

## ОСОБЕННОСТИ НАНОДВОЙНИКОВЫХ СТРУКТУР В СПЛАВАХ ГЕЙСЛЕРА $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5}\text{In}_{0,5}$ И $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}_{0,25}$

**К.Р. Ерагер, Д.Р. Байгутлин, В.В. Соколовский, В.Д. Бучельников**

Челябинский государственный университет, г. Челябинск, Российская Федерация

E-mail: eragerk@rambler.ru

**Аннотация.** Представлены результаты расчетов фазовой стабильности и структурных свойств двойниковых структур сплавов Гейслера  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5}\text{In}_{0,5}$  и  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}_{0,25}$ . Рассмотрены структуры со случайным и периодичным расположением избыточных атомов Mn в подрешетке In. Показано, что композиции  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5}\text{In}_{0,5}$  и  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}_{0,25}$  с периодами модуляции 2-5 и 3-3 соответственно являются стабильными относительно всех двойниковых структур. Распределение избыточных атомов Mn не влияет на структурные характеристики рассматриваемых концентраций. Нанодвойниковые структуры сплавов  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5}\text{In}_{0,5}$  и  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}_{0,25}$  обладают схожими параметрами кристаллической решетки. С увеличением концентрации Mn наблюдается повышение стабильности исследуемых структур по отношению к распаду на составляющие стабильные компоненты.

*Ключевые слова:* первопринципные вычисления; двойниковые структуры; фазовая стабильность; сплавы Гейслера.

### Введение

Сплавы Гейслера на основе Ni-Mn демонстрируют бездиффузионные фазовые превращения из кубического высокотемпературного аустенита в низкотемпературную мартенситную фазу, что дает возможность для более энергоэффективного магнитокалорического охлаждения [1]. Сплавы проявляют различные эффекты, такие как магнитный эффект памяти формы [2], магнитная сверхупругость [3–7], магнитокалорический эффект [8, 9], гигантское магнитосопротивление [10], обменное смещение [11], кинетическая задержка [12, 13] и т. д. Бинарный сплав NiMn в мартенситном состоянии ниже 973 К имеет тетрагональную структуру  $L1_0$  с антиферромагнитным порядком [14]. Легирование сплава NiMn Z-элементом ( $Z = \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$ ) приводит к сплавам Гейслера серии  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{2-y}\text{Z}_y$ , в которых наблюдаются модулированные и тетрагональная ( $L1_0$ ) мартенситные фазы, а также мартенситное превращение между фазами  $L1_0$  и  $L2_1$  (кубическая аустенитная структура). Постепенное увеличение концентрации элемента Z приводит к смене основного магнитного состояния с антиферромагнитного на ферромагнитное, а также к снижению температуры мартенситного перехода с последующим его исчезновением при критической концентрации, близкой к стехиометрии в зависимости от типа атома Z (In, Sn или Sb) [3, 15–18]. При промежуточном легировании сплавы  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{2-y}\text{Z}_y$  имеют модулированную моноклинную структуру в концентрации  $\text{Ni}_{1,95}\text{Mn}_{1,19}\text{Ga}_{0,86}$ , описываемую как несоизмерные 5M или 7M в мартенситном состоянии и смесь ферро- и антиферромагнитных взаимодействий [19, 20]. Наличие модулированных структур в сплавах приводит к образованию деформаций, которые и представляют особый интерес в современных технологиях. Происхождение модуляционных структур остается под вопросом, и на данный момент выдвинуто два конкурирующих объяснения [21–24].

Первое объяснение касается электронной нестабильности аустенитной фазы. Вложение поверхности Ферми в кубическую элементарную ячейку приводит к смягчению фононной моды. В результате мода колебаний решетки с определенным волновым вектором может быть возбуждена при очень низкой энергии, что приводит к легкому смещению атомных плоскостей решетки [25–27]. Поэтому модуляции интерпретируются как большие сдвиговые движения атомных слоев, застывших в равновесной мартенситной фазе.

Второе объяснение рассматривает фазовую границу между кубическим аустенитом и тетрагональным мартенситом, которая должна образоваться при переходе первого рода. Для минимизации энергии упругой деформации на границе раздела фаз необходимо переориентировать тетрагональные элементарные ячейки зеркально друг другу, которые чередуются вдоль границы раздела фаз (процесс двойникования). Различная ориентация элементарных мартенситных ячеек

связана двойниковыми границами. Если упругая энергия преобладает над энергией границы двойника, выгодно уменьшить расстояние между границами двойника до наноразмера.

В адаптивной концепции [28] модулированный мартенсит представляет собой самую короткую периодичность двойникования, определяемую параметрами решетки. Например, в сплаве Ni-Mn-Ga модулированная структура считается метастабильной, поскольку микроструктурные дефекты, такие как границы двойников, имеют избыточную энергию, которая может привести к переходу в тетрагональное основное состояние [27, 29–31]. Недавние первопринципные расчеты модулированных структур авторами [32] также показали, что самой выгодной по энергии в сплаве  $Ni_2MnGa$  является структура 4O. Ее глобальный энергетический минимум располагается около  $c/a_{NM} = 1,25$ , что на 5 мэВ/ф.е. ниже полностью оптимизированного немодулированного мартенсита. Наиболее важным является то, что структура 4O представляется неадаптивной, т. е. она не может образовываться напрямую, а только в результате сложного процесса перестройки дальнего порядка. Другими словами, сдерживающими факторами образования структуры 4O являются кинетические процессы, приводящие к тепловому гистерезису. Отметим, что двойникование значительно влияет на механические свойства конечных сплавов: прочность, пластичность, хрупкость, а также на электрические, магнитные и оптические свойства. В связи с этим интересным представляются исследования двойниковых структур на атомарном уровне с целью выявления их особенностей и роли в формировании наноструктурных состояний.

В настоящей работе представлены результаты первопринципных исследований структурных и магнитных свойств нанодвойниковых структур сплавов Гейслера на основе  $Ni_2Mn_{1,5}In_{0,5}$  и  $Ni_2Mn_{1,75}In_{0,25}$ .

## 1. Детали вычислений

Первопринципные вычисления свойств нанодвойниковых структур типа  $pn$  и  $nm$  ( $pn$  – симметричные,  $nm$  – несимметричные) для сплавов  $Ni_2Mn_{1,5}In_{0,5}$  и  $Ni_2Mn_{1,75}In_{0,25}$  (табл. 1) были выполнены с помощью теории функционала плотности, реализованной в программном пакете VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [33, 34], используя приближение GGA-PBE [35]. Геометрическая оптимизация проведена в рамках ионной релаксации для всех рассматриваемых структур с учетом ферро- (FM) и ферримагнитного (FIM) упорядочения магнитных моментов атомов Mn в «шахматном» (staggered – FIM<sub>s</sub>) и «послойном» расположении (layered – FIM<sub>l</sub>) (рис. 1). Для формирования составов  $Ni_2Mn_{1,5}In_{0,5}$  и  $Ni_2Mn_{1,75}In_{0,25}$  рассмотрены структуры с последовательным расположением избыточных атомов Mn на узлах In (Tw FIM<sub>s</sub>) и сгенерированные методом построения специальной квазислучайной структуры с распределением Mn в подрешетке In (Tw sqs FIM<sub>s</sub>), рассчитанной в программном пакете ATAT [36] (рис. 2), с помощью которого также нивелировалось образование «бесконечной плоскости» Mn вследствие увеличения его концентрации (рис. 3). Плотность  $k$  сетки составляла ~15 000 точек на атом обратной решетки. Энергия обрезки плоских волн составляла 460 эВ, а порог сходимости по энергии равнялся  $10^{-8}$  эВ/атом.

