

На правах рукописи

Загребин Михаил Александрович

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ
ДИАГРАММЫ, ЭЛЕКТРОННЫЕ И МАГНИТНЫЕ
СВОЙСТВА ТРЕХ-, ЧЕТЫРЕХ- И
ПЯТИКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА**

Специальность 01.04.07 — Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
доктора физико-математических наук

Челябинск — 2021

Общая характеристика работы

Актуальность темы. С быстрым развитием науки и техники растет спрос на высокоэффективные материалы с многофункциональными свойствами. Современные технологии нуждаются в преобразовывающих материалах, также называемых «интеллектуальными» материалами, которые претерпевают существенные изменения в одном или нескольких свойствах в ответ на изменение внешних условий. В отличие от конструкционных материалов, интеллектуальные материалы обладают физическими и химическими свойствами, которые чувствительны к изменениям окружающей среды, таким как температура, давление, электрическое и магнитное поле, влажность и т.д. Все интеллектуальные материалы являются преобразовывающими материалами, поскольку они преобразуют одну форму энергии в другую, и поэтому они имеют широкое применение как в качестве исполнительных механизмов, так и в качестве датчиков в различных областях, таких как медицинская, оборонная, аэрокосмическая и морская промышленности [1–3].

В последние десятилетия проявился большой интерес к классу соединений, известных как сплавы Гейслера и определяемых как тройные интерметаллические соединения, с общей формулой X_2YZ . Данный класс соединений был обнаружен Ф. Гейслером (*F. Heusler*) в 1903 г. В процессе синтеза соединения Cu_2MnSn им было обнаружено, что оно проявляет ферромагнитные (ФМ) свойства, несмотря на то, что не содержит естественных ФМ элементов, таких как Ni, Co или Fe [4]. С момента наблюдения мартенситного фазового перехода (ФП) в ФМ состоянии в сплаве Гейслера Ni_2MnGa в 1984 г. П.Дж. Вебстером (*P.J. Webster*) с соавторами [5], а также открытия гигантских магнитодеформаций в 1996 г. К. Уллакко (*K. Ullakko*) с соавторами [6] возник большой исследовательский интерес к стехиометрическому сплаву Ni_2MnGa , а также к его нестехиометрическим производным.

Этот исследовательский интерес был дополнительно подогрев наблюдением ряда интересных явлений, таких как магнитный эффект памяти формы и магнитокалорический эффект (*Magnetocaloric effect – MCE*, МКЭ) [7–9]. Данные функциональные свойства определяются наличием связанного магнитоструктурного ФП 1-го рода, который проявляется во многих сплавах Гейслера [7; 8]. Магнитоструктурный ФП заключается в одновременном магнитном переходе ферромагнетик-парамагнетик, и структурном переходе из

высокотемпературной аустенитной (кубической) фазы в низкотемпературную мартенситную фазу.

Несмотря на ряд интересных эффектов, которые наблюдаются в сплаве Ni_2MnGa , его хрупкость и низкие температуры перехода мотивируют поиск систем с лучшими механическими свойствами, а также более высокими температурами перехода [10].

Исследования *ab initio* показали, что изоэлектронное замещение Ni атомами Pt в сплаве Ni-Mn-Ga генерирует серию магнитных сплавов с памятью формы со свойствами, аналогичными Ni-Mn-Ga, но с большей величиной деформации (14%) в сравнении с Ni_2MnGa (6%) [10], что подтверждается экспериментально в сплаве Ni-Mn-Ga, легированном 10% Pt. Кроме того, эксперимент показывает, что сплав $\text{Ni}_{1,8}\text{Pt}_{0,2}\text{MnGa}$ имеет более высокую температуру мартенситного перехода ($T_m = 285$ K) по сравнению с Ni_2MnGa ($T_m = 200$ K) [11]. Таким образом, теоретические результаты, подтвержденные экспериментальными исследованиями, показывают, что четырехкомпонентные сплавы $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{MnGa}$ являются хорошими кандидатами для получения больших магнитоиндуцированных деформаций. Другой тип легирования сплава Ni_2MnGa связан с замещением атомов Mn атомами Cr. Радиус атомов Mn и Cr в этом случае сопоставим, в то время как в случае легирования сплава Ni_2MnGa атомами Pt, атомы Pt имеют радиус больше, чем атомы Ni. Легирование атомами Cr сплава Ni_2MnGa приводит к перестройке электронной структуры, что, в свою очередь, оказывает сильное влияние на мартенситный ФП [12].

Следующие успехи в исследовании сплавов Гейслера были вызваны открытием новых трех- и четырехкомпонентных нестехиометрических сплавов Ni(Co)-Mn-Z ($Z = \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$), демонстрирующих необычное, а иногда и сложное поведение магнитных, структурных и метамагнитных фазовых переходов, вызванных температурой, магнитным полем или гидростатическим давлением [13; 14]. В трех- или четырехкомпонентных сплавах Ni(Co)-Mn-(In, Sn) аустенитная фаза обычно характеризуется кубической структурой $L2_1$ и проявляет либо ФМ, либо парамагнитное поведение [15]. При охлаждении аустенитная фаза переходит в мартенситную фазу. Мартенситная фаза демонстрирует более низкую кристаллическую симметрию, чем аустенитная фаза и различное магнитное упорядочение: ФМ, АФМ, смешанное ФМ-АФМ или парамагнитное состояние, которое возникает за счет

зависимых от расстояния взаимодействий типа Рудермана-Киттеля-Касуя-Йосиды (*Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida*) между магнитными атомами, в частности между атомами Mn и Co и/или избыточными атомами Mn [16]. Кроме того, в нестехиометрических сплавах $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{In}_{1-x}$ при низких температурах может происходить магнитный фазовый переход из смешанного ФМ-АФМ или парамагнитного мартенсита в мартенсит с упорядочением типа «спиновое стекло».

Такое разнообразие магнитных фаз в мартенсите приводит к новым захватывающим физическим явлениям по сравнению с системой сплавов Ni-Mn-Ga. Метамагнитный эффект памяти формы, гигантский обратный МКЭ, аномальный эффект Холла, гигантское магнитосопротивление (*Giant magnetoresistance*), эффект обменного смещения (*Exchange bias effect*) являются примерами этих уникальных свойств. К наиболее интересным сплавам серии Ni-Mn-Z ($Z = \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$) относятся соединения $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{In}_{1-x}$, в которых с 2004 г. наблюдается сильная зависимость температуры мартенситного перехода (T_m) от приложенного магнитного поля (≈ 10 К/Тл) [13]. Кроме того, добавление четвертого компонента в тройной сплав Ni-Mn-In позволяет изменять как температуру структурного, так и магнитного перехода с целью достижения лучших функциональных свойств. Например, гигантский обратный МКЭ ($\Delta T_{\text{ад.}} \approx -6$ К) наблюдался в поликристаллическом образце $\text{Ni}_{1,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{14,8}\text{In}_{0,52}$ [17].

В последнее десятилетие класс ФМ полных сплавов Гейслера на основе Co_2 ($\text{Co}_2 YZ$, где Y – переходный металл, Z – элемент основной группы) привлек большое внимание в основном из-за существования запрещенной зоны плотности электронных состояний в области уровня Ферми только для одной из проекций спинового состояния (это свойство называется полуметаллический ферромагнетизм [18; 19]). Данный эффект был предсказан для нескольких составов [19]. Кроме того, сплавы Гейслера на основе Co_2 демонстрируют высокую температуру Кюри. Все это характеризует сплавы Гейслера $\text{Co}_2 YZ$ как материалы с высоким потенциалом для применения в устройствах развивающейся области исследований – спинтроники, в том числе магнитных туннельных переходов (*magnetic tunnel junctions*), а также для спиновой инжекции из ФМ электродов в полупроводники [19], поскольку они идеально подходят в качестве источников спин-поляризованных токов, что приводит к резкому увеличению производительности устройств на основе магнитосо-

противления и спиновой инжекции по сравнению с использованием обычных 3d-ФМ материалов [19].

Следует также отметить, что за последние 10 лет количество публикаций посвященных исследованиям (как теоретическим, так и экспериментальным) сплавов Гейслера, опубликованных в высокорейтинговых международных научных изданиях, проиндексированных в системе цитирования Web of Science, превышает 3500, что позволяет сделать вывод о том, что исследования электронных и магнитных свойств многокомпонентных сплавов Гейслера, представленных в диссертации, обуславливают чрезвычайную актуальность исследований, выполненных в диссертационной работе. Важно отметить, что тематика исследований является продолжением работы кандидатской диссертации автора. Основной упор в данной диссертационной работе сделан на применении первопринципных вычислений и метода Монте-Карло при исследовании свойств сплавов Гейслера, а также на усовершенствовании феноменологической модели, используемой в предыдущей диссертации. Это позволяет усилить предсказательную силу теоретических исследований, представленных в данной диссертационной работе.

Целью данной работы является развитие феноменологической теории фазовых переходов в сплавах Гейслера с ферро-, ферри- и антиферромагнитным упорядочением; установление зависимости структурных, электронных и магнитных свойств, а также температур фазовых переходов в сплавах Гейслера на основе Ni и Co от стехиометрического состава и внешнего давления; выяснение закономерностей формирования основного магнитного состояния сплавов Ni-Co-Mn-Cr-Sn от концентрации примесных атомов Co и Cr.

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

1. Феноменологическое исследование фазовых диаграмм сплавов Ni-Mn-Z ($Z = \text{Ga}, \text{In}$) с учетом модуляции кристаллической решетки, внешнего магнитного поля, эффекта Яна-Теллера, в рамках случаев ферро- и ферримагнетика кубической симметрии.
2. Исследование *ab initio* структурных и магнитных свойств сплавов Ni-Mn-Z ($Z = \text{Ga}, \text{Ge}$) с использованием подхода суперячеек. Построение тройных диаграмм, структурных и магнитных свойств сплавов Ni-Mn-Ga; построение фазовых диаграмм сплавов Ni-Mn-Ge в координатах (температура, концентрация).

3. Исследование *ab initio* структурных, электронных и магнитных свойств сплавов Co_2YZ ($Y = \text{Cr, Fe, Mn}, Z = \text{Al, Ge, Si, In}$) с использованием подхода суперячеек. Исследование влияния внешнего давления, а также локального кулоновского взаимодействия на свойства сплавов; исследование влияния структурного беспорядка на свойства сплава Co_2CrAl .
4. Исследование *ab initio* влияния добавок Pt, Co, Cr на структурные и магнитные свойства, а также фазовые превращения в сплавах Ni-Mn-Z ($Z = \text{Ga, Ge, In, Sn}$) с использованием подхода суперячеек. Построение фазовых диаграмм в координатах (температура, концентрация); исследование влияния конфигурационного и структурного беспорядка на структурные и магнитные свойства.
5. Исследование *ab initio* влияния добавки Co и Cr на основное состояние, магнитные, а также электронные свойства сплавов Ni-Mn-Sn, как с использованием подхода суперячеек, так и приближения когерентного потенциала.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Фазовые диаграммы структурных и магнитных фазовых переходов в ферро-, ферри- и антиферромагнетиках кубической симметрии при учете магнитоупругого взаимодействия, модуляции кристаллической решетки, инверсии обменного взаимодействия, эффекта Яна-Теллера и внешнего магнитного поля, полученные с помощью феноменологической теории фазовых переходов Ландау позволяют описать все наблюдаемые экспериментально в сплавах Гейслера Ni-Mn-Z ($Z = \text{Ga, In, Sn, Sb}$) и др. структурные, магнитные и магнитоструктурные последовательности фазовых превращений.
2. На тройных диаграммах сплавов Ni-Mn-Ga в области с избытком атомов Ga наблюдается наибольший параметр решетки $a_0 \approx 6,5 \text{ \AA}$ и наименьший магнитный момент $\mu \approx 0,15 \mu_B/\text{ф.е.}$, тогда как в области с избытком атомов Ni наблюдается наименьший параметр решетки $a_0 \approx 5,7 \text{ \AA}$ и наибольший магнитный момент $\mu \approx 6,5 \mu_B/\text{ф.е.}$ В области с избытком атомов Mn сплавы обладают малым параметром решетки $a_0 \approx 5,7 \text{ \AA}$ и небольшим магнитным моментом. На тройной фазовой диаграмме существуют области композиций с ферро- и ферримагнитными состояниями.

