

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ
СВОЙСТВА

УДК 537.638.5

МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ СПЛАВОВ Mn_2YSn ($Y = Sc, Ti, V$)© 2023 г. В. В. Соколовский^а, М. А. Загребин^{а, *}, В. Д. Бучельников^а^аЧелябинский государственный университет, ул. Братьев Кашириных, 129, Челябинск, 454001 Россия

*e-mail: miczag@mail.ru

Поступила в редакцию 05.07.2023 г.

После доработки 07.08.2023 г.

Принята к публикации 07.08.2023 г.

Рассмотрены структурные, магнитные и термодинамические свойства сплавов Mn_2YSn ($Y = Sc, Ti, V$) в зависимости от приложенного давления, используя теорию функционала плотности и метод Монте-Карло. Показано, что для каждого соединения существуют два магнитных состояния с низким и высоким магнитным моментом при меньшем и большем объеме элементарной ячейки, разделенные энергетическим барьером. Величина барьера зависит от приложенного внешнего давления. Две фазы становятся практически равными по энергии при критических давлениях 3.4, –2.9 и –3.25 ГПа для Mn_2ScSn , Mn_2TiSn и Mn_2VSn соответственно. Смоделированы температурные зависимости намагниченности и магнитокалорических характеристик для исследуемых фаз при различных давлениях. Учет давления приводит к пониманию механизма повышения магнитокалорического эффекта в фазе с высоким магнитным моментом. Наибольший эффект ($\Delta S_{\text{mag}} \approx 0.158$ Дж/моль К и $\Delta T_{\text{ад}} \approx 1.1$ К) предсказан для Mn_2TiSn при давлении –2.9 ГПа и изменении магнитного поля от 0 до 2 Тл.

Ключевые слова: сплавы Гейслера на основе Mn, фазовые переходы, *ab initio* расчеты, моделирование методом Монте-Карло

DOI: 10.31857/S0015323023601265, EDN: YGVQZG

ВВЕДЕНИЕ

Полуметаллические ферро- и ферримагнитные сплавы представляют собой класс материалов, в которых одна из спиновых подзон имеет металлический, а другая – полупроводниковый характер. В связи с этим электроны одной спиновой подзоны участвуют в электронно-транспортных свойствах и проявляют 100% спиновую поляризацию на уровне Ферми. Это говорит о возможности создания такого электронного устройства, в котором не только заряд, но и спин электрона могут играть важную роль в передаче сигнала и, таким образом, он свободен от омической диссипации [1–5].

В последние годы сплавы Гейслера на основе Mn_2 особенно привлекательны из-за их полуметаллических свойств и потенциальных применений в области спинтроники и спиновой калитроники. Их можно использовать в качестве спиновых инжекторов для магнитной оперативной памяти, а также устройств переноса спинового магнитного момента [6–12].

Интерес к сплавам Гейслера на основе Mn_2 обусловлен наличием двух подрешеток Mn, ориентированных ферримагнитно, что приводит к малой полной намагниченности и высокой температуре Кюри. В результате может быть достиг-

нуто уменьшение потока рассеяния и компенсация энергии.

За последние несколько десятилетий было проведено большое количество теоретических и экспериментальных исследований металлических сплавов Mn_2YZ , содержащих 3d, 4d и 5d-переходные металлы Y, с целью найти и предсказать новые функциональные полуметаллические соединения. Некоторыми репрезентативными примерами сплавов Гейслера на основе Mn_2 являются Mn_2VAl и Mn_2VSi [6], Mn_2FeZ ($Z = Al, Ga, Si, Ge, Sb$) [8], Mn_2CoZ ($Z = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Sb$) [13], Mn_2CrZ ($Z = Al, Ga, Si, Ge, Sb$) [7], Mn_2TiZ ($Z = Al, As, Bi, Ga, Ge, Sb, Si, Sn$) [9], Mn_2ZrZ ($Z = Ga, Ge, Si$) [14, 15], Mn_2RuZ ($Z = Sn, Si$) [16], Mn_2RhZ ($Z = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Sb$) [17]. Большинство этих исследований посвящено изучению электронной структуры, магнитных, механических и полуметаллических свойств сплавов Гейслера с регулярной $L2_1$ и инверсной XA-структурами в рамках *ab initio* расчетов и обобщенного градиентного приближения (General gradient approximation – GGA) для обменно-корреляционного функционала. В то же время многие из них теоретически предсказаны как полуметаллы с псевдощелью в одном из двух спиновых каналов, что делает их пригодными для технических при-

ложений. Данная работа посвящена теоретическим исследованиям структурных, магнитных и магнитокалорических свойств сплавов Гейслера Mn_2YSn ($Y = Sc, Ti$ и V) в рамках первопринципных расчетов и моделирования методом Монте-Карло (МК).

