



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»

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Челябинск — 2020

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет».

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

Официальные оппоненты: **Шавров Владимир Григорьевич**,
доктор физ.-мат. наук, профессор,
ФГБУН ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН,
главный научный сотрудник лаборатории
«Магнитные явления в микроэлектронике»

Прудников Павел Владимирович,
доктор физ.-мат. наук, профессор,
ФГБОУ ВПО «Омский государственный уни-
верситет им. Ф.М. Достоевского»,
проректор по научной работе

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

Защита состоится 18 декабря 2020 г. в 14:00 часов на заседании дис-
сертационного совета Д 212.296.03 при ФГБОУ ВО «Челябинский
государственный университет» по адресу: 454001 г. Челябинск, ул. Бра-
тцев Кашириных, 129.

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

Автореферат разослан «___» _____ 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.296.03,
д.ф.-м.н., проф.



Беленков Е.А.

Общая характеристика работы

Современный мир невозможно представить без высоких технологий, которые обеспечивают как повседневные бытовые нужды, так и передовые научные исследования. Развитие этих технологий 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 и хранения больших объёмов данных, машинного обучения и искусственного интеллекта. Этим можно объяснить неугасающий интерес исследователей всего мира к созданию и изучению свойств многофункциональных материалов. Среди таких материалов особое место занимают сплавы Гейслера, которые демонстрируют гигантское магнитосопротивление [1], эффект памяти формы [2; 3], большой магнитокалорический эффект (МКЭ) [4] и др. Существует большое количество литературы, посвящённой теоретическим исследованиям свойств сплавов Гейслера с помощью феноменологического [5; 6] и первопринципного [6–11] подхода, а также с помощью методов Монте-Карло [6; 9].

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) [12; 13] в формулировке Пердю, Бурке и Эрнзерхофа (Perdew-Burke-Ernzerhof, PBE) [14]. В то же время, на сегодняшний день предложен функционал SCAN (strongly constrained and appropriately normed) [15], принадлежащий следующему поколению так называемой мета-GGA [16; 17] 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, 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 = 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 повышенные значения магнитных моментов, полученные с помощью SCAN по сравнению с PBE и экспериментом.
2. Новая энергетически выгодная структура сплава Гейслера Fe₂NiGa, обладающая послыльным 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 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} с помощью одноосного давления и внешнего магнитного поля. Высокая хладоёмкость сплава Ni_{2.3}Mn_{0.7}Ga при изменении магнитного поля $\Delta\mu_0 H = 1.8$ и 5 Тл. Увеличение обратного МКЭ для сплава Ni_{1.83}Mn_{1.46}In_{0.54}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» TP 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 ($Z = Ga, Ge, As$) 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 $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$). 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 микроскопической 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 $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ ($x = 0.16, 0.18$ и 0.3) и $Ni_{1.83}Mn_{1.46}In_{0.54}Co_{0.17}$. Впервые предсказана высокая хладоёмкость сплава $Ni_{2.3}Mn_{0.7}Ga$ при изменении магнитного поля $\Delta\mu_0H = 1.8$ и 5 Тл. Впервые теоретически предсказано увеличение обратного МКЭ с ростом одноосного давления для сплава $Ni_{1.83}Mn_{1.46}In_{0.54}Co_{0.17}$.

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 может 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 РФФ 17-72-20022, РФФ 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 $\text{Ni}(\text{Co})\text{-Mn-In}$ (параграф 2.5.2) выполнены в соавторстве с В.Д. Бучельниковым. Результаты *ab initio* вычислений с помощью GGA аппроксимации структурных и магнитных свойств сплавов $\text{Ni}(\text{Co})\text{-Mn}(\text{Cr})\text{-Sn}$ (параграф 2.5.1), вычислений параметров обменного взаимодействия и термодинамических свойств сплавов Pd_2MnZ ($Z = \text{Ga}, \text{Ge}, \text{As}$) (раздел 3.5) получены совместно с М.А. Загребиним. Результаты вычислений упругих свойств сплавов $\text{Ni}(\text{Co})\text{-Mn}(\text{Sn}, \text{In})$ (раздел 2.5) получены совместно с Д.Р. Байгутлиным. Вычисления энергий и фононных частот сплава Ni_2MnGa 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.

Содержание работы

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

Первая глава посвящена рассмотрению теоретических подходов, 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.

