ТЕОРИЯ МЕТАЛЛОВ

УДК 538.91.001

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВАХ Ni(Co)-Mn(Cr,C)-(In,Sn): ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

© 2020 г. В. Д. Бучельников^{*a*, *}, В. В. Соколовский^{*a*}, О. Н. Мирошкина^{*a*}, Д. Р. Байгутлин^{*a*}, М. А. Загребин^{*a*}

^аЧелябинский государственный университет, ул. Бр. Кашириных, 129, Челябинск, 454001 Россия *e-mail: buche@csu.ru

Поступила в редакцию 16.09.2019 г. После доработки 24.09.2019 г. Принята к публикации 25.09.2019 г.

С помощью теории функционала плотности исследованы фазовые превращения в сплавах Гейслера Ni(Co)–Mn(Cr,C)–In и Ni(Co)–Mn(Cr,C)–Sn(Al). Предсказана возможность мартенситных фазовых переходов из кубической $L2_1$ структуры в тетрагональное $L1_0$ состояние и температуры этих переходов. Определены энергетически выгодные магнитные конфигурации, параметры решеток и магнитные моменты аустенитных и мартенситных фаз. Вычислены температуры Кюри и модули упругости для кубических фаз сплавов. Для сплавов Ni–Mn–Sn, легированных Со, исследовано влияние обменно-корреляционного функционала на основное состояние.

Ключевые слова: сплавы Гейслера, магнитные свойства, теория функционала плотности **DOI:** 10.31857/S0015323020020035

введение

В течение последних двух десятилетий значительное внимание научного сообщества уделяется исследованию свойств многофункциональных магнитоупорядоченных материалов. К таким материалам относятся магнитострикционные, магнитокалорические, сверхпластичные, сверхупругие, демпфирующие сплавы и сплавы с эффектом памяти формы. Различные внешние воздействия и режимы термообработки позволяют управлять кристаллической структурой сплавов и фазовыми превращениями в них. В результате такие соединения могут обладать сразу же несколькими важными физическими свойствами, что расширяет область их применения в современных технологиях. В частности, к таким материалам относятся магнитные сплавы Гейслера типа X₂YZ. Эти сплавы обладают целым рядом уникальных свойств (например, магнитоуправляемым эффектом памяти формы, эффектом обменного смещения, большими магнитосопротивлением, спиновой поляризацией, магнитокалорическим эффектом и другими), большинство из которых связано с термоупругим мартенситным превращением. Однако возможность полноценного использования данных сплавов ограничивается наличием температурного гистерезиса в области структурного перехода. В связи с этим актуальным вопросом становится легирование сплавов Гейслера четвертыми и пятыми элементами с целью улучшения их функциональных свойств, уменьшения гистерезиса и управления температурами магнитных и структурных фазовых переходов.

Интерес к исследованию влияния легирования сплавов Гейслера такими дополнительными элементами как Co, Cr, C, Fe, Si, B, и др. возник сравнительно недавно. Например, в [1-14] представлены теоретические и экспериментальные исследования влияния легирования Со и Cr на свойства сплавов Ni-Mn-Z (Z = Ga, In, Sn, Sb). Показано, что добавка Со приводит к усилению ферромагнетизма в аустенитной фазе и резкому изменению температуры структурного перехода в зависимости от замещения атомов Ni, Mn или Z на атомы Со. В результате можно добиться последовательности фазовых превращений "слабомагнитный мартенсит-ферромагнитный аустенит", ведущих к улучшению свойств многофункциональных материалов.

Результаты исследования влияния добавки Cr на свойства сплавов Гейслера [4–6] показали, что замещение атомов Mn атомами Cr в сплаве Ni₅₀Mn₃₄In₁₆ приводит к уменьшению температуры мартенситного перехода (T_m) и к понижению намагниченности мартенсита по сравнению с мартенситной фазой исходного соединения. В [7, 8] показано, что добавка Cr приводит к ослаблению антиферромагнитного взаимодействия в мартенситной фазе сплавов Ni₅₀Mn_{37-x}Cr_xSb₁₃ ($0 \le x \le 5$) и усилению в ней ферромагнетизма.



Рис. 1. Магнитные конфигурации. Здесь Mn₁ – атомы Mn, находящиеся в своих подрешетках, Mn₂ – атомы Mn на позициях In(Sn). Атомы Co и Cr расположены в подрешетках Ni и Mn₁ соответственно.

