

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
И ДИФфуЗИЯ

УДК 538.955

ФАЗОВАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА
Ni–(Co)–Mn–Z (Z = Ga, In, Sb, Sn)© 2023 г. К. Р. Ерагер^{a, b, *}, В. В. Соколовский^{a, b}, В. Д. Бучельников^a,
А. Г. Гамзатов^b, А. М. Алиев^b^aЧелябинский государственный университет, ул. Бр. Кашириных, 129, Челябинск, 454001 Россия^bИнститут физики им. Х.И. Амирханова ДагНЦ РАН, ул. М. Ярагского, 94, Махачкала, 367003 Россия

*e-mail: eragerk@rambler.ru

Поступила в редакцию 28.06.2023 г.

После доработки 10.08.2023 г.

Принята к публикации 14.08.2023 г.

Выполнены первопринципные исследования фазовой стабильности и устойчивости к сегрегации аустенитной и мартенситной фаз сплавов Гейслера $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{1+y}\text{Z}_{1-y}$ ($x = 0, 0.25, 0.5$ и $y = 0, 0.25, 0.5, 0.75$; $Z = \text{Ga, In, Sb, Sn}$) с различным типом магнитного упорядочения. Среди всех рассмотренных соединений стабильность демонстрируют только сплавы $\text{Ni}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{MnGa}$ и Ni_2MnGa в кубической и тетрагональной структурах с ферромагнитным упорядочением, соответственно, а также Ni_2Mn_2 в тетрагональной структуре с шахматным и послойным антиферромагнитным упорядочением. Для данных составов показано наличие нулевой энергии выпуклой оболочки и отсутствие реакций с положительной энергией декомпозиции. Остальные соединения представляются метастабильными как ввиду наличия устойчивых реакций с отрицательной энергией декомпозиции, так и реакций распада с положительной энергией декомпозиции. Число реакций распада возрастает с ростом химического беспорядка, т.е. отклонения от стехиометрии.

Ключевые слова: сплавы Гейслера, вычисления из первых принципов, фазовая стабильность, сегрегация

DOI: 10.31857/S0015323023601186, **EDN:** XNOGIJ

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что легирование дополнительным элементом или отклонение от стехиометрического состава сплавов Гейслера X_2YZ может приводить к плавному или резкому изменению как магнитных, так и структурных фазовых переходов. В результате могут наблюдаться различные последовательности структурных фазовых превращений из слабомагнитного или высокомагнитного мартенсита в сильномагнитный или немагнитный аустенит. В окрестности данных фазовых переходов магнитные, электрические и теплофизические свойства проявляют яркие особенности поведения. Например, в серии сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ ($0.18 \leq x \leq 0.27$) наибольшее изменение магнитной энтропии $\Delta S_m = -29$ Дж/кг К (при изменении магнитного поля $\Delta\mu_0 H = 5$ Тл), наблюдается в нестехиометрическом составе $\text{Ni}_{2.20}\text{Mn}_{0.80}\text{Ga}$. Понижение ΔS_m в сплавах с большим избытком Ni ($0.22 \leq x \leq 0.27$), объясняется уменьшением как намагниченности насыщения, так и изменением полной энтропии при температуре мартенситного перехода [1].

Температуру Кюри и температуру мартенситного перехода (T_C и T_M) можно существенно изменить путем частичной замены Z элементов на Mn в системах Ni–Mn–Z ($Z = \text{Al, Ga, In, Sn}$ и Sb)

[2]. Температуру T_C также возможно контролировать за счет введения Co в подрешетку Ni в сплавах (Ni–Co)–Mn–Ga [3]. Легирование сплавов Co оказывает влияние на критические температуры и обменные взаимодействия в мартенситной и аустенитной фазах [4]. Авторы работы [5] показали, что изменение состава сплава $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Ga}_{50-y}$ ($5 < x < 13$ и $30 < y < 32$) влияет как на структурные, так и на магнитные переходы. Увеличение содержания Co расширяет область существования магнитного аустенита для некоторых составов [6, 7]. В системе $(\text{Ni}_{2.16-x}\text{Co}_x)\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ ($x = 0.03–0.09$) структурная стабильность и изменение температур превращения вызывают изменение электронной плотности на уровне Ферми за счет наличия Co в подрешетке Ni [8]. Авторы работы [9] получили фазовую диаграмму сплавов Гейслера $\text{Ni}_{55-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{25}$ с постепенным увеличением концентрации Co в интервале $0 \leq x \leq 18$ ат. %. Отмечено, что с возрастанием содержания Co уменьшается T_M . Важным результатом этих исследований является то, что для критической концентрации Co $x \approx 10$ ат. % мартенситная фаза становится неустойчивой что приводит к возникновению фазы ферромагнитного деформационного стекла, сочетающей в себе близкодействующее деформационное и дальнодействующее магнитное упорядоче-

ние. Дальнейшие исследования показывают, что легирование Со действует как дефект на узлах Ni и снижает стабильность мартенситной фазы [9].

При проведении теоретических исследований с целью предсказания новых структур и присутствующих им свойств важно принимать во внимание вероятность возникновения сегрегации в сплавах на отдельные компоненты и примеси, влияющей на конечный химический состав в процессе эксперимента. Авторы работы [10] сообщили о том, что в зависимости от режима термообработки соединение $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ с избытком Mn становится неустойчивым и распадается на компоненты. Недавние экспериментальные исследования [11–14] также показали, что сплавы $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{Z}_5$ ($\text{Z} = \text{Sn}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) с избыточным содержанием Mn нестабильны и распадаются на две фазы: ферромагнитную (ФМ) кубическую $L2_1$ фазу $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Z}_{25}$ и антиферромагнитную (АФМ) тетрагональную $L1_0$ фазу $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ при температуре отжига около $\sim 650\text{--}800\text{ K}$. Это приводит к разрыву смешиваемости на фазовой диаграмме. Фазовое расслоение обогащенных марганцем составов Ni–Mn–(In, Ga, Al) в двухфазный композит может происходить и после отжига при 650 K в магнитном поле около 1 Тл .