Вторая глава посвящена исследованию влияния обменно-корреляционного потенциала на структурные, магнитные и электронные свойства основного состояния сплавов Гейслера на основе Ni и Fe.

Результаты исследования показывают, что SCAN верно предсказывает основное состояние для немагнитных соединений (Fe_2VAl) и систем с ферромагнитным (ФМ) ($\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$, $\text{Fe}_2\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$) упорядочением. Особенно стоит отметить, что соотношение тетрагональности мартенсита сплава Ni_2MnGa , полученное с помощью SCAN ($c/a = 1.20$), лучше согласуется с экспериментальным значением $c/a = 1.18 \pm 0.02$ [18; 19], чем полученное с помощью PBE ($c/a = 1.25$). Однако, SCAN не справляется с предсказанием свойств сплавов с избытком Mn ($\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}(\text{Ga},\text{Sn})_{1-x}$). В данном случае SCAN имеет тенденцию предсказывать ФМ упорядочение выгодным как для аустенита, так и для мартенсита, тогда как PBE предсказывает ферримагнитный (Фим) порядок (рисунок 1). Таким образом, можно сделать вывод о том, что поправки функционала SCAN необходимо скорректировать для ФМ взаимодействующих пар Mn-Mn, находящихся на небольших расстояниях.

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. Согласно вычислениям с помощью PBE и SCAN, мартенситная фаза в данных сплавах отсутствует. 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.

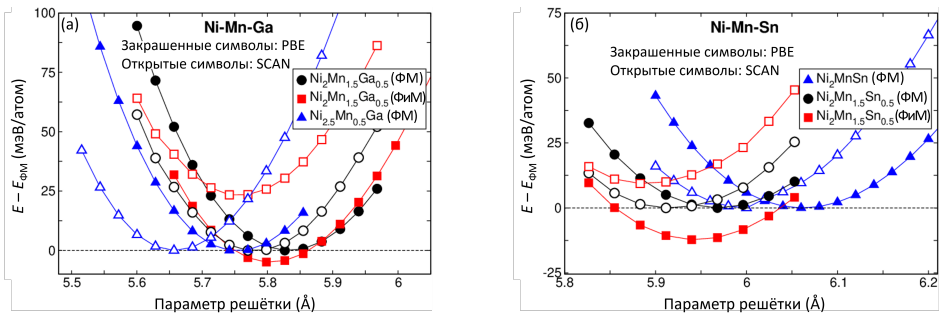


Рис. 1 — Зависимость полной энергии кристалла от параметра решетки сплавов (а) $\text{Ni}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Ga}$, $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.5}\text{Ga}_{0.5}$ и (б) $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$ ($x = 0$ и 0.5)

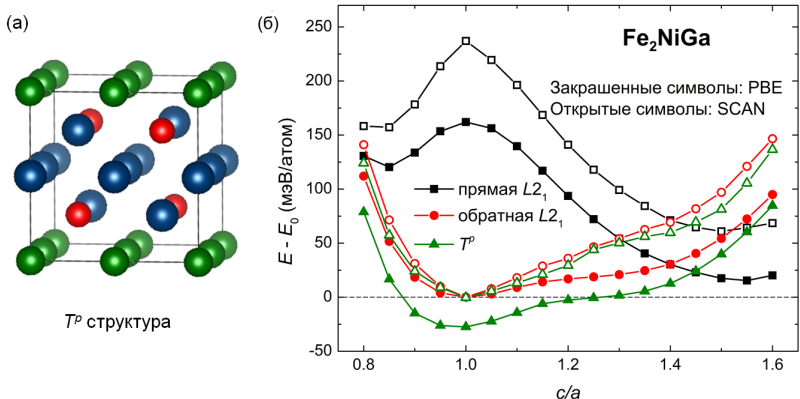


Рис. 2 — (а) Слоистая T^p структура и (б) зависимость полной энергии кристалла от степени тетрагональных искажений c/a для сплава Fe_2NiGa

Исследование серии сплавов $\text{Fe}_2\text{Ni}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$ с помощью PBE и SCAN функционалов показало, что наиболее выгодной структурой для стехиометрического состава Fe_2NiGa является так называемая «слоистая» T^p структура (рисунок 2(а)). Экспериментально «слоистую» T^p структура для сплава Fe_2NiGa ещё не синтезирована, однако она может быть получена путём послойного напыления. Кроме того, в данной серии сплавов оба функционала предсказывают возможность мартенситного перехода в тетрагональную ГЦК-подобную структуру на базе прямой $L2_1$ решётки с соотношением тетрагональности $c/a \approx 1.4 - 1.45$.

