя широко используемые глобальные гибридные функционалы, такие как B3LYP, B3PW91 или PBE0 [94; 95], которые объединяют фиксированную долю точного обмена с обменом GGA и локальными гибридами [96]. Хотя глобальные гибридные функционалы могут удивительно точно описывать молекулы и сильно неоднородные твёрдые тела, они теоретически не идеальны, т.к. не удовлетворяют никаким точным ограничениям из тех, которым не удовлетворяют GGA (тем самым в этом смысле не улучшая GGA). В настоящее время гипер-GGA функционалы находятся в стадии разработки [93].

На последней, пятой ступени лестницы Якоба учитываются все орбитали Кона-Шэма, как незанятые, так и занятые. На этом уровне адиабатическая связь в уравнении 1.24 приводит к обобщениям [97; 98] случайного фазового приближения (random phase approximation, RPA), которые устраняют необходимость в данных электронного газа, фактически генерируя эти данные, а также учитывают дальнедействующее ван-дер-ваальсовское притяжение между перекрывающимися плотностями электронов. Эти обобщения по-прежнему основаны на удовлетворении ограничений, но на более высоком уровне. Версия Кон-Шэма метода связанного кластера [99] является полностью первопринципной. Однако, функционалы пятой ступени требуют огромных базисных наборов и пока не практичны для широкого применения.

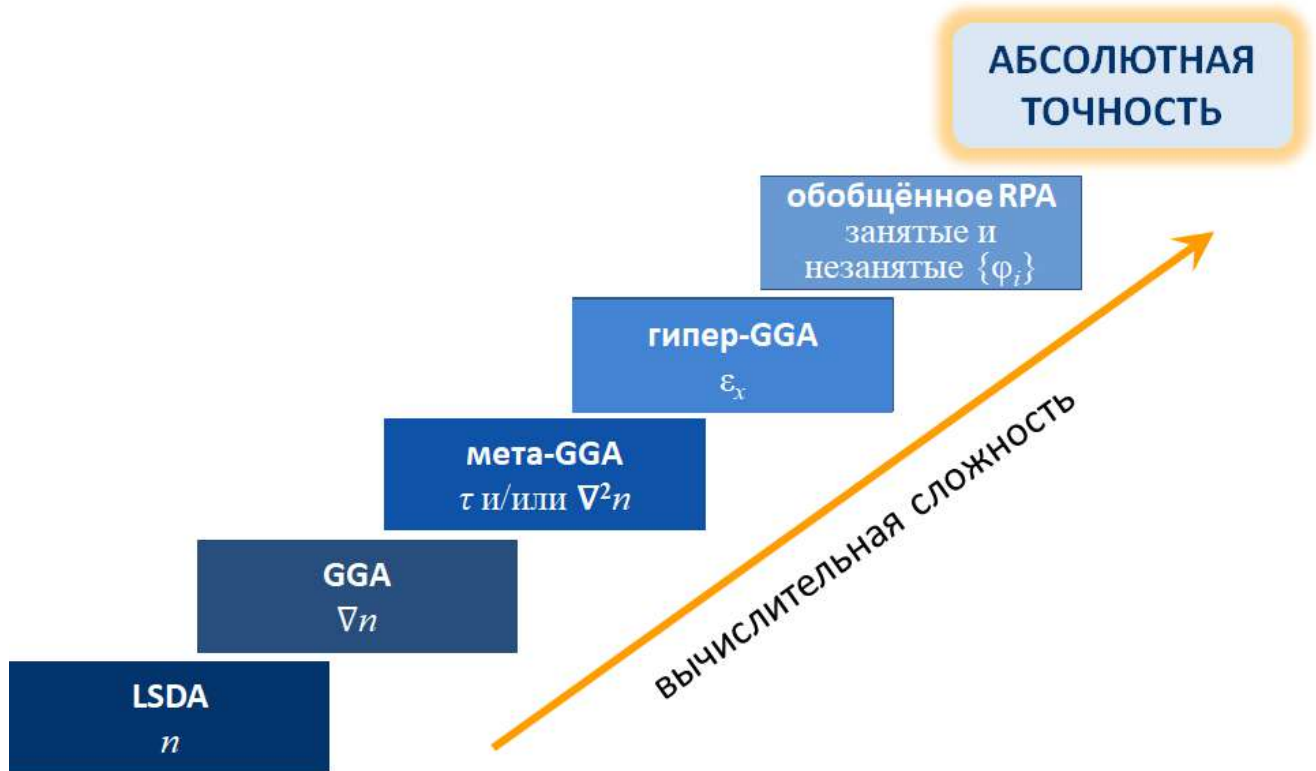


Рисунок 1.1 — Лестница Якоба [93], иллюстрирующая ранги аппроксимаций обменно-корреляционной энергии

На Рисунке 1.1 представлена лестница Якоба [93]). У каждой из ступеней есть свои достоинства и недостатки. Нижние ступени могут быть менее точными, однако при этом они проще для понимания и требуют меньше времени на программирование и вычисления. Теоретики, использующие для своих исследований ТФП, могут по желанию «спускаться» или «подниматься» по этой лестнице в зависимости от того типа задач, которые стоят перед ними.

1.1.3 Метод псевдопотенциалов

Волновые функции для свободных электронов в периодическом кристалле могут быть расширены в *плоских волнах* (plane waves, PW). Если пренебречь связанным с атомами потенциалом, то PW являются точным решением. Если потенциал достаточно гладкий, то его можно рассматривать как возмущение. Однако потенциал, возникающий в атомных ядрах, является далеко не гладким. В простейшем случае для атома водорода потенциал, равный $-1/r$, расходится около начала координат. Для более тяжелых атомов зависимости волновых

функций, связанные с состояниями ядра, еще круче. Поэтому PW расширение в реальном кристалле является практически нерешаемой задачей, т.к. число PW-компонентов, необходимых для представления таких волновых функций, огромно. В 1937 г. Слейтер предложил решение этой проблемы, дополнив PW расширение решениями атомной задачи в сферических областях вокруг атомов, и предположив, что потенциал сферически симметричен внутри этих сфер и равен нулю вне их (*augmented plane wave* (APW) method).

Для решения проблемы аппроксимации формы потенциала, в 1940 г. Кольерс Херринг предложил альтернативный метод – метод *ортогонализированных плоских волн* (orthogonalized plane wave, OPW), заключающийся в построении валентных волновых функций в виде линейной комбинации волновых функций PW и ядра. При соответствующем правильном выборе коэффициентов разложения эта волновая функция оказывается ортогональной основным состояниям. Поскольку вызывающая наибольшие затруднения часть находится в ведении ядерных орбиталей, та часть, которая должна быть представлена плоскими волнами, довольно гладкая, и поэтому требуется меньшее число PW компонент, чтобы воспроизвести валентные состояния.

Метод *псевдопотенциалов* развивает метод ортогонализированных плоских волн, выходя за его рамки. Идея этого метода заключается в том, чтобы с помощью некоторой процедуры уменьшить степень осцилляций рассчитываемых валентных волновых функций вблизи ядра атома [100]. При этом в расчёт берутся только валентные электроны, так как большинство физических свойств системы зависит именно от поведения валентных электронов. Внутренние электроны считаются неизменными: предполагается, что поведение волновых функций внутренних электронов не меняется при изменении внешнего химического окружения атома; эти электроны будут только приводить к изменению эффективного заряда иона [100].

Данная процедура соответствует замене сильного электрон-ионного потенциала более слабым псевдопотенциалом, определяющим все явно выраженные свойства валентных электронов, в том числе релятивистские эффекты. Таким образом, исследуемая система заменяется системой, состоящей из псевдовалентных электронов и псевдоионов. Свойства псевдоиона таковы, что его потенциал вне некоторого радиуса обрезания r_c совпадает с потенциалом истинного иона, но внутри этой сферы он гораздо слабее (см. рисунок 1.2). Именно слабость внутреннего потенциала является ключевым моментом в теории псевдопотен-

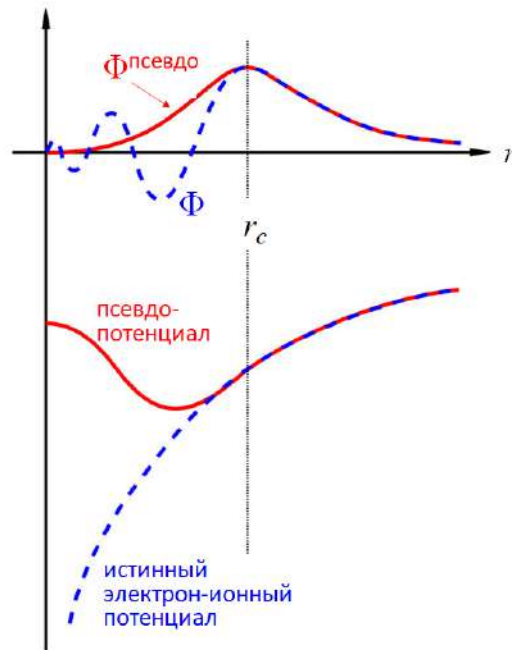


Рисунок 1.2 — Сравнение волновой функции в потенциале ядра и в псевдопотенциале

циала. Уравнение Шредингера в этом случае решается внутри сферы радиуса r_c гораздо легче, т.к. искомая волновая функция раскладывается по значительно меньшему количеству базисных функций.

- Выделяют четыре критерия выбора оптимального псевдопотенциала:
- псевдоволновая функция не должна содержать узлов. Это позволяет обеспечить гладкость псевдоволновой функции;
 - псевдоволновая и истинная волновая функции должны совпадать за пределами r_c ;
 - заряды внутри сферы с радиусом r_c для обеих волновых функций (истинной и псевдоволновой) должны совпадать;
 - собственные значения обеих волновых функций должны быть равны.

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

1.1.4 Метод проекционных присоединённых волн (PAW)

Обобщением метода псевдопотенциалов и OPW является *метод присоединённых плоских волн* (projected augmented waves, PAW), предложенный Блохом в 1994 г. PAW метод также учитывает вклад всех электронов, но использует разложение волновой функции всех электронов в виде гладкой псевдоволновой функции и быстро меняющегося вклада, локализованного вблизи ядра. Истинная (*all electr.*) и псевдоволновая (*pseudo*) функции связаны линейным преобразованием:

$$|\varphi_{all\ electr.}^n\rangle = |\varphi_{pseudo}^n\rangle + \sum_{I=1}^P \sum_{l,m} \sum_i (|\Phi_{all\ electr.}^{iI lm}\rangle - |\Phi_{pseudo}^{iI lm}\rangle) \langle \tilde{n}_i^{iI lm} | \varphi_{pseudo}^n \rangle, \quad (1.34)$$

где $\Phi_{all\ electr.}^{iI lm}(\mathbf{r})$ – парциальные волны всех электронов с центром в атоме I , полученные для эталонного атома, а $\Phi_{pseudo}^{iI lm}(\mathbf{r})$ – псевдоатомные парциальные волны, которые совпадают с волнами всех электронов вне радиуса энергии отсечки, а внутри этого радиуса совпадают непрерывно. Проекционные функции удовлетворяют условию $\langle \tilde{n}_i^{iI lm} | = \Phi_{pseudo}^{iI lm} = \delta_{ij}$. Суммирование производится по всем атомным позициям I , угловым моментам (l, m) и проекционным функциям i . Для случая одной проекционной функции это будет OPW метод. Используя приведенное выше выражение для волновых функций, можно видеть, что соотношение ортогональности проекционных и псевдоатомных парциальных волн естественным образом разделяет электронную плотность на три непересекающихся вклада: мягкую псевдозарядовую плотность, возникающую из $\phi_{pseudo}^n(\mathbf{r})$, и две локализованные зарядовые плотности, включающие $\Phi_{all\ electr.}^{iI lm}(\mathbf{r})$ и $\Phi_{pseudo}^{iI lm}(\mathbf{r})$. Аналогичные разбиения могут быть получены для потенциала и энергии. Все выражения, включающие псевдослучайные величины, оцениваются на декартовой сетке с использованием плоских волн, тогда как выражения с локализованными величинами оцениваются с использованием радиальных сеток. Перекрёстных членов, для которых требовались бы обе сетки, возникать не может. Более того, хотя это и не является строго необходимым, PAW метод, так же как метод псевдопотенциалов вмораживает основные орбитали до орбиталей эталонной конфигурации и работает только с валентными волновыми функциями. Таким образом, весь аппарат псевдопотенциала доступен в PAW, который при необходимости просто должен быть дополнен

вкладом из сферических областей. В настоящее время PAW метод является одним из наиболее мощных подходов, сочетающих эффективность PW и метода псевдопотенциалов, и при этом обеспечивающим бóльшую точность благодаря дополнениям.

Рассмотренные выше методы ТФП наряду с обменно-корреляционными функционалами реализованы в первопринципном программном пакете VASP (*Vienna ab initio simulation package*) [101; 102], который был использован в данной работе для вычисления структурных (электронная и ионная релаксации, равновесных параметры, соотношения тетрагональности, энергии основного состояния), магнитных (магнитные моменты, выгодное магнитное упорядочение) и электронных (полный и парциальные плотности электронных состояний) свойств кристаллических структур.

1.1.5 Самосогласованный метод решения уравнения Кона-Шэма

Из всего выше рассмотренного можно заключить, что вычисление свойств основного состояния в ТФП сводится к решению системы одноэлектронных уравнений Кона-Шэма. Кроме важности выбора обменно-корреляционного функционала, при решении уравнений необходимо также соблюдать следующие принципы. Во-первых, минимизация функционала полной энергии, электронной плотности и собственных значений проводится в рамках вариационного метода. Во-вторых, при минимизации энергии число электронов в системе должно быть фиксированным, иначе электронная плотность может принять любое значение, что в свою очередь приведёт к нефизическим решениям. В-третьих, функции, найденные в процессе решения системы уравнений Кона-Шэма должны быть самосогласованными, т.е. должен быть определён тот набор орбиталей Кона-Шэма, который в результате даст гамильтониан, решениями которого будут исходные орбитали Кона-Шэма. Схема самосогласованных вычислений приведена на Рисунке 1.3. Уточнение величины электронной плотности производится до тех пор, пока получаемая на выходе плотность не будет соответствовать имеющейся в начале цикла в пределах заранее заданной ошибки.

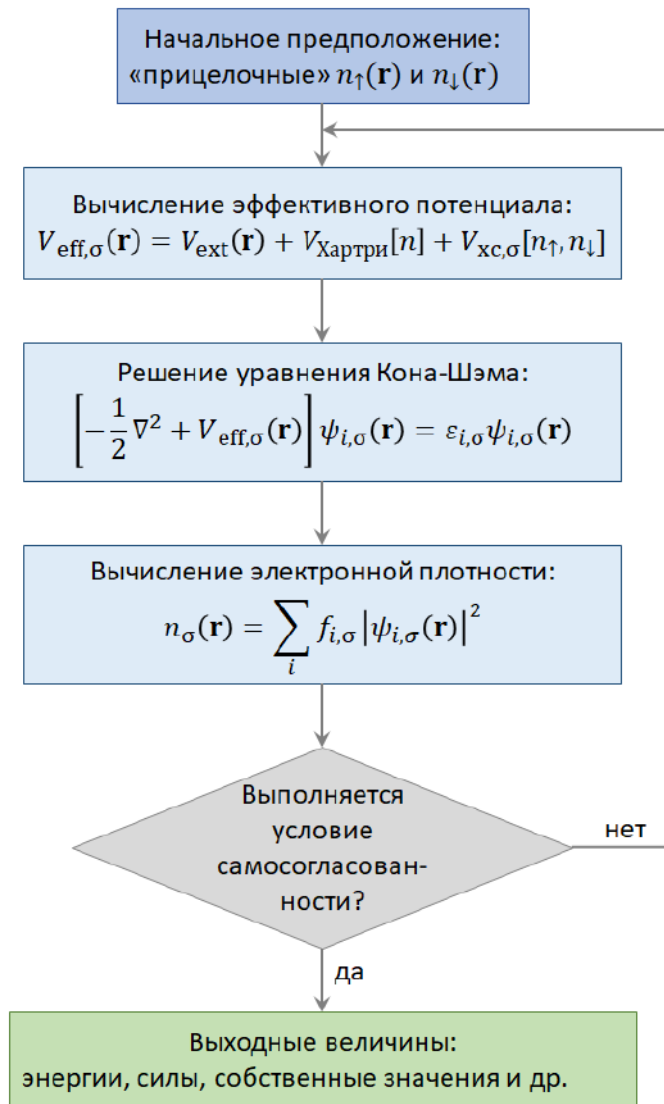


Рисунок 1.3 — Схематическое представление цикла самосоогласованных вычислений уравнения Кона-Шэма [77]. Для магнитоупорядоченных материалов итерации должны производиться по двум таким циклам одновременно для каждой проекции спина σ с учётом того, что потенциалы для каждого спина являются функционалами плотности обоих спинов

1.2 Прямой метод вычисления фононных дисперсионных кривых

Вычисление фононных частот кристалла является одной из фундаментальных задач при рассмотрении его фазовой стабильности и фазовых переходов, а также термодинамических свойств. *Ab initio* подходы расчёта фо-

нонных дисперсионных кривых разделяют на два класса: (1) *методы линейного отклика* [103—105] и (2) *прямые методы* [106; 107].

Прямые методы в свою очередь тоже подразделяются на два вида. В методе замороженных фононов [106] энергия фононов рассчитывается как функция амплитуды смещения в терминах разности энергий искаженной и идеальной решёток. Этот подход ограничен фононами, длина волны которых удовлетворяет периодическим граничным условиям, накладываемым на расчётную суперячейку. Во втором подвиде прямого метода используются силы, полученные из расчётов полной энергии кристалла с помощью теоремы Гельмана-Фейнмана. Полученные при этих вычислениях силовые константы позволяют получить динамическую матрицу, диагонализируя которую можно определить частоты колебаний фононов [107; 108].

Ab initio метод силовых констант основан на подходе суперячеек с периодическими граничными условиями [107; 109]. Смещение одного атома $\mathbf{u}(0, \nu)$ создаёт силу $\mathbf{F}(\mathbf{n}, \mu)$, действующую на все остальные атомы:

$$\mathbf{F}(\mathbf{n}, \mu) = - \sum_{\mathbf{L}} \mathbf{B}(\mathbf{n}, \mu; \mathbf{L}, \nu) \cdot \mathbf{u}(0, \nu), \quad (1.35)$$

где $\mathbf{B}(\mathbf{n}, \mu; \mathbf{L}, \nu)$ — (3×3) матрицы гармонических силовых констант, связывающие атомы (\mathbf{n}, μ) и (\mathbf{L}, ν) , \mathbf{n} — индекс примитивной ячейки, \mathbf{L} — индексы постоянных решётки суперячейки, μ и ν — индексы атомов в элементарной ячейке. Из-за периодических граничных условий на каждый атом суперячейки действует сила от атома, смещённого внутри суперячейки, и от эквивалентных атомов, смещённых во всех растраслированных суперячейках. Это учитывается суммированием по суперячейкам \mathbf{L} в уравнении 1.35.

Введём матрицу кумулянтных силовых констант

$$\mathbf{B}_{\Sigma}(\mathbf{n}, \mu; 0, \nu) = \sum_{\mathbf{L}} \mathbf{B}(\mathbf{n}, \mu; \mathbf{L}, \nu), \quad (1.36)$$

которая обладает той же симметрией, что и $\mathbf{B}(\mathbf{n}, \mu; 0, \nu)$ [110]. Матрица \mathbf{B}_{Σ} размером (3×3) также может быть представлена в виде одностолбцовой (9×1) матрицы \mathcal{B}_{Σ} таким образом, что $(\mathcal{B}_{\Sigma})_k = (B_{\Sigma})_{i,j}$, где $k = 3(i - 1) + j$. Удобно будет представить \mathcal{B}_{Σ} через \mathcal{A} размерностью $(9 \times p)$ и \mathcal{P}_{Σ} размерностью $(p \times 1)$:

$$\mathcal{B}_{\Sigma}(\mathbf{n}, \mu; 0, \nu) = \mathcal{A}(\mathbf{n}, \mu; 0, \nu) \cdot \mathcal{P}_{\Sigma}(\mathbf{n}, \mu; 0, \nu). \quad (1.37)$$

Матрица \mathcal{A} определяется из соображений симметрии и не зависит от величины потенциала, в отличие от характеризующейся потенциалом \mathcal{P}_{Σ} . Подставив

уравнение 1.37 в уравнение 1.35, получим:

$$\mathbf{F}(\mathbf{n}, \mu) = -\mathcal{U}(0, \nu) \cdot \mathcal{A}(\mathbf{n}, \mu; 0, \nu) \cdot \mathcal{P}_{\Sigma}(\mathbf{n}, \mu; 0, \nu), \quad (1.38)$$

где $\mathcal{U}(0, \nu)$ – матрица размерностью (3×9) , элементами которой являются векторы смещений $\mathbf{u}(0, \nu)$, такие, что выполняется правило умножения $\mathbf{B} \cdot \mathbf{u}$ в уравнении 1.35. Обозначим $\mathcal{C}(\mathbf{n}, \mu; 0, \nu) = -\mathcal{U}(0, \nu) \cdot \mathcal{A}(\mathbf{n}, \mu; 0, \nu)$, тогда уравнение 1.38 примет более простой вид:

$$\mathbf{F}(\mathbf{n}, \mu) = \mathcal{C}(\mathbf{n}, \mu; 0, \nu) \cdot \mathcal{P}_{\Sigma}(\mathbf{n}, \mu; 0, \nu). \quad (1.39)$$

Это выражение можно записать в матричном виде:

$$\underline{\mathcal{F}} = \underline{\mathcal{C}} \cdot \underline{\mathcal{P}}_{\Sigma}, \quad (1.40)$$

где $\underline{\mathcal{F}}$, $\underline{\mathcal{C}}$ и $\underline{\mathcal{P}}_{\Sigma}$ – матрицы размерностями $(3ns \times 1)$, $(3ns \times p)$ и $(p \times 1)$, соответственно, n – число атомов в суперячейке, s – число силовых полей. Силовое поле представляет собой набор из $3n$ сил Гельмана-Фейнмана, полученных для цикла расчётов с одним смещённым атомом. Обычно одного входного силового поля недостаточно для нахождения всех параметров. Минимальное число силовых полей равно произведению количества неэквивалентных атомов в элементарной ячейке и числа независимых координат x , y , z в узле симметрии данного атома.

Как правило, число силовых констант превышает число независимых параметров ($2ns \gg p$), и система уравнений 1.40 является переопределённой. Для решения этой системы к матрице $\underline{\mathcal{C}}$ применяется метод декомпозиции [111], и параметры выражаются через силы $\underline{\mathcal{P}}_{\Sigma} = \underline{\mathcal{C}}^{-1} \cdot \underline{\mathcal{F}}$. Такой метод решения лучше всего удовлетворяет требования метода наименьших квадратов и позволяет разрешить затруднения, связанные с вырожденной матрицей $\underline{\mathcal{C}}$.

Целью прямого метода является описание динамической матрицы кристалла $\mathbf{D}(\mathbf{k})$, которая определяется как

$$\mathbf{D}(\mathbf{k}; \mu\nu) = \frac{1}{\sqrt{M_{\mu}M_{\nu}}} \sum_{\mathbf{m}} \mathbf{B}(0, \mu; \mathbf{m}, \nu) \exp\{-2\pi i \mathbf{k} \cdot [\mathbf{R}(0, \mu) - \mathbf{R}(\mathbf{m}, \nu)]\}, \quad (1.41)$$

где M_{μ} , M_{ν} и $\mathbf{R}(0, \mu)$, $\mathbf{R}(0, \nu)$ – массы и положения атомов, соответственно. Суммирование \mathbf{m} производится по всем атомам. Используя кумулянтные силовые константы (уравнение 1.36), можно определить аппроксимированную динамическую матрицу:

$$\mathcal{D}(\mathbf{k}; \mu\nu) = \frac{1}{\sqrt{M_{\mu}M_{\nu}}} \sum_{\mathbf{M}} w_{\mathbf{M}} \mathcal{B}_{\Sigma}(0, \mu; \mathbf{M}, \nu) \exp\{-2\pi i \mathbf{k} \cdot [\mathbf{R}(0, \mu) - \mathbf{R}(\mathbf{M}, \nu)]\}. \quad (1.42)$$

Атом $(0, \mu)$ всегда находится в центре суперячейки. В методе определяется «расширенная» суперячейка, которая имеет тот же объём, что и исходная, но включает атомы на всех её поверхностях и восстанавливает локальную симметрию вокруг данного атома $(0, \mu)$. Чтобы обеспечить эрмитовость матрицы $\mathcal{D}(\mathbf{k})$ (уравнение 1.42), суммирование \mathbf{M} должно выполняться по всем соседям в расширенной суперячейке. Отметим, что суммирование по всем трансляциям суперячейки уже учтено при определении кумулянтных силовых констант $\mathbf{V}_{\Sigma}(\mathbf{n}, \mu; 0, \nu)$ в уравнении 1.36. Однако может оказаться, что атомы, расположенные на поверхностях расширенной суперячейки, разделены суперячейкой. Эти атомы обладают одинаковым смещением ввиду периодических граничных условий. Они действуют на центральный атом с одинаковой силой, поэтому при определении аппроксимированной динамической матрицы члены $\mathcal{B}_{\Sigma}(0, \mu; \mathbf{M}, \nu)$ должны быть взяты с дробным весом $w_{\mathbf{M}}$, таким, что при волновом векторе $\mathbf{k}_{\mathbf{L}}$, удовлетворяющему условию

$$\exp(2\pi i \mathbf{k}_{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{L}) = 1, \quad (1.43)$$

аппроксимированная динамическая матрица была бы равна динамической матрице кристалла ($\mathcal{D}(\mathbf{k}_{\mathbf{L}}) = \mathbf{D}(\mathbf{k}_{\mathbf{L}})$). Таким образом, фононные дисперсионные кривые, вычисленные с помощью прямого метода, являются точными при дискретном наборе волновых векторов $\mathbf{k}_{\mathbf{L}}$, определяемых уравнением 1.43. Обычно, волновые векторы $\mathbf{k}_{\mathbf{L}}$ соответствуют точкам симметрии зоны Бриллюэна. Однако, увеличивая размеры суперячейки, можно повысить плотность сетки волновых векторов $\mathbf{k}_{\mathbf{L}}$, что обеспечит большую точность вычисления фононов.

Преимуществом рассмотренного прямого метода является то, что он не накладывает никаких ограничений на диапазон взаимодействия. Дальние взаимодействия, выходящей за пределы суперячейки, также дадут точные решения при волновых векторах $\mathbf{k}_{\mathbf{L}}$. В прямом методе производится интерполяция дисперсионных кривых между точными точками. Если силовые константы за пределами суперячейки пренебрежимо малы, то дисперсионные кривые являются точными для всех волновых векторов. Таким образом, при $\mathbf{k} \neq \mathbf{k}_{\mathbf{L}}$ отклонение от точного решения может расти с увеличением дальности взаимодействия. Зная матрицы $A(\mathbf{n}, \mu; 0, \nu)$, можно использовать кристаллическую симметрию для уменьшения статистических ошибок вычисления сил Гельмана-Фейнмана.

Рассмотренный метод сочетает в себе метод замороженных фононов [106] и прямой подход с конечной областью взаимодействия [107]. Данный метод реализован в программном пакете PHONON [108], который был использован в данной работе для вычисления фононных дисперсионных кривых. Для оптимизации кристаллической структуры и расчёта сил Гельмана-Фейнмана использовался первопринципный программный пакет VASP [101; 102].

Глава 2. Влияние обменно-корреляционных эффектов на свойства основного состояния сплавов Гейслера

Как уже отмечалось выше, одним из наиболее эффективных первопринципных подходов для исследования многочастичных систем и предсказания свойств материалов является ТФП [75]. Эффективность исследования с помощью ТФП зависит от выбора обменно-корреляционного функционала, конкретный вид которого неизвестен. На сегодняшний день предложен ряд вариантов обменно-корреляционных функционалов, отличающихся количеством учитываемых взаимодействий. Каждое следующее поколение функционалов учитывает больше взаимодействий и призвано улучшить предсказательную силу метода ТФП. В настоящей главе рассмотрены существующие на сегодняшний день обменно-корреляционные функционалы и представлены результаты исследования структурных, электронных, магнитных и упругих свойств сплавов Гейслера с помощью двух поколений обменно-корреляционных функционалов.

2.1 Сплавы Гейслера на основе Ni и Fe. Постановка задачи

В настоящее время в литературе можно найти большой объем информации о трёх- и четырёхкомпонентных сплавах Гейслера на основе Ni и Fe. Значительная часть теоретических работ выполнена на основе первопринципных исследований [112–141; A5], в которых внимание уделено влиянию обменно-корреляционных потенциалов LDA и GGA. В целом, функционал GGA обеспечивает более точное по сравнению с LDA предсказание свойств для магнитных материалов [142], однако, поправки за пределами схемы GGA [137; 138] также стоит изучить.

В связи с этим проведено исследование влияние поправки функционала SCAN на свойства основного состояния трёхкомпонентных интерметаллидов ФМ $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ и $\text{Fe}_2\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$, ФМ $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}(\text{Ga}, \text{Sn})_{1-x}$ и немагнитного Fe_2VAl , а также ФМ сплавов $\text{Fe}_{2+x}\text{Ni}_{1-x}\text{Ga}$ и $\text{Fe}_2\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$ и сплавов Ni-Mn-(Sn,In), легированных четвёртым и пятым элементами. Такой набор сплавов Гейслера позволяет провести комплексный обзор различных ФМ, АФМ

и ФиМ взаимодействий между атомами переходных металлов (V, Mn, Fe и Ni). Также рассмотрено бинарное соединение NiMn, ввиду того что оно является конечной точкой фазовой диаграммы соединений с избытком Mn $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Z}_{1-x}$ [113]. Для исследования влияния поправки к GGA аппроксимации, вычисления свойств основного состояния выполнено с помощью PBE и SCAN функционалов.

2.2 Детали расчётов

Расчёты в рамках ТФП выполнены с использованием набора плоских волн и PAW метода, реализованных в программном пакете VASP [101; 102]. GGA PBE функционал был использован для расчёта свойств всех заявленных в данной главе композиций, тогда как мета-GGA SCAN функционал использовался для расчёта свойств сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$, $\text{Fe}_2\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$, $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}(\text{Ga},\text{Sn})_{1-x}$, Fe_2VAl , $\text{Fe}_{2+x}\text{Ni}_{1-x}\text{Ga}$, $\text{Fe}_2\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$ и $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{1.625}\text{Sn}_{0.375}$ ($x = 0, 0.125, 0.25$ и 0.375). Электронные конфигурации, используемые в PAW псевдопотенциалах, приведены в таблице 2.

Для сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$, $\text{Fe}_2\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$, $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}(\text{Ga},\text{Sn})_{1-x}$ и Fe_2VAl энергия отсечки плоских волн равна 550 эВ, а отсечка кинетической энергии – 800 эВ. Интегрирование зоны Бриллюэна выполнено по методу Метфесселя-Пакстона (Methfessel-Paxton) [143] второго порядка на сетке, сгенерированной

Таблица 2 — Электронные конфигурации атомов, используемые в PAW псевдопотенциалах

Атом	Электронная конфигурация	Атом	Электронная конфигурация
Ni	$3p^6 3d^9 4s^1$	Ga	$3d^{10} 4s^2 4p^1$
Mn	$3p^6 3d^6 4s^1$	In	$4d^{10} 5s^2 5p^1$
Fe	$3p^6 3d^7 4s^1$	Co	$3p^6 3d^7 4s^2$
V	$3p^6 3d^4 4s^1$	Cr	$3p^6 3d^5 4s^1$
Al	$3s^2 3p^1$	C	$2s^2 2p^2$
Sn	$4d^{10} 5s^2 5p^2$		

по схеме Монхроста–Пака и содержащей $8 \times 8 \times 8$ k -точек. Критерий сходимости вычислений – 10^{-7} эВ/атом.

Для того чтобы снизить вычислительные затраты на расчёты, моделирование свойств указанных сплавов проведено на 8-атомной суперячейке. Рассмотрены гейслеровские структуры с так называемой прямой X_2YZ (пространственная группа $Fm\bar{3}m$ № 225, прототип Cu_2MnAl) и обратной $(XX')YZ$ (пространственная группа $F\bar{4}3m$ № 216, прототип Hg_2TiCu) решётками (рисунок 2.1). В случае регулярной структуры X атомы располагаются в $8c$ ($(1/4, 1/4, 1/4)$ и $(3/4, 3/4, 3/4)$) позициях Вайкоффа, а Y и Z - в $4b$ ($1/2, 1/2, 1/2$) и $4a$ ($0, 0, 0$) позициях, соответственно. В случае же обратной структуры два X атома занимают $4a$ ($0, 0, 0$) и $4c$ ($1/4, 1/4, 1/4$) позиции, а Y и Z атомы - $4b$ ($1/2, 1/2, 1/2$) и $4d$ ($3/4, 3/4, 3/4$). Согласно работе [7], сплавы X_2YZ кристаллизуются в обратную структуру при условии, что Y атом обладает бóльшим количеством электронов, чем атом X . В противном случае сплав будет обладать регулярной гейслеровской структурой. Таким образом, в случае соединений $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$, $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}(\text{Ga}, \text{Sn})_{1-x}$, и Fe_2VAl вычисления выполнены на прямой решётке, тогда как для композиций $\text{Fe}_2\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$ рассмотрены как прямая, так и обратная структуры. Что касается магнитных конфигураций, для $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}(\text{Ga}, \text{Sn})_{1-x}$ и Fe_2NiGa рассмотрены ФМ и ФИМ варианты упорядочения. ФМ конфигурация соответствует случаю, когда магнитные моменты атомов Ni, Mn, и Fe

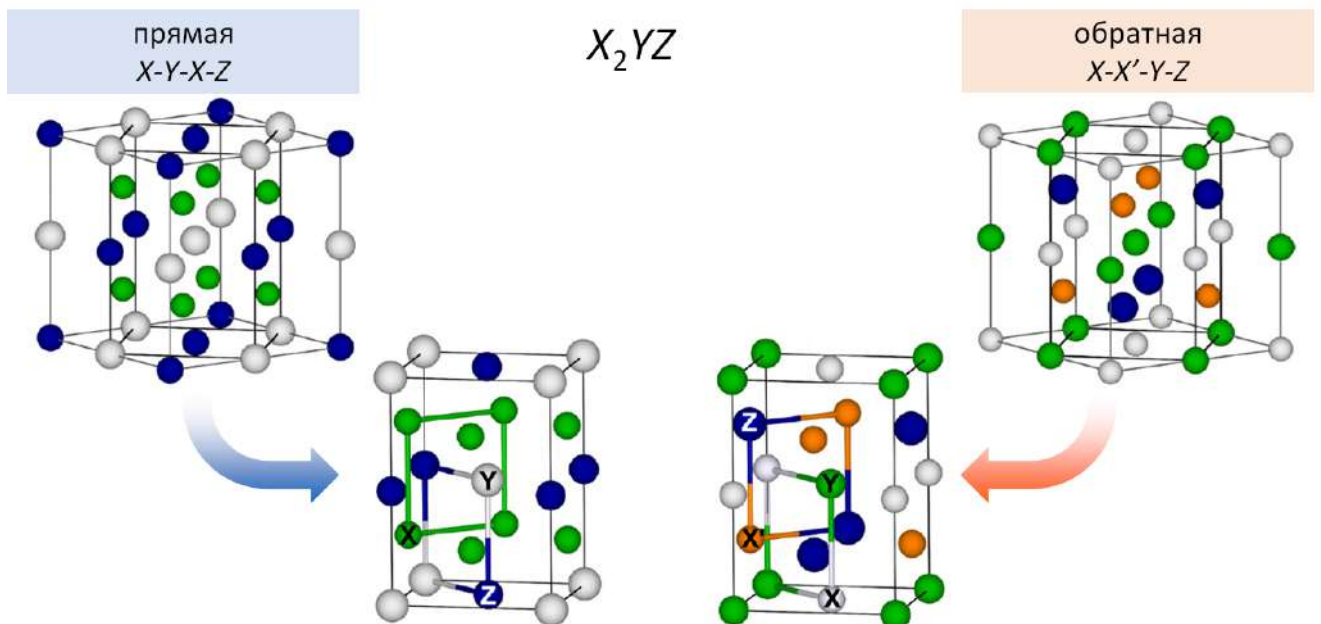


Рисунок 2.1 — Прямая и обратная кристаллические структуры полных сплавов Гейслера X_2YZ

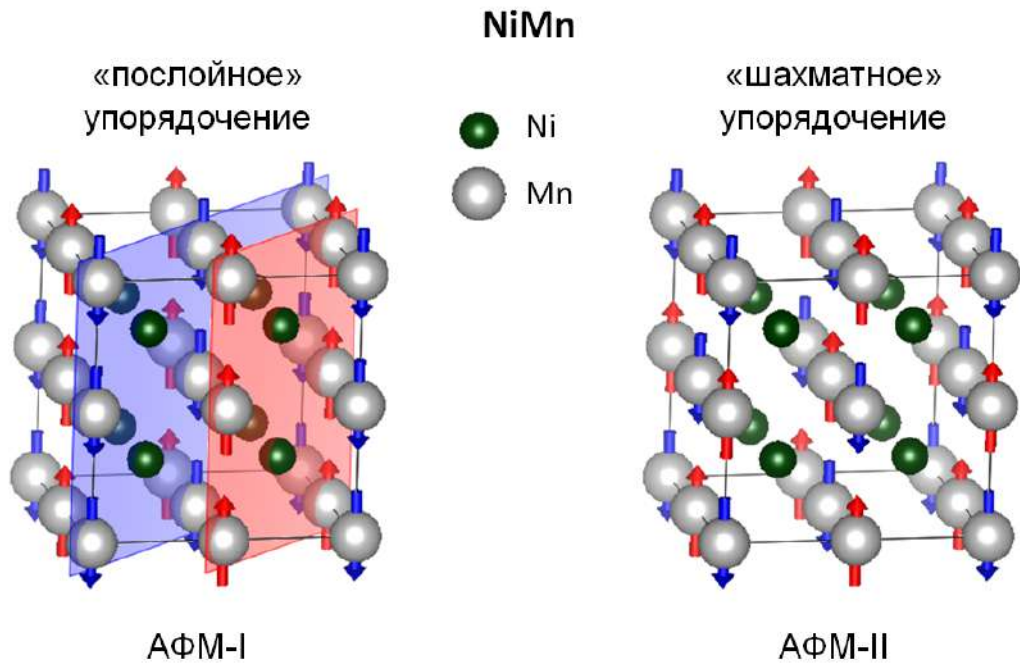


Рисунок 2.2 — Варианты магнитного упорядочения сплава NiMn

параллельны друг другу. ФиМ упорядочение соответствует антипараллельной ориентации магнитных моментов избыточных атомов Mn, располагающихся на позициях Ga и Sn, и остальных атомов. В сплавах $\text{Fe}_2\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$ магнитные моменты атомов Fe, занимающих $4a$ и $4c$ позиции, противонаправлены друг другу. Для того, чтобы обеспечить возможность задать «послойное» (АФМ-I) и «шахматное» (АФМ-II) магнитное упорядочение (рисунок 2.2), для бинарного соединения NiMn рассмотрены 16-атомные суперячейки.

Для сплавов семейства Fe-Ni-Ga рассмотрены четыре варианта кристаллических структур. Для всех композиций $\text{Fe}_{2+x}\text{Ni}_{1-x}\text{Ga}$ и $\text{Fe}_2\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) рассмотрены прямая X_2YZ и обратная $(XX')YZ$ гейслеровские структуры, описанные выше. Известно, что сплав Fe_3Ga кристаллизуется в кубическую $L1_2$ структуру, поэтому для серии сплавов с избытком Fe $\text{Fe}_{2+x}\text{Ni}_{1-x}\text{Ga}$ рассмотрена также $L1_2$ структура, в которой атомы Fe занимают $(0, 1/2, 1/2)$ и $(1/2, 1/2, 0)$ позиции Вайкоффа, атомы Ni - $(1/2, 0, 1/2)$, а атомы Ga - $(0, 0, 0)$. Ранее проведенное теоретическое исследование [144] показывает, что сплавы Гейслера могут кристаллизоваться в так называемую «слоистую» T^p структуру, построенную на базе $L2_1$ (рисунок 2.3). В T^p структуре (пространственная группа $P4/nmm$ № 129, прототип ZrCuSiAs) атомы Fe занимают $2a$ $(1/4, 3/4, 0)$ и $2b$ $(1/4, 3/4, 1/2)$ позиции Вайкоффа, тогда как атомы Ni и Ga располагаются на двух неэквивалентных $2c$ $((1/4, 1/4, 0.2246 \pm 0.0006)$ и $(1/4, 1/4,$

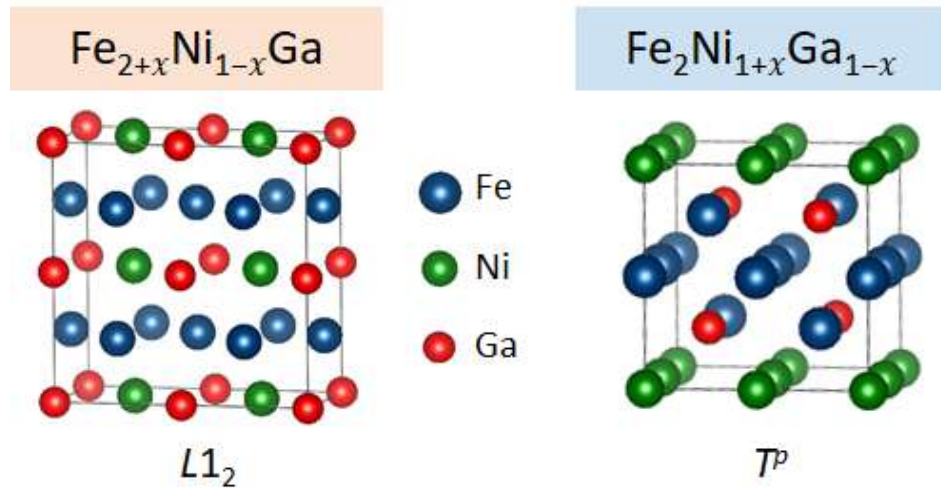


Рисунок 2.3 — (а) $L1_2$ и (б) TP структуры, использующиеся в расчётах для сплавов $Fe_{2+x}Ni_{1-x}Ga$ и $Fe_2Ni_{1+x}Ga_{1-x}$, соответственно

0.6793 ± 0.0008)) позициях [145]. Проще говоря, TP структура характеризуется чередующимися плоскостями атомов Fe и Ni, между которыми располагаются плоскости расположенных в шахматном порядке атомов Fe и Ga.

Все описанные структуры были смоделированы на 16-атомных суперячейках. Для всех сплавов Fe-Ni-Ga рассмотрено ФМ упорядочение. Интегрирование зоны Бриллюэна выполнено на сетке, сгенерированной по схеме Монхроста-Пака [146] и состоящей из $8 \times 8 \times 8$ k -точек.

Для сплавов Ni(Co)-Mn(Cr,C)-(Sn,In) оптимизация кристаллической структуры проведена на 32-атомной суперячейке, состоящей из 8 элементарных ячеек структуры $L2_1$ (пространственная группа $Fm\bar{3}m$, № 225, прототип Cu_2MnAl). Такое количество атомов в суперячейке необходимо для задания необходимых концентраций легирующих элементов. Критерии сходимости по остаточным силам и энергии выбраны равными 0.0001 эВ/Å и 10^{-6} эВ соответственно. Интегрирование зоны Бриллюэна выполнено на сетке $8 \times 8 \times 8$ k -точек, сгенерированной по схеме Монхроста-Пака [146].

