

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.622

ВЛИЯНИЕ ЧАСТИЧНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ Ga НА СТРУКТУРНЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА Ni–Mn–Ga

© 2023 г. В. В. Соколовский^{a, b, *}, В. Д. Бучельников^a

^aЧелябинский государственный университет, ул. Бр. Кашириных, 129, Челябинск, 454001 Россия

^bНИТУ “МИСИС”, Ленинский просп. 4, Москва, 119049 Россия

*e-mail: vsokolovsky84@mail.ru

Поступила в редакцию 26.06.2023 г.

После доработки 07.08.2023 г.

Принята к публикации 09.08.2023 г.

В рамках теории функционала плотности исследовано влияние легирования атомами Cu и Zn на магнитные и структурные свойства кубической и тетрагональной фазы сплава Гейслера $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.875}$. Частичное замещение атомов Ga атомами Cu и Zn приводит к уменьшению разницы энергий между ферромагнитным и ферримангнитным состоянием кубической фазы и увеличению энергетического барьера между кубической и тетрагональной фазой. Последнее наблюдение косвенно указывает на рост температуры структурного перехода, наблюдаемый экспериментально. В рамках расчетов параметров обменного взаимодействия из первых принципов и моделирования методом Монте-Карло температурных зависимостей намагниченности построена фазовая T – x диаграмма. Показано, что температура Кюри тетрагональной фазы существенно уменьшается по сравнению с температурой Кюри кубической фазы с ростом содержания Cu и Zn за счет увеличения межподрешеточного антиферромагнитного взаимодействия между атомами Mn.

Ключевые слова: сплавы Гейслера, *ab initio* вычисления, моделирование методом Монте-Карло

DOI: 10.31857/S0015323023601150, **EDN:** YGXJEU

ВВЕДЕНИЕ

На протяжении нескольких десятилетий сплавы Гейслера Ni–Mn–Ga привлекают к себе широкое внимание со стороны исследователей, связанное с особым сочетанием магнитных, упругих, электрических и тепловых свойств в области термоупругого мартенситного превращения. Благодаря этому, сплавы Ni–Mn–Ga различного состава проявляют эффект памяти формы, сверхупругость, магнитосопротивление, магнитокалорический эффект и гигантские деформации, инициируемые температурными, магнитными и механическими воздействиями [1–4]. Широкий спектр функциональных свойств делает сплавы Ni–Mn–Ga потенциальными для разработки и изготовления различных конструктивных и исполнительных элементов в специфических устройствах (актюаторах и сенсорах, реле, силовых элементах управления и контроля и т.п.), а также в технологии твердотельного магнитного охлаждения.

Стехиометрический состав Ni_2MnGa обладает существенно различными температурами структурного (мартенситного) перехода ($T_m \approx 200$ K) и магнитного перехода в аустенитной фазе ($T_C \approx 370$ K) [1]. Однако температуры T_m и T_C можно регулировать посредством частичного замещения атомов

Mn, Ni и Ga [5, 6]. Для определенных диапазонов концентраций избытка Ni и/или Mn над атомами Mn и/или Ga, соответственно, возможно перекрытие областей мартенситного превращения и магнитного перехода, приводящее к связанному магнитоструктурному переходу. В области данного перехода отмеченные выше функциональные свойства проявляются наиболее ярко.

Для соединений $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ ($0.18 \leq x \leq 0.27$) магнитоструктурный переход протекает между ферромагнитным (ФМ) низкосимметричным мартенситом и парамагнитным (ПМ) высокосимметричным аустенитом [5], тогда как для $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$ ($0.2 \leq x \leq 0.24$) – между слабомагнитным мартенситом и ФМ-аустенитом [6]. Для обоих семейств температура магнитоструктурного перехода близка к 360 K, что ограничивает их применение вблизи комнатных температур. Другим недостатком сплавов Ni–Mn–Ga для практического применения является их хрупкость и низкая прочность. Таким образом, поиск составов с магнитоструктурным переходом вблизи комнатной температуры и задачи по улучшению механических свойств являются приоритетными в развитии данных сплавов.

Недавние экспериментальные и теоретические исследования сплавов Ni–Mn–Ga показали, что легирование четвертым элементом в сплавах Ni–Mn–Ga может изменять T_m и T_C и привести к магнитоструктурному переходу вблизи комнатной температуры [7, 8]. Среди различных легирующих атомов элементы Cu и Zn привлекают большое внимание из-за их низкой стоимости, высокой эффективности управления температурами фазовых переходов и улучшения механических характеристик. Например, в работе [9] было показано, что частичное замещение атомов Ga атомами Zn и Cu в сплавах $Ni_{50}Mn_{28}Ga_{20.5}(Cu, Zn)_{1.5}$ вызывает повышение температуры структурного перехода T_m и уменьшение T_C вплоть до их совпадения. Такая замена приводит к резким аномалиям в поведении транспортных и теплофизических свойств.

Полученные результаты стимулируют дальнейшие фундаментальные исследования сплавов Гейслера, легированных четвертым элементом, с целью проведения анализа экспериментального поведения физических свойств в области фазовых превращений. Данная работа посвящена изучению влияния добавки Cu и Zn на структурные и магнитные свойства сплава Ni–Mn–Ga в рамках теории функционала плотности (ТФП) при нулевой температуре и метода Монте-Карло (МК) при конечных температурах.

ДЕТАЛИ ВЫЧИСЛЕНИЙ

Для проведения первопринципных расчетов при нулевой температуре применены последовательно два вычислительных метода в рамках ТФП. Для расчета обменно-корреляционной энергии выбрано приближение обобщенного градиента в формулировке Пердью, Бурке и Эрнзерхофа [10].