ДЕТАЛИ ВЫЧИСЛЕНИЙ

В настоящей работе исследования при 0 К выполнены на основе теории функционала плотности и метода присоединенных проекционных плоских волн (Projector augmented wave – PAW), реализованного в программном пакете VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [18, 19]. В качестве приближения для обменно-корреляционного функционала выбрано приближение GGA в параметризации Пердью–Бурке–Эрнцерхофа [20]. В PAW потенциалах рассмотрены следующие конфигурации валентных электронов: $3s^23p^64s^23d^5$ для Mn, $3s^23p^64s^23d^1$ для Sc, $3s^23p^64s^23d^2$ для Ti, $3s^23p^64s^23d^3$ для V и $3d^{10}4s^24p^2$ для Sn. Энергия обреза базиса плоских волн составляла 450 эВ. Для интегрирования по зоне Бриллюэна использована сетка, построенная по методу Монхорста–Пака размером $11 \times 11 \times 11$. Геометрическая оптимизация кубической 16-ти атомной ячейки типа $L2_1$ выполнена с использованием релаксации положений атомов при постоянном объеме и форме ячейки с критериями сходимости для энергий и сил, равными 10^{-6} эВ и 10^{-2} эВ/Å соответственно.

Моделирование температурных зависимостей намагниченности и магнитокалорических характеристик при конечных температурах реализовано с помощью классического метода МК и гамильтониана Гейзенберга при учете параметров обменного взаимодействия, полученных ранее из первопринципных расчетов [21]:

$$H = -\sum_{i \neq j} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j - g \mu_0 \mu_B H_z \sum_{i=0} S_i^z. \quad (1)$$

Здесь i, j – индексы i -го и j -го узлов, $\mathbf{S}_i$ – единичный спиновый вектор, указывающий направление локального магнитного момента на узле i , J_{ij} – параметр обменного взаимодействия между магнитными атомами, расположенными на узлах i и j . Обменные взаимодействия J_{ij} между атомами Mn–Mn и Mn–Y учтены в шести и трех координационных сферах соответственно. μ_0 – магнитная проницаемость вакуума, μ_B – магнетон Бора, H_z – z компонента магнитного поля.

Моделирование МК выполнено на кубической решетке размером $7 \times 7 \times 7$ элементарных ячеек, состоящих из 16 атомов, и учетом периодических граничных условий. Таким образом, модельная решетка состояла из 5488 атомов (2744 атома Mn, 1372 атома Y и Sn). В качестве алгоритма выбран алгоритм Метрополиса. За еди-

ницу времени был выбран один шаг МК, заключающийся в N изменении спиновых переменных S_i , где N соответствует количеству магнитных атомов в решетке. Полное количество шагов МК, приходящихся на одно значение температуры, составляло 10^5 с учетом 10^4 шагов для установления теплового равновесия в системе. Для каждой температуры термодинамические величины усредняли по 225 конфигурациям на каждые 400 шагов МК.

Выражение для вычисления магнитного параметра порядка:

$$m^\alpha = \frac{1}{N^\alpha} \sum_i \sqrt{(S_i^{\alpha,x})^2 + (S_i^{\alpha,y})^2 + (S_i^{\alpha,z})^2}, \quad (2)$$

где α соответствует атомам Mn и $Y = Ti, V, Sc$. N^α – полное число α атомов, суммирование идет по всем соответствующим узлам подрешеток атомов α .

Полная намагниченность сплавов Mn_2YSn определяется суммой:

$$M = 2\mu_{Mn} m^{Mn} + \mu_Y m^Y. \quad (3)$$

Температурные зависимости магнитного вклада теплоемкости $C_{\text{маг}}$ и энтропии $S_{\text{маг}}$ в нулевом и магнитном поле вычислены, исходя из поведения усредненных значений магнитной части внутренней энергии $\epsilon_{\text{маг}}$, следующим образом:

$$C_{\text{маг}}(T, \mu_0 H) = \frac{1}{k_B T^2} \left[\langle \epsilon_{\text{маг}}^2 \rangle - \langle \epsilon_{\text{маг}} \rangle^2 \right], \quad (4)$$

$$S_{\text{маг}}(T, \mu_0 H) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{\text{маг}}(T, \mu_0 H)}{T} dT. \quad (5)$$

Магнитокалорические характеристики $\Delta S_{\text{маг}}$ и $\Delta T_{\text{ад}}$ можно выразить в форме:

$$\Delta S_{\text{маг}}(T) = S_{\text{маг}}(T, \mu_0 H) - S_{\text{маг}}(T, 0), \quad (6)$$

$$\Delta T_{\text{ад}}(T) = -\frac{T}{C(T, \mu_0 H)} \Delta S_{\text{маг}}(T). \quad (7)$$

Здесь C – полная теплоемкость с учетом магнитного и решеточного вклада. Решеточный вклад учтен в рамках модели Дебая.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В недавней нашей работе [21] представлены теоретические исследования структурных, магнитных и электронных свойств основного состояния сплавов Гейслера Mn_2YSn в зависимости от приложенного внешнего давления. Мы показали, что для каждого соединения возможны два магнитных состояния с малым целым и высоким дробным магнитным моментом $\mu_{\text{полн}}$ при меньшем и большем объеме кристаллической структуры $L2_1$. Состояние с низкой намагниченностью (low magnetic state – LMS) характеризуется полуметаллическими свойствами, тогда как состояние

