

05,11

## Теоретический подход к исследованию магнитных и магнитокалорических свойств сплавов Гейслера Ni–Mn–Ga

© О.Н. Мирошкина, В.В. Соколовский, М.А. Загребин, С.В. Таскаев, В.Д. Бучельников

Челябинский государственный университет,  
Челябинск, Россия

E-mail: miroshkina.on@yandex.ru

Поступила в Редакцию 30 декабря 2019 г.

В окончательной редакции 30 декабря 2019 г.

Принята к публикации 10 января 2020 г.

Представлено исследование магнитных и магнитокалорических свойств сплавов Гейслера  $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$  ( $x = 0.16, 0.18$  и  $0.3$ ). Исследование выполнено с помощью модели, основанной на теории размытых фазовых переходов Малыгина, теории фазовых переходов первого рода Бина–Родбелла и теории молекулярного поля. Исследованы температурные зависимости деформации, намагниченности и изотермического изменения энтропии рассматриваемых сплавов. Показано, что наибольшее изменение магнитной энтропии наблюдается в сплаве  $\text{Ni}_{2.18}\text{Mn}_{0.82}\text{Ga}$ , в котором мартенситный переход сопровождается сменой магнитного упорядочения. Наименьшее изменение энтропии демонстрирует сплав  $\text{Ni}_{2.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Ga}$ , в котором магнитокалорический эффект наблюдается в мартенситной фазе при смене магнитного упорядочения. Однако, хладоёмкость данного сплава вдвое больше, чем для других рассмотренных композиций.

**Ключевые слова:** магнитокалорический эффект, сплавы Гейслера, фазовые переходы, многофункциональные материалы.

DOI: 10.21883/FTT.2020.05.49232.22M

### 1. Введение

В настоящее время многофункциональные материалы, демонстрирующие магнитокалорический эффект (МКЭ), являются предметом интенсивных фундаментальных и прикладных исследований во всем мире. Интерес к таким материалам обусловлен возможностью их применения в технологии магнитного охлаждения, основанной на МКЭ и являющейся более высокоэффективной и экологически безопасной по сравнению с компрессорными аналогами. Поиск материалов, демонстрирующих высокие значения МКЭ, является одной из ключевых задач материаловедения [1–7]. Редкоземельный металл Gd и Gd-содержащие материалы  $\text{Gd}_5(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)$  [8–10] долгое время рассматривались как наиболее перспективные для использования в магнитном охлаждении. Эти материалы обладают гигантским МКЭ вблизи комнатной температуры, которому отвечает изменение энтропии  $\Delta S$  около  $12\text{--}45 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  в сравнительно низких магнитных полях до 2 Т. Кроме того, к материалам с большим МКЭ ( $\Delta S$  до  $30 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  при  $\Delta\mu_0 H = 1 \text{ T}$ ) относятся соединения редкоземельных элементов [8–10], соединения на основе Mn [11–14] и соединения NaZn<sub>13</sub>-типа [15]. Однако, в последнее время интенсивно исследуются сплавы Гейслера, которые потенциально применимы в технологии магнитного охлаждения в качестве рабочего тела [1–7]. Такие сплавы не содержат токсических элементов, являются более простыми в синтезе и, кроме того, дешевле имеющихся аналогов. Среди сплавов Гейслера можно выделить соединения семейства Ni–Mn–Ga, демонстрирующие помимо МКЭ широкое разнообразие функциональных свойств, таких как

эффект памяти формы, сверхупругость, сверхпластичность [16–18]. Большинство указанных свойств связано с возможностью структурного перехода между высокотемпературной аустенитной и низкотемпературной мартенситной фазами. Что касается магнитокалорических свойств соединений Ni–Mn–Ga, наибольшее значение  $\Delta S = 20 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  при сравнительно небольшом изменении магнитного поля  $\Delta\mu_0 H = 1.6 \text{ T}$  наблюдается при связанном магнитоструктурном переходе для соединения  $\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$  [19]. В работе [20] показано, что для  $\text{Ni}_{52.6}\text{Mn}_{23.1}\text{Ga}_{24.3}$  изменение энтропии при МКЭ на единицу объема  $\Delta S = 18 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , в то время как для  $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$  и Gd [9] изменение энтропии при МКЭ составляет  $18 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  и  $9 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  соответственно. Авторы работы [21] показали, что в сплавах  $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$  ( $x = 0\text{--}0.2$ ) изменение энтропии  $\Delta S$  возрастает практически линейно за счет увеличения магнитного вклада. Указанные особенности МКЭ в сплавах Ni–Mn–Ga обусловлены отклонением от стехиометрического состава и, как следствие, различием температур магнитного и структурного фазовых переходов. Изменяя температуры прямого и обратного структурного фазового перехода при помощи магнитного поля, можно увеличить величину скрытой теплоты перехода на  $1\text{--}11 \text{ J/g}$  [22–23]. Структурный фазовый переход в сплавах Ni–Mn–Ga может быть реализован в широком температурном интервале ( $4\text{--}626 \text{ K}$ ) и в некоторых случаях может совпадать с магнитным переходом [22,23]. К сожалению, развитие технологии магнитного охлаждения затруднено в связи с температурным гистерезисом, имеющим место в случае фазовых переходов первого рода. Из-за наличия гистерезиса магнитокалорический мате-

риал теряет свои уникальные свойства после нескольких циклов „нагрев–охлаждение“ и становится неэффективным для использования в качестве хладагента. В связи с этим, большое количество исследований посвящено проблеме поиска способов сужения гистерезиса.