На первом этапе исследований выполнены расчеты свойств основного состояния аустенитной и мартенситной фаз сплавов Ni–Mn–Ga, легированных Cu и Zn, используя метод проекционных присоединенных волн (projector augmented wave, PAW), реализованный в программном пакете VASP [11, 12]. Электрон-ионные взаимодействия описаны с использованием PAW потенциалов со следующими электронными конфигурациями: $3p^63d^84s^2$ для Ni, $3p^63d^64s^1$ для Mn, $3d^{10}4s^24p^1$ для Ga, $3p^63d^{10}4s^1$ для Cu и $3d^{10}4s^2$ для Zn. Энергия обрезания плоских волн составляла 450 эВ. Для интегрирования зоны Бриллюэна в обратном пространстве применена схема Монкхорста–Пака с плотностью k -точек $6 \times 6 \times 6$. Критерии сходимости по полной энергии и остаточным силам равны 10^{-6} эВ/ат. и 10^{-3} эВ/Å соответственно.

В качестве исходного сплава рассмотрены составы $Ni_{16}Mn_9Ga_7$ и $Ni_{32}Mn_{18}Ga_{14}$, сформирован-

ные на 32- и 64-атомных ячейках путем трансляции элементарной 4-атомной ячейки кубической симметрии ($L2_1$, $Fm\bar{3}m$, № 225) и 8-атомной ячейки тетрагональной симметрии ($L1_0$, $Im\bar{3}m$, № 139) в направлениях $2 \times 2 \times 2$ соответственно. Данные составы соответствуют $Ni_2Mn_{1.125}Ga_{0.875}$ или $Ni_{50}Mn_{28.125}Ga_{21.875}$, близким к экспериментальному $Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22}$ [9]. Частичное замещение атомов Ga атомами Zn и Cu выполнено для составов $Ni_{32}Mn_{18}Ga_{14-x}(Zn,Cu)_x$ ($x = 1$ и 3) и $Ni_{16}Mn_9Ga_{7-x}(Zn,Cu)_x$ ($x = 1$ и 2). В результате рассмотрены композиции $Ni_2Mn_{1.125}Ga_{0.875-x}(Zn,Cu)_x$ ($x = 0, 0.0625, 0.125, 0.1875$ и 0.25) или $Ni_{50}Mn_{28.125}Ga_{21.875-x}(Zn,Cu)_x$ ($x = 0, 1.5625, 3.125, 4.6875$ и 6.25 ат. %).

Равновесные значения параметров кубической и тетрагональной решеток получены изначально методом электронной релаксации в предположении, что объем элементарной ячейки аустенита и мартенсита остается постоянным. Для получения уточненных значений выполнена ионная релаксация. Все вычисления реализованы для двух магнитных конфигураций: ФМ – магнитные моменты атомов Mn₁, Mn₂ и Ni сонаправлены, и ферримагнитная (ФиМ) – магнитные моменты атомов Mn₂ противоположно ориентированы по отношению к магнитным моментам атомов Mn₁ и Ni. Здесь Mn₁ и Mn₂ – атомы Mn, расположенные в своей подрешетке и подрешетке атомов Ga соответственно. Остальные ФиМ-конфигурации, сформированные в подрешетках атомов Mn₁, Mn₂ и Ni, являются энергетически невыгодными [13, 14].

Второй этап первопринципных исследований связан с расчетами параметров обменного взаимодействия между магнитными атомами в аустенитной и мартенситной фазах рассмотренных составов. В данном случае применен спин-поляризованный релятивистский метод Корринга–Кона–Ростокера, реализованный в программном пакете SPR-KKR [15]. Формирование нестехиометрических композиций выполнено в приближении когерентного потенциала. Интегрирование зоны Бриллюэна было выполнено с помощью специального точечного метода на k -сетке $22 \times 22 \times 22$ (834 k -точки) и $57 \times 57 \times 57$ (4495 k -точки) для расчетов самосогласованных потенциалов (SCF – self-consistent functions) и интегралов обменного взаимодействия соответственно. Порог сходимости по энергии составлял 0.01 мР.

Моделирование температурных зависимостей намагниченности выполнено с помощью метода МК, модели Поттса 3–6 состояний [8]. Модельная решетка с периодическими граничными условиями состояла из 5488 атомов (для стехиометрии Ni_2MnGa : 2744 атомов Ni, 1372 атома Mn и Ga). Данная решетка получена путем 7-кратной трансляции 16-атомной ячейки $L2_1$ в трех направ-