Таблица 1

Период двойникования рассматриваемых структур (Т) и количество атомов в суперячейках (N ат.)

Т	2-1	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	1-8	1-1	2-2	3-3	4-4	5-5	6-6	7-7	8-8
N ат.	48	80	96	112	128	144	144	32	65	96	128	160	192	224	256

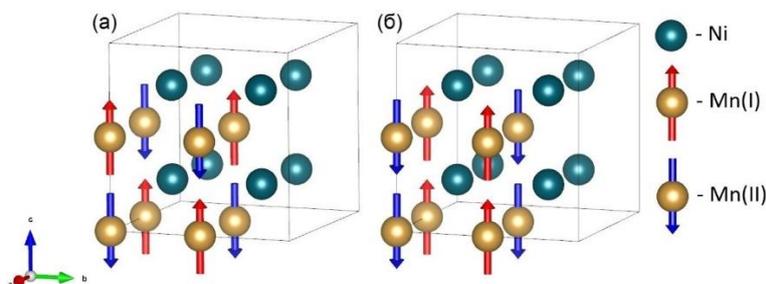


Рис. 1. Распределение магнитных моментов в 16-атомной суперячейке сплава  $Ni_8Mn_8$ :  
а – FIM<sub>s</sub>, б – FIM<sub>l</sub> упорядочения

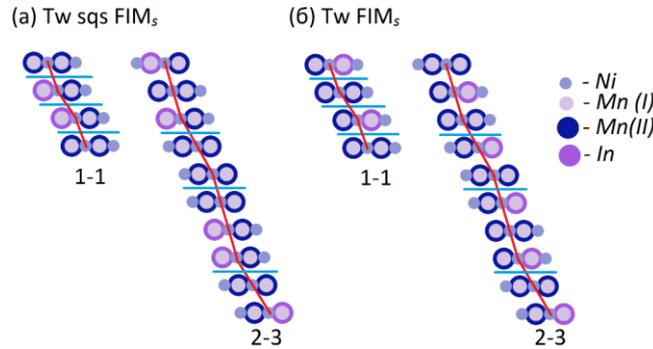


Рис. 2. Примеры двойниковых структур для сплава  $Ni_2Mn_{1.75}In_{0.25}$ : а – расположение избыточных атомов согласно расчетам в программном пакете ATAT (Tw sqs FIM<sub>s</sub>), б – последовательное расположение избыточных атомов Mn в подрешетке In (Tw FIM<sub>s</sub>) Красной ломаной линией обозначен период двойничивания, а синей – двойниковые границы

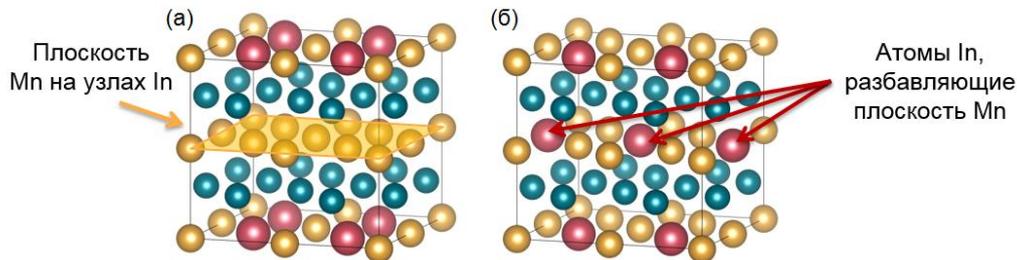


Рис. 3. а – образование марганцевой плоскости в 32-х атомной суперячейке сплава  $Ni_2Mn_{1.5}In_{0.5}$  FIM<sub>s</sub> вследствие расположения избыточных атомов Mn в узлах In, б – энергетически выгодная структура с атомами In (sqs FIM), расположенными в плоскости, позволяющими нивелировать дефект «бесконечной плоскости» атомов Mn

## 2. Результаты вычислений

Для исследования вопросов устойчивости кубической структуры по отношению к тетрагональному искажению нами были выполнены расчеты полной энергии кристалла как функции тетрагонального искажения  $c/a$  для систем с ферро- и ферримагнитным упорядочением магнитных моментов. Данные зависимости представлены на рис. 4 и 5. Графики построены нормировано на тетрагональную фазу основного состояния рассматриваемых сплавов. По данным расчетов геометрической оптимизации кристаллических структур двойниковые структуры с последовательным расположением избыточных атомов Mn демонстрируют большую энергию основного состояния, что говорит о фазовой нестабильности. Это связано с образованием марганцевой «бесконечной плоскости» в слое кристалла, которая является дефектом (рис. 3). Термин «бесконечная плоскость» вытекает из теоремы Блоха. В связи с этим на следующем этапе использовался программный пакет ATAT, который позволяет предсказать наиболее вероятное и энергетически выгодное расположение нужных атомов в структуре.

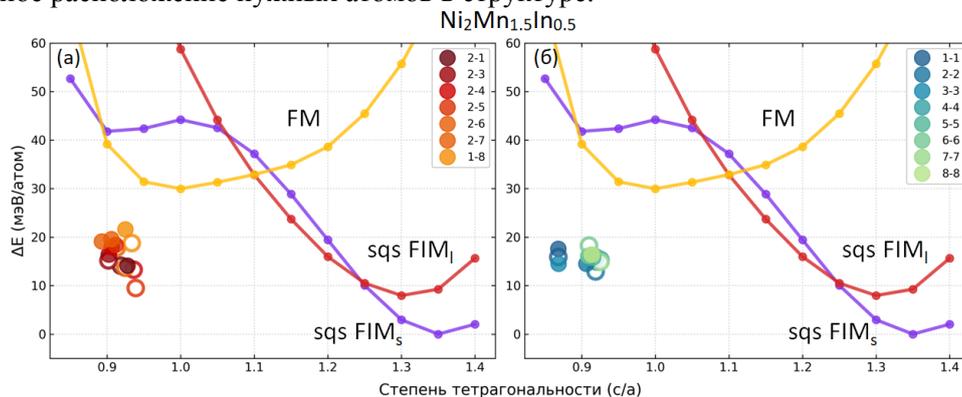


Рис. 4. Зависимость полной энергии  $\Delta E$  от тетрагонального искажения  $c/a$  для сплава  $Ni_2Mn_{1.5}In_{0.5}$  с FM, FIM<sub>s</sub>-и FIM<sub>l</sub>: а – pm двойниковые структуры, б – pp двойниковые структуры. Открытыми символами обозначены двойниковые структуры Tw sqs FIM<sub>s</sub>, а закрашенными – Tw FIM<sub>s</sub>