Кроме того, обнаружено уменьшение температуры структурного перехода с ростом содержания Cr. В [14] показано, что частичное замещение атомов Ni атомами Cr в сплаве $Ni_{50-x}Cr_xMn_{37}In_{13}$ (x = 0, 2 и 5) существенно улучшает магнитокалорические свойства в области мартенситного и магнитного (точки Кюри) фазовых переходов.

Несмотря на наличие теоретических и экспериментальных работ, вопрос исследования влияния легирующих элементов на свойства сплавов Гейслера остается открытым. С целью более глубокого понимания влияния добавки четвертых и пятых элементов в сплавы Гейслера в данной работе с помощью теории функционала плотности проведено систематическое теоретическое исследование свойств основного состояния 22 соединений Ni-Mn-In и Ni-Mn-Sn, легированных Со, Сг, С и Аl. Кроме того, исследовано влияние обменно-корреляционного функционала на основное состояние сплавов Ni-Mn-Sn с добавкой Со. В результате теоретического исследования выявлены сплавы, в которых должен наблюдаться большой скачок намагниченности при структурном фазовом переходе, а следовательно, и большое значение магнитокалорического эффекта.

ДЕТАЛИ РАСЧЕТОВ

Расчеты электронной структуры выполнены с использованием программного пакета VASP [15, 16] в рамках теории функционала плотности [17, 18] и метода присоединенных проекционных волн (PAW) [16, 19]. В качестве обменно-корреляционного потенциала выбрано приближение обобщенного градиента в формулировке РВЕ (Perdew-Burke-Ernzerhof) [20]. С целью исследования влияния обменно-корреляционного функционала на основное состояние сплавов $Ni_{2-x}Co_xMn_{1.625}Sn_{0.375}$ (x = 0, 0.125, 0.25 и 0.375) дополнительно выполнены расчеты с помощью недавно разработанного функционала SCAN (strongly constrained and appropriately normed) [21] в приближении мета-обобщенного градиента [22, 23]. Оптимизация кристаллической структуры проведена на 32-атомной суперячейке, состоящей из 8 элементарных ячеек структуры $L2_1$ (пространственная группа *Fm*-3*m*, № 225, прототип Cu₂MnAl). Критерии сходимости по остаточным силам и энергии выбраны равными 0.0001 эB/Å и 10⁻⁶ эВ соответственно. Интегрирование зоны Бриллюэна выполнено на сетке 8 × 8 × 8 *k*-точек, сгенерированной по схеме Монхроста–Пака [24].

В многокомпонентных сплавах Ni(Co)– Mn(Cr,C)–(In,Sn) избыточные атомы Mn случайным образом расположены в позициях In(Sn), добавочные атомы Co – в позициях атомов Ni, а добавочные атомы C и Cr – в позициях атомов Mn. Указанный способ размещения осуществлен с использованием программного пакета USPEX [25, 26], позволяющего получить квазислучайные структуры с оптимальным расположением добавочных атомов на позициях "родительских" атомов.

В качестве магнитных конфигураций рассмотрены ферромагнитное (FM) упорядочение, для которого магнитные моменты атомов всех подрешеток параллельны, и три варианта ферримагнитного (FIM) упорядочения с учетом различной ориентации магнитных моментов избыточных атомом и атомов легирующих элементов (рис. 1).

Вычисление упругих характеристик проведено на основе анализа зависимости полной энергии кристалла как функции приложенной деформации $\Delta E/V_0(\delta)$, где деформация δ принимает значения в интервале от -0.03 до 0.03 с шагом 0.01. Для определения независимых элементов тензора упругих постоянных рассмотрены три типа искажений базиса кубической решетки с учетом приближения о неизменности объема решетки при деформации. Константы упругости определены из коэффициентов при членах второго порядка (δ^2) путем решения соответствующих систем уравнений.

Для аустенитных фаз рассмотренных композиций также вычислены температуры Кюри (T_c). Расчеты проведены с помощью программного пакета SPR-KKR [27, 28] в приближении GGA PBE в рамках приближения молекулярного поля с использованием интегралов обменного взаимодействия. Учет химического беспорядка реализован с помощью приближения когерентного потенциала (Coherent potential approximation (CPA)) на 4-атомной ячейке [28].