Исследования из первых принципов [15] предсказывают возможность мартенситных фазовых переходов из кубической $L2_1$ -структуры в тетрагональную $L1_0$ -сплавов Ni–Mn–Sn(In), легированных Со. В работе [16] проведено теоретическое исследование фазовой диаграммы сплавов Ni–Co–Mn–Sn с различным типом магнитных упорядочений. Показано, что легирование Со не влияет на стабилизацию ферромагнитной аустенитной фазы сплава $\text{Ni}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{1.75}\text{Sn}_{0.25}$ относительно мартенситной фазы с послойным упорядочением магнитных моментов. В работе [17] представлены первопринципные вычисления энергии образования Ni–Mn–Ga сплавов, демонстрирующие структурную нестабильность композиций при легировании Со в позиции Ni. Разница в энергии основного состояния между парамагнитным (ПМ) и ФМ аустенитом указывает на увеличение T_C с увеличением содержания Со. Авторы работы [18] показали, что легирование Со в подрешетку Ni для сплавов Ni–Mn–Ga снижает отношение c/a немодулированного мартенсита (НМ), но одновременно увеличивает стабильность кубической фазы по отношению к фазе НМ.

Первопринципные исследования вопросов устойчивости к сегрегации для широкого спектра сплавов Гейслера $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}(\text{In}, \text{Sn}, \text{Ga}, \text{Al})_{1-x}$, $\text{Mn}_2\text{Ni}_{1+x}(\text{Ga}, \text{Al})_{1-x}$ и $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ представлены в работе [19, 20]. Показано, что сплавы $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}(\text{In}, \text{Sn}, \text{Al})_{1-x}$ являются неустойчивыми во всем диапазоне концентраций и склонными к распаду на ФМ $L2_1$ -кубическую фазу $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Z}_{25}$ и АФМ $L1_0$ -тетрагональную фазу $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$. Спла-

вы $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$ и $\text{Mn}_2\text{Ni}_{1+x}(\text{Ga}, \text{Al})_{1-x}$ стабильны в узком диапазоне концентраций вблизи стехиометрии X_2YZ . Авторы обнаружили, что ФМ $L1_0$ -тетрагональная фаза $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ стабильна по отношению к распаду в диапазоне концентраций $0 < x < 0.6$. В работе [21] проведено исследование возможной сегрегации в четырехкомпонентных сплавах $\text{Ni}_{43.75}\text{Co}_{6.25}\text{Mn}_{43.75}(\text{In}, \text{Sn})_{6.25}$. Для состава $\text{Ni}_{43.75}\text{Co}_{6.25}\text{Mn}_{43.75}\text{In}_{6.25}$ предсказана высокая вероятность стабильности рассмотренных структур как в аустенитной, так и в мартенситной фазах. Для $\text{Ni}_{43.75}\text{Co}_{6.25}\text{Mn}_{43.75}\text{Sn}_{6.25}$ мартенситная фаза метастабильна, аустенитная фаза является неустойчивой и распадается на стабильные компоненты. Авторами [20, 22] впервые предсказана устойчивость к сегрегации сплава Ni_2Mn_2 с послойным упорядочением магнитных моментов.

Таким образом, вопросы фазовой стабильности и устойчивости интерметаллических соединений представляют прикладной и фундаментальный интерес, связанный с синтезом однородных сплавов с улучшенными физико-механическими характеристиками. В связи с этим, исследование тенденций распада сплавов Гейслера Ni–Mn–Z на стабильные компоненты является актуальной задачей. В данной работе представлены первопринципные исследования фазовой стабильности и устойчивости к сегрегации широкого спектра сплавов Гейслера на основе $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{1+y}\text{Z}_{1-y}$ ($x = 0, 0.25, 0.5$ и $y = 0, 0.25, 0.5, 0.75$; $\text{Z} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Sb}, \text{Sn}$).

ДЕТАЛИ И МЕТОДОЛОГИЯ ВЫЧИСЛЕНИЙ

Расчеты выполнены в рамках теории функционала плотности, реализованной в программном пакете VASP [23, 24] в приближении функционала PBE [25]. Кристаллическая структура аустенитной фазы задана 16-ти атомной кубической ячейкой пространственной группы симметрии № 225 с упорядочением магнитных моментов как в шахматном порядке, так и послойном с ферро- и ферримагнитным упорядочением (ФМ и ФиМ соответственно). При изменении концентрации рассматриваемых композиций, атомы избыточного Mn помещали в подрешетку Z-элемента. Для составов с концентрацией Mn более $\sim 37.5\text{ ат. \%}$, производили перебор всевозможного атомного окружения для атомов Mn на узлах Z с использованием 32-х атомной суперячейки для устранения дефекта “бесконечной” плоскости атомов Mn [26].