В настоящей работе представлено теоретическое исследование магнитных и магнитокалорических свойств сплавов  $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$  ( $x = 0.16, 0.18$  и  $0.3$ ) с помощью феноменологического подхода, основанного на теории размытых фазовых переходов [24], теории фазовых переходов первого рода Бина–Родбелла [25] и теории молекулярного поля [26]. Выбор композиций обусловлен различными последовательностями фазовых переходов при изменении концентрации избытка Ni.

## 2. Теоретическая модель

В настоящей модели описания магнитокалорических свойств сплавов Гейслера во внешнем магнитном поле и поле механических напряжений принимается во внимание сосуществование вблизи точки структурного перехода мартенситного ( $m$ ) и аустенитного ( $a$ ) структурных доменов [24]. Введем объемную долю структурной фазы  $\alpha$  (где  $\alpha = a$  для аустенитных доменов и  $\alpha = m$  для мартенситных доменов)

$$\xi_\alpha = V_\alpha/V,$$

откуда следует, что

$$\sum_\alpha \xi_\alpha = 1, \quad 0 \leq \xi_\alpha \leq 1.$$

Здесь  $V_\alpha$  — объем фазы  $\alpha$ ,  $V$  — объем всего образца. Объемные доли структурных доменов определяются согласно теории размытых фазовых переходов [24]:

$$\xi_m = \left\{ 1 + \exp \left[ \frac{\Delta V Q \rho}{k_B T_m} \left( \frac{T - T_m \pm \Delta T_m}{T_m} - \frac{\sigma E_b}{Q \rho} - \frac{\Delta M \mu_0 H}{Q} \right) \right] \right\}^{-1}, \quad \xi_a = 1 - \xi_m, \quad (1)$$

где  $\Delta V$  — приращение объема фазы после преодоления межфазной границей одного препятствия,  $Q$  — скрытая теплота мартенситного перехода,  $\rho$  — плотность сплава,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $T_m$  и  $\Delta T_m$  — температура и полуширина петли гистерезиса мартенситного перехода,  $\sigma$  — внешнее механическое напряжение (в рассматриваемой модели — одноосное),  $E_b$  — деформация Бейна,  $\Delta M$  — изменение намагниченности при структурном переходе и  $\mu_0 H$  — внешнее магнитное поле. Поскольку структурное превращение в рассматриваемых сплавах является фазовым переходом первого рода, оно сопровождается гистерезисом вследствие взаимодействия межфазных поверхностей с препятствиями в решетке. Это обстоятельство учитывается знаком

слагаемого  $\pm \Delta T_m$ , где знак „+“ относится к прямому мартенситному переходу, а „–“ к обратному. Согласно теории размытых фазовых переходов Малыгина [24], ширина гистерезиса зависит от концентрации дефектов  $C_{def}$ , препятствующих движению межфазных границ в кристалле, и связана с ней следующим образом

$$\Delta T_m = \frac{3k_B T_m^2}{\pi \rho Q r^3} C_{def},$$

где  $r$  — радиус дефекта. Взаимодействие межфазных границ с дефектами является причиной размытия мартенситного перехода и возникновения гистерезиса.

Плотность свободной энергии кристалла учитывает аустенитный и мартенситный вклады

$$F = \xi_m F_m + \xi_a F_a - \sigma E. \quad (2)$$

Плотность свободной энергии фазы  $\alpha$  содержит слагаемые, ответственные за упругую (el), магнитную (mag) и магнитоупругую (me) части:

$$F_\alpha = F_\alpha^{el} + F_\alpha^{mag} + F_\alpha^{me}.$$

Упругая часть свободной энергии получена путем интегрирования выражений, связывающих плотность свободной энергии с модулем упругости  $C$ , коэффициентом теплового расширения  $\zeta$  и удельной теплоемкости  $c$  [27]. В предложенной модели полагается, что  $C$ ,  $\zeta$  и  $c$  не зависят от температуры и для аустенитной и мартенситной фазы равны друг другу. Дважды продифференцировав выражение для свободной энергии, получим, что модулю упругости  $C$  в рассматриваемой модели соответствует модуль всестороннего сжатия. Известно, что модуль всестороннего сжатия уменьшается практически вдвое вблизи точки плавления, в то время как он остается практически неизменным при температурах, близких к температурам структурного перехода. Таким образом, правомерно при расчетах полагать  $C$  постоянным. Магнитная часть свободной энергии  $F_\alpha^{mag}$  определяется в рамках теории молекулярного поля, а магнитоупругая часть  $F_\alpha^{me}$  — в рамках теории Бина–Родбелла [25].