В многокомпонентных сплавах Ni(Co)-Mn(Cr,C)-(Sn,In) избыточные атомы Mn случайным образом расположены в позициях In(Sn), добавочные атомы Co – в позициях атомов Ni, а добавочные атомы C и Cr – в позициях атомов Mn. Указанный способ размещения осуществлен с использованием программного пакета USPEX [147; 148], позволяющего получить квазислучайные структуры с оптимальным расположением добавочных атомов на позициях «родительских» атомов. В качестве магнитных конфигураций рассмотрены ФМ упорядочение, для которого магнитные моменты атомов всех подрешеток параллельны, и три

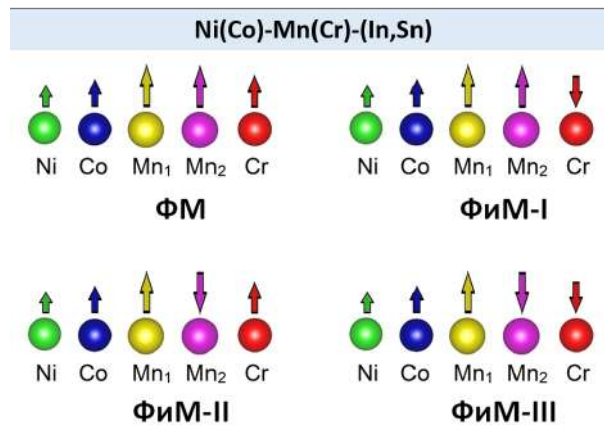


Рисунок 2.4 — Магнитные конфигурации сплавов Ni(Co)-Mn(Cr,C)-Sn. Здесь Mn₁ - атомы Mn, находящиеся в своих подрешётках, Mn₂ - атомы Mn на позициях Sn(In). Атомы Co и Cr расположены в подрешётках Ni и Mn₁, соответственно

варианта ФИМ упорядочения с учетом различной ориентации магнитных моментов избыточных атомом и атомов легирующих элементов (см. рисунок 2.4).

Оценка температуры перехода T_m осуществлена из разности энергий аустенита (E_a) и мартенсита (E_m) (в эВ): $T_m = e(E_a - E_m)/k_B$, где e - заряд электрона в Кл, k_B - постоянная Больцмана в Дж/К. Отметим, что данное приближение обычно даёт заниженные значения T_m .

Вычисление упругих характеристик проведено на основе анализа зависимости полной энергии кристалла как функции приложенной деформации $\Delta E/V_0(\delta)$, где деформация δ принимает значения в интервале от -0.03 до 0.03 с шагом 0.01. Для определения независимых элементов тензора упругих постоянных рассмотрены три типа искажений базиса кубической решётки с учетом приближения о неизменности объёма решётки при деформации. Константы упругости определены из коэффициентов при членах второго порядка (δ^2) в разложении энергии по степеням малых деформаций. Для аустенитных фаз рассмотренных композиций также вычислены температуры Кюри (T_C). Расчёты проведены с помощью программного пакета SPR-KKR [149; 150] в приближении GGA PBE в рамках приближения молекулярного поля с использованием интегралов обменного взаимодействия. Учёт химического беспорядка реализован с помощью приближения когерентного потенциала (Coherent potential approximation, CPA), заключающегося в имитации неупорядоченных систем путём составления объёмных долей различных химических элементов на каждом из узлов 4-атомной ячейки [150].

Для всех рассматриваемых композиций выполнена электронная релаксация кристаллических структур и построены зависимости полной энергии кристалла от параметра решетки $E(a)$. Затем исследована возможность тетрагональных искажений посредством электронной релаксации при различных соотношениях тетрагональности c/a и построения зависимостей $E(c/a)$. Анализ результатов расчетов позволяет определить выгодную кристаллическую структуру и магнитное упорядочение.

2.3 Свойства сплавов Гейслера $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$, $\text{Fe}_2\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$, $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}(\text{Ga}, \text{Sn})_{1-x}$, Fe_2VAl

В настоящем разделе представлены результаты *ab initio* исследования структурных, магнитных и электронных свойств сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$, $\text{Fe}_2\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$, $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}(\text{Ga}, \text{Sn})_{1-x}$, Fe_2VAl .

2.3.1 Свойства кубической фазы

С целью исследования свойств основного состояния кубической аустенитной фазы выполнена геометрическая оптимизация кристаллических структур исследуемых соединений. На рисунке 2.5 приведены зависимости полной энергии структур от параметра решётки для бинарного соединения NiMn и тройных систем $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ ($x = 0$ и 0.5), $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}(\text{Ga}, \text{Sn})_{1-x}$ ($x = 0$ и 0.5), $\text{Fe}_2\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$ ($x = 0$ и 0.5) и Fe_2VAl . Для сплава NiMn (рисунок 2.5(а)) рассмотрены ФМ и два типа АФМ конфигураций, соответствующих так называемым «послойным» (АФМ-I) и «шахматным» (АФМ-II) [113] упорядочениям. Из рисунка видно, что функционалы PBE и SCAN дают ФМ упорядочение как наиболее энергетически выгодное для ОЦК-NiMn. Кроме того, оба функционала предсказывают схожее поведение АФМ-I и АФМ-II структур, однако значения равновесных параметров, полученные с помощью SCAN, меньше, чем полученные с помощью PBE.

Результаты для стехиометрических и нестехиометрических сплавов Гейслера на основе Ni и Fe представлены на рисунке 2.5(б)-(е)). Равновесные параметры решётки SCAN для всех рассмотренных композиций меньше, чем

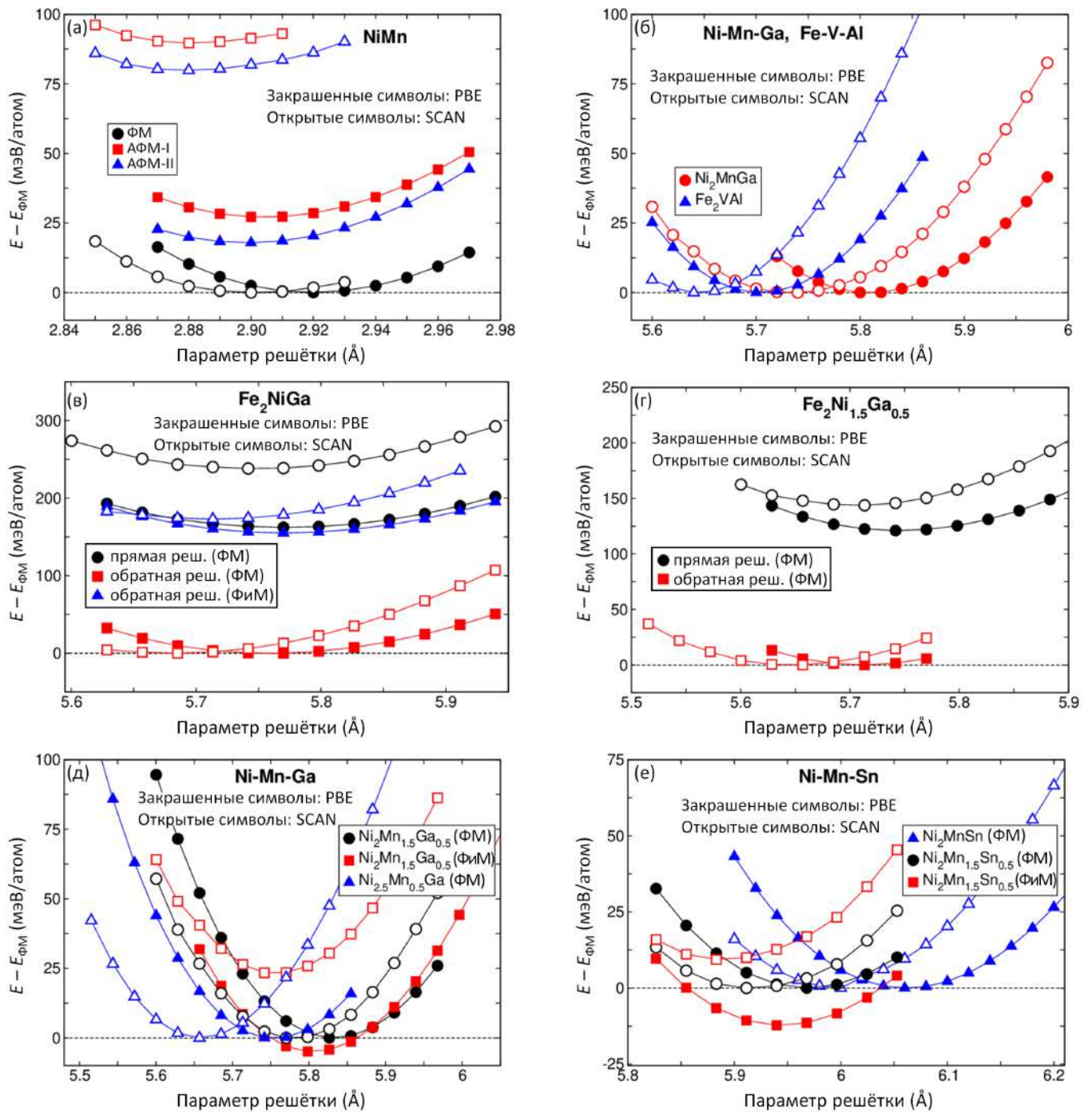


Рисунок 2.5 — Зависимость полной энергии кристалла от параметра решетки сплавов (а) NiMn, (б) Ni₂MnGa and Fe₂VAl, (в, г) Fe₂Ni_{1+x}Ga_{1-x} ($x = 0$ и 0.5), (д) Ni_{2.5}Mn_{0.5}Ga and Ni₂Mn_{1.5}Ga_{0.5}, (е) Ni₂Mn_{1+x}Sn_{1-x} ($x = 0$ и 0.5). Результаты представлены для различных магнитных конфигураций. Энергии взяты относительно ФМ конфигурации. Для соединений Fe-Ni-Ga энергии построены относительно ФМ упорядоченной обратной гейслеровской структуры

полученные с использованием PBE. Для сплава Fe_2NiGa оба функционала верно предсказывают обратную [151] решетку с ФМ упорядочением (рисунок 2.5(в)). Аналогичный результат получен для $\text{Fe}_2\text{Ni}_{1.5}\text{Ga}_{0.5}$ (рисунок 2.5(г)). Для $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.5}(\text{Ga},\text{Sn})_{0.5}$ (рисунок 2.5(д) и 2.5(е)), функционал PBE предсказывает в качестве основного состояния структуру $L2_1$ с ФМ упорядочением, что согласуется с результатами ранее проведённых исследований [114; 120; 121], в то время как SCAN предсказывает ФМ упорядочение как наиболее выгодное. Это расхождение может быть объяснено следующим образом. Поскольку SCAN даёт меньшую постоянную решётки, расстояние между атомами Mn также уменьшается, что приводит к изменению взаимодействия взаимодействия Рудермана–Киттеля–Касуя–Иосиды (РККИ) [113; 115; 152–154]. Однако следует отметить, что РККИ взаимодействие важно только в асимптотическом пределе; для основного магнитного состояния более важным является взаимодействие между ближайшими атомами. Таким образом, в данном случае более рациональное объяснение магнетизма Mn-содержащих соединений может дать кривая Бета-Слейтера (Bethe-Slater) [155] (см. также Ni_2MnAl [156; 157]). Поскольку Mn находится в точке кривой Бета-Слейтера, где ФМ и АФМ порядки близки по энергии, критический параметр, отвечающий за тип магнитного упорядочения, определяется расстоянием между соседними атомами Mn. В результате, большие расстояния приводят к ферромагнетизму, а меньшие – к АФМ упорядочению.

В таблице 3 приведены равновесные параметры решетки, модули всестороннего сжатия и энергии образования на формульную единицу (ф.е.), рассчитанные с использованием PBE и SCAN функционалов. Также для сравнения представлены другие теоретические и экспериментальные данные. Равновесные параметры структур определены из кривых зависимости энергии от параметра решётки с помощью уравнения состояния Бирча–Мурнагана [164; 165]. Энергия образования получена как разница между полной энергией сплава и полной энергией соответствующих чистых элементов. Полученные с помощью SCAN равновесные параметры решёток приблизительно на 1.2% меньше, чем в случае PBE. Напротив, модули всестороннего сжатия SCAN примерно на 9% больше по сравнению с соответствующими значениями PBE. Что касается стабильности аустенитной фазы, SCAN даёт отрицательные значения ΔE_{form} для всех рассмотренных соединений. PBE даёт положительные значения ΔE_{form} для трёх соединений - ОЦК-NiMn, $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}$ и $\text{Fe}_2\text{Ni}_{1.5}\text{Ga}_{0.5}$. Можно сделать

Таблица 3 — Равновесные параметры решетки a_0 , модули всестороннего сжатия B и энергии образования ΔE_{form} для кубической структуры рассматриваемых сплавов, вычисленные с использованием обменно-корреляционных функционалов PBE и SCAN. Для сравнения приведены имеющиеся теоретические и экспериментальные (обозначены «*») данные. Отметим, что теоретические исследования, на которые приведены ссылки, были выполнены без учёта мета-GGA приближения

Сплав	a_0 [Å]		B [ГПа]		ΔE_{form} [эВ/ф.е.]		a_0 [Å] (литер.)	B [ГПа] (литер.)
	PBE	SCAN	PBE	SCAN	PBE	SCAN		
NiMn (ОЦК)	2.92	2.901	149.4	134.7	0.141	-0.425	2.94 [129], 2.97 [158] 2.93 [113], 2.917 [159]	155 [129]
Ni ₂ MnGa	5.809	5.737	154.4	153.1	-0.645	-1.583	5.81 [131], 5.806 [112] 5.812 [132], 5.822 [113] 5.825* [160], 5.822* [161]	156 [131] 155 [132] 146* [162]
Ni _{2.5} Mn _{0.5} Ga	5.754	5.668	167.9	206.5	-0.5	-1.100	5.811 [113]	
Ni ₂ Mn _{1.5} Ga _{0.5}	5.805	5.781	148.6	159.5	-0.142	-1.158	5.81 [133]	
Ni ₂ MnSn	6.06	5.99	140.7	159.5	-0.149	-0.832	6.059 [131], 6.06 [113] 6.057 [112], 6.046* [30]	140 [131] 146 [163]
Ni ₂ Mn _{1.5} Sn _{0.5}	5.944	5.92	140.9	145.4	0.113	-0.686	5.95 [113], 6.0 [120]	
Fe ₂ VAl	5.704	5.644	218.5	252.6	-1.691	-1.699	5.712 [134], 5.76* [134]	212 [134]
Fe ₂ NiGa	5.759	5.682	172.7	179.6	-0.426	-1.136	5.78 [135], 5.76 [136] 5.77 [126], 5.81* [151]	146 [135] 174 [136]
Fe ₂ Ni _{1.5} Ga _{0.5}	5.712	5.648	179.1	186.2	0.124	-0.600		

вывод, что SCAN усиливает стабильность кубических кристаллических структур по сравнению с PBE.

2.3.2 Возможность тетрагональных искажений

В данном параграфе обсуждается возможность мартенситных превращения (рассматриваются тетрагональные искажения оптимизированной кубической $L2_1$ структуры) в рассматриваемых сплавах. Известно, что мартенситное превращение может иметь место в том случае, если полная энергия тетрагональной структуры меньше по сравнению с энергией кубической структуры. На рисунке 2.6 приведены кривые зависимости полной энергии от степени тетрагональных искажений c/a для рассматриваемых соединений. Отметим, что

Таблица 4 — Степень тетрагональности c/a и энергии образования ΔE_{form} (в эВ/ф.е.) для мартенситной структуры рассматриваемых сплавов, вычисленные с использованием обменно-корреляционных функционалов PBE и SCAN

Функционал	NiMn		Ni ₂ MnGa		Ni _{2.5} Mn _{0.5} Ga		Ni ₂ Mn _{1.5} Ga _{0.5}		Ni ₂ Mn _{1.5} Sn _{0.5}		Fe ₂ Ni _{1.5} Ga _{0.5}	
	c/a	ΔE_{form}	c/a	ΔE_{form}	c/a	ΔE_{form}	c/a	ΔE_{form}	c/a	ΔE_{form}	c/a	ΔE_{form}
PBE	1.4	-0.058	1.25	-0.632	1.23	-0.491	1.35	-0.234	1.3	-0.710	1.45	0.000
SCAN	1.3	-0.519	1.2	-1.636	1.25	-1.394	–	–	1.15	-0.708	1.45	-0.742

вычисления выполнялись при постоянном объёме суперячейки. Рассчитанные с помощью функционалов PBE и SCAN значения соотношения тетрагональности c/a и энергии образования для соответствующих тетрагональных структур приведены в таблице 4.

Начнём с рассмотрения бинарного соединения NiMn, обладающего структурой CsCl с АФМ упорядочением [113] и имеющего температуру Нееля выше 1000 К. Это соединение претерпевает структурное фазовое превращение из ОЦК-подобного аустенита (β -NiMn) в $L1_0$ -тетрагональный мартенсит (α -NiMn с ГЦК-подобной структурой) при высоких температурах ≈ 1000 К в процессе охлаждения. Как видно из рисунка 2.6(а), возможность перехода из ОЦК структуры ($c/a = 1$) с ФМ упорядочением к структуре $L1_0$ (ГЦК-подобной) с АФМ упорядочением предсказывают как функционал PBE ($c/a = 1.4$), так и SCAN ($c/a = 1.3$). Интересно, что функционал SCAN даёт небольшое нарушение кубической симметрии, т.к. минимум кривой $E(c/a)$ смещён с 1 на 1.05. Функционал PBE предсказывает экспериментально наблюдаемую α -фазу с ГЦК структурой и хорошо предсказывает температуру мартенситного перехода [113] ($T_m^{PBE} \approx 1450$ К), в то время как SCAN хуже согласуется с экспериментом относительно величины c/a и температуры мартенситного превращения ($T_m^{SCAN} \approx 580$ К). Более того, как PBE, так и SCAN предсказывают в качестве наиболее стабильной структуры АФМ-I упорядоченный мартенсит. Аналогичное поведение кривых полной энергии, изображенных на рисунке 2.6(а), было описано в работах [129] (LDA) и [113] (GGA). Этот факт указывает на то, что поправки за рамками LDA аппроксимации незначительны.

На рисунке 2.6(б)-(е) представлены зависимости полной энергии кристаллической структуры от степени тетрагональных искажений c/a для ФМ сплавов Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga и Fe₂Ni_{1+x}Ga_{1-x}, ФМ соединений Ni₂Mn_{1+x}(Ga,Sn)_{1-x} и немагнитного Fe₂VAl. С помощью PBE и SCAN показано, что кубические структуры

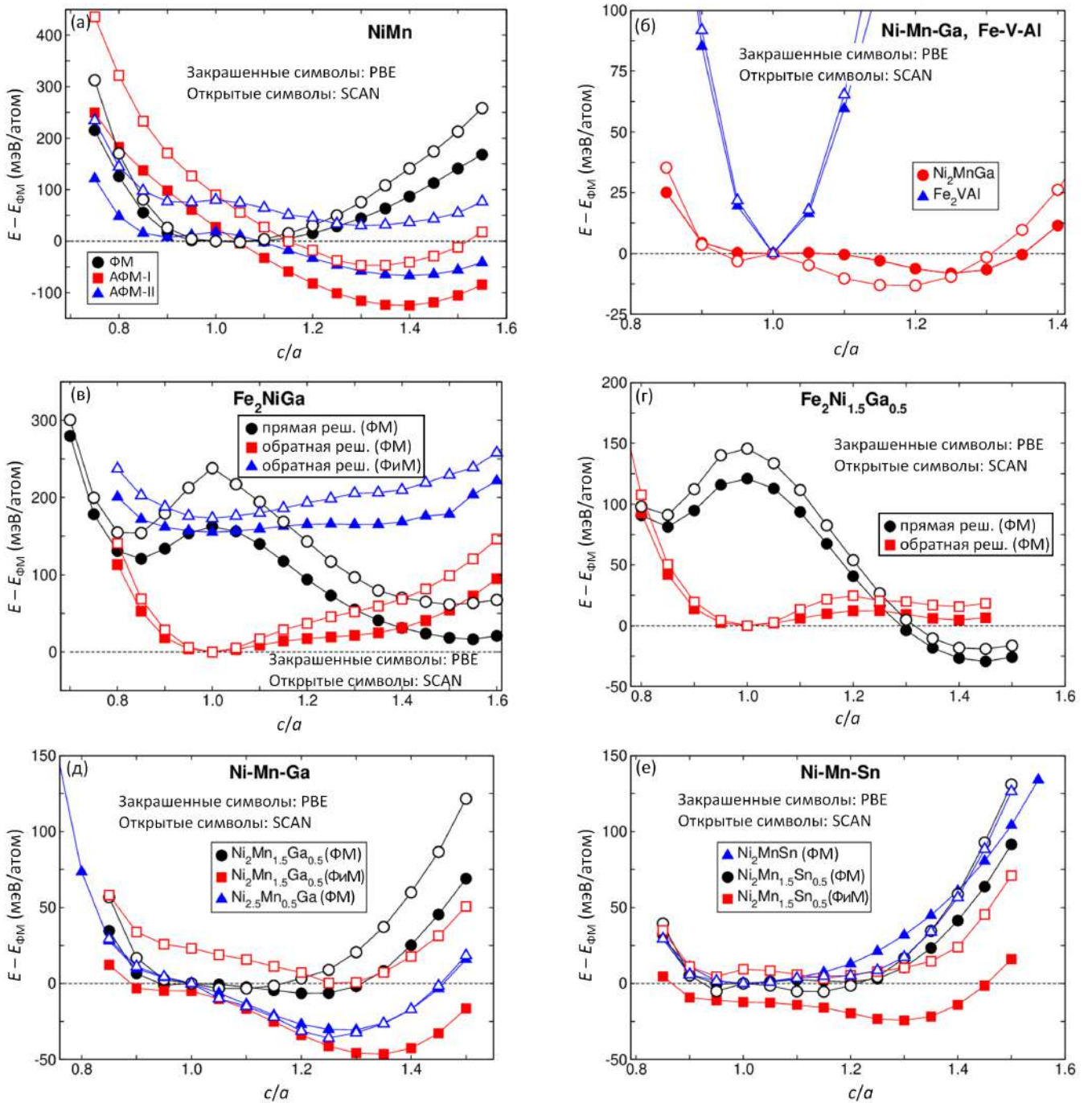


Рисунок 2.6 — Зависимость полной энергии структуры от степени тетрагональных искажений c/a для (а) NiMn, (б) Ni_2MnGa и Fe_2VAl , (в,г) $\text{Fe}_2\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$ ($x = 0$ и 0.5), (д) $\text{Ni}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Ga}$ и $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.5}\text{Ga}_{0.5}$, (е) $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$ ($x = 0$ и 0.5). Результаты представлены для различных случаев магнитного упорядочения. Энергия ФМ структуры в кубической фазе взята за ноль. В случае сплавов Fe-Ni-Ga разница энергий построена относительно обратной гейслеровской структуры с ФМ упорядочением

стабильны только для стехиометрических композиций Fe_2VAl (рисунок 2.6(б)), Fe_2NiGa (рисунок 2.6(в)) и Ni_2MnSn (рисунок 2.6(е)), и мартенситная фаза для

данных сплавов не реализуется. Результаты исследования возможности тетрагональных искажений для сплава Ni_2MnGa представлены на рисунке 2.6(б). Показано, что функционал PBE даёт локальный минимум кривой энергии при $c/a = 1$ и глобальный минимум при $c/a = 1.25$, что хорошо согласуется с ранее проведенными теоретическими исследованиями [112; 113; 132]. В то же время кривая энергии, рассчитанной с помощью SCAN, имеет локальный минимум при $c/a = 0.95$ и глобальный минимум при $c/a = 1.2$. Интересно, что полученное с использованием SCAN значение c/a находится в очень хорошем согласии с экспериментальным [5] значением соотношения тетрагональности $c/a = 1.18 \pm 0.02$. Кроме того стоит отметить, что SCAN даёт бóльшую по сравнению с PBE разницу между энергиями метастабильной аустенитной и мартенситной фазы. Это означает, что предсказанная из SCAN температура мартенситного превращения ($T_m \approx 153$ К) ближе к экспериментальному [160] значению ($T_m \approx 202$ К), чем предсказанная из PBE ($T_m \approx 107$ К) (температура перехода T_m приблизительно оценена из уравнения $\Delta E \approx k_B T_m$, где k_B – постоянная Больцмана, $1 \text{ мэВ/атом} = 11.6 \text{ К}$).

Согласно рисунку 2.6(г) и ΔE_{form} из таблиц 3 и 4, для сплава $\text{Fe}_2\text{Ni}_{1.5}\text{Ga}_{0.5}$ структурный переход из ФМ аустенита с обратной решёткой в ФМ мартенсит с прямой решёткой предсказывается только в рамках мета-GGA приближения. Функционал PBE предсказывает нестабильность мартенсита с прямой решёткой, т.е. согласно GGA расчётам энергия образования равна нулю. Характер поведения кривых полной энергии одинаков для PBE и SCAN функционалов. В случае нестехиометрической композиции $\text{Ni}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Ga}$ (рисунок 2.6(д)), кривые полной энергии, полученные с помощью PBE и SCAN, практически совпадают. Оба функционала предсказывают мартенситную фазу с $c/a \approx 1.25$, в то время как аустенитная фаза является энергетически невыгодной. Однако необходимо отметить, что стабильность этого соединения поставлена под сомнение в связи с результатами эксперимента [26].

Другая ситуация наблюдается для тройных соединений с избытком Mn. Результаты расчетов с помощью функционалов PBE и SCAN для сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.5}(\text{Ga},\text{Sn})_{0.5}$ противоречат друг другу: функционал SCAN даёт ФМ упорядочение как наиболее выгодное, в то время как PBE предсказывает ФМ порядок.

Более того, поведение кривых зависимости полной энергии от c/a , полученных с помощью PBE и SCAN, существенно различается для сплавов

$\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.5}(\text{Ga},\text{Sn})_{0.5}$, в отличие от соответствующих стехиометрических композиций. В частности, РВЕ предсказывает для обеих систем мартенситный переход в ФМ состоянии, что согласуется с ранее проведенными расчетами [114; 120; 121; 166]. Полученные с помощью РВЕ значения c/a для сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.5}\text{Ga}_{0.5}$ и $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}$ равны 1.35 и 1.3, соответственно. Экспериментальные значения степени тетрагональных искажений равны ≈ 1.28 и ≈ 1.24 для немодулированных $L1_0$ -тетрагональных структур $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.52}\text{Ga}_{0.48}$ и $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.52}\text{Sn}_{0.48}$, соответственно [161; 167]. Что касается SCAN, глобальные минимумы кривых $E(c/a)$ наблюдаются при $c/a \approx 1.25$ для $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.5}\text{Ga}_{0.5}$ и при $c/a \approx 1.15$ для $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}$ в ФМ фазе. Тем не менее эксперименты [161; 166; 167] показывают, что $L1_0$ тетрагональные фазы для соединений с избытком Mn Ni-Mn-(Ga,Sn) дают практически вырожденные АФМ и ФМ основные состояния. В связи с этим трудно сделать вывод о том, какой из функционалов - РВЕ или SCAN - даёт лучшее согласие с экспериментом.

2.3.3 Магнитные моменты

В настоящем параграфе исследуется влияние обменно-корреляционного функционала на магнитные моменты рассматриваемых соединений. В таблице 5 представлены полные и поэлементные магнитные моменты для аустенитной и мартенситной фаз, рассчитанные с использованием функционалов РВЕ и SCAN. Результаты приведены для стабильных в рамках каждого функционала магнитных и структурных фаз. В качестве основного вывода можно отметить, что SCAN дает завышенные магнитные моменты по сравнению с РВЕ.

На рисунке 2.7 представлены зависимости полных магнитных моментов рассматриваемых структур с ФМ, ФМ, АФМ-I и АФМ-II упорядочением от степени тетрагональных искажений c/a . Атомы Mn и Fe дают наибольший вклад в величину полного магнитного момента соединений. Большинство кривых, представленных на рисунке 2.7, демонстрируют плавное поведение за исключением метастабильной ФМ мартенситной фазы ($c/a > 1.15$) Fe_2VAl . Данный сплав является немагнитным в диапазоне $0.8 \leq c/a < 1.15$, но имеет ФМ упорядочение при $c/a > 1.15$ как для РВЕ, так и для SCAN функционалов. Однако стоит

Таблица 5 — Основное состояние, степень тетрагональности c/a , полный и поэлементные магнитные моменты (μ_{tot} и μ_Z в $\mu_B/\text{ф.е.}$) для стабильных аустенитных и мартенситных фаз рассматриваемых соединений, вычисленные с помощью PBE и SCAN функционалов

Сплав		Осн. сост.		c/a		μ_{Ni}		μ_{Mn_1}		μ_{Mn_2}		μ_{Fe}		μ_{tot}	
		PBE	SCAN	PBE	SCAN	PBE	SCAN	PBE	SCAN	PBE	SCAN	PBE	SCAN	PBE	SCAN
NiMn	ауст.	ФМ	ФМ	1.0	1.0	0.816	0.978	3.523	3.781					4.339	4.758
	март.	АФМ-I	АФМ-I	1.4	1.3	0.0	0.0	3.292	3.737	-3.292	-3.737			0.0	0.0
Ni ₂ MnGa	ауст.	ФМ	ФМ	1.0	1.0	0.366	0.539	3.401	3.689					4.082	4.72
	март.	ФМ	ФМ	1.25	1.2	0.437	0.548	3.321	3.634					4.134	4.667
Ni _{2.5} Mn _{0.5} Ga	ауст.	ФМ	ФМ	1.0	1.0	0.26	0.376	3.393	3.647					2.324	2.737
	март.	ФМ	ФМ	1.23	1.25	0.29	0.353	3.376	3.59					2.383	2.636
Ni ₂ Mn _{1.5} Ga _{0.5}	ауст.	ФМ	ФМ	1.0	1.0	0.24	0.779	3.395	3.706	-3.497	3.798			2.105	7.181
	март.	ФМ	—	1.35	—	0.171	—	3.243	—	-3.36	—			1.875	—
Ni ₂ MnSn	ауст.	ФМ	ФМ	1.0	1.0	0.248	1.028	3.59	4.16					4.036	4.450
	март.	—	—	—	—	—	—	—	—					—	—
Ni ₂ Mn _{1.5} Sn _{0.5}	ауст.	ФМ	ФМ	1.0	1.0	0.152	0.644	3.481	3.84	-3.672	3.927			1.922	7.065
	март.	ФМ	ФМ	1.3	1.15	0.124	0.682	3.366	3.801	-3.593	3.901			1.784	7.082
Fe ₂ NiGa	ауст.	ФМ	ФМ	1.0	1.0	0.495	0.533					2.275	2.444	4.984	5.331
	март.	—	—	—	—	—	—					—	—	—	—
Fe ₂ Ni _{1.5} Ga _{0.5}	ауст.	ФМ	ФМ	1.0	1.0	0.603	0.716					2.434	2.703	5.731	6.427
	март.	ФМ	ФМ	1.45	1.45	0.616	0.673					2.599	2.86	6.059	6.656

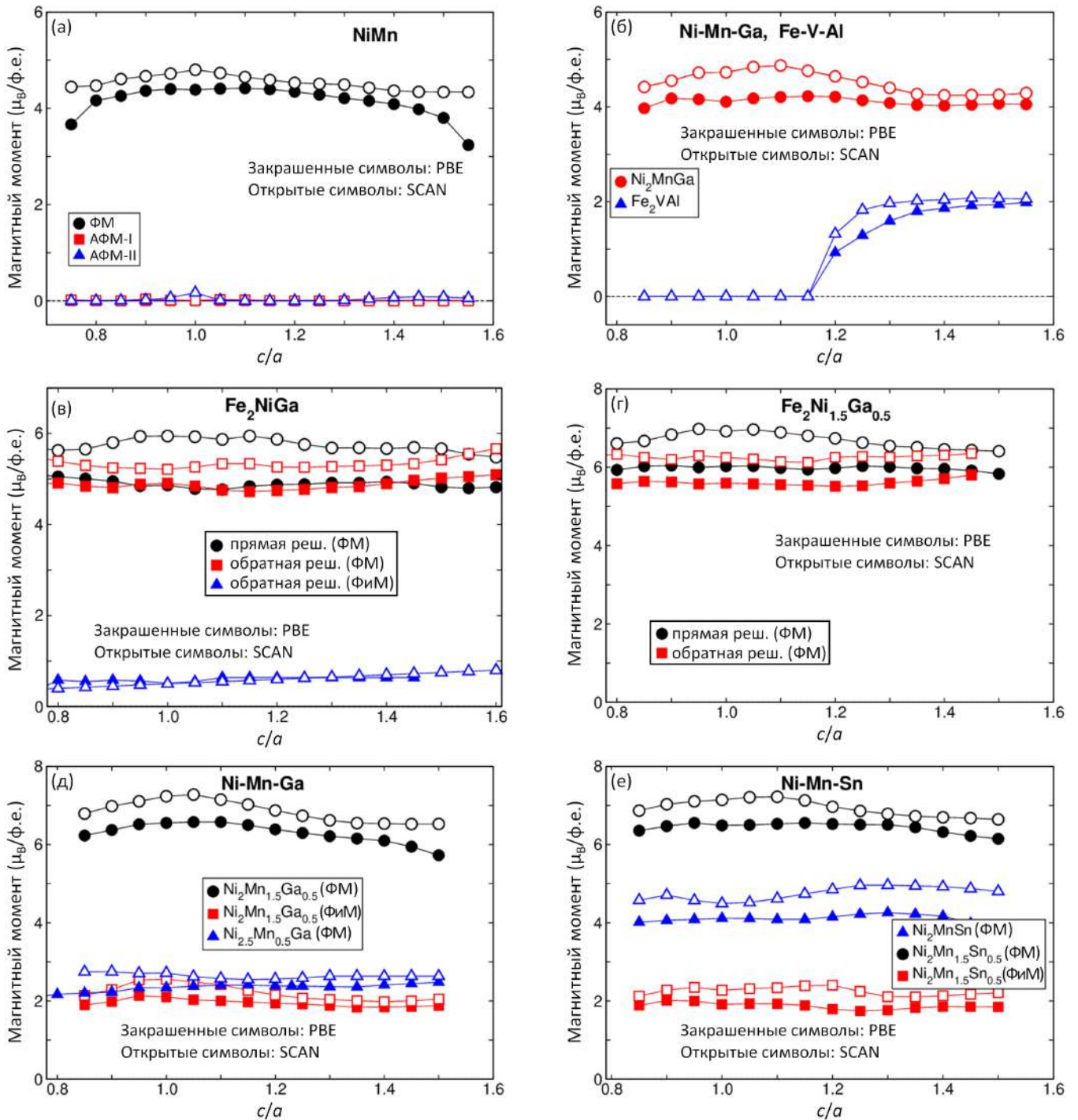


Рисунок 2.7 — Зависимости полных магнитных моментов от степени тетрагональных искажений c/a для сплавов (а) NiMn, (б) Ni₂MnGa и Fe₂VAl, (в, г) Fe₂Ni_{1+x}Ga_{1-x} ($x = 0$ и 0.5), (д) Ni_{2.5}Mn_{0.5}Ga и Ni₂Mn_{1.5}Ga_{0.5}, (е) Ni₂Mn_{1+x}Sn_{1-x} ($x = 0$ и 0.5). Результаты представлены для различных магнитных конфигураций

отметить, что мартенситная фаза Fe₂VAl является нестабильной (см. рисунок 2.6(б)).

Максимальные значения намагниченности наблюдаются в окрестностях неискаженной кубической структуры NiMn и Ni₂Mn_{1+x}(Ga, Sn)_{1-x} ($x = 0$ и 0.5). В целом, в рассматриваемом диапазоне тетрагональных искажений c/a разница в величинах магнитных моментов, рассчитанных с использованием PBE и SCAN, составляет приблизительно 10 %. Учёт дополнительных обменно-корреляционных эффектов в рамках SCAN функционала приводит к усилению магнетизма как для стехиометрических, так и для нестехиометрических композиций.

Как показано на рисунке 2.7(б), в случае PBE сплав Ni₂MnGa имеет больший магнитный момент в мартенситной фазе ($4.134 \mu_B/\text{ф.е.}$), чем в аустенитной ($4.082 \mu_B/\text{ф.е.}$), в то время как SCAN дает немного меньшую величину магнитного момента мартенсита ($4.67 \mu_B/\text{ф.е.}$) по сравнению с аустенитом ($4.72 \mu_B/\text{ф.е.}$). Экспериментальные результаты [160] демонстрируют уменьшение намагниченности при структурном превращении из ФМ мартенсита в ФМ аустенит (при нагревании в магнитных полях выше 0.8 Тл), что позволяет предположить, что низкотемпературная тетрагональная фаза имеет более высокий магнитный момент по сравнению с кубической, как предсказывает PBE.

2.3.4 Электронная структура

В настоящем параграфе рассматривается влияние корреляционных эффектов на электронную структуру сплавов Ni₂Mn(Ga, Sn), Fe₂NiGa и Fe₂VAl. На рисунке 2.8 представлены полные плотности электронных состояний (densities of states, DOS) и поэлементные DOS для d -орбиталей сплава Ni₂MnGa в $L2_1$ -кубической и $L1_0$ -тетрагональной фазах. Полученные с использованием функционала PBE полные и поэлементные DOS воспроизводят результаты работ [112; 130; 132]. Например, $4s$ -электроны Ga ответственны за вклад в полные DOS в валентной зоне ниже -7 эВ. Зоны со спином «вверх» выше и ниже уровня Ферми (E_F) связаны с $3d$ -электронами Mn и Ni. Спин-вверх d состояния Mn гибридизируются со спин-вверх d состояниями Ni, в то время как для спин-вниз d состояния Mn располагаются выше E_F . Тетрагональные искажения ($c/a > 1$) немного изменяют электронную структуру и приводят к расщеплению пика спин-вниз e_g состояния Ni на две части. В то время как одна часть

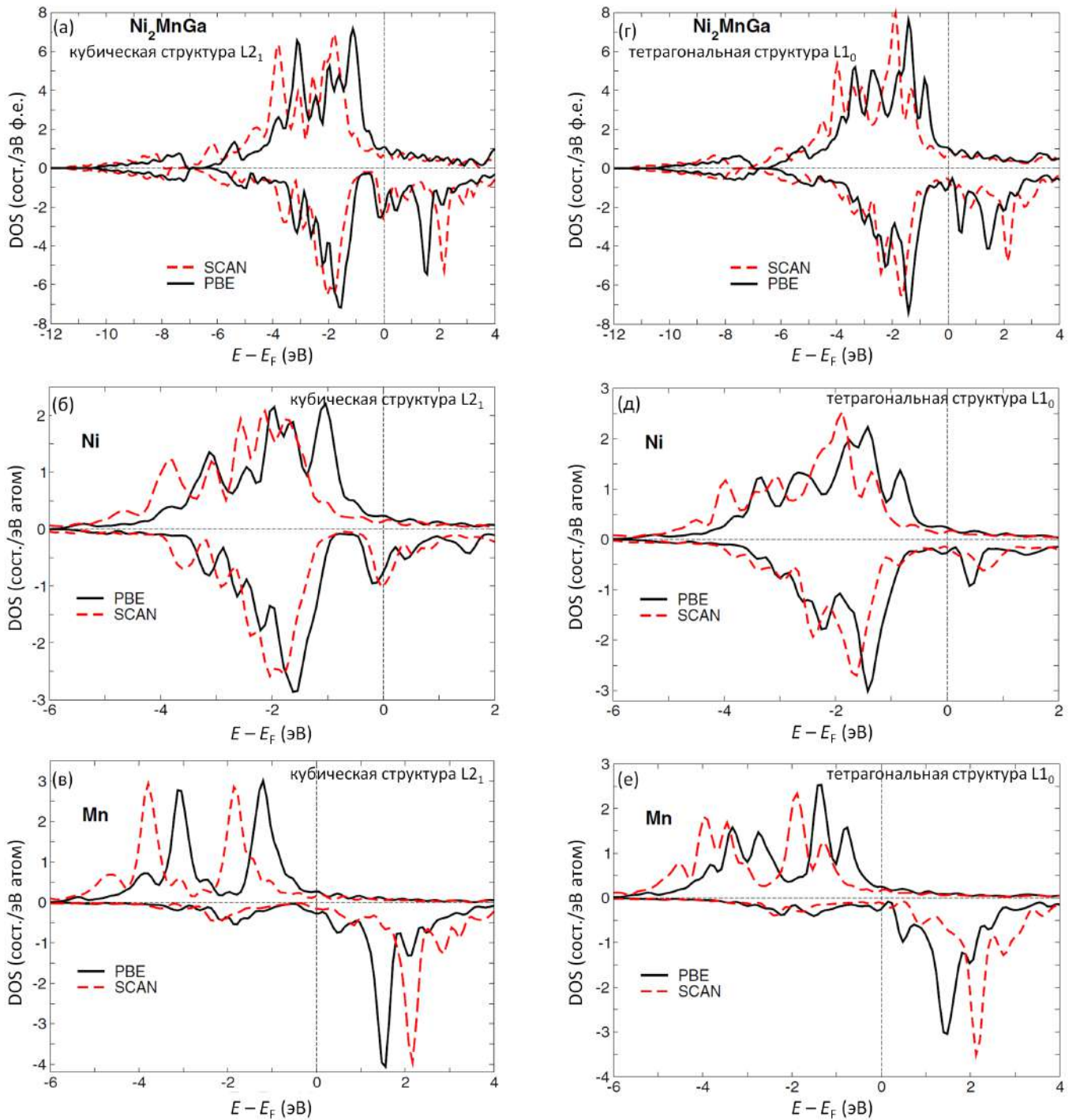


Рисунок 2.8 — Полные и поэлементные $3d$ Ni и $3d$ Mn DOS для (а, б, в) аустенитной и (г, д, е) мартенситной фаз сплава Ni_2MnGa , вычисленные с помощью функционалов PBE и SCAN

сдвигается выше уровня Ферми (и, следовательно, становится незаполненной), другая часть смещается в сторону более низких энергий. В целом, нестабильность структуры и образование мартенсита могут быть связаны с эффектом Яна-Теллера, включающим в основном вклад $3d$ -состояний Ni [112; 127; 130; 168], как показано на рисунке 2.8. Функционал SCAN не изменяет основные

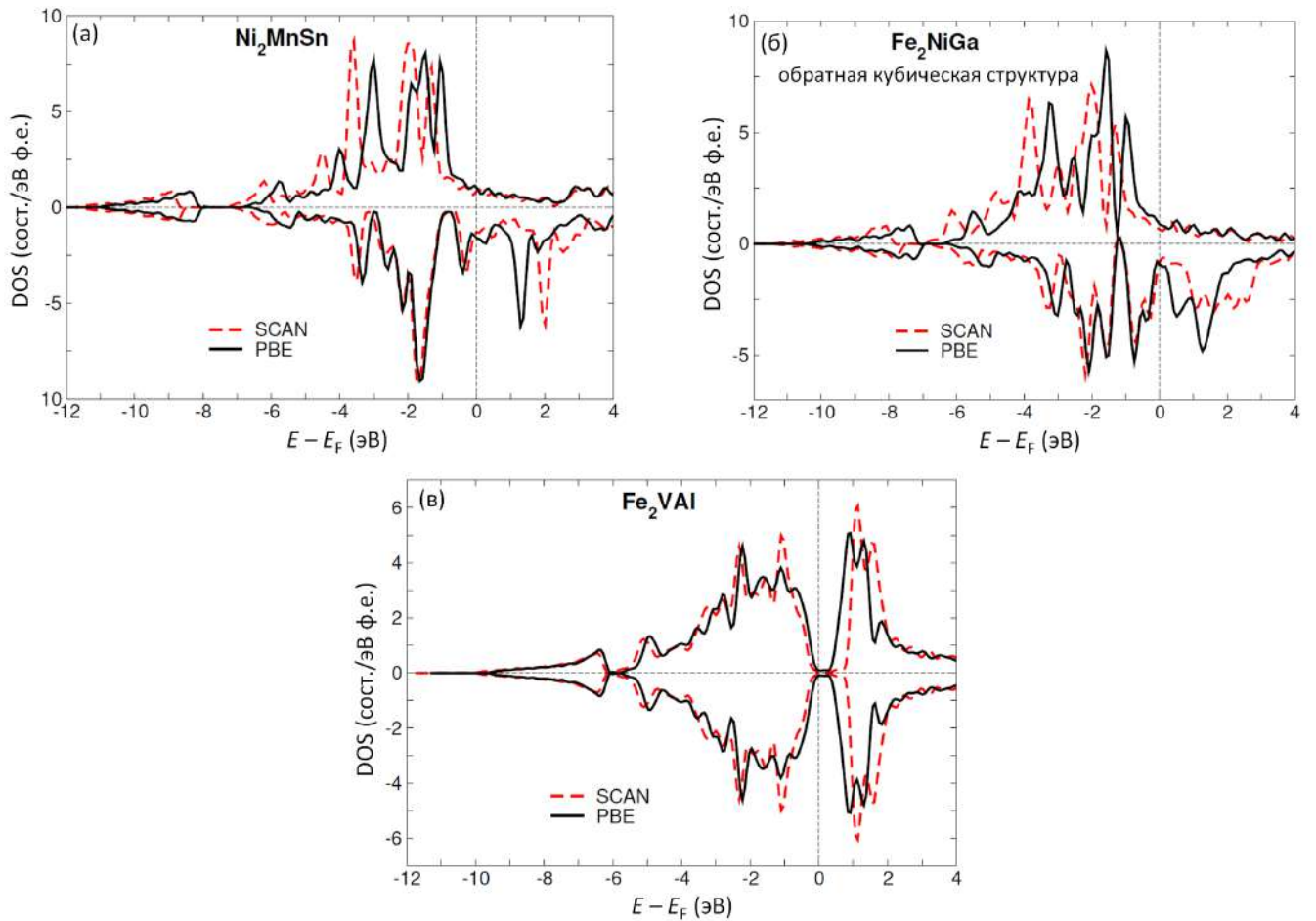


Рисунок 2.9 — Полные DOS для сплавов Гейслера (а) Ni_2MnSn , (б) Fe_2NiGa и (в) Fe_2VAl , вычисленные с помощью функционалов PBE и SCAN

характеристики DOS. Он дает обменное расщепление при $E - E_F \approx 0.5$ эВ как в аустенитной, так и в мартенситной фазе (рисунок 2.8(а,г)).