Энергия обрезки составляла 560 эВ , параметр сходимости — 10^{-7} эВ/атом . Интегрирование зоны Бриллюэна реализовано на Г-центрированной k -сетке с плотностью ~ 5000 точек на атом обратной решетки. Геометрическая оптимизация кристаллических структур аустенитной и мартенситной фаз выполнена в рамках ионной релакса-

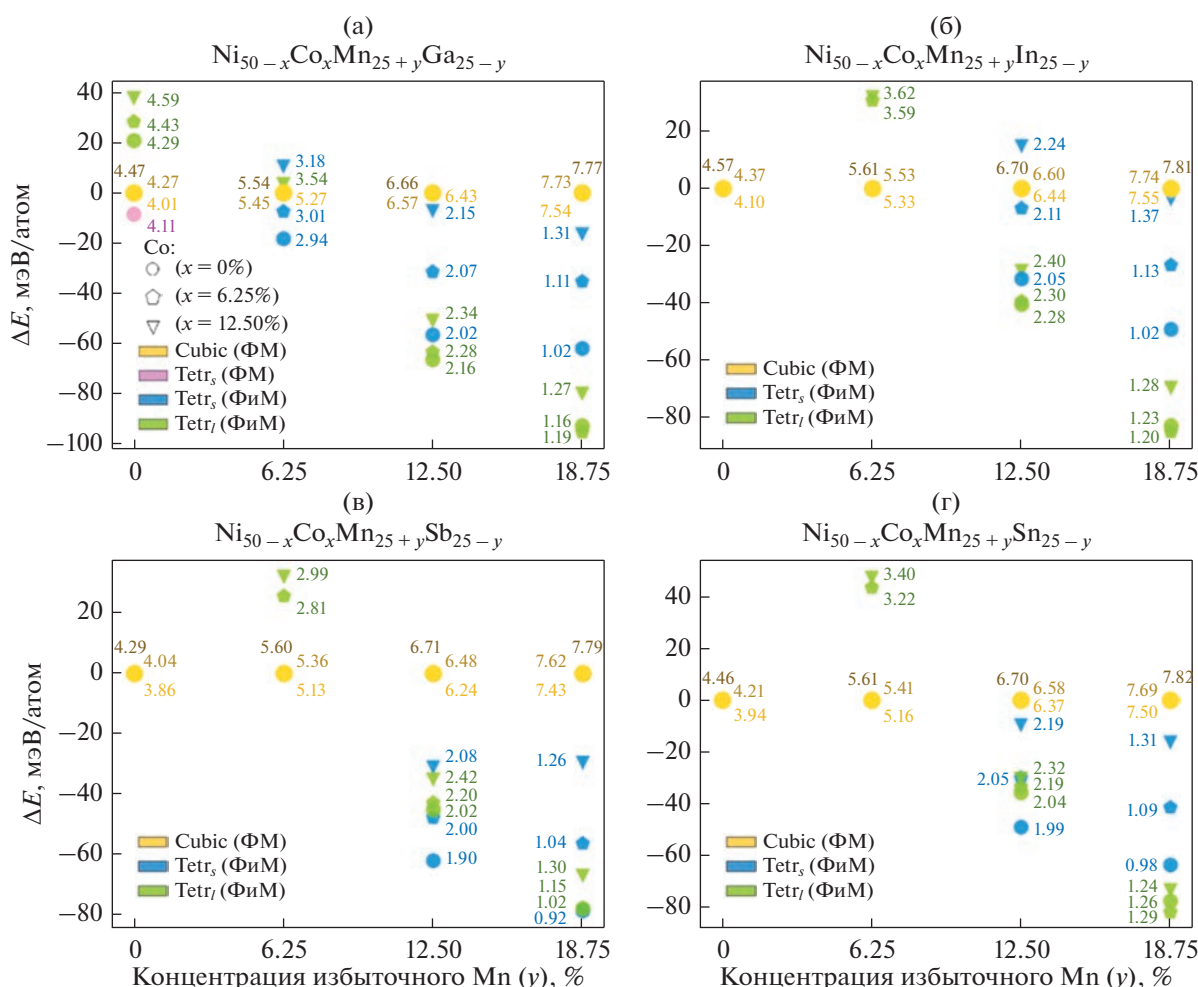


Рис. 1. Зависимость энергии основного состояния, нормированной на кубическую ФМ-фазу (ΔE) всех рассматриваемых композиций $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{25+y}\text{Z}_{25-y}$ ($x = 0, 6.25, 12.5$ ат. % и $y = 0, 6.25, 12.5, 18.75$ ат. %; $Z = \text{Ga, In, Sb, Sn}$) для тетрагональных фаз шахматного (Tetr_s) и послойного (Tetr_l) магнитного упорядочения. Числовыми значениями с соответствующими магнитными конфигурациями цветами обозначены магнитные моменты в $\mu_B/\text{ф.е.}$, усиление градиента желтого соответствует увеличению концентрации Co от 0 до 12.5%. Легенда на рис. 1а соответствует концентрации Co и справедлива для всех представленных данных.

ции в два этапа: релаксация с изменением объема ячейки и с изменением позиций ионов.

Анализ устойчивости к сегрегации сплавов проводили путем расчета энергии декомпозиции E_{dec} всех рассматриваемых соединений по формуле:

$$E_{\text{dec}} = E_{\text{tot}} - \sum_i^N E_i^{\text{Stable}},$$

где E_{tot} — полная энергия сплава, E_i^{Stable} — энергия всех вероятных стабильных компонентов распада в собственной кристаллической структуре, N — число компонентов распада. Список стабильных бинарных соединений был взят из базы данных “The Materials project” [27] и AFLOW [28–30]. Отрицательное значение энергии декомпозиции указывает на устойчивость соединения, положитель-

ное — на нестабильность, реакции с E_{dec} от -5 до 5 мэВ расценивали как метастабильные.