Таким образом, слагаемые, выходящие в выражение для свободной энергии, имеют следующий вид

$$F_\alpha^{el} = \frac{CE^2}{2} - \zeta CE(T - T_m) + \rho c T \left( 1 - \ln \frac{T}{T_m} \right),$$

$$F_m^{el} = \frac{C(E + E_b)^2}{2} - \zeta C(E + E_b)(T - T_m) + \rho c T \left( 1 - \ln \frac{T}{T_m} \right) - Q \rho \left( 1 - \frac{T}{T_m} \right),$$

$$F_\alpha^{mag} = - \left( \frac{A_\alpha y_\alpha^2}{2} + \mu_0 H M_{0\alpha} y_\alpha \right) \frac{R \rho}{\mu} - \rho T S_\alpha^{mag},$$

$$F_a^{me} = \frac{B_a y_a^2 E}{2} \frac{R \rho}{\mu}, \quad F_m^{me} = \frac{B_m y_m^2 (E + E_b)}{2} \frac{R \rho}{\mu}.$$

Здесь  $A_\alpha$  — параметр обменного взаимодействия,  $M_{0\alpha}$  — намагниченность насыщения,  $y_\alpha$  — относительная намагниченность,  $R$  — универсальная газовая постоянная,

$\mu$  — молярная масса соединения,  $S_\alpha^{\text{mag}}$  — магнитная энтропия,  $B_\alpha$  — константа магнитоэластики,  $E$  — деформация.

Параметр обменного взаимодействия и намагниченность насыщения определяются из выражений

$$A_\alpha = \frac{3J_\alpha T_{C\alpha}}{J_\alpha + 1}, \quad M_{0\alpha} = \frac{\mu_B g_\alpha J_\alpha}{k_B},$$

где  $J_\alpha$  — полный угловой момент,  $T_{C\alpha}$  — температура Кюри,  $g_\alpha$  — фактор Ланде и  $\mu_B$  — магнетон Бора.

Константа магнитоэластики  $B_\alpha$  в приближении молекулярного поля задается следующим выражением:

$$B_\alpha = \sqrt{\frac{18C((2J_\alpha + 1)^4 - 1)}{80(J_\alpha + 1)^4} T_{C\alpha} \eta_\alpha \frac{\mu}{R\rho}},$$

где параметр  $\eta_\alpha$  определяет род фазового перехода [25,26]. Из теории фазовых переходов Бина–Родбелла следует условие, что при  $\eta_\alpha > 1$  в магнитной системе осуществляется фазовый переход I рода, в то время как при  $\eta_\alpha < 1$  имеет место фазовый переход II рода.

Для определения деформации  $E$  и магнитного параметра порядка  $y$  необходимо проминимизировать выражение для свободной энергии (2) сначала по  $E$ , а затем по  $y$ . В результате, уравнение для относительной намагниченности может быть записано с использованием функции Бриллюэна  $B_J$

$$y_\alpha = B_J Y_\alpha = \frac{2J_\alpha + 1}{2J_\alpha} \coth\left[\frac{(2J_\alpha + 1)Y_\alpha}{2J_\alpha}\right] - \frac{1}{2J_\alpha} \coth\left(\frac{Y_\alpha}{2J_\alpha}\right),$$

где

$$Y_\alpha = \frac{1}{T} \left[ \left( A_\alpha + \zeta B_\alpha (T - T_m) + \frac{\sigma B_\alpha}{C} \right) y_\alpha + \frac{R\rho}{\mu} \frac{B_\alpha^2 y_\alpha^3}{2C} + M_{0\alpha} \mu_0 H \right].$$

Таким образом, намагниченность всего образца

$$M = \frac{R}{\mu} \left( M_{0a} \xi_a y_a \frac{H}{H_a^{\text{coer}}} + M_{0m} \xi_m y_m \frac{H}{H_m^{\text{coer}}} \right)$$

при  $H < H_{\text{all}}^{\text{coer}}$ ,

$$M = \frac{R}{\mu} (M_{0a} \xi_a y_a + M_{0m} \xi_m y_m) \quad \text{при } H > H_{\text{all}}^{\text{coer}}, \quad (3)$$

где  $H_{\text{all}}^{\text{coer}} = H_a^{\text{coer}} + H_m^{\text{coer}}$  — коэрцитивная сила соединения.

Вычислив относительную намагниченность  $y_\alpha$ , можно рассчитать деформацию образца

$$E = \frac{R\rho}{\mu} \frac{(B_a \xi_a y_a^2 + B_m \xi_m y_m^2)}{2C} + \zeta (T - T_m) + \xi_m E_b + \frac{\sigma}{C}.$$

Магнитная часть энтропии может быть найдена в рамках теории молекулярного поля

$$S^{\text{mag}} = S_a^{\text{mag}} \xi_a + S_m^{\text{mag}} \xi_m,$$

где

$$S_\alpha^{\text{mag}} = \frac{R}{\mu} \left[ \ln \frac{\sinh\left(\frac{2J_\alpha + 1}{2J_\alpha} Y_\alpha\right)}{\sinh\left(\frac{Y_\alpha}{2J_\alpha}\right)} - y_\alpha Y_\alpha \right].$$

Для расчета изотермической энтропии с переменным внешним магнитным полем используется нижеприведенное выражение

$$\Delta S^{\text{mag}}(T, \mu_0 H) = S^{\text{mag}}(T, \mu_0 H) - S^{\text{mag}}(T, 0).$$