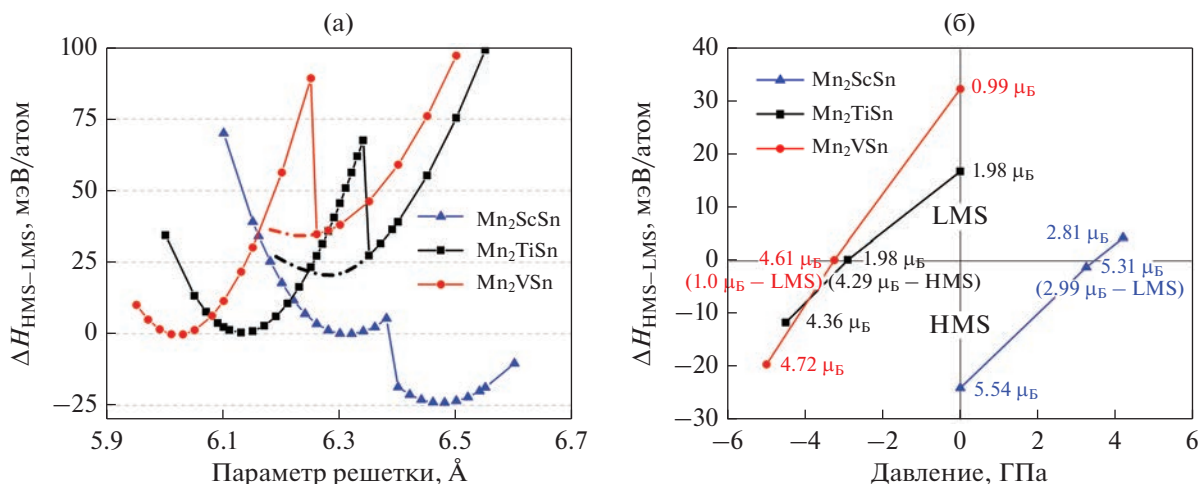


Рис. 1. Изменение энthalпии ΔH как функции параметра решетки при атмосферном давлении (а) и как функции приложенного давления (б) для соединений Mn_2YSn . ΔH построено относительно минимума энергии при меньшем объеме. На рис. (а) энthalпия (H) соответствует внутренней энергии (E) при $P = 0$ ГПа. На рис. (б) отрицательное и положительное давление соответствует всестороннему растяжению и сжатию кристаллической решетки соответственно; числа над символами указывают на значения полного магнитного момента; в скобках на линии $\Delta H = 0$ указаны магнитные моменты метастабильного состояния.

с высоким магнитным моментом (high magnetic state – HMS) – металлическими свойствами.

Рассмотрим сначала результаты проведения геометрической оптимизации кубической кристаллической структуры сплавов Mn_2YSn , выполненной при нормальном давлении. На рис. 1а приведены профили энергетических кривых в зависимости от параметра решетки, демонстрирующие наличие глобального и локального минимумов энергии. Для соединений Mn_2VSn и Mn_2TiSn глобальный минимум энергии, соответствующий фазе LMS, приходится на меньший равновесный параметр решетки ($a_0 \approx 6.016$ и 6.128 Å соответственно) по сравнению с локальным минимумом, соответствующим фазе HMS, при большем a_0 (6.216 и 6.252 Å соответственно). Отметим, что в данном случае локальный минимум ввиду его неясности получен расчетом кривой энергии методом фиксированного момента [22, 23]. Напротив, для соединения Mn_2ScSn глобальный минимум энергии наблюдается при большем значении $a_0 = 6.47$ Å (фаза HMS) по сравнению с локальным минимумом при $a_0 = 6.306$ Å (фаза LMS).

Наши расчеты показывают, что воздействие внешнего давления на кристалл приводит к изменению разницы энергий между фазами HMS и LMS и позволяет достичь вырожденного по энергии состояния. На рис. 1б представлена фазовая диаграмма в координатах “Изменение энthalпии–Давление”. В данном случае $\Delta H_{\text{HMS-LMS}} < 0$ указывает на энергетически выгодную металлическую фазу HMS с высоким дробным значением

$\mu_{\text{полн}}$, и, напротив, $\Delta H_{\text{HMS-LMS}} > 0$ говорит об устойчивости полуметаллической фазы LMS с низким и практически целым значением $\mu_{\text{полн}}$, согласующимся с правилом Слейтера–Полинга. Данное правило связывает магнитный момент и число валентных электронов N_{ve} в полуметаллических соединениях Гейслера как $\mu_{\text{полн}} = N_{\text{ve}} - 24$. Приложение внешнего давления приводит к тому, что две магнитные фазы с низким и высоким магнитным моментом становятся практически равными по энергии при критических давлениях 3.4, -2.9 и -3.25 ГПа для Mn_2ScSn , Mn_2TiSn и Mn_2VSn соответственно.