СВОЙСТВА СПЛАВОВ Ni-Mn-In

В качестве исходной выбрана композиция $Ni_{16}Mn_{12}In_4$, близкая к сплавам $Ni_2Mn_{1+x}In_{1-x}$ (x = 0.35 - 0.5), в которых экспериментально наблюдается связанный магнитоструктурный переход [29–31]. Энергетически выгодные состояния серии сплавов Ni-Mn-In, легированных Cr, Co и С, приведены в табл. 1. Исследование показало, что в аустенитной фазе для всех рассмотренных композиций энергетически выгодным является FM упорядочение, в то время как в мартенситной, напротив, выгодными оказываются различные FIM упорядочения за исключением композиции Ni₁₅Co₁Mn₁₀Cr₂In₄, в которой мартенситный переход реализуется в FM фазе. Отметим, что в данной композиции один из атомов Cr pacполагается в позициях атомов Mn₁, второй – в позициях атомов In. В сплаве Ni₁₄Co₂Mn₁₂In₄ мартенситная фаза отсутствует. Расчеты показывают. что для всех композиций, в которых реализуется мартенситная фаза, степень тетрагональности с/а лежит в интервале от 1.1 до 1.3 (рис. 2а).

Рис. 26 иллюстрирует поведение температуры мартенситного перехода. Оценка температуры перехода $T_{\rm m}$ осуществлена из разности энергий аустенита ($E_{\rm a}$) и мартенсита ($E_{\rm m}$) (в эВ): $T_{\rm m} = e(E_{\rm a} - E_{\rm m})/k_{\rm B}$, где e – заряд электрона в Кл, $k_{\rm B}$ – постоянная Больцмана в Дж/К. Отметим, что данное приближение обычно дает заниженные значения $T_{\rm m}$. Для исходной композиции Ni₁₆Mn₁₂In₄ изменение магнитного момента при мартенситном переходе составляет 4.4 $\mu_{\rm B}/\Phi$. е. ($\mu_{\rm B}$ – магнетон Бора, $\phi.e.$ – ϕ ормульная единица) (рис. 2в), тогда как температура перехода составляет 205 К.

Добавление атомов Со к трех- и четырехкомпонентным соединениям Ni-Mn(Cr)-In приводит к резкому уменьшению температуры мартенситного перехода. При содержании Со более 6% (в сплаве Ni₁₄Co₂Mn₁₂In₄) мартенситный переход отсутствует. Однако, если кобальтосодержащие соединения легировать Cr, температура структурного перехода повышается приблизительно на 25 К. С другой стороны, добавление C в Ni-Co-



Рис. 2. Зависимость (а) соотношения тетрагональности c/a, (б) температуры мартенситного перехода $T_{\rm m}$ и (в) изменения магнитного момента на формульную единицу $\Delta \mu_{\rm tot}$ при мартенситном переходе от концентрации валентных электронов e/a для серии сплавов Ni(Co)–Mn(Cr, C)–In.

Mn–In ведет к большему увеличению $T_{\rm m}$ (на 54 K по сравнению с Ni₁₅Co₁Mn₁₂In₄). Добавка атомов Cr в исходную композицию Ni₁₆Mn₁₂In₄ приводит к нелинейному уменьшению температуры перехода с 205 до 140 K (Ni₁₆Mn₉Cr₃In₄).

На рис. 2в представлена зависимость изменения магнитного момента между FM аустенитом и

БУЧЕЛЬНИКОВ и др.

Таблица 1. Концентрация валентных электронов *e/a*, выгодное магнитное упорядочение, параметр решетки (*a*₀ и *a*_{tetr} в Å) и полный магнитный момент (μ_{tot} в μ_B/Φ . е.) для аустенитной и мартенситной фаз сплавов Ni(Co)– Mn(Cr,C)–In и Ni(Co)–Mn(Cr,C)–Sn(Al). В случае сплавов Ni₁₄Co₂Mn₁₂In₄ и Ni₁₅Co₁Mn₁₀Cr₂In₄ мартенситная фаза отсутствует

