

ИССЛЕДОВАНИЕ *ab initio* КОМПОЗИЦИОННОЙ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ СПЛАВОВ Ni–Mn–Ga С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ

Ю. А. Соколовская^a, В. В. Соколовский^{a,b*}, М. А. Загребин^{a,c},

В. Д. Бучельников^a, А. Т. Заяк^d

^a Челябинский государственный университет
454001, Челябинск, Россия

^b Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
119991, Москва, Россия

^c Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)
454080, Челябинск, Россия

^d Bowling Green State University, Bowling Green
43403-0001, Ohio, USA

Поступила в редакцию 26 октября 2016 г.

Представлены теоретические исследования структурных и магнитных свойств серии нестехиометрических композиций сплавов Гейслера Ni–Mn–Ga в рамках теории функционала плотности. Нестехиометрия сформирована в приближении когерентного потенциала. Получены композиционные зависимости равновесных параметров решетки, модуля всестороннего сжатия, энергии формирования, а также полного магнитного момента, спроецированные на тройные диаграммы. Определены устойчивые кристаллические структуры и магнитные конфигурации аустенитной фазы.

DOI: 10.7868/S0044451017070112

1. ВВЕДЕНИЕ

Начиная с 1990-х гг. и по настоящее время пристальное внимание материаловедов обращено на интенсивное исследование ферромагнитных (ФМ) сплавов с эффектом памяти формы (ЭПФ) [1, 2]. Данные материалы сочетают в себе свойства ферромагнетиков и сплавов, обладающих бездиффузионным мартенситным превращением. В результате приложение магнитного поля к подобным материалам приводит к возникновению деформаций, реализующихся за счет перестройки мартенситных вариантов в магнитном поле.

На сегодняшний момент к одним из лучших материалов, демонстрирующих магнитный эффект памяти формы, относятся сплавы Гейслера Ni–Mn–Ga [3–5]. Сплавы Гейслера также демонстрируют поразительное многообразие фазовых превращений

(магнитное упорядочение, термоупругие мартенситные и межмартенситные переходы), инициируемых как изменением температуры, так и действиями внешних нагрузок и магнитных полей. Благодаря такому уникальному сочетанию различных фазовых переходов, сплавы Гейслера являются неоценимыми модельными объектами для теоретических и экспериментальных исследований.

Наиболее исследуемые сейчас композиции сконцентрированы в сравнительно небольшой области около стехиометрического состава Ni₂MnGa. На рис. 1 показаны композиции сплавов, которые были исследованы в существующих на данный момент публикациях. Все композиции сконцентрированы в сравнительно небольшой области около стехиометрического состава Ni₂MnGa. Это объясняется композиционной устойчивостью структуры L2₁. Если отойти от стехиометрической формулы, то кристалл может проявлять совсем иные свойства.

В данной работе представлены исследования магнитных и структурных свойств сплавов