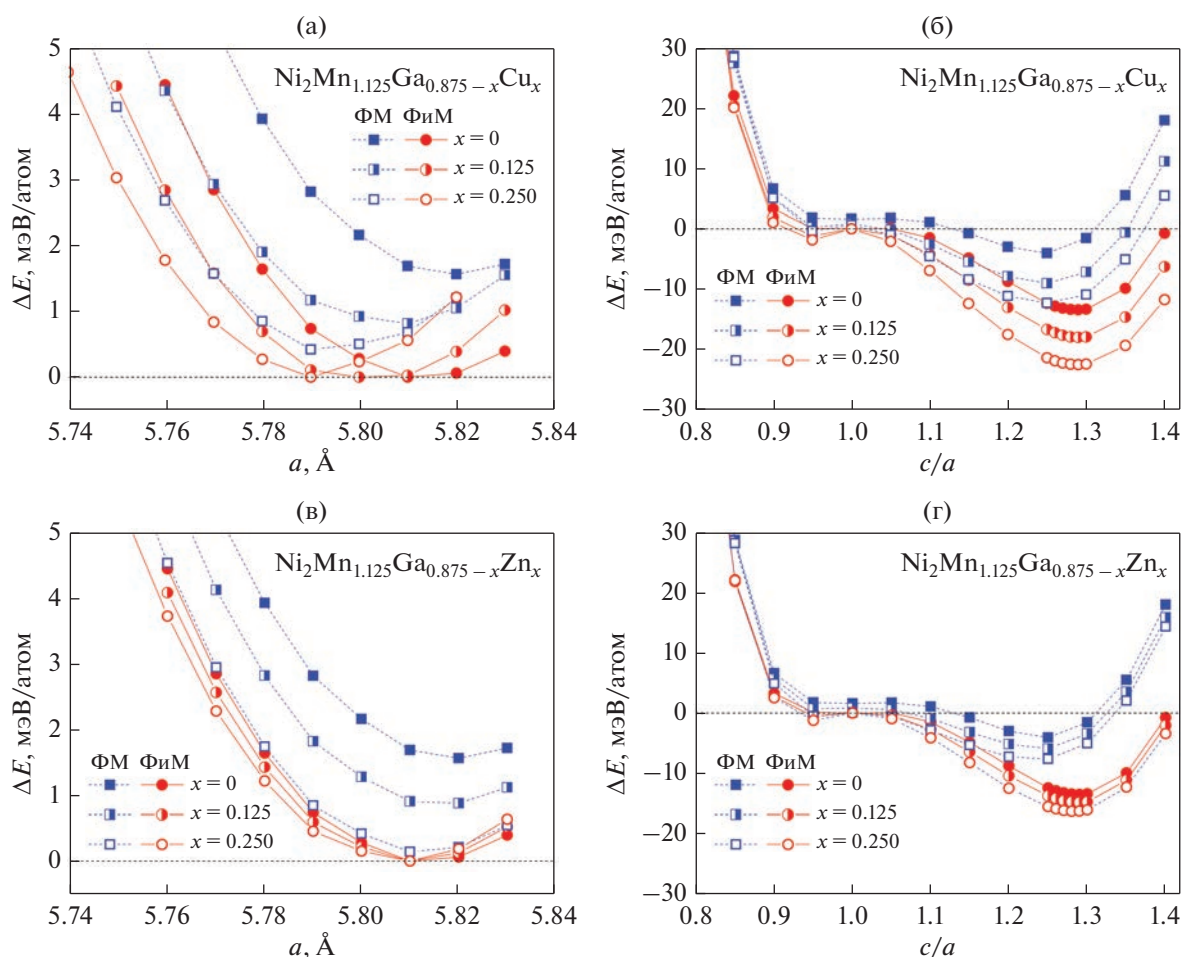


Рис. 1. Изменение полной энергии как функций параметра решетки (а, в) и степени тетрагонального искажения c/a кубической структуры (б, г) для соединений $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.875-x}(\text{Zn,Cu})_x$ ($x = 0, 0.125$ и 0.25). Расчеты выполнены для ФМ- и ФИМ-конфигураций. Для каждого состава кривые энергии построены по отношению к энергии ФИМ кубической структуры.

лениях ($7 \times 7 \times 7$). Нестехиометрические составы сформированы, исходя из номинального состава $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.875}$. Избыточные атомы Mn_2 и Zn (Cu) располагались случайным образом в позициях Ga. В процессе моделирования применен алгоритм Метрополиса. Число шагов МК на одно значение температуры составляло 1×10^5 . Для достижения теплового равновесия в системе первые 10^4 шагов МК были отброшены. Усреднение намагниченности выполнено по 225 конфигурациям на каждые 400 шагов МК.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Перейдем к обсуждению результатов геометрической оптимизации кристаллических структур аустенитной и мартенситной фазы, а также вычисления магнитных моментов для сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.875-x}(\text{Zn,Cu})_x$.

На рис. 1 представлено поведение энергии кристаллов в зависимости от изменения параметра кубической решетки и степени ее тетрагонального искажения с учетом ФМ- и ФИМ-спинового упорядочения. Для обоих семейств сплавов ФИМ-упорядочение является энергетически выгодным по сравнению с ФМ в кубической аустенитной фазе (рис. 1а, 1в). Из рис. 1а следует, что добавка Cu в подрешетку Ga приводит к уменьшению равновесного параметра кубической решетки от $a_0 \approx 5.81$ до $5.79 \text{ \AA}$ для $x = 0$ и 0.25 соответственно.

Напротив, частичное замещение атомов Ga атомами Zn практически не приводит к изменению a_0 (рис. 1в). Незначительные изменения наблюдаются лишь в четвертом знаке после разделителя (см. табл. 1). Это связано с практически одинаковыми атомными радиусами Ga и Zn ($r = 1.39 \text{ \AA}$) по сравнению с Cu ($r = 1.28 \text{ \AA}$). Уточненные значения a_0 , полученные в рамках процедуры релаксации атомных позиций и формы

Таблица 1. Равновесные параметры решетки (a и c) в [Å], тетрагональное соотношение (c/a), полный и поэлементный магнитные моменты (μ_{tot} и μ_i) в [$\mu_B/\text{ф.е.}$] для сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.875-x}(\text{Cu},\text{Zn})_x$ в кубической аустенитной и тетрагональной мартенситной фазах

Соединение	Параметры	$x = 0$	$x = 0.0625$	$x = 0.125$	$x = 0.1875$	$x = 0.25$
$\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.875-x}\text{Cu}_x$ аустенит	a_0	5.805	5.799	5.793	5.786	5.783
	μ_{tot}	3.597	3.631	3.636	3.671	3.709
	μ_{Mn1}	3.377	3.378	3.369	3.366	3.367
	μ_{Mn2}	−3.539	−3.509	−3.513	−3.493	−3.500
	μ_{Ni}	0.337	0.348	0.357	0.373	0.391
$\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.875-x}\text{Cu}_x$ мартенсит	a	5.314	5.308	5.300	5.291	5.291
	c	6.872	6.862	6.864	6.866	6.855
	c/a	1.293	1.293	1.295	1.297	1.295
	μ_{tot}	3.510	3.486	3.496	3.543	3.509
	μ_{Mn1}	3.266	3.261	3.261	3.275	3.266
	μ_{Mn2}	−3.291	−3.291	−3.272	−3.190	−3.170
	μ_{Ni}	0.350	0.338	0.339	0.344	0.335
$\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.875-x}\text{Zn}_x$ аустенит	a_0		5.801	5.801	5.801	5.801
	μ_{tot}		3.629	3.621	3.655	3.655
	μ_{Mn1}		3.379	3.373	3.378	3.372
	μ_{Mn2}		−3.511	−3.522	−3.412	−3.515
	μ_{Ni}		0.348	0.349	0.362	0.367
$\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.875-x}\text{Zn}_x$ мартенсит	a		5.315	5.312	5.319	5.313
	c		6.855	6.868	6.842	6.856
	c/a		1.289	1.294	1.294	1.294
	μ_{tot}		3.473	3.496	3.507	3.504
	μ_{Mn1}		3.256	3.268	3.272	3.271
	μ_{Mn2}		−3.323	−3.182	−3.281	−3.246
	μ_{Ni}		0.339	0.371	0.343	0.340

ячейки, приведены в табл. 1. Экспериментальные значения a_0 для сплавов $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{20.5}\text{Zn}_{1.5}$ и $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{20.5}\text{Cu}_{1.5}$ составляют 5.853, 5.851 и 5.837 Å [9]. Можно видеть, что для систем Ni–Mn–Ga–(Zn) значения a_0 близки друг к другу, тогда как легирование медью приводит к уменьшению a_0 . Данное наблюдение хорошо согласуется с представленными вычислениями.