Энергию над выпуклой оболочкой (ΔE_{hull}) вычисляли как разницу между наименьшей энергией формирования устойчивых соединений (E_{conv}) и энергией распада (E_{form}) сплава, где энергия формирования есть разность между полной энергией сплава и суммой энергий составляющих его простых компонентов (Ni, Co, Mn, $Z = \text{Ga, In, Sb, Sn}$). Нулевая энергия выпуклой оболочки говорит о том, что рассматриваемый сплав устойчив и является компонентом, образующим поверхность фазового пространства:

$$\Delta E_{\text{hull}} = E_{\text{conv}} - E_{\text{form}}.$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты расчетов энергии основного состояния приведены на рис. 1. Показана разница

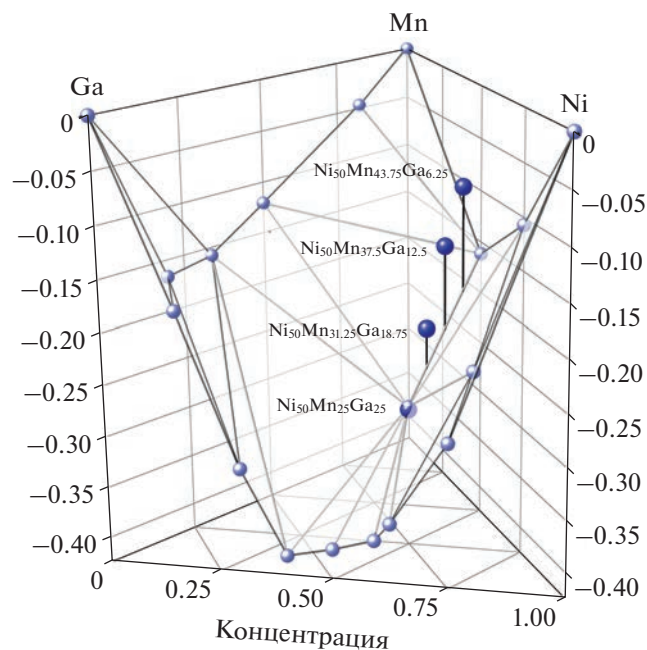


Рис. 2. Выпуклая оболочка фазового пространства Ni–Mn–Ga. Точками указаны мартенситные фазы сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25+y}\text{Ga}_{25-y}$ ($y = 0, 6.25, 12.5, 18.75$ ат. %). Прямая линия от точек до поверхности есть ΔE_{hull} .

энергий ΔE между тетрагональными $L1_0$ структурами с послойным (Tetr_l) и шахматным (Tetr_s) ФМ упорядочением и ФМ кубической $L2_1$ структурой сплавов $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{25+y}\text{Zr}_{25-y}$ в зависимости от содержания Mn и Co. Для начала рассмотрим результаты для $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25+y}\text{Zr}_{25-y}$. Из рисунка видно, что в случае стехиометрических составов ($y = 0$), ФМ тетрагональная фаза наблюдается только в $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$, тогда как для остальных соединений ФМ тетрагональная фаза возникает при содержании избыточного Mn $y \geq 37.5$ ат. %. Отклонение от стехиометрии приводит к увеличению ΔE , указывая на стабильность тетрагональной фазы, при этом энергетически выгодной становится структура Tetr_l . Схожие результаты были получены ранее в работе [19].

Легирование Co на узлах Ni до ~ 12.5 ат. % приводит к существенному уменьшению ΔE между ФМ Tetr_s фазой и ФМ кубической фазой, особенно с ростом содержания избыточного Mn. Можно полагать, что в конечном итоге, при увеличении x более 12.5 ат. % будет наблюдаться неустойчивость ФМ Tetr_s структуры по отношению к кубической структуре. Однако ΔE между ФМ Tetr_l структурой с послойным магнитным упорядочением и ФМ кубической структурой слабо зависит от содержания Co.

Например, для соединений $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{43.75}\text{Zr}_{6.25}$ ($x = 6.25$ и 12.5 ат. %) ΔE составляет ≈ 70 мэВ/атом. Схожее значение было получено ранее для систе-

мы Ni–Co–Mn–Sn [16]. Тем не менее, рост концентрации Co приводит к уменьшению ΔE примерно на 10 мэВ/атом между составами с $x = 0$ и 12.5 ат. % при фиксированном содержании Mn.

На рис. 2 представлена поверхность выпуклой оболочки фазового пространства для Ni–Mn–Ga сплавов, составленная из 18 стабильных компонентов вероятностного распада. Сплав Ni_2MnGa в ФМ тетрагональной фазе обладает нулевой энергией выпуклой оболочки и является компонентом, образующим поверхность. Отклонение от стехиометрии приводит к увеличению E_{dec} рассматриваемых соединений относительно энергии на поверхности, что указывает на снижение степени их стабильности.

Анализ устойчивости сплавов $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25+y}\text{Zr}_{25-y}$ к сегрегации показывает, что сплавы с увеличением содержания избыточного Mn становятся менее устойчивыми к распаду на стабильные компоненты (рис. 3), при этом число реакций с положительной E_{dec} растет. Это объясняется тем, что отклонение от стехиометрии является химическим дефектом кристаллической структуры, и с увеличением концентрации легирующих элементов растет значение E_{dec} .

В свою очередь рост E_{dec} приводит к снижению фазовой стабильности и сложности получения однородного фазового состава в процессе синтеза. Однако для каждого состава возможны реакции распада с энергией, лежащей в интервале $0 < E_{\text{dec}} < 5$ мэВ/атом, что указывает на метастабильность соединений. Отметим, что полное отсутствие нестабильных реакций предполагаемого распада указывает на устойчивость соединения к сегрегации.