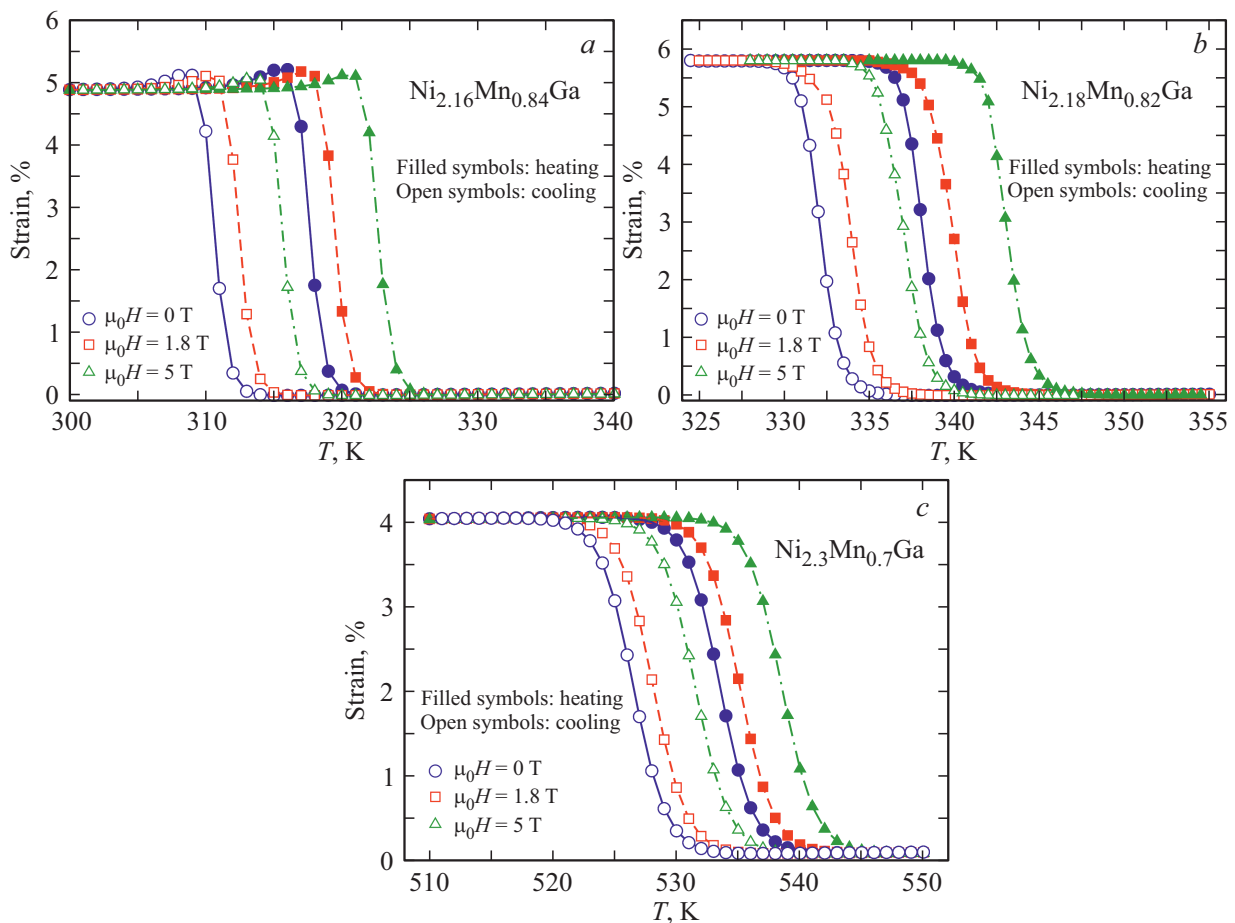
Здесь  $S^{\text{mag}}(T, \mu_0 H)$  и  $S^{\text{mag}}(T, 0)$  — энтропия в магнитном поле  $\mu_0 H$  и в нулевом поле.

### 3. Детали расчетов

С помощью представленной модели проведено исследование магнитных и магнитокалорических свойств для трех композиций семейства Ni–Mn–Ga, принадлежащих трем разным областям ( $T-x$ ) фазовой диаграммы и иллюстрирующих различные последовательности фазовых переходов. В качестве первого образца выбрано соединение  $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ , демонстрирующее разделенные магнитный и структурный переходы. В данном

**Таблица 1.** Параметры модели для сплавов  $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$  ( $x = 0.16, 0.18$  и  $0.3$ )

Композиция	$x = 0.16$	$x = 0.18$	$x = 0.3$
Структурные свойства			
$a_0$ [Å]	5.830	5.825	5.815
$\mu$ [kg/mol]	0.2426	0.2427	0.2432
$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	8178	8181	8196
$T_m$ [K]	314	335	530
$\Delta T_m$ [K]	3.5	3.0	–
$\Delta V$ [m <sup>3</sup> ]	$5 \cdot 10^{-26}$		
$Q$ [J/kg]	7000		
$C$ [GPa]	150		
Магнитные свойства			
$T_{C\alpha}$ [K]	338	320	0
$T_{Cm}$ [K]	368	355	350
$\Delta M$ [A·m <sup>2</sup> /kg]	22	40	0
$g_a$	2.4	2.5	2.4
$g_m$	2.0	2.0	2.0
$J_a$	1.9	1.4	1.56
$J_m$	1.9	1.4	1.59
Параметр модели Бина–Родбелла			
$\eta_a$	0.1	1.4	1.0
$\eta_m$	1.3	1.4	0.1



**Рис. 1.** Температурные зависимости деформации во внешних магнитных полях 0, 1.8 и 5 Т для сплавов (а)  $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ , (b)  $\text{Ni}_{2.18}\text{Mn}_{0.82}\text{Ga}$  и (c)  $\text{Ni}_{2.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Ga}$  при охлаждении и нагреве.