* E-mail: vsokolovsky84@mail.ru

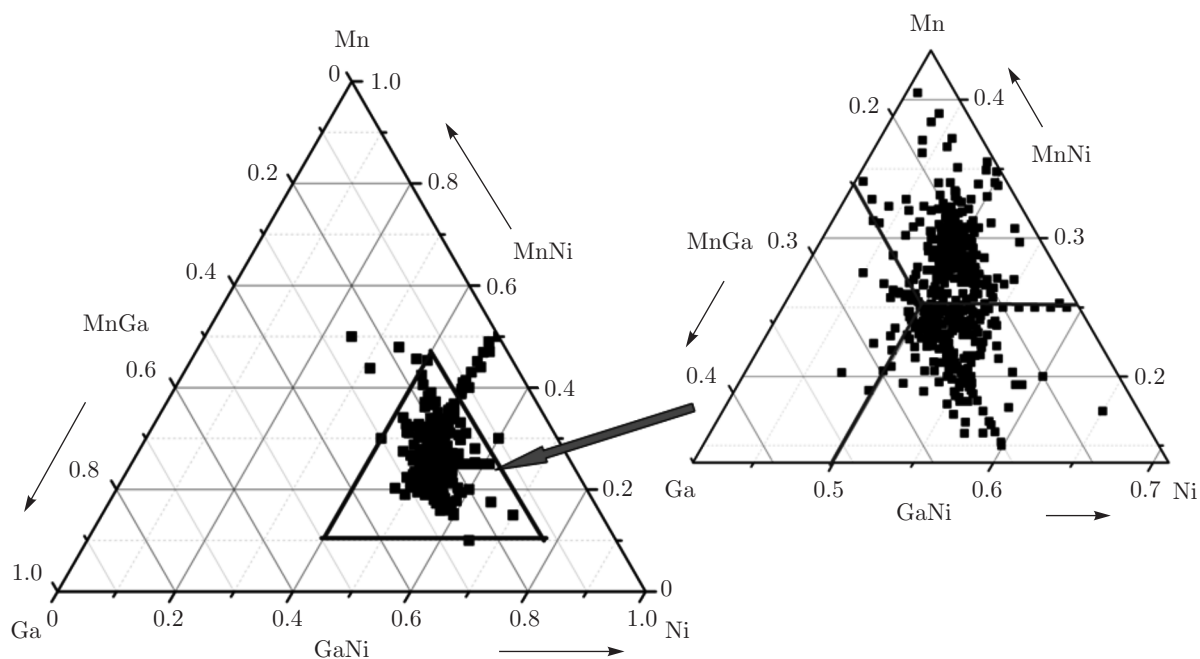


Рис. 1. Тройная диаграмма сплавов Ni–Mn–Ga. Символами обозначены наиболее исследуемые композиции (около 900), представленные в научных публикациях за период с 1984 г. по 2013 г.

Ni–Mn–Ga в широком композиционном интервале в рамках расчетов *ab initio*.

2. ДЕТАЛИ РАСЧЕТОВ *ab initio*

Стремительное развитие компьютерных технологий за последние десятилетия позволило провести теоретические исследования реалистичных систем с помощью *ab initio*-подхода. *Ab initio*-подход представляет собой решение задачи из первых основополагающих принципов без привлечения дополнительных эмпирических предположений. Обычно подразумевается прямое решение уравнений квантовой механики. Несмотря на название, при этом зачастую делаются какие-либо предположения и упрощения. Данные упрощения позволяют рассчитывать системы с большим числом атомов или атомы, имеющие большее число электронов.

Моделирование магнитных и структурных свойств сплавов Ni–Mn–Ga было выполнено с помощью *ab initio*-пакета SPR-KKR [6, 7]. С помощью данного пакета программ можно выполнить различные расчеты электронных структур трехмерных периодических систем, включая системы с химическим беспорядком. В основе метода лежит формализм гриновских функций, который позволяет использовать теорию рассеяния и предположение

о том, что электронная структура базируется на функции Грина. Вычисления электронной структуры были выполнены в спин-поляризованном релятивистском (SP-SREL) режиме.

Для формирования нестехиометрических композиций сплавов Гейслера было применено приближение когерентного потенциала (ПКП). Максимальное число итераций ПКП составило 20, в то время как порог сходимости самосогласованных функций составил 10^{-5} Ry. Обменно-корреляционный потенциал рассматривался в приближении обобщенного градиента (ПОГ), с учетом формулировки потенциала, предложенной Пердью, Бурком, Эрнзерхоффом [8].

На первом этапе вычислений проводились расчеты энергий основного состояния, параметров решетки и магнитных моментов исследуемых композиций в определенном интервале параметра кубической решетки. В результате геометрической оптимизации расчетной ячейки были определены равновесные значения энергии, параметра решетки и магнитного момента. В самосогласованных расчетах энергии основного состояния кристалла угловой момент l_{max} был выбран равным двум. Для самосогласованных циклов оператор рассеивающего пути вычислялся с помощью интегрирования зоны Бриллюэна, с помощью его специального точечного метода на \mathbf{k} -сетке $22 \times 22 \times 22$ с 834 \mathbf{k} -точ-

ками. Все вычисления сходились до порога сходимости 10^{-5} Ry. Для достижения лучшей сходимости применялась схема BROYDEN2, представляющая собой итеративный квазиньютоновский метод решения нелинейных уравнений [9]. Количество итераций данной схемы составляло 40. В расчетах также был выбран дугообразный контур пути в плоскости комплексной энергии в приближении состояний слабых связей, которые трактовались как ядерные состояния. Верхний предел энергетического пути E_{max} соответствовал энергии Ферми E_F . Нижний предел действительной части энергии составлял $E_{min} = -0.2$ Ry. В порядке уточнения и достижения сходимости решений уравнений параметр смешивания самосогласованных функций был установлен как 0.01. Максимальное число SCF-итераций составляло 4000.

На втором этапе вычислений были найдены равновесные модули всестороннего сжатия, а также энергии формирования исследуемых сплавов кубической симметрии. Модуль всестороннего сжатия был вычислен исходя из уравнения состояния Бирча–Мурнагана, тогда как энергия формирования была определена как разность между полной энергией сплава и полными энергиями чистых элементов согласно уравнению

$$\Delta E_{form} = E_{tot} - (xE^{Ni} + yE^{Mn} + zE^{Ga}), \quad (1)$$

где E_{tot} — полная энергия сплава, x, y, z — концентрации атомов Ni, Mn, Ga; E^{Ni} , E^{Mn} , E^{Ga} — полные энергии соответственно чистых элементов Ni, Mn, Ga. Отрицательное изменение данной энергии ($\Delta E_{form} < 0$) характеризует стабильность сплавов.