В целом, из рис. 3 видно, что с увеличением концентрации Mn возрастает ΔE_{hull} для кубической и тетрагональной (Tetr_s) структур $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25+y}\text{Zr}_{25-y}$. Напротив, тетрагональная Tetr_l фаза демонстрирует обратную зависимость. Энергия над выпуклой оболочкой уменьшается с увеличением содержания избыточного Mn вплоть до 0 мэВ/атом для АФМ тетрагональной композиции Ni_2Mn_2 . Последнее свидетельствует о том, что бинарный сплав является компонентом, образующим выпуклую поверхность фазового пространства.

Далее рассмотрим влияние легирования Co 6.25 и 12.5% (рис. 4, 5) на фазовую устойчивость соединений. Из рис. 5а следует, что сплав $\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{MnGa}$ в кубической фазе обладает нулевой энергией ΔE_{hull} как в случае Ni_2MnGa , так и Ni–Mn в тетрагональной фазе. Для данного состава наблюдается максимальное количество стабильных реакций по отношению к распаду на компоненты. Положительное значение ΔE_{hull} и наличие не стабильных реакций распада в тетра-

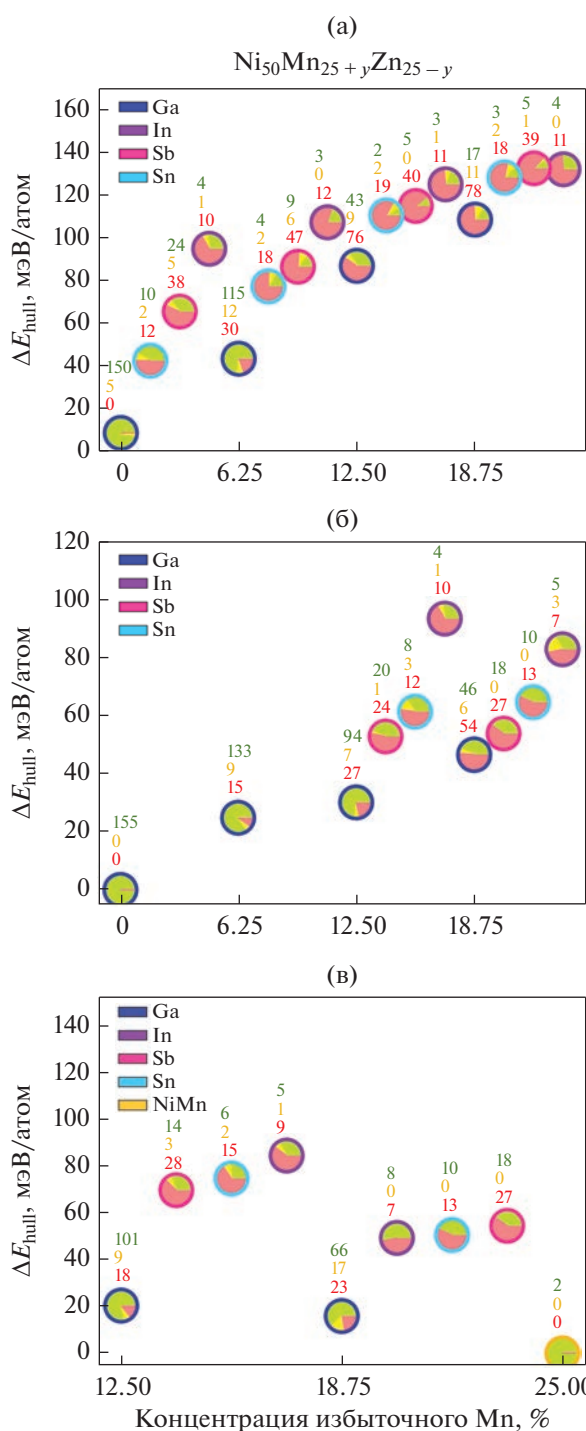


Рис. 3. Энергии над выпуклой оболочкой сплавов $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25+y}\text{Zn}_{25-y}$ ($y = 0, 6.25, 12.5, 18.75$ ат. %; $Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Sb}, \text{Sn}$) для: (а) кубической и тетрагональных (б) Tetr_s и (в) Tetr_l структур. Цветными секторами (зеленый, желтый, красный) обозначена доля стабильных, метастабильных и нестабильных реакций распада соответственно.

гональных фазах (рис. 5б, 5в) объясняется дестабилизацией мартенситной фазы за счет увеличения концентрации Co.