Это означает, что фазы LMS и HMS будут равны по энергии и могут переходить друг в друга при трехосном сжатии кристаллической решетки Mn_2ScSn на $\approx 6.5\%$ и ее расширении для Mn_2TiSn и Mn_2VSn на ≈ 7.8 и $\approx 13\%$ соответственно. Отметим, что отрицательное давление или химическое расширение объема может быть реализовано экспериментально путем добавления атомов небольшого размера, таких как H, B, C и N в междоузельные позиции [24, 25].

На рис. 2 приведены результаты моделирования МК температурных зависимостей намагниченности M и магнитной части теплоемкости $C_{\text{магн}}$ для LMS- и HMS-фаз на примере сплава Mn_2TiSn . Учет давления реализован посредством использования параметров обменного взаимодействия в ур. (1), рассчитанных для конечных значений всестороннего давления [21].

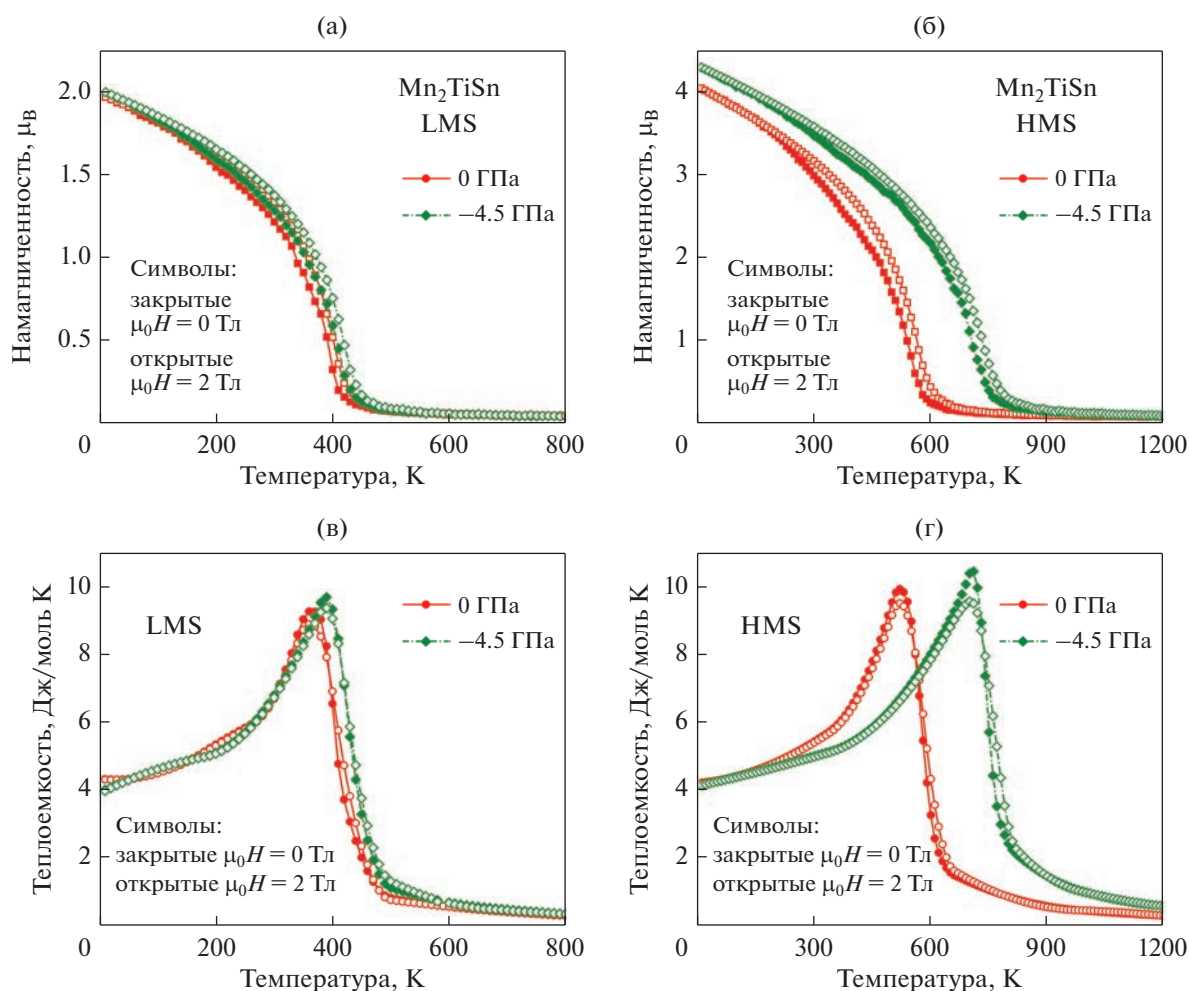


Рис. 2. Температурная зависимость намагниченности (а, б) и магнитного вклада в теплоемкость (в, г) для LMS- и HMS-фаз сплава Mn_2TiSn при давлении 0 и -4.5 ГПа в магнитных полях 0 и 2 Тл.