Также исследованы фазовые превращения в многокомпонентных сплавах Гейслера $\text{Ni}(\text{Co})\text{-Mn}(\text{Cr},\text{C})\text{-In}$ и $\text{Ni}(\text{Co})\text{-Mn}(\text{Cr},\text{C})\text{-Sn}(\text{Al})$. Показано, что легирования четвёртым и пятым элементом приводит к смене магнитного упорядочения и изменению температуры структурного и магнитного переходов и модуля тетрагонального сдвига, тогда как модуль всестороннего сжатия B и упругий модуль C_{44} изменяются значительно слабее.

По результатам проведённого первопринципного исследования установлено, что 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. 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. 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 мета-GGA функционал в отличие от GGA не предсказывает возможности структурного перехода в мартенситную фазу.

В целом, SCAN даёт заниженные значение параметра решётки и завышенные магнитные моменты по сравнению с PBE. Кроме того, SCAN нуждается в доработке для корректного описания свойств магнитных соединений.

Третья глава посвящена исследованию фоновых спектров сплавов Ni-Mn-Ga , Ni_2MnAl и Pd_2MnZ ($Z = \text{Ga, Ge, As}$). Известно, что сплавы Ni_2MnGa и Ni_2MnAl в аустенитной фазе демонстрирует фоновую неустойчивость, свидетельствующую о нестабильности кубической структуры. Используемый в настоящем исследовании программный пакет позволяет проводить вычисления в одном кристаллографическом направлении, что позволяет значительно снизить вычислительные и временные затраты. Таким образом, расчёты выполнены для суперячеек $1 \times n \times 1$ ($n = 1..8$), удлинённых в направлении $[110]_c$ кубической $L2_1$ решётки, соответствующем направлению $[010]_t$ в тетрагональной решётке. Исследование показало, что оптимальными являются суперячейки $1 \times 5 \times 1$ и $1 \times 6 \times 1$, так как они позволяют предсказать смягчение поперечной акустической

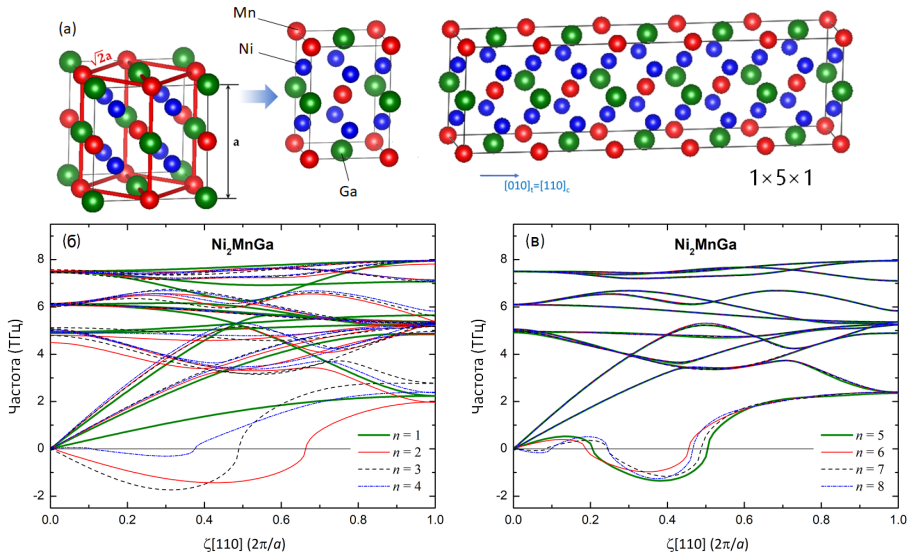


Рис. 3 — (а) Расчётная суперячейка и (б,в) фоновые дисперсионные кривые для кубической структуры сплава Ni_2MnGa , полученные для суперячеек $1 \times n \times 1$, где $n = 1..4$ (слева) и $n = 5..8$ (справа). Мнимые частоты представлены отрицательными значениями

фононной моды TA_2 и корректно определить диапазон смягчения. Расчётная ячейка и результаты вычислений фононных дисперсионных кривых для сплава Ni_2MnGa приведены на рисунке 3. Для сплава Ni_2MnAl результаты аналогичны.