Можно видеть, что в случае сплава  $Ni_2Mn_{1.5}In_{0.5}$  возможен переход из ферромагнитной аустенитной фазы в ферримагнитную мартенситную sqs FIM<sub>s</sub> фазу с энергией кристалла  $E = -6,52$  эВ/атом. Самой стабильной из всех рассматриваемых двойниковых структур сплава  $Ni_2Mn_{1.5}In_{0.5}$

является структура 2-5 со степенью тетрагональности  $c/a \sim 0,94$  и энергией основного состояния  $E = -6,51$  эВ/атом. Разница с тетрагональной  $FIM_s$  фазой составляет  $\sim 9,5$  мэВ/атом.

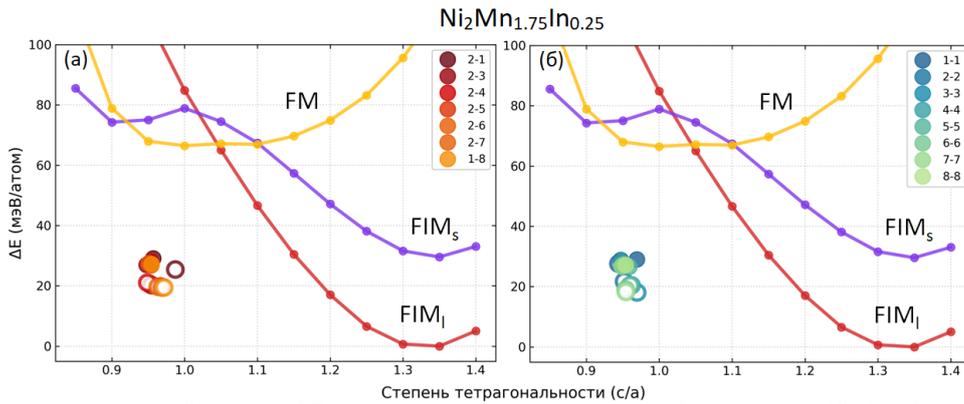


Рис. 5. Зависимость полной энергии  $\Delta E$  от тетрагонального искажения  $c/a$  для сплава  $Ni_2Mn_{1,75}In_{0,25}$  с FM,  $FIM_s$  и  $FIM_l$ : а –  $nm$ , б –  $pn$  двойниковые структуры. Открытыми символами обозначены двойниковые структуры Tw sqs  $FIM_s$ , а закрашенными – Tw  $FIM_s$

В сплаве  $Ni_2Mn_{1,75}In_{0,25}$  наблюдается переход из ферромагнитной аустенитной фазы в ферри-магнитную мартенситную  $FIM_l$  фазу с энергией основного состояния  $E = -6,94$  эВ/атом. Самой стабильной из всех рассматриваемых двойниковых структур сплава  $Ni_2Mn_{1,75}In_{0,25}$  является симметричная структура 3-3 со степенью тетрагональности  $c/a \sim 0,97$  и энергией основного состояния  $E = -6,925$  эВ/атом. Разница с тетрагональной  $FIM_l$  фазой составляет  $\sim 18,1$  мэВ/атом.

На рис. 6 представлена рассчитанная разница энергий между рассматриваемыми двойниковыми структурами Tw  $FIM_s$  и Tw sqs  $FIM_s$ , наглядно демонстрирующая стабильность композиций, сгенерированных программным пакетом АТАТ. Для сплава  $Ni_2Mn_{1,5}In_{0,5}$  разница между самой выгодной структурой двойника 2-5 Tw sqs  $FIM_s$  и 2-5 Tw  $FIM_s$  составляет  $\sim 8,97$  мэВ/атом, тогда как для сплава  $Ni_2Mn_{1,75}In_{0,25}$  разница в энергии между структурами 3-3 Tw sqs  $FIM_s$  и 3-3 Tw  $FIM_s$  близка к  $\sim 8,59$  мэВ/атом. Нанодвойниковые структуры 2-1, 3-3, 4-4 и 5-5 сплава  $Ni_2Mn_{1,5}In_{0,5}$  характеризуются близкими по значениям энергиями с разницей  $< 0,5$  мэВ/атом между Tw  $FIM_s$  и Tw sqs  $FIM_s$  типами двойников.

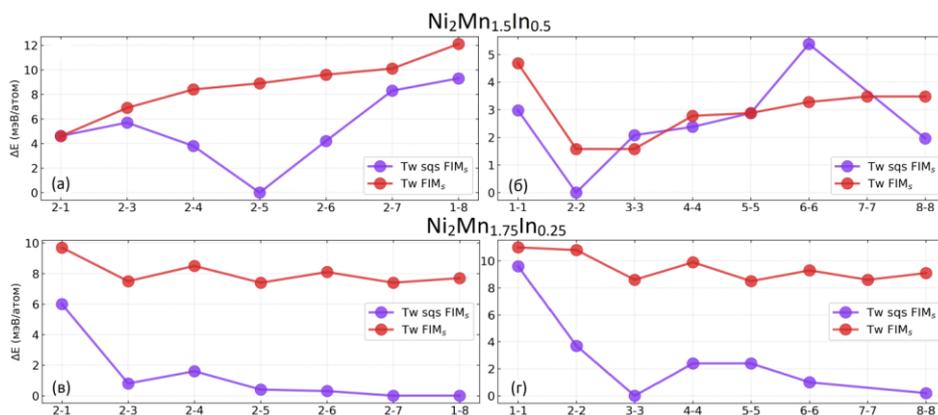


Рис. 6. Зависимость полной энергии  $\Delta E$  от модуляции сплавов: а, б –  $Ni_2Mn_{1,5}In_{0,5}$  и в, г –  $Ni_2Mn_{1,75}In_{0,25}$  для  $nm$  (а, в) и  $pn$  (б, г) двойниковых структур Tw  $FIM_s$  и Tw sqs  $FIM_s$

Перейдем к обсуждению значений параметров решеток всех нанодвойников, прошедших геометрическую оптимизацию, в рамках оценки сходимости структурных характеристик Tw  $FIM_s$  и Tw sqs  $FIM_s$ .