Из рис. 1а, 1в также видно, что добавка Cu и Zn приводит к уменьшению разницы энергий между ФМ и ФМ решениями: ΔE сокращается с 1.5 до 0.5 мэВ/атом для Ni–Mn–Ga–Cu и до 0.15 мэВ/атом для Ni–Mn–Ga–Zn. Весьма близкая разница по энергиям между ФМ- и ФМ-состояниями говорит о том, что любое возмущение, в частности, температурные эффекты, могут привести к ФМ-упорядочению аустенитной фазы, наблюдаемому экспериментально [9].

Расчеты энергий кубической структуры в зависимости от степени ее тетрагонального искажения показывают наличие глобальных энергетических

минимумов при $c/a \approx 1.29$ и 1.25 для обоих семейств сплавов с учетом их ФМ- и ФМ-упорядочения соответственно (рис. 1б, 1г). Для каждого из соединений ФМ-состояние тетрагональной фазы является выгодным по сравнению с ФМ состоянием, как и в случае кубической структуры. Однако в данном случае разница энергий между ФМ- и ФМ-решением практически не зависит от концентрации Cu и Zn и составляет ≈ 10 мэВ/атом. Следует также отметить, что параметры решетки тетрагональной структуры и, соответственно, степень тетрагонального искажения c/a также демонстрируют слабую зависимость от содержания Cu и Zn. Тем не менее для составов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.875-x}\text{Cu}_x$ наблюдается уменьшение значений a и c с ростом x , вызванное меньшим атомным радиусом Cu по сравнению с Ga.

Следует отметить, что частичное замещение атомов Ga атомами Cu или Zn влечет за собой практически линейное возрастание разницы энергии $\Delta E_{L2_1-L1_0}$ между кубической и тетрагональной фаза-

ми в ФМ-состоянии. В исходном сплаве $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.875}$ разница $\Delta E_{L_{21}-L_{10}} \approx 14$ мэВ/атом. Добавление Zn приводит к $\Delta E_{L_{21}-L_{10}} \approx 17.3$ мэВ/атом для $x = 0.25$, тогда как в случае Cu $\Delta E_{L_{21}-L_{10}}$ достигает большего значения (≈ 24.16 мэВ/атом) для $x = 0.25$. Рост энергетического барьера $\Delta E_{L_{21}-L_{10}}$ с концентрацией элементов Zn и Cu косвенно указывает на возрастание температуры мартенситного перехода T_m . Температуру T_m можно оценить из грубого приближения: $\Delta E_{L_{21}-L_{10}} \approx k_B T_m$, где k_B — постоянная Больцмана. Согласно данному выражению, $T_m \approx 163$ К для $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.875}$, $T_m \approx 200$ К для $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.625}\text{Zn}_{0.25}$ и $T_m \approx 280$ К для $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.625}\text{Cu}_{0.25}$.

Важно отметить, что полученные данные объясняют экспериментальный рост T_m с увеличением содержания Zn и Cu в сплавах $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22-x}(\text{Cu}, \text{Zn})_x$ ($x = 0; 1.5$) за счет увеличения энергетического барьера между аустенитной и мартенситной фазами. В работе [9] показано, что с добавкой Cu температура T_m возрастает существенно по сравнению с добавкой Zn: $T_m \approx 236$ К для $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$, $T_m \approx 303$ К для $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{20.5}\text{Zn}_{1.5}$ и $T_m \approx 322$ К для $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{20.5}\text{Cu}_{1.5}$.

В табл. 1 представлены также результаты расчетов полных и поэлементных магнитных моментов для исследуемых соединений в кубической и тетрагональной фазах с ФМ-упорядочением. ФМ-упорядочение следует из того, что магнитный момент атома Mn_2 принимает отрицательное значение, т.е. ориентирован антипараллельно по отношению к магнитным моментам атомов Mn_1 и Ni. Согласно представленным данным, добавка Cu и Zn приводит к практически линейному возрастанию полного магнитного момента μ_{tot} аустенитной фазы. Прирост $\Delta\mu_{\text{tot}}$ составляет $0.112 \mu_B/\text{ф.е.}$ для $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.625}\text{Cu}_{0.25}$ и $0.058 \mu_B/\text{ф.е.}$ для $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.625}\text{Zn}_{0.25}$. Большее изменение $\Delta\mu_{\text{tot}}$ с добавкой Cu обусловлено большим уменьшением параметра решетки a_0 , т.е. уменьшением расстояния между ближайшими атомами Mn и Ni, и как следствие, увеличением μ_{Ni} . Прирост $\Delta\mu_{\text{Ni}}$ составляет $0.054 \mu_B/\text{атом}$ для $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.625}\text{Cu}_{0.25}$ и $0.03 \mu_B/\text{ф.е.}$ для $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.625}\text{Zn}_{0.25}$. В случае тетрагональной фазы добавка Cu и Zn слабо влияет на полный и поэлементные магнитные моменты.