случае при нагреве реализуется сначала мартенситный переход I рода в ферромагнитном (ФМ) состоянии, а затем — магнитный фазовый переход II рода из ФМ в парамагнитное (ПМ) состояние в аустенитной фазе. В качестве второго образца рассмотрен  $\text{Ni}_{2.18}\text{Mn}_{0.82}\text{Ga}$ , в котором имеет место связанный магнитоупорядоченный переход I рода, т.е. мартенситный переход сопровождается сменой магнитного упорядочения из ФМ в ПМ состоянии. В качестве третьего образца взят  $\text{Ni}_{2.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Ga}$ , в котором при нагреве сначала происходит магнитный фазовый переход II рода из ФМ в ПМ состояние в мартенситной фазе и последующий структурный переход из ПМ мартенсита в ПМ аустенит.

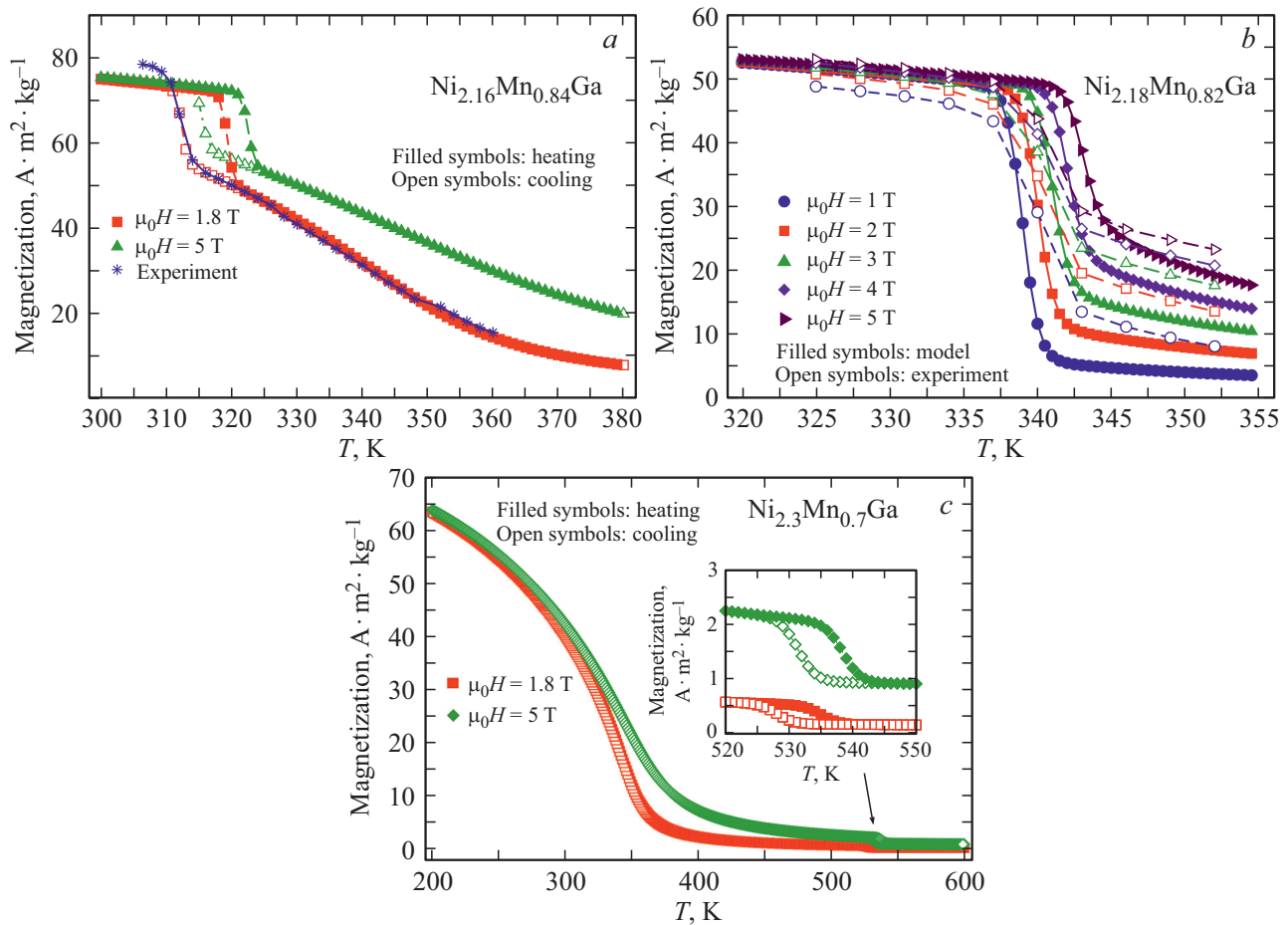
Входные параметры модели для рассматриваемых соединений  $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$  ( $x = 0.16, 0.18$  и  $0.3$ ) представлены в табл. 1. Плотность соединений  $\rho$  вычислена как отношение молярной массы вещества к молярному объему. Оценка величины скрытой теплоты перехода произведена на основе результатов эксперимента [28]. Температуры магнитных и структурных переходов, а также величина полуширины гистерезиса взяты из экспериментов [29] и [30]. Величина модулей упругости оценена из первопринципного исследования [31]. Мо-

делирование проводилось для случаев  $H > H_{\text{all}}^{\text{coer}}$  (уравнение (3)).