На рисунке 2.9 представлены полные DOS сплавов Ni_2MnSn , Fe_2VAl и Fe_2NiGa при их равновесном объеме в аустенитной фазе. Как и в случае Ni_2MnGa , можно видеть, что кривые DOS, полученные в рамках SCAN, отличаются от полученных в рамках PBE и модифицируются из-за усиления обменного расщепления.

Для сплава Fe_2VAl отсутствие магнитного момента (как для PBE, так и для SCAN) согласуется с правилом Слэтера-Полинга¹, и DOS не имеет обменного расщепления, свидетельствуя о том, что материал является немагнитным полуметаллом с очень малыми DOS на уровне Ферми. Более того, SCAN увеличивает соответствующую величину псевдощели.

¹Согласно правилу Слэтера-Полинга величина полного магнитного момента на ф.е. $\mu_{tot}/\text{ф.е.} = z - 24$, где z – число валентных электронов

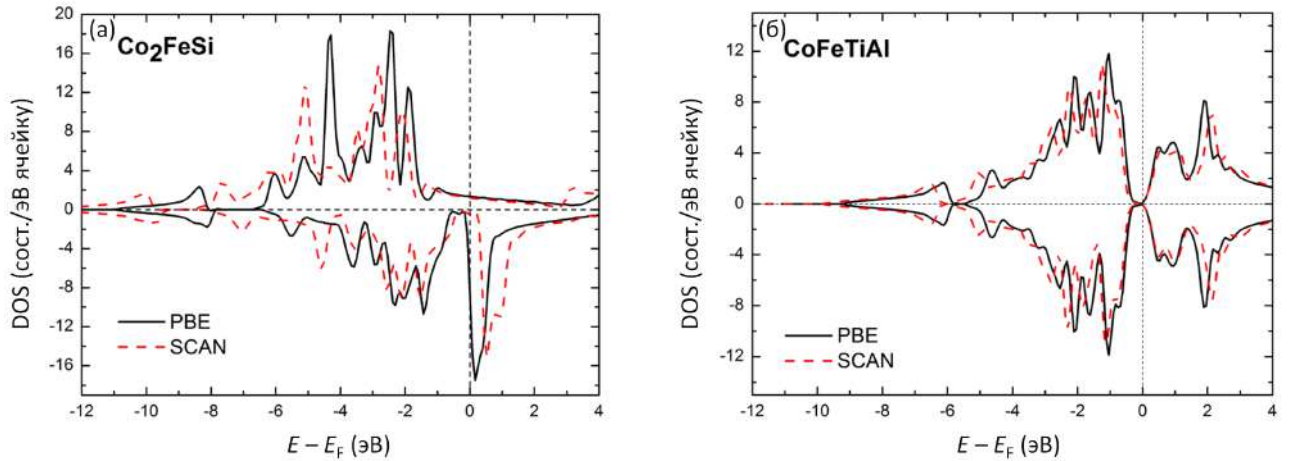


Рисунок 2.10 — Полные DOS для (а) Co_2FeSi и (б) $(\text{CoFe})\text{TiAl}$, вычисленные с помощью функционалов PBE и SCAN

Поскольку PBE и SCAN дают очень похожие DOS в случае заполненных состояний, поправки за пределами GGA играют меньшую роль в случае немагнитных систем по сравнению с магнитными сплавами Гейслера. Чтобы лучше понять влияние поправки функционала SCAN на DOS, можно также рассмотреть более коррелированные системы, для которых приближение GGA не работает и даёт неверное решение. Например, сплав Co_2FeSi , для которого GGA PBE аппроксимация не даёт полуметаллической щели, а метод GW [169], заключающийся в разложении собственной энергии с точки зрения одночастичной функции Грина G и экранированного кулоновского взаимодействия W

воспроизводит полуметаллическую энергетическую щель и даёт согласующуюся с экспериментом величину магнитного момента. Интересно, что для четырёхкомпонентного сплава Гейслера $(\text{CoFe})\text{TiAl}$ GW метод предсказывает меньшие поправки ширины запрещенной зоны [170]. Отметим, что GW аппроксимация является приближением для расчёта собственной энергии многоэлектронной системы и предназначена главным образом для вычисления зонной структуры [169]. Однако, расчёты с использованием GW требуют больших вычислительных и временных затрат. На рисунке 2.10 показано, что SCAN очень хорошо воспроизводит поправки GW для DOS указанных сплавов. Можно сказать, что для полуметаллических систем SCAN является хорошей альтернативой метода GW , так как SCAN менее требователен с точки зрения вычислительных мощностей.

2.4 Свойства сплавов Fe-Ni-Ga

В настоящем разделе рассмотрены свойства сплавов Гейслера семейства Fe_2NiGa . Экспериментальные исследования [171] показали, что стехиометрический состав Fe_2NiGa является ферромагнетиком с температурой Кюри $T_C = 586$ К. В работе [151] из измерений намагниченности при температуре 5 К установлено, что данный сплав обладает магнитным моментом $4.20 \mu_B/\text{ф.е.}$ и температурой Кюри 845 К. В поле 0.1 Тл магнитный момент равен $3 \mu_B/\text{ф.е.}$ при температурах от 300 до ≈ 775 К [151].

В настоящем разделе представлены результаты исследований двух серий композиций Fe-Ni-Ga. Первую серию составляют сплавы $\text{Fe}_{2+x}\text{Ni}_{1-x}\text{Ga}$, конечной точкой фазовой диаграммы которой является демонстрирующий большую магнитострикцию бинарный сплав Fe_3Ga [172–174]. Вторая серия композиций – сплавы $\text{Fe}_2\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$. Конечной точкой фазовой диаграммы сплавов с избытком Ni является композиция FeNi , которая, как ожидается, будет обладать большой магнитокристаллической анизотропией в тетрагональной $L1_0$ фазе. Синтез такой структуры позволит создать постоянный магнит без использования дорогостоящих редкоземельных элементов.

2.4.1 Структурные и магнитные свойства сплавов с избытком Fe

В данном разделе представлены результаты первопринципного исследования структурных и магнитных свойств сплавов $\text{Fe}_{2+x}\text{Ni}_{1-x}\text{Ga}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$). Как уже было отмечено, сплав Fe_3Ga , являющейся конечной точкой фазовой диаграммы рассматриваемой серии сплавов, кристаллизуется в $L1_2$ структуру. На первом этапе выполнены вычисления полной энергии кристалла в зависимости от параметра решётки. Из этих зависимостей определены равновесные параметры каждой из рассмотренных кристаллических структур. На втором этапе выполнено построение зависимостей энергии кристалла от степени тетрагональных искажений c/a . Результаты приведены на рисунке 2.11. Видно, что в случае стехиометрического состава и при малом избытке Fe ($x = 0.25$) выгодной является обратная $L2_1$ структура. Однако, увеличение избытка Fe

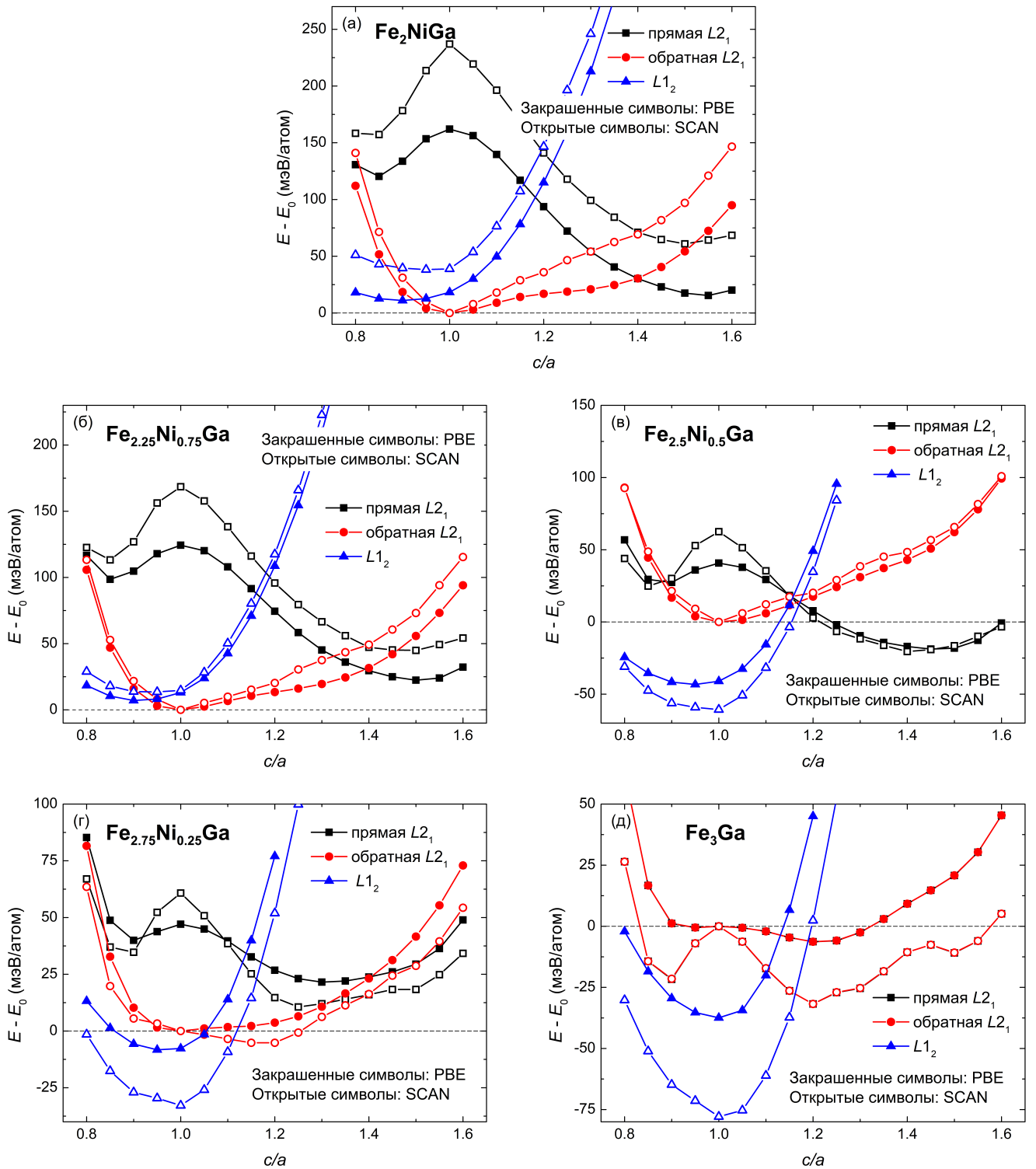


Рисунок 2.11 — Зависимость полной энергии структуры от степени тетрагональных искажений c/a для сплавов $\text{Fe}_{2+x}\text{Ni}_{1-x}\text{Ga}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$). Разница энергий взята относительно обратной $L2_1$ структуры

ведет к стабилизации $L1_2$ структуры начиная с $x = 0.5$ и до полного замещения атомов Ni. Такое поведение предсказано как в рамках функционала PBE, так и в рамках SCAN. Более того, ни одно из используемых приближений не

Таблица 6 — Равновесная кристаллическая структура, равновесный параметр a_0 в Å и магнитный момент μ_{tot} в $\mu_B/\text{ф.е.}$ для сплавов $\text{Fe}_{2+x}\text{Ni}_{1-x}\text{Ga}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) в аустенитной фазе, вычисленные с использованием обменно-корреляционных функционалов PBE и SCAN

Сплав	PBE			SCAN		
	Структура	a_0	μ_{tot}	Структура	a_0	μ_{tot}
Fe_2NiGa	обрат. $L2_1$	5.759	4.92	обрат. $L2_1$	5.688	5.24
$\text{Fe}_{2.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Ga}$	обрат. $L2_1$	5.756	5.19	обрат. $L2_1$	5.700	5.94
$\text{Fe}_{2.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Ga}$	$L1_2$	3.649	6.11	$L1_2$	3.598	6.38
$\text{Fe}_{2.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Ga}$	$L1_2$	3.653	6.59	$L1_2$	3.616	6.90
Fe_3Ga	$L1_2$	3.656	7.04	$L1_2$	3.617	7.33

предсказывает возможности мартенситного перехода в рассмотренной серии композиций, т.к. кривые $E(c/a)$ не демонстрируют других более глубоких минимумов, чем при соотношении тетрагональности $c/a = 1$, соответствующему кубической фазе.

Выгодная кристаллическая структура, её равновесный параметр и магнитный момент представлены в таблице 6. Видно, что увеличение концентрации Fe приводит к небольшому увеличению параметра решётки структуры, что связано со слегка бóльшим радиусом атомов Fe по сравнению с Ni. Магнитный момент сплава значительно возрастает при замещении атомов Ni на атомы Fe, что обусловлено большим магнитным моментом Fe. Обе эти тенденции предсказаны как с помощью функционала PBE, так и SCAN, однако стоит отметить, что в целом SCAN даёт меньший по сравнению с PBE и экспериментом параметр решётки и больший магнитный момент. Так, для сплава Fe_3Ga экспериментальное значение параметра решётки составляет 3.68 Å [175].

2.4.2 Структурные и магнитные свойства сплавов с избытком Ni

Первопринципное исследование сплавов $\text{Fe}_2\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) начато с определения равновесных параметров решёток каждой из рассматриваемых кристаллических структур. Напомним, что в данном случае это прямая (X_2YZ) , а также обратная $((XX')YZ)$ и «слоистая» (T^p) структу-

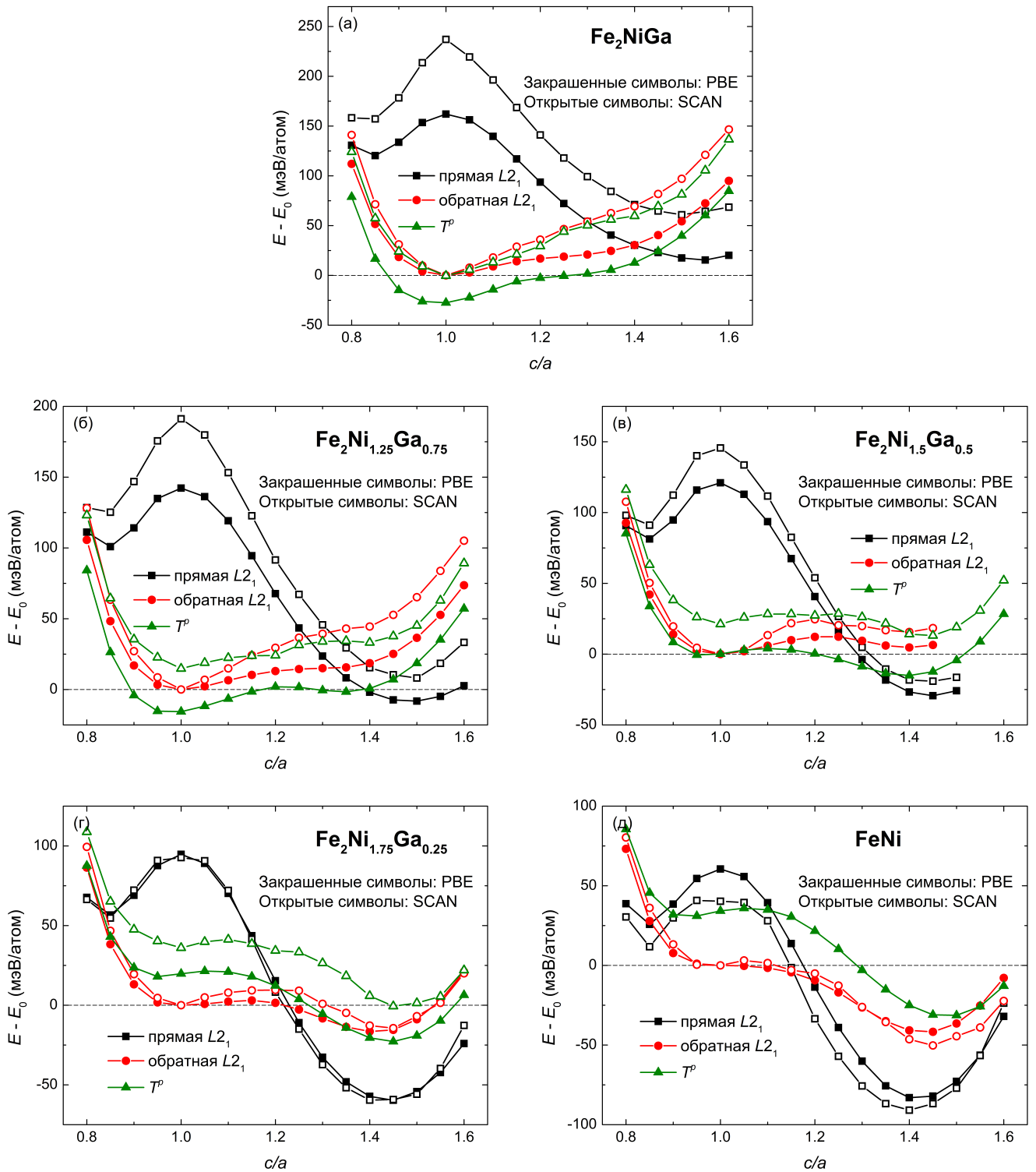


Рисунок 2.12 — Зависимость полной энергии структуры от степени тетрагональных искажений c/a для сплавов $\text{Fe}_2\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$).

Разница энергий взята относительно обратной L_{21} структуры

ры, являющиеся производными от L_{21} фазы. Зависимость энергий указанных кристаллической структуры от степени тетрагональных искажений c/a представлены на рисунке 2.12.

Таблица 7 — Равновесная кристаллическая структура, равновесный параметр a_0 в Å и магнитный момент μ_{tot} в $\mu_B/\text{ф.е.}$ для сплавов $\text{Fe}_2\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) в аустенитной фазе, вычисленные с использованием обменно-корреляционных функционалов PBE и SCAN

Сплав	PBE			SCAN		
	Структура	a_0	μ_{tot}	Структура	a_0	μ_{tot}
Fe_2NiGa	T^p	5.759	4.92	T^p	5.688	5.42
$\text{Fe}_2\text{Ni}_{1.25}\text{Ga}_{0.75}$	T^p	5.756	5.01	обрат. $L2_1$	5.680	6.05
$\text{Fe}_2\text{Ni}_{1.5}\text{Ga}_{0.5}$	обрат. $L2_1$	5.711	5.81	обрат. $L2_1$	5.671	6.46
$\text{Fe}_2\text{Ni}_{1.75}\text{Ga}_{0.25}$	обрат. $L2_1$	5.682	6.24	обрат. $L2_1$	5.624	6.90
FeNi	обрат. $L2_1$	5.656	6.65	обрат. $L2_1$	5.606	7.24

Результаты первопринципных расчетов с помощью PBE и SCAN свидетельствуют о том, что в случае стехиометрической композиции Fe_2NiGa выгодной является T^p структура. Однако, на сегодняшний день экспериментально синтезирована только обратная $L2_1$ структура Fe_2NiGa с параметром решётки 5.81 Å [151]. Сплав Fe_2NiGa со структурой T^p структурой может быть получен путём послойного напыления.

Согласно функционалу PBE, увеличение концентрации Ni до $x = 0.25$ не приводит к смене выгодной структуры, тогда как SCAN, напротив, предсказывает, что уже при таких концентрациях Ni выгодной становится обратная $L2_1$ решетка. Это единственный случай расхождения результатов PBE и SCAN в рассматриваемой серии композиций. Согласно результатам, полученным с по-

Таблица 8 — Соотношение тетрагональности c/a , равновесный параметр a_{tetr} в Å и магнитный момент μ_{tot} в $\mu_B/\text{ф.е.}$ для сплавов $\text{Fe}_2\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$ ($x = 0.5, 0.75, 1$) в мартенситной фазе, вычисленные с использованием обменно-корреляционных функционалов PBE и SCAN. Значения приведены для прямой $L2_1$ структуры, являющейся выгодной для всех композиций по результатам вычислений с помощью обоих функционалов

Сплав	PBE			SCAN		
	c/a	a_{tetr}	μ_{tot}	c/a	a_{tetr}	μ_{tot}
$\text{Fe}_2\text{Ni}_{1.5}\text{Ga}_{0.5}$	1.45	5.043	5.99	1.45	5.000	6.54
$\text{Fe}_2\text{Ni}_{1.75}\text{Ga}_{0.25}$	1.45	5.022	6.31	1.4	4.996	6.95
FeNi	1.4	5.032	6.73	1.4	5.001	7.30

мощью обоих функционалов, дальнейшее увеличение содержания Ni в составе сплава приводит к стабилизации обратной $L2_1$ решетки в аустенитной фазе. Результаты расчётов свойств аустенитной фазы для сплавов $\text{Fe}_2\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) представлены в таблице 7.

Кроме того, в отличие от сплавов Fe-Ni-Ga с избытком Fe, в сплавах $\text{Fe}_2\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$ возможен мартенситный переход при избытке Ni $x \geq 0.5$. PBE и SCAN в мартенсите тетрагональную решётку $L1_0$. Результаты вычисления степени тетрагональности, а также параметра решетки и магнитного момента приведены в таблице 8. Видно, что в случае сплава $\text{Fe}_2\text{Ni}_{1.75}\text{Ga}_{0.25}$ PBE предсказывает соотношение тетрагональности $c/a = 1.45$, тогда как SCAN даёт 1.4. Сплав FeNi, являющийся конечной точкой фазовой диаграммы сплавов $\text{Fe}_2\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$, кристаллизуется в ГЦК-подобную структуру.

2.5 Свойства сплавов Ni(Co)-Mn(Cr,C)-(Sn,In,Al)

В настоящем разделе представлены результаты систематического исследования свойств основного состояния 24 соединений Ni-Mn-In и Ni-Mn-Sn, легированных Co, Cr, C и Al. Также исследовано влияние обменно-корреляционного функционала на свойства основного состояния сплавов Ni-Mn-Sn с добавкой Co.

2.5.1 Структурные, магнитные и упругие свойства сплавов Ni(Co)-Mn(Cr,C)-Sn(Al)

В данной серии композиций исходным является нестехиометрическое соединение $\text{Ni}_{16}\text{Mn}_{12}\text{Sn}_4$ ($\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}$). В таблице 9 представлены выгодное магнитное упорядочение, равновесный параметр решетки и магнитный момент в аустенитной и мартенситной фазе рассматриваемых композиций, вычисленные с помощью PBE. Из таблицы видно, что аустенитная фаза обладает как ФМ, так и ФМ упорядочениями в зависимости от типа и концентрации легирующего элемента. В трёхкомпонентном сплаве $\text{Ni}_{16}\text{Mn}_{12}\text{Sn}_4$, а также в

Таблица 9 — Концентрация валентных электронов e/a , выгодное магнитное упорядочение, параметр решетки (a_{cub} и a_{tetr} в Å) и полный магнитный момент (μ_{cub} и μ_{tetr} в $\mu_B/\text{ф.е.}$) для аустенитной и мартенситной фаз сплавов Ni(Co)-Mn(Cr,C)-Sn(Al)

Соединение	e/a	Аустенит			Мартенсит		
		Фаза	a_{cub}	μ_{cub}	Фаза	a_{tetr}	μ_{tetr}
Ni ₁₆ Mn ₁₂ Sn ₄	8.125	Фим-II	5.951	2.1	Фим-II	5.452	2.1
Ni ₁₆ Mn ₁₁ Cr ₁ Sn ₄	8.094	Фим-II	5.952	1.95	Фим-II	5.453	2.0
Ni ₁₄ Co ₂ Mn ₁₂ Sn ₄	8.063	ФМ	5.960	6.5	Фим-II	5.461	2.3
Ni ₁₅ Co ₁ Mn ₁₁ Cr ₁ Sn ₄	8.063	Фим-II	5.948	2.0	Фим-II	5.45	2.0
Ni ₁₄ Co ₂ Mn ₁₁ Cr ₁ Sn ₄	8.031	ФМ	5.961	6.4	Фим-II	5.462	2.0
Ni ₁₅ Co ₁ Mn ₁₀ Cr ₂ Sn ₄	8.031	Фим-I	5.948	1.2	Фим-I	5.450	1.2
Ni ₁₄ Co ₂ Mn ₁₀ Cr ₂ Sn ₄	8.000	Фим-I	5.957	2.7	Фим-III	5.458	1.2
Ni ₁₆ Mn ₁₁ C ₁ Sn ₄	8.031	Фим-II	5.922	1.5	Фим-II	5.398	1.5
Ni ₁₄ Co ₂ Mn ₁₁ C ₁ Sn ₄	7.969	ФМ	5.933	6.0	Фим-II	5.436	1.8
Ni ₁₃ Co ₃ Mn ₁₃ Sn ₃	8.125	ФМ	5.937	7.2	Фим-II	5.511	0.5
Ni ₁₃ Co ₃ Mn ₁₃ Sn ₂ Al ₁	8.094	ФМ	5.898	7.2	Фим-II	5.404	0.6

четырёх- и пятикомпонентных сплавах Ni₁₆Mn₁₁Cr₁Sn₄ и Ni₁₅Co₁Mn₁₁Cr₁Sn₄, Ni₁₆Mn₁₁C₁Sn₄ мартенситный переход происходит без смены магнитной конфигурации (в Фим-II состоянии). Для всех композиций степень тетрагональности мартенситной фазы c/a составляет 1.3, за исключением Ni₁₃Co₃Mn₁₃Sn₃.

Для композиций Ni_{2-x}Co_xMn_{1.625}Sn_{0.375} ($x = 0, 0.125, 0.25$ и 0.375) проведено исследование влияния обменно-корреляционного функционала на равновесные состояния. Из таблицы 10 видно, что SCAN даёт заниженные значения равновесных параметров и завышенные значения полных магнитных моментов. Для аустенитных фаз всех соединений функционал SCAN предсказывает выгодным ФМ упорядочение, в то время как PBE даёт в качестве энергетически выгодного Фим состояние для исходной композиции, а для легированных Со – ФМ упорядочение. Функционал мета-GGA SCAN не предсказывает мартенситный переход ни для одной из рассмотренных композиций. Напротив, функционал GGA PBE предсказывает наличие устойчивой тетрагональной фазы для Ni_{2-x}Co_xMn_{1.625}Sn_{0.375} при $x = 0, 0.125, 0.25$. Однако из

Таблица 10 — Выгодное магнитное упорядочение, параметр решетки (a_0 в Å) и полный магнитный момент (μ_{tot} в $\mu_B/\text{ф.е.}$) для аустенитной и мартенситной фаз сплавов и $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{1.625}\text{Sn}_{0.375}$, вычисленные с помощью PBE и SCAN функционалов. Для сплавов, в которых возможен мартенситный переход, приведены соотношения тетрагональности c/a и температуры структурного перехода (T_m в К)

Соединение	Аустенит						Мартенсит				
	фаза		a_0		μ_{tot}		фаза	a_0	c/a	μ_{tot}	T_m
	PBE	SCAN	PBE	SCAN	PBE	SCAN					
$\text{Ni}_{16}\text{Mn}_{13}\text{Sn}_3$	ФиМ	ФМ	5.92	5.92	0.51	7.71	ФиМ	1.30	5.42	0.46	227.5
$\text{Ni}_{15}\text{Co}_1\text{Mn}_{13}\text{Sn}_3$	ФМ	ФМ	5.94	5.92	7.09	7.85	ФиМ	1.30	5.42	0.49	191.4
$\text{Ni}_{14}\text{Co}_2\text{Mn}_{13}\text{Sn}_3$	ФМ	ФМ	5.94	5.92	7.18	7.95	ФиМ	1.25	5.48	0.50	65.1
$\text{Ni}_{13}\text{Co}_3\text{Mn}_{13}\text{Sn}_3$	ФМ	ФМ	5.94	5.92	7.29	8.04				—	

таблицы 10 видно, что добавка Co приводит к понижению температуры структурного перехода, а при $x = 0.375$ переход и вовсе исчезает.

Рассмотрим далее влияние легирующих элементов на температуры структурного перехода. На рисунке 2.13(а) представлены зависимости температуры структурного перехода T_m от концентрации валентных электронов. Можно видеть, что увеличение концентрации Co приводит к уменьшению T_m , однако зависимость температуры перехода от e/a не такая сильная, как в случае сплавов Ni(Co)-Mn(Cr,C)-In, которые будут рассмотрены далее. Такое отличие от индиевых сплавов может быть обусловлено большим значением e/a . Теоретически оцененная температура перехода для сплава $\text{Ni}_{16}\text{Mn}_{11}\text{Cr}_1\text{Sn}_4$ в целом согласуется с экспериментальными результатами [176]. Легирование сплава $\text{Ni}_{16}\text{Mn}_{12}\text{Sn}_4$ атомами С приводит к повышению T_m на 34 К, тогда как последующая добавка Co в $\text{Ni}_{16}\text{Mn}_{11}\text{C}_1\text{Sn}_4$ понижает температуру перехода до соответствующего значения для родительской композиции $\text{Ni}_{16}\text{Mn}_{12}\text{Sn}_4$. Добавка в качестве пятого компонента атомов Cr в Ni-Co-Mn-Sn приводит к незначительному увеличению температуры структурного перехода. Дополнительно исследованы композиции $\text{Ni}_{13}\text{Co}_3\text{Mn}_{13}\text{Sn}_3$ и $\text{Ni}_{13}\text{Co}_3\text{Mn}_{13}\text{Sn}_2\text{Al}_1$, в которых обнаружено значительное увеличение температуры структурного перехода с добавкой Al с 25 до 150 К.

Результаты вычисления изменения магнитного момента при структурном переходе представлены на рисунке 2.14(б). Поскольку половина рассмотренных композиций (родительский состав и композиции с малым содержанием Co и Cr) демонстрируют структурный переход без смены типа магнитного упоря-

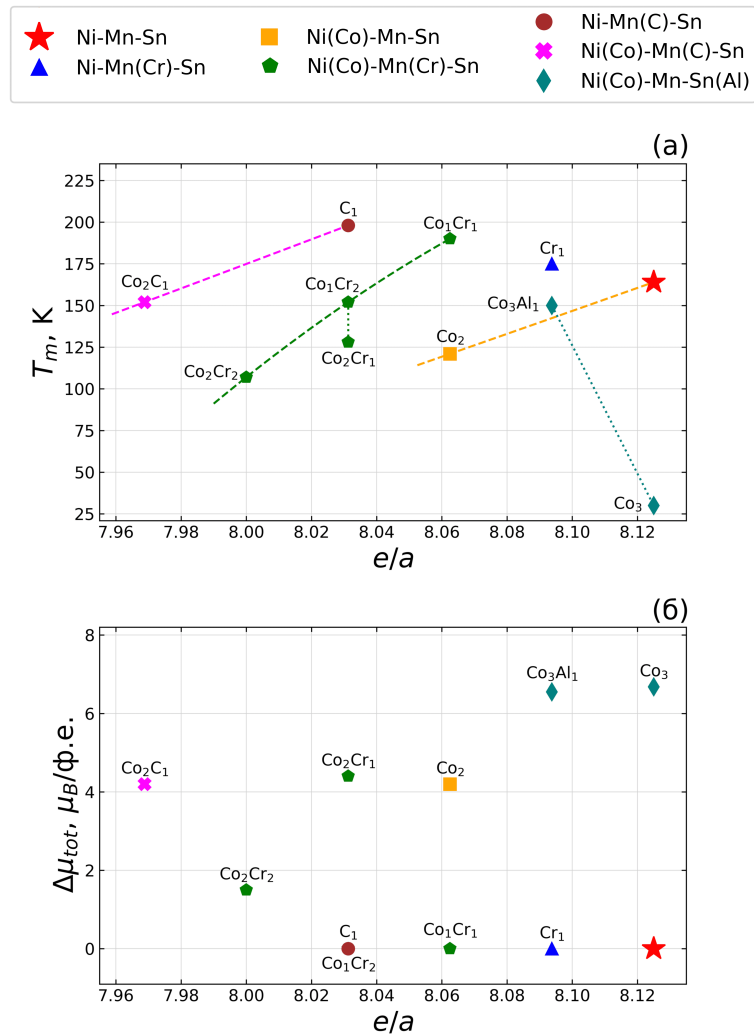


Рисунок 2.13 — Зависимость (а) температуры мартенситного перехода T_m и (б) изменения магнитного момента на ф.е. $\Delta\mu_{tot}$ при мартенситном переходе от концентрации валентных электронов e/a для серии сплавов Ni(Co)-Mn(Cr,C)-Sn(Al)

дочения, изменение намагниченности для них пренебрежимо мало. Напротив, повышение концентрации Co приводит к мартенситному превращению, сопровождающемуся сменой магнитного упорядочения с ФМ на ФМ-II с большим скачком намагниченности. При этом наибольшее изменение намагниченности наблюдается для соединений $Ni_{13}Co_3Mn_{13}Sn_3$ и $Ni_{13}Co_3Mn_{13}Sn_2Al_1$. Зависимость температуры Кюри аустенитных фаз соединений Ni(Co)-Mn(Cr,C)-Sn(Al) от концентрации валентных электронов представлена на рисунке 2.14(а). Видно, что добавка Co в исходную композицию $Ni_{16}Mn_{12}Sn_4$ ведет к повышению температуры Кюри, что может быть объяснено сильным обменным взаимодействием между Co и Ni. Добавка Cr ведет в большинстве случаев к возникновению ферромагнитного (ФМ-I или ФМ-II) упорядочения в аустенитной фазе и, как

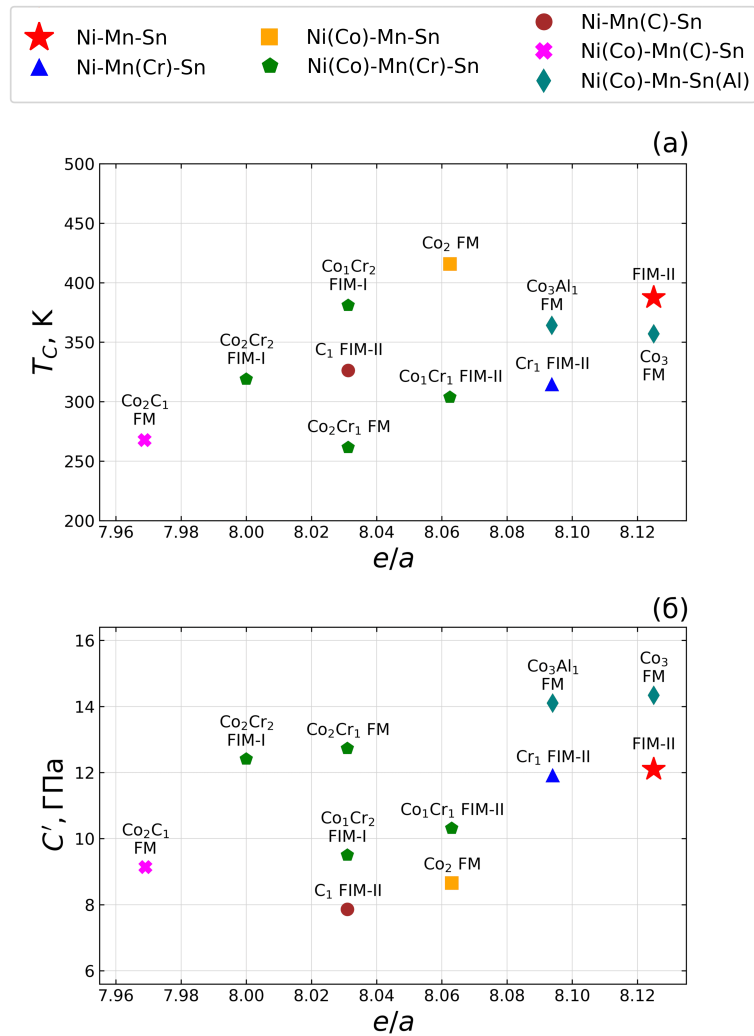


Рисунок 2.14 — Зависимость (а) температуры Кюри аустенита и (б) модуля тетрагонального сдвига C' от концентрации валентных электронов e/a для серии сплавов Ni(Co)-Mn(Cr,C)-Sn(Al) в аустенитной фазе

следствие, понижению температуры магнитного перехода. Исключение составляет композиция $\text{Ni}_{14}\text{Co}_2\text{Mn}_{11}\text{Cr}_1\text{Sn}_4$, в которой температура Кюри наименьшая среди всех рассмотренных сплавов, несмотря на ФМ упорядочение аустенита. Это обусловлено ослаблением ФМ взаимодействия за счет добавления атомов Cr. Данные расчетов хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными результатами для состава, близкого к $\text{Ni}_{16}\text{Mn}_{11}\text{Cr}_1\text{Sn}_4$ [176]. Если же рассматривать композицию с большей концентрацией Mn и Co ($\text{Ni}_{13}\text{Co}_3\text{Mn}_{13}\text{Sn}_3$), то можно видеть понижение температуры Кюри по сравнению с $\text{Ni}_{14}\text{Co}_2\text{Mn}_{12}\text{Sn}_4$, что обусловлено усилением АФМ обменного взаимодействия $\text{Mn}_1\text{-Mn}_2$ за счет увеличения концентрации Mn. Последующая добавка Al в этот сплав приводит к росту T_C . Это связано с уменьшением параметра решётки и, как следствие, с усилением ФМ обменного взаимодействия Mn-Ni и Mn-Co.

Расчёты показывают, что модуль всестороннего сжатия B и упругий модуль C_{44} в сплавах Ni(Co)-Mn(Cr,C)-Sn(Al) в среднем варьируется в интервале от 90 до 105 ГПа и от 140 до 150 ГПа, соответственно. Из рисунка 2.14(б) видно, что все композиции устойчивы в аустенитной фазе, так как обладают положительными модулями C' . Малая добавка Co и C (около 3%) в Ni-Mn-Cr-Sn приводит к уменьшению величины модуля сдвига. Однако последующий рост концентрации Co в этих композициях приводит к возрастанию C' до ≈ 12.5 ГПа. Наибольшими модулями $C' \approx 14.5$ ГПа обладают композиции $\text{Ni}_{13}\text{Co}_3\text{Mn}_{13}\text{Sn}_3$ и $\text{Ni}_{13}\text{Co}_3\text{Mn}_{13}\text{Sn}_2\text{Al}_1$.

2.5.2 Структурные, магнитные и упругие свойства сплавов Ni(Co)-Mn(Cr,C)-In

Ввиду того что для сплавов Ni(Co)-Mn-Sn поправки мета-GGA не дали значительных улучшений, исследование сплавов Ni(Co)-Mn-In проведено в рамках только GGA функционала. В качестве исходной выбрана композиция $\text{Ni}_{16}\text{Mn}_{12}\text{In}_4$, близкая к сплавам $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{In}_{1-x}$ ($x = 0.35 - 0.5$), в которых экспериментально наблюдается связанный магнитоструктурный переход [31; 177]. Энергетически выгодные состояния серии сплавов Ni-Mn-In, легированных Cr, Co и C, приведены в таблице 11. Исследование показало, что в аустенитной фазе для всех рассмотренных композиций энергетически выгодным является ФМ упорядочение, в то время как в мартенситной, напротив, выгодными оказываются различные ФМ упорядочения за исключением композиции $\text{Ni}_{15}\text{Co}_1\text{Mn}_{10}\text{Cr}_2\text{In}_4$, в которой переход реализуется в мартенситной фазе. Отметим, что в данной композиции один из атомов Cr располагается в позициях атомов Mn₁, второй - в позициях атомов In. В сплаве $\text{Ni}_{14}\text{Co}_2\text{Mn}_{12}\text{In}_4$ мартенситная фаза отсутствует. Расчёты показывают, что для всех композиций, за исключением $\text{Ni}_{15}\text{Co}_1\text{Mn}_{10}\text{Cr}_2\text{In}_4$, степень тетрагональности мартенситной фазы c/a лежит в интервале от 1.1 до 1.3 (рисунок 2.15(а)). Рисунок 2.15(б) иллюстрирует поведение температуры мартенситного перехода. Добавление атомов Co к трёх- и четырёхкомпонентным соединениям Ni-Mn(Cr)-In приводит к резкому уменьшению температуры мартенситного перехода. При содержании Co более 6% (в сплаве $\text{Ni}_{14}\text{Co}_2\text{Mn}_{12}\text{In}_4$) мартенситный переход отсутствует. Однако, если

Таблица 11 — Концентрация валентных электронов e/a , выгодное магнитное упорядочение, параметр решетки (a_{cub} и a_{tetr} в Å) и полный магнитный момент (μ_{cub} и μ_{tetr} в $\mu_B/\text{ф.е.}$) для аустенитной и мартенситной фаз сплавов Ni(Co)-Mn(Cr,C)-In

Соединение	e/a	Аустенит			Мартенсит		
		Фаза	a_{cub}	μ_{cub}	Фаза	a_{tetr}	μ_{tetr}
Ni ₁₆ Mn ₁₂ In ₄	8.000	ФМ	5.970	6.5	Фим-II	5.470	2.1
Ni ₁₆ Mn ₁₁ Cr ₁ In ₄	7.969	ФМ	5.970	6.5	Фим-II	5.470	2.0
Ni ₁₆ Mn ₁₀ Cr ₂ In ₄	7.938	ФМ	5.970	6.3	Фим-III	5.470	1.3
Ni ₁₆ Mn ₉ Cr ₃ In ₄	7.906	ФМ	5.970	6.15	Фим-III	5.012	1.91
Ni ₁₅ Co ₁ Mn ₁₂ In ₄	7.969	ФМ	5.960	6.54	Фим-II	5.136	1.86
Ni ₁₄ Co ₂ Mn ₁₂ In ₄	7.938	ФМ	5.960	6.6	—	—	—
Ni ₁₅ Co ₁ Mn ₁₁ Cr ₁ In ₄	7.938	ФМ	5.964	6.5	Фим-II	5.500	2.0
Ni ₁₄ Co ₂ Mn ₁₁ Cr ₁ In ₄	7.906	ФМ	5.961	6.6	Фим-II	5.497	1.9
Ni ₁₅ Co ₁ Mn ₁₀ Cr ₂ In ₄	7.906	ФМ	5.962	6.4	—	—	—
Ni ₁₄ Co ₂ Mn ₁₀ Cr ₂ In ₄	7.875	ФМ	5.958	6.5	Фим-I	5.606	4.6
Ni ₁₆ Mn ₁₁ C ₁ In ₄	7.906	ФМ	5.970	5.9	Фим-II	5.470	1.7
Ni ₁₅ Co ₁ Mn ₁₁ C ₁ In ₄	7.875	ФМ	5.931	6.11	Фим-II	5.434	1.49
Ni ₁₄ Co ₂ Mn ₁₁ C ₁ In ₄	7.844	ФМ	5.931	6.1	Фим-II	5.434	1.2

кобальтосодержащие соединения легировать Cr, температура структурного перехода повышается приблизительно на 25 К. С другой стороны, добавление С в Ni-Co-Mn-In ведёт к большему увеличению T_m (на 54 К по сравнению с Ni₁₅Co₁Mn₁₂In₄). Добавка атомов Cr в исходную композицию Ni₁₆Mn₁₂In₄ приводит к нелинейному уменьшению температуры перехода с 205 до 140 К (Ni₁₆Mn₉Cr₃In₄).