Как отмечалось ранее, аустенитная фаза сплавов Гейслера обладает кубической структурой типа $L2_1$ и пространственной группой симметрии $Fm\bar{3}m$ (№ 225) [3–5]. Упорядоченную структуру $L2_1$ можно представить в виде четырех взаимопроникающих ГЦК-подрешеток, две из которых заняты атомами Ni. Координаты атомов в элементарной ячейке имеют следующие значения: Ga = (0, 0, 0), Ni = (1/4, 1/4, 1/4), Mn = (1/2, 1/2, 1/2), Ni = (3/4, 3/4, 3/4). В табл. 1 представлены позиции Уайкоффа для аустенитной фазы исследуемых сплавов.

Расчеты были выполнены для 40 композиций, из них 14 сплавов с избытком Ni, 10 сплавов с избытком Mn и 10 сплавов с избытком Ga. Оставшиеся шесть композиций содержат структурный беспорядок. Здесь под избытком понимается концентрация того или иного атома, которая больше 50%. На рис. 2 изображены композиции, используемые в расчетах.

Таблица 1. Позиции атомов в аустените сплавов Ni–Mn–Ga

Элемент	Аустенит ($c/a = 1$)
Ni	8c: 0.25; 0.25; 0.25
Mn	4b: 0.5; 0.5; 0.5
Ga	4a: 0; 0; 0

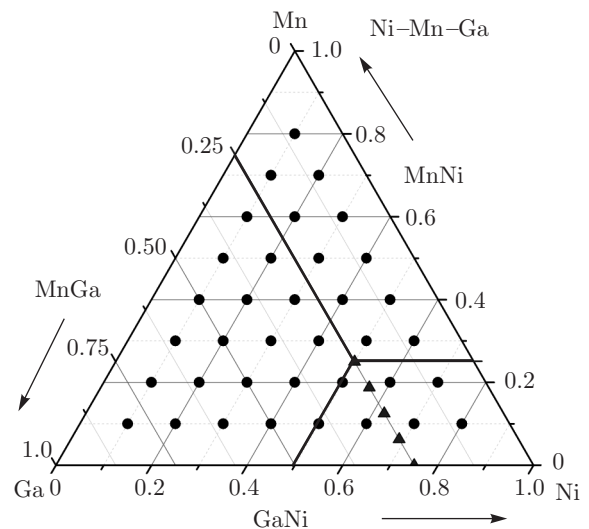


Рис. 2. Тройная диаграмма сплавов Ni–Mn–Ga. Символами обозначены композиции, используемые в представленных расчетах

Пересечение жирных линий указывает на стехиометрическую композицию Ni_2MnGa . Треугольниками обозначена серия наиболее популярных сплавов $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$).

3. ФОРМИРОВАНИЕ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ

Мы рассмотрели три способа формирования нестехиометрических композиций.

1. В позициях 8c, 4a и 4b зафиксированы соответственно атомы Ni, Mn и Ga. Избыточные атомы в процентном содержании размещаются в тех же позициях, в зависимости от вида композиции. Например, в случае композиции $Ni_{0.6}Mn_{0.2}Ga_{0.2}$ ($Ni_{2.4}Mn_{0.8}Ga_{0.8}$) атомы размещались в следующих позициях: 8c [Ni, Ni], 4a [Mn(0.8), Ni(0.2)] и 4b [Ga(0.8), Ni(0.2)]; для композиции $Ni_{0.4}Mn_{0.1}Ga_{0.5}$ ($Ni_{1.6}Mn_{0.4}Ga_{2.0}$) — 8c [Ni(1.6), Ga(0.4)], 4a [Mn(0.4), Ga(0.6)] и 4b [Ga]; для композиции $Ni_{0.2}Mn_{0.5}Ga_{0.3}$

$(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_2\text{Ga}_{1.2}) - 8c$ [Ni(0.8), Mn, Ga(0.2)], $4a$ [Mn] и $4b$ [Ga].

2. Для композиций с избытком Ga (не менее 50%) в позициях $8c$, $4a$ и $4b$ зафиксированы атомы Ga, Mn и Ni. Например, в случае композиции $\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.1}\text{Ga}_{0.5}$ ($\text{Ni}_{1.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Ga}_{2.0}$) — $8c$ [Ga], $4a$ [Mn(0.4), Ni(0.6)] и $4b$ [Ni]; для композиции $\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ga}_{0.6}$ ($\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.8}\text{Ga}_{2.4}$) — $8c$ [Ga], $4a$ [Mn(0.8), Ga(0.2)] и $4b$ [Ni(0.8), Ga(0.2)]. В расчетах было учтено 13 таких композиций.