Соединение	e/a		Аустенит		Мартенсит			
		фаза	a_0	μ_{tot}	фаза	<i>a</i> _{tetr}	μ_{tot}	
Ni ₁₆ Mn ₁₂ In ₄	8.000	FM	5.970	6.5	FIM-II	5.470	2.1	
Ni ₁₆ Mn ₁₁ Cr ₁ In ₄	7.969	FM	5.970	6.5	FIM-II	5.470	2.0	
$Ni_{16}Mn_{10}Cr_2In_4$	7.938	FM	5.970	6.3	FIM-III	5.470	1.3	
Ni ₁₆ Mn ₉ Cr ₃ In ₄	7.906	FM	5.970	6.15	FIM-III	5.012	1.91	
Ni ₁₅ Co ₁ Mn ₁₂ In ₄	7.969	FM	5.960 6.54 FIM-II 5.1		5.136	1.86		
$Ni_{14}Co_2Mn_{12}In_4$	7.938	FM	5.960	6.6	-	_	_	
$Ni_{15}Co_1Mn_{11}Cr_1In_4$	7.938	FM	5.964	6.5	FIM-II	5.500	2.0	
$Ni_{14}Co_2Mn_{11}Cr_1In_4$	7.906	FM	5.961	6.6	FIM-II	5.497	1.9	
$Ni_{15}Co_1Mn_{10}Cr_2In_4$	7.906	FM	5.962	6.4	FM	5.775	6.4	
$Ni_{14}Co_2Mn_{10}Cr_2In_4$	7.875	FM	5.958	6.5	FIM-I	5.606	4.6	
$Ni_{16}Mn_{11}C_1In_4$	7.906	FM	5.970	5.9	FIM-II	5.470	1.7	
$Ni_{15}Co_1Mn_{11}C_1In_4$	7.875	FM	5.931	6.11	FIM-II	5.434	1.49	
$Ni_{14}Co_2Mn_{11}C_1In_4$	7.844	FM	5.931	6.1	FIM-II	5.434	1.2	
Ni ₁₆ Mn ₁₂ Sn ₄	8.125	FIM-II	5.951	2.1	FIM-II	5.452	2.1	
$Ni_{16}Mn_{11}Cr_1Sn_4$	8.094	FIM-II	5.952	1.95	FIM-II	5.453	2.0	
$Ni_{14}Co_2Mn_{12}Sn_4$	8.063	FM	5.960	6.5	FIM-II	5.461	2.3	
$Ni_{15}Co_1Mn_{11}Cr_1Sn_4$	8.063	FIM-II	5.948	2.0	FIM-II	5.45	2.0	
$Ni_{14}Co_2Mn_{11}Cr_1Sn_4$	8.031	FM	5.961	6.4	FIM-II	5.462	2.0	
$Ni_{15}Co_1Mn_{10}Cr_2Sn_4$	8.031	FIM-I	5.948	1.2	FIM-I	5.450	1.2	
$Ni_{14}Co_2Mn_{10}Cr_2Sn_4$	8.000	FIM-I	5.957	2.7	FIM-III	5.458	1.2	
$Ni_{16}Mn_{11}C_1Sn_4$	8.031	FIM-II	5.922	1.5	FIM-II	5.398	1.5	
$Ni_{14}Co_2Mn_{11}C_1Sn_4$	7.969	FM	5.933	6.0	FIM-II	5.436	1.8	
$Ni_{13}Co_3Mn_{13}Sn_3$	8.125	FM	5.937	7.2	FIM-II	5.511	0.5	
$Ni_{13}Co_3Mn_{13}Sn_2Al_1$	8.094	FM	5.898	7.2	FIM-II	5.404	0.6	

FIM мартенситом от концентрации валентных электронов. Видно, что добавка Cr в Ni–Mn–In ведет к более резкому увеличению $\Delta \mu_{tot}$ по сравнению с кобальтосодержащими композициями, что важно с точки зрения получения максимального значения магнитокалорического эффекта. Напротив, при высоком содержании атомов Co и Cr (Ni₁₄Co₂Mn₁₀Cr₂In₄) изменение магнитного момента составляет около 2.0 $\mu_B/\phi.e.$, что обусловлено сменой магнитного упорядочения при мартенситном переходе с FM на FIM-I, в котором магнитные моменты атома Cr имеют противоположную ориентацию.

На рис. За приведены результаты расчетов температуры Кюри для аустенитных фаз соединений Ni(Co)—Mn(Cr, C)—In. Видно, что добавка Cr приводит к понижению температуры Кюри аустенитной фазы по сравнению с исходной композицией Ni₁₆Mn₁₂In₄ и кобальтосодержащими соединениями, что обусловлено меньшим магнитным моментом атомов Cr по сравнению с Mn.