3. На $T - x$ фазовых диаграммах структурных и магнитных фазовых переходов сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ge}$ и $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Ge}_{1-x}$, полученных из *ab initio* и моделирования методом Монте-Карло, существуют области, где аустенит и мартенсит могут находиться как в ферромагнитном, так и парамагнитном состояниях. В сплавах вблизи композиций $\text{Ni}_{2,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Ge}$ и $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,375}\text{Ge}_{0,625}$ наблюдается связанный магнитоструктурный фазовый переход, вызванный совпадением температур магнитного и структурного переходов.
4. Сплавы Co_2YZ ($Y = \text{Cr, Fe, Mn}$, $Z = \text{Al, Ge, Si}$) устойчивы в аустенитной фазе, но приложение внешнего давления в сплавах Co_2YZ ($Y = \text{Cr, Fe}$, $Z = \text{Ge, Si}$) приводит к появлению устойчивой мартенситной фазы, так как давление приводит к подавлению состояния полуметаллического ферромагнетика и увеличению температуры Кюри (кроме сплавов $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ge, Si})$).
5. Магнитный момент сплава Co_2CrAl , наблюдаемый экспериментально, обусловлен наличием структурного беспорядка, который наблюдается при переходе из упорядоченной фазы $L2_1$ в фазу с беспорядком типа $D0_3$.
6. $T - x$ фазовые диаграммы, структурных и магнитных фазовых переходов сплавов $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{Mn}(\text{Ga, Ge, In, Sn})$ и $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ga}$, полученные из *ab initio* вычислений с использованием подхода суперячеек, совместно с моделированием Монте-Карло, позволяют описать наблюдаемые экспериментально структурные и магнитные фазовые переходы в сплавах $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{MnGa}$ и $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ga}$ при температурах $100 < T < 400$ К в диапазоне концентраций $0 \leq x \leq 0,5$.
7. Малая добавка Al в сплав $\text{Ni}_{1,625}\text{Co}_{0,375}\text{Mn}_{1,625}\text{Sn}_{0,375}$ приводит к реализации мартенситного фазового перехода, сопровождаемого сменой магнитного упорядочения и изменением намагниченности $> 6,5 \mu_B/\text{ф.е.}$, что приводит к адиабатическому изменению температуры $\Delta T_{\text{ад.}} \approx -7,5$ К, при изменении внешнего магнитного поля $\Delta \mu_0 H_{\text{внешн.}} = 2$ Тл.
8. Мартенситная фаза соединений Ni-Co-Mn-Cr-Sn имеет сложную магнитную структуру, в которой могут сосуществовать спиновые конфигурации, как с антипараллельной ориентацией магнитных моментов избы-

точных атомов Mn, так и антипараллельными ориентациями магнитных моментов избыточных атомов Mn и атомов Cr.

9. При равном числе атомов Co и Cr в суперячейке соединений Ni-Co-Mn-Cr-Sn в аустените и мартенсите устойчивыми являются одинаковые спиновые конфигурации, в то время как при разном количестве атомов Co и Cr в суперячейке спиновые конфигурации в аустенитной и мартенситной фазах разные. Увеличение атомов Co приводит к уменьшению разности энергий аустенитной и мартенситной (а следовательно, и температуры мартенситного перехода T_m) фаз. Наибольшее изменение магнитного момента при мартенситном переходе наблюдается для сплава $Ni_{1,75}Co_{0,25}Mn_{1,375}Cr_{0,125}Sn_{0,5}$ и составляет $4,4 \mu_B/\text{ф.е.}$

Научная новизна:

1. С помощью феноменологической теории фазовых переходов Ландау построены фазовые диаграммы структурных и магнитных фазовых переходов в ферро- ферри- и антиферромагнетиках кубической симметрии при учете магнитоупругого взаимодействия, модуляции кристаллической решетки, инверсии обменного взаимодействия, эффекта Яна-Теллера и внешнего магнитного поля. Фазовые диаграммы позволяют описать и предсказать все наблюдаемые экспериментально в сплавах Гейслера Ni-Mn-Z ($Z = \text{Ga, In, Sn, Sb}$) и др. структурные, магнитные и магнитоупругие последовательности фазовых превращений.
2. Используя подход суперячеек в первопринципных вычислениях впервые построены тройные диаграммы структурных и магнитных свойств, а также магнитные тройные фазовые диаграммы сплавов Ni-Mn-Ga. На диаграммах определены области наибольших и наименьших параметров решетки и магнитных моментов; определены области существования устойчивых композиций с ферро- и ферримагнитными состояниями.
3. Используя подход суперячеек в первопринципных вычислениях совместно с методом Монте-Карло, впервые построены фазовые диаграммы сплавов $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ge$ и $Ni_2Mn_{1+x}Ge_{1-x}$ в координатах (температура, концентрация). Предсказан связанный магнитоупругий фазовый переход в данных сплавах.
4. Используя подход суперячеек в первопринципных вычислениях совместно с методом Монте-Карло исследованы структурные, электронные

и магнитные свойства сплавов Co_2YZ ($Y = \text{Cr, Fe, Mn}$, $Z = \text{Al, Ge, Si}$) в зависимости от давления, локального кулоновского взаимодействия, а также структурного беспорядка. Показано влияние внешнего давления на мартенситное состояние, полуметаллический ферромагнетизм и температуру Кюри в сплавах; показано, что структурный беспорядок типа D0_3 понижает магнитный момент сплава Co_2CrAl по сравнению с упорядоченной фазой L2_1 .

5. Используя подход суперячеек в первопринципных вычислениях совместно с методом Монте-Карло, впервые построены фазовые диаграммы сплавов $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{MnZ}$ ($Z = \text{Ga, Ge, In, Sn}$) и $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ga}$ в координатах (температура, концентрация) в широком диапазоне концентраций.
6. Используя подход суперячеек в первопринципных вычислениях совместно с методом Монте-Карло, исследовано влияние малой добавки Al на структурные и магнитные свойства, а также фазовые переходы в сплаве Ni-Co-Mn-Sn.
7. Используя подход суперячеек в первопринципных вычислениях исследовано влияние добавок Co и Cr на структурные, электронные и магнитные свойства сплавов Ni-Mn-Sn. Показано, что мартенситная фаза сплавов Ni-Co-Mn-Cr-Sn имеет сложную магнитную структуру; показано, что содержание атомов Co и Cr в суперячейке соединений Ni-Co-Mn-Cr-Sn оказывает влияние на магнитные состояния при переходе в мартенситную фазу, а также на температуру мартенситного перехода.

Практическая значимость обусловлена тем, что результаты данной работы позволят выработать рекомендации по подбору сплавов оптимального состава с наиболее ярко выраженными эффектами, что может иметь в будущем большое практическое значение при создании магнитных охлаждающих устройств с использованием в качестве рабочего тела исследуемых материалов, а также при создании различных устройств функциональной электроники и микромеханики. Результаты данной работы имеют научный интерес для решения фундаментальной задачи физики конденсированного состояния – влияния взаимодействия различных подсистем на фазовые переходы и свойства магнитоупорядоченных веществ.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием известных и апробированных феноменологического (теория фазовых переходов Ландау), первопринципного (теория функционала плотности) и микроскопического (метод Монте-Карло) подходов. Предварительные вычисления с помощью первопринципных методов были выполнены на известных материалах с целью сопоставления полученных результатов с известными ранее. При моделировании методом Монте-Карло были применены хорошо апробированные микроскопические модели (модель Гейзенберга, Поттса и Блюме-Эмери-Гриффитса) с микроскопическими параметрами (интегралы обменного взаимодействия, магнитные моменты, константы магнитоупругого взаимодействия и магнитной анизотропии), полученными из вычислений *ab initio*. Научные результаты подкреплены соответствиями с доступными экспериментальными данными.

Апробация работы. Основные результаты работы неоднократно докладывались и обсуждались на семинаре вертикали «Физика магнитных явлений» кафедры физики конденсированного состояния ФГБОУ ВО «ЧелГУ», а также докладывались и обсуждались лично автором на следующих форумах: International Conference on Inorganic Materials (Biarritz, France, 2010), Международная зимняя школа физиков-теоретиков «Коуровка» (Новоуральск, 2010; Верхняя Сысерть, 2016), Международная школа-конференция для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании» (Уфа, 2010, 2015), Moscow International Symposium on Magnetism — MISM (Moscow, Russia, 2011, 2017), European Symposium on Martensitic Transformations — ESOMAT (Saint-Petersburg, Russia, 2012; Antwerpen, Belgium, 2015), Donostia International Conference on Nanoscaled magnetism and Applications — DICNMA (San Sebastian, Spain, 2013), 2nd International Conference on «Recent Trends in Nanomagnetism, Spintronics and their Applications» — RTNSA 2015 (Gipuzkoa, Basque country, Spain, 2015), Международная конференция «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» (Челябинск, 2015; Махачкала, 2017), International Conference «Advances in Magnetism» — AIM (Bormio, Italy, 2016), Международная конференция «Сплавы с эффектом памяти формы» (Санкт-Петербург, 2016; Челябинск, 2018), Symposium on Hysteresis Modeling and Micromagnetics — HMM (Barcelona, Spain, 2017; Creta, Greece, 2019), International Baltic Conference on Magnetism —

IVCM (Svetlogorsk, Russia, 2017), Joint European Magnetic Symposia – JEMS (Mainz, Germany, 2018), Дни калорики в Дагестане: мультикалорические материалы и их приложения (Гуниб, Дагестан, Россия, 2020).

Диссертационная работа выполнена в рамках Государственного задания (проекты №№ 3.2021.2014/к, 075-00250-20-03, исполнитель), а также при поддержке грантов Российского научного фонда (проекты №№ 14-12-00570, 17-72-20022, основной исполнитель); Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-02-16108-моб_з_рос, руководитель; проекты №№ 10-02-96020-р_урал_а, 11-02-00601-а, 14-02-01085, 17-42-92007, 18-08-01434, исполнитель); Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (проект № МК-8480.2016.2, исполнитель); Фонда перспективных научных исследований ЧелГУ («ФПНИ–2017», руководитель); Фонда поддержки молодых ученых ЧелГУ («ФПМУ–2012; 2020», руководитель).

Личный вклад автора отражен в участии постановок всех задач, рассмотренных в диссертации, выбора методов исследования, проведения численных расчетов, анализа и обсуждения полученных результатов, формулировки основных выводов. Большинство опубликованных работ написано лично автором, остальная часть совместно с соавторами В.Д. Бучельниковым, В.В. Соколовским, причем вклад диссертанта был определяющим.

Основная часть результатов диссертации получена совместно с В.Д. Бучельниковым и В.В. Соколовским.

Результаты *ab initio* вычислений полной энергии сплавов Ni-Mn-Ga, в зависимости от параметра кристаллической решетки на тройной диаграмме (раздел 3.3) получены Ю.А. Соколовской.