На рис. 2 приведены интегралы обменного взаимодействия J_{ij} для сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{1-x}(\text{Cu}, \text{Zn})_x$ в аустенитной и мартенситной фазах, упорядоченных ферримагнитно. Из рис. 2а, б видно, что параметры J_{ij} между атомами Mn (Mn_1-Mn_1 и Mn_2-Mn_2) показывают схожее затухающее осциллирующее поведение в зависимости от расстояния между атомами вплоть до $d/a \approx 2$, за исключением

того, что J_{ij} (Mn_2-Mn_2) в первой координационной сфере кубической структуры проявляет АФМ-характер. В тетрагональной фазе внутривузельные ФМ-взаимодействия между ближайшими соседями Mn_1-Mn_1 и Mn_2-Mn_2 в несколько раз по величине превышают схожие взаимодействия в кубической фазе. Такая особенность связана с меньшим расстоянием между атомами Mn.

Напротив, междовузельные взаимодействия между ближайшими атомами Mn_1-Mn_2 , расположенными на меньшем расстоянии ($d/a = 0.5$), характеризуются сильным АФМ-взаимодействием. Наибольший АФМ-обмен характерен для тетрагональной фазы, что также обусловлено наименьшим расстоянием между атомами Mn_1 и Mn_2 (рис. 2б). Данное взаимодействие превышает схожее взаимодействие в кубической фазе в 4.5 раза. Что касается взаимодействий $\text{Mn}_{1(2)}-\text{Ni}$, то они проявляют схожее поведение в обеих фазах, демонстрируя наибольшее ФМ-взаимодействие лишь между ближайшими соседями.

На рис. 2в–2е представлено поведение констант обменного взаимодействия в зависимости от содержания Cu и Zn для первой координационной сферы кубической и тетрагональной структур сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.875-x}(\text{Cu}, \text{Zn})_x$. Из рис. 2в, 2г видно, что добавка Cu и Zn практически одинаково влияет на взаимодействия между парами атомов $\text{Mn}_{1(2)}-\text{Mn}_{1(2)}$ особенно в кубической фазе, тогда как в мартенситной фазе взаимодействия Mn_1-Mn_1 расходятся с ростом содержания Cu и Zn. Наибольшее расхождение наблюдается для взаимодействий Mn_1-Mn_2 в обеих фазах. Добавка Cu усиливает величину АФМ-взаимодействия в кубической и тетрагональной фазах $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.625}\text{Cu}_{0.25}$ на 1 и 8 мэВ соответственно. Напротив, в сплавах $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.875-x}\text{Zn}_x$ АФМ-взаимодействие между Mn_1-Mn_2 слегка ослабевает в кубической фазе и возрастает в тетрагональной фазе (на 3 мэВ для $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.625}\text{Zn}_{0.25}$). Такое поведение обусловлено слабым изменением поэлементных магнитных моментов и равновесного параметра решетки в зависимости от содержания Zn по сравнению с добавкой Cu (см. табл. 1).

Что касается поведения взаимодействий $\text{Mn}_{1(2)}-\text{Ni}$, то здесь можно отметить следующие моменты (рис. 2д, 2е). Увеличение содержания Cu и Zn приводит к линейному возрастанию энергий обменного взаимодействия в кубической фазе за счет увеличения магнитного момента Ni и уменьшения расстояния между атомами Mn–Ni (см. табл. 1). Напротив, в случае тетрагональной фазы наблюдается нелинейное убывающее поведение взаимодействий $\text{Mn}_{1(2)}-\text{Ni}$ с ростом x , связанное с немонотонным изменением магнитного момента Ni и параметров решетки a и c . Можно видеть, что взаимодействие Mn_1-Ni изменяется более