Для снижения вычислительных затрат на моделирование фононных спектров нестехиометрических композиций в диссертационной работе предложена методика косвенной оценки фононных частот по энергиям кристаллических структур. Для стехиометрической композиции выполнена ионная релаксация кристаллической структуры и вычислены фононные дисперсионные кривые. Затем в исходную структуру введено искажение позиций атомов амплитудой от 0.1 до 1.0 $\text{\AA}\sqrt{\text{а.е.м.}}$ с шагом 0.1 для волнового вектора, наиболее близкого к минимуму TA_2 моды (рисунок 4). Для каждой искажённой структуры выполнена ионная релаксация и вычислена полная энергия. Данная процедура выполнена затем для всех нестехиометрических композиций. Зависимость энергии искажённой структуры от амплитуды искажения имеет вид параболы с ветвями вниз (рисунок 4(б)). Эти кривые аппроксимируются полиномом второй степени $E = Bu^2$. Сравнив это выражение с выражением $E = \frac{1}{2}\omega u^2$, которое связывает полную энергию кристалла (E) с частотой ω и амплитудой колебаний (u), можно видеть, что коэффициент $B = \frac{1}{2}\omega$. Таким образом, численно определив B из кривых зависимости энергии от амплитуды, получим искомые частоты TA_2 фонона для нестехиометрических составов. На рисунке 4(в,г) представлены результаты вычисления частоты TA_2 фонона для рассмотренных нестехиометрических композиций. Видно, что введение химического беспорядка в виде добавки избыточных атомов Ni ведёт к «затвердеванию»

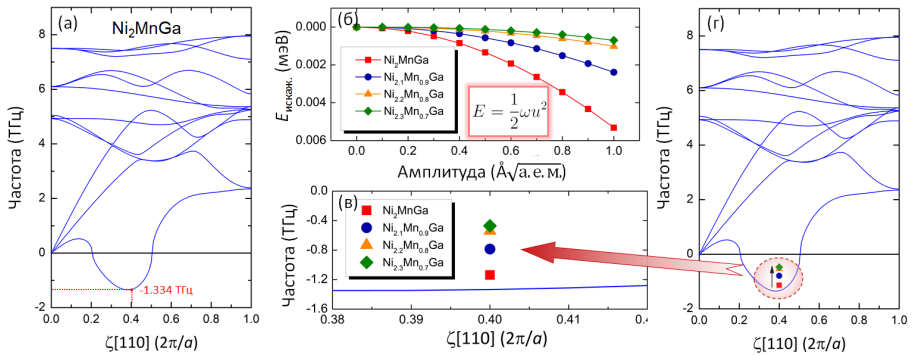


Рис. 4 — (а) Фононные дисперсионные кривые для неискажённой кубической структуры сплава Ni_2MnGa и (б) зависимости энергий искажённой структуры от амплитуды искажения для сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$). За ноль взята энергия неискажённой структуры. (в,г) Частоты TA_2 фонона для сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$)

(увеличение мнимой частоты) TA_2 фононной моды в кубической фазе. Это свидетельствует о том, что увеличение концентрации Ni ведёт к стабилизации аустенитной фазы сплавов Ni-Mn-Ga.

Кроме того, проведено исследование влияния обменно-корреляционных функционалов PBE и SCAN на фононный спектр кубической и тетрагональной фаз сплава Ni_2MnGa . В случае аустенита SCAN предсказывает смягчение двух фононных мод, что ещё больше свидетельствует о неустойчивости кубической фазы. В целом, результаты мета-GGA согласуются с результатами GGA, предсказывая неустойчивость аустенита и стабильность мартенсита.