Результаты *ab initio* геометрической оптимизации кристаллической решетки с помощью ионной релаксации для сплавов Ni-Mn-Ge (раздел 3.4), результаты моделирования методом Монте-Карло намагниченности и термодинамических свойств сплавов Ni-Co-Mn-(Sn, Al) (раздел 5.6) получены В.В. Соколовским.

Результаты *ab initio* вычислений полной энергии сплава Co₂CrAl в зависимости от параметра кристаллической решетки для разных значений степени структурного беспорядка (раздел 4.5) получены О.О. Павлухиной.

Публикации. Основное содержание диссертационной работы отражено в 36 печатных изданиях (см. список публикаций автора), 5 из которых

изданы в российских журналах, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России для опубликования основных научных результатов диссертаций на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, 25 — в международных журналах, входящих в базы цитирования Scopus и Web of Science, 2 — в трудах конференции, 1 глава в коллективной монографии опубликована на английском языке. Список работ приведен в конце диссертации.

Содержание работы

Во введении проведен обзор современных экспериментальных и теоретических исследований физических свойств многокомпонентных сплавов Гейслера на основе $\text{Ni}_2 - \text{Ni}(Y)\text{-Mn}(\text{Cr})\text{-}Z$ ($Y = \text{Co}, \text{Pt}$ и $Z = \text{Ga}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Sn}$); на основе $\text{Co}_2 - \text{Co}_2YZ$ ($Y = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{In}$), обоснована актуальность работы, сформулированы цели и основные положения, выносимые на защиту, отмечена научная новизна и практическая значимость полученных результатов, представлены сведения о структуре, содержании диссертации и об апробации работы.

В первой главе представлены основные положения феноменологической теории структурных и магнитных фазовых переходов (ФП) Ландау, рассмотрены основные положения теории функционала плотности (ТФП), включая данные об обменно-корреляционных потенциалах; рассказано о методах проекционных присоединенных волн и функций Грина Корринги-Кона-Ростокера; приведено описание приближения когерентного потенциала (*Coherent potential approximation*) для формирования беспорядка. Рассмотрены микроскопические гамильтонианы, используемые для вычислений, а также основные моменты метода Монте-Карло (МК).

Вторая глава посвящена исследованию фазовых превращений в сплавах Гейслера Ni-Mn-Z ($Z = \text{Ga}, \text{In}$) различного состава с помощью феноменологической теории структурных и магнитных ФП Ландау.

Функционал Ландау для кубического ферромагнетика с учетом модуляции кристаллической решетки и внешнего магнитного поля, направленного вдоль оси z ($\mathbf{H}||z$) в отсутствие анизотропии можно записать в следующем виде:

$$F = \frac{1}{2}ae_3^2 + \frac{1}{3}be_3^3 + \frac{1}{4}ce_3^4 + \frac{1}{2}A|\psi|^2 + \frac{1}{4}B|\psi|^4 + \frac{1}{6}C|\psi|^6 + De_3|\psi|^2 + \frac{1}{2}\alpha m^2 + \frac{1}{4}\delta m^4 + Nm^2|\psi|^2 + \frac{1}{2}B_0e_3^2m^2 + \frac{1}{2}B_1e_3m^2 - M_0Hm. \quad (1)$$

Здесь e_3 – деформационный параметр порядка, который представляет собой комбинацию компонент тензора деформации; $|\psi|$ – параметр порядка, описывающий модуляцию кристаллической решетки; $m = M_z/M_0$ – безразмерная намагниченность (M_0 – намагниченность насыщения). a, b, c – линейные комбинации модулей упругости 2-го, 3-го и 4-го порядка, соответственно, A, B, C – коэффициенты разложения функционала по модуляционному параметру порядка, D, N – коэффициенты взаимодействия между деформационным, магнитным и модуляционным параметрами порядка, α и δ – обменные константы, B_0 – объемная магнитоупругая постоянная, B_1 – анизотропная магнитоупругая постоянная. Параметры a, A и α в области ФП линейно зависят от температуры следующим образом: $a = a_0(T - T_m)$, $A = A_0(T - T_\psi)$, $\alpha = \alpha_0(T - T_C)$ [7].

На первом этапе рассматривается случай отсутствия магнитного поля ($H = 0$). В этом случае минимизация функционала (1) приводит к 5 равновесным состояниям, трем парамагнитным (ПМ) и двум ФМ.

В результате численной минимизации построена фазовая диаграмма в координатах $a - A$, которая приведена схематически на рисунке 1(а). Здесь и далее сплошные линии соответствуют линиям ФП, а пунктирные линии определяют границы областей устойчивости фаз.

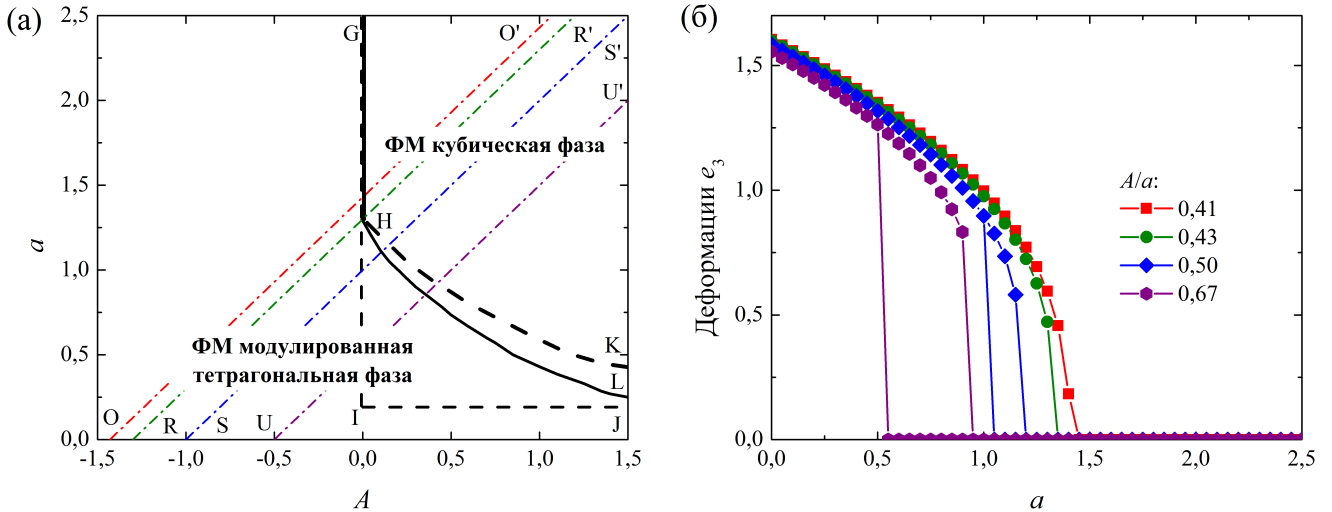


Рисунок 1 — (а) Фазовая диаграмма сплава Ni-Mn-Ga, построенная в координатах (A, a) . Здесь OO', RR', SS', UU' – термодинамические пути, построенные при постоянных отношениях параметров A/a : 0,41; 0,43; 0,50 и 0,67, соответственно, (б) деформации e_3 , в зависимости от модуля упругости a вдоль термодинамических путей

Из фазовой диаграммы следует существование двух возможных состояний: ФМ кубическая ($m = 0, e_3 \approx 0, |\psi| = 0$) и ФМ тетрагональная модулиро-

ванная фаза ($m \neq 0$, $e_3 \neq 0$, $|\psi| \neq 0$). Линия HL на рисунке 1(а) соответствует ФП 1-го рода из ФМ кубической фазы в ФМ тетрагональную модулированную фазу, и этот переход имеет конечную (критическую) точку H, слева от которой вдоль линии HG, ФП является ФП 2-го рода.

Зависимость деформаций e_3 от параметра a , полученного при постоянных соотношениях параметров A/a , показана на рисунке 1(б). Параметр A связан с квадратом фоновой энергии мягкой фоновой моды TA_2 , ($A \approx (\hbar\omega)^2$), и a соответствует упругой константе $C' = (c_{11} - c_{12})/2$ [20]. Видно, что ширина гистерезиса структурного фазового перехода уменьшается с уменьшением отношения A/a и исчезает при соотношении $A/a = 0,43$. Аналогичный результат был получен в работе [21], используя моделирование МК модели Блюме-Эмери-Гриффитса-Поттса.

Следующий шаг связан с исследованием влияния внешнего магнитного поля в отсутствие модуляции кристаллической решетки ($|\psi| = 0$). В этом случае минимизация функционала (1) приводит к двум равновесным структурным состояниям: кубической фазе с малыми деформациями e_3 и тетрагональной фазе с большими деформациями e_3 .

В результате численной минимизации была получена фазовая диаграмма в координатах $T - H$ для сплава $Ni_{2,18}Mn_{0,82}Ga$, представленная на рисунке 2(а).

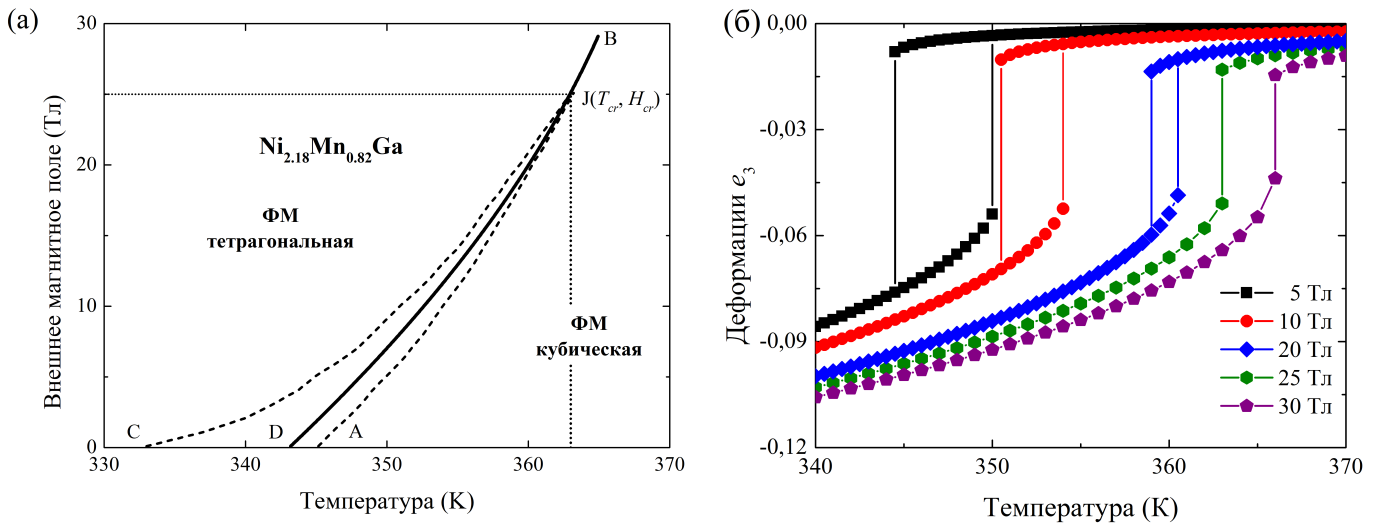


Рисунок 2 — (а) Фазовая диаграмма, построенная в координатах (T, H) для сплава $Ni_{2,18}Mn_{0,82}Ga$, (б) деформации e_3 в зависимости от температуры при постоянном внешнем магнитном поле 5, 10, 20, 25 и 30 Тл

Линия DV соответствует ФП 1-го рода из ФМ кубической фазы в ФМ тетрагональную фазу. Этот переход имеет конечную точку (T_{cr}, H_{cr}) , соответствующую критической точке.