3. Для композиций с избытком Mn (не менее 50%) равновесные вычисления были выполнены для двух типов кубических решеток: 225-й и 216-й групп симметрии. Экспериментально известно, что сплавы с избытком Mn (более 50%) могут кристаллизоваться в структуру типа № 216 [10]. В данном случае было рассмотрено 10 возможных композиций. Что касается группы № 216, то в данном случае атомы были расположены в следующих позициях: $4a$ (0, 0, 0) — Mn₁, $4c$ (1/4, 1/4, 1/4) — Mn₂, $4b$ (1/2, 1/2, 1/2) — Ni, $4d$ (3/4, 3/4, 3/4) — Ga.

Как известно, в нестехиометрических сплавах Ni–Mn–Ga между атомами Mn, расположенными в различных подрешетках, реализуются антиферромагнитные (АФМ) взаимодействия. В связи с этим необходимо рассмотреть различные спиновые конфигурации между атомами Mn.

Таким образом, для композиций с избытком атомов Ni и Ga были рассмотрены следующие конфигурации: ФМ, ФМ-1 и ФМ-2, соответствующие ферромагнитной (ФМ) и двум ферримагнитным (ФМ) конфигурациям. ФМ-конфигурация включает в себя случай, когда магнитные моменты атомов Mn в позициях Ni [8c], Mn [4a] и Ga [4b] положительны; конфигурация ФМ-1 — когда магнитные моменты атомов Mn в позициях Mn [4a] и Ga [4b] — положительны, а в позициях Ni [8c] — отрицательны, а конфигурация ФМ-2 — когда магнитные моменты атомов Mn в позициях Ni [8c], Mn [4a] положительны, а в позициях Ga [4b] — отрицательны.

Напротив, в случае композиций с избытком Mn (не менее 50%) мы рассмотрели восемь возможных магнитных конфигураций на кубической решетке группы симметрии № 216, приведенные в табл. 2.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

В данном разделе представлены результаты моделирования магнитных и структурных свойств, спроектированных на тройные диаграммы, сплавов Ni–Mn–Ga кубической симметрии.

Таблица 2. Знак стартового магнитного момента атомов Mn, расположенных в различных позициях решетки группы симметрии № 216

	Mn в позиции $4a$	Mn в позиции $4c$	Mn в позиции $4b$ (Ni)	Mn в позиции $4d$ (Ga)
ФМ	> 0	> 0	> 0	> 0
ФМ-3	< 0	> 0	> 0	> 0
ФМ-4	> 0	> 0	< 0	> 0
ФМ-5	> 0	> 0	> 0	< 0
ФМ-6	> 0	> 0	< 0	< 0
ФМ-7	< 0	> 0	< 0	> 0
ФМ-8	< 0	> 0	> 0	< 0
ФМ-9	< 0	> 0	< 0	< 0

Экспериментальные исследования кристаллических структур исследуемых сплавов показывают, что в зависимости от концентрации избыточных атомов Mn, Ni или Ga (выше 50%) сплавы могут кристаллизоваться в кубические структуры пространственных групп симметрии № 225 и № 216 [5, 10]. В связи с этим на первом этапе исследований были выполнены систематические вычисления равновесных энергий и магнитного упорядочения указанных ранее структур с учетом различного атомного размещения. Результаты текущих исследований представлены на рис. 3.

Вычисления показали, что для композиций с избытком атомов Mn энергетически выгодной является структура типа № 216 с ферримагнитным типом упорядочения (ФМ-3 и ФМ-7, см. табл. 2), тогда как для композиций с содержанием атомов Mn 50% устойчивой структурой оказалась структура № 225, в которой атомы Mn располагались в позициях $8c$, атомы Ni — в позициях $4b$ и атомы Ga — в позициях $4a$. Что касается композиций с избытком атомов Ni и Ga (практически 2/3 диаграммы), то в данном случае энергетически выгодной структурой также оказалась структура типа № 225, но в данном случае атомы Ni располагались в позициях $8c$, атомы Mn — в позициях $4b$ и атомы Ga — в позициях $4a$. С точки зрения магнитного упорядочения последняя область композиций преимущественно обладает ФМ-упорядочением за исключением небольшой области композиций с ФМ-упорядочением, в ко-