## 4. Результаты и обсуждение

В настоящем разделе представлены результаты исследования магнитных и магнитокалорических свойств сплавов  $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$  с помощью предложенной модели. На рис. 1 приведены зависимости деформации кристаллической решетки от температуры вблизи мартенситного перехода. Видно, что приложение внешнего магнитного поля ведет к смещению величины температуры структурного перехода в область более высоких значений с шагом  $dT_m/dH \approx 1 \text{ K/T}$  в соответствии с экспериментом. Наибольшую величину деформации демонстрирует сплав  $\text{Ni}_{2.18}\text{Mn}_{0.82}\text{Ga}$ , в то время как увеличение избытка Ni до  $x = 0.3$  ведет к уменьшению деформации, что, вероятно, обусловлено высокими температурами мартенситного перехода.

Температурные зависимости намагниченности сплавов  $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$  в различных магнитных полях представлены на рис. 2. Из данных зависимостей видно, что



**Рис. 2.** Температурные зависимости намагниченности для сплавов (a)  $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ , (b)  $\text{Ni}_{2.18}\text{Mn}_{0.82}\text{Ga}$  и (c)  $\text{Ni}_{2.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Ga}$ . Экспериментальные данные для случаев  $x = 0.16$  и  $x = 0.18$  взяты из работ [30] и [33]. Для сплава  $\text{Ni}_{2.18}\text{Mn}_{0.82}\text{Ga}$  теоретические и экспериментальные кривые приведены при нагреве.

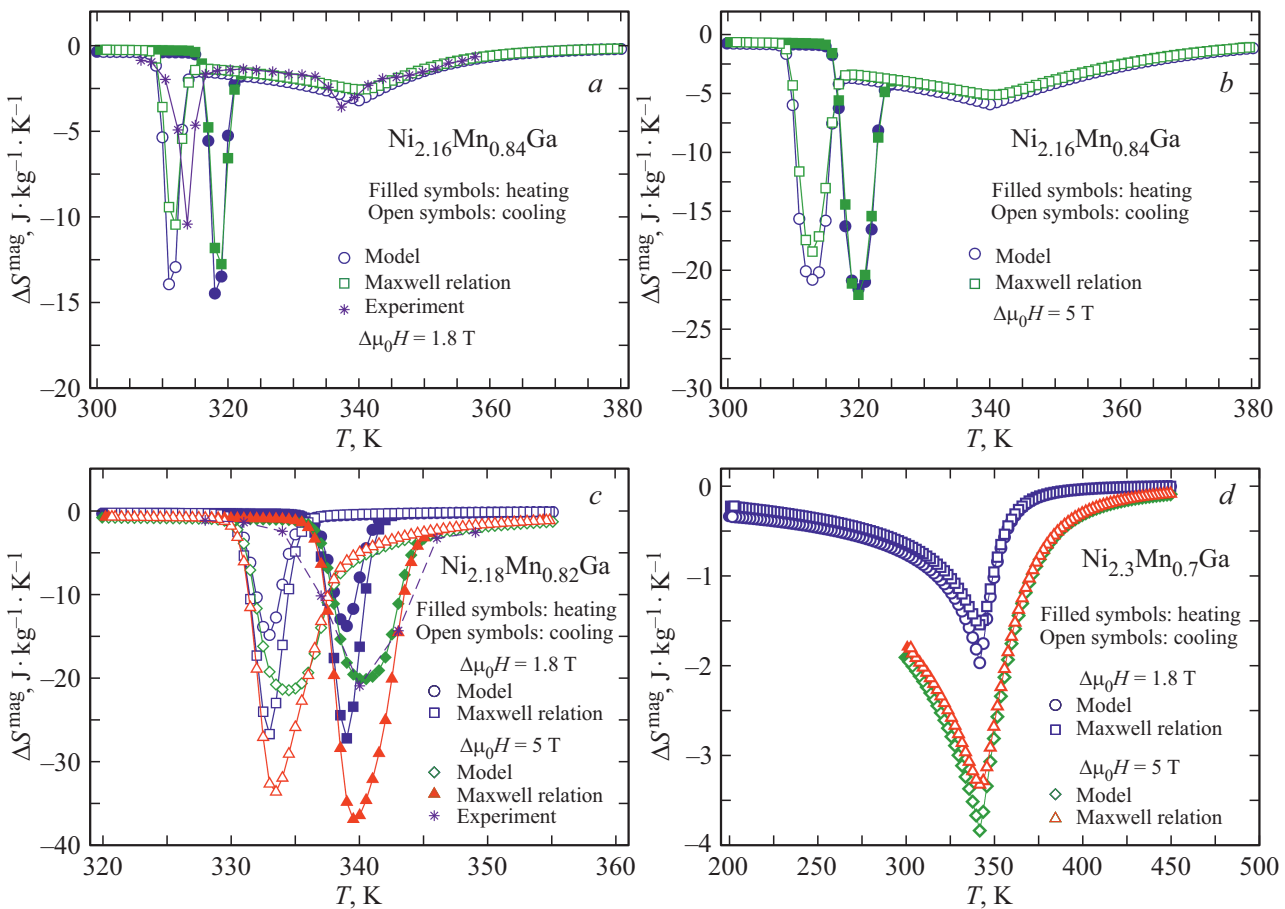
увеличение внешнего магнитного поля приводит к смещению температуры структурного перехода и перегиба намагниченности в область более высоких температур. Для случая  $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$  (рис. 2, a) в магнитном поле 1.8 Т мартенситный переход происходит в ФМ фазе при температуре 316 К и сопровождается температурным гистерезисом. Усиление магнитного поля до 5 Т приводит к увеличению температуры структурного перехода до 319 К и уменьшению скачка намагниченности на  $4.6 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$  по сравнению со случаем поля 1.8 Т. Кроме того, усиление магнитного поля повышает намагниченность аустенита. Следует отметить, что такое поведение намагниченности наблюдается при условии  $T_m < T_{Ca} < T_{Cm}$  согласно работе [32]. Результаты моделирования хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными для случая охлаждения образца в поле 1.8 Т.