Зависимости модуля тетрагонального сдвига С' от концентрации валентных электронов для исследуемых композиций в аустенитной фазе представлены на рис. Зб. Отметим, что по результатам расчетов модуль тетрагонального сдвига

имеет отрицательное значение для композиции Ni₁₆Mn₁₁C₁In₄, что говорит о неустойчивости сплава. Добавка Cr приводит к уменьшению молуля С' по сравнению с исходной композицией, в то время как легирование Со приводит к увеличению модуля сдвига. Наибольшее значение С' наблюдается для сплава Ni₁₄Co₂Mn₁₀Cr₂In₄. Расчеты показывают, что модули объемного сжатия В примерно одинаковы и равны 140 ГПа для всех композиций рассмотренной серии кроме сплавов с высокой концентрацией атомов Cr (Ni₁₆Mn₁₀Cr₂In₄ и $Ni_{15}Co_1Mn_{10}Cr_2In_4$), обладающих наибольшими модулями объемного сжатия (около 180 ГПа). Величина упругой постоянной второго порядка С₄₄ лежит в интервале от 90 до 100 ГПа для всех соелинений. В целом, рассчитанные значения модулей упругости для Ni-Mn-In согласуются с экспериментальными данными [32].

СВОЙСТВА СПЛАВОВ Ni-Mn-Sn

По аналогии с предылушей серией сплавов. в качестве исходного состава рассмотрено нестесоединение $Ni_{16}Mn_{12}Sn_4$ хиометрическое (Ni₂Mn₁₅Sn₀₅). Из табл. 1 видно, что для серии Ni(Co)-Mn(Cr,C)-Sn аустенитная фаза обладает как FM, так и FIM упорядочениями в зависимости от типа и концентрации легирующего элемента. В трехкомпонентном сплаве $Ni_{16}Mn_{12}Sn_4$, а также в четырех- и пятикомпонентных сплавах Ni₁₆Mn₁₁Cr₁Sn₄ и Ni₁₅Co₁Mn₁₁Cr₁Sn₄, Ni₁₆Mn₁₁C₁Sn₄ мартенситный переход происходит без смены магнитной конфигурации (в FIM-II состоянии). Для всех композиций степень тетрагональности мартенситной фазы c/a = 1.3, за исключением $Ni_{13}Co_3Mn_{13}Sn_3$.

На рис. 4а представлены зависимости температуры структурного перехода от концентрации валентных электронов. Как и в предыдущем случае (рис. 2б), увеличение концентрации Со приводит к уменьшению $T_{\rm m}$, однако зависимость температуры перехода от е/а более слабая. Такое отличие от индиевых сплавов может быть обусловлено большим значением е/а. Теоретически оцененная температура перехода для сплава Ni₁₆Mn₁₁Cr₁Sn₄ в целом согласуется с экспериментальными результатами [33]. Легирование сплава Ni₁₆Mn₁₂Sn₄ атомами С приводит к повышению T_m на 34 K, тогда как последующая добавка Со в $Ni_{16}Mn_{11}C_1Sn_4$ понижает температуру перехода до соответствующего значения для родительской композиции Ni₁₆Mn₁₂Sn₄. Добавка в качестве пятого компонента атомов Cr в Ni-Co-Mn–Sn приводит к незначительному увеличению температуры структурного перехода. Дополнительно исследованы композиции Ni₁₃Co₃Mn₁₃Sn₃ и $Ni_{13}Co_3Mn_{13}Sn_2Al_1$, в которых обнаружено зна-



Рис. 3. Зависимость (а) температуры Кюри и (б) модуля тетрагонального сдвига C' от концентрации валентных электронов e/a для серии сплавов Ni(Co)— Mn(Cr, C)—In в аустенитной фазе.

чительное увеличение температуры структурного перехода с добавкой Аl от 25 до 150 К.

Результаты вычисления изменения магнитного момента при структурном переходе представлены на рис. 4б. Поскольку половина рассмотренных композиций (родительский состав и композиции с малым содержанием Со и Сг) демонстрируют структурный переход без смены типа магнитного упорядочения, изменение намагниченности пренебрежимо мало. Напротив, повышение концентрации Со приводит к мартенситному превращению из FM в FIM-II с большим скачком намагниченности. При этом наибольшее изменение намагниченности наблюдается для соединений Ni₁₃Co₃Mn₁₃Sn₂Al₁.

Зависимость температуры Кюри аустенитных фаз соединений Ni(Co)–Mn(Cr,C)–Sn(Al) от концентрации валентных электронов представлена на рис. 5а. Видно, что добавка Со в исходную композицию Ni₁₆Mn₁₂Sn₄ ведет к повышению температуры Кюри, что может быть объяснено



Рис. 4. Зависимость (а) температуры мартенситного перехода $T_{\rm m}$ и (б) изменения магнитного момента на формульную единицу $\Delta \mu_{\rm tot}$ при мартенситном переходе от концентрации валентных электронов *e/a* для серии сплавов Ni(Co)–Mn(Cr, C)–Sn(Al).