На рисунке 2.15(в) представлена зависимость изменения магнитного момента между ФМ аустенитом и Фим мартенситом от концентрации валентных электронов. Видно, что добавка Cr в Ni-Mn-In ведёт к более резкому увеличению $\Delta\mu_{tot}$ по сравнению с кобальтосодержащими композициями, что важно с точки зрения получения максимального значения МКЭ. Напротив, при высоком содержании атомов Co и Cr (Ni₁₄Co₂Mn₁₀Cr₂In₄) изменение магнитного момента составляет около 2 $\mu_B/\text{ф.е.}$, что обусловлено сменой магнитного упо-

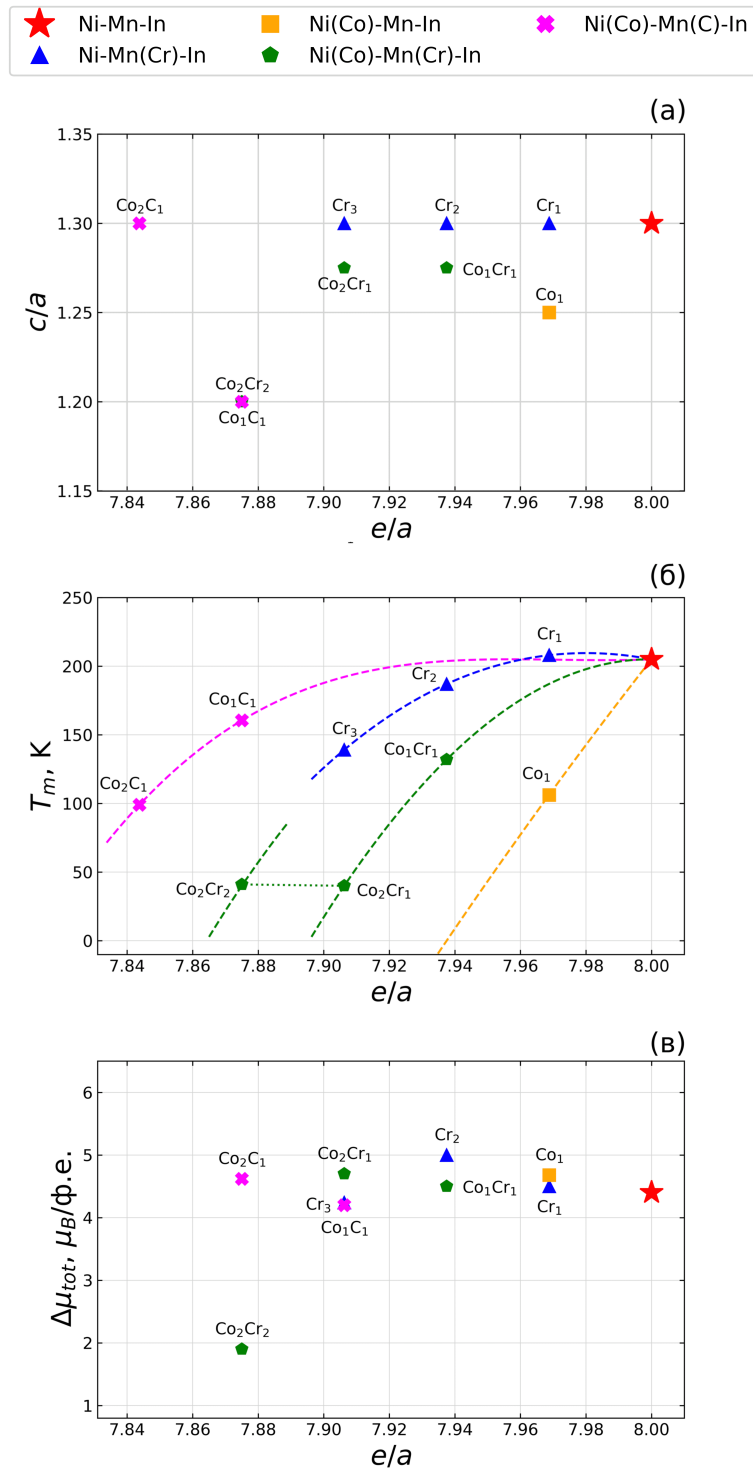


Рисунок 2.15 — Зависимость (а) соотношения тетрагональности c/a , (б) температуры мартенситного перехода T_m и (в) изменения магнитного момента на ф.е. $\Delta\mu_{tot}$ при мартенситном переходе от концентрации валентных электронов e/a для серии сплавов Ni(Co)-Mn(Cr,C)-In

рядочения при мартенситном переходе с ФМ на ФМ-I, в котором магнитные моменты атома Cr имеют противоположную ориентацию.

На рисунке 2.16(а) приведены результаты расчётов температуры Кюри для аустенитных фаз соединений Ni(Co)-Mn(Cr,C)-In. Видно, что добавка Cr

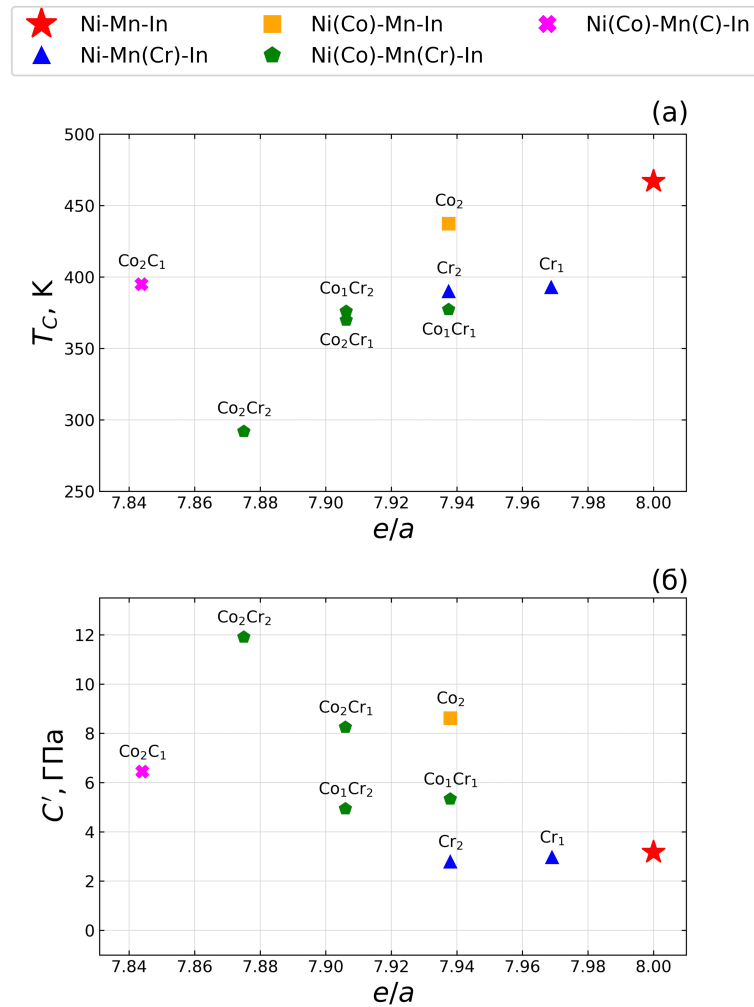


Рисунок 2.16 — Зависимость (а) температуры Кюри и (б) модуля тетрагонального сдвига C' от концентрации валентных электронов e/a для серии сплавов Ni(Co)-Mn(Cr,C)-In в аустенитной фазе

приводит к понижению температуры Кюри аустенитной фазы по сравнению с исходной композицией $Ni_{16}Mn_{12}In_4$ и кобальтосодержащими соединениями, что обусловлено меньшим магнитным моментом атомов Cr по сравнению с Mn.

Зависимости модуля тетрагонального сдвига C' от концентрации валентных электронов для исследуемых композиций в аустенитной фазе представлены на рисунке 2.16(б). Отметим, что по результатам расчётов модуль тетрагонального сдвига имеет отрицательное значение для композиции $Ni_{16}Mn_{11}C_1In_4$, что говорит о неустойчивости сплава. Добавка Cr приводит к уменьшению модуля C' по сравнению с исходной композицией, в то время как легирование Co приводит к увеличению модуля сдвига. Наибольшее значение C' наблюдается для сплава $Ni_{14}Co_2Mn_{10}Cr_2In_4$. Расчёты показывают, что модули объёмного сжатия B примерно одинаковы и равны 140 ГПа для всех композиций рассмотренной серии кроме сплавов с высокой концентрацией атомов

Cr ($\text{Ni}_{16}\text{Mn}_{10}\text{Cr}_2\text{In}_4$ и $\text{Ni}_{15}\text{Co}_1\text{Mn}_{10}\text{Cr}_2\text{In}_4$), обладающих наибольшими модулями объёмного сжатия (около 180 ГПа). Величина упругой постоянной второго порядка C_{44} лежит в интервале от 90 до 100 ГПа для всех соединений. В целом, рассчитанные значения модулей упругости для рассмотренной серии композиций Ni-Mn-In согласуются с экспериментальными данными [178].

2.6 Выводы по главе

В настоящей главе представлено теоретическое исследование влияния обменно-корреляционного потенциала на свойства сплавов Гейслера $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$, $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}(\text{Ga},\text{Sn})_{1-x}$, Fe_2VAl , $\text{Fe}_{2+x}\text{Ni}_{1-x}\text{Ga}$, $\text{Fe}_2\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$, Ni(Co)-Mn(Cr,C)-(Sn,In). Расчёты выполнены с помощью первопринципного программного пакета VASP с использованием обменно-корреляционных функционалов GGA PBE и мета-GGA SCAN. С помощью указанных потенциалов исследованы структурные, магнитные и электронные свойства указанных сплавов.

SCAN можно рассматривать как поправку к PBE, играющую важную роль в определении обменных взаимодействий. Исследование показало, что поправки за пределами GGA являются небольшими для ФМ $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$, $\text{Fe}_2\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$ и немагнитного Fe_2VAl . Однако, можно наблюдать большую разницу в свойствах основного состояния, предсказанных с помощью PBE и SCAN, сплавов с избытком Mn $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}(\text{Ga},\text{Sn})_{1-x}$, где локализованные магнитные моменты атомов Mn взаимодействуют посредством осциллирующего РККИ-обмена. Таким образом, магнитные свойства этих сплавов очень чувствительны к расстояниям между атомами Mn [166]. Что касается моделирования, SCAN имеет тенденцию предсказывать ФМ упорядочение выгодным как для аустенита, так и для мартенсита, тогда как PBE предсказывает ФМ порядок. Таким образом, можно сделать вывод о том, что поправки функционала SCAN необходимо скорректировать для ФМ взаимодействующих пар Mn-Mn, находящихся на небольших расстояниях.

Как показано в работах [125; 127; 166], псевдощель, спиновая плотность, волны зарядовой плотности (соизмеримые и несоизмеримые) могут значительно менять картину решений. Некоторые из этих нестабильностей типа спиновой

волны или зарядовой плотности могут быть вызваны нестингом поверхности Ферми[179]. Тем не менее, некоторые проблемы, связанные с тенденцией SCAN давать выгодным ФМ упорядочение, остаются [180–182] независимо от размера суперячейки, и их следует учесть при разработке улучшенных версий этого функционала.

Анализ влияния обменно-корреляционного функционала на свойства основного состояния ФМ сплавов Гейслера $\text{Fe}_{2+x}\text{Ni}_{1-x}\text{Ga}$ и $\text{Fe}_2\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$ показал, что поправки за пределами GGA являются незначительными. Можно отметить, что как и в случаях рассмотренных выше композиций, мета-GGA функционал даёт заниженные параметры решётки и завышенные магнитные моменты по сравнению с GGA. Результаты предсказания энергетически выгодной кристаллической структуры с помощью PBE и SCAN расходятся для аустенита $\text{Fe}_2\text{Ni}_{1.25}\text{Ga}_{0.75}$, а для мартенсита $\text{Fe}_2\text{Ni}_{1.75}\text{Ga}_{0.25}$ используемые функционалы дают различающиеся соотношения тетрагональности ($c/a = 1.45$ для PBE и $c/a = 1.4$ для SCAN).

Кроме того в данной главе представлены результаты исследования фазовых превращений в трёх-, четырёх- и пятикомпонентных сплавах Гейслера Ni(Co)-Mn(Cr,C)-In и Ni(Co)-Mn(Cr,C)-Sn(Al). По результатам проведенного первопринципного исследования установлено, что самыми подходящими сплавами для магнитного охлаждения на основе In являются $\text{Ni}_{16}\text{Mn}_{10}\text{Cr}_2\text{In}_4$, $\text{Ni}_{14}\text{Co}_2\text{Mn}_{11}\text{Cr}_1\text{In}_4$, $\text{Ni}_{14}\text{Co}_2\text{Mn}_{11}\text{C}_1\text{In}_4$, у которых скачок магнитного момента при мартенситном переходе составляет 5, 4.7 и 4.9 $\mu_B/\text{ф.е.}$ соответственно. Среди соединений на основе Sn в технологии магнитного охлаждения могут быть использованы $\text{Ni}_{14}\text{Co}_2\text{Mn}_{11}\text{Cr}_1\text{Sn}_4$, $\text{Ni}_{13}\text{Co}_3\text{Mn}_{13}\text{Sn}_3$, $\text{Ni}_{13}\text{Co}_3\text{Mn}_{13}\text{Sn}_2\text{Al}_1$, у которых изменение магнитного момента при мартенситном переходе составляет 4.4, 6.68 и 6.55 $\mu_B/\text{ф.е.}$ соответственно. Исследование влияния обменно-корреляционного функционала на свойства сплавов $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{1.625}\text{Sn}_{0.375}$ ($x = 0, 0.125, 0.25$ и 0.375) показало, что как и случае сплавов, рассмотренных в разделе 2.3, мета-GGA функционал даёт заниженные значения параметра решётки и завышенные значения магнитного момента по сравнению с GGA. Кроме того, мета-GGA функционал не предсказывает возможности тетрагональных искажений для сплавов $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{1.625}\text{Sn}_{0.375}$ ($x = 0, 0.125, 0.25$ и 0.375).

Основные результаты главы опубликованы в работах [A1; A5–A8].

Глава 3. Особенности фононных спектров сплавов Гейслера на основе Ni и Pd

В настоящей главе представлены результаты исследования фононных спектров сплавов Гейслера Ni-Mn-Ga, Ni₂MnAl и Pd₂MnZ ($Z = \text{Ga, Ge, As}$). Для сплавов Ni-Mn-Ga и Ni₂MnAl рассмотрено влияние геометрии и размера суперячейки, наличия химического и структурного беспорядка и используемого обменно-корреляционного потенциала. Для сплавов Pd₂MnZ исследовано влияние числа валентных электронов на атом e/a на фононные дисперсионные кривые. Ввиду того, что о соединениях Pd₂MnZ в литературе представлено очень мало сведений, для данных сплавов помимо моделирования фононных спектров произведены первопринципные вычисления зависимостей энергии от параметра решётки и степени тетрагональных искажений, а также с помощью методов Монте-Карло исследованы термодинамические свойства.

3.1 Фононные спектры сплавов Ni₂MnGa и Ni₂MnAl. Постановка задачи

Особенностью сплава Ni₂MnGa является то, что мартенситному переходу при температуре $T_m = 202$ К предшествует *предмартенситный* фазовый переход I рода [183; 184]. Из измерений неупругого рассеяния нейтронов на Ni₂MnGa известно, что для $L2_1$ структуры наблюдается смягчение поперечной акустической моды $[\zeta\zeta 0]-\text{TA}_2$ [185]. Известно, что мартенситные превращения часто связаны с фононными аномалиями в родительской фазе [186]. Однако в случае Ni₂MnGa TA_2 мода смягчается при волновом векторе $\zeta = 0.33$, что значительно выше температуры мартенситного перехода и соответствует температуре предмартенситного перехода $T_p = 260$ К [185; 187]. При дальнейшем охлаждении от T_p до T_m частота мягкой моды увеличивается. Это означает, что смягчение фононов связано с предмартенситным фазовым переходом, а не с мартенситным превращением [188]. В связи с этим большое внимание научного сообщества уделяется предмартенситным явлениям (*precursor effects*) [185]. Причина наличия премартенситного фазового перехода кроется во взаимодей-

ствии электронов и фононов [189—191]. Как правило, в этом случае развивается аномалия Кона [192], которая может быть наблюдаема и описана с помощью нестинга поверхности Ферми [193].

Экспериментальные исследования не демонстрируют полного смягчения TA_2 моды, тогда как первопринципные расчёты, напротив, его предсказывают. Это может быть связано с тем, что измерения выполняются при температуре 300 К, а вычисления произведены для нуля температуры. Кроме того, причина расхождения может быть в том, что расчеты выполняются для идеальной структуры, тогда как неполное смягчение фононной моды на эксперименте может свидетельствовать о наличии беспорядка в исследуемом образце.

Хотя причине смягчения фононной моды в сплаве Ni_2MnGa на протяжении значительного времени уделяется особое внимание, её природа остаётся неизученной в полной мере. Кроме того, вычисления фононных дисперсионных кривых до сих пор являются сложно выполнимой задачей. В связи с этим в настоящей главе представлено исследование фононных спектров сплавов Ni_2MnGa и Ni_2MnAl , а также исследованы особенности теоретических расчётов с использованием различных обменно-корреляционных функционалов, программных пакетов и модельных суперячеек.

3.2 Влияние размера и геометрии суперячейки на фононные спектры сплавов Ni_2MnGa и Ni_2MnAl

Как уже было сказано, фононный спектр кубической структуры сплава Ni_2MnGa при расчётах демонстрирует мнимые частоты (показанные отрицательными значениями), что свидетельствует о неустойчивости такой структуры. Эксперимент для сплава Ni_2MnAl [194] показывает, что поведение дисперсионных кривых Ni_2MnAl имеет схожий характер с поведением фононов в Ni_2MnGa ; разница заключается лишь в том, что в случае Ni_2MnAl смягчение TA_2 моды немного слабее. Ранее проведённые теоретические исследования [159; 195; 196] подтверждают эти результаты. Однако, вопрос вычисления фононных дисперсионных кривых всё ещё открыт, т.к. расчёты эти довольно сложны, и до сих пор встречаются противоречивые результаты [197]. В настоящем разделе рассмотрен один из вопросов теоретических расчётов фононов - вопрос

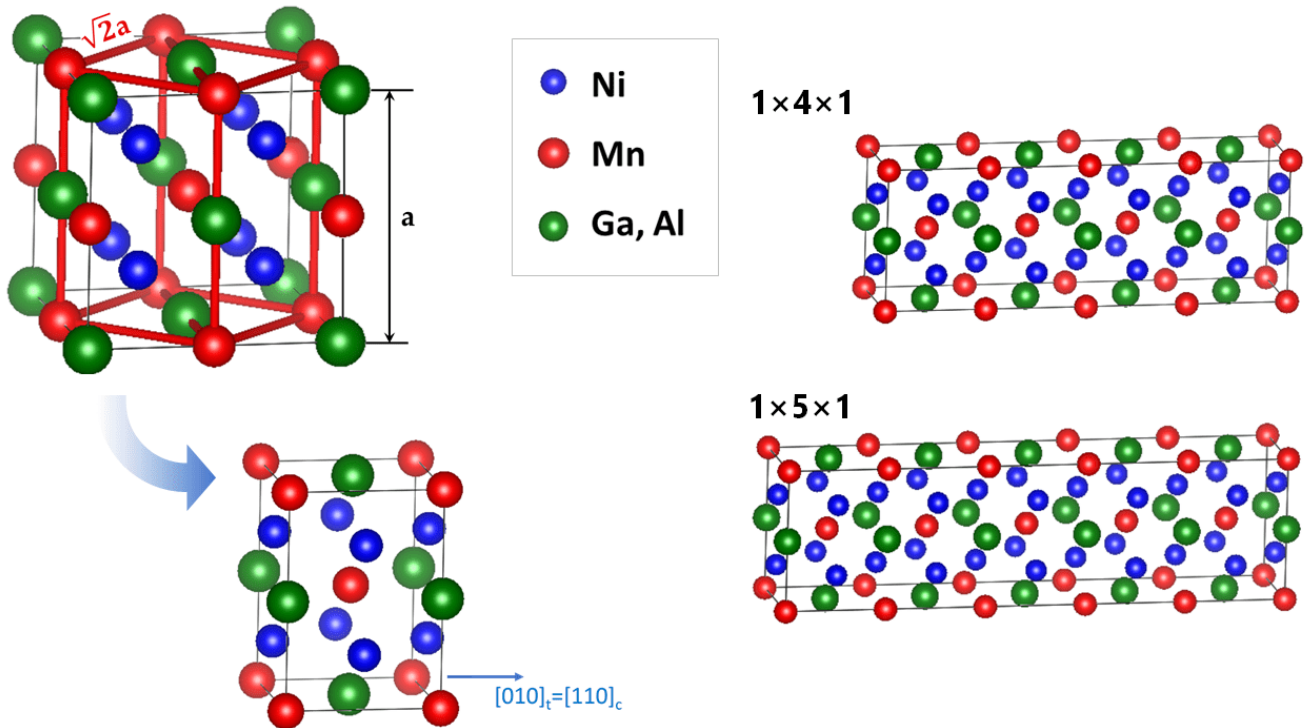


Рисунок 3.1 — Расчётные ячейки для сплавов Ni₂MnGa и Ni₂MnAl. Представлена элементарная ячейка (слева), из которой создавались суперячейки $1 \times n \times 1$ (справа на примере $1 \times 4 \times 1$ и $1 \times 5 \times 1$)

размеров и геометрии расчётной суперячейки, - и представлены результаты исследования влияния удлинения суперячейки на фоновые дисперсионные кривые сплавов Ni₂MnGa и Ni₂MnAl.

Детали расчётов

Вычисления выполнены при удлинении элементарной ячейки вдоль направления $[110]_c$ кубической $L2_1$ решётки, соответствующего направлению $[010]_t$ в тетрагональной решётке. С целью уменьшения вычислительных затрат в качестве элементарной ячейки использована 8-атомная тетрагональная ячейка, «вырезанная» из кубической структуры $L2_1$ (пространственная группа $Fm\bar{3}m$ № 225) как показано на рисунке 3.1 слева. Равновесные параметры решётки сплавов Ni₂MnGa и Ni₂MnAl равны $a_c = 5.8067 \text{ \AA}$ и $a_c = 5.7929 \text{ \AA}$, соответственно. Для расчётов был использован прямой метод, описанный в разделе 1.2. На основе тетрагональной элементарной ячейки с параметрами $a_t = b_t = a_c/\sqrt{2}$ и $c_t = a_c$ построены суперячейки $1 \times n \times 1$, где $n = 1..8$ (рисунок 3.1). В результате получена орторомбическая суперячейка с длинной осью вдоль $[110]$, содержащая вдоль этого направления $2n$ атомных плоскостей (110) . Для каждого типа атомов последовательно рассмотрены смещения вдоль каждого декартового на-

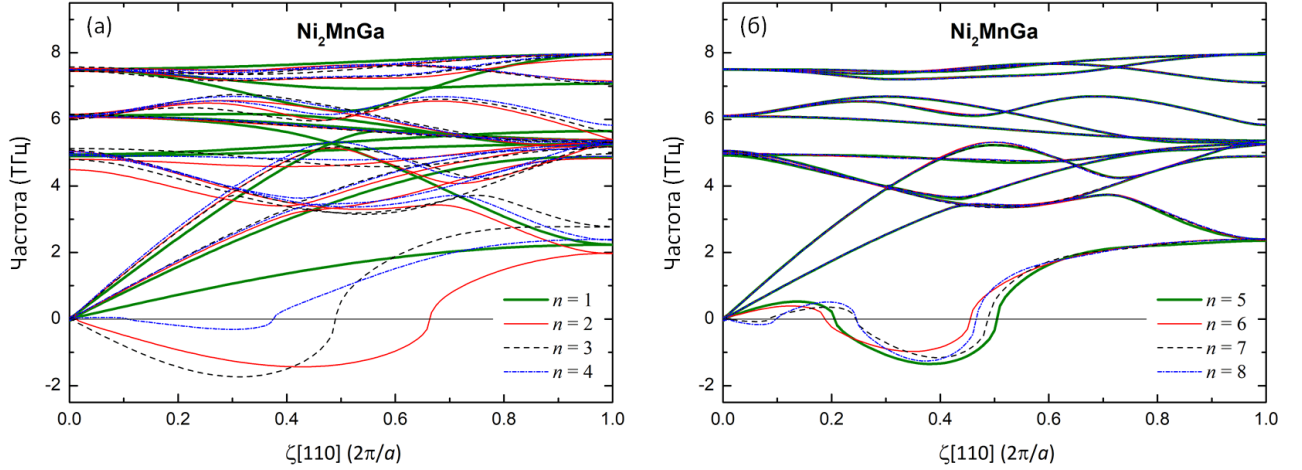


Рисунок 3.2 — Фононные дисперсионные кривые сплава Ni_2MnGa для случаев удлинения суперячеек $1 \times n \times 1$, где (а) $n = 1..4$ и (б) $n = 5..8$

правления (x , y и z) в «положительном» и «отрицательном» направлении с амплитудой $\pm 0.03 \text{ \AA}$. С использованием теоремы Гельмана-Фейнмана из первых принципов вычислены силы, возникающие из-за смещения одного атома и действующие на все остальные атомы ячейки. В результате этих расчётов построена матрица силовых констант в гармоническом приближении. Частоты колебаний фононов и соответствующие им собственные векторы получены диагонализацией соответствующей динамической матрицы.

Результаты

Фононные дисперсионные кривые, вычисленные в направлении $[110]_c$, для случаев удлинения суперячеек $1 \times n \times 1$, где $n = 1..8$, для сплава Ni_2MnGa представлены на рисунке 3.2. Видно, что TA_2 мода полностью смягчается вплоть до отрицательных частот во всех случаях удлинения суперячейки ($n = 2..8$), но смягчения не наблюдается, если мы рассматриваем элементарную ячейку ($1 \times 1 \times 1$). Наибольшее смягчение наблюдается в случае удлинения суперячейки $1 \times 5 \times 1$ при волновом векторе $\mathbf{q} \approx 0.38$. Для случаев суперячеек $1 \times 5 \times 1$ и $1 \times 6 \times 1$ следует, что неустойчивыми будут волновые искажения только в определенном интервале длин волн около $\mathbf{q} \approx \frac{1}{3}$. Данные расчетов согласуются с экспериментальными результатами [185; 187]. Для случаев $n = 2, 3, 4, 7, 8$ при малых волновых числах на малых и больших расстояниях наблюдаются значительные «шумы» в силах Гельмана-Фейнмана, что приводит к отрицательным значениям частот, не обусловленных предмартенситным переходом.

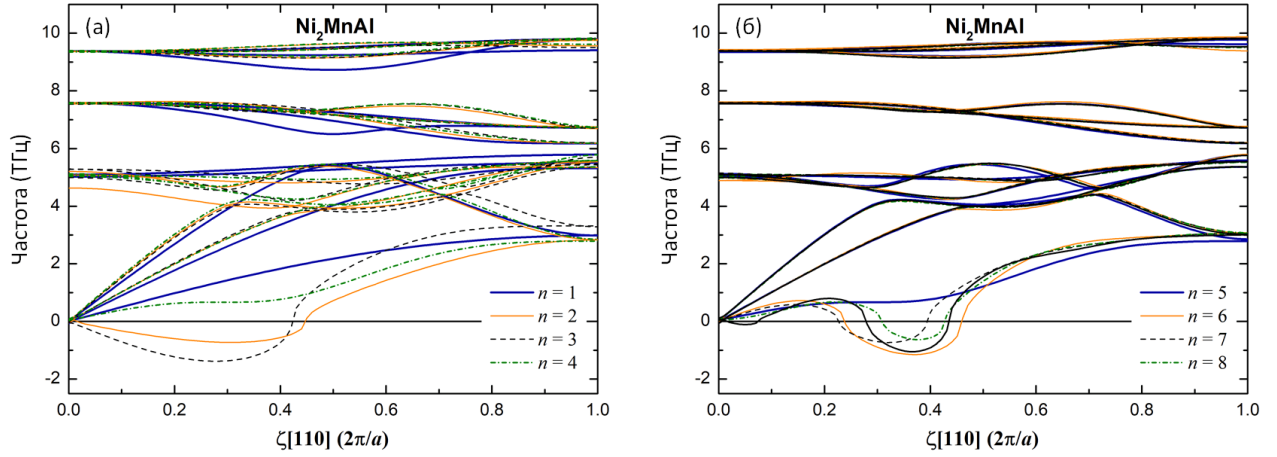


Рисунок 3.3 — Фононные дисперсионные кривые сплава Ni_2MnAl для случаев удлинения суперячеек $1 \times n \times 1$, где (а) $n = 1..4$ и (б) $n = 5..8$

Фононные дисперсионные кривые, вычисленные в направлении $[110]_c$ для сплава Ni_2MnAl приведены на рисунке 3.3. Поведение фононных кривых при $n = 1..3$ и $n = 8$ аналогично случаю сплава Ni_2MnGa . При $n = 4$ поперечная акустическая ветвь TA_2 не демонстрирует смягчения (рисунок 3.3(а)). Данный результат согласуется с результатом работы [197], в которой рассмотрена суперячейка $4 \times 4 \times 4$. Авторы рассматривают случай удлинения суперячейки, который аналогичен $1 \times 4 \times 1$, и не обнаруживают смягчения фонона TA_2 . В связи с этим они утверждают, что теория не предсказывает смягчения поперечной акустической моды. Однако, наши расчёты показывают, что теория предсказывает смягчение TA_2 моды, но для других суперячеек. Из рисунка 3.3(б) видно, что при $n = 5..7$ поперечная акустическая мода TA_2 смягчается вплоть до отрицательных частот и имеет минимум при значении волнового вектора $\mathbf{q} \approx 0.37$. Таким образом показано, что увеличение длины ячейки приводит к выявлению неустойчивости и уменьшению диапазона отрицательных частот TA_2 моды.

Таким образом установлено, что при моделировании удлинение суперячейки влияет на смягчение поперечной акустической моды фононных спектров. Показано, что для ячеек $1 \times n \times 1$ ($n = 1..4$) обоих сплавов в спектре фононов не наблюдается никаких особенностей в области волновых чисел $\mathbf{q} \approx \frac{1}{3}$, ответственных за предмартенситный переход. Полное смягчение TA_2 моды в области волновых чисел $\mathbf{q} \approx \frac{1}{3}$ для обоих сплавов наблюдается для суперячеек с $n = 5..8$. Результаты расчетов для этих суперячеек для сплава Ni_2MnGa хорошо согласуются с экспериментом [185; 187]. В случае ячеек $n = 1..4, 7, 8$ в области малых волновых чисел также наблюдаются отрицательные частоты, но такое

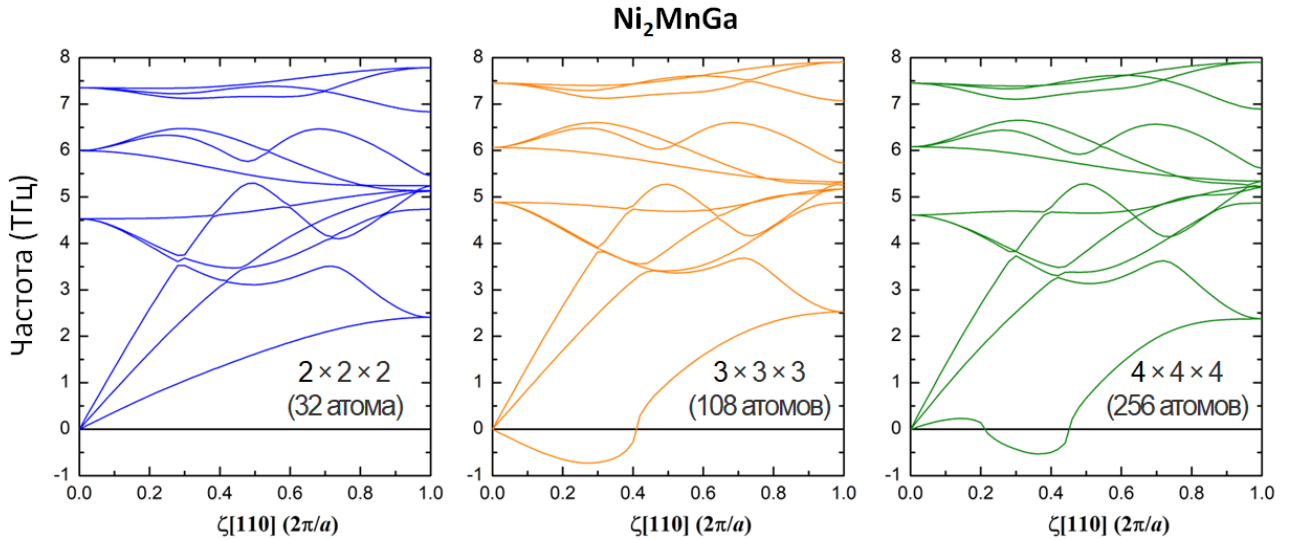


Рисунок 3.4 — Фононные дисперсионные кривые сплава Ni_2MnGa для 32-атомной ($2 \times 2 \times 2$), 108-атомной ($3 \times 3 \times 3$) и 256-атомной ($4 \times 4 \times 4$) суперячеек

поведение связано с тем, что при малых и больших размерах расчетных ячеек возникают серьёзные шумы, присущие методу, реализованному в программном пакете PHONON. Эти шумы превышают небольшие силы, действующие на малых и больших расстояниях в таких ячейках. Таким образом, при вычислении фононных спектров сплавов Гейслера с помощью пакета PHONON оптимальными являются суперячейки $1 \times 5 \times 1$ и $1 \times 6 \times 1$.

Дополнительное исследование проведено для сплава Ni_2MnGa с использованием программного пакета Phon [198]. В данном случае рассмотрены суперячейки, состоящие из 32, 108 и 256 атомов, полученные трансляциями примитивной 4-атомной ячейки во всех направлениях ($2 \times 2 \times 2$, $3 \times 3 \times 3$ и $4 \times 4 \times 4$, соответственно). Результаты вычисления дисперсионных кривых представлены на рисунке 3.4. Видно, что в 32-атомной суперячейке не наблюдается смягчения поперечной акустической моды TA_2 . Отсюда следует, что такого размера ячейки недостаточно, чтобы корректно описать фононный спектр кубической фазы Ni_2MnGa . В случае 108-атомной ячейки смягчение TA_2 моды наблюдается в диапазоне волновых векторов $0 < \mathbf{q} < 0.41$, который является значительно шире, чем полученные с помощью других теоретических и экспериментальных исследований [184; 187; 191; 196]. Адекватную картину дисперсии фононов дают расчёты на 256-атомной суперячейке. Диапазон нестабильности в этом случае $0.21 < \mathbf{q} < 0.45$ с минимумом в точке $\mathbf{q} \approx 0.36$. Этот результат согласуется с результатами, полученными выше с помощью программы PHONON, и литературными данными [184; 187; 191; 196]. Однако вычисления на такой

большой суперячейке занимают длительный период времени и требуют значительных вычислительных мощностей. Таким образом с этой точки зрения удобнее использовать программный пакет PHONON, в котором можно проводить вычисления на суперячейке, удлинённой только в одном направлении, что позволяет уменьшить количество атомов и, следовательно, время вычислений. Но стоит отметить недостаток пакета PHONON, заключающийся в невозможности моделирования нестехиометрических композиций.

3.3 Влияние химического и структурного беспорядка на фононный спектр сплава Ni_2MnGa

Вычисление фононов для нестехиометрических составов и структур с искажениями решётки является сложной задачей, и реализовать такие расчёты в рамках некоторых программных пакетов, в том числе и PHONON, не представляется возможным. В связи с этим предложена методология косвенной оценки фононных частот по энергии кристаллической структуры, которая является менее затратной с вычислительной точки зрения, но при этом даёт ценную информацию о свойствах исследуемого соединения.

Химический беспорядок создан добавлением избыточных атомов Ni на позиции атомов Mn. Рассмотрены композиции $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$, где $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$. Такой шаг по композициям обусловлен числом атомов в суперячейке: замена одного атома в 40-атомной суперячейке соответствует шагу по концентрации $x = 0.1$. Для стехиометрической композиции выполнена ионная релаксация кристаллической структуры и вычислены фононные дисперсионные кривые на суперячейке $1 \times 5 \times 1$ по методике, описанной в разделе 3.2. Затем в исходную структуру введено искажение позиций атомов амплитудой от 0.1 до $1.0 \text{ \AA} \sqrt{\text{a.е.м.}}$ с шагом 0.1 для волнового вектора $\mathbf{q} = 0.4$ и частоты -1.334 ТГц, которые являются наиболее близкими к минимуму TA_2 моды точками, в которых выполнены точные расчёты фононных частот (рисунок 3.5(а)). Для каждой искажённой структуры выполнена ионная релаксация и вычислена полная энергия. Такая процедура выполнена затем для всех нестехиометрических композиций. Зависимость энергии искажённой структуры от амплитуды искажения имеет вид параболы с ветвями вниз (т.к.

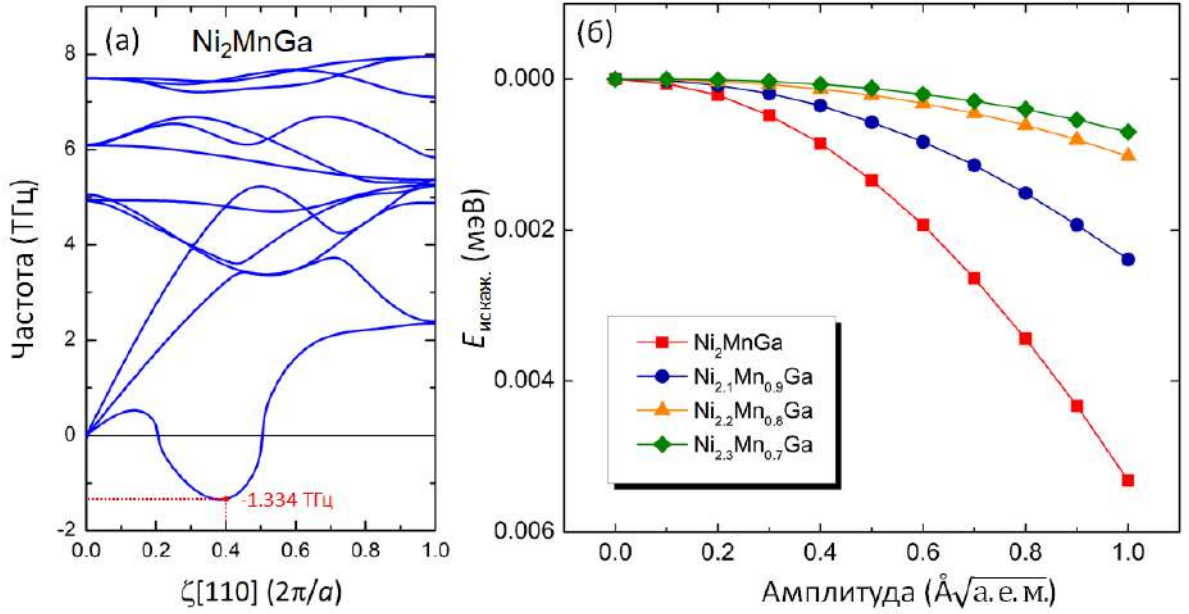


Рисунок 3.5 — (а) Фононные дисперсионные кривые для неискажённой кубической структуры сплава Ni_2MnGa . Отмечен волновой вектор, для которого был выполнен точный расчёт, и соответствующая ему частота, наиболее близко расположенные к минимуму поперечной акустической TA_2 моды при $\mathbf{q} \approx 0.38$. (б) Зависимости энергий искажённой структуры от амплитуды искажения для сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$). За ноль взята энергия неискажённой структуры

рассматривается мнимая частота, выражающаяся в расчётах отрицательными частотами) (рисунок 3.5(б)). Связь полной энергии кристалла E с частотой ω и амплитудой колебаний u описывается уравнением:

$$E = \frac{1}{2}\omega u^2. \quad (3.1)$$

Кривые зависимости энергии от амплитуды аппроксимируются полиномом второй степени $E = Bu^2$. Сравнив это выражение с уравнением 3.1, можно видеть, что коэффициент $B = \frac{1}{2}\omega$. Таким образом, численно определив B из кривых рисунка 3.5(б), получим искомые частоты TA_2 фонона для нестехиометрических составов. Результаты вычисления фононных частот представлены в Таблице 12.

На рисунке 3.6 представлены TA_2 фононы для рассмотренных нестехиометрических композиций. Видно, что введение химического беспорядка в виде добавки избыточных атомов Ni ведёт к «затвердеванию» (увеличение мнимой частоты) TA_2 фононной моды в кубической фазе. Это свидетельствует о том, что увеличение концентрации Ni ведёт к стабилизации аустенитной фазы

Таблица 12 — Частота TA_2 моды при волновом векторе $\mathbf{q} = 0.4$ для сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$)

Сплав	Частота [ТГц]
Ni_2MnGa	-1.137
$\text{Ni}_{2.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Ga}$	-0.786
$\text{Ni}_{2.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Ga}$	-0.540
$\text{Ni}_{2.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Ga}$	-0.471

сплавов Ni-Mn-Ga. Стоит отметить, что хотя «затвердевание» TA_2 фонона и наблюдается в этом случае, частоты для нестехиометрических композиций хотя и смещаются ближе к положительным значениям, однако не приобретают их и тем более не приближаются по значениям к TA_1 моде, как это должно быть в случае устойчивых композиций $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ для $x = 0.1, 0.2, 0.3$. Это может быть связано с тем, что в представленных расчётах рассмотрен лишь один случай замены случайного атома Mn на атом Ni. Можно предположить, что другие пары дадут другие значения частоты. Поэтому для получения более полной картины следует провести большее количество расчётов, которые включали бы в себя, во-первых, вычисления для структур с разными позициями избыточных атомов Ni, и, во-вторых, вычисления для как можно большего количества волновых векторов. Эта идея частично реализована в исследовании структурного беспорядка, представленном ниже, и проиллюстрирована рисунком 3.7, предоставленном соавторами.