Как видно из рис. 2а, 2б, кривые $M(T)$ демонстрируют ферро-парамагнитное поведение с температурой Кюри $T_C = 390$ и 539 К для фаз LMS и HMS при нормальном давлении и в отсутствие магнитного поля. Меньшая температура T_C и намагниченность насыщения для фазы LMS обусловлена слабыми обменными взаимодействиями между парами атомов Mn—Mn и Mn—Ti. Плавное поведение намагниченности и пиков теплоемкости в окрестностях T_C указывает на магнитный фазовый переход второго рода.

Приложение внешнего давления приводит к сдвигу T_C в область более высоких значений. Однако сдвиг T_C для LMS-фазы существенно меньше ($dT_C/dP \approx 3.77$ К/ГПа) по сравнению с фазой HMS ($dT_C/dP \approx 40.8$ К/ГПа). Это свидетельствует о том, что ферромагнитная металлическая HMS-фаза может существовать в более широком температурном интервале при внешнем давлении, чем полуметаллическая LMS-фаза. Высокая чувстви-

тельность температуры Кюри к внешней нагрузке для HMS фазы обусловлена сильным изменением параметров обменного взаимодействия между ближайшими атомами Mn—Mn (11 и 17 мэВ для 0 и -4.5 ГПа соответственно) [21]. Приложение магнитного поля приводит к незначительному смещению кривые намагниченности и пиков теплоемкости, делая их большими и меньшими по величине, соответственно, в сторону больших температур.

В табл. 1 приведены значения температуры Кюри для всех исследуемых соединений Mn_2YSn в фазах LMS и HMS. В целом для всех соединений фаза HMS характеризуется более высокой T_C по сравнению с фазой LMS. Большие значения T_C объясняются большим $\mu_{\text{полн}}$ и большими параметрами магнитного обмена J_{ij} . Из таблицы видно, T_C увеличивается с ростом атомного номера Y ($\text{Sc} \rightarrow \text{Ti} \rightarrow \text{V}$) от ≈ 300 до 620 К. Характерной особенностью сплавов Mn_2TiSn и Mn_2VSn в LMS-

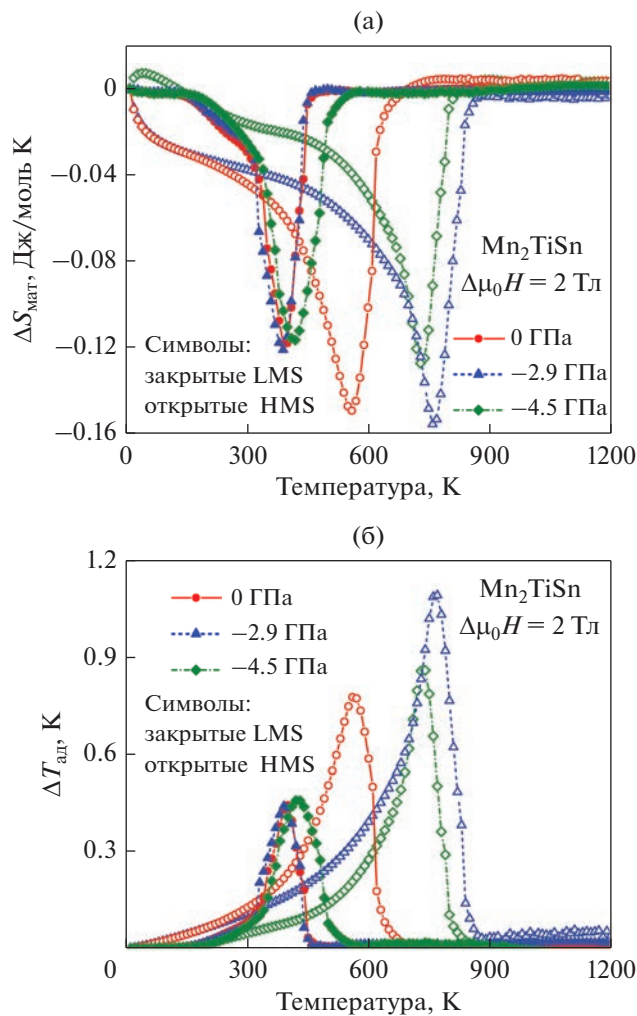


Рис. 3. Температурная зависимость $\Delta S_{\text{маг}}$ (а) и $\Delta T_{\text{ад}}$ (б) для LMS- и HMS-фаз сплава Mn_2TiSn при давлении 0, -2.9 и -4.5 ГПа и изменении магнитного поля от 0 до 2 Тл.

фазе является слабая зависимость dT_C/dP при всестороннем расширении кристаллической решетки по сравнению с фазой HMS. Напротив, сжатие решетки в соединении Mn_2ScSn приводит к росту T_C в обеих фазах.