Исследование влияния числа валентных электронов на фононный спектр сплавов Pd_2MnZ ($Z = Ga, Ge, As$) показало, что с ростом e/a поперечная акустическая TA_2 мода демонстрирует тенденцию к смягчению. Ввиду того, что сплавы Pd_2MnZ ($Z = Ga, Ge, As$) практически не исследованы, для данной серии композиций проведено также исследование других структурных, магнитных, электронных и термодинамических свойств при нулевых и конечных температурах. Вычисления выполнены в рамках первопринципных методов и метода Монте-Карло. Результаты вычислений полной энергии показывают, что значения равновесных параметров решётки сплавов Pd_2MnGa ($e/a = 7.50$), Pd_2MnGe ($e/a = 7.75$), Pd_2MnAs ($e/a = 8.00$) возрастают с увеличением числа валентных электронов на атом e/a . Исследование возможности тетрагональных искажений показало, что стабильная мартенситная фаза может существовать для сплавов Pd_2MnGa и Pd_2MnAs . Исследование свойств данных сплавов при конечных температурах показало, что температуру Кюри, близкую к комнатной, имеет только Pd_2MnGa . Кроме того, для всех сплавов серии Pd_2MnZ ($Z = Ga, Ge, As$) 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.

В **четвёртой главе** представлены результаты теоретического исследования магнитных и магнитокалорических свойств сплавов Гейслера $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ ($x = 0.16, 0.18$ и 0.3) и $Ni_{1.83}Mn_{1.46}In_{0.54}Co_{0.17}$ при конечных температурах. Исследование выполнено с помощью макроскопической модели, основанной на теории размытых фазовых переходов Малыгина, теории фазовых переходов I рода Бина-Родбелла и теории молекулярного поля. В предложенной модели плотность свободной энергии кристалла F

учитывает аустенитный (a) и мартенситный (m) вклады:

$$F = \xi_m F_m + \xi_a F_a - \sigma E. \quad (1)$$

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

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

где

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

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

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

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

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. Чтобы найти намагниченность всего образца M , необходимо определить деформацию E и относительную намагниченность y_α , минимизируя выражение для свободной энергии сначала по E , а затем по y_α .

Среди сплавов Ni-Mn-Ga выбраны соединения, принадлежащие разным областям фазовой диаграммы и демонстрирующие различную последовательность фазовых превращений. Для данных соединений исследованы температурные зависимости деформации, намагниченности (рисунок 5(а-в)) и изотермического изменения энтропии. Показано, что магнитное поле приводит к смещению температуры мартенситного перехода и перегиба намагниченности в область более высоких температур. Расчёты магнитокалорических свойств 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.

Далее рассмотрена композиция $\text{Ni}_{1.83}\text{Mn}_{1.46}\text{In}_{0.54}\text{Co}_{0.17}$, которая близка по составу к экспериментально исследованному образцу [20]. Для

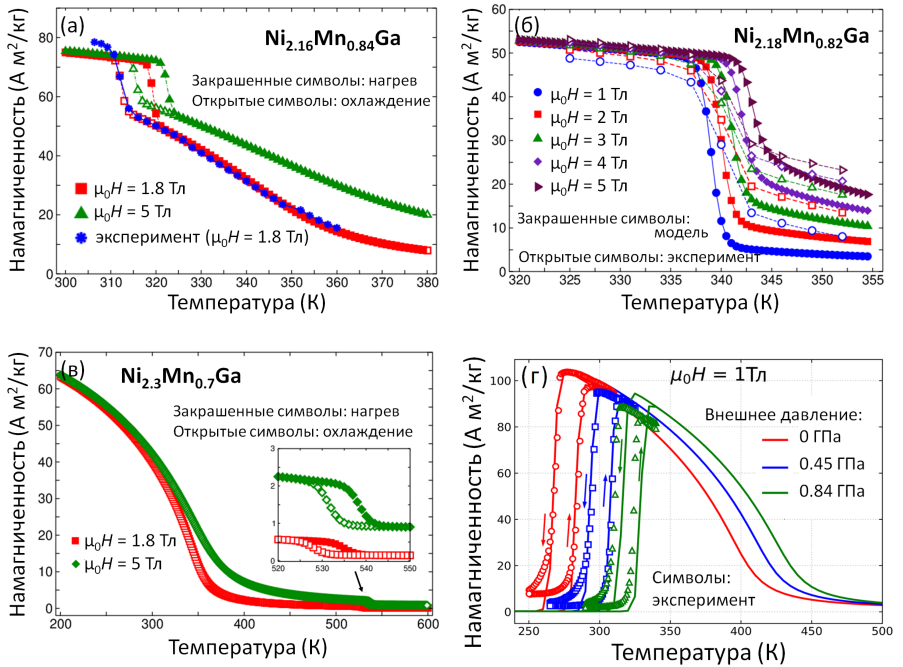


Рис. 5 — Температурные зависимости намагниченности для сплавов (а) $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$, (б) $\text{Ni}_{2.18}\text{Mn}_{0.82}\text{Ga}$, (в) $\text{Ni}_{2.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Ga}$ и (г) $\text{Ni}_{1.83}\text{Mn}_{1.46}\text{In}_{0.54}\text{Co}_{0.17}$. Для сплава $\text{Ni}_{2.18}\text{Mn}_{0.82}\text{Ga}$ теоретические и экспериментальные кривые приведены при нагреве