сильным обменным взаимодействием между Со и Ni. Добавка Cr ведет в большинстве случаев к возникновению ферримагнитного (FIM-I или FIM-II) упорядочения в аустенитной фазе и, как следствие, понижению температуры магнитного перехода. Исключение составляет композиция Ni₁₄Co₂Mn₁₁Cr₁Sn₄, в которой температура Кюри наименьшая среди всех рассмотренных сплавов, несмотря на FM упорядочение аустенита. Это обусловлено ослаблением FM взаимодействия за счет добавления атомов Cr. Данные расчетов хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными результатами для состава, близкого к Ni₁₆Mn₁₁Cr₁Sn₄ [33].

Если же рассматривать композицию с большей концентрацией Mn и Co (Ni₁₃Co₃Mn₁₃Sn₃), то можно видеть понижение температуры Кюри по сравнению с Ni₁₄Co₂Mn₁₂Sn₄, что обусловлено усилением антиферромагнитного обменного взаимодействия Mn₁-Mn₂ за счет увеличения кон-



Рис. 5. Зависимость (а) температуры Кюри и (б) модуля тетрагонального сдвига C' от концентрации валентных электронов e/a для серии сплавов Ni(Co)– Mn(Cr,C)–Sn(Al) в аустенитной фазе.

центрации Mn. Последующая добавка Al в этот сплав приводит к росту $T_{\rm C}$. Это связано с уменьшением параметра решетки и, как следствие, с усилением ферромагнитного обменного взаимодействия Mn–Ni и Mn–Co.

Расчеты показывают, что модуль всестороннего сжатия *B* и упругий модуль C_{44} в сплавах с Sn в среднем варьируется в интервале от 90 до 105 ГПа и от 140 до 150 ГПа соответственно. Из рис. 5б видно, что все композиции устойчивы в аустенитной фазе, так как обладают положительными модулями *C*. Малая добавка Со и С (около 3%) в Ni-Mn-Cr-Sn приводит к уменьшению величины модуля сдвига. Однако последующее увеличение концентрации Со в этих композициях приводит к возрастанию *C*' до \approx 12.5 ГПа. Наибольшими модулями *C*' \approx 14.5 ГПа обладают композиции Ni₁₃Co₃Mn₁₃Sn₃ и Ni₁₃Co₃Mn₁₃Sn₂Al₁.

Для серии сплавов $Ni_{2-x}Co_xMn_{1.625}Sn_{0.375}$ (x = = 0, 0.125, 0.25 и 0.375) проведено исследование

Таблица 2. Выгодное магнитное упорядочение, параметр решетки (a_0 в Å) и полный магнитный момент (μ_{tot} в $\mu_B/\phi.e.$) для аустенитной и мартенситной фаз сплавов Ni(Co)–Mn(Cr,C)–In и Ni(Co)–Mn(Cr,C)–Sn(Al), вычисленные с помощью РВЕ и SCAN функционалов. Для сплавов, демонстрирующих мартенситный переход, приведены соотношения тетрагональности c/a и температуры структурного перехода (T_m в K)

Соединение	Аустенит						Мартенсит				тк
	фаза		<i>a</i> ₀ , Å		$\mu_{tot}, \mu_B/\Phi.e.$		фаза	c/a	<i>a</i> ₀ , Å	$\mu_{tot}, \mu_B/\Phi.e.$	¹ _m , K
	PBE	SCAN	PBE	SCAN	PBE	SCAN	PBE				
Ni ₁₆ Mn ₁₃ Sn ₃	FIM	FM	5.92	5.92	0.51	7.71	FIM	1.30	5.42	0.46	227.5
$Ni_{15}Co_1Mn_{13}Sn_4$	FM	FM	5.94	5.92	7.09	7.85	FIM	1.30	5.42	0.49	191.4
$Ni_{14}Co_2Mn_{13}Sn_5$	FM	FM	5.94	5.92	7.18	7.95	FIM	1.25	5.48	0.50	65.1
Ni ₁₃ Co ₃ Mn ₁₃ Sn ₆	FM	FM	5.94	5.92	7.29	8.04		1	-		1