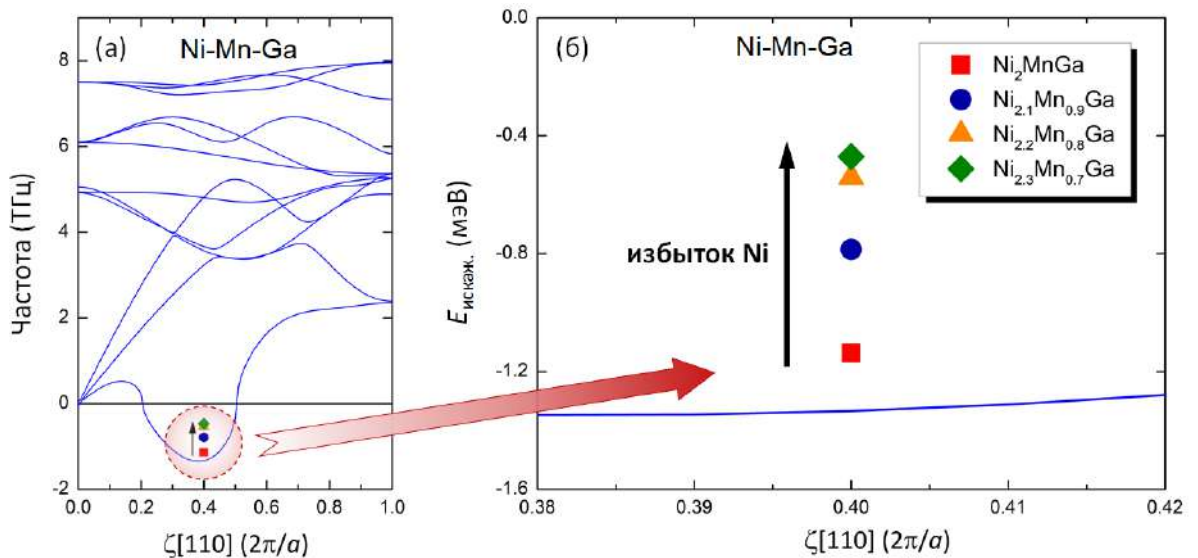


Рисунок 3.6 — Частота TA_2 моды при $\mathbf{q} = 0.4$, оцененная из расчётов энергии структур с искажениями, для сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$)

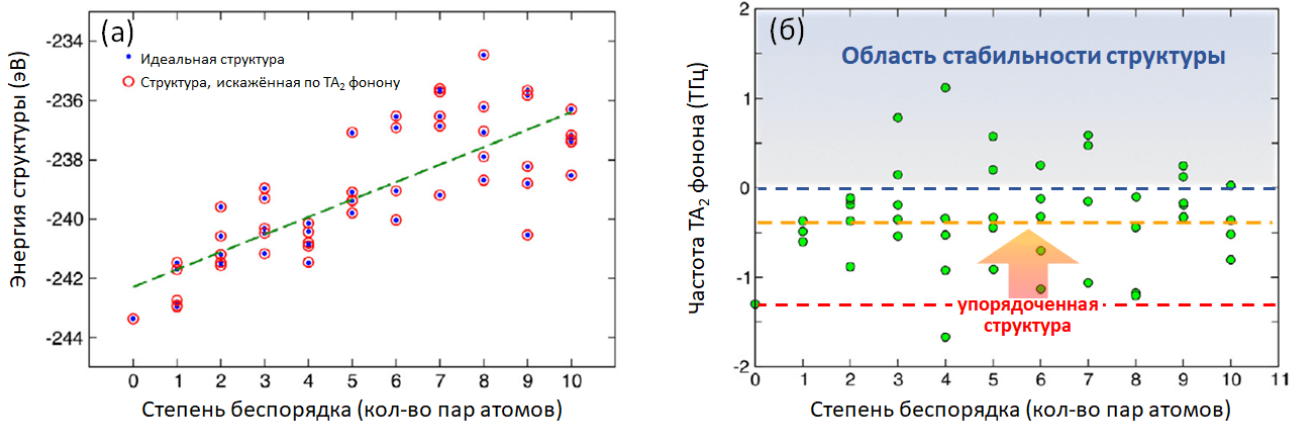


Рисунок 3.7 — (а) Энергия упорядоченной и разупорядоченных структур Ni_2MnGa и (б) частота TA_2 фонона при волновом векторе $\mathbf{q} = 0.33 (2\pi/a)$ для этих структур. Под степенью беспорядка понимается количество пар атомов Ni и Mn, которые менялись местами в 40-атомной суперячейке. Оранжевой пунктирной линией обозначено среднее среди структур с беспорядком значение частоты TA_2 моды

Исследование влияния *структурного беспорядка* проведено на стехиометрической композиции Ni_2MnGa . Степень структурного беспорядка в рассматриваемой $L2_1$ структуре выражается количеством пар атомов Ni и Mn, которые менялись местами. Всего рассмотрено десять структур с введённым беспорядком (т.е. введено от одной до десяти пар атомов Ni и Mn, которые менялись местами). Из рисунка 3.7(а) видно, что энергия системы увеличивается с увеличением беспорядка. Отметим, что для каждой разупорядоченной структуры рассмотрено по пять случайных вариантов изменения позиций Ni и Mn. На рисунке 3.7(б) представлена зависимость частоты TA_2 моды при волновом векторе $\mathbf{q} = 0.33 (2\pi/a)$ от степени введенного беспорядка. Видно, что хотя частоты имеют значительный разброс, общая тенденция заключается в том, что частоты TA_2 моды для разупорядоченных структур выше, чем для идеального кристалла, и во многих случаях становятся уже не мнимыми, а действительными. Такая картина распределения частот поперечной акустической моды позволяет предположить, что отсутствие полного смягчения этой моды на эксперименте может быть связано с тем, что реальные образцы Ni_2MnGa являются частично разупорядоченными.

3.4 Влияние обменно-корреляционного потенциала на фононный спектр сплава Ni_2MnGa

В настоящем разделе представлены результаты вычислений фононных спектров стехиометрической композиции Ni_2MnGa в кубической и тетрагональной фазе с использованием обменно-корреляционных функционалов GGA PBE и мета-GGA SCAN. Ионная релаксация и вычисления сил Гельмана-Фейнмана выполнены с помощью программного пакета VASP с использованием функционалов PBE и SCAN; фононные частоты рассчитаны в программном пакете PHONON. Как было показано в разделе 3.1, оптимальным вариантом удлинения суперячейки является $1 \times 5 \times 1$, поэтому для случая кубической фазы были проведены вычисления, полностью аналогичные описанным в разделе 3.1. Для тетрагональной структуры (пространственная группа $Fm\bar{3}m$, № 69), которая является стабильной, и следовательно смягчения TA_2 фонона быть не должно, с целью уменьшения временных и вычислительных затрат рассмотрено удлинение $1 \times 3 \times 1$ (три 16-атомные ячейки, объединённые в интересующем направлении).

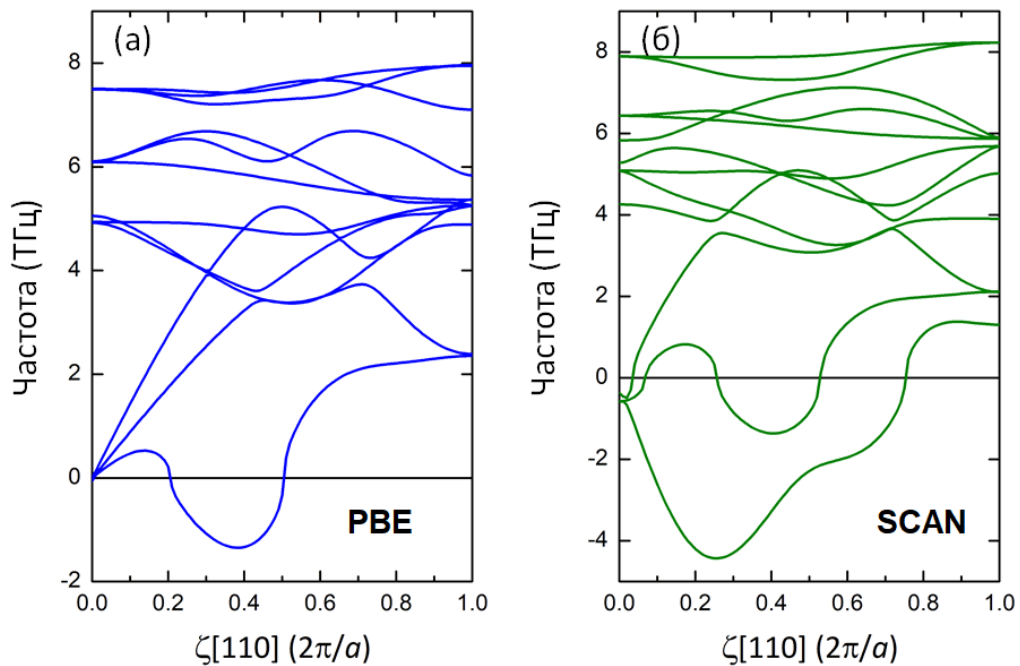


Рисунок 3.8 — Фононный спектр сплава Ni_2MnGa в кубической фазе, вычисленный с использованием функционалов (а) PBE и (б) SCAN

Вычисленные с использованием функционалов PBE и SCAN фононные спектры для кубической фазы сплава Ni_2MnGa представлены на рисунке 3.8. Видно, что минимум мягкой TA_2 моды наблюдается при волновом векторе $\mathbf{q} = 0.38$ и $\mathbf{q} = 0.40$ для PBE и SCAN, соответственно. Такое различие может быть связано с тем, что SCAN предсказывает меньший по сравнению с PBE параметр решётки. Однако, видно, что SCAN предсказывает смягчение не только TA_2 , но и TA_1 моды, что также свидетельствует о неустойчивости кубической фазы.

Результаты вычисления фононного спектра Ni_2MnGa в тетрагональной фазе с использованием PBE и SCAN функционалов представлены на рисунке 3.9. Отметим, что как уже было сказано в разделе 2.3.2, PBE и SCAN функционалы предсказывают разные соотношения тетрагональности c/a , поэтому фононный спектр вычислялся с помощью PBE и SCAN для $c/a = 1.256$ и $c/a = 1.185$, соответственно. Данные значения получены в результате ионной релаксации 48-атомных суперячеек. Оба функционала не предсказывают смягчения TA_2 моды, что говорит об устойчивости мартенситной структуры. В случае мета-GGA функционала, поперечные акустические моды начинаются с отрицательных значений в Γ -точке, однако, такое поведение не физично и может быть связано с «шумами» при вычислении сил Гельмана-Фейнмана. В целом можно отметить, что мета-GGA SCAN функционал не улучшает результаты GGA функционала, и для вычисления фононных спектров уместно использовать любой из них.

3.5 Фононные спектры сплавов Pd_2MnZ ($Z = \text{Ga}, \text{Ge}, \text{As}$)

На сегодняшний день в литературе имеется мало информации о свойствах Pd_2Mn -содержащих сплавов. Существует небольшой ряд работ, посвященных экспериментальным исследованиям характеристик данных соединений [199–202]. В работе [199] исследовано влияние гидростатического давления на температуру Кюри и показано, что T_C линейно увеличивается с ростом давления на 0.76 К/кбар и 0.14 К/кбар для сплавов Pd_2MnSn и Pd_2MnSb , соответственно. Исследование атомной и магнитной структуры сплава Pd_2MnGe , представленное в работе [200], показало, что данный сплав является немагнитным при комнатной температуре, но обладает ярко выражен-

ными магнитными свойствами при температуре жидкого азота (77.4 К). Кроме того обнаружено, что Pd_2MnGe обладает преимущественно неупорядоченной структурой $L2_1$ -типа со следующей концентрацией атомов в подрешетках Pd и Mn: 0.98 Pd + 0.02 Mn для подрешетки Pd и 0.96 Mn + 0.04 Pd для подрешетки Mn. Влияние структурного беспорядка на магнитные свойства сплавов Pd_2MnGe , Pd_2MnSn , Pd_2MnSb исследовано в работе [201]. Измерено поле сверхтонкого магнитного взаимодействия на атомных позициях Y и Z в полных сплавах Гейслера $\text{Pd}_2\text{Mn}Z$ ($Z = \text{Ge}, \text{In}, \text{Sn}$ и Sb) в зависимости от температуры отжига сплавов. Для сплавов $\text{Pd}_2\text{Mn}Z$ ($Z = \text{Ge}, \text{Sn}$ и Sb) установлено, что они имеют ФМ порядок с температурами Кюри 170, 189 и 247 К, соответственно. В работе [202] на основе колориметрических измерений энтальпии формирования Pd_2Mn -содержащих сплавов показано, что сплавы Pd_2MnGa и Pd_2MnGe обладают устойчивой гейслеровской структурой.

Теоретические исследования Pd_2Mn -содержащих сплавов проведены в работах [116; 203; 204]. В работах [116; 203] проведено сравнение теоретических и экспериментальных данных о величине параметра решётки, магнитного момента, теплоты формирования соединения, а также обменных параметров и температур Кюри сплавов $\text{Pd}_2\text{Mn}(\text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Te})$. Работа [204] посвящена вычислению равновесных параметров кристаллических решеток и магнитных

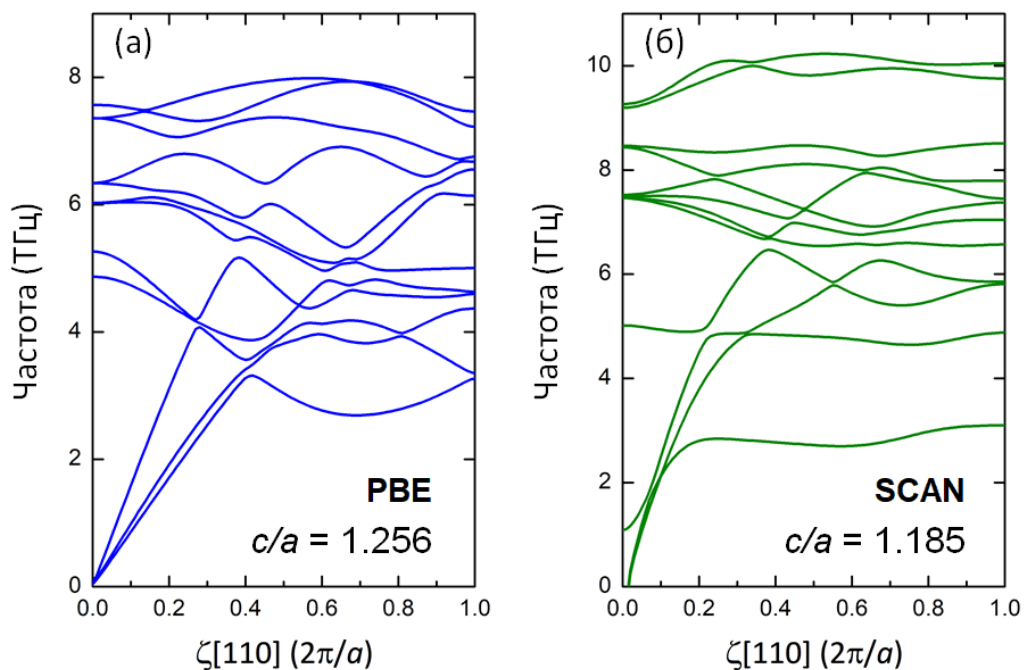


Рисунок 3.9 — Фононный спектр сплава Ni_2MnGa в тетрагональной фазе, вычисленный с использованием функционалов (а) PBE и (б) SCAN

моментов сплавов Pd₂MnGa и Pd₂MnGe. Что касается соединения Pd₂MnAs, на сегодняшний момент нет практически никакой информации о его свойствах. Также в литературе не представлено исследований фононных спектров данной серии сплавов. В связи с этим представляется интересной задача теоретического исследования фононных спектров данных сплавов, а также других структурных и магнитных свойств. Кроме того, представляется интересным исследовать также термодинамических свойств сплавов Гейслера Pd₂MnZ (Z = Ga, Ge, As). Выбор композиций обусловлен различным соотношением числа электронов на атом (e/a), которое может выражаться в существенном различии свойств. Результаты комплексного теоретического исследования могут послужить руководством для синтеза таких материалов и служить основой для дальнейших открытий их полезных характеристик.

Для того, чтобы исследовать фононные спектры указанных сплавов, необходимо знать равновесный параметр решётки. Таким образом, на первом этапе с использованием программного пакета VASP проведена геометрическая оптимизация расчетной ячейки, в результате которой определены равновесные значения энергии, параметра решётки, а также возможность тетрагональных искажений. В качестве обменно-корреляционного потенциала выбрано приближение GGA PBE. Псевдопотенциалы взяты со следующими электронными конфигурациями: Pd ($4p^6 4d^9 5s^1$), Mn ($3p^6 3d^6 4s^1$), Ga ($3d^{10} 4s^2 4p^1$), Ge ($3d^{10} 4s^2 4p^2$), As ($4s^2 4p^3$). Величина кинетической энергии обрезания – 400 эВ, а кинетической энергии обрезания плоских волн – 800 эВ. Выбор точек обратной решетки (k -точек) выполнен автоматически при помощи метода Монкхорста–Пака на сетке $12 \times 12 \times 12$. Для расчётов использована 4-атомная ячейка со структурой $L2_1$ (пространственная группа $Fm\bar{3}m$, № 225), в которой атомы расположены в следующих позициях Вайкоффа: Ga, Ge и As – в позиции 4a (0, 0, 0), Pd – в позиции 8c (1/4, 1/4, 1/4), Mn – в позиции 4b (1/2, 1/2, 1/2). Геометрическая оптимизация расчетной ячейки, в результате которой определены равновесные значения энергии, параметра решетки, а также возможность тетрагональных искажений выполнена путем электронной релаксации. С целью выявления наличия стабильной мартенситной фазы выполнены расчёты полной энергии в зависимости от величины малых тетрагонального искажений c/a кубического кристалла. При этом подразумевается пренебрежимо малое изменение объёма между кубической и тетрагональной фазами: $V_0 = a_0^3 \approx a_t^2 c$.

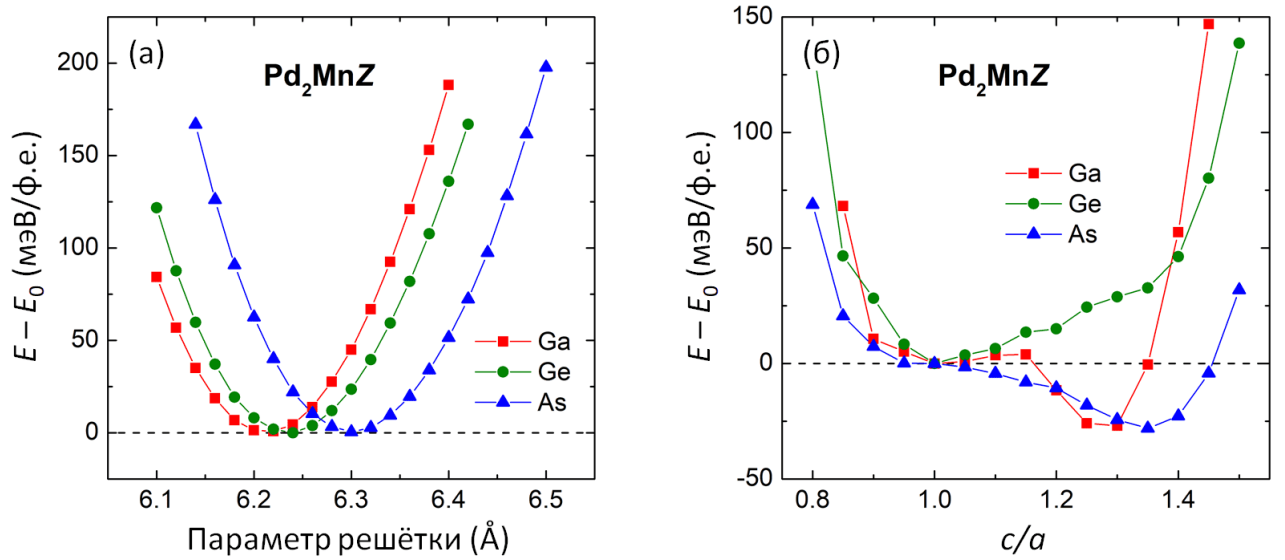


Рисунок 3.10 — Зависимости полной энергии системы от (а) параметра решётки и (б) степени тетрагональных искажений c/a для сплавов Pd_2MnZ ($Z = \text{Ga}, \text{Ge}, \text{As}$)

На рисунке 3.10(а) представлена зависимость полной энергии от параметра решётки для рассматриваемых сплавов. Из данных зависимостей с помощью уравнения состояния Бирча-Мурнагана определены равновесные параметры решёток рассматриваемых сплавов. Из таблицы 14 видно, что значения равновесных параметров решётки возрастают с увеличением числа валентных электронов на атом (e/a), что, возможно, обусловлено увеличением радиуса Z -элемента. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с теоретическими данными работы [204]. Экспериментальные значения равновесных параметров решетки для Pd_2MnGa и Pd_2MnGe равны соответственно 6.180 и 6.174 Å [205].

Таблица 13 — Вычисленные параметры кристаллических решёток a_0 , степени тетрагональных искажений c/a , модули всестороннего сжатия B , температуры Дебая Θ_D и параметры Грюнайзена γ для сплавов Pd_2MnZ ($Z = \text{Ga}, \text{Ge}, \text{As}$). Здесь e/a — число валентных электронов на атом

Сплав	e/a	a_0 [Å]	c/a	B [ГПа]	Θ_D [K]	γ
Pd_2MnGa	7.50	6.212	1.3	140.0	401.85	2.82
Pd_2MnGe	7.75	6.237	—	130.3	386.70	3.04
Pd_2MnAs	8.00	6.301	1.35	129.0	385.60	2.45

Для того чтобы исследовать возможность мартенситных превращений в рассматриваемых сплавах, были выполнены расчеты полной энергии систем для структур с различными степенями тетрагональности c/a . Разница полных энергий тетрагональной и кубической фаз как функция степени тетрагональности c/a для сплавов $\text{Pd}_2\text{Mn}Z$ ($Z = \text{Ga}, \text{Ge}, \text{As}$) представлена на Рисунке 3.10(б). Величина $\Delta E = 0$ соответствует равновесной энергии аустенитной фазы каждого сплава. Видно, что для сплавов Pd_2MnGa и Pd_2MnAs возможно стабильное мартенситное состояние при значении степени тетрагональности $c/a = 1.30$ и 1.35 соответственно, в то время как для сплава Pd_2MnGe фазовый переход не наблюдается ввиду отсутствия энергетического минимума кривой $E(c/a)$ при $c/a \neq 1$. Из рисунка видно, что у сплавов Pd_2MnGa и Pd_2MnAs практически одинаковое значение величины ΔE в соответствующих мартенситных фазах, что указывает на близкие температуры мартенситного перехода, которые можно оценить из уравнения $\Delta E \approx k_B T_m$, где T_m – температура мартенситного перехода. Вычисленные структурные свойства сплавов $\text{Pd}_2\text{Mn}Z$ ($Z = \text{Ga}, \text{Ge}, \text{As}$) представлены в Таблице 14. Проанализировав модули всестороннего сжатия, можно заключить, что наибольшая величина B соответствует сплаву Pd_2MnGa , равновесный параметр решётки которого наименьший, в то время как наименьшая величина модуля всестороннего сжатия – у сплава с наибольшим параметром решётки Pd_2MnAs . Данные результаты демонстрируют обратно пропорциональное поведение величин a_0 и B и хорошо согласуются с соотношением между модулем всестороннего сжатия и параметром решётки (объёмом ячейки) [206].

После исследования равновесного состояния и возможности мартенситных превращений рассмотрим фоннные спектры сплавов $\text{Pd}_2\text{Mn}Z$ ($Z = \text{Ga}, \text{Ge}, \text{As}$) на 40-атомной суперячейке по методике, описанной в разделе 3.2. На рисунке 3.11 представлены результаты вычисления фоннных дисперсионных кривых сплавов $\text{Pd}_2\text{Mn}Z$. Видно, что кубические структуры данных сплавов являются устойчивыми. Однако можно отметить, что с ростом числа валентных электронов e/a наблюдается тенденция к смягчению поперечного акустического фонона TA_2 при больших волнового числа.

Дополнительно для сплавов на основе Pd выполнено первопринципное исследование магнитных и электронных свойств. Полные и поэлементные магнитные моменты вычислены с помощью VASP. Кроме того, с помощью программного пакета SPR-KKR [150] проведены расчеты параметров обменного

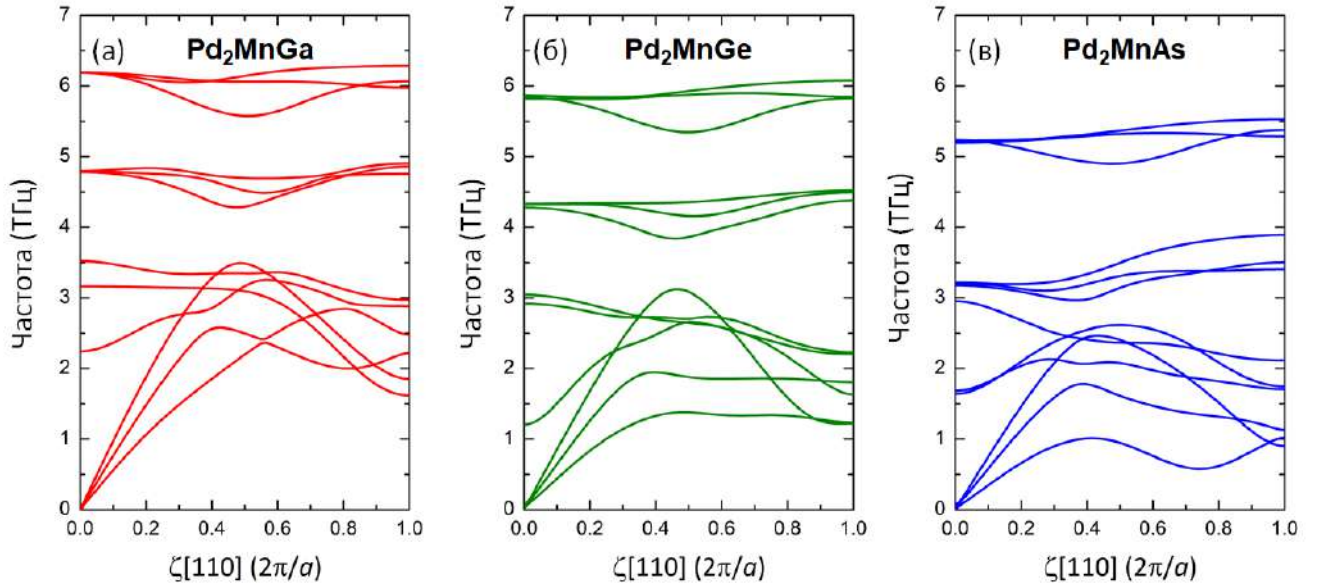


Рисунок 3.11 — Фононные спектры сплавов (а) Pd_2MnGa , (б) Pd_2MnGe и (в) Pd_2MnAs

взаимодействия J_{ij} и полных и поэлементных DOS. Вычисления выполнены с использованием приближения атомных сфер, расширение углового момента выбрано $l_{max} = 3$, k -сетка имеет размерность $45 \times 45 \times 45$.

Полные и парциальные плотности электронных состояний представлены на Рисунке 3.12. Видно, что $3d$ -состояния атомов Mn с проекцией спина «вверх» полностью заняты, в то время как основная часть $3d$ -состояний атомов Mn с проекцией спина «вниз» лежит выше уровня Ферми. Для сплава Pd_2MnAs на-

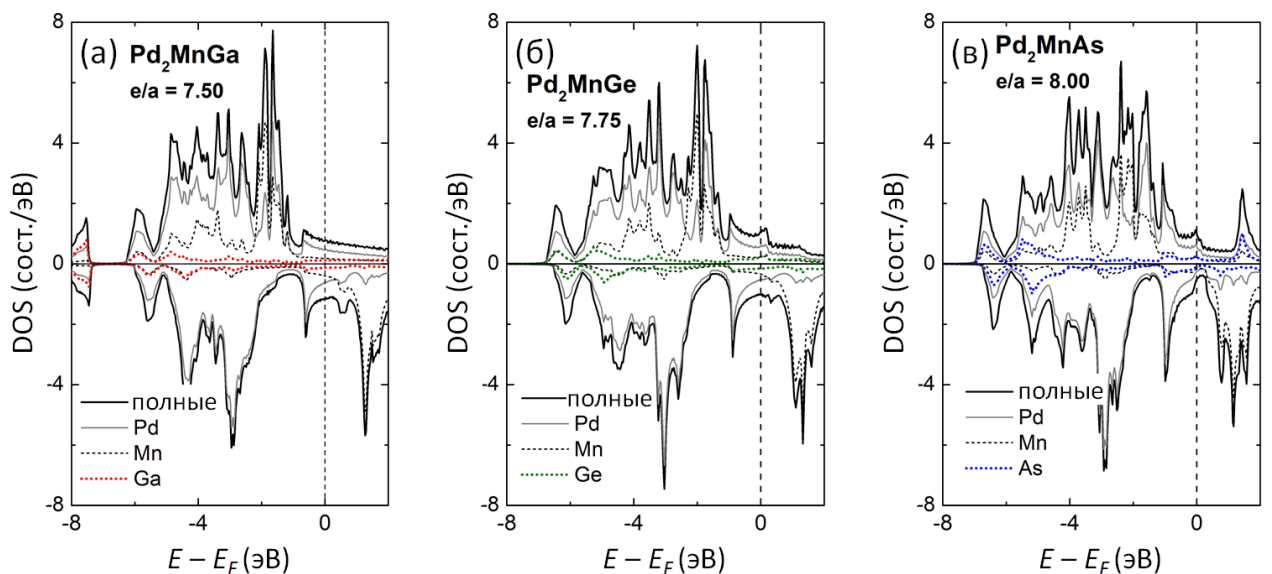


Рисунок 3.12 — Полные и парциальные плотности электронных состояний сплавов (а) Pd_2MnGa , (б) Pd_2MnGe и (в) Pd_2MnAs

блюдается квази-полуметаллическое поведение, которое заключается в наличии незанятой зоны для электронов с проекцией спина «вниз». Также анализ плотностей электронных состояний показывает относительный сдвиг уровня Ферми в область более высоких энергий в последовательности Ga-Ge-As, который возникает из-за увеличения числа валентных электронов в этой серии. Характер плотностей электронных состояний аналогичен, полученным зависимостям для других Pd_2Mn -содержащих сплавов [116; 203].

Результаты расчётов параметров обменного взаимодействия J_{ij} для сплавов $\text{Pd}_2\text{Mn}Z$ ($Z = \text{Ga}, \text{Ge}, \text{As}$), представленные на Рисунке 3.13. Обменные взаимодействия с участием атомов Z очень малы вследствие малости магнитного момента Z -элемента и не представлены на рисунке. Следует отметить, что положительные значения J_{ij} соответствуют ФМ характеру взаимодействия, а отрицательные – АФМ. Видно, что для всех рассматриваемых сплавов серии $\text{Pd}_2\text{Mn}Z$ взаимодействие между атомами Mn-Pd демонстрирует приблизительно одинаковую величину, близкую к нулю. Взаимодействием между атомами Mn-Mn имеет АФМ характер между ближайшими соседями в первой координационной сфере для Pd_2MnGa , затем приобретает ФМ характер и плавно возрастает с увеличением числа валентных электронов на атом. В свою очередь взаимодействия в шестой и четвёртой координационных сферах уменьшается для Pd_2MnGa и Pd_2MnGe , соответственно. Взаимодействие в четвёртой

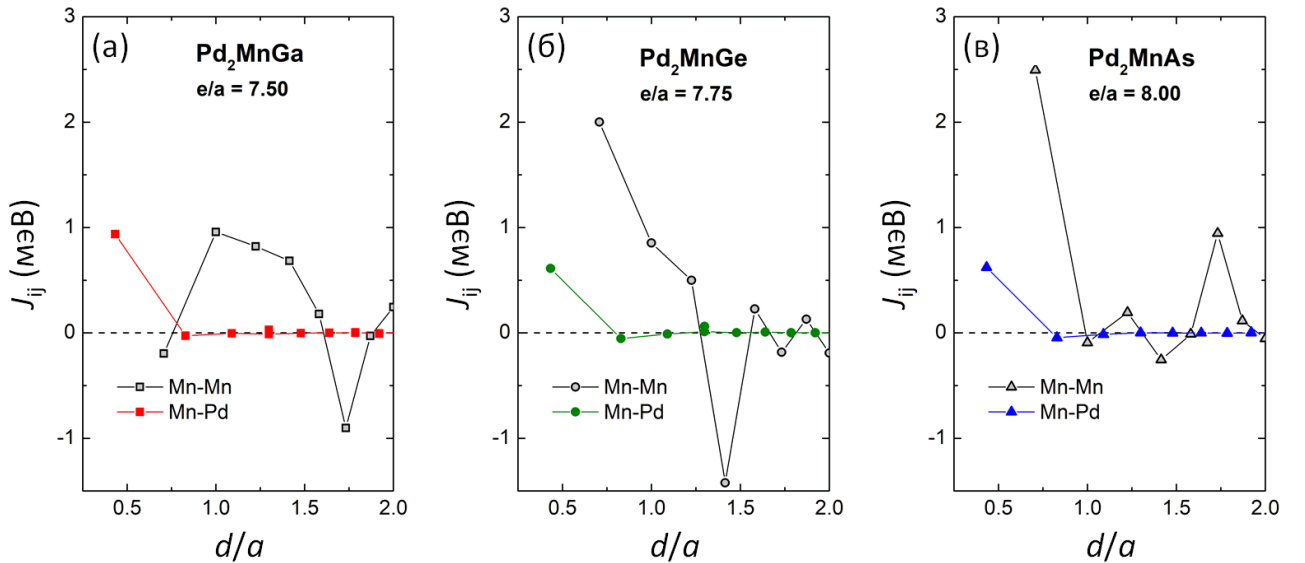


Рисунок 3.13 — Параметры обменного взаимодействия сплавов (а) Pd_2MnGa , (б) Pd_2MnGe и (в) Pd_2MnAs как функция расстояния (d/a) между взаимодействующими атомами i и j . Здесь a – равновесный параметр решетки

Таблица 14 — Вычисленные магнитные моменты μ_{tot} сплавов $\text{Pd}_2\text{Mn}Z$ ($Z = \text{Ga}, \text{Ge}, \text{As}$) в сравнении с теоретическими данными μ_{tot}^{theor} работы [204]. Все величины магнитных моментов приведены в $\mu_B/\text{ф.е.}$ Здесь e/a — число валентных электронов на атом

Сплав	e/a	μ_{Pd}	μ_{Mn}	μ_Z	μ_{tot}	μ_{tot}^{theor}
Pd_2MnGa	7.50	0.09	4.00	-0.07	4.12	4.13
Pd_2MnGe	7.75	0.08	4.03	0.06	4.14	4.13
Pd_2MnAs	8.00	0.10	4.13	-0.06	4.27	—

координационной сфере значительно меньше для Pd_2MnAs . В таблице 14 представлены полные и поэлементные магнитные моменты исследуемых сплавов. Установлено, что величина полного магнитного момента наименьшая для сплава Pd_2MnGa и возрастает с увеличением e/a .

Помимо исследования характеристик сплавов $\text{Pd}_2\text{Mn}Z$ ($Z = \text{Ga}, \text{Ge}, \text{As}$) при абсолютном нуле, исследованы также свойства данных сплавов при конечных температурах. В рамках модели Гейзенберга и классического метода Монте-Карло выполнено моделирование температурных зависимостей намагниченности с использованием параметров обменного взаимодействия, полученных из первопринципных вычислений.

Моделирование методом Монте-Карло выполнено на трёхмерной решётке с периодическими граничными условиями и использованием алгоритма Метрополиса. Модельная решётка содержит 1098 атомов Pd, 1099 атомов Mn и 1728 атомов Z -элемента. Выбор независимых спиновых переменных S_i^x, S_i^y, S_i^z реализован в соответствии с вероятностью перехода $W = \min\{1; \exp(-\Delta H/k_B T)\}$. В качестве единицы времени принят один шаг Монте-Карло, включающий N попыток изменения спиновых переменных, где N — число всех атомов в решётке. Число шагов Монте-Карло, приходящихся на один шаг по температуре составило $5 \cdot 10^5$, тогда как число шагов для установления термического равновесия в системе — 10^4 .

Заключительный этап исследования связан с расчетами термодинамических свойств (температура Дебая, теплоёмкость, коэффициент теплового расширения) сплавов Гейслера $\text{Pd}_2\text{Mn}Z$ ($Z = \text{Ga}, \text{Ge}, \text{As}$) в рамках квазигармонической модели Дебая с использованием полученных зависимостей полной энергии от параметра кристаллической решётки. Согласно модели Дебая, свободная энергия при постоянном давлении без учета электронной и магнитной

части определяется следующим выражением:

$$F(V,T) = E(V) + F_{lat}(V,T), \quad (3.2)$$

где $E(V)$ – полная энергия системы при $T = 0$ К, $F_{lat}(V,T)$ – решёточный вклад в свободную энергию, имеющий вид [207]:

$$F_{lat}(V,T) = nk_B T \left[\frac{9}{8} \frac{\Theta_D}{T} + 3 \ln(1 - \exp\{-\Theta_D/T\}) - D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) \right], \quad (3.3)$$

где k_B – постоянная Больцмана, Θ_D – температура Дебая, $D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)$ – интеграл Дебая.

Для определения температуры Дебая используется модель Дебая с изотропным приближением:

$$\Theta_D = \hbar(6\pi^2 V^{1/2} n)^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{BN_A}{M}}, \quad (3.4)$$

где V – молекулярный объём, M – молекулярная масса соединения, n – число атомов на формульную единицу, B – модуль всестороннего сжатия, N_A – число Авогадро, $f(\sigma)$ – масштабирующая функция [205; 208], зависящая от коэффициента Пуассона σ изотропного твёрдого тела. Масштабирующая функция определяется следующим образом [207]:

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2(1+\sigma)}{3(1-2\sigma)} \right)^{3/2} + \left(\frac{1+\sigma}{3(1-\sigma)} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3}. \quad (3.5)$$

Значение коэффициента Пуассона было взято $\sigma = 0.25$ согласно работе [163].

Модуль всестороннего сжатия вычисляется по формуле:

$$B \approx B(V) = V \left(\frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right). \quad (3.6)$$

Решёточная теплоёмкость при постоянном объеме C_{lat} и коэффициент теплового расширения α записываются следующим образом:

$$C_{lat} = 3nk \left[4D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) \right] - \frac{3\Theta_D/T}{\exp\{\Theta_D/T\} - 1}, \quad (3.7)$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_{lat}}{BV}, \quad \text{где } \gamma = \frac{d \ln \Theta_D(V)}{d \ln V} \text{ – параметр Грюнайзена.} \quad (3.8)$$

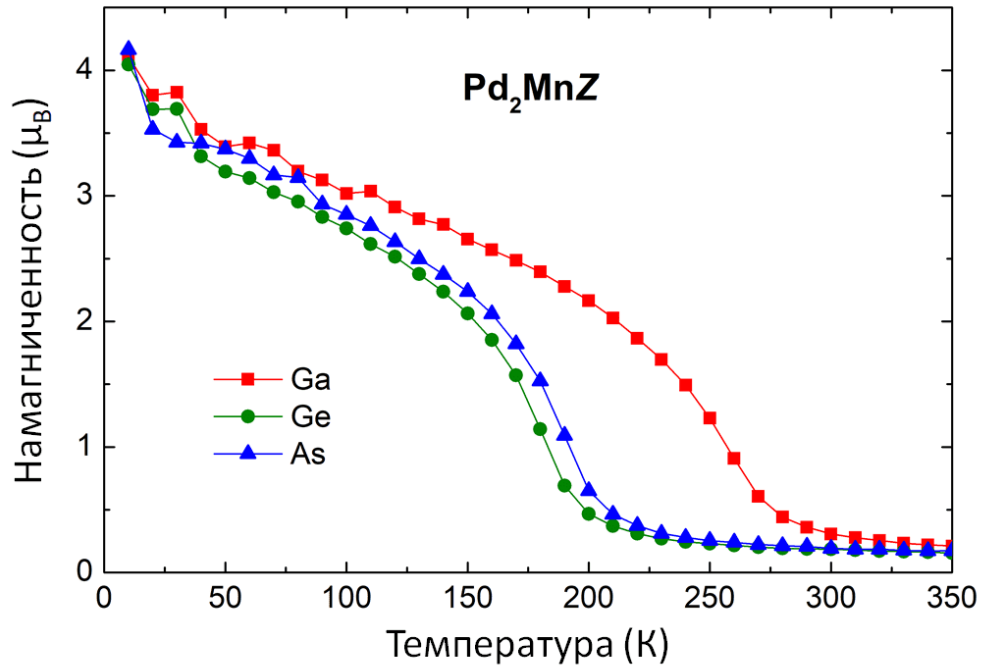


Рисунок 3.14 — Кривые намагниченности сплавов Pd_2MnZ ($Z = Ga, Ge, As$) как функция температуры

Температурные зависимости намагниченности представлены на рисунке 3.14. Из данных зависимостей была оценена температура Кюри. Можно видеть, что во всех случаях имеет место ФМ-ПМ переход в аустенитной фазе. Температура Кюри сплава Pd_2MnGa близка к комнатной и равна 255 К. Это значение является наибольшим, что может быть связано с ФМ взаимодействием Mn-Mn во второй, третьей, четвёртой и пятой координационных сферах и ФМ взаимодействием Mn-Pd. Вычисленная температура Кюри сплава Гейслера Pd_2MnAs равна 198 К. Самое низкое значение температуры Кюри найдено для сплава Pd_2MnGe и составляет 183 К. Этот факт можно объяснить наибольшим из всех АФМ вкладом во взаимодействие между атомами Mn в четвёртой координационной сфере. Отметим, что экспериментальное значение температуры Кюри Pd_2MnGe составляет 170 К [209] и является близким к полученному в настоящей работе.