Температурные зависимости деформаций при постоянных магнитных полях 5, 10, 20, 25 и 30 Тл представлены на рисунке 2(б). Видно, что гистерезис структурного ФП исчезает во внешнем магнитном поле с величиной ≈ 25 Тл.

Отметим, что предсказанное значение критического магнитного поля, возможно достичь экспериментально при помощи современных источников магнитных полей. Однако на данный момент нет опубликованных экспериментальных данных для сплавов $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ в таких сильных полях. В работе [22] приведены экспериментальные измерения намагниченности в сплаве $Ni_{2,18}Mn_{0,82}Ga$ в магнитных полях до 14 Тл. Они показали, что приложение магнитного поля приводит к небольшому уменьшению ширины температурного гистерезиса с 12 К (для 3 Тл) до 10 К (для 14 Тл). Тем не менее, магнитного поля 14 Тл недостаточно для уменьшения гистерезиса. Это ясно указывает на то, что критическое магнитное поле выше 14 Тл.

В третьей главе представлены результаты исследований *ab initio* основного состояния, а также магнитных свойств сплавов Гейслера Ni-Mn-(Ga, Ge, In, Sn). Равновесные магнитные состояния, а также магнитные свойства (магнитные моменты, параметры магнитного обменного взаимодействия и температура Кюри) исследуются с использованием теории функционала плотности в рамках пакетов VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*) [23; 24] и SPRKKR (*A spin polarized relativistic Korringa-Kohn-Rostoker code*) [25]. Для учета обменно-корреляционных эффектов было использовано приближение обобщенного градиента (*General gradient approximation – GGA*) в формулировке Пердью, Бурке и Эрнцернхофа (*Perdew, Burke, Ernzerhof – PBE*) [26].

В первой части исследовано основное состояние аустенитной фазы стехиометрических сплавов Ni_2MnZ ($Z = Ga, Ge, In, Sn$). Были рассмотрены два магнитных состояния на суперячейке из 16 атомов со структурой типа L2₁: ФМ – с параллельной ориентацией магнитных моментов атомов Mn; АФМ – с попарной антипараллельной ориентацией магнитных моментов атомов Mn. Проведенные вычисления показывают, что сплавы Ni_2MnZ ($Z = Ga, Ge, In, Sn$) в аустенитном состоянии с ФМ упорядочением являются устой-

чивыми. Вычисленные для ФМ состояния равновесные значения параметра кристаллической решетки и магнитного момента находятся в согласии с результатами теоретических и экспериментальных работ.

Во второй части приводятся результаты систематических исследований тройных диаграмм нестехиометрических композиций сплавов Ni-Mn-Ga с помощью подхода суперячеек. Было рассмотрено 105 композиций и три типа кристаллических решеток, которые схематически показаны на рисунке 3. В нестехиометрических сплавах Ni-Mn-Ga были рассмотрены 10 магнитных конфигураций – одна ФМ и девять ФиМ.

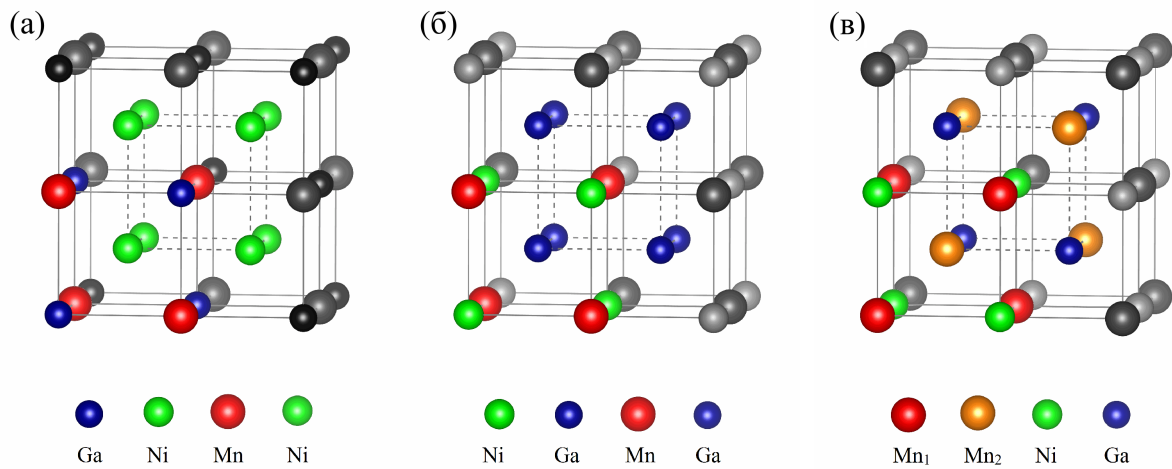


Рисунок 3 — Кристаллические решетки кубической структуры сплавов Ni-Mn-Ga. (а) Ni_2MnGa ($Fm\bar{3}m$, # 225); (б) Ga_2MnNi ($Fm\bar{3}m$, # 225'); (в) Mn_2NiGa ($F\bar{4}3m$, # 216). Цветом показаны суперячейки из 16 атомов, которые использовались в вычислениях

В результате получены тройные диаграммы сплавов Ni-Mn-Ga. На рисунке 4 показаны распределения равновесного параметра кристаллической решетки вместе с областями устойчивых типов кристаллической решетки, а также равновесного магнитного момента вместе областями устойчивых магнитных конфигураций. Эти расчеты показывают, что на тройной фазовой диаграмме реализовано только 3 типа кристаллических структур: #225, #225'' (группа симметрии #225 с избытком Ga в позициях Уайкова 8c) и #216. Сплав с избытком атомов Mn в позициях Уайкова 8c решетки с группой симметрии #225 на этой диаграмме неустойчив.

Как видно из рисунка 4(а), наибольшее значение параметра кристаллической решетки ($\approx 6,5 \text{ \AA}$) наблюдается для композиций с самым высоким содержанием Ga. Области с минимальным параметром кристаллической решетки ($\approx 5,7 \text{ \AA}$) соответствуют композициям с наибольшими концентрациями Mn

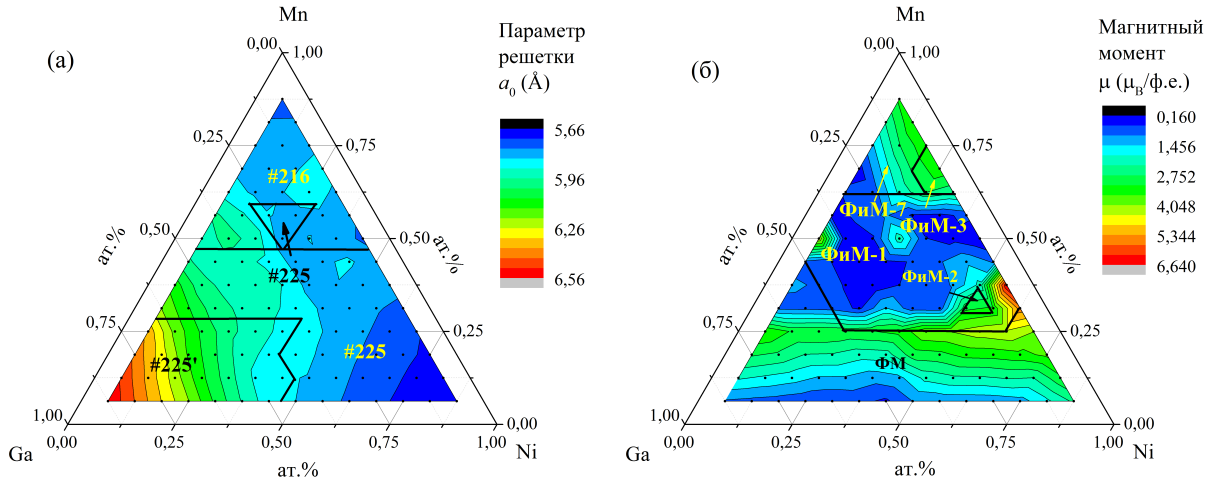


Рисунок 4 — Распределения (а) равновесного параметра кристаллической решетки и (б) равновесного магнитного момента, нанесенные на тройную диаграмму сплава Ni-Mn-Ga

и Ni. Наибольшие параметры кристаллической решетки для соединений с избытком Ga обусловлены большим атомным радиусом Ga по сравнению с Mn и Ni, радиусы которых примерно равны друг другу. Этот результат согласуется с предыдущими расчетами, выполненными с помощью метода ККР в рамках приближения когерентного потенциала [27].

Из рисунка 4(б) видно, что наибольший магнитный момент наблюдается для сплавов со значительным избытком Ni и с небольшим содержанием атомов Ga ($\approx 6,5 \mu_B/\text{ф.е.}$). В то же время для композиций с избытком атомов Mn и Ga наблюдаются области с наименьшими ($\approx 0,15 \mu_B/\text{ф.е.}$) значениями магнитного момента. Расчеты также показали, что для композиций с избытком Mn упорядочения ФМ-3 и ФМ-7 (см. таблицу 1) являются энергетически выгодным. Что касается композиций с избытком атомов Ni и Ga (почти 2/3 диаграммы), то здесь энергетически выгодно ФМ-упорядочение, за исключением небольшой площади композиций с упорядочением ФМ-1 и ФМ-2. ФМ-упорядочение возникает из-за АФМ-взаимодействий между атомами Mn, расположенными на самом коротком расстоянии в кубических решетках типа #225 и #216.

Заключительная часть главы посвящена исследованию структурных и магнитных свойств сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ge}$ и $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Ge}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 0,875$). Для создания нестехиометрических композиций была использована суперячейка из 32 атомов. На первом этапе с помощью пакета VASP были определены оптимизированные параметры решетки аустенита в системах

Таблица 1 — Знак магнитного момента атомов Mn, размещенных в различных позициях различных кристаллических структур, используемых в вычислениях

Конфигурация	(0, 0, 0)	(1/4, 1/4, 1/4)	(1/2, 1/2, 1/2)	(3/4, 3/4, 3/4)
ФМ	> 0	> 0	> 0	> 0
ФиМ-1	> 0	< 0	> 0	< 0
ФиМ-2	< 0	> 0	> 0	> 0
ФиМ-3	< 0	> 0	> 0	> 0
ФиМ-7	< 0	> 0	< 0	> 0

$\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ge}$ и $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Ge}_{1-x}$ и возможные устойчивые мартенситные фазы. В случае сплавов с избытком Mn расчеты основного состояния были выполнены для двух основных магнитных состояний: ФМ (все магнитные моменты атомов Ni, Mn₁ и Mn₂ параллельны) и ФиМ (магнитный момент атомов Mn₂ является антипараллельным). В случае композиций с $x < 0,875$ состояние ФиМ имеет более низкое значение энергии по сравнению с ФМ состоянием. Расчеты *ab initio* тетрагональных искаженных структур показали, что мартенситное превращение может реализовываться как в нестехиометрических составах с избытком Ni, так и с избытком Mn. Более того, было обнаружено, что разница в энергии между аустенитом и мартенситом увеличивается с увеличением содержания Ni или Mn. Это ясно указывает на то, что температура мартенситного превращения повышается. Используя оптимизированные параметры решетки для аустенита и мартенсита, с помощью пакета SPRKKR были рассчитаны константы магнитного обменного взаимодействия как функция расстояния между атомами. Знание этих констант позволило оценить температуры Кюри для аустенитной и мартенситной фаз исследуемых сплавов в рамках моделирования методом МК с использованием классической модели Гейзенберга. В результате были получены теоретические $T - x$ фазовые диаграммы $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ge}$ и $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Ge}_{1-x}$ в координатах: температура (T) – концентрация избыточных атомов Ni или Mn (x), которые приведены на рисунке 5. В целом, поведение критических температур для сплавов Ni–Mn–Ge с избытком Ni и Mn находится в хорошем согласии с имеющимися $T - x$ диаграммами для сплавов Ni–Mn–(Ga, In, Sn, Sb).