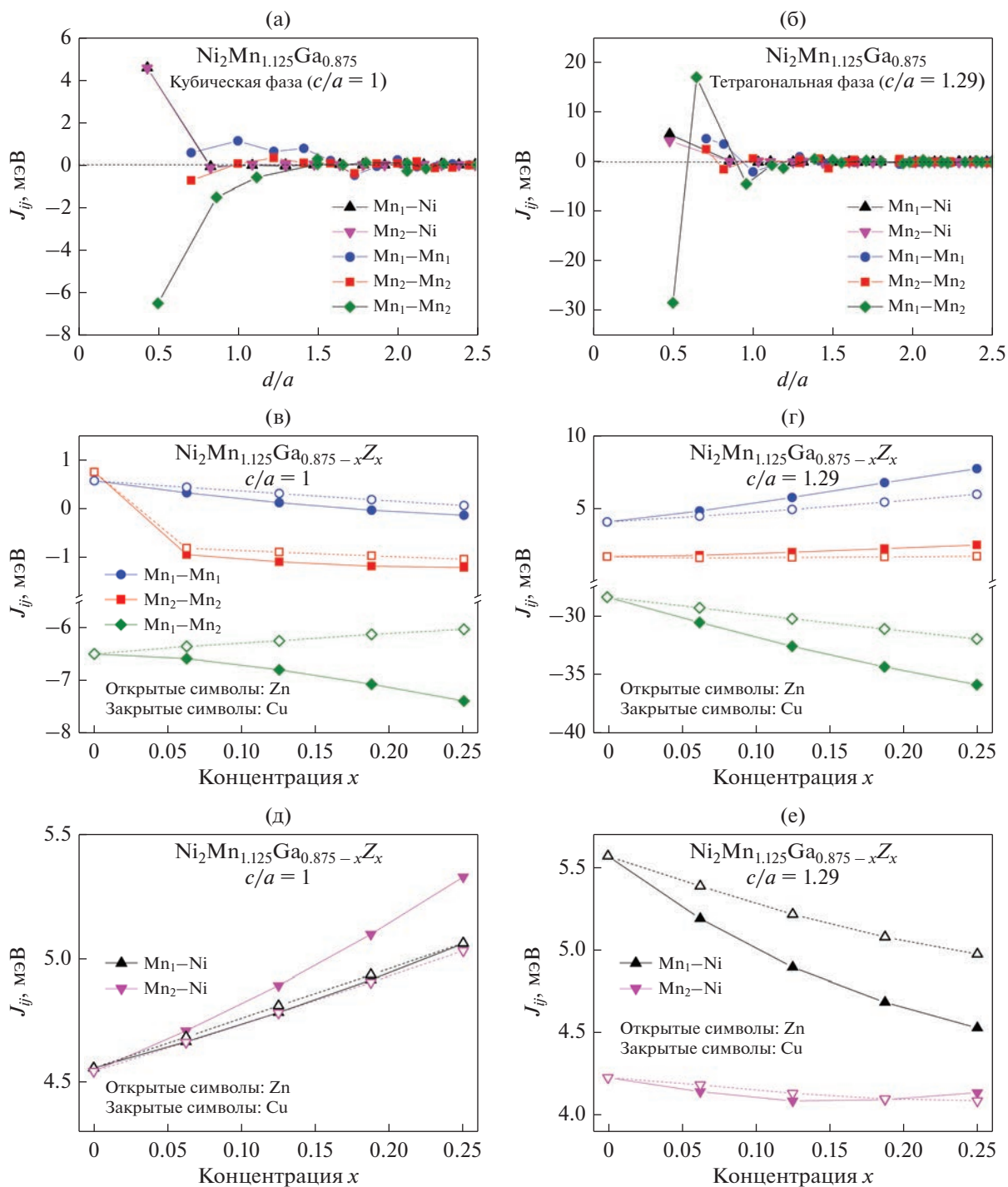


Рис. 2. Параметры обменного взаимодействия в кубической и тетрагональной фазах сплава $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.875}$ как функции расстояния между взаимодействующими атомами (а, б). Параметры обменного взаимодействия между ближайшими атомами в кубической и тетрагональной фазах сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.875-x}(\text{Zn,Cu})_x$ как функции концентрации Zn и Cu (в, г, д, е). Здесь, d/a – расстояние между парами атомов d и a , нормированное на параметр решетки; $J_{ij} > 0$ – ФМ взаимодействие, $J_{ij} < 0$ – антиферромагнитное (АФМ) взаимодействие.

существенно по сравнению с $\text{Mn}_2\text{-Ni}$. Наибольшее изменение взаимодействия $\text{Mn}_1\text{-Ni}$ (≈ 1 мэВ) наблюдается для добавки Cu ($x = 0.25$).

Температурные зависимости полной намагниченности для кубической и тетрагональной структур сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.875-x}(\text{Cu,Zn})_x$ ($x = 0$

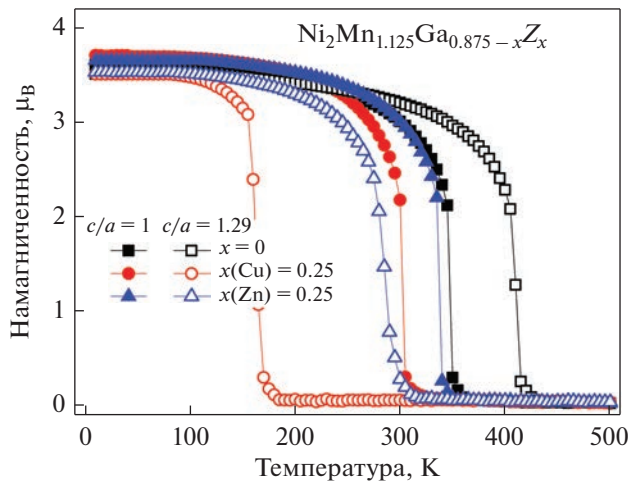


Рис. 3. Температурные зависимости кривых намагниченности для сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.875-x}(\text{Cu,Zn})_x$ ($x = 0$ и 0.25) в кубической и тетрагональной фазах.

и 0.25) в нулевом магнитном поле изображены на рис. 3. Данные получены в рамках моделирования методом МК, используя параметры J_{ij} вплоть до расстояния $d/a \approx 2$ (см. рис. 2). Согласно расчетам, температура Кюри аустенитной фазы T_C^A исходного состава $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.875}$ ($\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28.125}\text{Ga}_{21.875}$) составляет 350 К и близка к экспериментальной величине 378 К для $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$ [9]. В случае мартенсит-

ной фазы $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.875}$ температура Кюри T_C^M лежит выше T_C^A на 60 К. Более высокое значение T_C^M обусловлено более сильными ФМ взаимодействиями между ближайшими атомами Mn ($\text{Mn}_1\text{--Mn}_1$ и $\text{Mn}_2\text{--Mn}_2$) и $\text{Mn}_{1(2)}\text{--Ni}$, а также $\text{Mn}_1\text{--Mn}_2$ во 2-ой координационной сфере (см. рис. 2б). Добавка Cu и Zn приводит к уменьшению температуры магнитного перехода в кубической и тетрагональной фазах. Наибольший эффект наблюдается для $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.625}\text{Cu}_{0.25}$.

Перейдем к обсуждению T - x -фазовых диаграмм для сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.875-x}(\text{Cu,Zn})_x$ в интервале концентраций $0 \leq x \leq 0.25$, изображенных на рис. 4. На данных диаграммах представлены температуры магнитного перехода в аустенитной и мартенситной фазах (T_C^A и T_C^M), а также температура структурного перехода T_m . Как отмечали ранее, температура T_m получена из простого приближения: $\Delta E_{L2_1-L1_0} \approx k_B T_m$ без какого-либо учета магнитного, электронного и решеточного вклада в свободную энергию.

Из рис. 4а следует практически линейное уменьшение температуры T_C^A и возрастание T_m с ростом содержания Cu в позициях Ga. В случае тетрагональной фазы нелинейное поведение T_C^M сопровождается более резким изменением $dT_C^M/dx \approx -995$ К/х по сравнению с кубической