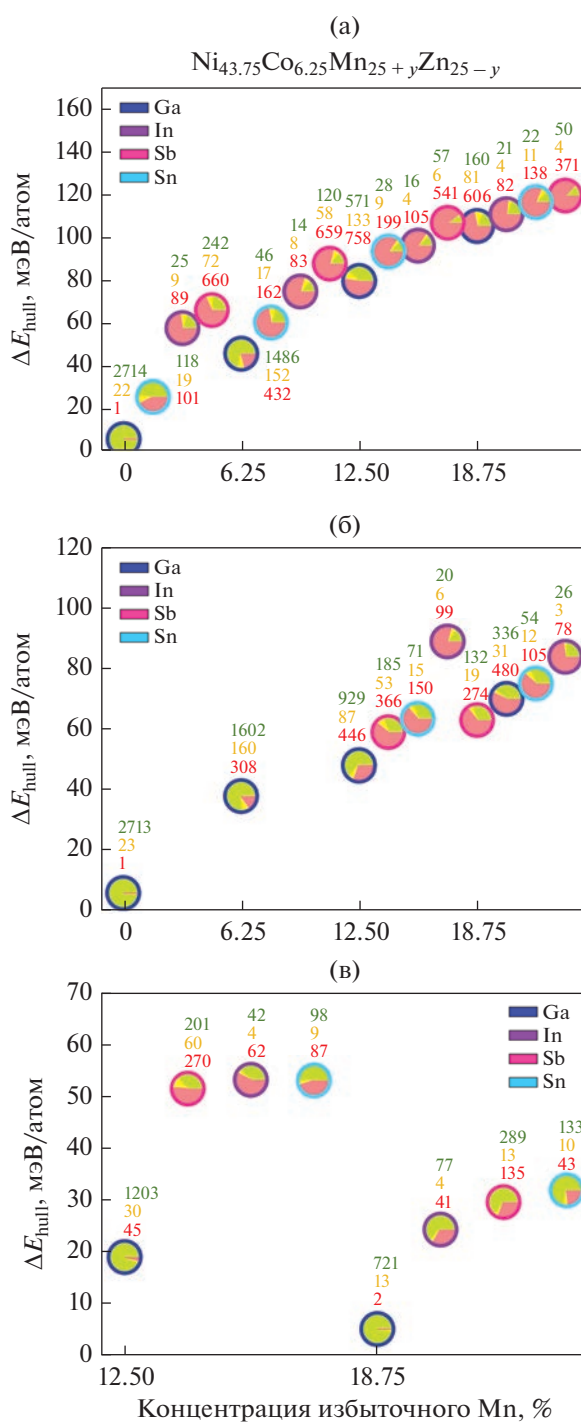


Рис. 4. Энергии над выпуклой оболочкой сплавов $\text{Ni}_{43.75}\text{Co}_{6.25}\text{Mn}_{25+y}\text{Zn}_{25-y}$ ($y = 0, 6.25, 12.5$ и 18.75 ат. %; $Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Sb}, \text{Sn}$) для: (а) кубической и тетрагональных (б) Tetr_s и (в) Tetr_l структур. Цветными секторами (зеленый, желтый, красный) обозначена доля стабильных, метастабильных и нестабильных реакций распада соответственно.

Таким образом, сплав $\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{MnGa}$, как и вышеперечисленные Ni_2MnGa и Ni-Mn , является компонентом поверхности выпуклой оболоч-

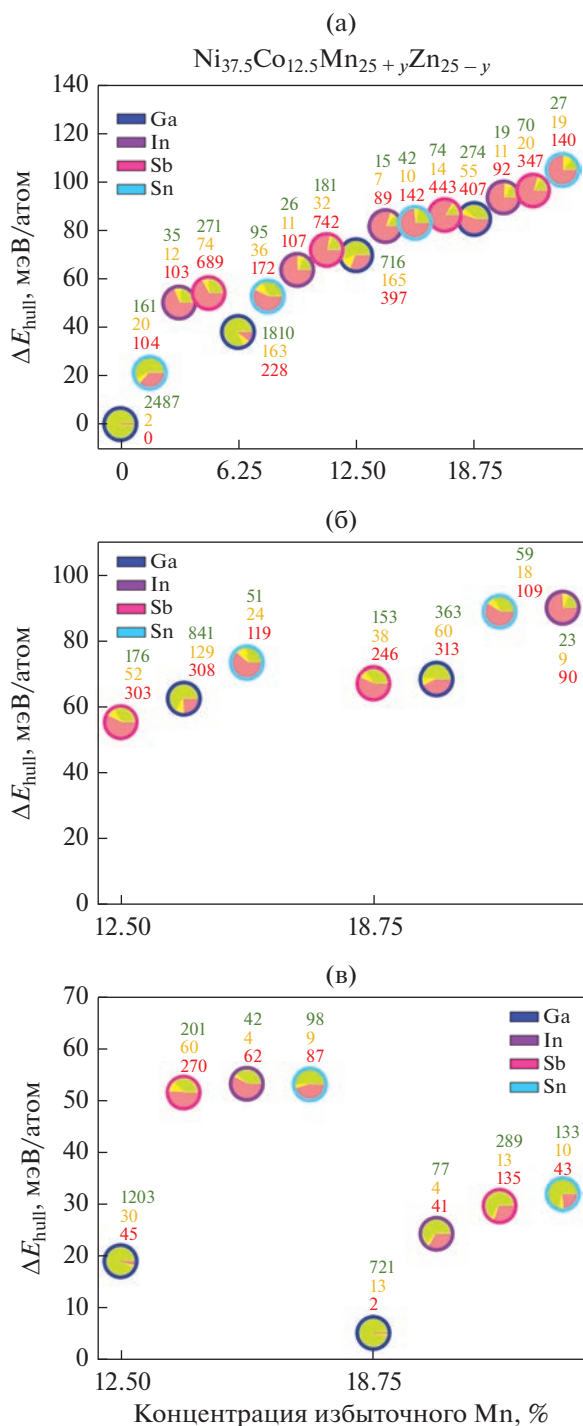


Рис. 5. Энергии над выпуклой оболочкой сплавов $\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{25+y}\text{Zn}_{25-y}$ ($y = 0, 6.25, 12.5$ и 18.75 ат. %; $Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Sb}, \text{Sn}$) для: (а) кубической и тетрагональных (б) Tetr_s и (в) Tetr_l структур. Цветными секторами (зеленый, желтый, красный) обозначена доля стабильных, метастабильных и нестабильных реакций распада соответственно.

ки фазового пространства. Стоит также отметить, что для состава $\text{Ni}_{43.75}\text{Co}_{6.25}\text{MnGa}$ в кубической и тетрагональной (Tetr_s) фазах (рис. 4а, 4б) возможна лишь одна реакция распада из 2737 возможных ($\Delta E_{\text{hull}} \approx 5.34$ и 5.77 мэВ/атом соответственно), что также говорит о максимальной степени его стабильности по сравнению с остальными соединениями.