В четвертой главе представлены результаты систематических исследований структурных, электронных и магнитных свойств сплавов Гейслера Co_2YZ ($Y = \text{Cr, Mn, Fe}$ и $Z = \text{Al, Si, Ge, In}$).

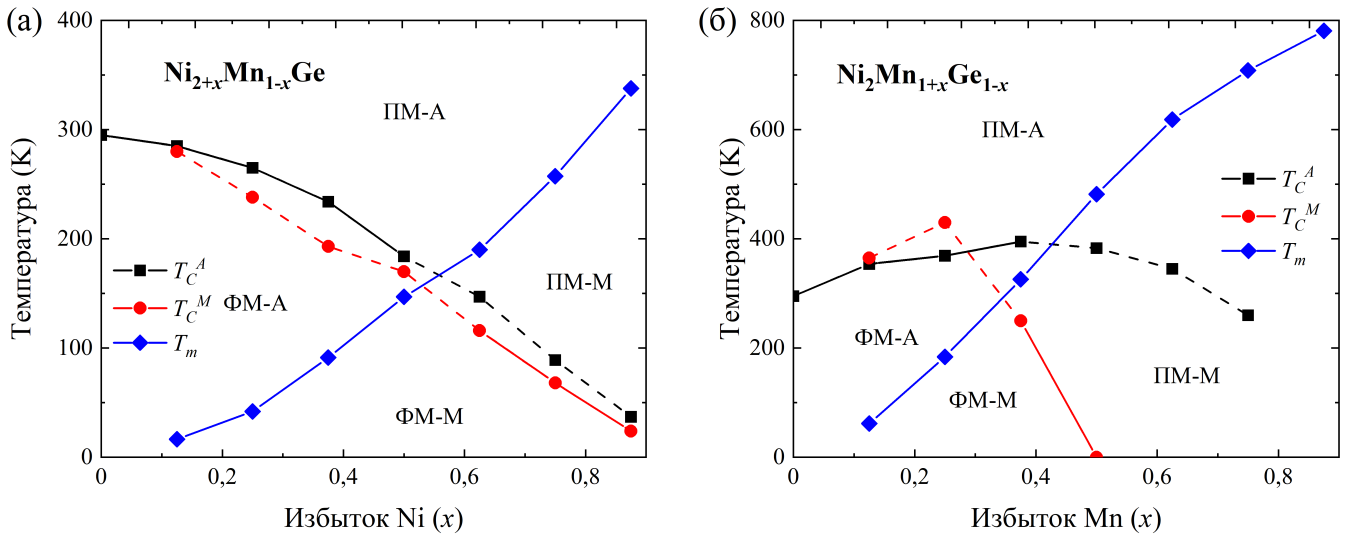


Рисунок 5 — Теоретические $T - x$ фазовые диаграммы для сплавов Ni-Mn-Ge.

Температуры мартенситного перехода оценены из расчетов *ab initio*. Температуры Кюри аустенита и мартенсита вычислены с помощью моделирования Монте-Карло

Геометрическая оптимизация кристаллической структуры проводилась с использованием пакета VASP в сочетании с подходом суперячеек из 16 атомов для структуры $L2_1$. Вычисленные равновесные параметры кристаллической решетки для аустенита сплавов $\text{Co}_2 Y\text{Si}$ ($Y = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$) меньше ($\approx 5,62 \text{ \AA}$), чем для сплавов $\text{Co}_2 Y\text{Al}$ и $\text{Co}_2 Y\text{Ge}$ из-за меньшего радиуса атома Si по сравнению с Al и Ge. Расчеты полной энергии от тетрагонального искажения кубической структуры вдоль оси z , при постоянном объеме, показали что для сплавов $\text{Co}_2 YZ$ ($Y = \text{Cr}, \text{Fe}$ и $Z = \text{Si}, \text{Ge}$) обнаруживается тенденция псевдо-мартенситного превращения. Результаты расчетов от давления показывают, что учет гидростатического давления до 20 ГПа может привести к появлению устойчивой мартенситной фазы.

Полученные в результате оптимизации кристаллической структуры параметры a_0 были использованы для расчета параметров магнитного обменного взаимодействия (J_{ij}), полных и парциальных плотностей электронных состояний и магнитных моментов с помощью пакета SPRKKR. Вычисленные плотности электронных состояний (ПЭС) позволяют утверждать, что сплавы $\text{Co}_2 YZ$ ($Y = \text{Cr}, \text{Mn}$ и $Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ge}$) ($\text{Co}_2\text{Fe}Z$ ($Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ge}$)) демонстрируют поведение полуметаллического (псевдо-полуметаллического) ферромагнетика соответственно, которое характеризуется энергетической щелью (псевдо-щелью) для подзоны с проекцией спина «вниз». Состояние полуметаллического ферромагнетизма стабилизируется при сжатии объемной ячейки из-за того, что приложенное давление приводит к увеличению ширины за-

прещенной зоны для подзоны с проекцией спина «вниз». Расчеты параметров магнитного обменного взаимодействия показали, что наибольший вклад в общую обменную энергию вносит пара ближайших соседних атомов Co-Y. Эти межподрешеточные взаимодействия в аустенитной фазе сплавов Co_2YZ оказались в несколько раз выше по сравнению с внутримодрешеточными взаимодействиями (Co-Co и Y-Y). Более того, ФМ взаимодействия Co-Y и Co-Co ответственны за ФМ упорядочение и большие значения температуры Кюри.

Расчеты в рамках ТФП и подхода суперячеек из 16 атомов по исследованию влияния структурного беспорядка в сплаве Co_2CrAl , показали, что учет структурного беспорядка типа $D0_3$ (замена атомов в подрешетках Co и Cr) приводит к уменьшению полного магнитного момента до значения, близкого к экспериментальному, для степени беспорядка 37,5% (замена трех атомов). Однако эти структуры энергетически невыгодны по сравнению с упорядоченной структурой $L2_1$ при нулевой температуре. Используя рассчитанные параметры обменного взаимодействия в гамильтониане Гейзенберга, в рамках методов МК были промоделированы температурные зависимости свободной энергии как для упорядоченных систем, так и для систем с беспорядком. Анализируя поведение свободной энергии как для упорядоченных систем, так и для неупорядоченных структур в зависимости от температуры, было показано, что неупорядоченная структура с меньшим магнитным моментом может быть выгодна при более высоких температурах.

В **пятой главе** представлены результаты исследований фазовых превращений, а также магнитных свойств сплавов Ni-Pt-Mn-(Ga, Ge, In, Sn), Ni-Co-Mn-(In, Sn), Ni-Mn-Cr-(Ga, Ge, In, Sn). Кристаллическая структура, а также магнитные свойства (магнитные моменты и параметры магнитного обменного взаимодействия) исследуются с использованием ТФП в рамках пакетов VASP [23; 24] и SPRKKR [25]. Для учета обменно-корреляционных эффектов использовано приближение GGA-PBE [26].

Геометрическая оптимизация кристаллической структуры проводилась с использованием пакета VASP в сочетании с подходом суперячеек из 16 и 32 атомов для структуры $L2_1$ (пространственная группа $Fm\bar{3}m$ №225, прототип Cu_2MnAl). Полученные в результате оптимизации кристаллической структуры параметры кристаллической решетки далее были использованы для расчета параметров магнитного обменного взаимодействия (J_{ij}) и магнитных моментов с помощью пакета SPRKKR.

В первой части главы исследуются сплавы $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{MnZ}$ ($Z = \text{Ga}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Sn}$). На первом этапе проведена геометрическая оптимизация кристаллической структуры. Полученные в ходе оптимизации данные далее были использованы для вычисления параметров магнитного обменного взаимодействия, которые были использованы для оценки температуры Кюри, используя трехмерную классическую модель Гейзенберга. На рисунке 6(а) представлена $T - x$ фазовая диаграмма сплава $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{MnGa}$. Для ее построения температуры мартенситного перехода были оценены из соотношения $E_{\text{ауст.}} - E_{\text{март.}} \approx k_B T_m$, температуры Кюри были оценены из результатов МК моделирования намагниченности. Значения температуры Кюри в аустенитном состоянии (T_C^A), полученные с помощью моделирования МК находятся в хорошем согласии с экспериментальными значениями из работы [28]. Во второй части главы проведены аналогичные исследования для серии сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ga}$. На рисунке 6(б) представлена $T - x$ фазовая диаграмма. Можно отметить, что полученные температуры Кюри также находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными [12].

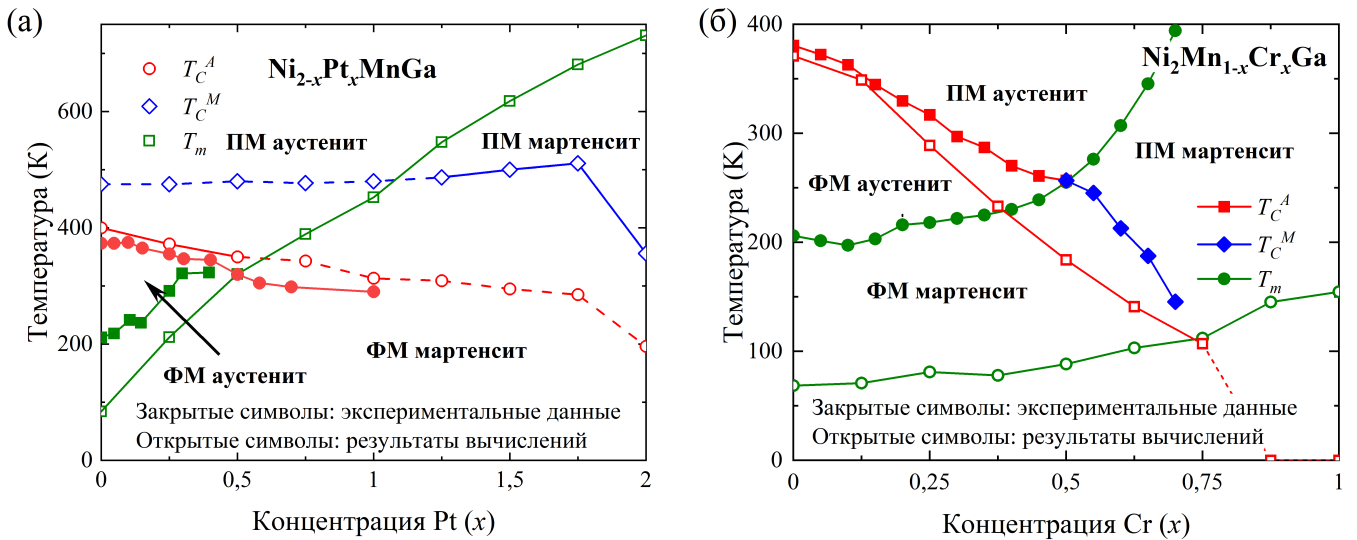


Рисунок 6 — Теоретические $T - x$ фазовые диаграммы для сплавов (а) $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{MnGa}$, (б) $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ga}$. Для сравнения приведены экспериментальные данные из [12; 28]

Далее, используя ТФП и моделирование методом МК модели Поттса-Блюме-Эмери-Гриффитса, были исследованы структурные, магнитные и магнитокалорические свойства соединений $\text{Ni-Co-Mn}-(\text{Sn}, \text{Al})$. В рамках ТФП была проведена геометрическая оптимизация кристаллической структуры, были определены магнитные конфигурации основного состояния, магнитные моменты, константы обменного взаимодействия. В рамках расчетов сво-

бодной энергии показано, что исходное соединение $\text{Ni}_{13}\text{Co}_3\text{Mn}_{13}\text{Sn}_3$ обладает стабильной аустенитной фазой во всем исследованном температурном диапазоне, а $\text{Ni}_{13}\text{Co}_3\text{Mn}_{13}\text{Sn}_2\text{Al}_1$ демонстрирует мартенситное превращение ФМ-аустенит \longleftrightarrow ФМ-мартенсит. Для данного перехода предсказано большое изменение намагниченности и адиабатическое изменение температуры $\Delta T_{\text{ад.}} \approx -7,5$ К при изменении внешнего магнитного поля $\Delta \mu_0 H_{\text{внешн.}} = 2$ Тл.