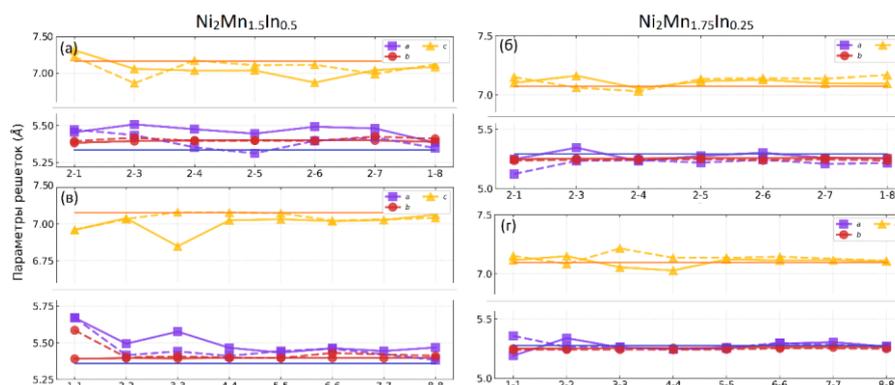


Рис. 7. Зависимость параметров решетки от модуляции сплавов: а, б –  $Ni_2Mn_{1.5}In_{0.5}$  и в, г –  $Ni_2Mn_{1.75}In_{0.25}$  для  $nm$  (а, б) и  $ll$  (в, г) двойниковых структур  $Tw FIM_s$  – непрерывная линия и  $Tw sqs FIM_s$  – пунктирная линия; синей и оранжевой линией обозначены параметры решеток для минимумов  $FIM_s$  и  $FIM_l$  в немодулированных мартенситных фазах в соответствии с рассматриваемыми композициями

По данным расчетов параметров решеток для всех исследованных структур наблюдается согласованность между  $Tw FIM_s$  и  $Tw sqs FIM_s$ , что говорит об отсутствии влияния распределения избыточных атомов Mn в подрешетке In на структурные характеристики сплавов, прошедших полную геометрическую оптимизацию.

Рассмотрим далее вопрос фазовой стабильности исследуемых соединений по отношению к их сегрегации на составляющие стабильные компоненты. Для сплавов  $Ni_2Mn_{1.5}In_{0.5}$  и  $Ni_2Mn_{1.75}In_{0.25}$  были сгенерированы все возможные комбинации реакций вероятного распада на стабильные компоненты с соответствующими стехиометрическими коэффициентами:

Таблица 2

Реакции вероятного распада на стабильные компоненты сплавов  $Ni_2Mn_{1.5}In_{0.5}$  и  $Ni_2Mn_{1.75}In_{0.25}$

№	Реактант	Продукты распада
$Ni_2Mn_{1.5}In_{0.5}$		
1	$261 Ni_8Mn_6In_2 \rightarrow$	$58 In_9 + 27 Mn_{58} + 522 Ni_4$
2	$406 Ni_8Mn_6In_2 \rightarrow$	$29 In_{28}Ni_{12} + 42 Mn_{58} + 725 Ni_4$
3	$174 Ni_8Mn_6In_2 \rightarrow$	$116 In_3Ni_3 + 18 Mn_{58} + 261 Ni_4$
4	$261 Ni_8Mn_6In_2 \rightarrow$	$58 In_9 + 15 Mn_{58} + 696 MnNi_3$
5	$1218 Ni_8Mn_6In_2 \rightarrow$	$87 In_{28}Ni_{12} + 76 Mn_{58} + 2900 MnNi_3$
6	$87 Ni_8Mn_6In_2 \rightarrow$	$58 In_3Ni_3 + 6 Mn_{58} + 174 MnNi_3$
7	$36 Ni_8Mn_6In_2 \rightarrow$	$8 In_9 + 18 Ni_4 + 27 Ni_8Mn_8$
8	$72 Ni_8Mn_6In_2 \rightarrow$	$16 In_9 + 72 MnNi_3 + 45 Ni_8Mn_8$
9	$28 Ni_8Mn_6In_2 \rightarrow$	$2 In_{28}Ni_{12} + 8 Ni_4 + 21 Ni_8Mn_8$
10	$28 Ni_8Mn_6In_2 \rightarrow$	$2 In_{28}Ni_{12} + 16 MnNi_3 + 19 Ni_8Mn_8$
11	$12 Ni_8Mn_6In_2 \rightarrow$	$8 In_3Ni_3 + 9 Ni_8Mn_8$
$Ni_2Mn_{1.75}In_{0.25}$		
1	$522 Ni_8Mn_7In_1 \rightarrow$	$58 In_9 + 63 Mn_{58} + 1044 Ni_4$
2	$812 Ni_8Mn_7In_1 \rightarrow$	$29 In_{28}Ni_{12} + 98 Mn_{58} + 1537 Ni_4$
3	$348 Ni_8Mn_7In_1 \rightarrow$	$116 In_3Ni_3 + 42 Mn_{58} + 609 Ni_4$
4	$522 Ni_8Mn_7In_1 \rightarrow$	$58 In_9 + 39 Mn_{58} + 1392 MnNi_3$
5	$2436 Ni_8Mn_7In_1 \rightarrow$	$87 In_{28}Ni_{12} + 188 Mn_{58} + 6148 MnNi_3$
6	$87 Ni_8Mn_7In_1 \rightarrow$	$29 In_3Ni_3 + 7 Mn_{58} + 203 MnNi_3$
7	$72 Ni_8Mn_7In_1 \rightarrow$	$8 In_9 + 18 Ni_4 + 63 Ni_8Mn_8$
8	$144 Ni_8Mn_7In_1 \rightarrow$	$16 In_9 + 72 MnNi_3 + 117 Ni_8Mn_8$
9	$56 Ni_8Mn_7In_1 \rightarrow$	$2 In_{28}Ni_{12} + 8 Ni_4 + 49 Ni_8Mn_8$
10	$56 Ni_8Mn_7In_1 \rightarrow$	$2 In_{28}Ni_{12} + 16 MnNi_3 + 47 Ni_8Mn_8$
11	$24 Ni_8Mn_7In_1 \rightarrow$	$8 In_3Ni_3 + 21 Ni_8Mn_8$

Список стабильных бинарных соединений был взят из базы данных Materials project [37]. В результате была рассчитана энергия формирования  $E_{form}$  как разница  $E_{tot}$  и сумма  $E_i$  возможных бинарных соединений:

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

где  $E_{tot}$  – полная энергия,  $E_i$  – энергия каждого компонента в его кристаллической структуре,  $N$  – различное количество компонентов распада. Отрицательное значение  $E_{form}$  указывает на то, что данное соединение будет устойчивым к сегрегации на смесь бинарных соединений и чистых элементов и наоборот. Это означает, что данное соединение может быть синтезировано в равновесных физических условиях.