На рис. 3 представлены результаты моделирования магнитокалорических характеристик $\Delta S_{\text{маг}}$ и $\Delta T_{\text{ад}}$ для Mn_2TiSn в LMS- и HMS-фазах при давлении 0, -2.9 и -4.5 ГПа и изменении магнитного поля от 0 до 2 Тл. Из рисунка видно, что для данного сплава наблюдается прямой МКЭ ($\Delta S_{\text{маг}} < 0$, $\Delta T_{\text{ад}} > 0$) вследствие магнитного перехода между ФиМ и ПМ-фазой в кубической аустенитной структуре. Такой переход является переходом второго рода и, в отличие от мартенситного перехода, не сопровождается гистерезисом.

Наши расчеты показывают, что величины МКЭ ($\Delta S_{\text{маг}}$ и $\Delta T_{\text{ад}}$) для полуметаллической фазы LMS практически не зависят от величины приложенного давления и составляют ≈ -0.12 Дж/моль К и 0.45 К. В случае металлической фазы HMS МКЭ примерно в 1.8 раз больше, чем для LMS-фазы вследствие большей величины $\mu_{\text{полн}}$. Приложение внешнего давления приводит к смещению пиков МКЭ в область высоких температур, а также к росту МКЭ. Наибольший МКЭ ($\Delta T_{\text{ад}} \approx 1.1$ К) предсказан при давлении -2.9 ГПа, т.е. при всестороннем расширении решетки на 7.8%. Попутно отметим, что МКЭ для Mn_2TiSn в HMS-фазе является также наибольшим среди всех исследуемых соединений в обоих магнитных состояниях. Данный результат следует из зависимостей МКЭ от приложенного давления, представленных на рис. 4. Напротив, соединение Mn_2ScSn обладает наименьшим и схожим МКЭ в обеих фазах, который слабо зависит от приложенного давления. Это может быть связано с малой величиной и слабым изменением параметров обменного взаимодействия между ближайшими атомами в зависимости от степени сжатия кристаллической решетки. Наши расчеты показывают, что величина $\Delta T_{\text{ад}}$ как в полуметаллической, так и металлической фазе для сплавов Mn_2YSn варьируется в интервале от ≈ 0.18 до 1.1 К в зависимости от знака приложенного давления (сжатие или расширение).

Таблица 1. Температуры Кюри T_C (в К) для состояний LMS- и HMS-сплавов Mn_2YSn ($Y = \text{Sc}, \text{Ti}$ и V) при атмосферном и приложенном давлении P

P , ГПа	T_C	
	LMS	HMS
Mn_2ScSn		
0	62	298
3.5	256	388
4.2	243	270
Mn_2TiSn		
0	390	539
-2.9	388	723
-4.5	407	723
Mn_2VSn		
0	226	628
-3.25	226	843
-5.0	258	911

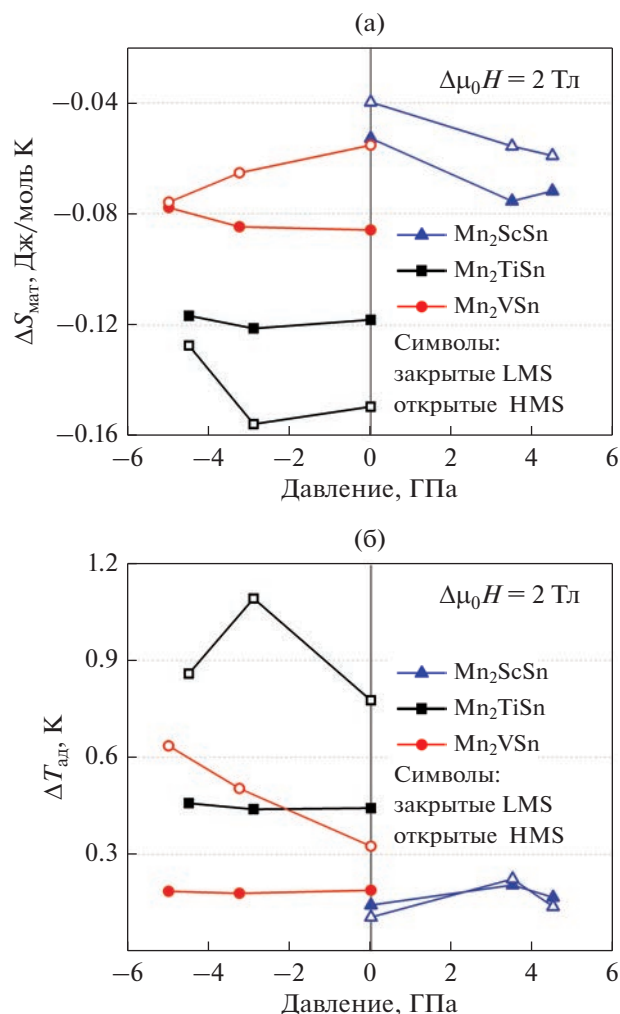


Рис. 4. Зависимость ΔS_{mag} (а) и ΔT_{ad} (б) от приложенного давления для соединений Mn_2YSn при изменении магнитного поля от 0 до 2 Тл.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе проведены теоретические исследования структурных, магнитных и магнитокалорических свойств сплавов Гейслера Mn_2YSn ($Y = Sc, Ti$ и V) в рамках первопринципных расчетов и моделирования методом МК.