данного сплава помимо влияния магнитного поля исследовано влияние одноосного напряжения. Показано, что в отличие от магнитного поля, приложение внешнего давления ведёт к увеличению температуры мартенситного перехода и смещению её в область комнатных (рисунок 5(г)). Что касается магнитокалорических свойств, МКЭ усиливается при помещении образца во внешнее магнитное поле и при приложении одноосного давления. Таким образом, можно изменять температурный диапазон сосуществования аустенитной и мартенситной фаз во внешнем магнитном поле и добиться МКЭ при комнатных температурах. Проведенное исследование показало, что сплавы $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ ($x = 0.16, 0.18$ и 0.3) и $\text{Ni}_{1.83}\text{Mn}_{1.46}\text{In}_{0.54}\text{Co}_{0.17}$ могут считаться перспективными кандидатами для использования в качестве хладагентов в технологии магнитного охлаждения.

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

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

(Ni_{1.83}Mn_{1.46}In_{0.54}Co_{0.17}) показана работоспособность данной модели для описания магнитокалорических свойств сплавов при давлении.

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 фоновые 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. 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. Pavlukhina, [et al.] // Materials Research Proceedings. — 2018. — Vol. 9. — P. 104–108.
- A6. 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.
- A7. 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.
- A8. 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.

- 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.

Список литературы

1. Large negative magnetoresistance in quaternary Heusler alloy Ni₅₀Mn₈Fe₁₇Ga₂₅ melt-spun ribbons / Z. Liu, H. Liu, X. Zhang, [et al.] // Applied Physics Letters. — 2005. — Vol. 86, no. 18. — P. 182507.
2. Realization of magnetic field-induced reversible martensitic transformation in NiCoMnGa alloys / S. Yu, Z. Cao, L. Ma, [et al.] // Applied Physics Letters. — 2007. — Vol. 91, no. 10. — P. 102507.
3. 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.

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. Shevyrталov, [et al.] // *Physica Status Solidi (b)*. — 2014. — Vol. 251, no. 10. — P. 2104–2113.
5. *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.
6. *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.
7. New functional magnetic shape memory alloys from first-principles calculations / P. Entel, M. Siewert, A. Dannenberg, [et al.] // *MRS Online Proceedings Library Archive*. — 2009. — Vol. 1200. — 1200-G04–01.
8. Fundamental aspects of magnetic shape memory alloys: insights from ab initio and Monte Carlo studies / P. Entel, M. E. Gruner, A. Dannenberg, [et al.] // *Materials Science Forum*. Vol. 635. — Trans Tech Publ. 2010. — P. 3–12.
9. 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.
10. 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.
11. Optimization of smart Heusler alloys from first principles / P. Entel, M. Siewert, M. E. Gruner, [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2013. — Vol. 577. — S107–S112.
12. *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.
13. *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.
14. *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.

15. *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.
16. 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.
17. 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.
18. *Martynov, V.* The crystal structure of thermally-and stress-induced martensites in Ni₂MnGa single crystals / V. Martynov, V. Kokorin // Journal de Physique III. — 1992. — Vol. 2, no. 5. — P. 739–749.
19. 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.
20. Large reversible magnetocaloric effect in Ni-Mn-In-Co / T. Gottschall, K. P. Skokov, B. Frincu, [et al.] // Applied Physics Letters. — 2015. — Vol. 106, no. 2. — P. 021901.

Мирошкина Ольга Николаевна

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

Автореф. дис. на соискание ученой степени

Подписано в печать _____.____._____.

Формат $60 \times 84 \frac{1}{16}$.

Бумага офсетная.

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

Заказ № _____. Бесплатно

ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет»
454001 г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129

Издательство Челябинского государственного университета
454136 г. Челябинск, ул. Молодогвардейцев, 576