В обогащенных сплавах  $Ni_2Mn_{1+x}In_{1-x}$ , с увеличением концентрации Mn за счет уменьшения содержания In по отношению к стехиометрии ( $x = 0$ ) можно говорить о постепенном увеличении вероятной стабильности композиций вплоть до критического насыщения Mn (рис. 8), близкого к концентрации композиции  $Ni_2Mn_2$ . Для самой энергетически «выгодной» структуры  $nm$  2-5 Tw sqs FIM<sub>s</sub> сплава  $Ni_2Mn_{1,5}In_{0,5}$  характерно наличие лишь трех реакций распада, гарантирующих отрицательную энергию формирования, обеспечивающую стабильность композиций. С увеличением концентрации Mn до  $x = 0,75$  наблюдается 5 стабильных реакций для структуры  $nn$  3-3 Tw sqs FIM<sub>s</sub> и 4 устойчивые реакции для структуры  $nm$  3-3 Tw FIM<sub>s</sub>. Данное наблюдение позволяет сделать предположение о существовании наиболее устойчивых к распаду двойниковых структур в бинарном сплаве  $Ni_2Mn_2$ .

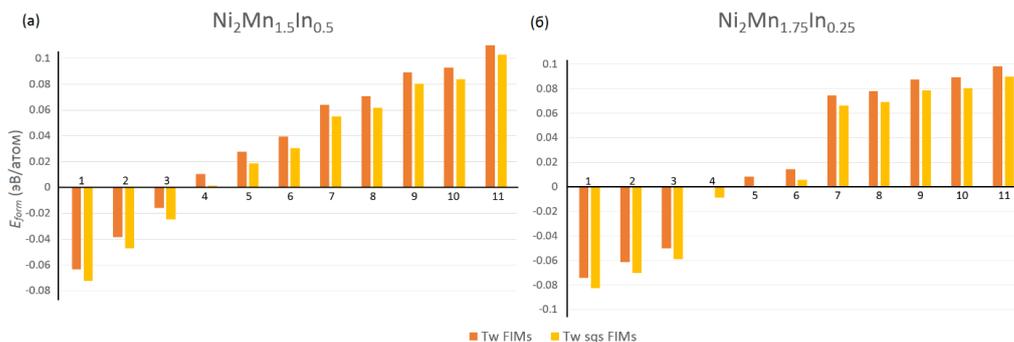


Рис. 8. Энергия формирования двойниковых структур  $nm$  2-5 и  $nn$  3-3 Tw FIM<sub>s</sub> и Tw sqs FIM<sub>s</sub> сплавов а –  $Ni_2Mn_{1,5}In_{0,5}$  и б –  $Ni_2Mn_{1,75}In_{0,25}$  соответственно, где 1 ... 11 – рассмотренные реакции распада, представленные в табл. 2

## Заключение

По данным проведенных исследований показана возможность мартенситного перехода из FM аустенитной фазы  $L2_1$  в FIM<sub>s</sub> и FIM<sub>l</sub> для сплавов  $Ni_2Mn_{1,5}In_{0,5}$  и  $Ni_2Mn_{1,75}In_{0,25}$  соответственно. Дефект структуры, связанный с образованием марганцевой «бесконечной плоскости» в слое кристалла, возможно нивелировать путем генерирования ячейки методом построения специальной квазислучайной структуры с распределением Mn в подрешетке In. Нанодвойниковые структуры с периодом модуляции 2-5 Tw sqs FIM<sub>s</sub> и 3-3 Tw sqs FIM<sub>s</sub> для  $Ni_2Mn_{1,5}In_{0,5}$  и для  $Ni_2Mn_{1,75}In_{0,25}$ , соответственно, являются самыми стабильными относительно всех двойниковых структур с разницей относительно тетрагональной фазы на ~ 9,5 мэВ/атом и ~ 18,1 мэВ/атом соответственно. Распределение избыточных атомов Mn не влияет на структурные характеристики конечных рассматриваемых сплавов. С увеличением концентрации Mn наблюдается увеличение количества стабильных реакций распада, что говорит о наиболее вероятной стабильности нанодвойниковых структур в сплаве  $Ni_2Mn_2$ .

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках госзадания № 075-01493-23-00. К.Р. Ерагер выражает благодарность фонду поддержки молодых ученых ФГБОУ ВО «ЧелГУ».

## Литература

1. Inverse Magnetocaloric Effect in Ferromagnetic Ni–Mn–Sn Alloys / Т. Krenke, Е. Duman, М. Acet *et al.* // Nat. Mater. – 2005. – Vol. 4. – 450 p.