В целом, для остальных соединений $\text{Ni-Co-Mn-(Ga, In, Sb, Sn)}$ можно видеть схожий характер поведения энергии ΔE_{hull} с ростом содержания Co и Mn . Значения ΔE_{hull} возрастают до 100 мэВ/атом для ФМ кубической и ФМ тетрагональной (Tetr_s) фаз, тогда как для ФМ тетрагональной (Tetr_l) фазы наблюдаются примерно в два раза меньшие значения ΔE_{hull} , что обусловлено большей внутренней энергией (см. рис. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены результаты расчетов фазовой стабильности сплавов Гейслера $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{1+y}\text{Z}_{1-y}$ ($x = 0, 0.25, 0.5$ и $y = 0, 0.25, 0.5, 0.75$; $Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Sb}, \text{Sn}$) для шахматного и послойного магнитного упорядочения. Показано, что легирование Co увеличивает стабильность кубической фазы по отношению к тетрагональной с шахматным упорядочением магнитных моментов. Тетрагональные сплавы с послойным упорядочением в основном состоянии при любых концентрациях Co являются более энергетически выгодными относительно тетрагональной структуры с шахматным упорядочением для составов $\text{Ni-Co-Mn-Ga(In,Sn)}$ с избытком атомов $\text{Mn} \sim 12.5$ и 18.75 ат. %.

Результаты расчета энергии выпуклой оболочки фазового пространства предсказывают возможную метастабильность всех рассматриваемых конфигураций, т.е. возможность их синтеза при нормальных условиях, а также стабильность ферромагнитных сплавов $\text{Ni}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{MnGa}$ и Ni_2MnGa в кубической структуре и тетрагональной фазе соответственно и антиферромагнитного сплава Ni-Mn в тетрагональной структуре с шахматным и послойным упорядочением магнитных моментов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках госзадания № 075-01493-23-00 (структуры $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{1+y}\text{Z}_{1-y}$, $Z = \text{Ga}, \text{In}$) и Российского научного фонда (проект № 22-19-00610 <https://rscf.ru/project/22-19-00610/>, ФГБУН Дагестанский федеральный исследовательский центр Российской академии наук, Республика Дагестан) (структуры $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{1+y}\text{Z}_{1-y}$, $Z = \text{Sb}, \text{Sn}$). К.Р. Ерагер выражает благодарность фонду поддержки молодых ученых ФГБОУ ВО «ЧелГУ».

Нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Khovaylo V.V., Skokov K.P., Taskaev S.V., Karpenkov D.Yu., Dilmieva E.T., Koledov V.V., Koshkid'ko Yu.S., Shavrov V.G., Buchelnikov V.D., Sokolovskiy V.V., Bobrovskiy I., Dyakonov A., Ratnamala Chatterjee, Vasiliev A.N. Magnetocaloric properties of $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ with coupled magnetostructural phase transition // J. of Appl. Phys. 2020. V. 127. № 17. P. 173903.
2. Kanomato T., Shirakawa K., Kaneko T. Effect of hydrostatic pressure on the Curie temperature of the Heusler alloys Ni_2MnZ ($Z = \text{Al, Ga, In, Sn}$ and Sb) // J. Magn. Magn. Mater. 1987. V. 65. № 1. P. 76.
3. Khovailo V., Chernenko V.A., Cherechukin A., Takagi T., Abe T. An efficient control of Curie temperature T_C in Ni–Mn–Ga alloys // J. Magn. Magn. Mater. 2004. V. 272. P. 2067.
4. Albertini F., Fabbri S., Paoluzi A., Kamarad J., Arnold Z., Righi L., Solzi M., Porcari G., Pernechele C., Serrate D., Algarabel P. Reverse magnetostructural transitions by Co and In doping NiMnGa alloys: Structural, magnetic, and magnetoelastic properties // Mater. Sci. Forum. 2011. V. 684. P. 151.
5. Fabbri S., Albertini F., Paoluzi A., Bolzoni F., Cabassi R., Solzi M., Righi L., Calestani G. Reverse magnetostructural transformation in Co-doped NiMnGa multifunctional alloys // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 95. № 2. P. 022508.
6. Yu S.Y., Cao Z.X., Ma L., Liu G.D., Chen J.L., Wu G.H., Zhang B., Zhang X.X. Realization of magnetic field-induced reversible martensitic transformation in NiCoMnGa alloys // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. P. 102507.
7. Ma L., Zhang H.W., Yu S.Y., Zhu Z.Y., Chen J.L., Wu G.H., Liu H.Y., Qu J.P., Li Y.X. Magnetic-field-induced martensitic transformation in MnNiGa : Co alloys // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. P. 032509.
8. Khovailo V., Abe T., Koledov V., Matsumoto M., Nakamura H., Note R., Ohtsuka M., Shavrov V.G., Takagi T. Influence of Fe and Co on phase transitions in Ni–Mn–Ga alloys // Mater. Trans. 2003. V. 44. P. 2509.
9. Wang Y., Huang C., Gso J., Yang S., Ding X., Song X., Ren X. Evidence for ferromagnetic strain glass in Ni–Co–Mn–Ga Heusler alloy system // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 101. P. 101913.
10. Yuhasz W.M., Schlagel D.L., Xing Q., Dennis K.W., McCallum R.W., Lograsso T.A. Influence of annealing and phase decomposition on the magnetostructural transitions in $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. № 07A921.
11. Krenke T., Çakir A., Scheibel F., Acet M., Farle M. Magnetic proximity effect and shell-ferromagnetism in metastable $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{Ga}_5$ // J. Appl. Phys. 2016. V. 120. P. 243904.
12. Çakir A., Acet M., Farle M. Shell-ferromagnetism of nano-Heuslers generated by segregation under magnetic field // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 28931.
13. Çakir A., Acet M. Shell-ferromagnetism in Ni–Mn-based Heuslers in view of ductile Ni–Mn–Al // AIP Adv. 2017. V. 7. P. 056424.
14. Çakir A., Acet M., Wiedwald U., Krenke T., Farle M. Shell-ferromagnetic precipitation in martensitic off-stoichiometric Ni–Mn–In Heusler alloys produced by temper-annealing under magnetic field // Acta Mater. 2017. V. 127. P. 117.
15. Бучельников В.Д., Соколовский В.В., Мирошкина О.Н., Байгутлин Д.Р., Загребин М.А. Фазовые превращения в сплавах Ni(Co)–Mn(Cr, C)–(In, Sn): исследование из первых принципов // ФММ. 2020. Т. 121. № 3. С. 202–209.
16. Grünebohm A., Herper H.C., Entel P. On the rich magnetic phase diagram of (Ni, Co)–Mn–Sn Heusler alloys // J. Phys. D: Appl. Phys. 2016. V. 49. № 39. P. 395001.
17. Bai J., Raulot J.M., Zhang Y., Esling C., Zhao X., Zuo L. The effects of alloying element Co on Ni–Mn–Ga ferromagnetic shape memory alloys from first-principles calculations // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. № 16. P. 164103.
18. Zelený M., Sozinov A., Straka L., Björkman T., Niemi-nen R.M. First-principles study of Co- and Cu-doped Ni_2MnGa along the tetragonal deformation path // Phys. Rev. B. 2014. V. 89. № 18. P. 184103.
19. Sokolovskiy V.V., Gruner M.E., Entel P., Acet M., Çakir A., Baigutlin D.R., Buchelnikov V.D. Segregation tendency of Heusler alloys // Phys. Rev. Materials. 2019. V. 3. № 8. P. 084413.
20. Erager K.R., Baigutlin D.R., Sokolovskiy V.V., Buchelnikov V.D. Exchange correlation effects in modulated martensitic structures of the Mn_2NiGa Alloy // Phys. Met. Metal. 2022. V. 123. № 4. P. 375–380.
21. Erager K. R., Sokolovskiy V. V., Buchelnikov V. D. Ab initio study of the phase stability of modulated structures in Co-doped Ni–Mn–In (Sn) Heusler alloys // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2022. V. 1213. № 1. P. 012008.
22. Ерагер К.Р., Соколовский В.В., Бучельников В.Д. Первопринципные исследования тенденции к сегрегации в сплавах Гейслера $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Sb}_{1-x}$ с различным атомным упорядочением // Физика твердого тела. 2021. Т. 63. № 11. С. 1732–1738.
23. 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.
24. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 1758.
25. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Phys. Rev. B. 1996. V. 77. P. 3865.
26. Siewert M. Electronic, magnetic and thermodynamic properties of magnetic shape memory alloys from first principles. Ph.D. Thesis. 2012. University of Duisburg-Essen.
27. Jain A., Ong S.P., Hautier G., Chen W., Richards W.D., Dacek S., Cholia S., Gunter D., Skinner D., Ceder G., Persson K.A. Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation // APL Mater. 2013. V. 1. P. 011002.