В современном материаловедении уделяется значительное внимание моделированию свойств соединений при конечных температурах. Температура Дебая является одним из фундаментальных параметров. Данная величина тесно связана с множеством физических свойств твёрдых тел, такими как, например, удельная теплоёмкость и температура плавления. Известно, что при температурах ниже температуры Дебая квантово-механические эффекты сильно влияют

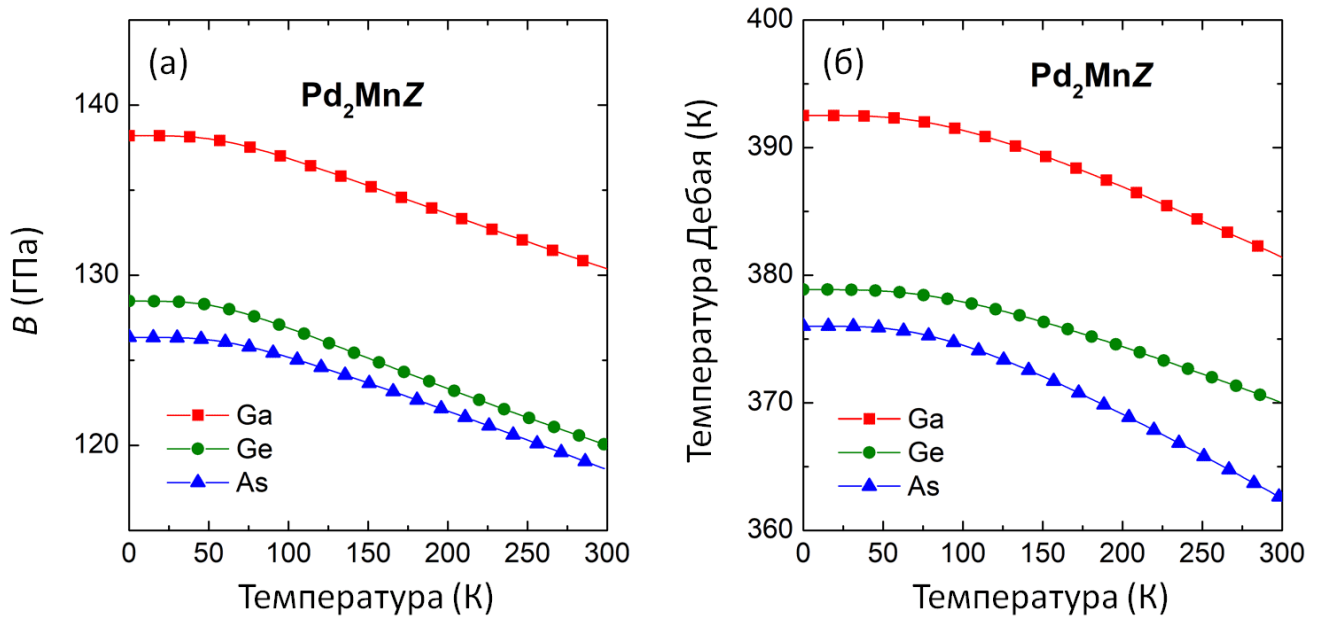


Рисунок 3.15 — Зависимости (а) модуля всестороннего сжатия B и (б) температуры Дебая Θ_D сплавов Pd_2MnZ ($Z = \text{Ga}, \text{Ge}, \text{As}$) от температуры

на термодинамические свойства твёрдых тел, в то время как при температурах выше температуры Дебая ими можно пренебречь [206]. Тепловые свойства рассматриваемой серии сплавов определены для диапазона температур от абсолютного нуля до комнатных (0 - 300 К) в отсутствие внешнего давления. Температурные зависимости модулей всестороннего сжатия сплавов Pd_2MnZ ($Z = \text{Ga}, \text{Ge}, \text{As}$) представлены на Рисунке 3.15(а). Видно схожее поведение модуля всестороннего сжатия для всех составов, а именно практически линейное его уменьшение с повышением температуры начиная с 50 К. Из температурных зависимостей также видно, что величина модуля B уменьшается с ростом концентрации e/a . На Рисунке 3.15(б) изображены температурные зависимости температуры Дебая для рассматриваемых сплавов. Видно, что характер поведения кривых температур Дебая аналогичен случаю модуля всестороннего сжатия. На Рисунке 3.16 приведены температурные зависимости решеточного вклада в полную теплоемкость для сплавов серии Pd_2MnZ . Видно, что при сравнительно низких температурах теплоемкость пропорциональна T^3 , а при приближении значений температур к комнатным – стремится к пределу Дюлонга-Пти, постоянному для всех твёрдых тел ($C_v = 3R$) [210]. На вставке Рисунка 3.16 приведено поведение температурной зависимости теплоёмкости в более узком температурном интервале, которое демонстрирует влияние температуры Дебая на смещение кривой теплоемкости в область низких температур,

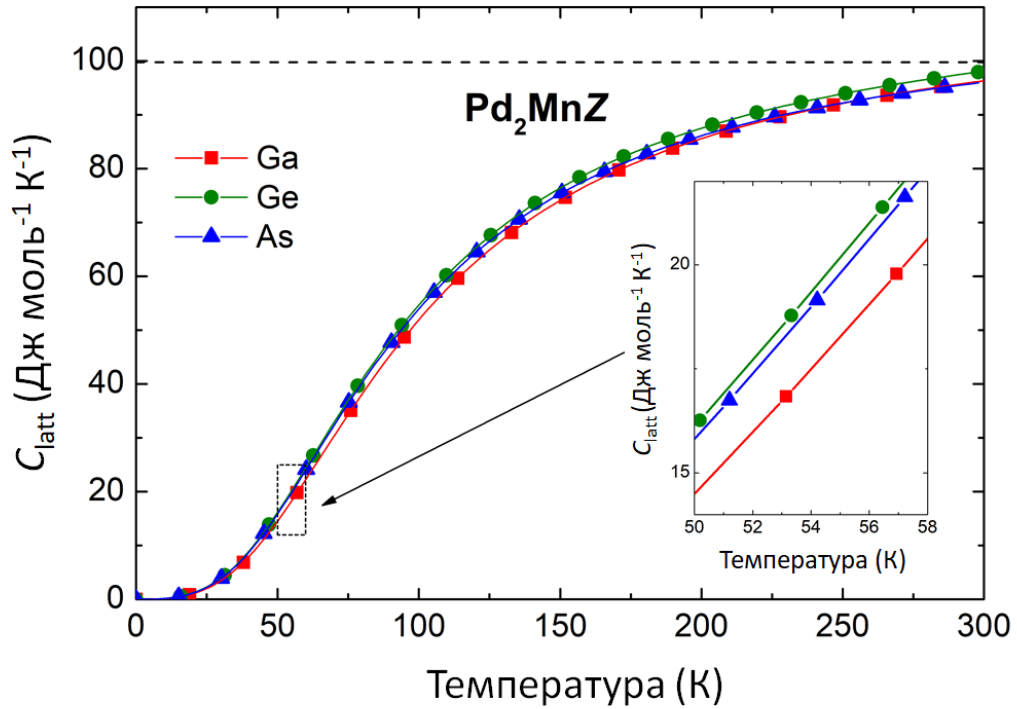


Рисунок 3.16 — Зависимость теплоёмкости C_{lat} сплавов Pd_2MnZ ($Z = \text{Ga}, \text{Ge}, \text{As}$) от температуры

что согласуется с теорией Дебая. Рисунок 3.17 иллюстрирует результаты расчетов коэффициента теплового расширения α как функции температуры для

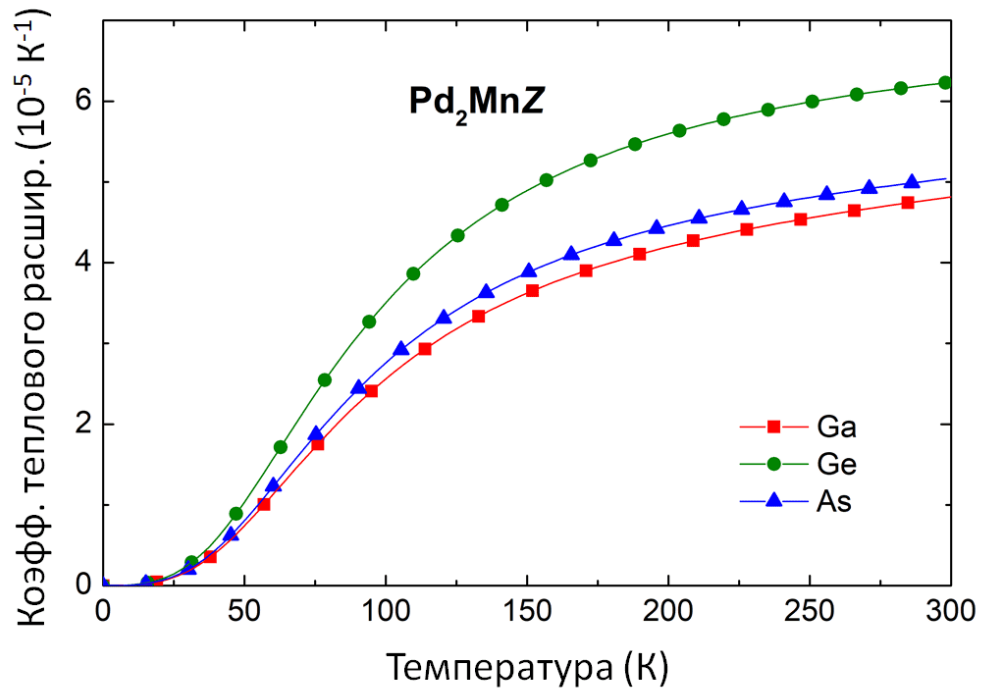


Рисунок 3.17 — Зависимость коэффициента теплового расширения α сплавов Pd_2MnZ ($Z = \text{Ga}, \text{Ge}, \text{As}$) от температуры

исследуемых соединений. Отметим, что коэффициент теплового расширения характеризует стремление вещества к изменению объёма в ответ на изменение температуры. Из Рисунка 3.17 следует, что при низких температурах коэффициент α уменьшается с понижением температуры пропорционально кубу температуры, стремясь, как и теплоёмкость, к нулю при абсолютном нуле. При приближении к комнатным температурам зависимость ослабевает. Наибольший коэффициент теплового расширения обнаружен для Pd_2MnGe , что, вероятно, обусловлено наибольшим коэффициентом Грюнайзена.

3.6 Выводы по главе

В настоящей главе рассмотрены результаты вычисления фононных спектров сплавов Гейслера Ni-Mn-Ga , Ni_2MnAl и Pd_2MnZ ($Z = \text{Ga, Ge, As}$) в зависимости от размеров и геометрии суперячеек, степени химического и структурного беспорядка, а также обменно-корреляционного функционала. Для сплавов Ni_2MnGa и Ni_2MnAl показано, что размеры расчётной суперячейки значительно влияют на результат. Недостаточный размер ячейки либо вовсе не позволяет обнаружить аномалию поперечного акустического фонона TA_2 , присущую этим сплавам, либо даёт не согласующийся с экспериментом диапазон неустойчивости. Также продемонстрировано, что введение химического беспорядка, выражающегося добавлением избыточных атомов Ni, и структурного беспорядка, заключающегося в «перемешивании» атомов Ni и Mn, ведёт к увеличению частоты TA_2 фонона. Частоты приближаются к действительным (т.е. при расчётах из отрицательных значений приближаются к положительным), свидетельствуя о стабилизации кристаллической структуры. С учётом того, что на эксперименте не наблюдается полного смягчения поперечной акустической моды можно сделать вывод, что экспериментальные образцы сплава Ni_2MnGa являются частично разупорядоченными. Исследование влияние обменно-корреляционного функционала на фононный спектр сплава Ni_2MnGa в аустенитной и мартенситной фазах показало, что результаты вычислений с помощью функционала нового поколения (мета-GGA) в целом согласуются с результатами вычислений с помощью хорошо апробированного GGA. Однако,

он не даёт улучшения результатов вычисления фононных спектров, и кроме того, требует больших вычислительных мощностей и временных затрат.

Для сплавов $\text{Pd}_2\text{Mn}Z$ ($Z = \text{Ga}, \text{Ge}, \text{As}$) представлено теоретическое исследование структурных, электронных, магнитных и термодинамических свойств, основанное на комбинации первопринципных методов и методов Монте-Карло. Установлено, что равновесные параметры решётки рассматриваемых сплавов возрастают с увеличением числа валентных электронов на атом e/a . Показано, что в сплавах Pd_2MnGa и Pd_2MnAs возможен переход в мартенситную фазу. Исследование фононных спектров показало, что в данных сплавах не наблюдается смягчения фононной моды TA_2 , что свидетельствует об их устойчивости в аустенитной фазе. Тем не менее, с ростом числа валентных электронов e/a наблюдается тенденция к смягчению поперечного акустического фонона TA_2 , что позволяет сделать предположение о том, что соединения с большим e/a могут быть нестабильны в аустенитной фазе. Исследование магнитных свойств показало, что величина полного магнитного момента сплавов $\text{Pd}_2\text{Mn}Z$ ($Z = \text{Ga}, \text{Ge}, \text{As}$) возрастает с увеличением числа валентных электронов на атом. Температуру Кюри, близкую к комнатной, имеет только соединение Pd_2MnGa . Для всех сплавов серии $\text{Pd}_2\text{Mn}Z$ ($Z = \text{Ga}, \text{Ge}, \text{As}$) исследована зависимость температуры Дебая, теплоёмкости и коэффициента теплового расширения от температуры. Поведение температурных зависимостей модулей всестороннего сжатия и температур Дебая демонстрирует схожий характер. Наибольший коэффициент теплового расширения получен для Pd_2MnGe , что может быть обусловлено наибольшим из всех рассматриваемых коэффициентом Грюнайзена. Результаты исследования свидетельствуют в пользу того, что Pd_2Mn -содержащие сплавы представляют интерес для дальнейших фундаментальных и прикладных исследований.

Основные результаты главы опубликованы в работах [A2; A3; A9; A10; A12].

Глава 4. Исследование магнитных и магнитокалорических свойств сплавов Гейслера $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ и $\text{Ni}_{1.83}\text{Mn}_{1.46}\text{In}_{0.54}\text{Co}_{0.17}$ при конечных температурах в рамках макроскопической модели

В настоящей главе представлены результаты исследования магнитных и магнитокалорических свойств сплавов Гейслера $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ и $\text{Ni}_{1.83}\text{Mn}_{1.46}\text{In}_{0.54}\text{Co}_{0.17}$. Исследование проведено с помощью теоретической модели, основанной на теории размытых фазовых переходов Малыгина, теории фазовых переходов I рода Бина-Родбелла и теории молекулярного поля. Выполнено моделирование температурных зависимостей намагниченности, изменения магнитной энтропии, а также полевых зависимостей температур переходов и магнитной энтропии. По результатам моделирования сделаны выводы о возможности применения исследуемых сплавов в качестве хладагента в технологии магнитного охлаждения.

4.1 Сплавы Ni-Mn-Ga и Ni-Co-Mn-In. Постановка задачи

В настоящее время многофункциональные материалы, демонстрирующие МКЭ, являются предметом интенсивных фундаментальных и прикладных исследований во всем мире. Интерес к таким материалам обусловлен возможностью их применения в технологии магнитного охлаждения, основанной на МКЭ и являющейся более высокоэффективной и экологически безопасной по сравнению с компрессорными аналогами. Поиск материалов, демонстрирующих высокие значения МКЭ, является одной из ключевых задач материаловедения [4; 211–216]. Редкоземельный металл Gd и Gd-содержащие материалы $\text{Gd}_5(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)$ [39; 217] долгое время рассматривались как наиболее перспективные для использования в магнитном охлаждении. Эти материалы обладают гигантским МКЭ вблизи комнатной температуры, которому отвечает изменение энтропии ΔS около $12 \div 45 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ в сравнительно низких магнитных полях до 2 Тл. Кроме того, к материалам с большим МКЭ (ΔS до $30 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ при $\Delta\mu_0 H = 1 \text{ Тл}$) относятся соединения редкоземельных элементов [39; 217], соединения на основе Mn [218] и соединения NaZn₁₃-типа [219].

Однако, в последнее время интенсивно исследуются сплавы Гейслера, которые потенциально применимы в технологии магнитного охлаждения в качестве рабочего тела [4; 211–216]. Такие сплавы не содержат токсичных элементов, являются более простыми в синтезе и, кроме того, дешевле имеющихся аналогов. Среди сплавов Гейслера можно выделить соединения семейства Ni-Mn-Ga, демонстрирующие помимо МКЭ широкое разнообразие функциональных свойств, таких как эффект памяти формы, сверхупругость, сверхпластичность [22; 122]. Большинство указанных свойств связано с возможностью структурного перехода между высокотемпературной аустенитной и низкотемпературной мартенситной фазами. Что касается магнитокалорических свойств соединений Ni-Mn-Ga, наибольшее значение $\Delta S = 20 \text{ Дж}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ при сравнительно небольшом изменении магнитного поля $\Delta\mu_0 H = 1.6 \text{ Тл}$ наблюдается при связанном магнитоструктурном переходе для соединения $\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$ [220]. В работе [221] показано, что для $\text{Ni}_{52.6}\text{Mn}_{23.1}\text{Ga}_{24.3}$ изменение энтропии при МКЭ на единицу объема $\Delta S = 18 \text{ Дж}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ по сравнению с $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ и Gd [39], для которых изменение энтропии при МКЭ составляет $18 \text{ Дж}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ и $9 \text{ Дж}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, соответственно. Авторы работы [222] показали, что в сплавах $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ ($x = 0 - 0.2$) изменение энтропии ΔS возрастает практически линейно за счет увеличения магнитного вклада. Указанные особенности МКЭ в сплавах Ni-Mn-Ga обусловлены отклонением от стехиометрического состава и, как следствие, различием температур магнитного и структурного фазовых переходов. Изменяя температуры прямого и обратного структурного фазового перехода при помощи магнитного поля, можно увеличить величину скрытой теплоты перехода на 1 - 11 Дж/г [223; 224]. Структурный фазовый переход в сплавах Ni-Mn-Ga может быть реализован в широком температурном интервале (4÷626 К) и в некоторых случаях может совпадать с магнитным переходом [223; 224]. К сожалению, развитие технологии магнитного охлаждения затруднено в связи с температурным гистерезисом, имеющим место в случае фазовых переходов I рода. Из-за наличия гистерезиса магнитокалорический материал теряет свои уникальные свойства после нескольких циклов «нагрев - охлаждение» и становится неэффективным для использования в качестве хладагента. В связи с этим большое количество исследований посвящено проблеме поиска способов сужения гистерезиса.

Большой МКЭ также может быть получен в сплавах Гейслера Ni-Mn-In и Ni-Mn-In-Co. Например, бразец $\text{Ni}_{45.2}\text{Co}_{5.1}\text{Mn}_{36.7}\text{In}_{13}$ демонстрирует боль-

шой обратной МКЭ при структурном переходе, вызванном магнитным полем. поскольку изменение температуры равно $\Delta T_{ad} = -6.2$ К при изменении магнитного поля $\Delta(\mu_0 H) = 1.9$ Тл при температуре при 317 К [3]. Однако, как отмечалось ранее, большое изменение температуры ΔT_{ad} достигается только при первом включении поля, и резко уменьшается после нескольких полевых циклов. Необратимые потери энергии, вызванные гистерезисом, значительно снижают эффективность хладагента. В работе [3] рассматривается управление гистерезисом с помощью внешней нагрузки (гидростатического давления). В этой работе показано, что магнитный гистерезис может быть резко уменьшен только при приложении низкого гидростатического давления 1.3 кПа в процессе размагничивания. В теоретической работе [122] исследовано влияние добавки четвертого и пятого элемента на магнитокалорические свойства сплавов Ni-Mn-In. Показано, что добавка Co позволяет достигнуть величины обратного МКЭ $\Delta T_{ad} \approx -7$ К (при $\Delta(\mu_0 H) = 2$ Тл) в сплаве $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$ [122], тогда как дополнительное легирование атомами Cr в Ni-Co-Mn-In приводит к величине МКЭ с $\Delta T_{ad} \approx -10$ К при изменении поля 2 Тл [122].

Несмотря на то, что механизмы управления шириной гистерезиса в сплавах с фазовым переходом I рода известны, до сих пор не найдено оптимального состава и параметров внешних воздействий, которые позволили бы создать эффективный твердотельный хладагент для магнитных холодильников. Поэтому исследование магнитокалорических свойств и эффектов, возникающих в сплавах при конечных температурах, на сегодняшний день является актуальной задачей. Настоящая глава посвящена теоретическому исследованию магнитных и магнитокалорических свойств сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ ($x = 0.16, 0.18$ и 0.3) и $\text{Ni}_{1.83}\text{Mn}_{1.46}\text{In}_{0.54}\text{Co}_{0.17}$ с помощью феноменологического подхода, основанного на теории размытых фазовых переходов [225], теории фазовых переходов I рода Бина-Родбелла [226] и теории молекулярного поля [227]. Выбор композиций обусловлен различными последовательностями фазовых переходов при изменении концентрации избытка Ni в сплавах $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$, а также наличием комплексного экспериментального исследования для $\text{Ni}_{1.83}\text{Mn}_{1.46}\text{In}_{0.54}\text{Co}_{0.17}$, которое позволяет провести достоверный анализ результатом моделирования.

4.2 Макроскопический подход к моделированию фазовых переходов при конечных температурах

В данном разделе рассмотрены основы теории размытых фазовых переходов Малыгина [225]. Причиной размытия фазовых переходов в данном случае считается связанный характер перемещения частиц в твёрдом теле в процессе фазового перехода. Коллективный характер перемещения атомов находится в непосредственной связи с существованием и движением межфазных границ, возникающих для фазовых переходов I рода. Взаимодействие границ со структурными дефектами кристаллической структуры, препятствующими подвижности границ, приводит к тому, что для их преодоления требуется дополнительное переохлаждение кристалла. Таким образом температурный диапазон превращения расширяется [228]. Температурный интервал мартенситного превращения сильно зависит от концентрации структурных дефектов и от характеристик приложенных к кристаллу внешних полей (механическому, электрическому или магнитному). В результате критическая температура перехода смещается в ту или иную сторону.

Фазовые переходы делят на точечные и размытые. В случае точечного фазового перехода II рода фазовое превращение происходит, равномерно охватывая весь объём кристалла. При снижении температуры число частиц в новой фазе растёт. Кроме того если изменение состояния частиц происходит при наличии неупругих деформаций, то состояние меняется скачкообразно, однако оно также охватывает весь объём кристалла. При обратном переходе наблюдается термодинамический гистерезис.

В случае размытого фазового перехода состояние системы изменяется не скачкообразно, а наблюдается в некотором диапазоне температур. Известно, что этот интервал зависит от концентрации дефектов в кристалле. Размытие перехода как правило имеет место при термоупругих мартенситных превращениях в обладающих неоднородной структурой сплавах с эффектом памяти формы. При размытом фазовом переходе уменьшение температуры приводит к росту объёма зарождающихся доменов новой фазы, структура кристалла становится гетерофазной. Изменение объёмов старой и новой фаз происходит из-за движения межфазных границ и образования на этих границах доменов новой фазы с

объёмом, превышающим критический. Взаимодействие дефектов и межфазных границ приводит к силовому гистерезису и размытию перехода [225].

Учитывая тот факт, что при размытом переходе элементарный объём новой фазы превышает критический, выражение для изменения свободной энергии будет иметь вид:

$$\Delta F(\xi, T) = \Delta U \xi + k_B T [\xi \ln \xi + (1 - \xi) \ln(1 - \xi)], \quad (4.1)$$

где ξ – объемная доля одной из фаз, ΔU – изменение объемной энергии при образовании новой фазы, k_B – постоянная Больцмана.

Минимизируя энергию по компоненте ξ , находим, что термодинамическое равновесие между низкотемпературной (мартенситной) и высокотемпературной (аустенитной) фазами определяется следующим образом:

$$\xi(T) = \left(1 + \exp \left\{ \frac{\Delta U}{k_B T} \right\} \right) \quad (4.2)$$

При $\Delta U = 0$ имеем, что объёмные доли мартенситного (m) и аустенитного (a) структурных доменов равны ($\xi_m = \xi_a = 1/2$). При $\Delta U > 0$ преобладает мартенситная фаза ($\xi_m > 1/2$), а при $\Delta U < 0$ – аустенитная ($\xi_a > 1/2$).

Изменение относительной доли новой фазы происходит порциями объёмом ΔV , поэтому изменение объемной энергии при структурном превращении будет $\Delta U = \Delta V \cdot \Delta u$, где ΔV – величина приращения объёма фазы после преодоления межфазной границей одного препятствия, Δu – изменение объемной плотности внутренней энергии объёма сплава при мартенситном переходе.

Изменение плотности внутренней энергии с учетом влияния внешних полей (механических σ и магнитных $\mu_0 H$) в окрестности критической температуры фазового перехода I рода может быть аппроксимировано выражением [225]:

$$\Delta u = Q \frac{T - T_m \pm \Delta T_m}{T_m} - E_b \sigma - \Delta M \mu_0 H, \quad (4.3)$$

где Q – скрытая теплота мартенситного перехода, ΔT_m – полуширина гистерезиса мартенситного перехода, T_m – характеристическая температура мартенситного превращения в отсутствие механических напряжений σ и внешнего магнитного поля $\mu_0 H$, соответствующая условиям $\xi_m(T_m) = \xi_a(T_m) = 1/2$, $\Delta u = 0$ и $\Delta T_m = 0$, E_b – бейновская спонтанная деформация решетки при ее структурной перестройке, ΔM – изменение намагниченности при структурном

переходе. Для случая фазового переход I рода, сопровождающегося гистерезисом вследствие взаимодействия межфазных поверхностей с препятствиями в решётке, в уравнении 4.3 перед слагаемым ΔT_m стоит знак « \pm ». Здесь знак « $+$ » ставится в случае прямого мартенситного переход, а « $-$ » - в случае обратного.

В представленной модели описания магнитокалорических свойств сплавов Гейслера во внешнем магнитном и поле механических напряжений принимается во внимание сосуществование вблизи точки структурного перехода мартенситного (m) и аустенитного (a) структурных доменов [225]. Введем объёмную долю структурной фазы α (где $\alpha = a$ для аустенитных доменов и $\alpha = m$ для мартенситных доменов):

$$\xi_\alpha = V_\alpha/V,$$

откуда следует, что

$$\sum_\alpha \xi_\alpha = 1, 0 \leq \xi_\alpha \leq 1.$$

Здесь V_α - объём фазы α , V - объём всего образца. Объёмные доли структурных доменов определяются согласно теории размытых фазовых переходов [225]:

$$\xi_m = \left\{ 1 + \exp \left[\frac{\Delta V Q \rho}{k_B T_m} \left(\frac{T - T_m \pm \Delta T_m}{T_m} - \frac{\sigma E_b}{Q \rho} - \frac{\Delta M \mu_0 H}{Q \rho} \right) \right] \right\}^{-1}, \xi_a = 1 - \xi_m, \quad (4.4)$$

где ΔV - приращение объёма фазы после преодоления межфазной границей одного препятствия, ρ - плотность сплава. Согласно теории размытых фазовых переходов Малыгина [225], ширина гистерезиса зависит от концентрации дефектов, препятствующих движению межфазных границ в кристалле, C_{def} и связана с ней следующим образом:

$$\Delta T_m = \frac{3k_B T_m^2}{\pi Q r^3} C_{def},$$

где r - радиус дефекта. Взаимодействие межфазных границ с дефектами является причиной размытия мартенситного перехода и возникновения гистерезиса.

Плотность свободной энергии кристалла учитывает аустенитный и мартенситный вклады:

$$F = \xi_m F_m + \xi_a F_a - \sigma E. \quad (4.5)$$

Плотность свободной энергии фазы α содержит слагаемые, ответственные за упругую (el), магнитную (mag) и магнитоупругую (me) части:

$$F_\alpha = F_\alpha^{el} + F_\alpha^{mag} + F_\alpha^{me}.$$

Упругая часть свободной энергии получена путем интегрирования выражений, связывающих плотность свободной энергии с модулем упругости C , коэффициентом теплового расширения ς и удельной теплоёмкости c [229]. В предложенной модели полагается, что C , ς и c не зависят от температуры и для аустенитной и мартенситной фазы равны друг другу. Дважды продифференцировав выражение для свободной энергии, получим, что модуль упругости C в рассматриваемой модели соответствует модулю всестороннего сжатия. Известно, что модуль всестороннего сжатия уменьшается почти вдвое вблизи точки плавления, в то время как он остается практически неизменным при температурах, близких к температурам структурного перехода. Таким образом, правомерно при расчетах полагать C постоянным. Магнитная часть свободной энергии F_α^{mag} определяется в рамках теории молекулярного поля, а магнитоупругая часть F_α^{me} – в рамках теории Бина-Родбелла [226].

Таким образом, слагаемые, входящие в выражение для свободной энергии, имеют следующий вид:

$$F_a^{el} = \frac{CE^2}{2} - \varsigma CE(T - T_m) + \rho cT \left(1 - \ln \frac{T}{T_m}\right),$$

$$F_m^{el} = \frac{C(E + E_b)^2}{2} - \varsigma C(E + E_b)(T - T_m) + \rho cT \left(1 - \ln \frac{T}{T_m}\right) - Q \left(1 - \frac{T}{T_m}\right),$$

$$F_\alpha^{mag} = - \left(\frac{A_\alpha y_\alpha^2}{2} + \mu_0 H M_{0\alpha} y_\alpha + T S_\alpha^{mag} \right) \frac{R\rho}{\mu},$$

$$F_a^{me} = \frac{B_a y_a^2 E R\rho}{2 \mu}, F_m^{me} = \frac{B_m y_m^2 (E + E_b) R\rho}{2 \mu}.$$

Здесь A_α - параметр обменного взаимодействия, $M_{0\alpha}$ - намагниченность насыщения, y_α - относительная намагниченность, R - универсальная газовая постоянная, μ - молярная масса соединения, S_α^{mag} - магнитная энтропия, B_α - константа магнитоупругости, E - деформация.

Параметр обменного взаимодействия и намагниченность насыщения определяются из выражений:

$$A_\alpha = \frac{3J_\alpha T C_\alpha}{J_\alpha + 1}, M_{0\alpha} = \frac{\mu_B g_\alpha J_\alpha}{k_B},$$

где J_α - полный угловой момент, $T_{C\alpha}$ - температура Кюри, g_α - фактор Ланде и μ_B - магнетон Бора.

Константа магнитострикции B_α в приближении молекулярного поля задается следующим выражением:

$$B_\alpha = \sqrt{\frac{18C((2J_\alpha + 1)^4 - 1)}{80(J_\alpha + 1)^4} T_{C\alpha} \eta_\alpha \frac{\mu}{R\rho}},$$

где параметр η_α определяет род фазового перехода [226; 227]. Из теории фазовых переходов Бина-Родбелла следует условие, что при $\eta_\alpha > 1$ в магнитной системе осуществляется фазовый переход I рода. С другой стороны, если $\eta_\alpha < 1$, то имеет место фазовый переход II рода.

Для определения деформации E и магнитного параметра порядка y необходимо проминимизировать выражение для свободной энергии (уравнение 4.5) сначала по E , а затем по y . В результате, уравнение для относительной намагниченности может быть записано с использованием функции Бриллюэна B_J :

$$y_\alpha = B_J Y_\alpha = \frac{2J_\alpha + 1}{2J_\alpha} \coth \left[\frac{(2J_\alpha + 1)Y_\alpha}{2J_\alpha} \right] - \frac{1}{2J_\alpha} \coth \left(\frac{Y_\alpha}{2J_\alpha} \right),$$

где

$$Y_\alpha = \frac{1}{T} \left[\left(A_\alpha + \varsigma B_\alpha (T - T_m) + \frac{\sigma B_\alpha}{C} \right) y_\alpha + \frac{R\rho}{\mu} \frac{B_\alpha^2 y_\alpha^3}{2C} + M_{0\alpha} \mu_0 H \right].$$

Таким образом, намагниченность всего образца:

$$\begin{aligned} M &= \frac{R}{\mu} \left(M_{0a} \xi_a y_a \frac{H}{H_a^{coer}} + M_{0m} \xi_m y_m \frac{H}{H_m^{coer}} \right) \text{ при } H < H_{all}^{coer}, \\ M &= \frac{R}{\mu} (M_{0a} \xi_a y_a + M_{0m} \xi_m y_m) \text{ при } H > H_{all}^{coer}, \end{aligned} \quad (4.6)$$

где $H_{all}^{coer} = H_a^{coer} + H_m^{coer}$ - коэрцитивная сила соединения.

Вычислив относительную намагниченность y_α , можно рассчитать деформацию образца:

$$E = \frac{R\rho}{\mu} \frac{(B_a \xi_a y_a^2 + B_m \xi_m y_m^2)}{2C} + \varsigma (T - T_m) + \xi_m E_b + \frac{\sigma}{C}.$$

Магнитная часть энтропии может быть найдена в рамках теории молекулярного поля:

$$S^{mag} = S_a^{mag} \xi_a + S_m^{mag} \xi_m,$$

где

$$S_{\alpha}^{mag} = \frac{R}{\mu} \left[\ln \frac{\sinh \left(\frac{2J_{\alpha}+1}{2J_{\alpha}} Y_{\alpha} \right)}{\sinh \left(\frac{Y_{\alpha}}{2J_{\alpha}} \right)} - y_{\alpha} Y_{\alpha} \right].$$

Для расчета изотермической энтропии с переменным внешним магнитным полем используется нижеприведенное выражение:

$$\Delta S^{mag}(T, \mu_0 H) = S^{mag}(T, \mu_0 H) - S^{mag}(T, 0).$$

Здесь $S^{mag}(T, \mu_0 H)$ и $S^{mag}(T, 0)$ - энтропия в магнитном поле $\mu_0 H$ и в нулевом поле.

4.3 Детали расчётов

В настоящем разделе представлены входные параметры используемой модели для вычисления магнитных и магнитокалорических свойств сплавов Гейслера $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ ($x = 0.16, 0.18$ и 0.3) и $Ni_{1.83}Mn_{1.46}In_{0.54}Co_{0.17}$.

Параметры модели для сплавов $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$

С помощью представленной модели проведено исследование магнитных и магнитокалорических свойств для трёх композиций семейства Ni-Mn-Ga, принадлежащих трём разным областям ($T - x$) фазовой диаграммы и иллюстрирующих различные последовательности фазовых переходов. В качестве первого образца выбрано соединение $Ni_{2.16}Mn_{0.84}Ga$, демонстрирующее разделённые магнитный и структурный переходы. В данном случае при нагреве реализуется сначала мартенситный переход I рода в ФМ состоянии, а затем - магнитный фазовый переход II рода из ФМ в ПМ состояние в аустенитной фазе. В качестве второго образца рассмотрен $Ni_{2.18}Mn_{0.82}Ga$, в котором имеет место связанный магнитоструктурный переход I рода, т.е. мартенситный переход сопровождается сменой магнитного упорядочения из ФМ в ПМ состояние. В качестве третьего образца взят $Ni_{2.3}Mn_{0.7}Ga$, в котором при нагреве сначала происходит магнитный фазовый переход II рода из ФМ в ПМ состояние в мартенситной фазе и последующий структурный переход из ПМ мартенсита в ПМ аустенит.

Таблица 15 — Параметры модели для сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ ($x = 0.16, 0.18$ и 0.30)

Композиция	$x = 0.16$	$x = 0.18$	$x = 0.3$
Структурные свойства			
a_0 [Å]	5.830	5.825	5.815
μ [кг/моль]	0.2426	0.2427	0.2432
ρ [кг/м ³]	8178	8181	8196
T_m [K]	314	335	530
ΔT_m [K]	3.5	3.0	
ΔV [м ³]	$5 \cdot 10^{-26}$		
Q [Дж/кг]	7000		
C [ГПа]	150		
Магнитные свойства			
T_{Ca} [K]	338	320	0
T_{Cm} [K]	368	355	350
ΔM [А·м ² /кг]	22	40	0
g_a	2.4	2.5	2.4
g_m	2.0	2.0	2.0
J_a	1.9	1.4	1.56
J_m	1.9	1.4	1.59
Параметр модели Бина-Родбелла			
η_a	0.1	1.4	1.0
η_m	1.3	1.4	0.1

Входные параметры модели для рассматриваемых соединений $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ ($x = 0.16, 0.18$ и 0.3) представлены в Таблице 15. Плотность соединений ρ вычислена как отношение молярной массы вещества к молярному объёму. Температуры магнитных и структурных переходов, а также величина полуширины гистерезиса взяты из экспериментов [26] и [24]. Моделирование проводилось для случаев $H > H_{all}^{coer}$ (уравнение (4.6)).

Параметры модели для сплава $\text{Ni}_{1.83}\text{Mn}_{1.46}\text{In}_{0.54}\text{Co}_{0.17}$

Далее рассмотрим входные параметры модели для вычисления магнитных и

магнитокалорических свойств сплава $\text{Ni}_{1.83}\text{Mn}_{1.46}\text{In}_{0.54}\text{Co}_{0.17}$, демонстрирующего большие значения МКЭ. Комплексное экспериментальное исследование этой композиции выполнено в работе [40].

Структурная подсистема описывается следующими параметрами. Молярная масса $\mu = 0.26$ кг/моль. Плотность кристалла $\rho \approx 7900$ кг/м³ оценена как отношение молярной массы к молярному объёму. В отсутствии внешнего давления температура мартенситного перехода $T_m = (A_s + A_f + M_s + M_f)/4$ и полуширины гистерезиса ΔT_m оценены из эксперимента [40] и приняты равными 280 К и 8 К, соответственно. Здесь A_s , A_f - температуры начала и окончания формирования аустенитной фазы («austenite start» и «austenite finish»), M_s и M_f - температуры начала и окончания формирования мартенситной фазы («martensite start» и «martensite finish»). При приложении внешнего давления ширина гистерезиса ΔT_m изменяется и для данной композиции равна 7 и 6.5 К при $\sigma = 0.45$ и 0.84 ГПа, соответственно. Элементарный объём трансформации $\Delta V = 2 \cdot 10^{-26}$ м³. Согласно экспериментальным исследованиям сплавов Гейслера на основе Ni и Co [230] величина скрытой теплоты Q сильно зависит от композиционного состава и при добавлении Co уменьшается с 8000 до 2000 Дж/кг. Поэтому для расчетов было взято среднее значение $Q = 5000$ Дж/кг. Согласно первопринципным расчётам для схожей композиции, величина модуля всестороннего сжатия аустенита и мартенсита одинакова, поэтому в расчётах для $\text{Ni}_{1.83}\text{Mn}_{1.46}\text{In}_{0.54}\text{Co}_{0.17}$ величина C полагается равной 135 ГПа.

Магнитные свойства заданы следующими параметрами. Температура Кюри аустенита $T_{Ca} = 390$ К, температура Кюри мартенсита $T_{Cm} = 150$ К, а также величина изменения намагниченности при структурном переходе $\Delta M = 90$ А·м²/кг оценены из работы [40]. Для оценки величины намагниченности насыщения $M_{0\alpha}$ через полный угловой момент J_α использованы полный магнитный момент аустенита ($6.6 \mu_B/\text{ф.е.}$) и мартенсита ($1.2 \mu_B/\text{ф.е.}$) из первопринципного исследования [231]. Таким образом, в модели взяты полные угловые моменты $J_a = 3.3$ и $J_m = 0.6$, тогда как фактор Ланде $g_{a,m} = 2$. Столь значительная разница в величинах намагниченности аустенита и мартенсита связана с ФМ упорядочением в мартенситной фазе. Согласно экспериментальному исследованию [232], коэрцитивные силы аустенита и мартенсита составляют $H_a^{\text{coer}} \approx 0.015$ Тл и $H_m^{\text{coer}} \approx 0.04$ Тл, соответственно. В рассматриваемой модели коэрцитивные силы влияют на намагниченность только в случае

слабых магнитных полей $H < H_{all}^{coer}$. Однако, в настоящей работе моделирование выполнено для магнитных полей $H > H_{all}^{coer}$, таким образом величина коэрцитивного поля используется только как условие выбора уравнения для намагниченности (уравнение 4.6).

4.4 Магнитные и магнитокалорические свойства сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ ($x = 0.16, 0.18$ и 0.3)

В настоящем разделе представлены результаты исследования магнитных и магнитокалорических свойств сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ с помощью предложенной модели. На рисунке 4.1 приведены зависимости деформации кристаллической решетки от температуры вблизи мартенситного перехода. Видно, что приложение внешнего магнитного поля ведет к смещению величины температуры структурного перехода в область более высоких значений с шагом $dT_m/dH \approx 1$ К/Тл в соответствии с экспериментом. Наибольшую величину деформации демонстрирует сплав $\text{Ni}_{2.18}\text{Mn}_{0.82}\text{Ga}$, в то время как увеличение избытка Ni до $x = 0.3$ ведет к уменьшению деформации, что, вероятно, обусловлено высокими температурами мартенситного перехода.

Температурные зависимости намагниченности сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ в различных магнитных полях представлены на рисунке 4.2. Из данных зависимостей видно, что увеличение внешнего магнитного поля приводит к смещению температуры структурного перехода и перегиба намагниченности в область более высоких температур. Для случая $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ (рисунок 4.2(а)) в магнитном поле 1.8 Тл мартенситный переход происходит в ФМ фазе при температуре 316 К и сопровождается температурным гистерезисом. Усиление магнитного поля до 5 Тл приводит к увеличению температуры структурного перехода до 319 К и уменьшению скачка намагниченности на $4.6 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ по сравнению со случаем поля 1.8 Тл. Кроме того, усиление магнитного поля повышает намагниченность аустенита. Следует отметить, что такое поведение намагниченности наблюдается при условии $T_m < T_{Ca} < T_{Cm}$ согласно работе [65]. Результаты моделирования хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными для случая охлаждения образца в поле 1.8 Тл.

Вторая композиция $\text{Ni}_{2.18}\text{Mn}_{0.82}\text{Ga}$ принадлежит области фазовой диаграммы Ni-Mn-Ga, характеризующейся температурами переходов $T_C \approx T_m$. На рисунке 4.2(б) представлены теоретические и экспериментальные кривые намагниченности данного сплава при нагреве в полях от 1 до 5 Тл. Экспериментальные данные были получены из набора кривых $M(\mu_0 H)$ [222]. Сопоставляя данный рисунок с рисунком 4.1(б), можно видеть, что в этом случае реализуется связанный магнитоструктурный фазовый переход, температура которого увеличивается с 339 К в поле 1 Тл до 343 К в 5 Тл. Кроме того, как и в случае $x = 0.16$, увеличение магнитного поля уменьшает скачок намагниченности в области фазового перехода.

Результаты моделирования температурных зависимостей намагниченности для третьей композиции представлены на рисунке 4.2(в). Видно, что в сплаве $\text{Ni}_{2.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Ga}$ происходит магнитный переход II рода, характеризующий-

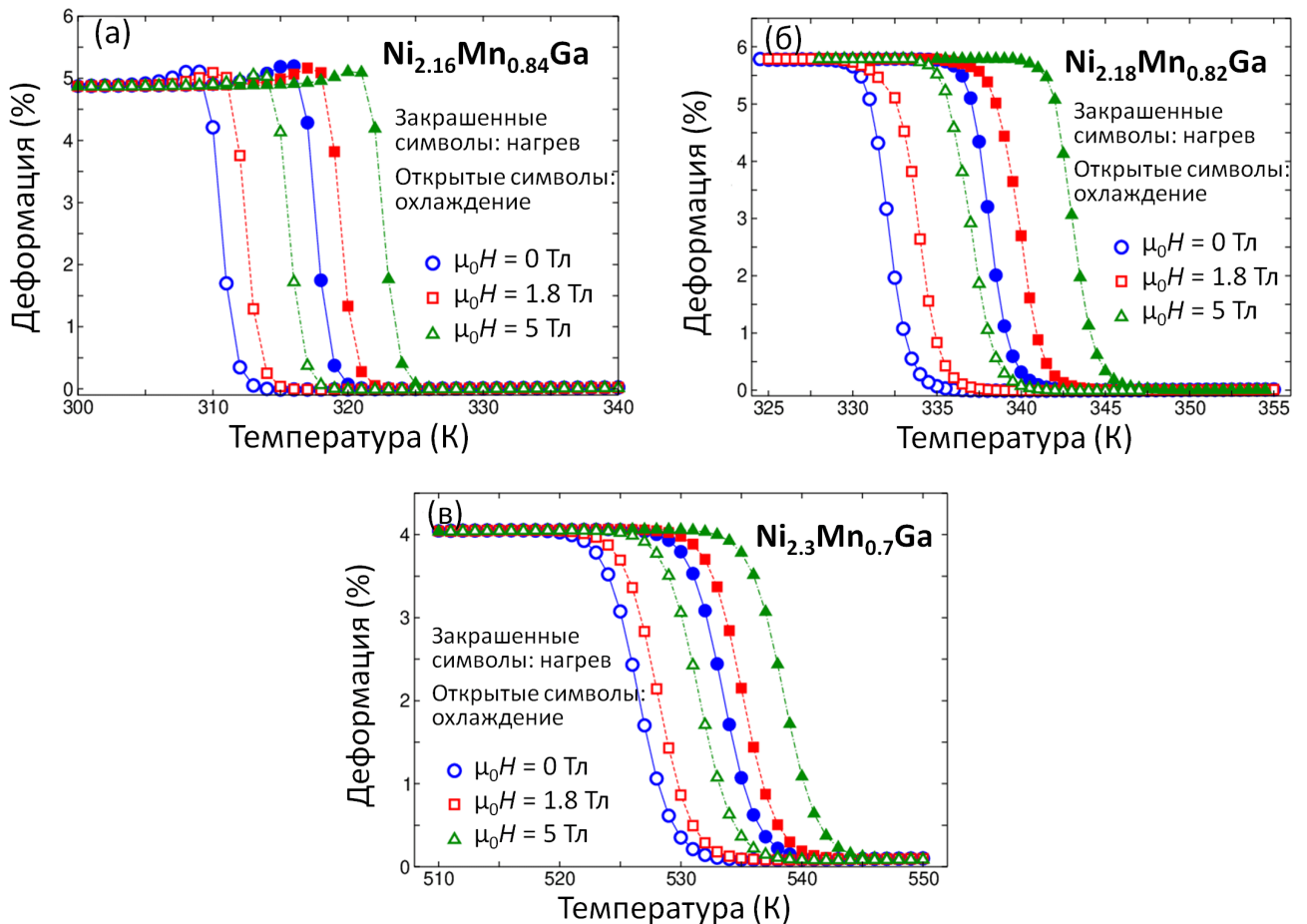


Рисунок 4.1 — Температурные зависимости деформации во внешних магнитных полях 0, 1.8 и 5 Тл для сплавов (а) $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$, (б) $\text{Ni}_{2.18}\text{Mn}_{0.82}\text{Ga}$ и (в) $\text{Ni}_{2.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Ga}$ при охлаждении и нагреве

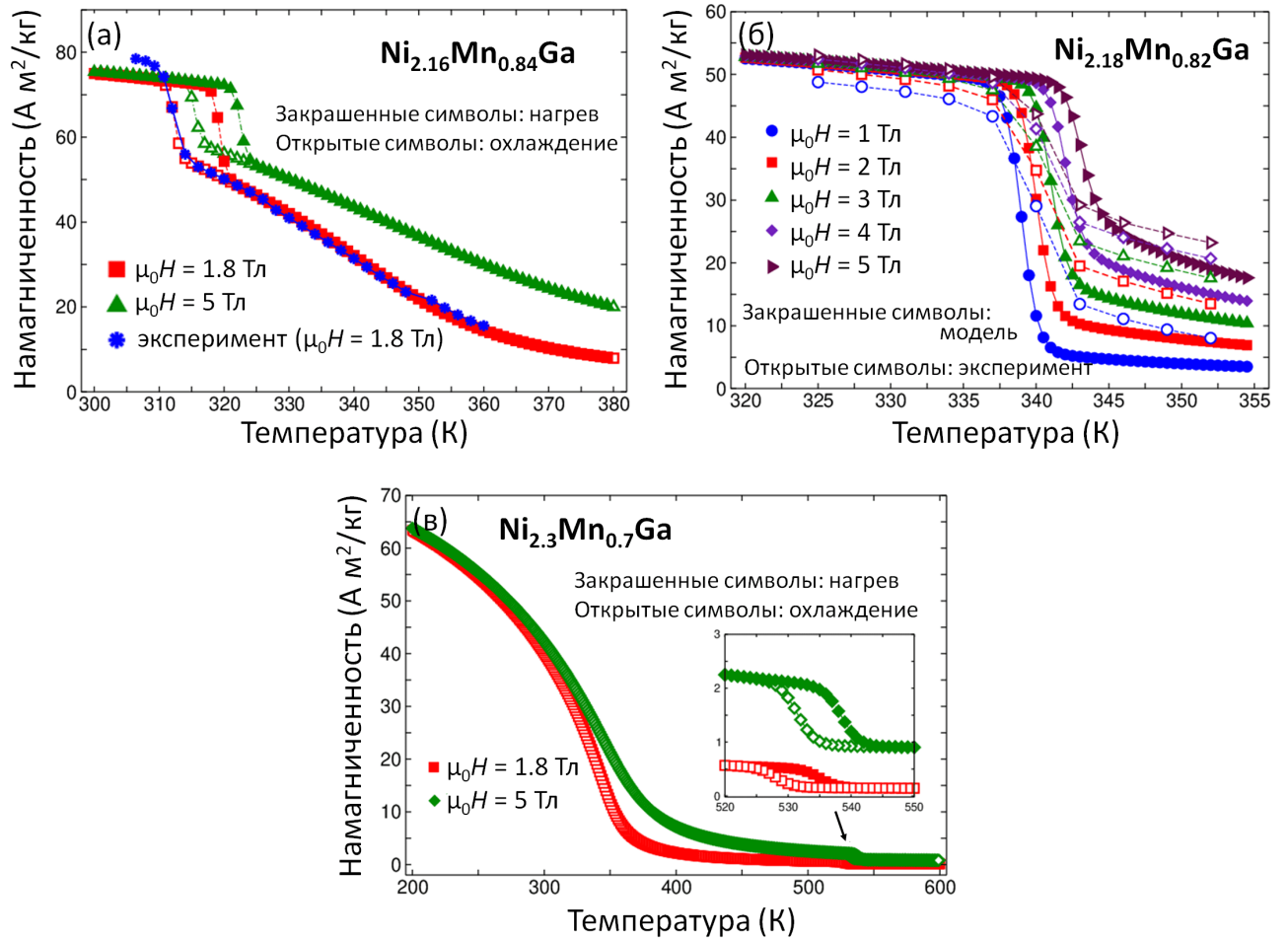


Рисунок 4.2 — Температурные зависимости намагниченности для сплавов (а) $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$, (б) $\text{Ni}_{2.18}\text{Mn}_{0.82}\text{Ga}$ и (в) $\text{Ni}_{2.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Ga}$. Экспериментальные данные для композиций $x = 0.16$ и 0.18 взяты из работ [24; 222]. Теоретические и экспериментальные кривые для сплава $\text{Ni}_{2.18}\text{Mn}_{0.82}\text{Ga}$ приведены при нагреве

ся сменой ФМ упорядочения на ПМ и отсутствием гистерезиса. Однако, при структурном переходе, имеющем место в ПМ фазе, наблюдается несущественное изменение намагниченности, сопровождающееся гистерезисом.