В **шестой главе** представлены результаты систематических исследований влияния добавки Co и Cr на основное магнитное состояние, магнитные, а также электронные свойства сплавов Ni-Mn-Sn. Кристаллическая структура, основное состояние, а также магнитные свойства (магнитные моменты и параметры магнитного обменного взаимодействия) исследуются с использованием ТФП в рамках пакетов VASP [23; 24] и SPRKKR [25]. Для учета обменно-корреляционных эффектов использовано приближение GGA-PBE [26].

Исследования влияния распределения легирующих элементов на основное состояние с помощью суперячейки, составленной из 16 атомов, показывают, что суперячейка $\text{Ni}_7\text{Co}_1\text{Mn}_5\text{Cr}_1\text{Sn}_2$, в которой ближайшими для атома Cr являются один атом Sn и два атома Mn, более устойчива в аустените, в то время как суперячейка $\text{Ni}_7\text{Co}_1\text{Mn}_5\text{Cr}_1\text{Sn}_2$, в которой атом Cr окружен тремя атомами Mn, является более благоприятной в мартенсите. Кроме того, в случае обсуждаемых суперячеек мартенситное превращение может происходить без магнитного фазового перехода. В случае усреднения по различным атомным распределениям и тетрагональным/ромбическим искажениям ФП аустенит \longleftrightarrow мартенсит также не сопровождается сменой магнитного состояния. Вычисление параметров магнитного обменного взаимодействия в суперячейке, составленной из 16 атомов показали, что атомы Cr взаимодействуют с ближайшим атомом Mn антиферромагнитно.

Во второй части главы проведено исследование влияния распределения легирующих элементов на основное состояние с помощью суперячейки, составленной из 32 атомов. Для суперячейки $\text{Ni}_{14}\text{Co}_2\text{Mn}_{11}\text{Cr}_1\text{Sn}_4$ были рассмотрены 4 магнитных конфигурации: ФМ (все магнитные моменты атомов Ni, Co, Cr, Mn₁ и Mn₂ параллельны); ФМ-1 (магнитные моменты атомов Ni, Co, Mn₁ и Mn₂ параллельны, магнитный момент атома Cr антипараллелен); ФМ-2 (магнитные моменты атомов Ni, Co, Cr и Mn₁ параллельны, магнитный момент атома Mn₂ антипараллелен); ФМ-3 (магнитные моменты атомов Ni, Co, и Mn₁ параллельны, магнитные моменты атомов

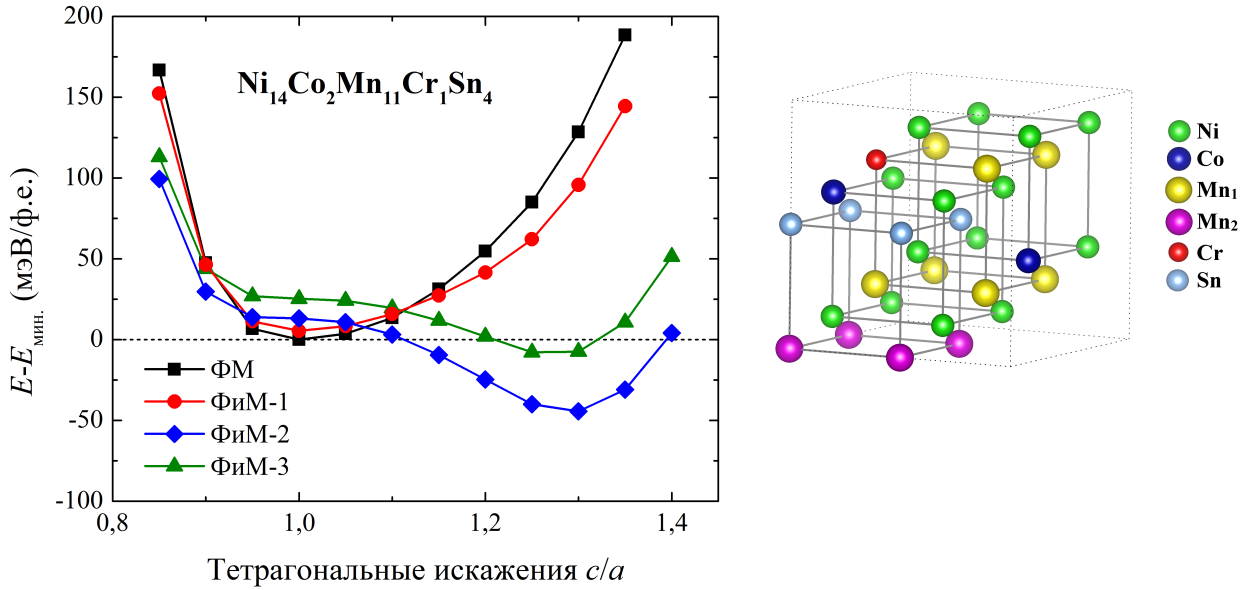


Рисунок 7 — Полная энергия, вычисленная относительно минимальной энергии в зависимости от степени тетрагональных искажений c/a для суперячейки $\text{Ni}_{14}\text{Co}_2\text{Mn}_{11}\text{Cr}_1\text{Sn}_4$ (справа) с различными магнитными конфигурациями

Cr и Mn_2 антипараллельны). Результаты геометрической оптимизации показывают, что в случае композиции $\text{Ni}_{14}\text{Co}_2\text{Mn}_{11}\text{Cr}_1\text{Sn}_4$, структурный ФП аустенит \longleftrightarrow мартенсит может сопровождаться магнитным переходом из ФМ аустенита в мартенсит с магнитной конфигурацией ФиМ-2 или ФиМ-3, которые в мартенсите очень близки по энергии. В связи с этим можно предположить, что мартенситная фаза имеет сложную магнитную структуру, в которой могут сосуществовать спиновые конфигурации ФиМ-2 и ФиМ-3. В случае наиболее выгодного распределения атомов легирующих элементов разница энергий между спиновыми конфигурациями ФиМ-2 и ФиМ-3 увеличивается и конфигурация ФиМ-2 становится более выгодной. На рисунке 7 приведена зависимость полной энергии от степени тетрагонального искажения c/a для различных магнитных конфигураций для суперячейки сплава $\text{Ni}_{15}\text{Co}_2\text{Mn}_{11}\text{Cr}_1\text{Sn}_4$. Из рисунка следует, что в данном сплаве в кубической фазе выгодно состояние ФМ. При $c/a > 1$ в данном сплаве выгодно состояние ФиМ-2. Таким образом, в сплаве возможен мартенситный переход из ФМ аустенитной фазы в ФиМ мартенситную фазу. Магнитный момент в аустенитной фазе составляет $\mu_0 \approx 6,4 \mu_B/\text{ф.е.}$, в то время как в мартенситной — $\mu_{\text{март.}} \approx 2 \mu_B/\text{ф.е.}$ Изменение магнитного момента при мартенситном переходе составляет $\Delta\mu \approx 4,4 \mu_B/\text{ф.е.}$ Разница энергий аустенитной и мартенситной

фаз составляет $\approx 44,32$ мэВ/ф.е. Оценка температуры ФП, которая определяется из разности энергий аустенита и мартенсита составляет $T_m \approx 128$ К.

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

1. С помощью феноменологической теории структурных и магнитных фазовых переходов Ландау исследованы фазовые диаграммы в ферро-, ферри- и антиферромагнетиках кубической симметрии с учетом магнитоупругого взаимодействия, модуляции кристаллической решетки, инверсии обменного взаимодействия, эффекта Яна-Теллера и внешнего магнитного поля. Показано, что феноменологический подход позволяет получить полную картину возможных фазовых превращений в сплавах Гейслера Ni-Mn-Z ($Z = \text{Ga, In, Sn, Sb}$). В частности, полученные в рамках данного подхода фазовые переходы были экспериментально обнаружены до выполненных в данной работе исследований или были получены позже. Тем самым подтверждена универсальность теории фазовых переходов Ландау по предсказанию возможных фазовых превращений.
2. С помощью вычислений *ab initio* в рамках подхода суперячейки исследованы структурные и магнитные свойства сплавов Ni-Mn-Ga. Построена тройная фазовая диаграмма, на которой показано, что область с избытком атомов Ga имеет наибольший параметр решетки, наименьший магнитный момент, тогда как области с избытком атомов Ni имеют наименьший параметр решетки и наибольший магнитный момент. Область с избытком атомов Mn характеризуется малым параметром решетки и небольшим магнитным моментом. Для композиций с избытком атомов Ni и Ga, энергетически выгодным является ферромагнитное упорядочение. Для композиций с избытком Mn, энергетически выгодным является ферримагнитное упорядочение – магнитное упорядочение, в котором магнитные моменты атомов Mn на подрешетке Mn и Ga антипараллельны магнитным моментам Mn на других подрешетках.
3. С помощью первопринципных расчетов и моделирования методом Монте-Карло исследованы магнитные свойства сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ge}$ и $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Ge}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 0,875$). В случае сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Ge}_{1-x}$ с $x < 0,875$ ферримагнитная конфигурация, с антипараллельными магнитными моментами атомов Mn, на позициях Ge энергетически бо-

лее устойчива в отличие от ферромагнитной конфигурации. Расчеты *ab initio* тетрагонально искаженных структур показали, что мартенситное превращение может быть реализовано в составах, содержащих как избыток Ni, так и избыток Mn. Более того, обнаружено, что разница энергий аустенитной и мартенситной фаз увеличивается с увеличением содержания избыточных атомов: Ni или Mn. С помощью вычисленных *ab initio* параметров магнитного обменного взаимодействия были рассчитаны температуры Кюри в зависимости от содержания избыточных атомов в сплавах $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ge}$ и $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Ge}_{1-x}$. Впервые построены $T - x$ фазовые диаграммы для $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ge}$ и $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Ge}_{1-x}$. Результаты моделирования критических температур для сплавов Ni-Mn-Ge как с избытком Ni, так и с избытком Mn находится в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными $T - x$ диаграммами.