влияния обменно-корреляционного функционала на равновесные состояния. Из табл. 2 видно, что SCAN дает заниженные значения равновесных параметров и завышенные значения полных магнитных моментов. Для аустенитных фаз всех соединений функционал SCAN предсказывает выгодное FM упорядочение, в то время как PBE дает в качестве энергетически выгодного FIM-состояние для исходной композиции, а для легированных Co – FM упорядочение. Функционал мета-GGA SCAN не предсказывает мартенситный переход ни для одной из рассмотренных композиций. Функционал GGA PBE предсказывает наличие устойчивой тетрагональной фазы для Ni_{2-x}Co_xMn_{1.625}Sn_{0.375} при *x* = 0, 0.125, 0.25. Однако из табл. 2 видно, что добавка Со приводит к понижению температуры структурного перехода и при $x = 0.375 - \kappa$ подавлению мартенситного перехода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование фазовых превращений в трех-, четырех- и пятикомпонентных сплавах Гейслера Ni(Co)-Mn(Cr,C)-In и Ni(Co)-Mn(Cr,C)-Sn(Al). Установлено, что самыми подходящими сплавами для магнитного охлаждения на основе In являются $Ni_{16}Mn_{10}Cr_2In_4$, Ni₁₄Co₂Mn₁₁Cr₁In₄, Ni₁₄Co₂Mn₁₁C₁In₄, у которых скачок магнитного момента при мартенситном переходе составляет 5, 4.9 и 4.7 µ_в/ф.е. соответственно. Среди соединений на основе Sn в технологии магнитного охлаждения могут быть использованы Ni₁₄Co₂Mn₁₁Cr₁Sn₄, Ni₁₃Co₃Mn₁₃Sn₃, $Ni_{13}Co_3Mn_{13}Sn_2Al_1$, у которых изменение магнитного момента при мартенситном переходе составляет 4.4, 6.68 и 6.55 μ_B/ϕ .е. соответственно. Исследование влияния обменно-корреляционного функционала показало, что мета-GGA функционал дает заниженные значения параметра решетки и завышенные значения магнитного момента по сравнению с GGA. Кроме того, метаGGA функционал не предсказывает возможности тетрагональных искажений для сплавов Ni_{2-x}Co_xMn_{1.625}Sn_{0.375} (x = 0, 0.125, 0.25 и 0.375).

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 17-72-20022.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Liu J., Gottschall T., Skokov K.P., Moore J.D., Gutfleisch O. Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions // Nature Mater. 2012. V. 11. P. 620–626.
- Gottschall T., Skokov K.P., Frincu B., Gutfleisch O. Large reversible magnetocaloric effect in Ni–Mn–In– Co // Appl. Phys. Lett. 2015. V. 106. P. 021901–4.
- Cong D.Y., Roth S., Schultz L. Magnetic properties and structural transformations in Ni–Co–Mn–Sn multifunctional alloys // Acta Materialia. 2012. V. 60. P. 5335–5351.
- Sharma V.K., Chattopadhyay M.K., Sharath Chandra L.S., Roy S.B. Elevating the temperature regime of the large magnetocaloric effect in a NiMnIn alloy towards room temperature // J. Phys. D: Appl. Phys. 2011. V. 44. P. 145002-5.
- Sharma V.K., Chattopadhyay M.K., Sharath Chandra L.S., Khandelwal A., Meena R.K., Roy S.B. Scaling of the isothermal entropy change and magnetoresistance in Ni– Mn–In based off-stoichiometric Heusler alloys // Eur. Phys. J. Appl. Phys. 2013. V. 62. P. 30601-12.
- Sánchez-Alarcos V., Pérez-Landazábal J.I., Recarte V., Chapelon J.R., Rodríguez-Velamazán J.A. Structural and magnetic properties of Cr-doped Ni–Mn–In metamagnetic shape memory alloys // J. Phys. D: Appl. Phys. 2011. V. 44. P. 395001.
- Khan M., Jung J., Stoyko S.S., Mar A., Quetz A., Samanta T., Dubenko I., Ali N., Stadler S., Chow K.H. The role of Ni–Mn hybridization on the martensitic phase transitions in Mn-rich Heusler alloys // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 100. P. 172403-4.
- Khan M., Dubenko I., Stadler S., Jung J., Stoyko S.S., Mar A., Quetz A., Samanta T., Ali N., Chow K.H. Enhancement of ferromagnetism by Cr doping in Ni– Mn–Cr–Sb Heusler alloys // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 102. P. 112402-4.