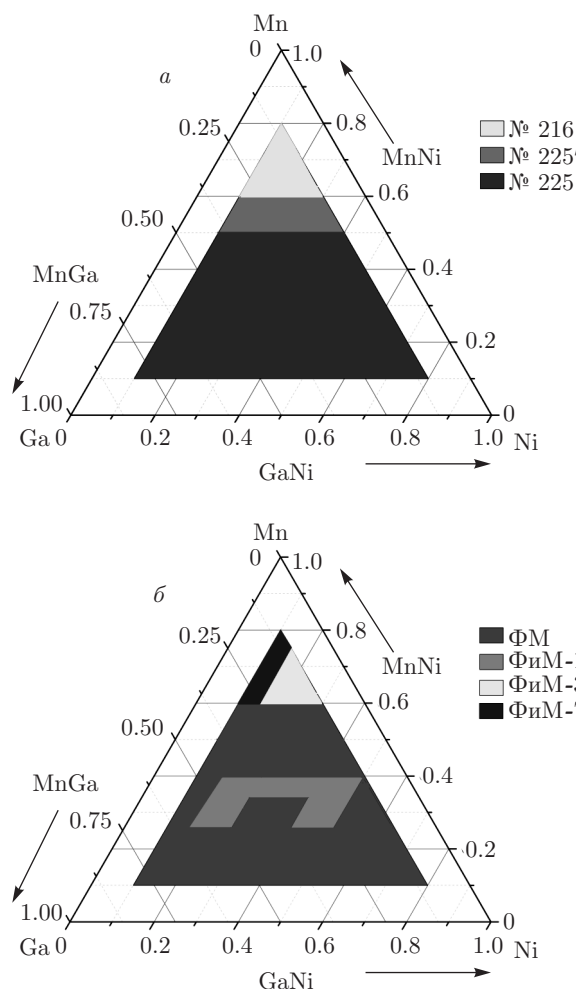


Рис. 3. Структурная (а) и магнитная (б) диаграммы сплавов Ni–Mn–Ga в аустенитной фазе, полученные из расчетов *ab initio*

торой атомы Mn располагаются как в своих позициях, так и в позициях атомов Ni. Напротив, все композиции с избытком атомов Mn демонстрируют ФМ-упорядочение. Возникновение ФМ-упорядочения обусловлено АФМ-взаимодействиями между атомами Mn, расположенными на кратчайшем расстоянии в кубических решетках групп симметрии № 225 и № 216.

На рис. 4 показаны распределения равновесного параметра решетки на тройной диаграмме сплавов Ni–Mn–Ga. Вычисления были выполнены для различных конфигураций, заданных по способам 1, 2 и 3. В целом, можно видеть, что во всех трех случаях имеет место схожее распределение равновесного параметра решетки на диаграмме. Наибольший параметр решетки (около 6.5 Å) наблюдается в левой части диаграммы с избытком Ga, что связано с боль-

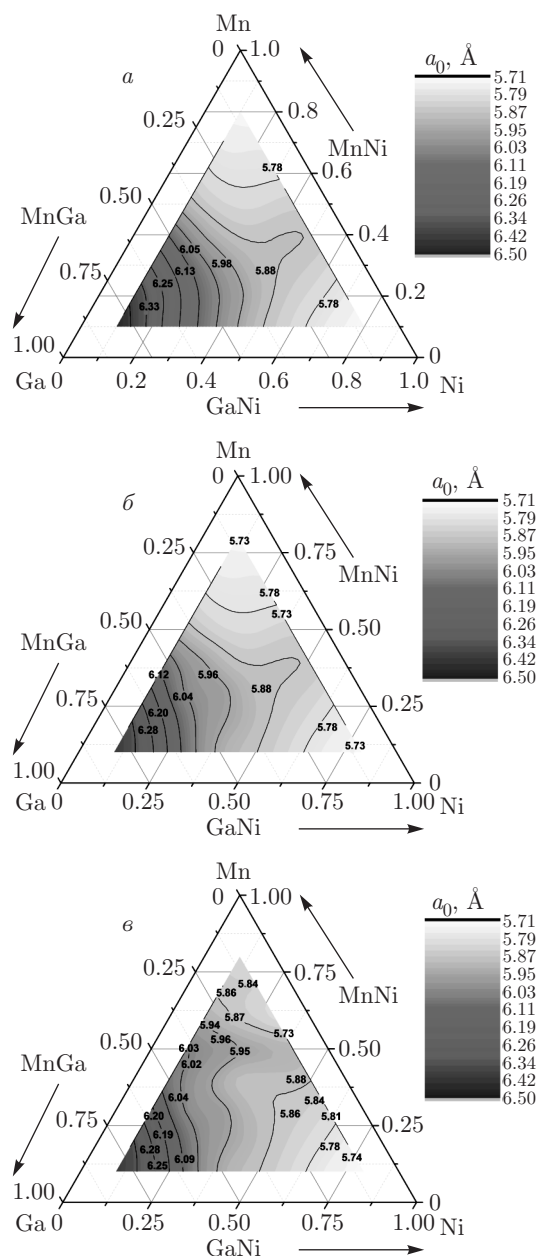


Рис. 4. Равновесный параметр кубической решетки на тройной диаграмме сплавов Ni–Mn–Ga, рассчитанный для различных композиций, заданных по способам № 1 (а), № 2 (б) и № 3 (в)

шим атомным радиусом Ga по сравнению с атомными радиусами Ni и Mn. Напротив, при увеличении концентраций атомов Ni и Mn происходит уменьшение параметра решетки. В силу того, что атомные радиусы атомов Ni и Mn практически близки к друг другу, можно видеть две области с минимальным параметром решетки (около 5.7 Å), расположенные для композиций с избытком атомов Mn и Ni.