Исследование магнитокалорических свойств сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ проведено посредством вычисления изменения магнитной части энтропии при изменении магнитного поля от 0 до 1.8 и 5 Тл для случаев нагрева и охлаждения. Кроме того, проведено сравнение результатов моделирования с расчетами МКЭ из соотношения Максвелла:

$$\Delta S^{mag}(T, H) = \mu_0 \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right) dH.$$

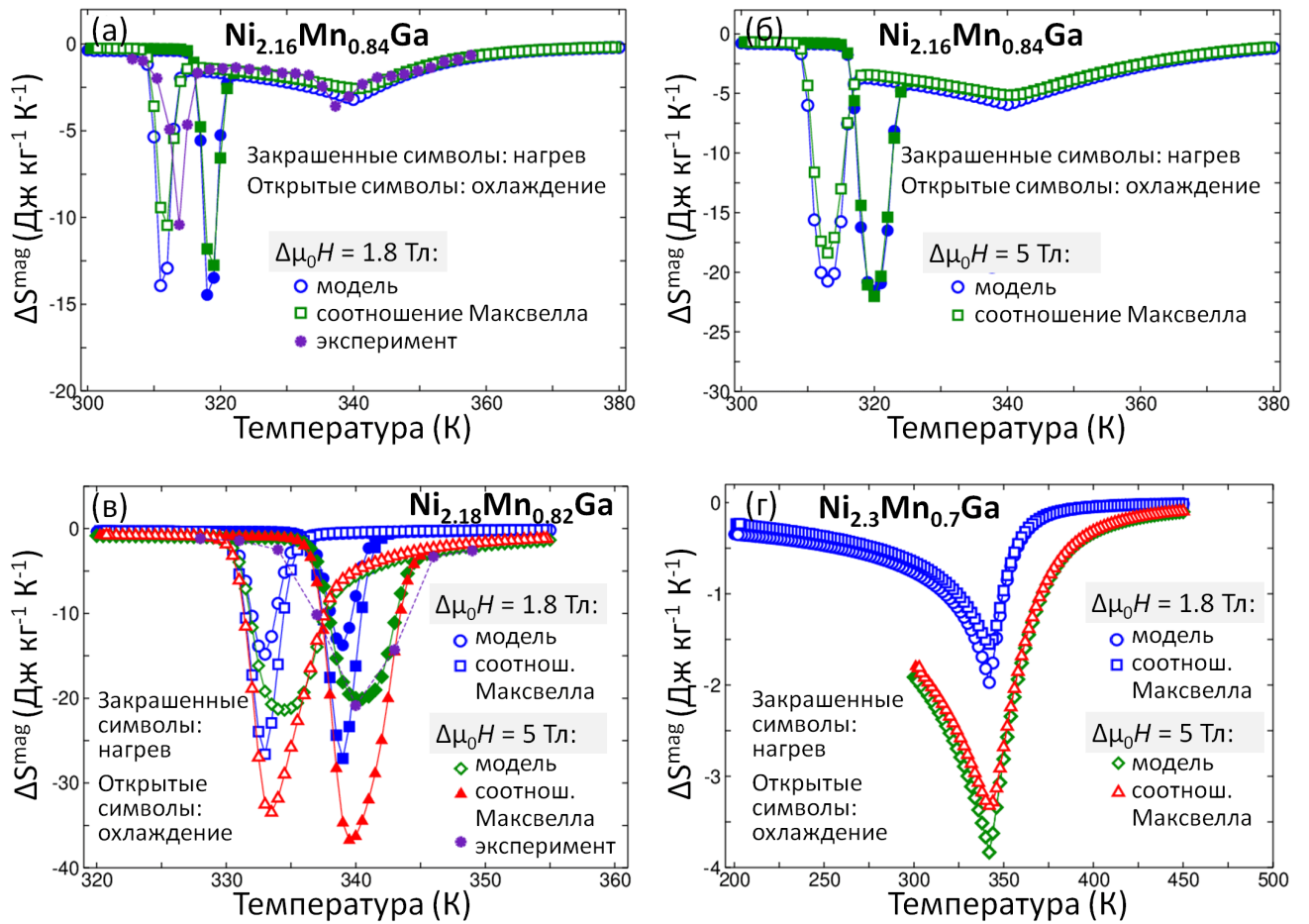


Рисунок 4.3 — Температурные зависимости изменения магнитной энтропии при изменении внешнего магнитного поля 1.8 и 5 Тл для сплавов (а),(б) $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$, (в) $\text{Ni}_{2.18}\text{Mn}_{0.82}\text{Ga}$ и (г) $\text{Ni}_{2.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Ga}$. Экспериментальные данные для случаев $x = 0.16$ и 0.18 взяты из работ [24] и [222]

В данном случае набор кривых $M(\mu_0 H)$ был получен с шагом 0.1 Тл.

Из рисунка 4.3 видно, что усиление магнитного поля с 1.8 до 5 Тл ведет к увеличению МКЭ и уширению пиков ΔS , что свидетельствует о увеличении хладоёмкости рассматриваемых сплавов. Для композиций $x = 0.16$ и 0.18 МКЭ становится более ярко выраженным, возрастая примерно на $7 \text{ Дж}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$. Изменение энтропии в поле 5 Тл для этих сплавов равно -20.7 и $-21.4 \text{ Дж}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, соответственно, что делает их интересными для рассмотрения в качестве хладагентов. В отличие от них, для сплава $\text{Ni}_{2.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Ga}$ изменение энтропии возрастает на $-1.8 \text{ Дж}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ при увеличении поля от 1.8 до 5 Тл. Что касается сравнения с расчетами из соотношения Максвелла, из рисунка 4.3(а,б) видно, что результаты моделирования для $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ дают слегка завышенные значения МКЭ по сравнению с соотношением Максвелла

и экспериментом [24]. Обратная ситуация наблюдается для сплава со связанным магнитоструктурным переходом $\text{Ni}_{2.18}\text{Mn}_{0.82}\text{Ga}$ (рисунок 4.3(в)). В этом случае результаты моделирования хорошо согласуются с экспериментом [24], тогда как соотношение Максвелла дает завышенное значение МКЭ, что обусловлено резким изменением теоретически рассчитанных кривых намагниченности в точке структурного перехода по сравнению с более пологими экспериментальными кривыми. В целом, величина МКЭ в соединениях $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ и $\text{Ni}_{2.18}\text{Mn}_{0.82}\text{Ga}$ при охлаждении немного меньше, чем при нагреве.

Однако, стоит отметить, что большое изменение магнитной энтропии не является достаточным показателем эффективности хладагента. Важной характеристикой является также ширина температурного диапазона, в котором наблюдается МКЭ. Для оценки материала по этому критерию используется хладоёмкость q_{RC} , показывающая, какое количество теплоты может быть отведено при охлаждении 1 кг материала за один цикл при определенном изменении магнитного поля. Результаты расчетов хладоёмкости сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ ($x = 0.16, 0.18$ и 0.3) представлены в Таблице 16. Несмотря на то, что

Таблица 16 — Магнитокалорические свойства сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ ($x = 0.16, 0.18$ и 0.3), полученные с помощью представленной модели (модель), соотношения Максвелла (Максвелл) и из эксперимента (эксп.). Здесь ΔS ($\text{Дж}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) - изменение магнитной части энтропии при фазовом переходе, δT (К) - разность температур на половине высоты пика ΔS , $q_{RC} = \Delta S \delta T$ ($\text{Дж}\cdot\text{кг}^{-1}$) - хладоёмкость соединения

		$\Delta\mu_0 H = 1.8$ Тл			$\Delta\mu_0 H = 5$ Тл		
		ΔS	δT	q_{RC}	ΔS	δT	q_{RC}
$\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$	модель	-14.0	2.6	36.4	-20.7	5.4	111.8
	Максвелл	-10.5	2.6	27.3	-18.4	4.9	90.2
	эксп.	-10.4	2.7	28.1	–	–	–
$\text{Ni}_{2.18}\text{Mn}_{0.82}\text{Ga}$	модель	-15.0	2.6	39.0	-20.0	5.2	104.0
	Максвелл	-26.5	2.4	63.6	-36.7	4.7	172.5
	эксп.	–	–	–	-21.0	7.0	147.0
$\text{Ni}_{2.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Ga}$	модель	-2.0	40.3	79.8	-3.8	57.6	218.9
	Максвелл	-1.6	41.2	65.9	-3.3	62.8	207.2

сплав $\text{Ni}_{2.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Ga}$ обладает наименьшим изменением намагниченности, хладодоёмкость данного сплава вдвое больше по сравнению с $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ и $\text{Ni}_{2.18}\text{Mn}_{0.82}\text{Ga}$. Это связано с тем, что интервал температур, в котором происходит МКЭ, на порядок больше по сравнению с другими рассматриваемыми сплавами серии.

4.5 Магнитные и магнитокалорические свойства сплава $\text{Ni}_{1.83}\text{Mn}_{1.46}\text{In}_{0.54}\text{Co}_{0.17}$

В настоящем разделе представлены результаты вычисления магнитных и магнитокалорических свойств сплава Гейслера $\text{Ni}_{1.83}\text{Mn}_{1.46}\text{In}_{0.54}\text{Co}_{0.17}$ с помощью предложенной теоретической модели. Рассмотрено влияние внешнего магнитного поля и давления на поведение характеристик этого сплава вблизи точек структурного и магнитного перехода.

Температурные зависимости намагниченности во внешнем магнитном поле 1 Тл, вычисленные при нагреве и охлаждении, представлены на рисунке 4.4. Видно, что приложение внешнего давления сдвигает температуру структурно-

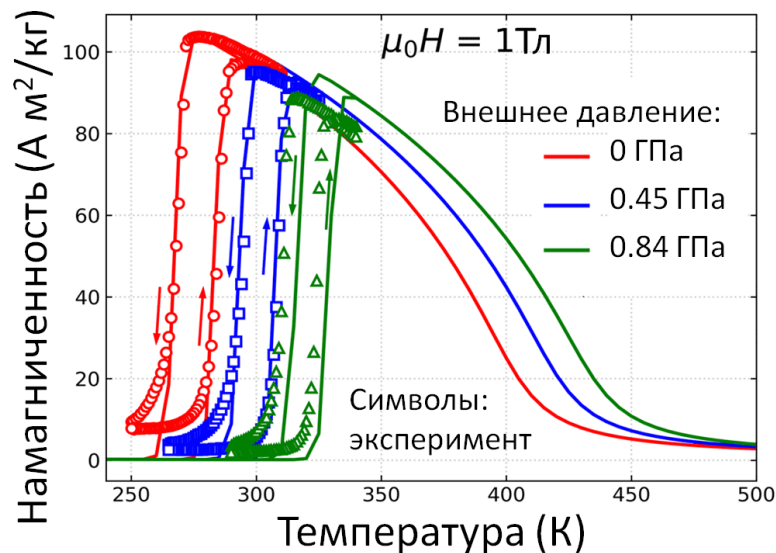


Рисунок 4.4 — Температурные зависимости намагниченности сплава $\text{Ni}_{1.83}\text{Mn}_{1.46}\text{In}_{0.54}\text{Co}_{0.17}$ при давлении 0, 0.45 и 0.84 ГПа в магнитном поле 1 Тл. Открытые символы соответствуют экспериментальным данным [40] для нагрева и охлаждения

го перехода в область более высоких значений. Это свидетельствует о том, что мартенситная фаза может существовать в более широком диапазоне температур. Температура магнитного перехода в аустенитной фазе также сдвигается в область более высоких температур при приложении внешнего давления, однако этот сдвиг $dT_C/d\sigma$ меньше, чем для температуры мартенситного перехода. Как можно видеть из рисунка 4.4, расчётное значение величины сдвига $dT_m/d\sigma$ не противоречит эксперименту [40]. К сожалению, на данный момент в литературе нет экспериментальных свидетельств о величине $dT_C/d\sigma$ в магнитном поле 1 Тл для сплава Ni-Co-Mn-In. Тем не менее, согласно работе [29], сдвиг температуры Кюри может варьироваться от +0.9 К/кбар для Ni_2MnIn до +4.1 К/кбар для Ni_2MnSb в слабых магнитных полях (50 Э). Полученное с помощью моделирования значение $dT_C/d\sigma = 3.57$ К/кбар в магнитном поле 1 Тл входит в указанный диапазон.

Температурные зависимости намагниченности сплава $\text{Ni}_{1.83}\text{Mn}_{1.46}\text{In}_{0.54}\text{Co}_{0.17}$ при мартенситном переходе для случаев нагрева и охлаждения приведены на рисунке 4.5. Видно, что как в отсутствие внешнего давления, так и при приложении 0.84 ГПа, температура мартенситного перехода уменьшается с увеличением магнитного поля. Такое поведение ясно свидетельствует о том, что магнитное поле стабилизирует аустенитную фазу. Из рисунка 4.5 определены температуры мартенситного перехода A_s , A_f и M_s , M_f и построены зависимости этих тем-

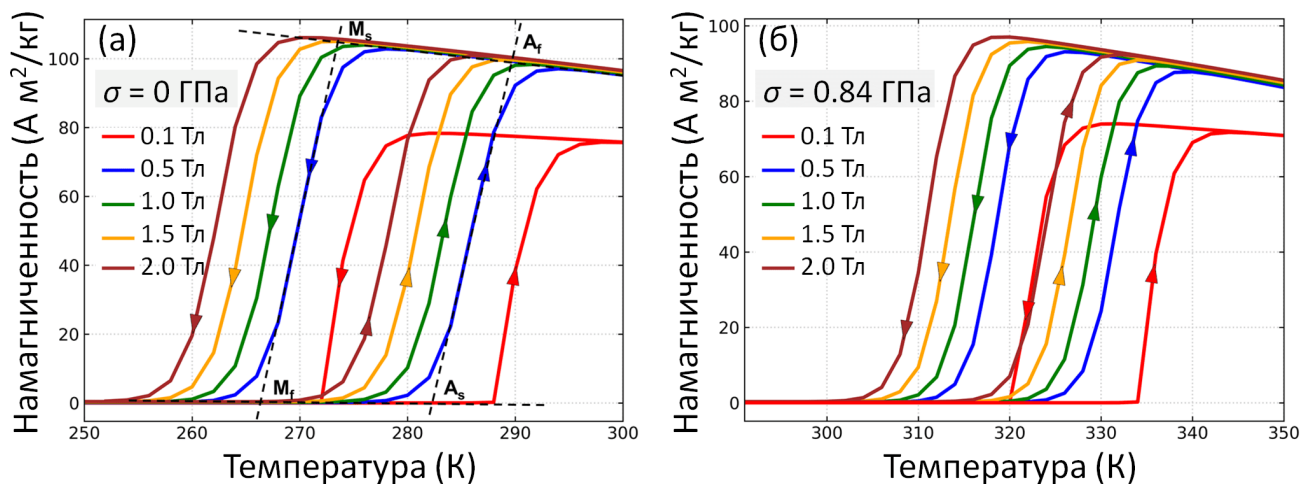


Рисунок 4.5 — Температурные зависимости намагниченности сплава $\text{Ni}_{1.83}\text{Mn}_{1.46}\text{In}_{0.54}\text{Co}_{0.17}$ в различных магнитных полях при давлении (а) 0 ГПа и (б) 0.84 ГПа

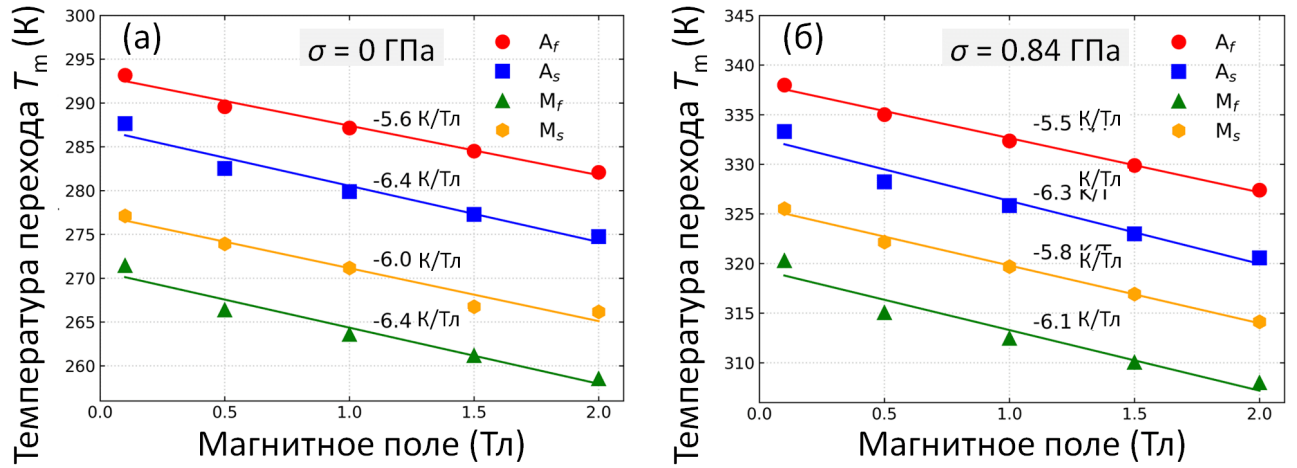


Рисунок 4.6 — Полевая зависимость температур переходов A_s , A_f , M_s и M_f для сплава $\text{Ni}_{1.83}\text{Mn}_{1.46}\text{In}_{0.54}\text{Co}_{0.17}$ при давлении (а) 0 ГПа и (б) 0.84 ГПа. Сплошными линиями представлена линейная аппроксимация

ператур от величины магнитного поля ($T_m - \mu_0 H$) (рисунок 4.6). Кривые $\frac{1}{\mu_0} \frac{dT_m}{dH}$ демонстрируют убывающий характер при увеличении магнитного поля от 0.1 до 2 Тл. Результаты моделирования показывают, что приложение внешнего давления ведёт к уменьшению наклона кривой $\frac{1}{\mu_0} \frac{dT_m}{dH}$, что качественно воспроизводит эксперимент [40]. Таким образом, прикладывая внешнее напряжение и изменяя его величину, можно изменять температурный диапазон сосуществования аустенитной и мартенситной фаз во внешнем магнитном поле и добиться МКЭ при комнатных температурах. Однако стоит отметить, что изменение наклона модельной кривой не столь значительно по сравнению с экспериментом [40], что может быть связано с меньшей величиной смещения температуры перехода, полученной при моделировании (см. рисунок 4.4). Различия обусловлены тем, что при моделировании учитывается одноосное напряжение, тогда как в эксперименте с $\text{Ni}_{1.83}\text{Mn}_{1.46}\text{In}_{0.54}\text{Co}_{0.17}$ давление было гидростатическим. Несмотря на количественные различия, модель даёт адекватное качественное описание магнитных свойств сплава вблизи точки фазового перехода.

На рисунке 4.7 представлена температурно-полевая зависимость магнитной энтропии рассматриваемого сплава вблизи мартенситного перехода при внешнем давлении 0.84 ГПа. Видно, что магнитная энтропия демонстрирует скачкообразное поведение при переходе между слабо магнитным мартенситом и ФМ аустенитом. Более того, увеличение магнитного поля до 5 Тл ведёт к линейному уменьшению магнитной энтропии ($\frac{1}{\mu_0} \frac{dS^{mag}}{dH} \approx 0.26 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К} \cdot \text{Тл})$)

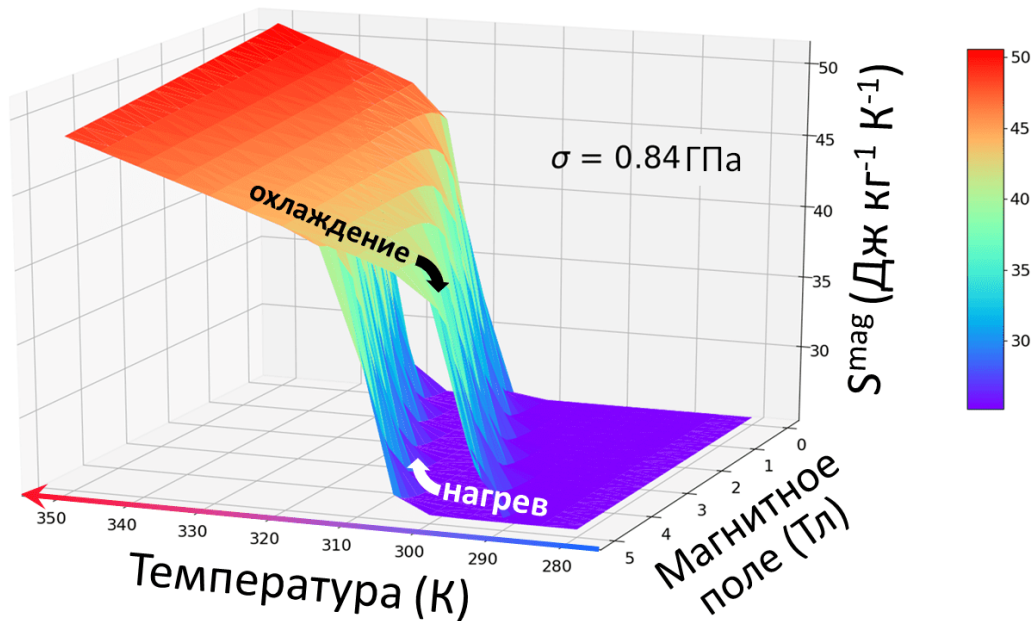


Рисунок 4.7 — Температурно-полевая зависимость магнитной энтропии сплава $\text{Ni}_{1.83}\text{Mn}_{1.46}\text{In}_{0.54}\text{Co}_{0.17}$ при давлении 0.84 ГПа для случаев нагрева и охлаждения ввиду увеличения магнитного порядка в аустените. Кроме того, область мартенситного перехода смещается в область комнатных температур при приложении внешнего магнитного поля.

Результаты моделирования МКЭ представлены на рисунке 4.8. На рисунке 4.8(а) приведён обратный магнитокалорический эффект (ΔS^{mag}), наблюдаемый при мартенситном переходе для случаев изменения магнитных полей 1 и 2 Тл в сравнении с экспериментальными данными работы [40], полученными из измерений теплоёмкости. Увеличение изменения магнитного поля с 1 до 2 Тл ведёт к тому, что МКЭ становится более ярко выраженным, возрастая более чем в 1.33 раза. Между тем увеличение внешнего давления с 0 до 0.84 ГПа ведёт к тому, что пик МКЭ сдвигается с 285 до 330 К. Кроме того величина пика МКЭ увеличивается, что вызвано ослаблением намагниченности при давлении. Полученные с помощью теоретической модели зависимости ΔS^{mag} хорошо согласуются с экспериментом.

Результаты моделирования обратного ($\Delta S^{mag} > 0$) и прямого ($\Delta S^{mag} < 0$) МКЭ для случая изменения магнитного поля 1 и 2 Тл представлены на рисунке 4.8(б). Отметим, что прямой МКЭ наблюдается при ФМ-ПМ фазовом переходе в аустенитной фазе. Такой переход является переходом II рода и, в отличие от мартенситного перехода, не сопровождается гистерезисом. Как следствие, величина прямого МКЭ значительно меньше, чем обратного, в слу-

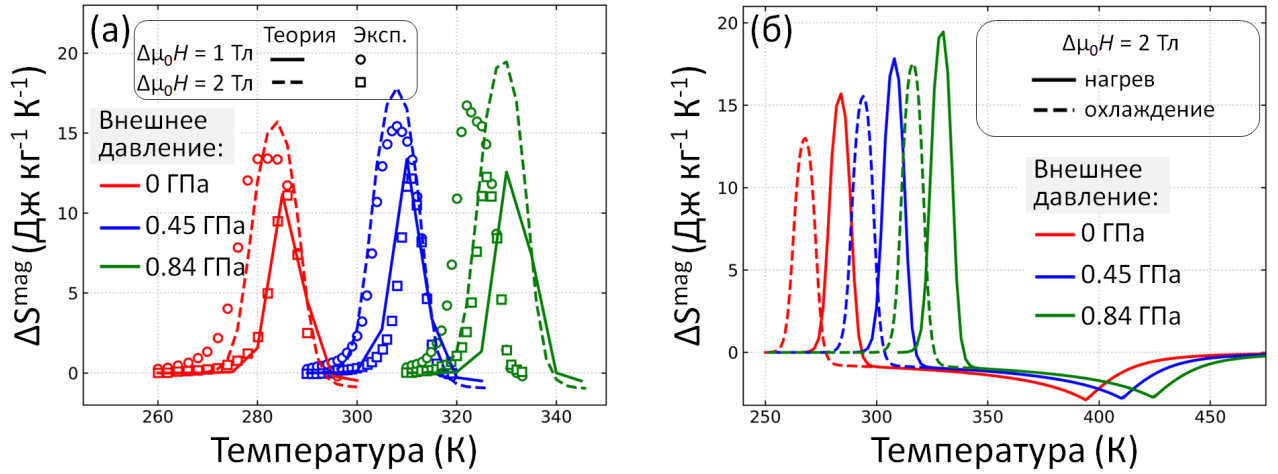


Рисунок 4.8 — Температурная зависимость изменения магнитной энтропии сплава $\text{Ni}_{1.83}\text{Mn}_{1.46}\text{In}_{0.54}\text{Co}_{0.17}$ при давлении 0, 0.45 и 0.84 ГПа. (а) Результаты моделирования обратного МКЭ в сравнении с экспериментальными данными [40] при изменении магнитного поля 1 и 2 Тл для случая охлаждения. (б) Результаты моделирования обратного и прямого МКЭ при изменении магнитного поля 2 Тл для случаев нагрева и охлаждения

чае которого играют роль как магнитная, так и структурная подсистемы. Как видно из рисунка, приложение внешнего давления ведет к смещению МКЭ в область высоких температур. Кроме того, величина обратного МКЭ увеличивается с увеличением давления, тогда как величина прямого МКЭ меняется незначительно.

4.6 Выводы по главе

В настоящей главе представлены результаты теоретического исследования магнитных и магнитокалорических свойств сплавов Гейслера $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ ($x = 0.16, 0.18$ и 0.3) и $\text{Ni}_{1.83}\text{Mn}_{1.46}\text{In}_{0.54}\text{Co}_{0.17}$ при конечных температурах, выполненные с помощью макроскопической модели. Представленная модель основана на теории размытых фазовых переходов Малыгина, теории фазовых переходов I рода Бина-Родбелла и теории молекулярного поля.

Для сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ ($x = 0.16, 0.18$ и 0.3) исследованы температурные зависимости деформации, намагниченности и изотермического изменения

энтропии. В результате исследования температурных зависимостей деформации и намагниченности установлено, что магнитное поле приводит к смещению температуры мартенситного перехода и перегиба намагниченности в область более высоких температур. Расчёты магнитокалорических свойств $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ ($x = 0.16, 0.18$ и 0.3) показывают, что наибольшее изменение магнитной части энтропии наблюдается для композиций $x = 0.16$ и 0.18 . Однако, наибольшей хладоёмкостью обладает соединение $x = 0.3$, которое, несмотря на небольшое изменение энтропии при магнитном переходе, демонстрирует МКЭ в более широком температурном диапазоне вследствие фазового перехода II рода. Проведенное исследование показало, что сплавы $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ ($x = 0.16, 0.18$ и 0.3) могут считаться перспективными кандидатами для использования в качестве хладагентов в технологии магнитного охлаждения.

Для сплава $\text{Ni}_{1.83}\text{Mn}_{1.46}\text{In}_{0.54}\text{Co}_{0.17}$ исследованы температурные зависимости намагниченности и изменения магнитной энтропии во внешних магнитных полях и при приложении одноосного напряжения. Показано, управление температурой мартенситного перехода может (помимо изменения композиции) осуществляться также посредством приложения внешнего давления или помещения образца во внешнее магнитное поле. В отличие от включения магнитного поля, приложение внешнего давления ведёт к увеличению температуры мартенситного перехода и смещению её в область комнатных. Что касается магнитокалорических свойств, МКЭ усиливается в магнитных полях и полях внешних механических напряжений.

Рассмотренный подход для моделирования магнитных и магнитокалорических свойств сплавов Гейслера показал свою работоспособность на примере рассмотренных выше сплавов. Предложенная модель обладает хорошей предсказательной силой и может быть использована для предсказания новых потенциально пригодных для технологии магнитного охлаждения материалов.

Основные результаты настоящей главы отражены в работах [A4; A11; A13].

Заключение

1. С помощью первопринципного исследования структурных, магнитных и электронных свойств сплавов на основе Ni и Fe показано, что мета-GGA SCAN функционал даёт заниженный равновесный параметр решётки по сравнению с GGA PBE функционалом и экспериментом. Показано, что для систем с ФМ упорядочением SCAN, в отличие от PBE, ошибочно предсказывает в качестве энергетически выгодного ФМ упорядочение. Однако, SCAN лучше чем PBE предсказывает соотношение тетрагональности мартенсита Ni_2MnGa . Исследование магнитных свойств показало, что SCAN даёт завышенные значения полных и поэлементных магнитных моментов по сравнению с PBE и экспериментом. Влияние обменно-корреляционного потенциала на электронные свойства сплавов Гейслера выражается в усилении обменного расщепления в случае SCAN функционала по сравнению с PBE.
2. Для сплава Fe_2NiGa предсказана «слоистая» T^p структура, энергетически более выгодная по сравнению с наблюдаемой в сплавах Гейслера структурой $L2_1$.
3. Проведено первопринципное исследование фононных спектров сплавов Ni-Mn-Ga, Ni_2MnAl и Pd_2MnZ ($Z = \text{Ga, Ge, As}$). Для сплавов Ni_2MnGa и Ni_2MnAl , демонстрирующих фононную неустойчивость, исследование влияния размера и геометрии модельной суперячейки показало, что недостаточный размер ячейки либо вовсе не позволяет обнаружить аномалию поперечного акустического фонона TA_2 , присущую этим сплавам, либо даёт не согласующийся с экспериментом диапазон неустойчивости. Показано, что химический беспорядок, введённый посредством добавлением избыточных атомов Ni, и структурный беспорядок, заключающийся в «перемешивании» атомов Ni и Mn, ведёт к увеличению частоты TA_2 фонона. С учётом того, что на эксперименте не наблюдается полного смягчения поперечной акустической моды можно сделать вывод о том, что экспериментальные образцы сплава Ni_2MnGa являются частично разупорядоченными.
4. Модернизирована феноменологическая модель, основанная на теории размытых фазовых переходов, теории фазовых переходов I рода

Бина-Родбелла и теории молекулярного поля, для описания магнитных и магнитокалорических свойств сплавов Гейслера. С помощью этой модели предсказано большое значение хладоёмкости для сплава $\text{Ni}_{2.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Ga}$. На примере хорошо исследованной с экспериментальной точки зрения композиции ($\text{Ni}_{1.83}\text{Mn}_{1.46}\text{In}_{0.54}\text{Co}_{0.17}$) показана работоспособность данной модели для описания магнитокалорических свойств сплавов при давлении.

Благодарности

Автор бесконечно благодарен своему научному руководителю Соколовскому Владимиру Владимировичу и наставнику Бучельникову Василию Дмитриевичу за открытие научного мира, бесценный опыт, переданный за годы совместной работы, и неоценимую помощь и поддержку на всём протяжении подготовки диссертации. Спасибо Владимиру Владимировичу за дельные советы, всегда подтверждаемые личным примером, за стимул двигаться вперёд и за веру в силы автора. Благодарность и восхищение Василию Дмитриевичу автор выражает за создание и управление научной группой, которая стала второй семьёй. Автор особенно отмечает удивительную способность Василия Дмитриевича задавать направление развития всего научного коллектива как целого и в то же время учитывать интересы и способствовать росту каждого члена команды в отдельности.

В рамках этого дружного коллектива, автор искренне благодарит своих замечательных коллег и друзей Загребина Михаила Александровича, Матюнину Марию Викторовну, Байгутлина Данила Расуловича и Павлухину Оксану Олеговну за продуктивную и интересную совместную работу, а также огромную – зачастую самоотверженную! – помощь и содействие в любых вопросах. За совместную работу автор также благодарит сотрудников физического факультета ФГБОУ ВО «ЧелГУ» и в частности коллектив кафедры физики конденсированного состояния. Особая благодарность выражается Дудорову Александру Егоровичу, Лапте Александру Владимировичу и Бычкову Игорю Валерьевичу за многолетнее участие в становлении личности автора.

За доброе сотрудничество, обмен опытом и поддержку во время важных докладов на конференциях автор благодарит своих друзей и коллег из Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН Дильмиеву Эльвину Тимербулатовну и Каманцева Александра Павловича. За блестящий пример научных достижений и умения вести работу, а также добрые наставления автор благодарит Алиева Ахмеда Магомедовича, Шаврова Владимира Григорьевича, Екомасова Евгения Григорьевича и Прудникова Павла Владимировича.

Особенная благодарность выражается дорогому мужу Мирошкину Алексею Викторовичу за проявленное терпение, поддержку и помощь во время подготовки диссертации. Автор бесконечно благодарит родителей Николаева Николая Семёновича и Николаеву Елену Георгиевну и сестру Николаеву Анастасию Николаевну за предоставленную возможность обучения в «Челябинском государственном университете», 10 лет назад определившую пройденный автором путь, и постоянное чуткое участие.

Список литературы

1. Occurrence of ferromagnetic shape memory alloys / M. Wuttig, L. Liu, K. Tsuchiya, [et al.] // Journal of Applied Physics. — 2000. — Vol. 87, no. 9. — P. 4707–4711.
2. 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. — Vol. 60, no. 20. — P. 6883–6891.
3. Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions / J. Liu, T. Gottschall, K. P. Skokov, [et al.] // Nature Materials. — 2012. — Vol. 11, no. 7. — P. 620–626.
4. 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. — Vol. 251, no. 10. — P. 2104–2113.
5. Giant magnetic-field-induced strain in NiMnGa seven-layered martensitic phase / A. Sozinov, A. Likhachev, N. Lanska, [et al.] // Applied Physics Letters. — 2002. — Vol. 80, no. 10. — P. 1746–1748.
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. — Vol. 19, no. 7. — P. 983–998.
7. *Graf, T.* Simple rules for the understanding of Heusler compounds / T. Graf, C. Felser, S. S. Parkin // Progress in Solid State Chemistry. — 2011. — T. 39, № 1. — C. 1–50.
8. Large magnetic-field-induced strains in Ni₂MnGa single crystals / K. Ullakko, J. Huang, C. Kantner, [et al.] // Applied Physics Letters. — 1996. — Vol. 69, no. 13. — P. 1966–1968.
9. Giant solid-state barocaloric effect in the Ni–Mn–In magnetic shape-memory alloy / L. Mañosa, D. González-Alonso, A. Planes, [et al.] // Nature Materials. — 2010. — Vol. 9, no. 6. — P. 478–481.

10. Magnetic and martensitic transformations of NiMnX ($X = \text{In, Sn, Sb}$) ferromagnetic shape memory alloys / Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda, [et al.] // Applied Physics Letters. — 2004. — Vol. 85, no. 19. — P. 4358–4360.
11. Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation / R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, [et al.] // Nature. — 2006. — Vol. 439, no. 7079. — P. 957–960.
12. Investigation of the intermediate phase and magnetocaloric properties in high-pressure annealing Ni–Mn–Co–Sn alloy / S. Ma, H. Xuan, C. Zhang, [et al.] // Applied Physics Letters. — 2010. — Vol. 97, no. 5. — P. 052506.
13. Identification of quaternary shape memory alloys with near-zero thermal hysteresis and unprecedented functional stability / R. Zarnetta, R. Takahashi, M. L. Young, [et al.] // Advanced Functional Materials. — 2010. — Vol. 20, no. 12. — P. 1917–1923.
14. Martensitic transformation and magnetic properties of Heusler alloy Ni–Fe–Ga ribbon / Z. Liu, H. Liu, X. Zhang [и др.] // Physics Letters A. — 2004. — T. 329, № 3. — C. 214–220.
15. Electronic structure and ferromagnetism in the martensitic-transformation material Ni₂FeGa / Z. H. Liu, H. N. Hu, G. D. Liu, [et al.] // Physical Review B. — 2004. — Vol. 69, issue 13. — P. 134415.
16. Magnetostructural transformation and magnetoresponse properties of MnNiGe_{1-x}Sn_x alloys / E. Liu, Y. Du, J. Chen, [et al.] // IEEE Transactions on Magnetics. — 2011. — Vol. 47, no. 10. — P. 4041–4043.
17. Magnetic properties and possible martensitic transformation in Mn₂NiSi and Ni₂MnSi Heusler alloys / Q.-L. Fang, J.-M. Zhang, X.-M. Zhao, [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2014. — Vol. 362. — P. 42–46.
18. Magnetic and anomalous transport properties in Fe₂MnAl / Z. Liu, X. Ma, F. Meng, [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. — 2011. — Vol. 509, no. 7. — P. 3219–3222.
19. Magnetostrictive and shape memory properties of Heusler type Co₂NiGa alloys / M. Sato, T. Okazaki, Y. Furuya, [et al.] // Materials Transactions. — 2003. — Vol. 44, no. 3. — P. 372–376.

20. The effect of electronic and magnetic valences on the martensitic transformation of CoNiGa shape memory alloys / E. Dogan, I. Karaman, N. Singh, [et al.] // *Acta Materialia*. — 2012. — Vol. 60, no. 8. — P. 3545–3558.
21. The crystal structure and phase transitions of the magnetic shape memory compound Ni₂MnGa / P. Brown, J. Crangle, T. Kanomata, [et al.] // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2002. — Vol. 14, no. 43. — P. 10159.
22. *Buchelnikov, V.* Magnetocaloric effect in Ni-Mn-*X* (*X* = Ga, In, Sn, Sb) Heusler alloys / V. Buchelnikov, V. Sokolovskiy // *The Physics of Metals and Metallography*. — 2011. — Vol. 112, no. 7. — P. 633–665.
23. 6% magnetic-field-induced strain by twin-boundary motion in ferromagnetic Ni–Mn–Ga / S. J. Murray, M. Marioni, S. Allen, [et al.] // *Applied Physics Letters*. — 2000. — Vol. 77, no. 6. — P. 886–888.
24. Magnetocaloric effect in Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga Heusler alloys / A. Cherechukin, T. Takagi, M. Matsumoto, [et al.] // *Physics Letters A*. — 2004. — Vol. 326, no. 1/2. — P. 146–151.
25. Magnetic field and stress induced martensite reorientation in NiMnGa ferromagnetic shape memory alloy single crystals / H. Karaca, I. Karaman, B. Basaran, [et al.] // *Acta Materialia*. — 2006. — Vol. 54, no. 1. — P. 233–245.
26. Phase transitions in Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga with a high Ni excess / V. Khovaylo, V. Buchelnikov, R. Kainuma, [et al.] // *Physical Review B*. — 2005. — Vol. 72, no. 22. — P. 224408.
27. Effect of low dc magnetic field on the premartensitic phase transition temperature of ferromagnetic Ni₂MnGa single crystals / W. Wang, J. Chen, S. Gao, [et al.] // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2001. — Vol. 13, no. 11. — P. 2607.
28. Energy harvesting using martensite variant reorientation mechanism in a NiMnGa magnetic shape memory alloy / I. Karaman, B. Basaran, H. Karaca, [et al.] // *Applied Physics Letters*. — 2007. — Vol. 90, no. 17. — P. 172505.
29. Magnetic properties of quaternary Heusler alloys Ni_{2-x}Co_xMnGa / T. Kanomata, Y. Kitsunai, K. Sano, [et al.] // *Physical Review B*. — 2009. — Vol. 80, no. 21. — P. 214402.

30. Martensitic transitions and the nature of ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-Sn alloys / T. Krenke, M. Acet, E. F. Wassermann, [et al.] // *Physical Review B*. — 2005. — Vol. 72, no. 1. — P. 014412.
31. Ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-In alloys / T. Krenke, M. Acet, E. F. Wassermann, [et al.] // *Physical Review B*. — 2006. — Vol. 73, no. 17. — P. 174413.
32. *Aksoy, S.* Synthesis and characterization of NiMnIn nanoparticles / S. Aksoy // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2015. — Vol. 373. — P. 236–239.
33. Magnetostructural phase transitions in $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sb}_{25-x}$ Heusler alloys / M. Khan, I. Dubenko, S. Stadler, [et al.] // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2008. — Vol. 20, no. 23. — P. 235204.
34. *Planes, A.* Recent progress and future perspectives in magnetic and metamagnetic shape-memory Heusler alloys / A. Planes, L. Mañosa, M. Acet // *Materials Science Forum*. Vol. 738. — 2013. — P. 391–399.
35. Magnetic properties of the martensitic phase in Ni-Mn-In-Co metamagnetic shape memory alloys / J. Pérez-Landazábal, V. Recarte, V. Sánchez-Alarcos, [et al.] // *Applied Physics Letters*. — 2013. — Vol. 102, no. 10. — P. 101908.
36. Optimization of Ni-Co-Mn-Sn Heusler alloy composition for near room temperature magnetic cooling / X. Chen, V. Naik, R. Mahendiran, [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2015. — Vol. 618. — P. 187–191.
37. Magnetic materials and devices for the 21st century: stronger, lighter, and more energy efficient / O. Gutfleisch, M. A. Willard, E. Brück, [et al.] // *Advanced Materials*. — 2011. — Vol. 23, no. 7. — P. 821–842.
38. *Tishin, A. M.* The magnetocaloric effect and its applications / A. M. Tishin, Y. I. Spichkin. — CRC Press, 2016.
39. *Pecharsky, V. K.* Giant Magnetocaloric Effect in $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ / V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr. // *Physical Review Letters*. — 1997. — Vol. 78, issue 23. — P. 4494–4497.
40. On the $S(T)$ diagram of magnetocaloric materials with first-order transition: Kinetic and cyclic effects of Heusler alloys / T. Gottschall, K. P. Skokov, R. Burriel, [et al.] // *Acta Materialia*. — 2016. — Vol. 107. — P. 1–8.