2. Magnetic Order and Phase Transformation in Ni<sub>2</sub>MnGa / P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, S.L. Town, M.S. Peak // *Philosophical Magazine B*. – 1984. – Vol. 49, Iss. 3. – P. 295–310.
3. Magnetic and Martensitic Transformations of NiMnX(X=In,Sn,Sb) Ferromagnetic Shape Memory Alloys / Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda *et al.* // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 85, Iss. 19. – P. 4358.
4. Martensitic Transitions and the Nature of Ferromagnetism in the Austenitic and Martensitic States of Ni–Mn–Sn Alloys / T. Krenke, M. Acet, E.F. Wassermann *et al.* // *Phys. Rev. B*. – 2005. – Vol. 72, Iss. 1. – p. 014412.
5. Ferromagnetism in the Austenitic and Martensitic States of Ni–Mn–In alloys / T. Krenke, M. Acet, E.F. Wassermann *et al.* // *Phys. Rev. B*. – 2006. – Vol. 73, Iss. 17. – P. 174413.
6. Magnetic superelasticity and inverse magnetocaloric effect in Ni–Mn–In / T. Krenke, E. Duman, M. Acet *et al.* // *Phys. Rev. B*. – 2007. – Vol. 75, Iss. 10. – P. 104414.
7. Magnetic-Field-Induced Shape Recovery by Reverse Phase Transformation / R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito *et al.* // *Nature*. – 2006. – Vol. 439. – P. 957–960.
8. Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni–Mn–Sn alloys / T. Krenke, E. Duman, M. Acet // *Nat. Mater.* – 2005. – Vol. 4. – 450 p. DOI: 10.1038/nmat1395
9. Cooling and heating by adiabatic magnetization in the Ni<sub>50</sub>Mn<sub>34</sub>In<sub>16</sub> magnetic shape-memory alloy / X. Moya, L. Mañosa, A. Planes *et al.* // *Phys. Rev. B*. – 2007. – Vol. 75, Iss. 18. – P. 184412.
10. Giant magnetoresistance and large inverse magnetocaloric effect in Ni<sub>2</sub>Mn<sub>1.36</sub>Sn<sub>0.64</sub> alloy / S. Chatterjee, S. Giri, S. Majumdar, S.K. De // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2009. – Vol. 42. – P. 065001.
11. Exchange Bias Behavior in Ni–Mn–Sb Heusler Alloys / M. Khan, I. Dubenko, S. Stadler, N. Ali // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – Vol. 91, Iss. 7. – P. 072510.
12. Kinetic Arrest of Martensitic Transformation in the NiCoMnIn Metamagnetic Shape Memory Alloy / W. Ito, K. Ito, R.Y. Umetsu *et al.* // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – Vol. 92, Iss. 2. – P. 021908.
13. Sharma, V.K. Kinetic Arrest of the First Order Austenite to Martensite Phase Transition in Ni<sub>50</sub>Mn<sub>34</sub>In<sub>16</sub>: dc Magnetization Studies B / V.K. Sharma, M.K. Chattopadhyay, S. Roy // *Phys. Rev. B*. – 2007. – Vol. 76, Iss. 14. – P. 140401(R).
14. Structures and Phase Transformations in the Mn–Ni System Near Equiatomic Concentration / E. Kren, E. Nagy, L. Pal, P. Szabo // *J. Phys. Chem. Sol.* – 1968. – Vol. 29. – P. 101–108.
15. Planes, A. Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys / A. Planes, L. Mañosa, M. Acet // *J. Phys.: Condens Matter*. – 2009. – Vol. 21, no. 23. – P. 233201.
16. Tailoring Magnetic and Magnetocaloric Properties of Martensitic Transitions in Ferromagnetic Heusler Alloys / S. Aksoy, T. Krenke, M. Acet *et al.* // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – Vol. 91, Iss. 24. – P. 241916.
17. A First-Principles Investigation of the Compositional Dependent Properties of Magnetic Shape Memory Heusler Alloys / M. Siewert, M.E. Gruner, A. Hucht *et al.* // *Adv. Eng. Mater.* – 2012. – Vol. 14, Iss. 8. – 530 p.
18. Interaction of Phase Transformation and Magnetic Properties of Heusler Alloys: A Density Functional Theory Study / P. Entel, M.E. Gruner, D. Comtesse, M. Wuttig // *JOM*. – 2013. – Vol. 65. – P. 1540.
19. Commensurate and incommensurate “5M” modulated crystal structures in Ni–Mn–Ga martensitic phases / L. Righi, F. Albertini, L. Pareti *et al.* // *Acta Mater.* – 2007. – Vol. 55, Iss. 15. – P. 5237.
20. Crystal structure of 7M modulated Ni–Mn–Ga martensitic phase / L. Righi, F. Albertini, E. Villa *et al.* // *Acta Mater.* – 2008. – Vol. 56, Iss. 16. – p. 4529.
21. Collective Modes and Structural Modulation in Ni–Mn–Ga(Co) Martensite Thin Films Probed by Femtosecond Spectroscopy and Scanning Tunneling Microscopy / M. Schubert, H. Schaefer, J. Mayer *et al.* // *Phys. Rev. Lett.* – 2015. – Vol. 115, Iss. 7. – P. 076402.
22. Ab initio Prediction of Martensitic and Intermartensitic Phase Boundaries in Ni–Mn–Ga / B. Dutta, A. Çakır, C. Giacobbe *et al.* // *Phys. Rev. Lett.* – 2016. – Vol. 116, Iss. 2. – P. 025503.
23. Adaptive Modulation in Ni<sub>2</sub>Mn<sub>1.4</sub>In<sub>0.6</sub> Magnetic Shape Memory Heusler Alloy / P. Devi, S. Singh, B. Dutta *et al.* // *Phys. Rev. B*. – 2018. – Vol. 97, Iss. 22. – P. 224102.

24. Structure and Microstructure of Ni-Mn-Ga Single Crystal Exhibiting Magnetic Shape Memory Effect Analysed by High Resolution X-ray Diffraction / O. Heczko, P. Cejpek, J. Drahokoupil, V. Holy // *Acta Mater.* – 2016. – Vol. 115. – P. 250–258.
25. Lee, Y. Generalized susceptibility of the magnetic shape-memory alloy  $Ni_2MnGa$  / Y. Lee, J.Y. Rhee, B.N. Harmon // *Phys. Rev. B.* – 2002. – Vol. 66, Iss. 5. – P. 054424.
26. Bungaro C., Rabe K.M., Dal Corso A. First-Principles Study of Lattice Instabilities in Ferromagnetic  $Ni_2MnGa$  / C. Bungaro, K.M. Rabe, A. Dal Corso // *Phys. Rev. B.* – 2003. – Vol. 68, Iss. 13. – P. 134104.
27. The Role of Adaptive Martensite in Magnetic Shape Memory Alloys / R. Niemann, U.K. Röbner, M.E. Gruner *et al.* // *Adv. Eng. Mater.* – 2012. – Vol. 14, Iss. 8. – P. 562–581.
28. Khachaturyan, A.G. Adaptive phase formation in martensitic transformation / A.G. Khachaturyan, S.M. Shapiro, S. Semenovskaya // *Phys. Rev. B.* – 1991. – Vol. 43, Iss. 13. – P. 10832.
29. Modulated Martensite: Why it Forms and Why it Deforms Easily / S. Kaufmann, R. Niemann, T. Thersleff *et al.* // *New J. of Phys.* – 2011. – Vol. 13. – P. 053029.
30. Müllner, P. Deformation of Hierarchically Twinned Martensite / P. Müllner, A.H. King // *Acta Mater.* – 2010. – Vol. 58, Iss. 16. – P. 5242.
31. Adaptive Modulations of Martensites / S. Kaufmann, U.K. Röbner, O. Heczko *et al.* // *Phys. Rev. Lett.* – 2010. – Vol. 104, Iss. 14. – P. 145702.
32. Modulations in Martensitic Heusler Alloys Originate from Nanotwin Ordering / M.E. Gruner, R. Niemann, P. Entel *et al.* // *Sci. rep.* – 2018. – Vol. 8. – pp. 1–12.
33. Kresse, G. Efficient Iterative Schemes for *ab initio* Total-Energy Calculations using a Plane-Wave Basis Set / G. Kresse, J. Furthmüller // *Phys. Rev. B.* – 1996. – Vol. 54, Iss. 16. – P. 11169.
34. Kresse, G. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method / G. Kresse, D. Joubert // *Phys. Rev. B.* – 1999. – Vol. 59. – P. 1758.
35. Perdew, J.P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Phys. Rev. B.* – 1996. – Vol. 77, Iss. 18. – P. 3865.
36. van de Walle, A. The Alloy-Theoretic Automated Toolkit: A User Guide / A. van de Walle, M. Asta, G. Ceder // *Brown University, Providence, RI, Tech. Rep.* – 2019. <https://www.brown.edu/Departments/Engineering/Labs/avdw/atat/manual.pdf>
37. Commentary: The Materials Project: A Materials Genome Approach to Accelerating Materials Innovation / A. Jain, S.P. Ong, G. Hautier *et al.* // *APL Mater.* 2013. – Vol. 1, Iss. 1. – P. 011002.

Поступила в редакцию 26 апреля 2023 г.

#### Сведения об авторах

Ерагер Ксения Романовна – аспирант, Челябинский государственный университет, г. Челябинск, Российская Федерация, e-mail: eragerk@rambler.ru

Байгутлин Данил Расулович – аспирант, Челябинский государственный университет, г. Челябинск, Российская Федерация.