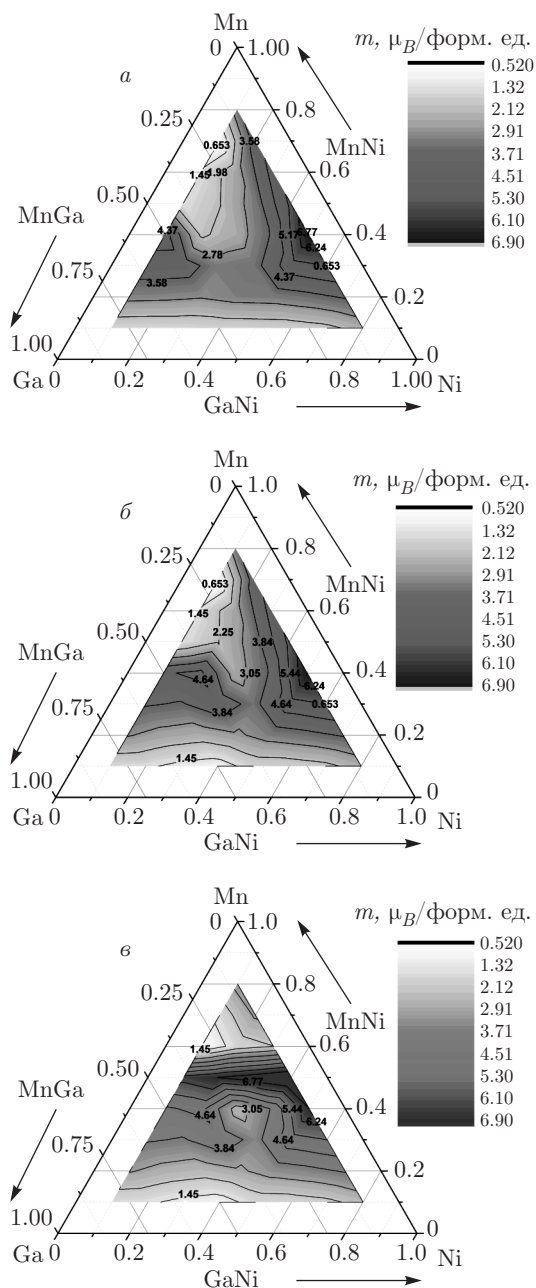


Рис. 5. Равновесный полный магнитный момент кубической решетки на тройной диаграмме сплавов Ni–Mn–Ga, построенный для различных композиций, заданных по способам № 1 (а), № 2 (б) и № 3 (е)

Результаты вычислений полного магнитного момента исследуемых композиций, спроектированные на тройную диаграмму сплавов Ni–Mn–Ga, приведены на рис. 5.

Из представленного распределения явно следует, что наибольший магнитный момент наблюдается для сплавов со средним значением концентраций

атомов Ni и Mn, тогда как области наименьшего магнитного момента наблюдаются при избытке атомов Mn и Ga. Следует также отметить практически схожие значения полных магнитных моментов для областей композиций с избытком атомов Mn, обладающих ФМ-3 и ФМ-7 (верхняя часть диаграммы), и областей композиций с малым содержанием атомов Ni и Mn, обладающих ФМ-упорядочением (нижняя часть диаграммы). Малое значение намагниченности для композиций с ФМ-упорядочением связано с большим содержанием атомов Ga (нижняя часть диаграммы), обладающих практически нулевым магнитным моментом. В результате наблюдается разбавление магнитоупорядоченной подсистемы немагнитными атомами Ga, влекущее за собой понижение полного магнитного момента композиции с малым содержанием атомов Ni и Mn.

Результаты распределения модуля всестороннего сжатия кубической решетки на тройной диаграмме сплавов Ni–Mn–Ga изображены на рис. 6. Вычисления были выполнены для различных конфигураций, заданных по способам 1, 2 и 3. Расчеты показывают, что наименьшим модулем всестороннего сжатия (около 62 ГПа) обладают сплавы с избытком Ga, тогда как средним значением (около 170 ГПа) обладают сплавы с избытком Ni и самый высокий модуль сжатия (примерно 265 ГПа) приходится на композиции с избытком Mn. Сопоставляя данные результаты с результатами для равновесного параметра решетки, представленными на рис. 4, можно проследить обратную взаимосвязь между параметром решетки и модулем всестороннего сжатия. Таким образом, чем меньше расстояние между ближайшими атомами в решетке, тем больше будет прочность межатомных связей и, соответственно, модуль упругости. Стоит также отметить, что теоретическое значение модуля всестороннего сжатия для стехиометрического сплава Ni₂MnGa составляет 152 ГПа, тогда как экспериментальная величина равна 148 ГПа [11].