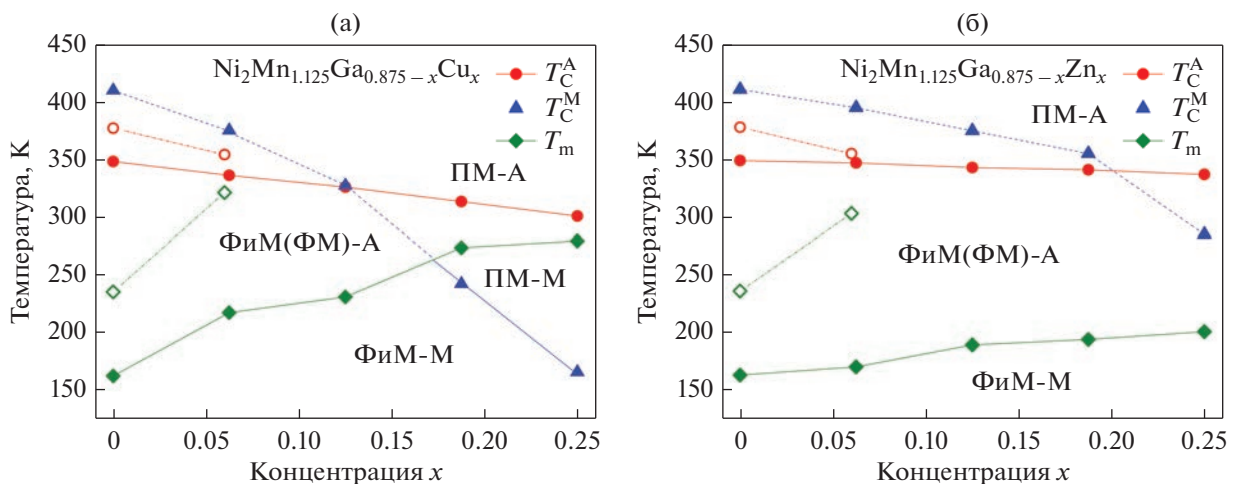


Рис. 4. T - x -фазовые диаграммы сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.875-x}\text{Cu}_x$ (а) и $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.875-x}\text{Zn}_x$ (б). Здесь T_C^A — температура Кюри кубической аустенитной фазы; T_C^M — температура Кюри тетрагональной мартенситной фазы; T_m — температура структурного перехода; пунктирная линия — виртуальная температура T_C^M в предположении отсутствия аустенитной фазы; ФиМ-М — ферромагнитный мартенсит; ПМ-М — парамагнитный мартенсит; ФиМ (ФМ)-А — ферромагнитный (ферромагнитный) аустенит; ПМ-А — парамагнитный аустенит. Обозначение смешанного ФиМ (ФМ)-А состояния обусловлено близкой разницей энергий между ФиМ- и ФМ-упорядочением (см. рис. 1а, 1в). Экспериментальные данные для $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.12}\text{Ga}_{0.88-x}(\text{Zn,Cu})_x$ ($x = 0$ и 0.06) показаны открытыми символами [9].

фазой ($dT_C^A/dx \approx -188 \text{ K/x}$). Нелинейность в поведении и резкое изменение T_C^M обусловлены двумя причинами. Во-первых, в тетрагональной фазе АФМ-взаимодействие Mn_1-Mn_2 изменяется существенно ($dJ_{ij}^M/dx \approx -30 \text{ мэВ/х}$) по сравнению с кубической фазой ($dJ_{ij}^A/dx \approx -3.6 \text{ мэВ/х}$) (см. рис. 2а, 2б). Во-вторых, важную роль в поведении $T_C^M(x)$ играет нелинейно убывающее взаимодействие Mn_1-Ni (см. рис. 2е), поскольку количество атомов Mn_1 и Ni в модельной решетке значительно больше по сравнению с атомами Mn_2 . Отметим, что пунктирной линией изображена виртуальная температура T_C^M в интервале концентраций $0 \leq x < 0.17$. В данном случае под виртуальной температурой Кюри понимается температура, ответственная за гипотетический магнитный переход при более высоких температурах по сравнению с T_m [9].

Таким образом, согласно T - x диаграмме сплавов $Ni_2Mn_{1.125}Ga_{0.875-x}Cu_x$ для составов $0 \leq x < 0.17$ реализуется следующая последовательность фазовых переходов с ростом температуры: $\Phi\text{иМ-мартенсит} \leftrightarrow \Phi\text{иМ (ФМ)-аустенит} \leftrightarrow \text{ПМ-аустенит}$. Для последующих составов ($0.17 < x \leq 0.25$) наблюдаются следующие фазовые переходы: $\Phi\text{иМ-мартенсит} \leftrightarrow \text{ПМ-мартенсит} \leftrightarrow \Phi\text{иМ (ФМ)-аустенит} \leftrightarrow \text{ПМ-аустенит}$. Стоит также отметить, что с ростом концентрации Cu наблюдается сближение температур магнитного и структурного переходов (T_C^A и T_m), что свидетельствует о возможном возникновении магнитоструктурного перехода при $x > 0.25$. Данный результат качественно согласуется с экспериментом [9]. Мы полагаем, что учет магнитного, электронного и решеточного вклада в свободную энергию аустенитной и мартенситной фазы позволит получить большее значение T_m и более резкий наклон кривой dT_m/dx , тем самым получить связанный переход при меньшем содержании Cu , как это имеет место на эксперименте.

Что касается влияния добавки Zn на температуры фазовых переходов, то здесь можно отметить следующее (см. рис. 4б). Температура T_C^A слабо зависит от содержания Zn ввиду незначительного изменения параметров обменного взаимодействия и равновесного параметра решетки. По мере увеличения концентрации Zn наблюдается нелинейное уменьшение виртуальной температуры T_C^M . Однако спад T_C^M не такой значительный, как в случае Cu , и составляет $\approx 100 \text{ K}$ при $\Delta x = 0.25$. Слабая нелинейность кривой $T_C^M(x)$ обусловлена меньшей кривизной кривой взаимодействий Mn_1-Ni (рис. 2е). Кроме того, темпера-

тура T_C^M больше T_m во всем композиционном интервале. Такое поведение указывает на наличие лишь одной последовательности фазовых превращений: $\Phi\text{иМ-мартенсит} \leftrightarrow \Phi\text{иМ (ФМ)-аустенит} \leftrightarrow \text{ПМ-аустенит}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе рассмотрено влияние добавки Cu и Zn на свойства сплава $Ni_2Mn_{1.125}Ga_{0.875}$ с разделенным магнитным и структурным фазовым переходом. Исследования представлены в рамках ТФП при 0 К и моделирования методом МК при конечных температурах.