4. С помощью первопринципных вычислений проведены исследования структурных, электронных и магнитных свойств сплавов Co_2YZ ($Y = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}, Z = \text{Al}, \text{Ge}, \text{Si}$). Расчеты энергии искаженной кубической (тетрагональной) структуры показали, что ряд составов ($\text{Co}_2\text{Cr}(\text{Si}, \text{Ge})$ и $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Si}, \text{Ge})$) демонстрируют тенденцию к псевдомартенситному превращению. Приложение внешнего давления до 20 ГПа индуцирует устойчивую мартенситную фазу для данных сплавов. Для остальных сплавов внешнее давление не приводит к возможности превращения «аустенит-мартенсит». Показано также, что свойства, характерные для полуметаллического ферромагнетика исчезают при приложении давления, поскольку приложенное давление приводит к увеличению ширины энергетической щели в подзоне с направлением спина «вниз». Используя расчеты дальнедействующих параметров магнитного обменного взаимодействия между магнитными атомами в классическом гамильтониане Гейзенберга, были определены температуры Кюри. Показано, что температура Кюри для сплавов Co_2YZ уменьшается с уменьшением числа валентных электронов атомов Y (т.е. замещением Fe на Mn и Cr). Кроме того показано, что приложение внешнего давления приводит к увеличению температуры Кюри во всех сплавах Co_2YZ , исключая $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Si}, \text{Ge})$.
5. С помощью первопринципных расчетов и моделирования методом Монте-Карло исследовано влияние структурного беспорядка на маг-

нитные и электронные свойства сплава Co_2CrAl . Обнаружено, что учет структурного беспорядка типа D0_3 приводит к уменьшению полного магнитного момента до значения, близкого к экспериментальному. Однако эта структура при нулевой температуре энергетически невыгодна по сравнению с упорядоченной структурой L2_1 . Используя вычисленные параметры магнитного обменного взаимодействия в гамильтониане Гейзенберга в рамках моделирования методом Монте-Карло, рассчитаны температурные зависимости магнитных и термодинамических свойств как для упорядоченных, так и для неупорядоченных систем. Анализ поведения свободных энергий как для упорядоченной, так и для неупорядоченных структур в зависимости от температуры, показал, что неупорядоченная структура с меньшим магнитным моментом может быть более выгодной при высоких температурах.

6. С помощью вычислений *ab initio* и моделирования методом Монте-Карло исследованы структурные и магнитные свойства сплавов $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{Mn}(\text{Ga}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Sn})$ ($0 \leq x \leq 2$). Построены $T - x$ фазовые диаграммы. Исследование показало, что увеличение концентрации Pt уменьшает температуру Кюри, а также увеличивает температуру мартенситного перехода. Добавление Pt приводит к стабилизации мартенситной фазы в сплавах $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{Mn}(\text{Ge}, \text{In}, \text{Sn})$. На фазовых диаграммах при больших концентрациях Pt ($x \geq 1,0$) мартенситный переход происходит в парамагнитном состоянии. Полученная фазовая диаграмма для системы $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{MnGa}$ ($0 \leq x \leq 1$) находится в хорошем согласии с фазовой диаграммой, полученной экспериментально.
7. С помощью вычислений *ab initio* и моделирования методом Монте-Карло исследованы структурные и магнитные свойства сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ga}$ ($0 \leq x \leq 1$). Показано, что равновесные параметры кристаллической решетки и величина тетрагональных искажений слабо зависят от концентрации Cr. Впервые построена $T - x$ фазовая диаграмма. Результаты показывают, что температура Кюри для $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ga}$ ($0 \leq x \leq 1$) уменьшается с увеличением концентрации Cr, что находится в хорошем согласии с экспериментальными данными.
8. С использованием теории функционала плотности и моделирования методом Монте-Карло исследованы структурные, магнитные и магнитокалорические свойства соединений $\text{Ni-Co-Mn}-(\text{Sn}, \text{Al})$. Расчеты свободной

энергии показали, что исходное соединение $\text{Ni}_{1,625}\text{Co}_{0,375}\text{Mn}_{1,625}\text{Sn}_{0,375}$ обладает устойчивой аустенитной фазой во всем интервале температур, в то время как $\text{Ni}_{1,625}\text{Co}_{0,375}\text{Mn}_{1,625}\text{Sn}_{0,25}\text{Al}_{0,125}$ демонстрирует превращение ферромагнитный аустенит \longleftrightarrow ферримагнитный мартенсит, который сопровождается большим изменением намагниченности $> 6,5 \mu_B/\text{ф.е.}$, что приводит к адиабатическому изменению температуры $\Delta T_{\text{ад.}} \approx -7,5 \text{ К}$ при изменении внешнего магнитного поля $\Delta \mu_0 H_{\text{внешн.}} = 2 \text{ Тл.}$ Данный результат подтверждается экспериментальными данными.

9. Исследования влияния распределения в суперячейке легирующих элементов Co и Cr на основное состояние, магнитные и электронные свойства сплавов Ni-Mn-Sn показали, что мартенситная фаза имеет сложную магнитную структуру, в которой могут сосуществовать спиновые конфигурации, как с антипараллельной ориентацией магнитных моментов избыточных атомов Mn, так и антипараллельными ориентациями магнитных моментов избыточных атомов Mn и атомов Cr. В случае наиболее выгодного распределения атомов легирующих элементов разница энергий между данными спиновыми конфигурациями увеличивается, и конфигурация с антипараллельной ориентацией магнитных моментов избыточных атомов Mn становится более выгодной.
10. Исследование влияния концентрации легирующих элементов на магнитные свойства показывает, что увеличение содержания атомов Co и Cr приводит к смене магнитных состояний в аустените и мартенсите. При равном числе атомов Co и Cr в суперячейке соединений Ni-Co-Mn-Cr-Sn в аустените и мартенсите устойчивыми являются одинаковые спиновые конфигурации, в то время как при разном количестве атомов Co и Cr в суперячейке спиновые конфигурации в аустенитной и мартенситной фазах разные. Кроме того, увеличение атомов Co приводит к уменьшению разности энергий аустенитной и мартенситной (а следовательно и температуры мартенситного перехода T_m) фаз. Наибольшее значение изменения намагниченности достигается в сплаве $\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{1,325}\text{Cr}_{0,125}\text{Sn}_{0,5}$ $\Delta \mu \approx 4,4 \mu_B/\text{ф.е.}$

Публикации автора по теме диссертации

- A1. Фазовая диаграмма сплавов Гейслера с инверсией обменного взаимодействия / В.Д. Бучельников, С.В. Таскаев, М.А. Загребин, П. Энтель // Письма в ЖЭТФ. — 2007. — Т. 85, вып. 11. — С. 689–693.
- A2. The phase diagrams of Ni-Mn-Ga alloys in the magnetic field / V.D. Buchelnikov, S.V. Taskaev, M.A. Zagrebin, D.I. Ermakov, V.V. Koledov, V.G. Shavrov, T. Takagi // J. of Magnetism and Magnetic Materials. — 2007. — V. 313. — P. 312–316. (Web of Science, Q2)
- A3. Phase transitions in Ni-Mn-Ga alloys with the account of crystal lattice modulation / V.D. Buchelnikov, S.V. Taskaev, M.A. Zagrebin, A.T. Zayak, T. Takagi // J. of Magnetism and Magnetic Materials. — 2007. — V. 316. — P. e591–e594. (Web of Science, Q2)
- A4. Phase diagrams of $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ Heusler alloys from Hubbard Hamiltonian with account of Jahn-Teller effect / M.A. Zagrebin, V.D. Buchelnikov, S.V. Taskaev, N.Yu. Fedulova // Materials Research Society Symposium Proceedings. 2011. — V. 1310. — P. 66–71. (Scopus)
- A5. Zagrebin, M.A. Investigation of magnetic properties of Ni-Mn-Ga Heusler alloys with the help of *ab initio* calculations / M.A. Zagrebin, V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov // Вестник Челябинского государственного университета. Серия Физика, вып. 11. — 2011. — № 38(253). — С. 22–30.
- A6. *Ab initio* investigation of the structural and magnetic properties of Ni-Pt-Mn-Ga alloys / M.A. Zagrebin, V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov, P. Entel, S.V. Taskaev // Materials Research Society Symposium Proceedings. — 2013. — V. 1581. — P. 38–43. (Scopus)
- A7. Zagrebin, M.A. Thermodynamic analysis of possible phase states in $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ Heusler alloy / M.A. Zagrebin, V.D. Buchelnikov, K.I. Kostromitin // Physica Status Solidi C: Current Topics in Solid State Physics. — 2014. — V. 11. — P. 1144–1148. (Web of Science)
- A8. *Ab initio* calculations of structural and magnetic properties of Ni-Co-Mn-Cr-Sn alloys / M. Zagrebin, V. Sokolovskiy, E. Smolyakova, V. Buchelnikov // MATEC Web of Conferences. — 2015. — V. 33. — P. 05003. (Web of Science)

- A9. Predictions of a Large Magnetocaloric Effect in Co- and Cr-Substituted Heusler Alloys Using First-Principles and Monte Carlo Approaches / V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov, M.A. Zagrebin, A. Grünebohm, P. Entel // *Physics Procedia*. — 2015. — V. 75. — P. 1381–1388. (Web of Science)
- A10. Density of States of Co- and Cr-Doped $\text{Ni}_{2.0}\text{Mn}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}$ Heusler Alloys / M.A. Zagrebin, V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov, M.A. Klyuchnikova // *Materials Science Forum*. — 2016. — V. 845. — P. 162–165. (Scopus)
- A11. Zagrebin, M.A. Electronic and magnetic properties of the Co_2 -based Heusler compounds under pressure: First-principles and Monte Carlo studies / M.A. Zagrebin, V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov // *J. of Physics D: Appl. Physics*. — 2016. — V. 49, no. 35. — P. 355004. (Web of Science, Q2)
- A12. First-principles and Monte Carlo studies of the $\text{Ni}_2(\text{Mn,Cr})\text{Ga}$ Heusler alloys electronic and magnetic properties / M.A. Zagrebin, V.V. Sokolovskiy, E.E. Smolyakova, V.D. Buchelnikov // *Materials Research Express*. — 2017. — V. 4, no. 2. — P. 026105. (Web of Science)
- A13. Sokolovskiy, V.V. Magnetic properties and martensitic transformation of Ni-Mn-Ge Heusler alloys from first-principles and Monte Carlo studies / V.V. Sokolovskiy, M.A. Zagrebin, V.D. Buchelnikov // *J. of Physics D: Appl. Physics*. — 2017. — V. 50, no. 19. — P. 195001. (Web of Science, Q2)
- A14. Zagrebin, M.A. *Ab initio* calculations of structural and magnetic properties of Ni-Co-Mn-Cr-Sn supercell / M.A. Zagrebin, V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov // *Intermetallics*. — 2017. — V. 87. — P. 55–60. (Web of Science, Q1)
- A15. Effect of structural disorder on the ground state properties of Co_2CrAl Heusler alloy / M.A. Zagrebin, V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov, O.O. Pavlukhina // *Physica B: Condensed Matter*. — 2017. — V. 519. — P. 82–89. (Web of Science)
- A16. Zagrebin, M.A. Complex investigation of structural and magnetic properties of the Ni-Mn-(Ga,Ge) alloys within *ab initio* approach / M.A. Zagrebin, V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov // *Materials Today: Proceedings*. — 2017. — V. 4. — P. 4616–4620. (Web of Science)
- A17. Structural, magnetic and electronic properties of Ni-Mn-Ga-Cr Heusler alloys: *ab initio* and Monte Carlo studies / E.E. Smolyakova, M.A. Zagrebin,