- Zagrebin M.A., Sokolovskiy V.V., Buchelnikov V.D. Ground state and magnetic properties of the Cr-doped Ni–Mn–(Ga, Ge, In, Sn) alloys: Insights from ab initio study // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 470. P. 123.
- Sokolovskiy V.V., Entel P., Buchelnikov V.D., Gruner M. Achieving large magnetocaloric effects in Co-and Crsubstituted Heusler alloys: Predictions from first-principles and Monte Carlo studies // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. P. 220409.
- Sokolovskiy V.V., Buchelnikov V.D., Gruner M., Entel P. First-Principles Calculations of Magnetic Properties of Cr-Doped Ni₄₅Co₅Mn₃₇In₁₃ Heusler Alloys // IEEE Trans. Mag. 2015. V. 51. P. 1–4.
- Buchelnikov V.D., Sokolovskiy V.V., Gruner M., Entel P. Magnetic States of the Ni_{1.75}Co_{0.25}Mn_{1.25}Cr_{0.25}In_{0.5} Heusler Alloy // IEEE Trans. Mag. 2015. V. 51. P. 1–4.
- Sokolovskiy V.V., Zagrebin M.A., Buchelnikov V.D. Magnetocaloric effect in Ni–Co–Mn–(Sn, Al) Heusler alloys: Theoretical study // J. Magn. Magn. Mater. 2018. V. 459. P. 295.
- Pandey S., Quetz A., Aryal A., Us Saleheen A., Rodionov I., Blinov M., Prudnikova M., Dubenko I., Prudnikov V., Mazumdar D., Granovsky A., Stadler S., Ali N. Effects of the partial substitution of Ni by Cr on the transport, magnetic, and magnetocaloric properties of Ni₅₀Mn₃₇In₁₃ // AIP Advances. 2017. V. 7. P. 056433.
- Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for total-energy calculations using a plane-wave basis set // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 11169.
- Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. 1996. V. 59. P. 1758.
- Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // Phys. Rev. 1964. V. 136. P. 864.
- Kohn W., Sham L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // Phys. Rev. 1965. V. 140. P. 1133.
- Blöchl P.E. Projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 17953.
- Perdew J.P., Burke K., Enzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
- Sun J., Ruzsinszky A., Perdew J.P. Strongly Constrained and Appropriately Normed Semilocal Density Functional // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 115. P. 036402.
- 22. Perdew J.P., Kurth S., Zupan A., Blaha P. Accurate Density Functional with Correct Formal Properties:

A Step Beyond the Generalized Gradient Approximation // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. P. 2544.

- Tao J., Perdew J.P., Staroverov V.N., Scuseria G.E. Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta-Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91. P. 146401.
- 24. *Monkhorst H.J., Pack J.D.* Special points for Brillouinzone integrations // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. P. 5188.
- 25. *Glass C.W., Oganov A.R., Hansen N.* USPEX Evolutionary crystal structure prediction // Comp. Phys. Comm. 2006. V. 175. P. 713.
- Lyakhov A.O., Oganov A.R., Stokes H.T., Zhu Q. New developments in evolutionary structure prediction algorithm USPEX // Comp. Phys. Comm. 2013. V. 184. P. 1172.
- *Ebert H.* Fully relativistic band structure calculations for magnetic solids – Formalism and application // Electronic Structure and Properties of Solids. 1999. V. 535. P. 191.
- Ebert H., Ködderitzsch D., Minár J. Calculating condensed matter properties using the KKR-Green's function method-recent developments and applications // Rep. Prog. Phys. 2011. V. 74. P. 096501-48.
- Lobo D.N., Priolkar K.R., Emura S., Nigam A.K. Ferromagnetic interactions and martensitic transformation in Fe doped Ni–Mn–In shape memory alloys // J. Appl. Phys. 2014. V. 116. P. 183903.
- Priolkar K.R., Lobo D.N., Bhobe P.A., Emura S., Nigam A.K. Role of Ni–Mn hybridization in the magnetism of the martensitic state of Ni–Mn–In shape memory alloys // EPL. 2011. V. 94. P. 38006.
- Krenke T., Acet M., Wassermann E.F., Moya X., Mañosa L., Planes A. Ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-In alloys // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 174413.
- 32. Moya X., González-Alonso D., Mañosa L., Planes A., Garlea V.O., Lograsso T.A., Schlagel D.L., Zarestky J.L. Lattice dynamics in magnetic superelastic Ni–Mn–In alloys: Neutron scattering and ultrasonic experiments // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 214118.
- 33. Czaja P., Chulist R., Zywczak A., Hawelek L., Przewóznik J. The Effect of a Multiphase Microstructure on the Inverse Magnetocaloric Effect in Ni-Mn-Cr-Sn Metamagnetic Heusler Alloys // Magnetochemistry. 2017. V. 3. P. 24.