Показано, что $\Phi\text{иМ-упорядочение}$ является основным магнитным состоянием как в кубической аустенитной, так и тетрагональной мартенситной фазах. Однако с ростом концентрации Cu и Zn наблюдается уменьшение разницы энергий между $\Phi\text{иМ-}$ и ФМ-состоянием аустенита и увеличению энергетического барьера между кубической и тетрагональной фазами. Последнее наблюдение косвенно указывает на рост температуры структурного перехода, наблюдаемого экспериментально. Наибольший энергетический барьер наблюдается для сплавов, легированных Cu .

Добавка Cu также приводит к уменьшению параметров решетки кубической и тетрагональной фаз, что, в свою очередь, сказывается на параметрах обменного взаимодействия и температуре Кюри. В результате наблюдается сближение температур магнитного и структурного переходов (T_C^A и T_m), что говорит о возникновении магнитоструктурного перехода, наблюдаемого экспериментально. Добавка Zn оказывает слабое влияние на параметры решетки, обменные константы и температуру Кюри обеих фаз, а также на энергетический барьер между двумя фазами.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания № 075-01493-23-00 (расчеты пакетом SPR-KKR) и Российского научного фонда (проект № 22-19-00610, <https://rscf.ru/project/22-19-00610/>, Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН). Авторы выражают благодарность коллегам А.Г. Гамзатову и А.М. Алиеву из Института физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН за полезные обсуждения поставленной проблемы.

Нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vasiliev A.N., Buchelnikov V.D., Takagi T. Khovailo V.V., Estrin E.I. Shape-memory ferromagnets // Phys. Uspekhi. 2003. V. 46. P. 559–588.

2. Planes A., Mañosa L. Ferromagnetic shape-memory alloys // Mater. Sci. Forum. 2006. V. 512. P. 145–152.
3. Buchelnikov V.D., Vasiliev A.N., Koledov V.V., Taskaev S.V., Khovaylo V.V., Shavrov V.G. Magnetic shape-memory alloys: Phase transitions and functional properties // Phys. Uspekhi. 2006. V. 49. P. 871–877.
4. Planes A., Mañosa L., Acet M. Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys // J. Phys. Condens. Matter. 2009. V. 21. P. 233201 (29).
5. Khovaylo V.V., Buchelnikov V.D., Kainuma R., Koledov V.V., Otsuka M., Shavrov V.G., Takagi T., Taskaev S.V., Vasiliev A.N. Phase transitions in $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ with a high Ni excess // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 224408 (10).
6. Çakır A., Righi L., Albertini F., Acet M., Farle M., Aktürk S. Extended investigation of intermartensitic transitions in Ni–Mn–Ga magnetic shape memory alloys: A detailed phase diagram determination // J. Appl. Phys. 2013. V. 114. P. 183912 (9).
7. Sokolovskiy V., Buchelnikov V., Skokov K., Gutfleisch O., Karpenkov D., Koshkid'ko Yu., Miki H., Dubenko I., Ali N., Stadler S., Khovaylo V. Magnetocaloric and magnetic properties of $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Ga}$ Heusler alloys: An insight from the direct measurements and ab initio and Monte Carlo calculations // J. Appl. Phys. 2013. V. 114. P. 183913 (9).
8. Sokolovskiy V., Grünebohm A., Buchelnikov V., Entel P. Ab initio and Monte Carlo approaches for the magnetocaloric effect in Co- and In-doped Ni–Mn–Ga Heusler alloys // Entropy. 2014. V. 16. P. 4992–5019.
9. Gamzatov A.G., Batdalov A.B., Aliev A.M., Khizriev Sh.K., Khovaylo V.V., Ghotbi Varzaneh A., Kameli P., Abdolhosseini Sarsari I., Jannati S. Anomalous heat transfer near the martensite-austenite phase transition in $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22-x}(\text{Cu}, \text{Zn})_x$ ($x = 0; 1.5$) alloys // Intermetallics. 2022. V. 143. P. 107491 (6).
10. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865–3868.
11. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 11169–11186.
12. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 1758–1775.
13. Buchelnikov V., Zagrebin M., Sokolovskiy V. Magnetic states of Ni_2MnZ and Ni_2CrZ ($Z = \text{Al}, \text{As}, \text{Bi}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{In}, \text{P}, \text{Pb}, \text{Sb}, \text{Si}, \text{Sn}, \text{Tl}$) Heusler alloys // J. Magn. Mater. 2018. V. 459. P. 78–83.
14. Sokolovskaya Y., Miroshkina O., Baigutlin D., Sokolovskiy V., Zagrebin M., Buchelnikov V., Zayak A. A ternary map of Ni–Mn–Ga Heusler alloys from ab initio calculations // Metals. 2021. V. 11. P. 973 (14).
15. 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).

Effect of Ga Partial Substitution on the Structural and Magnetic Properties of Heusler Ni–Mn–Ga Alloys

V. V. Sokolovskiy^{1, 2, *} and V. D. Buchelnikov¹

¹ Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, 454001 Russia

² MISIS National University of Science and Technology, Moscow, 119049 Russia

*e-mail: vsokolovsky84@mail.ru

Abstract—The effect of doping with Cu and Zn atoms on the magnetic and structural properties of the cubic and tetragonal phase of the Heusler $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.875}$ alloy has been investigated in the framework of density functional theory. Partial substitution of Ga atoms by Cu and Zn atoms leads to a decrease in the energy difference between the ferromagnetic and ferrimagnetic states of the cubic phase and an increase in the energy barrier between the cubic and tetragonal phase. The latter observation indirectly points to the increase in the structural transition temperature observed experimentally. Within the framework of calculations of exchange interaction parameters from first principles and Monte Carlo modeling of temperature dependences of magnetization, a phase T – x diagram is constructed. It is shown that the Curie temperature of the tetragonal phase decreases significantly compared to the Curie temperature of the cubic phase with increasing Cu and Zn content due to an increase in the inter-sublattice antiferromagnetic interaction between Mn atoms.

Keywords: Heusler alloys, ab initio calculations, Monte Carlo simulation