Первопринципные расчеты предсказывают наличие двух магнитных фаз с разной величиной магнитного момента и электронной структурой при разных объемах кристаллической решетки исследуемых соединений. Фаза с меньшим объемом решетки проявляет полуметаллические свойства (фаза LMS), тогда фаза при большем объеме решетки — металлические свойства (фаза HMS).

Показано, что в основном состоянии две фазы разделены энергетическим барьером порядка ≈ 25 мэВ/атом для каждого из соединений. Однако приложение внешнего давления позволяет существенно снизить величину барьера и сделать две фазы вырожденными по энергии. Это говорит

о возможности механизма переключения полуметаллических и металлических свойств вследствие перестройки электронной структуры фаз LMS и HMS на уровне Ферми при определенном критическом давлении. Критическое давление составляет 3.4, -2.9 и -3.25 ГПа для Mn_2ScSn , Mn_2TiSn и Mn_2VSn , что, в свою очередь, соответствует трехосному сжатию кристаллической решетки Mn_2ScSn на $\approx 6.5\%$ и ее расширению на ≈ 7.8 и $\approx 13\%$ для Mn_2TiSn и Mn_2VSn соответственно. Мы полагаем, что всестороннее расширение кристаллической структуры (приложение отрицательного давления) возможно реализовать путем внедрения примесей небольшого размера, таких как H, B, C и N.

В рамках моделирования методом МК и модели Гейзенберга получены температурные зависимости намагниченности и магнитокалорических характеристик для двух фаз (LMS и HMS) при различных давлениях. Показано, что для всех соединений температура Кюри T_C и МКЭ для LMS-фазы в несколько раз меньше по сравнению с HMS-фазой. Приложение внешнего давления оказывает слабое влияние на T_C и МКЭ для LMS-фазы и увеличивает эти характеристики для HMS-фазы. Наибольший МКЭ ($\Delta S_{\text{mag}} \approx 0.158$ Дж/моль К и $\Delta T_{\text{ad}} \approx 1.1$ К) предсказан соединения Mn_2TiSn в HMS-фазе при давлении -2.9 ГПа и изменении магнитного поля от 0 до 2 Тл.

Мы предполагаем, что барический механизм переключения между полуметаллическим и металлическим состоянием с различной намагниченностью, температурой Кюри и МКЭ может представлять интерес для дальнейших фундаментальных и экспериментальных исследований и стать материальной платформой для разработки устройств спинтроники и калоритроники.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-12-20032, <https://rscf.ru/project/22-12-20032/>, ФГБОУВО Челябинский государственный университет, Челябинская обл.).

Нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fert A. Nobel Lecture: Origin, development, and future of spintronics // Rev. Mod. Phys. 2008. V. 80. P. 1517.
2. Bhatti S., Sbiaa R., Hirohata A., Ohno H., Fukami S., Piramanayagam S.N. Spintronics based random access memory: A review // Mater. Today. 2017. V. 20. P. 530–548.
3. Zhang H., Kang W., Cao K., Zhao W. Spintronic processing unit in spin transfer torque magnetic random access memory // IEEE Trans. Electron Devices. 2019. V. 66. P. 2017–2022.
4. Puebla J., Kim J., Kondou K., Otani Y. Spintronic devices for energy-efficient data storage and energy harvesting // Commun. Mater. 2020. V. 1. P. 1–9.