Соколовский Владимир Владимирович – доктор физико-математических наук, доцент, Челябинский государственный университет, г. Челябинск, Российская Федерация, e-mail: vsokolovsky84@mail.ru

Бучельников Василий Дмитриевич – доктор физико-математических наук, профессор, Челябинский государственный университет, г. Челябинск, Российская Федерация, e-mail: buche@csu.ru

**PECULIARITIES OF NANOTWIN STRUCTURES IN  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5}\text{In}_{0,5}$   
AND  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}_{0,25}$  HEUSLER ALLOYS**

**K.R. Erager, D.R. Baigutlin, V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov**  
*Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russian Federation*  
E-mail: eragerk@rambler.ru

Abstract. This article presents the results of calculating the phase stability and structural properties of the twin structures of  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5}\text{In}_{0,5}$  and  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}_{0,25}$  Heusler alloys. The structures with a random and periodic arrangement of Mn-excess atoms in the In sublattice were considered. It is shown that the compositions of  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5}\text{In}_{0,5}$  and  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}_{0,25}$ , with modulation periods of 2–5 and 3–3, respectively, are stable relative to all twin structures. The distribution of Mn-excess atoms does not affect the structural characteristics of the systems. The nanotwin structures of  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5}\text{In}_{0,5}$  and  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}_{0,25}$  alloys possess similar crystal lattice parameters. An increase in the stability of the structures with respect to the decomposition into constituent stable components is observed with an increase in the concentration of Mn.

*Keywords: ab initio calculations; twin structures; phase stability; Heusler alloys.*

**References**

1. Krenke T., Duman E., Acet M., Wassermann E. F., Moya X., Mañosa L, Planes A. Inverse Magnetocaloric Effect in Ferromagnetic Ni–Mn–Sn Alloys. *Nat. Mater.*, 2005, Vol. 4, pp. 450–454. DOI: 10.1038/nmat1395.
2. Webster P.J., Ziebeck K.R.A., Town S.L., Peak M.S. Magnetic Order and Phase Transformation in  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ . *Philos. Mag.*, 1984, Vol. 49, Iss. 3, pp. 295–310. DOI: DOI: 10.1080/13642817408246515
3. Sutou Y., Imano Y., Koeda N., Omori T., Kainuma R., Ishida K., Oikawa K. Magnetic and Martensitic Transformations of  $\text{NiMnX}$  ( $X=\text{In, Sn, Sb}$ ) Ferromagnetic Shape Memory Alloys. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, Vol. 85, Iss. 19, pp. 4358. DOI: 10.1063/1.1808879
4. Krenke T., Acet M., Wassermann E.F., Moya X., Mañosa L, Planes A. Martensitic Transitions and the Nature of Ferromagnetism in the Austenitic and Martensitic States of Ni–Mn–Sn Alloys. *Phys. Rev. B*. 2005, Vol. 72, Iss. 1, pp. 014412. DOI: 10.1103/PhysRevB.72.014412
5. Krenke T., Acet M., Wassermann E. F., Moya X., Mañosa L, Planes A. Ferromagnetism in the Austenitic and Martensitic States of Ni–Mn–In Alloys. *Phys. Rev. B*. 2006. Vol. 73, Iss. 17. pp. 174413. DOI: 10.1103/PhysRevB.73.174413
6. Krenke T., Duman E., Acet M., Wassermann E. F., Moya X., Mañosa L, Planes A. Suard E., Ouladdiaf B. Magnetic Superelasticity and Inverse Magnetocaloric Effect in Ni–Mn–In. *Phys. Rev. B.*, 2007, Vol. 75, Iss. 10, p. 104414. DOI: 10.1103/PhysRevB.75.104414
7. Kainuma R., Imano Y., Ito W., Sutou Y., Morito H., Okamoto S., Kitakami O., Oikawa K., Fujita A., Kanomata T., Ishida K. Magnetic-Field-Induced Shape Recovery by Reverse Phase Transformation. *Nature*, 2006, Vol. 439, pp. 957–960. DOI: 10.1038/nature04493
8. Krenke T., Duman E., Acet M., Wassermann E. F., Moya X., Mañosa L, Planes A. Inverse Magnetocaloric Effect in Ferromagnetic Ni–Mn–Sn alloys. *Nat. Mater.*, 2005, Vol. 4, 450 p. DOI: 10.1038/nmat1395
9. Moya X., Mañosa L, Planes A., Aksoy S., M. Acet, Wassermann E. F., and Krenke T. Cooling and heating by adiabatic magnetization in the  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$  magnetic shape-memory alloy. *Phys. Rev. B.*, 2007, Vol. 75, Iss. 18, pp. 184412. DOI: 10.1103/PhysRevB.75.184412.
10. Chatterjee S., Giri S., Majumdar S., De S. K. Giant magnetoresistance and large inverse magnetocaloric effect in  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,36}\text{Sn}_{0,64}$  alloy. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2009, Vol. 42, pp. 065001. DOI: 10.1088/0022-3727/42/6/065001