- V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov // *Materials Today: Proceedings*. — 2017. — V. 4. — P. 4621–4625. (Web of Science)
- A18. Monte Carlo simulations of thermal hysteresis in Ni-Mn-based Heusler alloys / V.V. Sokolovskiy, M.A. Zagrebin, V.D. Buchelnikov, P. Entel // *Physica Status Solidi B: Basic Solid State Physics*. — 2018. — V. 255. — P. 1700265. (Web of Science)
- A19. Zagrebin, M.A. Phenomenological analysis of thermal hysteresis in Ni-Mn-Ga Heusler alloys / M.A. Zagrebin, V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov // *Phase Transitions*. — 2018. — V. 91, iss. 5. — P. 469–476. (Web of Science)
- A20. Buchelnikov, V.D. Magnetic states of $\text{Ni}_2\text{Mn}Z$ and $\text{Ni}_2\text{Cr}Z$ ($Z = \text{Al, As, Bi, Ga, Ge, In, P, Pb, Sb, Si, Sn, Tl}$) Heusler alloys / V.D. Buchelnikov, M.A. Zagrebin, V.V. Sokolovskiy // *J. of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2018. — V. 459. — P. 78–83. (Web of Science, Q2)
- A21. Sokolovskiy, V.V. Magnetocaloric effect in Ni-Co-Mn-(Sn, Al) Heusler alloys: Theoretical study / V. Sokolovskiy, M. Zagrebin, V. Buchelnikov // *J. of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2018. — V. 459. — P. 295–300. (Web of Science, Q2)
- A22. Комплексное исследование фазовой диаграммы сплавов Гейслера Ni-Pt-Mn-Ga / М.А. Загребин, С.А. Деревянко, В.В. Соколовский, В.Д. Бучельников // *Письма о материалах*. — 2018. — Т. 8, вып. 1. — С. 21–26.
- A23. The Effect of Pt-doping on Properties of Ni-Mn-(Ge, In) Heusler Alloys / M.A. Zagrebin, V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov, O.N. Miroshkina, M.V. Matyunina // *Materials Research Proceedings*. — 2018. — V. 9. — P. 122–127. (Web of Science)
- A24. Ternary phase diagram of Ni-Mn-Ga: insights from *ab initio* calculations / Y. Sokolovskaya, M. Zagrebin, V. Buchelnikov, A. Zayak // *EPJ Web of Conferences*. — 2018. — V. 185. — P. 05012. (Web of Science)
- A25. The effect of anti-site disorder on structural and magnetic properties of Ni-Co-Mn-In alloys: *Ab initio* and Monte Carlo studies / V.V. Sokolovskiy, M.A. Zagrebin, V.D. Buchelnikov, P. Entel // *IEEE Transactions On Magnetics*. — 2018. — V. 54, no. 11. — P. 2502705. (Web of Science)
- A26. Zagrebin, M.A. First-principles investigations of reference states of Co_2CrIn Heusler alloys / M.A. Zagrebin, V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov // *Вест-*

ник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». 2019. — Т. 11, № 1. — С. 59–67.

- A27. Zagrebin, M.A. Ground state and magnetic properties of the Cr-doped Ni-Mn-(Ga, Ge, In, Sn) alloys: Insights from *ab initio* study / M.A. Zagrebin, V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov // J. of Magnetism and Magnetic Materials. — 2019. — V. 470. — P. 123–126. (Web of Science, Q2)
- A28. Sokolovskiy, V.V. First-principles study of Ni-Co-Mn-Sn alloys with regular and inverse Heusler structure / V. Sokolovskiy, M. Zagrebin, V. Buchelnikov // J. of Magnetism and Magnetic Materials. — 2019. — V. 476. — P. 546–550. (Web of Science, Q2)
- A29. Фазовые превращения в сплавах Ni(Co)-Mn(Cr,C)-(In,Sn): исследования из первых принципов / В.Д. Бучельников, В.В. Соколовский, О.Н. Мирошкина, Д.Р. Байгутлин, М.А. Загребин // Физика металлов и металловедение. — 2020. — Т. 121, вып. 3. — С. 202–209.
- A30. Exchange-correlation corrections for electronic properties of half-metallic Co_2FeSi and nonmagnetic semiconductor CoFeTiAl / O.N. Miroshkina, D.R. Baigutlin, V.V. Sokolovskiy, M.A. Zagrebin, A. Pulkkinen, B. Barbiellini, E. Lähderanta, V.D. Buchelnikov // J. of Appl. Physics. — 2020. — V. 127, iss. 17. — P. 175108. (Web of Science, Q2)
- A31. 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, V.D. Buchelnikov, M.A. Zagrebin — Shape Memory Alloys: Properties, Technologies, Opportunities; eds. N. Resnina, V. Rubanik. — Zürich: Switzerland: Trans Tech Publications, 2015. — P. 38–76. — (Materials Science Foundations. Vol. 81–82).
- A32. Загребин, М.А. Фазовая диаграмма сплавов Гейслера $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ ($x = 0 - 0.25$) в приближении модели Хаббарда с учетом эффекта Яна-Теллера / Загребин М.А., Бучельников В.Д., Федулова Н.Ю. // Междунар. shk.-конф. для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании»: сб. тр. — Уфа, 2010. — Т. II. Физика. — С. 94–98.
- A33. Загребин, М.А. Основное состояние сплавов Ni-Mn-(Ga, Ge) легированных Cr: исследования из *ab initio* вычислений / М.А. Загребин, В.В. Соколовский, В.Д. Бучельников // Фазовые переходы, критические и нели-

нейные явления в конденсированных средах: сб. тр. междунар. конф., 6–9 сент. 2017 г, Махачкала. — Махачкала, 2017. — С. 50–53.

- A34. The Magnetic States of Co- and Cr-Doped Ni-Mn-(In, Sn) Heusler Alloys / V.D. Buchelnikov, V.V. Sokolovskiy, M.A. Zagrebin, P. Entel // *Advances in Science and Technology*. — 2017. — V. 97. — P. 119–123.
- A35. Buchelnikov, V.D. Reference states of Cr-doped Ni-Co-Mn-(In,Sn) alloys: insights from first principles study / V.D. Buchelnikov, V.V. Sokolovskiy, M.A. Zagrebin // *Челябинский физико-математический журнал*. — 2016. — Т. 1, вып. 2. — С. 117–123.
- A36. A ternary map of Ni-Mn-Ga Heusler alloys from ab initio calculations / Yu. Sokolovskaya, O. Miroshkina, V. Sokolovskiy, M. Zagrebin, V. Buchelnikov, A. Zayak // arXiv:2003.09128. — (Препринт / [cond-mat.mtrl-sci]).

Цитированная литература

1. Tadaki, T. Shape memory alloys / T. Tadaki, K. Otsuka, K. Shimizu // *Annual Review of Materials Science*. — 1988. — V. 18. — P. 25–45.
2. *Shape Memory Materials* / edited by K. Otsuka, C.M. Wayman. — Cambridge, England: Cambridge University Press, 1998. — 298 p.
3. *Smart Materials And Structures: New Research* / edited by P.L. Reece. — New York, USA: Nova Science Publishers, 2007. — 292 p.
4. Webster, P.J. Heusler alloys / P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck // *Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements. Part 2*. — Berlin, 1988. — P. 75–79.
5. Webster, P.J. Magnetic order and phase transition in Ni₂MnGa / P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, S.L. Town, M.S. Peak // *Philosophical Mag. B*. — 1984. — V. 49, iss. 3. — P. 295–310.
6. Large magnetic-field-induced strains in Ni₂MnGa single crystals / K. Ullakko, J.K. Huang, C. Kantner et al. // *Appl. Physics Letters* — 1996. — V. 69, iss. 13. — P. 1966–1968.
7. Магнитные сплавы с памятью формы: фазовые переходы и функциональные свойства / В.Д. Бучельников, А.Н. Васильев, В.В. Коледов и др. // *Успехи физ. наук*. — 2006. — Т. 176, № 8. — С. 900–906.

8. Shape memory alloys: a summary of recent achievements / P. Entel, V.D. Buchelnikov, M.E. Gruner et al. // Materials Science Forum. — 2008. — V. 583. — P. 21–41.
9. Heusler Alloys: Properties, Growth, Applications / eds. C. Felser, A. Hirohata. — Basel, Switzerland: Springer Nature, 2016. — 486 p.
10. Optimization of smart Heusler alloys from first principles / P. Entel, M. Siewert, M.E. Gruner et al. // J. of Alloys and Compounds. — 2013. — V. 577. — P. 107–112.
11. Modulated structure in the martensite phase of $\text{Ni}_{1.8}\text{Pt}_{0.2}\text{MnGa}$: A neutron diffraction study / S. Singh, K.R.A. Ziebeck, E. Suard et al. // Appl. Physics Letters. — 2012. — V. 101, iss. 17. — P. 171904.
12. Khan, M. Anomalous transport properties of $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ga}$ Heusler alloys at the martensite-austenite phase transition / M. Khan, J. Brock, I. Sugeran // Physical Review B. — 2016. — V. 93. — P. 054419.
13. Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation / R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito et al. // Nature. — 2006. — V. 439. — P. 957–960.
14. Planes, A. Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys / A. Planes, L. Mañosa, M. Acet // J. of Physics: Condensed Matter. — 2009. — V. 21, no. 23. — P. 233201.
15. Martensitic and Magnetic Transformation Behaviors in Heusler-Type NiMnIn and NiCoMnIn Metamagnetic Shape Memory Alloys / W. Ito, Y. Imano, R. Kainuma et al. // Metallurgical and Materials Transactions A. — 2007. — V. 38. — P. 759–766.
16. 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. — V. 77. — P. 064417.
17. Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions / J. Liu, T. Gottschall, K.P. Skokov et al. // Nature Materials. — 2012. — V. 11. — P. 620–626.
18. Ирхин, В.Ю. Полуметаллические ферромагнетики / В.Ю. Ирхин, М.И. Кацнельсон // Успехи физ. наук. — 1994. — Т. 164. № 7. — С. 705–724.

19. Spintronics: from Materials to Devices / edited by C. Felser, G.H. Fecher. — New York, USA: Springer, 2013. — 369 p.
20. Precursor effects and premartensitic transformation in Ni₂MnGa / A. Zheludev, S.M. Shapiro, P. Wochner, L.E. Tanner // Physical Review B. — 1996. — V. 54. — P. 15045–15050.
21. Monte Carlo simulations of thermal hysteresis in Ni-Mn-based Heusler alloys / V.V. Sokolovskiy, M.A. Zagrebin, V.D. Buchelnikov, P. Entel // Physica Status Solidi B: Basic Solid State Physics. — 2018. — V. 255. — P. 1700265.
22. Magnetocaloric and thermomagnetic properties of Ni_{2.18}Mn_{0.82}Ga Heusler alloy in high magnetic fields up to 140 kOe / A.P. Kamantsev, V.V. Koledov, A.V. Mashirov et al. // J. of Appl. Physics. — 2015. — V. 117, iss. 16. — P. 163903.
23. 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. — V. 54. — P. 11169–11186.
24. Kresse, G. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method / G. Kresse, D. Joubert // Physical Review B. — 1999. — V. 59. — P. 1758–1775.
25. Ebert, H. Calculating condensed matter properties using the KKR-Green's function method-recent developments and applications / H. Ebert, D. Ködderitzsch, J. Minár // Reports on Progress in Physics. — 2011. — V. 74, no. 9. — P. 096501.
26. Perdew, J.P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Physical Review Letters. — 1996. — V. 77. — P. 3865–3868.
27. Исследование *ab initio* композиционной фазовой диаграммы сплавов Ni-Mn-Ga с эффектом памяти формы / Ю.А. Соколовская, В.В. Соколовский, М.А. Загребин и др. // ЖЭТФ. — 2016. — Т. 152, вып. 1. — С. 125–132.
28. Effect of platinum substitution on the structural and magnetic properties of Ni₂MnGa ferromagnetic shape memory alloy / S. Singh, S.W. D'Souza, J. Nayak et al. // Physical Review B. — 2016. — V. 93. — P. 134102.

Загребин Михаил Александрович

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ,
ЭЛЕКТРОННЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТРЕХ-, ЧЕТЫРЕХ- И
ПЯТИКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА

Автореф. дис. . . . д-ра физ.-мат. наук

Подписано в печать _____. Формат $60 \times 84 \frac{1}{16}$.

Бумага офсетная. Печать офсетная.

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

Заказ № _____. Бесплатно.

ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет»

454001 г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129

Издательство Челябинского государственного университета

454136 г. Челябинск, ул. Молодогвардейцев, 57б