28. Mehl M.J., Hicks D., Toher C., Levy O., Hanson R.M., Hart G.L.W., Curtarolo S. The AFLOW Library of Crystallographic Prototypes: Part 1 // *Comp. Mat. Sci.* 2017. V. 13. P. 1–828.
29. Hicks D., Mehl M.J., Gossett E., Toher C., Levy O., Hanson R.M., Hart G.L.W., Curtarolo S. The AFLOW Library of Crystallographic Prototypes: Part 2 // *Comp. Mat. Sci.* 2019. V. 161. P. 1–1011.
30. Hicks D., Mehl M.J., Esters M., Oses C., Levy O., Hart G.L.W., Toher C., Curtarolo S. The AFLOW Library of Crystallographic Prototypes: Part 3 // *Comp. Mat. Sci.* 2021. V. 199. P. 110450.

Phase Stability of Ni–(Co)–Mn–Z (Z = Ga, In, Sb, Sn) Heusler Alloys

K. R. Erager^{1, 2, *}, V. V. Sokolovskiy^{1, 2}, V. D. Buchelnikov¹, A. G. Gamzatov², and A. M. Aliev²

¹ Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, 454001 Russia

² Amirkhanov Institute of Physics DFRC RAS, Makhachkala, Republic of Dagestan, 367003 Russia

*e-mail: eragerk@rambler.ru

Abstract—This work is devoted to the first-principle studies of phase stability and segregation stability of austenitic and martensitic phases of Heusler alloys $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{1+y}\text{Z}_{1-y}$ ($x = 0, 0.25, 0.5$ and $y = 0, 0.25, 0.5, 0.75$; $Z = \text{Ga, In, Sb, Sn}$) with different types of magnetic ordering. Among all the considered compounds, only alloys $\text{Ni}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{MnGa}$ and Ni_2MnGa in cubic and tetragonal structures with ferromagnetic ordering, respectively, as well as Ni_2Mn_2 in tetragonal structure with staggered and layer-by-layer antiferromagnetic ordering demonstrate stability. For these compositions, the presence of zero convex hull energy and the absence of reactions with positive decomposition energy are shown. The remaining compounds appear to be metastable both due to the presence of stable reactions with negative decomposition energy and decay reactions with positive decomposition energy. The number of decay reactions increases with increasing chemical disorder, i.e., deviation from stoichiometry.

Keywords: Heusler alloys, ab initio calculations, phase stability, segregation