11. Khan M., Dubenko I., Stadler S., Ali N. Exchange Bias Behavior in Ni-Mn-Sb Heusler Alloys. *Appl. Phys. Lett.* 2007. Vol. 91, Iss. 7. pp. 072510. DOI: 10.1063/1.2772233
12. Ito W., Ito K., Umetsu R. Y., Kainuma R., Koyama K., Watanabe K., Fujita A., Oikawa K., Ishida K., Kanomata T. Kinetic Arrest of Martensitic Transformation in the NiCoMnIn Metamagnetic Shape Memory Alloy. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, Vol. 92, Iss. 2, pp. 021908. DOI: 10.1063/1.2833699
13. Sharma V. K., Chattopadhyay M. K., Roy S. Kinetic Arrest of the First Order Austenite to Martensite Phase Transition in  $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ : dc Magnetization Studies B. *Phys. Rev. B.*, 2007, Vol. 76, Iss. 14, pp. 140401(R). DOI: 10.1103/PhysRevB.76.140401
14. Kren E., Nagy E., Pal L., Szabo P. Structures and Phase Transformations in the Mn-Ni System Near Equiatomic Concentration. *J. Phys. Chem. Sol.*, 1968, Vol. 29, pp. 101–108. DOI: 10.1016/0022-3697(68)90259-X
15. Planes A., Mañosa L., Acet M. Magnetocaloric Effect and its Relation to Shape-Memory Properties in Ferromagnetic Heusler Alloys. *J. Phys.: Condens Matter.*, 2009, Vol. 21, no. 23, pp. 233201. DOI: 10.1088/0953-8984/21/23/233201
16. Aksoy S., Krenke T., Acet M., Wassermann E. F., Moya X., Mañosa L., Planes A. Tailoring Magnetic and Magnetocaloric Properties of Martensitic Transitions in Ferromagnetic Heusler Alloys. *Appl. Phys. Lett.* 2007, Vol. 91, Iss. 24, p. 241916. DOI: 10.1063/1.2825283
17. Siewert M., Gruner M.E., Hucht A., Herper H.C., Dannenberg A., Chakrabarti A., Singh N., Arróyave R., Entel P. A First-Principles Investigation of the Compositional Dependent Properties of Magnetic Shape Memory Heusler Alloys. *Adv. Eng. Mater.*, 2012, Vol. 14, Iss. 8, 530 p. DOI: 10.1002/adem.201200063
18. Entel P., Gruner M.E., Comtesse D., Wuttig M. Interaction of Phase Transformation and Magnetic Properties of Heusler Alloys: A Density Functional Theory Study. *JOM*, 2013, Vol. 65, P. 1540. DOI:10.1007/s11837-013-0757-2
19. Righi L., Albertini F., Pareti L., Paoluzi A., Calestani G. Commensurate and incommensurate “5M” modulated crystal structures in Ni–Mn–Ga martensitic phases. *Acta Mater.*, 2007, Vol. 55, Iss. 15, P. 5237. DOI: 10.1016/j.actamat.2007.05.040
20. Righi L., Albertini F., Villa E., Paoluzi A., Calestani G., Chernenko V., Besseghini S., Ritter C., Passaratti F. Crystal structure of 7M modulated Ni–Mn–Ga martensitic phase. *Acta Mater.*, 2008, Vol. 56, Iss. 16, pp. 4529. DOI: 10.1016/j.actamat.2008.05.010
21. Schubert M., Schaefer H., Mayer J., Laptev A., Hettich M., Merklein M., He C., Rummel C., Ristow O., Großmann M., Luo Y., Gusev V., Samwer K., Fonin M., Dekorsy T., Demsar J. Collective Modes and Structural Modulation in Ni-Mn-Ga(Co) Martensite Thin Films Probed by Femtosecond Spectroscopy and Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.* 2015. Vol. 115, Iss. 7. pp. 076402. DOI: 10.1103/PhysRevLett.115.076402
22. Dutta B., Çakır A., Giacobbe C., Al-Zubi A., Hickel T., Acet M., Neugebauer J. Ab initio Prediction of Martensitic and Intermartensitic Phase Boundaries in Ni-Mn-Ga. *Phys. Rev. Lett.*, 2016, Vol. 116, Iss. 2. pp. 025503. DOI: 10.1103/PhysRevLett.116.025503
23. Devi P., Singh S., Dutta B., Manna K., D'Souza S.W., Ikeda Y., Suard E., Petricek V., Simon P., Werner P., Chadov S., Parkin S.S.P., Felser C., Pandey D. Adaptive Modulation in  $Ni_2Mn_{1,4}In_{0,6}$  Magnetic Shape Memory Heusler Alloy. *Phys. Rev. B.*, 2018, Vol. 97, Iss. 22, p. 224102. DOI: 10.1103/PhysRevB.97.224102
24. Heczko O., Cejpek P., Drahoukoupil J., Holy V. Structure and Microstructure of Ni-Mn-Ga Single Crystal Exhibiting Magnetic Shape Memory Effect Analysed by High Resolution X-ray Diffraction. *Acta Mater.*, 2016, Vol. 115, pp. 250–258. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.05.047
25. Lee Y., Rhee J.Y., Harmon B.N. Generalized Susceptibility of the Magnetic Shape-Memory Alloy  $Ni_2MnGa$ . *Phys. Rev. B.*, 2002, Vol. 66, Iss. 5, p. 054424. DOI: 10.1103/PhysRevB.66.054424
26. Bungaro C., Rabe K.M., Dal Corso A. First-Principles Study of Lattice Instabilities in Ferromagnetic  $Ni_2MnGa$ . *Phys. Rev. B.*, 2003, Vol. 68, p. 134104. DOI: 10.1103/PhysRevB.68.134104
27. Niemann R., Röbner U. K., Gruner M. E., Heczko O., Schultz L., Fähler S. The Role of Adaptive Martensite in Magnetic Shape Memory Alloys. *Adv. Eng. Mater.*, 2012, Vol. 14, Iss. 8, pp. 562–581. DOI: 10.1002/adem.201200058

28. Khachatryan A. G., Shapiro S. M., Semenovskaya S. Adaptive Phase Formation in Martensitic Transformation. *Phys. Rev. B*, 1991, Vol. 43, Iss. 13, p. 10832. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.10832>

29. Kaufmann S., Niemann R., Thersleff T., Rößler U. K., Heczko O., Buschbeck J., Holzapfel B., Schultz L., Fähler S. Modulated Martensite: Why it Forms and Why it Deforms Easily. *New J. of Phys.*, 2011, Vol. 13, P. 053029. DOI: 10.1088/1367-2630/13/5/053029

30. Müllner P., King A. H. Deformation of hierarchically twinned martensite. *Acta Mater.*, 2010, Vol. 58, Iss. 16, p. 5242. DOI: 10.1016/j.actamat.2010.05.048

31. Kaufmann S., Rößler U.K., Heczko O., Wuttig M., Buschbeck J., Schultz L., Fähler S. Adaptive Modulations of Martensites. *Phys. Rev. Lett.*, 2010, Vol. 104, pp. 145702. DOI: 10.1103/PhysRevLett.104.145702

32. Gruner M. E., Niemann R., Entel P., Pentcheva R., Rößler U. K., Nielsch K., Fähler S. Modulations in Martensitic Heusler Alloys Originate from Nanotwin Ordering. *Sci. rep.*, 2018, Vol. 8, pp. 1–12. DOI: 10.1038/s41598-018-26652-6

33. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, 1996, Vol. 54, Iss. 16, p. 11169. DOI: 10.1103/PhysRevB.54.11169

34. Kresse G., Joubert D. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B*, 1999, Vol. 59, Iss. 3, p. 1758. DOI: 10.1103/PhysRevB.59.1758

35. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. B*, 1996, Vol. 77, Iss. 18, p. 3865. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865

36. van de Walle A., Asta M., and Ceder G. The Alloy-Theoretic Automated Toolkit: A User Guide. *Brown University, Providence, RI, Tech. Rep.* 2019. <https://www.brown.edu/Departments/Engineering/Labs/avdw/atat/manual.pdf>

37. Jain A., Ong S.P., Hautier G., Chen W., Richards W.D., Dacek S., Cholia S., Gunter D., Skinner D., Ceder G., and Persson K.A. Commentary: The Materials Project: A Materials Genome Approach to Accelerating Materials Innovation. *APL Mater.* 2013. Vol. 1, Iss. 1. p. 011002. DOI: 10.1063/1.4812323

*Received April 26, 2021*

### Information about the authors

Erager Kseniya Romanovna is Post-graduate Student, Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russian Federation, e-mail: [eragerk@rambler.ru](mailto:eragerk@rambler.ru)

Baygutlin Danil Rasulovich is Post-graduate Student, Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russian Federation.

Sokolovskiy Vladimir Vladimirovich is Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russian Federation, e-mail: [vsokolovsky84@mail.ru](mailto:vsokolovsky84@mail.ru)

Buchelnikov Vasiliy Dmitrievich is Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russian Federation, e-mail: [buche@csu.ru](mailto:buche@csu.ru)