41. Giant induced anisotropy ruins the magnetocaloric effect in gadolinium / S. Taskaev, M. Kuz'min, K. Skokov, [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2013. — Vol. 331. — P. 33–36.
42. *Kuz'min, M.* Landau-type parametrization of the equation of state of a ferromagnet / M. Kuz'min // Physical Review B. — 2008. — Vol. 77, no. 18. — P. 184431.
43. Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetocaloric effects in $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ compounds and their hydrides / A. Fujita, S. Fujieda, Y. Hasegawa, [et al.] // Physical Review B. — 2003. — Vol. 67, no. 10. — P. 104416.
44. *Nikitin, S. A.* The magnetocaloric effect in $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ compound / S. A. Nikitin // Physics Letters A. — 1990. — Vol. 148. — P. 363–366.
45. Magnetocaloric materials with first-order phase transition: thermal and magnetic hysteresis in $\text{LaFe}_{11.8}\text{Si}_{1.2}$ and $\text{Ni}_{2.21}\text{Mn}_{0.77}\text{Ga}_{1.02}$ / K. Skokov, V. Khovaylo, K.-H. Müller, [et al.] // Journal of Applied Physics. — 2012. — Vol. 111, no. 7. — 07A910.
46. *Brown, G.* Magnetic heat pumping near room temperature / G. Brown // Journal of Applied Physics. — 1976. — Vol. 47, no. 8. — P. 3673–3680.
47. Design improvements of a permanent magnet active magnetic refrigerator / D. Arnold, A. Tura, A. Ruebsaat-Trott, [et al.] // International Journal of Refrigeration. — 2014. — Vol. 37. — P. 99–105.
48. Magnetocaloric energy conversion / A. Kitanovski, J. Tušek, U. Tomc, [et al.]. — Springer, 2016.
49. Too cool to work / X. Moya, E. Defay, V. Heine, [et al.] // Nature Physics. — 2015. — Vol. 11, no. 3. — P. 202–205.
50. *Kitanovski, A.* Innovative ideas for future research on magnetocaloric technologies / A. Kitanovski, P. W. Egolf // International Journal of Refrigeration. — 2010. — Vol. 33, no. 3. — P. 449–464.
51. *Kuz'min, M.* Factors limiting the operation frequency of magnetic refrigerators / M. Kuz'min // Applied Physics Letters. — 2007. — Vol. 90, no. 25. — P. 251916.

52. Magnetic phase transitions and the magnetothermal properties of gadolinium / S. Y. Dan'kov, A. Tishin, V. Pecharsky, [et al.] // *Physical Review B*. — 1998. — Vol. 57, no. 6. — P. 3478.
53. *Dinesen, A.* Direct and indirect measurement of the magnetocaloric effect in $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ ($x \in [0; 0.33]$) / A. Dinesen, S. Linderoth, S. Mørup // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2005. — Vol. 17, no. 39. — P. 6257.
54. The maximal cooling power of magnetic and thermoelectric refrigerators with $\text{La}(\text{FeCoSi})_{13}$ alloys / K. Skokov, A. Y. Karpenkov, D. Y. Karpenkov, [et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 2013. — Vol. 113, no. 17. — 17A945.
55. Consequences of the magnetocaloric effect on magnetometry measurements / B. R. Hansen, C. R. H. Bahl, L. T. Kuhn, [et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 2010. — Vol. 108, no. 4. — P. 043923.
56. Magnetocaloric properties of $\text{La}(\text{Fe,Co,Si})_{13}$ bulk material prepared by powder metallurgy / M. Katter, V. Zellmann, G. W. Reppel, [et al.] // *IEEE Transactions on Magnetics*. — 2008. — Vol. 44, no. 11. — P. 3044–3047.
57. Thermal transport properties of magnetic refrigerants $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ and their hydrides, and $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ and MnAs / S. Fujieda, Y. Hasegawa, A. Fujita, [et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 2004. — Vol. 95, no. 5. — P. 2429–2431.
58. Heat exchangers made of polymer-bonded $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}$ / K. Skokov, D. Y. Karpenkov, M. Kuz'min, [et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 2014. — Vol. 115, no. 17. — 17A941.
59. Anomalously high entropy change in FeRh alloy / M. Annaorazov, S. Nikitin, A. Tyurin, [et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 1996. — Vol. 79, no. 3. — P. 1689–1695.
60. Giant adiabatic temperature change in FeRh alloys evidenced by direct measurements under cyclic conditions / A. Chirkova, K. Skokov, L. Schultz, [et al.] // *Acta Materialia*. — 2016. — Vol. 106. — P. 15–21.
61. Hysteresis of magnetostructural transitions: repeatable and non-repeatable processes / V. Provenzano, E. Della Torre, L. H. Bennett, [et al.] // *Physica B: Condensed Matter*. — 2014. — Vol. 435. — P. 138–143.

62. Modeling the fractional magnetic states of magnetostructural transformations / E. Della Torre, H. ElBidweihy, V. Provenzano, [et al.] // *Physica B: Condensed Matter*. — 2014. — Vol. 435. — P. 50–53.
63. Reduction of hysteresis loss and large magnetocaloric effect in the C- and H-doped $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ compounds around room temperature / H. Zhang, B. Shen, Z. Xu, [et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 2012. — Vol. 111, no. 7. — 07A909.
64. Low-field-actuated giant magnetocaloric effect and excellent mechanical properties in a NiMn-based multiferroic alloy / D. Cong, L. Huang, V. Hardy, [et al.] // *Acta Materialia*. — 2018. — Vol. 146. — P. 142–151.
65. *Chernenko, V.* Ferromagnetic shape memory alloys: scientific and applied aspects / V. Chernenko, S. Besseghini // *Sensors and Actuators A: Physical*. — 2008. — Vol. 142, no. 2. — P. 542–548.
66. *Sokolovskiy, V. V.* Novel achievements in the research field of multifunctional shape memory Ni-Mn-In and Ni-Mn-In-Z Heusler alloys / V. V. Sokolovskiy, M. A. Zagrebin, V. D. Buchelnikov // *Materials Science Foundations*. Vol. 81. — Trans Tech Publ. 2015. — P. 38–76.
67. Ab initio and Monte-Carlo investigations of the magnetic exchange and Curie temperature of $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$ alloys / V. Sokolovskiy, M. Zagrebin, P. Entel, [et al.] //. — 2011. — Vol. 38, no. 38. — P. 11.
68. Complex magnetic ordering as a driving mechanism of multifunctional properties of Heusler alloys from first principles / P. Entel, M. Siewert, M. E. Gruner, [et al.] // *The European Physical Journal B*. — 2013. — Vol. 86, no. 2. — P. 65.
69. *Perdew, J.* Generalized gradient approximations for exchange and correlation: a look backward and forward / J. Perdew // *Physica B: Condensed Matter*. — 1991. — T. 172, № 1. — C. 1–6.
70. *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. — Vol. 61, no. 2. — P. 287–293.
71. *Perdew, J. P.* Generalized gradient approximation made simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Physical Review Letters*. — 1996. — Vol. 77, issue 18. — P. 3865–3868.

72. *Sun, J.* Strongly constrained and appropriately normed semilocal density functional / J. Sun, A. Ruzsinszky, J. P. Perdew // Physical Review Letters. — 2015. — Vol. 115, issue 3. — P. 036402.
73. 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. — Vol. 82, issue 12. — P. 2544–2547.
74. 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, issue 14. — P. 146401.
75. *Kohn, W.* Electronic structure of matter-wave functions and density functionals / W. Kohn // Reviews of Modern Physics. — 1999. — Vol. 71, no. 5. — P. 1253–1266.
76. *Becke, A. D.* Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics / A. D. Becke // Journal of Chemical Physics. — 2014. — Vol. 140, no. 18. — 18A301.
77. *Martin, R.* Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods / R. Martin. — Cambridge, UK : Cambridge University Press, 2004. — 618 p.
78. *Hohenberg, P.* Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, W. Kohn // Physical Review. — 1964. — Vol. 136, 3B. — B864–B871.
79. *Kohn, W.* Self-consistent equations including exchange and correlation effects / W. Kohn, L. J. Sham // Physical Review. — 1965. — Vol. 140, 4A. — A1133–A1138.
80. *Perdew, J.* Density functional theory and its application to materials / J. Perdew, K. Schmidt // Van Doren, V. — 2001. — P. 1–20.
81. *Соколовский, В.* Введение в первопринципные методы физики твёрдого тела. Учебное пособие / В. Соколовский, М. Загребин. — Издательство Челябинского государственного университета, 2018.
82. *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.

83. *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.
84. *Vosko, S.* Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis / S. Vosko, L. Wilk, M. Nusair // *Canadian Journal of Physics*. — 1980. — Vol. 58, no. 8. — P. 1200–1211.
85. *Perdew, J.* Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems / J. Perdew, A. Zunger // *Physical Review B*. — 1981. — Vol. 23, issue 10. — P. 5048–5079.
86. *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, issue 12. — P. 8800–8802.
87. *Perdew, J.* *Recent Advances in Electron Correlation Methodology* / J. Perdew, J. Tao, S. Kümmel. — ACS Books, Washington, DC, 2004.
88. *Kurth, S.* Molecular and solid-state tests of density functional approximations: LSD, GGAs, and meta-GGAs / S. Kurth, J. P. Perdew, P. Blaha // *International Journal of Quantum Chemistry*. — 1999. — Vol. 75, no. 4/5. — P. 889–909.
89. Deviations of calculated properties from experiment for species of the G3/99, T-96R, and T-82F test sets. Properties of hydrogen-bonded complexes / V. Staroverov, G. Scuseria, J. Tao, [et al.] // *Journal of Chemical Physics*. — 2003. — Vol. 119. — P. 12129.
90. Energies of organic molecules and atoms in density functional theory / G. I. Csonka, A. Ruzsinszky, J. Tao, [et al.] // *International Journal of Quantum Chemistry*. — 2005. — Vol. 101, no. 5. — P. 506–511.
91. *Perdew, J.* *Density Functional Methods in Physics* / J. Perdew // NATO Advanced Study Institute, Series B (Physics). — 1985. — Vol. 123.
92. *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.

93. Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits / J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, J. Tao, [et al.] // Journal of Chemical Physics. — 2005. — Vol. 123, no. 6. — P. 062201.
94. *Ernzerhof, M.* Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof exchange-correlation functional / M. Ernzerhof, G. E. Scuseria // Journal of Chemical Physics. — 1999. — Vol. 110, no. 11. — P. 5029–5036.
95. *Adamo, C.* Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: the PBE0 model / C. Adamo, V. Barone // Journal of Chemical Physics. — 1999. — Vol. 110, no. 13. — P. 6158–6170.
96. *Jaramillo, J.* Local hybrid functionals / J. Jaramillo, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof // Journal of Chemical Physics. — 2003. — Vol. 118, no. 3. — P. 1068–1073.
97. *Yan, Z.* Density functional for short-range correlation: accuracy of the random-phase approximation for isoelectronic energy changes / Z. Yan, J. P. Perdew, S. Kurth // Physical Review B. — 2000. — Vol. 61, no. 24. — P. 16430.
98. *Dobson, J. F.* Correlation energies of inhomogeneous many-electron systems / J. F. Dobson, J. Wang, T. Gould // Physical Review B. — 2002. — Vol. 66, no. 8. — P. 081108.
99. The exchange-correlation potential in ab initio density functional theory / R. J. Bartlett, I. Grabowski, S. Hirata, [et al.] // Journal of Chemical Physics. — 2005. — Vol. 122, no. 3. — P. 034104.
100. Моделирование свойств, электронной структуры ряда углеродных и неуглеродных нанокластеров и их взаимодействия с лёгкими элементами [Электронный ресурс] / А. Фёдоров, П. Сорокин, П. Аврамов [и др.] // АС Фёдоров, ПБ Сорокин, ПВ Аврамов, СГ Овчинников–Новосибирск: Изд-во СО РАН. — 2006.
101. *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.

102. *Kresse, G.* From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method / G. Kresse, D. Joubert // *Physical Review B*. — 1999. — Jan. — Vol. 59, issue 3. — P. 1758–1775.
103. Ab initio lattice dynamics and charge fluctuations in alkaline-earth oxides / O. Schütt, P. Pavone, W. Windl, [et al.] // *Physical Review B*. — 1994. — Vol. 50, no. 6. — P. 3746.
104. *King-Smith, R.* A new and efficient scheme for first-principles calculations of phonon spectra / R. King-Smith, R. Needs // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 1990. — Vol. 2, no. 15. — P. 3431.
105. Ab initio calculation of structural and lattice-dynamical properties of silicon carbide / K. Karch, P. Pavone, W. Windl, [et al.] // *Physical Review B*. — 1994. — Vol. 50, no. 23. — P. 17054.
106. *Kunc, K.* Ab initio force constants of GaAs: a new approach to calculation of phonons and dielectric properties / K. Kunc, R. M. Martin // *Physical Review Letters*. — 1982. — Vol. 48. — P. 406.
107. *Frank, W.* Ab initio force-constant method for phonon dispersions in alkali metals / W. Frank, C. Elsässer, M. Fähnle // *Physical Review Letters*. — 1995. — Vol. 74. — P. 1791.
108. *Parlinski, K.* First-principles determination of the soft mode in cubic ZrO_2 / K. Parlinski, Z. Li, Y. Kawazoe // *Physical Review Letters*. — 1997. — Vol. 78, no. 21. — P. 4063.
109. *Kresse, G.* Ab initio force constant approach to phonon dispersion relations of diamond and graphite / G. Kresse, J. Furthmüller, J. Hafner // *EPL (Europhysics Letters)*. — 1995. — Vol. 32, no. 9. — P. 729.
110. *Maradudin, A. t.* Symmetry properties of the normal vibrations of a crystal / A. t. Maradudin, S. H. Vosko // *Reviews of Modern Physics*. — 1968. — Vol. 40, no. 1. — P. 1.
111. *Fortran numerical recipes: the art of scientific computing* / W. H. Press, S. A. Teukolsky, B. P. Flannery, [et al.]. — Cambridge University Press, 1992.
112. Modelling the phase diagram of magnetic shape memory Heusler alloys / P. Entel, V. D. Buchelnikov, V. V. Khovailo, [et al.] // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2006. — Vol. 39, no. 5. — P. 865–889.

113. Composition-Dependent Basics of Smart Heusler Materials from First-Principles Calculations / P. Entel, A. Dannenberg, M. Siewert, [et al.] // Materials Science Forum. — 2011. — Vol. 684. — P. 1–29.
114. Interacting magnetic cluster-spin glasses and strain glasses in Ni–Mn based Heusler structured intermetallics / P. Entel, M. E. Gruner, D. Comtesse, [et al.] // Physica Status Solidi (b). — 2014. — Vol. 251, no. 10. — P. 2135–2148.
115. *Şaşıoğlu, E.* First-principles calculation of the intersublattice exchange interactions and Curie temperatures of the full Heusler alloys Ni_2MnX ($X = \text{Ga, In, Sn, Sb}$) / E. Şaşıoğlu, L. M. Sandratskii, P. Bruno // Physical Review B. — 2004. — Vol. 70, issue 2. — P. 024427.
116. *Şaşıoğlu, E.* Role of conduction electrons in mediating exchange interactions in Mn-based Heusler alloys / E. Şaşıoğlu, L. M. Sandratskii, P. Bruno // Physical Review B. — 2008. — Vol. 77, issue 6. — P. 064417.
117. Temperature dependence of elastic properties of $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ and $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)$ from first principles / C.-M. Li, H.-B. Luo, Q.-M. Hu, [et al.] // Physical Review B. — 2011. — Vol. 84, issue 17. — P. 174117.
118. Ab initio studies of effect of copper substitution on the electronic and magnetic properties of Ni_2MnGa and Mn_2NiGa / A. Chakrabarti, M. Siewert, T. Roy, [et al.] // Physical Review B. — 2013. — Nov. — Vol. 88, issue 17. — P. 174116.
119. First-principles study of Co- and Cu-doped Ni_2MnGa along the tetragonal deformation path / M. Zelený, A. Sozinov, L. Straka, [et al.] // Physical Review B. — 2014. — May. — Vol. 89, issue 18. — P. 184103.
120. Effect of alloying element Al substitution on Ni-Mn-Sn shape memory alloy by first-principle calculations / H. B. Xiao, C. P. Yang, R. L. Wang, [et al.] // Journal of Applied Physics. — 2012. — Vol. 112, no. 12. — P. 123723.
121. Martensitic transformation and phase stability of In-doped Ni-Mn-Sn shape memory alloys from first-principles calculations / H. B. Xiao, C. P. Yang, R. L. Wang, [et al.] // Journal of Applied Physics. — 2014. — Vol. 115, no. 20. — P. 203703.

122. Achieving large magnetocaloric effects in Co- and Cr-substituted Heusler alloys: Predictions from first-principles and Monte Carlo studies / V. V. Sokolovskiy, P. Entel, V. D. Buchelnikov, [et al.] // Physical Review B. — 2015. — Vol. 91, issue 22. — P. 220409.
123. Theoretical investigation of the magnetic and structural transitions of Ni-Co-Mn-Sn metamagnetic shape-memory alloys / C.-M. Li, Q.-M. Hu, R. Yang, [et al.] // Physical Review B. — 2015. — July. — Vol. 92, issue 2. — P. 024105.
124. *Roy, T.* Probing the possibility of coexistence of martensite transition and half-metallicity in Ni and Co-based full-Heusler alloys: An ab initio calculation / T. Roy, D. Pandey, A. Chakrabarti // Physical Review B. — 2016. — May. — Vol. 93, issue 18. — P. 184102.
125. Ab initio Prediction of Martensitic and Intermartensitic Phase Boundaries in Ni-Mn-Ga / B. Dutta, A. Çakır, C. Giacobbe, [et al.] // Physical Review Letters. — 2016. — Jan. — Vol. 116, issue 2. — P. 025503.
126. Large magnetocrystalline anisotropy in tetragonally distorted Heuslers: a systematic study / Y.-I. Matsushita, G. Madjarova, J. K. Dewhurst, [et al.] // Journal of Physics D: Applied Physics. — 2017. — Feb. — Vol. 50, no. 9. — P. 095002.
127. Combined Experimental and Theoretical Investigation of the Premartensitic Transition in Ni₂MnGa / C. P. Opeil, B. Mihaila, R. K. Schulze, [et al.] // Physical Review Letters. — 2008. — Apr. — Vol. 100, issue 16. — P. 165703.
128. Interplay of phase sequence and electronic structure in the modulated martensites of Mn₂NiGa from first-principles calculations / A. Kundu, M. E. Gruner, M. Siewert, [et al.] // Physical Review B. — 2017. — Aug. — Vol. 96, issue 6. — P. 064107.
129. *Godlevsky, V. V.* Soft tetragonal distortions in ferromagnetic Ni₂MnGa and related materials from first principles / V. V. Godlevsky, K. M. Rabe // Physical Review B. — 2001. — Mar. — Vol. 63, issue 13. — P. 134407.
130. *Ayuela, A.* Ab initio study of tetragonal variants in Ni₂MnGa alloy / A. Ayuela, J. Enkovaara, R. M. Nieminen // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2002. — May. — Vol. 14, no. 21. — P. 5325–5336.

131. Structural properties of magnetic Heusler alloys / A. Ayuela, J. Enkovaara, K. Ullakko, [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. — 1999. — Jan. — Vol. 11, no. 8. — P. 2017–2026.
132. 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.
133. *Siewert, M.* Electronic, magnetic and thermodynamic properties of magnetic shape memory alloys from first principles : PhD thesis / Siewert Mario. — 2012.
134. Experimental and theoretical study of the electronic structure of Fe₃Al, Fe₂VAl, and Fe₂VGa / L.-S. Hsu, Y.-K. Wang, G. Y. Guo, [et al.] // Physical Review B. — 2002. — Nov. — Vol. 66, issue 20. — P. 205203.
135. *Kulkova, S.* Electronic structure and magnetic properties of Co- and Mn-based Heusler alloys and thin films / S. Kulkova, S. Eremeev, S. Kulkov // Solid State Communications. — 2004. — T. 130, № 12. — C. 793–797.
136. *Gupta, D. C.* Full-potential study of Fe₂NiZ (Z = Al, Si, Ga, Ge) / D. C. Gupta, I. H. Bhat // Materials Chemistry and Physics. — 2014. — T. 146, № 3. — C. 303–312.
137. *Himmetoglu, B.* Origin of magnetic interactions and their influence on the structural properties of Ni₂MnGa and related compounds / B. Himmetoglu, V. M. Katukuri, M. Cococcioni // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2012. — Apr. — Vol. 24, no. 18. — P. 185501.
138. *Hasnip, P. J.* Ab initio studies of disorder in the full Heusler alloy Co₂Fe_xMn_{1-x}Si / P. J. Hasnip, J. H. Smith, V. K. Lazarov // Journal of Applied Physics. — 2013. — Vol. 113, no. 17. — 17B106.
139. Monte Carlo and first-principles approaches for single crystal and polycrystalline Ni₂MnGa Heusler alloys / V. V. Sokolovskiy, O. Pavlukhina, V. D. Buchelnikov, [et al.] // Journal of Physics D: Applied Physics. — 2014. — Sept. — Vol. 47, no. 42. — P. 425002.

140. *Buchelnikov, V. D.* Magnetic states of Ni₂MnZ and Ni₂CrZ (Z=Al, As, Bi, Ga, Ge, In, P, Pb, Sb, Si, Sn, Tl) Heusler alloys / V. D. Buchelnikov, M. A. Zagrebin, V. V. Sokolovskiy // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2018. — T. 459. — C. 78–83 ; — The selected papers of Seventh Moscow International Symposium on Magnetism (MISM-2017).
141. Ternary diagrams of magnetic properties of Ni-Mn-Ga Heusler alloys from ab initio and Monte Carlo studies / V. V. Sokolovskiy, Y. A. Sokolovskaya, M. A. Zagrebin [и др.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2019. — T. 470. — C. 64–68 ; — International Baltic Conference on Magnetism: focus on functionalized magnetic structures for energy and biotechnology.
142. *Barbiellini, B.* Effects of gradient corrections on electronic structure in metals / B. Barbiellini, E. Moroni, T. Jarlborg // Journal of Physics: Condensed Matter. — 1990. — Vol. 2, no. 37. — P. 7597.
143. *Methfessel, M.* High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals / M. Methfessel, A. Paxton // Physical Review B. — 1989. — Vol. 40, no. 6. — P. 3616.
144. Ordering tendencies and electronic properties in quaternary Heusler derivatives / P. Neibecker, M. E. Gruner, X. Xu, [et al.] // Physical Review B. — 2017. — Oct. — Vol. 96, issue 16. — P. 165131.
145. *Johnson, V.* ZrCuSiAs: A “filled” PbFCl type / V. Johnson, W. Jeitschko // Journal of Solid State Chemistry. — 1974. — Vol. 11, no. 2. — P. 161–166.
146. *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.
147. *Glass, C. W.* USPEX—Evolutionary crystal structure prediction / C. W. Glass, A. R. Oganov, N. Hansen // Computer physics communications. — 2006. — Vol. 175, no. 11/12. — P. 713–720.
148. New developments in evolutionary structure prediction algorithm USPEX / A. O. Lyakhov, A. R. Oganov, H. T. Stokes, [et al.] // Computer Physics Communications. — 2013. — Vol. 184, no. 4. — P. 1172–1182.

149. *Ebert, H.* Fully relativistic band structure calculations for magnetic solids—formalism and application / H. Ebert // *Electronic Structure and Physical Properties of Solids*. — Springer, 1999. — P. 191–246.
150. *Ebert, H.* Calculating condensed matter properties using the KKR-Green's function method—recent developments and applications / H. Ebert, D. Koederitzsch, J. Minar // *Reports on Progress in Physics*. — 2011. — Vol. 74, no. 9. — P. 096501.
151. Iron-based Heusler compounds Fe_2Z : Comparison with theoretical predictions of the crystal structure and magnetic properties / T. Gasi, V. Ksenofontov, J. Kiss, [et al.] // *Physical Review B*. — 2013. — Feb. — Vol. 87, issue 6. — P. 064411.
152. *Kasuya, T.* Exchange mechanisms in Heusler alloys: Virtual double exchange / T. Kasuya // *Solid State Communications*. — 1974. — T. 15, № 6. — C. 1119–1122.
153. *Silva, C. E. T. G. da.* Theory of magnetic properties of rare earth compounds (Localized moments and hybridization effects) / C. E. T. G. da Silva, L. M. Falicov // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. — 1972. — Vol. 5, no. 1. — P. 63–76.
154. *Shi, Z.-P.* Interlayer magnetic coupling in metallic multilayer structures / Z.-P. Shi, P. M. Levy, J. L. Fry // *Physical Review B*. — 1994. — Vol. 49, issue 21. — P. 15159–15178.
155. The Bethe-Slater curve revisited; new insights from electronic structure theory / R. Cardias, A. Szilva, A. Bergman, [et al.] // *Scientific reports*. — 2017. — Vol. 7, no. 1. — P. 1–11.
156. *Galanakis, I.* Structural-induced antiferromagnetism in Mn-based full Heusler alloys: The case of Ni_2MnAl / I. Galanakis, E. Şaşıoğlu // *Applied Physics Letters*. — 2011. — Vol. 98, no. 10. — P. 102514.
157. Magnetism of ordered and disordered Ni_2MnAl full Heusler compounds / E. Simon, J. G. Vida, S. Khmelevskiy, [et al.] // *Physical Review B*. — 2015. — Aug. — Vol. 92, issue 5. — P. 054438.
158. *Egorushkin, V.* Electronic structure and the theory of phase transformations in NiMn / V. Egorushkin, S. Kulkov, S. Kulkova // *Physica B+C*. — 1983. — T. 123, № 1. — C. 61–68.

159. Ab initio calculations of structure and lattice dynamics in Ni–Mn–Al shape memory alloys / T. Büsgen, J. Feydt, R. Hassdorf, [et al.] // *Physical Review B*. — 2004. — July. — Vol. 70, issue 1. — P. 014111.
160. Magnetic order and phase transformation in Ni₂MnGa / P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, S.L. Town, [et al.] // *Philosophical Magazine B*. — 1984. — Vol. 49, no. 3. — P. 295–310.
161. 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.
162. *Worgull, J.* Behavior of the elastic properties near an intermediate phase transition in Ni₂MnGa / J. Worgull, E. Petti, J. Trivisonno // *Physical Review B*. — 1996. — Dec. — Vol. 54, issue 22. — P. 15695–15699.
163. The thermodynamic, electronic and magnetic properties of Ni₂MnX (X= Ge, Sn, Sb) Heusler alloys: a quasi-harmonic Debye model and first principles study / J. Li, Z. Zhang, Y. Sun, [et al.] // *Physica B: Condensed Matter*. — 2013. — Vol. 409. — P. 35–41.
164. *Murnaghan, F. D.* The Compressibility of Media under Extreme Pressures / F. D. Murnaghan // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. — 1944. — Vol. 30, no. 9. — P. 244–247.
165. *Birch, F.* Finite Elastic Strain of Cubic Crystals / F. Birch // *Physical Review*. — 1947. — June. — Vol. 71, issue 11. — P. 809–824.
166. Role of Electronic Structure in the Martensitic Phase Transition of Ni₂Mn_{1+x}Sn_{1-x} Studied by Hard-X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Ab Initio Calculation / M. Ye, A. Kimura, Y. Miura, [et al.] // *Physical Review Letters*. — 2010. — Vol. 104, issue 17. — P. 176401.
167. Intermartensitic transitions and phase stability in Ni₅₀Mn_{50-x}Sn_x Heusler alloys / A. Çakır, L. Righi, F. Albertini, [et al.] // *Acta Materialia*. — 2015. — Vol. 99. — P. 140–149.
168. Direct observation of a band Jahn-Teller effect in the martensitic phase transition of Ni₂MnGa / P. J. Brown, A. Y. Bargawi, J. Crangle, [et al.] // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 1999. — Jan. — Vol. 11, no. 24. — P. 4715–4722.

169. *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. — Dec. — Vol. 86, issue 24. — P. 245115.
170. Quasiparticle band structure of the almost-gapless transition-metal-based Heusler semiconductors / M. Tas, E. Şaşıoğlu, I. Galanakis, [et al.] // *Physical Review B*. — 2016. — May. — Vol. 93, issue 19. — P. 195155.
171. Mössbauer spectroscopy, magnetic, and ab initio study of the Heusler compound Fe_2NiGa / F. Nejadstattari, Z. M. Stadnik, J. Przewoźnik, [et al.] // *Physica B: Condensed Matter*. — 2015. — Vol. 477. — P. 113–122.
172. Extraordinary magnetoelasticity and lattice softening in bcc Fe-Ga alloys / A. E. Clark, K. B. Hathaway, M. Wun-Fogle, [et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 2003. — Vol. 93, no. 10. — P. 8621–8623.
173. Tetragonal magnetostriction and magnetoelastic coupling in Fe-Al, Fe-Ga, Fe-Ge, Fe-Si, Fe-Ga-Al, and Fe-Ga-Ge alloys / J. Restorff, M. Wun-Fogle, K. Hathaway, [et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 2012. — Vol. 111, no. 2. — P. 023905.
174. Understanding strong magnetostriction in $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ alloys / H. Wang, Y. Zhang, R. Wu, [et al.] // *Scientific reports*. — 2013. — Vol. 3. — P. 3521.
175. *Okamoto, H.* The Fe-Ga (iron-gallium) system / H. Okamoto // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. — 1990. — Vol. 11, no. 6. — P. 576–581.
176. The Effect of a Multiphase Microstructure on the Inverse Magnetocaloric Effect in Ni–Mn–Cr–Sn Metamagnetic Heusler Alloys / P. Czaja, R. Chulist, A. Żywczak, [et al.] // *Magnetochemistry*. — 2017. — Vol. 3, no. 3. — P. 24.
177. Ferromagnetic interactions and martensitic transformation in Fe doped Ni-Mn-In shape memory alloys / D. Lobo, K. Priolkar, S. Emura, [et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 2014. — Vol. 116, no. 18. — P. 183903.
178. Lattice dynamics in magnetic superelastic Ni-Mn-In alloys: Neutron scattering and ultrasonic experiments / X. Moya, D. González-Alonso, L. Mañosa, [et al.] // *Physical Review B*. — 2009. — Vol. 79, no. 21. — P. 214118.
179. Observation of a Strongly Nested Fermi Surface in the Shape-Memory Alloy $\text{Ni}_{0.62}\text{Al}_{0.38}$ / S. B. Dugdale, R. J. Watts, J. Laverock, [et al.] // *Physical Review Letters*. — 2006. — Feb. — Vol. 96, issue 4. — P. 046406.

180. *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, issue 6. — P. 063801.
181. Assessing the SCAN functional for itinerant electron ferromagnets / M. Ekholm, D. Gambino, H. J. M. Jönsson, [et al.] // *Physical Review B*. — 2018. — Vol. 98, issue 9. — P. 094413.
182. *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. — Nov. — Vol. 121, issue 20. — P. 207201.
183. Premartensitic transition driven by magnetoelastic interaction in bcc ferromagnetic Ni₂MnGa / A. Planes, E. Obradó, A. Gonzalez-Comas, [et al.] // *Physical Review Letters*. — 1997. — Vol. 79, no. 20. — P. 3926.
184. *Zayak, A. T.* A first-principles investigation of the magnetic structural and dynamical properties of Ni₂MnGa : PhD thesis / Zayak Alexey T. — Ph. D. thesis (Duisburg-Essen, Germany, 2003), 2003.
185. Precursor effects and premartensitic transformation in Ni₂MnGa / A. Zheludev, S. Shapiro, P. Wochner, [et al.] // *Physical Review B*. — 1996. — Vol. 54, no. 21. — P. 15045.
186. *Zhao, G.* Phonon anomalies in β -phase Ni_xAl_{1-x} alloys / G. Zhao, B. Harmon // *Physical Review B*. — 1992. — Vol. 45, no. 6. — P. 2818.
187. 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.
188. Premartensitic transition in Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga Heusler alloys / V. Khovailo, T. Takagi, A. Bozhko, [et al.] // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2001. — Vol. 13, no. 42. — P. 9655.
189. *Dugdale, S.* Life on the edge: a beginner's guide to the Fermi surface / S. Dugdale // *Physica Scripta*. — 2016. — Vol. 91, no. 5. — P. 053009.
190. *Lee, Y.* Generalized susceptibility of the magnetic shape-memory alloy Ni₂MnGa / Y. Lee, J. Y. Rhee, B. Harmon // *Physical Review B*. — 2002. — Vol. 66, no. 5. — P. 054424.

191. *Bungaro, C.* First-principles study of lattice instabilities in ferromagnetic Ni₂MnGa / C. Bungaro, K. Rabe, A. Dal Corso // Physical Review B. — 2003. — Vol. 68, no. 13. — P. 134104.
192. *Kohn, W.* Image of the fermi surface in the vibration spectrum of a metal / W. Kohn // Physical Review Letters. — 1959. — Vol. 2, no. 9. — P. 393.
193. Positron annihilation study of the Fermi surface of Ni₂MnGa / T. Haynes, R. Watts, J. Laverock, [et al.] // New Journal of Physics. — 2012. — Vol. 14, no. 3. — P. 035020.
194. Lattice dynamics and phonon softening in Ni- Mn- Al Heusler alloys / X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, [et al.] // Physical Review B. — 2006. — Vol. 73, no. 6. — P. 064303.
195. First-principles investigation of phonon softenings and lattice instabilities in the shape-memory system Ni₂MnGa / A. Zayak, P. Entel, J. Enkovaara, [et al.] // Physical Review B. — 2003. — Vol. 68, no. 13. — P. 132402.
196. 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.
197. Ab initio phonons in magnetic Ni₂MnAl / L. Isaeva, D. Bazhanov, E. Isaev, [et al.] // Japanese Journal of Applied Physics. — 2011. — Vol. 50, 5S2. — 05FE07.
198. *Alfè, D.* PHON: A program to calculate phonons using the small displacement method / D. Alfè // Computer Physics Communications. — 2009. — Vol. 180, no. 12. — P. 2622—2633.
199. *Shirakawa, K.* Effect of hydrostatic pressure on the Curie temperature of the Heusler alloys Au₂MnAl and Pd₂MnZ (Z= Sn and Sb) / K. Shirakawa, T. Kanomata, T. Kaneko // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 1987. — Vol. 70, no. 1—3. — P. 421—422.
200. Atomic and magnetic structure of the Heusler alloys Pd₂MnGe, Pd₂MnSn, Cu₂MnIn, and CoMnSb / M. Natera, M. Murthy, R. Begum, [et al.] // Physica Status Solidi (a). — 1970. — Vol. 3, no. 4. — P. 959—964.
201. Study of the effect of disorder on the local magnetism in Heusler alloys / A. Carbonari, R. Saxena, J. Mestnik-Filho, [et al.] // Journal of Applied Physics. — 2006. — Vol. 99, no. 8. — 08J104.

202. *Yin, M.* Enthalpies of formation of selected Pd₂YZ Heusler compounds / M. Yin, P. Nash // *Intermetallics*. — 2015. — Vol. 58. — P. 15–19.
203. *Kübler, J.* Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys / J. Kübler, A. William, C. Sommers // *Physical Review B*. — 1983. — Vol. 28, no. 4. — P. 1745.
204. *Gilleßen, M.* A combinatorial study of full Heusler alloys by first-principles computational methods / M. Gilleßen, R. Dronskowski // *JJournal of Computational Chemistry*. — 2009. — Vol. 30, no. 8. — P. 1290–1299.
205. *Francisco, E.* Atomistic simulation of SrF₂ polymorphs / E. Francisco, M. Blanco, G. Sanjurjo // *Physical Review B*. — 2001. — Vol. 63, no. 9. — P. 094107.
206. *Cohen, M. L.* Calculation of bulk moduli of diamond and zinc-blende solids / M. L. Cohen // *Physical Review B*. — 1985. — Vol. 32, no. 12. — P. 7988.
207. First-principles study of the rocksalt–cesium chloride relative phase stability in alkali halides / M. Flórez, J. Recio, E. Francisco, [et al.] // *Physical Review B*. — 2002. — Vol. 66, no. 14. — P. 144112.
208. Quantum-mechanical study of thermodynamic and bonding properties of MgF₂ / E. Francisco, J. Recio, M. Blanco, [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry A*. — 1998. — Vol. 102, no. 9. — P. 1595–1601.
209. *Webster, P.* The magnetic and chemical structures of the Heusler alloys. : PhD thesis / Webster P.J. — 1968.
210. *Petit, A.* Research on some important aspects of the theory of heat / A. Petit, P. Dulong // *Annals of Philosophy*. — 1819. — Vol. 14. — P. 189–198.
211. *Gschneidner Jr, K. A.* Recent developments in magnetocaloric materials / K. A. Gschneidner Jr, V. K. Pecharsky, A. O. Tsokol // *Reports on Progress in Physics*. — 2005. — Vol. 68, no. 6. — P. 1479–1539.
212. *Gschneidner Jr, K.* Thirty years of near room temperature magnetic cooling: Where we are today and future prospects / K. Gschneidner Jr, V. Pecharsky // *International Journal of Refrigeration*. — 2008. — Vol. 31, no. 6. — P. 945–961.

213. *Planes, A.* Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys / A. Planes, L. Mañosa, M. Acet // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2009. — Vol. 21, no. 23. — P. 233201.
214. The magnetocaloric effect and magnetic refrigeration near room temperature: materials and models / V. Franco, J. Blázquez, B. Ingale, [et al.] // Annual Review of Materials Research. — 2012. — Vol. 42. — P. 305–342.
215. *De Oliveira, N.* Magnetocaloric and barocaloric effects: Theoretical description and trends / N. De Oliveira, P. Von Ranke, A. Troper // International Journal of Refrigeration. — 2014. — Vol. 37. — P. 237–248.
216. *Moya, X.* Caloric materials near ferroic phase transitions / X. Moya, S. Kar-Narayan, N. D. Mathur // Nature Materials. — 2014. — Vol. 13, no. 5. — P. 439–450.
217. *Pecharsky, V.* Magnetocaloric effect from indirect measurements: Magnetization and heat capacity / V. Pecharsky, K. Gschneidner Jr // Journal of Applied Physics. — 1999. — Vol. 86, no. 1. — P. 565–575.
218. From single-to double-first-order magnetic phase transition in magnetocaloric Mn 1- x Cr x CoGe compounds / N. Trung, V. Biharie, L. Zhang, [et al.] // Applied Physics Letters. — 2010. — Vol. 96, no. 16. — P. 162507.
219. *Fujieda, S.* Large magnetocaloric effect in La(FexSi1x)13 itinerant-electron metamagnetic compounds / S. Fujieda, A. Fujita, K. Fukamichi // Applied Physics Letters. — 2002. — Vol. 81, no. 7. — P. 1276–1278.
220. Giant entropy change at the co-occurrence of structural and magnetic transitions in the Ni Mn Ga Heusler alloy / L. Pareti, M. Solzi, F. Albertini, [et al.] // The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems. — 2003. — Vol. 32, no. 3. — P. 303–307.
221. 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.
222. Giant magnetocaloric effect in Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape memory thin films / V. Khovaylo, V. Koledov, V. Shavrov, [et al.] // Proceedings of Second IIF-IIR International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature. — Portoroz, Slovenia, 11-13 April 2007. — P. 217.

223. Обратимый структурный фазовый переход в сплавах Ni-Mn-Ga в магнитном поле / И. Дикштейн, Д. Ермаков, В. Коледов [и др.] // Письма в ЖЭТФ. — 2000. — Т. 72, № 2. — С. 536—541.
224. The development of new ferromagnetic shape memory alloys in Ni-Mn-Ga system / V. Chernenko, E. Cesari, V. Kokorin, [et al.] // Scripta Metallurgica et Materialia. — 1995. — Vol. 33, no. 8. — P. 1239—1244.
225. *Malygin, G. A.* Diffuse martensitic transitions and the plasticity of crystals with a shape memory effect / G. A. Malygin // Physics-Uspekhi. — 2001. — Vol. 44, no. 2. — P. 173.
226. *Bean, C.* Magnetic disorder as a first-order phase transformation / C. Bean, D. Rodbell // Physical Review. — 1962. — Vol. 126, no. 1. — P. 104.
227. *Zach, R.* Semiquantitative analysis of magnetic phase transitions in the MnFeP_{1-x}As_x series of compounds / R. Zach, M. Guillot, J. Tobała // Journal of Applied Physics. — 1998. — Vol. 83, no. 11. — P. 7237—7239.
228. *Малыгин, Г.* Анализ параметров размытого ориентационного перехода при 250-260 К в кристаллах C₆₀ / Г. Малыгин // Физика твердого тела. — 2001. — Т. 43, № 10.
229. *Abeyaratne, R.* A one-dimensional continuum model for shape-memory alloys / R. Abeyaratne, K. Sang-Joo, J. K. Knowles // International Journal of Solids and Structures. — 1994. — Vol. 31, no. 16. — P. 2229—2249.
230. Co and In doped Ni-Mn-Ga magnetic shape memory alloys: A thorough structural, magnetic and magnetocaloric study / S. Fabbri, G. Porcari, F. Cugini, [et al.] // Entropy. — 2014. — Vol. 16, no. 4. — P. 2204—2222.
231. First principles investigation of structural and magnetic properties of Ni-Co-Mn-In Heusler alloys / V. Buchelnikov, V. Sokolovskiy, M. Zagrebin, [et al.] // Journal of Physics D: Applied Physics. — 2015. — Vol. 48, no. 16. — P. 164005.
232. Exchange bias and its training effect in the martensitic state of bulk polycrystalline Ni_{49.5}Mn_{34.5}In₁₆ / B. Wang, Y. Liu, L. Wang, [et al.] // Journal of Applied Physics. — 2008. — Vol. 104, no. 4. — P. 043916.

Публикации автора по теме диссертации

В изданиях, рекомендованных ВАК

- A1. Фазовые превращения в сплавах Ni(Co)-Mn(Cr,C)-(In,Sn): исследование из первых принципов / В. Бучельников, В. Соколовский, О. Мирошкина [и др.] // Физика металлов и металловедение. — 2020. — Т. 121, № 3. — С. 235–242.
- A2. Бучельников, В. Мягкие фононные моды в сплавах Гейслера Ni₂MnGa и Ni₂MnAl / В. Бучельников, О. Мирошкина, А. Заяк // Известия РАН. Серия физическая. — 2019. — Т. 83, № 7. — С. 996–998.
- A3. Структурные, магнитные, электронные и термодинамические свойства сплавов Гейслера Pd₂MnZ (Z = Ga, Ge, As): исследование *ab initio* / О. Мирошкина, М. Загребин, В. Соколовский [и др.] // Физика твердого тела. — 2018. — Т. 60, № 7. — С. 1127–1134.
- A4. Теоретический подход к исследованию магнитных и магнитокалорических свойств сплавов Гейслера Ni-Mn-Ga / О. Мирошкина, В. Соколовский, М. Загребин [и др.] // Физика твердого тела. — 2020. — Т. 62, № 5. — С. 697.

В изданиях, входящих в международную базу цитирования Web of Science

- A5. 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.
- A6. The influence of exchange-correlation functionals on the ground state properties of Ni₂Mn(Ga,Sn) and Fe₂(Ni,V)(Ga,Al) Heusler alloys / O. Miroshkina, M. Zagrebin, O. Pavlkhina, [et al.] // Materials Research Proceedings. — 2018. — Vol. 9. — P. 104–108.
- A7. Phase transitions in Ni(Co)-Mn-Sn Heusler alloys: first-principles study / V. V. Sokolovskiy, O. N. Miroshkina, M. A. Zagrebin, [et al.] // Materials Research Proceedings. — 2018. — Vol. 9. — P. 98–103.

- A8. 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, no. 8. — P. 441–446.
- A9. Peculiarities of phonons in Ni-Mn-Ga alloys: ab initio studies / V. D. Buchelnikov, O. N. Miroshkina, M. A. Zagrebin, [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2019. — Vol. 470. — P. 73–76.
- A10. Structural and magnetic properties of Heusler alloys Pd₂MnZ (Z = Ga, Ge, As): ab initio study / O. Miroshkina, M. Zagrebin, V. Sokolovskiy, [et al.] // EPJ Web of Conferences. — 2018. — Vol. 185. — P. 05007.
- A11. Statistical model for the martensitic transformation simulation in Heusler alloys / O. N. Miroshkina, V. V. Sokolovskiy, D. R. Baigutlin, [et al.] // Physica B: Condensed Matter. — 2020. — Vol. 578. — P. 411874.

В сборниках трудов конференций

- A12. Структурные и магнитные свойства сплавов Гейслера Pd₂MnZ (Z=Ga, Ge, As): исследование ab initio / О. Мирошкина, М. Загребин, В. Соколовский [и др.] // Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах: сб. тр. междунар. конф., 6-9 сент. 2017 г., Махачкала. — 2017. — С. 107–110.
- A13. Исследование магнитокалорического эффекта в сплаве Ni_{1.83}Mn_{1.46}In_{0.54}Co_{4.2} с помощью статистической модели / О. Мирошкина, В. Соколовский, Д. Байгутлин [и др.] // Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах: сб. тр. междунар. конф., 15-20 сент. 2019 г., Махачкала. — 2019. — С. 95–98.