5. Hirohata A., Yamada K., Nakatani Y., Prejbeanu I.-L., Diény B., Pirro P., Hillebrands B. Review on spintronics: Principles and device applications // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 509. P. 166711.
6. Galanakis I., Özdoğan K., Şaşıoğlu E., Aktaş B. Doping of Mn_2VAl and Mn_2VSi Heusler alloys as a route to half-metallic antiferromagnetism // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 092407.
7. Luo H., Zhu Z., Liu G., Xu S., Wu G., Liu H., Qu J., Li Y. Prediction of half-metallic properties for the Heusler alloys Mn_2CrZ ($Z = \text{Al, Ga, Si, Ge, Sb}$): A first-principles study // J. Magn. Magn. Mater. 2008. V. 320. P. 421–428.
8. Luo H.Z., Zhang H.W., Zhu Z.Y., Ma L., Xu S.F., Wu G.H., Zhu X.X., Jiang C.B., Xu H.B. Half-metallic properties for the Mn_2FeZ ($Z = \text{Al, Ga, Si, Ge, Sb}$) Heusler alloys: a first-principles study // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. P. 083908.
9. Zenasni H., Faraoun H.I., Esling C. First-principle prediction of half-metallic ferrimagnetism in Mn-based full-Heusler alloys with highly ordered structure // J. Magn. Magn. Mater. 2013. V. 333. P. 162–168.
10. Nayak A.K., Nicklas M., Chadov S., Khuntia P., Shekhar C., Kalache A., Baenitz M., Skourski Y., Guduru V.K., Puri A., Zeitler U., Coey J.M.D., Felser C. Design of compensated ferrimagnetic Heusler alloys for giant tunable exchange bias // Nat. Mater. 2015. V. 14. P. 679–684.
11. Felser C., Wollmann L., Chadov S., Fecher G.H., Parkin S.S.P. Basics and prospective of magnetic Heusler compounds // APL Mater. 2015. V. 3. P. 041518.
12. Marchenkov V.V., Irkhin V.Yu., Semiannikova A.A. Unusual kinetic properties of usual Heusler alloys // J. Supercond. Nov. Magn. 2022. V. 35. P. 2153–2168.
13. Liu Z., Yu S., Yang H., Wu G., Liu Y. Phase separation and magnetic properties of Co–Ni–Al ferromagnetic shape memory alloys // Intermetallics. 2008. V. 16. P. 447–452.
14. Abbas Emami S.A., Amirabadizadeh A., Nourbakhsh Z., Baizae S.M., Alavi Sadr S.M. Study of the Structural, Electronic, Magnetic, and Optical Properties of Mn_2ZrGa Full-Heusler Alloy: First-Principles Calculations // J. Supercond. Nov. Magn. 2018. V. 31. P. 127–134.
15. Abada A., Amara K., Hiadsi S., Amrani B. First principles study of a new half-metallic ferrimagnets Mn_2 -based full Heusler compounds: Mn_2ZrSi and Mn_2ZrGe // J. Magn. Magn. Mater. 2015. V. 388. P. 59–67.
16. Jiang D., Ye Y., Liu H., Gou Q., Wu D., Wen Y., Liu L. First-principles calculations of electronic, acoustic and anharmonic properties of Mn_2RuZ ($Z = \text{Si and Ge}$) Heusler compounds // J. Magn. Magn. Mater. 2018. V. 458. P. 268–276.
17. Ren Z., Liu Y., Li S., Zhang X., Liu H. Site preference and electronic structure of Mn_2RhZ ($Z = \text{Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Sb}$): a theoretical study // Mater. Sci.-Pol. 2016. V. 34. P. 251–259.
18. 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.
19. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 1758.
20. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865–3868.
21. Sokolovskiy V., Zagrebin M., Baigutlin D., Buchelnikov V. Ab initio prediction of coexistence of two magnetic states in Mn_2YSn ($Y = \text{Sc, Ti, and V}$) Heusler alloys under applied pressure // Comput. Mater. Sci. 2023. V. 228. P. 112365.
22. Schwarz K., Mohn P. Itinerant metamagnetism in YCo_2 // J. Phys. F. 1984. V. 14. P. L129.
23. Moruzzi V.L., Marcus P.M., Schwarz K., Mohn P. Ferromagnetic phases of bcc and fcc Fe, Co, and Ni // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. P. 1784.
24. Kitagawa J., Sakaguchi K., Hara T., Hirano F., Shirakawa N., Tsubota M. Interstitial atom engineering in magnetic materials // Metals. 2020. V. 10. P. 1644.
25. Tian L.Y., Eriksson O., Vitos L. Pressure effect on the order–disorder transformation in L10-FeNi // Sci. Rep. 2020. V. 10. P. 14766.

Magnetocaloric Effect of Mn_2YSn ($Y = \text{Sc, Ti, V}$) Alloys

V. V. Sokolovskiy¹, M. A. Zagrebin^{1, *}, and V. D. Buchelnikov¹

¹ Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, 454001 Russia

*e-mail: miczag@mail.ru

Abstract—In this paper, the structural, magnetic, and thermodynamic properties of Mn_2YSn ($Y = \text{Sc, Ti, and V}$) alloys are considered depending on the applied pressure using the density functional theory and the Monte Carlo method. It is shown that for each compound there are two magnetic states with a low and a high magnetic moment at a smaller and larger unit cell volume, separated by an energy barrier. The barrier value depends on the applied external pressure. The two phases become almost equal in energy at critical pressures of 3.4, –2.9, and –3.25 GPa for Mn_2ScSn , Mn_2TiSn , and Mn_2VSn , respectively. The temperature behavior of the magnetization and magnetocaloric characteristics for the studied phases at various pressures is obtained. Accounting for pressure leads to an understanding of the mechanism of the increase in the magnetocaloric effect in the phase with a high magnetic moment. The greatest effect ($\Delta S_{\text{mag}} \approx 0.158 \text{ J/mol K}$ and $\Delta T_{\text{ad}} \approx 1.1 \text{ K}$) is predicted for Mn_2TiSn at a pressure of –2.9 GPa and a change in the magnetic field from 0 to 2 T.

Keywords: Mn-based Heusler alloys, phase transitions, ab initio calculations, Monte Carlo simulation