Вторая композиция  $\text{Ni}_{2.18}\text{Mn}_{0.82}\text{Ga}$  принадлежит области фазовой диаграммы Ni–Mn–Ga, характеризующейся температурами переходов  $T_C \approx T_m$ . На рис. 2, b представлены теоретические и экспериментальные кривые намагниченности данного сплава при нагреве в

полях от 1 до 5 Т. Экспериментальные данные были получены из набора кривых  $M(\mu_0 H)$  [33]. Сопоставляя данный рисунок с рис. 1, b, можно видеть, что в этом случае реализуется связанный магнитоструктурный фазовый переход, температура которого увеличивается с 339 К в поле 1 Т до 343 К в 5 Т. Кроме того, как и в случае  $x = 0.16$ , увеличение магнитного поля уменьшает скачок намагниченности в области фазового перехода.

Результаты моделирования температурных зависимостей намагниченности для третьей композиции представлены на рис. 2, c. Видно, что в сплаве  $\text{Ni}_{2.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Ga}$  происходит магнитный переход II рода, характеризующийся сменой ФМ упорядочения на ПМ и отсутствием гистерезиса. Однако, при структурном переходе, имеющем место в ПМ фазе, наблюдается незначительное изменение намагниченности, сопровождающееся гистерезисом.

Исследование магнитокалорических свойств сплавов  $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$  проведено посредством вычисления изменения магнитной части энтропии при изменении магнитного поля от 0 до 1.8 и 5 Т для случаев нагрева и охлаждения. Кроме того, проведено сравнение результа-



**Рис. 3.** Температурные зависимости изменения магнитной энтропии во внешних магнитных полях 1.8 и 5 Т для сплавов (a, b)  $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ , (c)  $\text{Ni}_{2.18}\text{Mn}_{0.82}\text{Ga}$  и (d)  $\text{Ni}_{2.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Ga}$ . Экспериментальные данные для случаев  $x = 0.16$  и  $x = 0.18$  взяты из работ [30] и [33].

тов моделирования с расчетами МКЭ из соотношения Максвелла

$$\Delta S^{\text{mag}}(T, \mu_0 H) = \mu_0 \int_0^H \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right) dH.$$

В данном случае набор кривых  $M(\mu_0 H)$  был получен с шагом 0.1 Т.

Из рис. 3 видно, что усиление магнитного поля с 1.8 до 5 Т ведет к увеличению МКЭ и уширению пиков  $\Delta S$ , что свидетельствует о увеличении хладоёмкости рассматриваемых сплавов. Для композиций  $x = 0.16$  и  $0.18$  МКЭ становится более ярко выраженным, возрастая примерно на  $7 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . Изменение энтропии в поле 5 Т для этих сплавов равно  $-20.7$  и  $-21.4 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , соответственно, что делает их интересными для рассмотрения в качестве хладагентов. В отличие от них, для сплава  $\text{Ni}_{2.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Ga}$  изменение энтропии возрастает на  $-1.8 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  при увеличении поля от 1.8 до 5 Т. Что касается сравнения с расчетами из соотношения Максвелла, из рис. 3, a, b видно, что результаты моделирования для  $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$  дают слегка завышенные значения МКЭ по сравнению с соотношением

Максвелла и экспериментом [30]. Обратная ситуация наблюдается для сплава со связанным магнитоструктурным переходом  $\text{Ni}_{2.18}\text{Mn}_{0.82}\text{Ga}$  (рис. 3, c). В этом случае результаты моделирования хорошо согласуются с экспериментом [30], тогда как соотношение Максвелла дает завышенное значение МКЭ, что обусловлено резким изменением теоретически рассчитанных кривых намагниченности в точке структурного перехода по сравнению с более пологими экспериментальными кривыми. В целом, величина МКЭ в соединениях  $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$  и  $\text{Ni}_{2.18}\text{Mn}_{0.82}\text{Ga}$  при охлаждении немного меньше, чем при нагреве.