На рис. 7 представлены распределения энергии формирования композиций кубической симметрии, заданных по способам 1 и 2, на тройной диаграмме Ni–Mn–Ga. Изменение данной энергии характеризует стабильность сплавов. Величина ΔE_{form} определяется по формуле (1).

Из данной диаграммы следует, что наиболее устойчивые сплавы находятся в области с избытком атомов Ni и Mn. Отметим, что формирование нестехиометрических композиций по способу 1 приводит к тому, что неустойчивые композиции с избытком Ga в кубической фазе занимают приблизительно 1/3

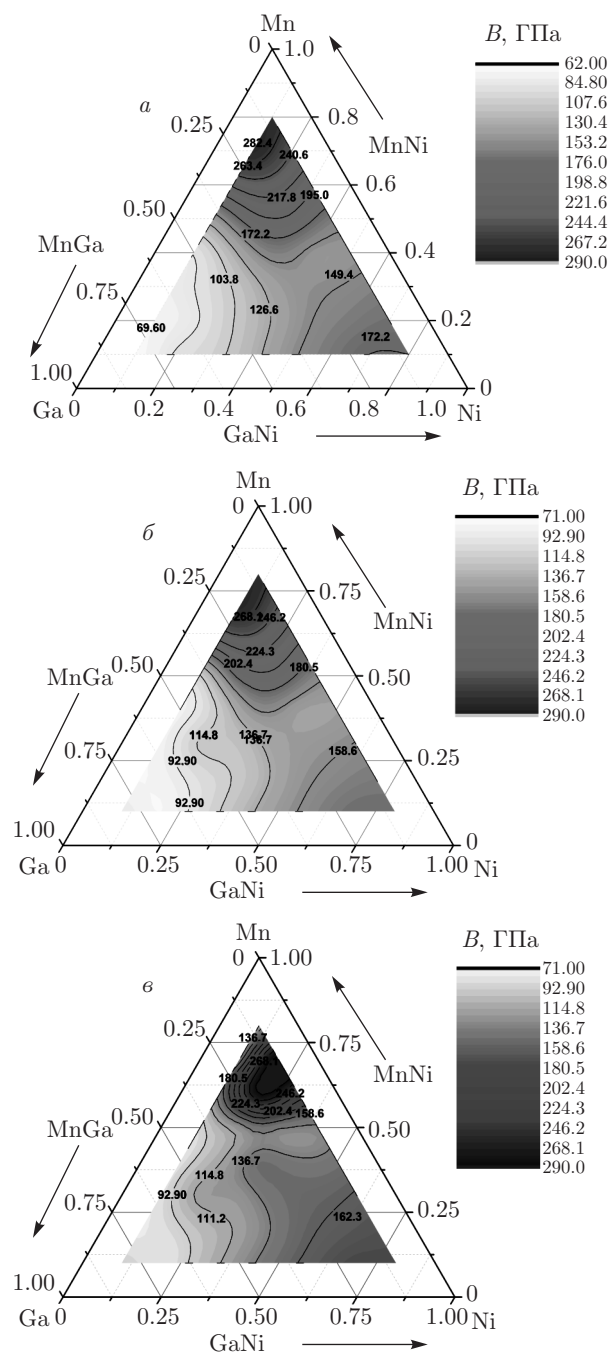


Рис. 6. Равновесный модуль всестороннего сжатия кубической решетки на тройной диаграмме сплавов Ni-Mn-Ga, рассчитанный для различных композиций, заданных по способам № 1 (а), № 2 (б) и № 3 (в)

часть области диаграммы. Напротив, формирование композиций согласно способу 2 приводит к уменьшению области неустойчивых композиций и ее смещению к области избытка Ga (левый угол диаграммы).

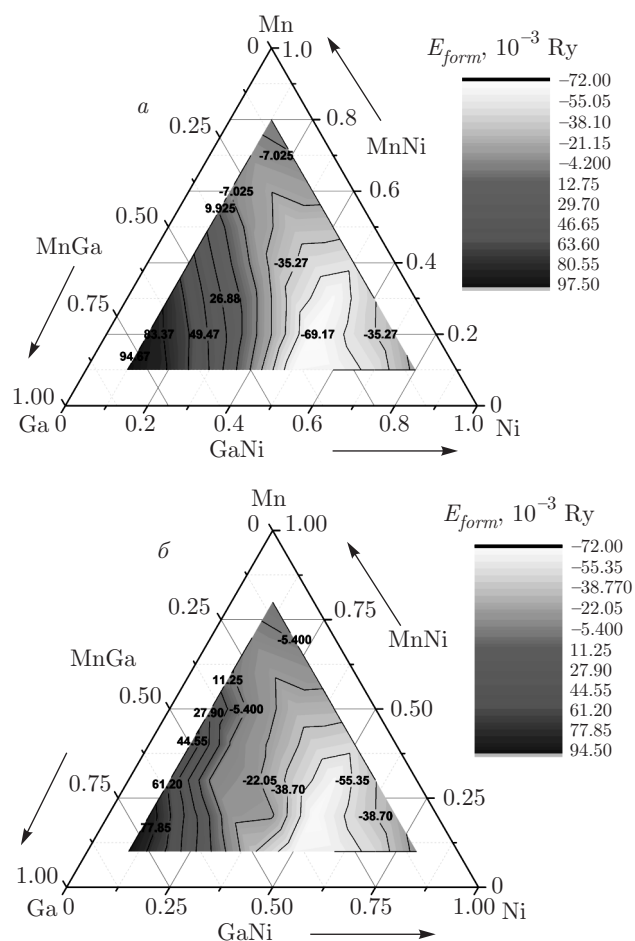


Рис. 7. Энергия формирования композиций, обладающих кубической решеткой, на тройной диаграмме сплавов Ni-Mn-Ga, рассчитанная для различных композиций, заданных по способам 1 (а) и 2 (б)

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе представлены результаты исследований магнитных и структурных свойств сплавов Гейслера Ni-Mn-Ga с помощью теории функционала плотности. Вычисления энергии основного состояния кристаллической решетки, равновесного параметра решетки, модуля всестороннего сжатия, полного магнитного момента и энергии формирования были выполнены для аустенитной (кубической) структуры типа $L2_1$ с помощью *ab initio*-пакета SPR-KKR. В качестве обменно-корреляционного потенциала было рассмотрено приближение обобщенного градиента в рамках потенциала PBE.

Систематическое исследование магнитных и структурных свойств сплавов Ni-Mn-Ga было выполнено для трех стехиометрических композиций (Ni_2MnGa , Mn_2NiGa и Ga_2MnNi) и 37 нестехиомет-

рических композиций, содержащих избыток атомов Ni, Mn и Ga. Результаты вычисления равновесного параметра решетки, полного магнитного момента, модуля всестороннего сжатия, энергии формирования кубической фазы были спроектированы на тройную диаграмму сплавов Ni–Mn–Ga. Вычисления показали, что область с избытком атомов Ga обладает наибольшим параметром решетки, наименьшими магнитным моментом и модулем всестороннего сжатия, тогда как области с избытком атомов Ni обладают наименьшим параметром решетки и средним значением модуля сжатия. Область с избытком атомов Mn характеризуется также малым параметром решетки и магнитным моментом, но наибольшим модулем всестороннего сжатия. Области со средней концентрацией Mn и Ni обладают наибольшим магнитным моментом. Вычисления энергии формирования кристаллов показали, что композиции со значительным избытком атомов Ga являются неустойчивыми в кубической фазе. Кроме того, была построена фазовая магнитная диаграмма сплавов Ni–Mn–Ga, разделяющая области с ферри- и ферромагнитным упорядочением в приблизительном соотношении соответственно 1/3 и 2/3.

Работа выполнена при поддержке CRDF (грант № FSCX-15-61151-0), Президента РФ (грант № МК-8480.2016.2) и правительства РФ (постановление № 211 от 16.03.2013 г.).

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Takagi, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* **7**, 346 (1996).
2. K. Otsuka and X. Ren, *Intermetallics* **7**, 511 (1999).
3. K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner et al., *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1966 (1996).
4. A. Sozinov, A. A. Likhachev, N. Lanska et al., *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1746 (2002).
5. А. Н. Васильев, В. Д. Бучельников, Т. Такаги, В. В. Ховайло, Э. И. Эстрин, *УФН* **173**, 577 (2003).
6. H. Ebert, D. Kodderitzsch, and J. Minar, *Rep. Progr. Phys.* **74**, 096501 (2011).
7. H. Ebert, SPR-KKR package Version 5.4 on <http://ebert.cup.uni-muenchen.de>.
8. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
9. C. G. Broyden, *Math. Comp.* **19**, 577 (1965).
10. T. Graf, C. Felser, and S. S. P. Parkin, *Progr. Sol. St. Chem.* **39**, 1 (2011).
11. P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, S. L. Town et al., *Philosophical Mag. B* **49**, 295 (1984).