Однако, стоит отметить, что большое изменение магнитной энтропии не является достаточным показателем эффективности хладагента. Важной характеристикой является также ширина температурного диапазона, в котором наблюдается МКЭ. Для оценки материала по этому критерию используется хладоёмкость (refrigeration capacity, RC), показывающая, какое количество теплоты может быть отведено при охлаждении 1 kg материала за один цикл при определенном изменении магнитного поля. Результаты расчетов хладоёмкости сплавов  $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$  ( $x = 0.16, 0.18$  и  $0.3$ ) представлены в

**Таблица 2.** Магнитокалорические свойства сплавов  $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$  ( $x = 0.16, 0.18$  и  $0.3$ ), полученные с помощью представленной модели (Модель), соотношения Максвелла (Максвелл) и из эксперимента (Эксп.). (Здесь  $\Delta S$  ( $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ ) — изменение магнитной части энтропии при фазовом переходе,  $\delta T$  (К) — разность температур на половине высоты пика  $\Delta S$ ,  $RC = \Delta S \delta T$  ( $J \cdot kg^{-1}$ ) — хладоемкость соединения

		$\Delta\mu_0 H = 1.8 T$			$\Delta\mu_0 H = 5 T$		
		$\Delta S$	$\delta T$	$RC$	$\Delta S$	$\delta T$	$RC$
$Ni_{2.16}Mn_{0.84}Ga$	Модель	-14.0	2.6	36.4	-20.7	5.4	111.8
	Максвелл	-10.5	2.6	27.3	-18.4	4.9	90.2
	Эксп.	-10.4	2.7	28.1	—	—	—
$Ni_{2.18}Mn_{0.82}Ga$	Модель	-15.0	2.6	39.0	-20.0	5.2	104.0
	Максвелл	-26.5	2.4	63.6	-36.7	4.7	172.5
	Эксп.	—	—	—	-21.0	7.0	147.0
$Ni_{2.3}Mn_{0.7}Ga$	Модель	-2.0	40.3	79.8	-3.8	57.6	218.9
	Максвелл	-1.6	41.2	65.9	-3.3	62.8	207.2

табл. 2. Несмотря на то, что сплав  $Ni_{2.3}Mn_{0.7}Ga$  обладает наименьшим изменением намагниченности, хладоемкость данного сплава вдвое больше по сравнению с  $Ni_{2.16}Mn_{0.84}Ga$  и  $Ni_{2.18}Mn_{0.82}Ga$ . Это связано с тем, что интервал температур, в котором происходит МКЭ, на порядок больше по сравнению с другими рассматриваемыми сплавами серии.

## 5. Заключение

В настоящей работе представлено теоретическое исследование магнитных и магнитокалорических свойств сплавов Гейслера  $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$  ( $x = 0.16, 0.18$  и  $0.3$ ), выполненное с помощью модели, основанной на теории размытых фазовых переходов Малыгина, теории фазовых переходов первого рода Бина–Родбелла и теории молекулярного поля. В результате исследования температурных зависимостей деформации и намагниченности установлено, что магнитное поле приводит к смещению температуры мартенситного перехода и перегиба намагниченности в область более высоких температур. Расчеты магнитокалорических свойств  $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$  ( $x = 0.16, 0.18$  и  $0.3$ ) показывают, что наибольшее изменение магнитной части энтропии наблюдается для композиций  $x = 0.16$  и  $0.18$ . Однако, наибольшей хладоемкостью обладает соединение  $x = 0.3$ , которое, несмотря на небольшое изменение энтропии при магнитном переходе, демонстрирует МКЭ в более широком температурном диапазоне вследствие фазового перехода II рода. Проведенное исследование показало, что сплавы  $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$  ( $x = 0.16, 0.18$  и  $0.3$ ) могут считаться перспективными кандидатами для использования в качестве хладагентов в технологии магнитного охлаждения.

## Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 18-32-00507 мол\_а.

## Конфликт интересов

У авторов статьи нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] K.A. Gschneidner, Jr., V.V. Pecharsky, A.O. Tsokol. Rep. Prog. Phys. **68**, 1479 (2005).
- [2] K.A. Gschneidner, Jr., V.V. Pecharsky. Int. J. Refrig. **31**, 945 (2008).
- [3] A. Planes, Ll. Mañosa, M. Acet. J. Phys.: Condens. Matter **21**, 233201 (2009).
- [4] V. Franco, J.S. Blázquez, B. Ingalge, A. Conde. Annu. Rev. Mater. Res. **42**, 305 (2012).
- [5] N.A. de Oliveira, P.J. von Ranke, A. Troper. Int. J. Refrig. **37**, 237 (2014).
- [6] X. Moya, S. Kar-Narayan, N.D. Mathur. Nature Mater. **13**, 439 (2014).
- [7] V.V. Khovaylo, V.V. Rodionova, S.N. Shevyrtaiov, V. Novosad. Phys. Status Solidi B **251**, 2104 (2014).
- [8] O. Tegus, E. Brück, L. Zhang, Dagula, K.H.J. Buschow, F.R. de Boer. Physica B **319**, 174 (2002).
- [9] V.K. Pecharsky, K.A. Gshneidner, Jr. Phys. Rev. Lett. **78**, 4494 (1997).
- [10] V.K. Pecharsky, K.A. Gshneidner, Jr. J. Appl. Phys. **86**, 565 (1999).
- [11] Ö. Çakir, M. Acet. Appl. Phys. Lett. **100**, 202404 (2012).
- [12] H. Wada, Y. Tanabe. Appl. Phys. Lett. **79**, 3302 (2001).
- [13] N.T. Trung, V. Biharie, L. Zhang, L. Caron, K.H.J. Buschow, E. Brück. Appl. Phys. Lett. **96**, 162507 (2010).
- [14] D.T. Cam Thanh, E. Brück, N.T. Trung, J.C.P. Klaasse, K.H.J. Buschow, Z.Q. Ou, O. Tegus, L. Caron. J. Appl. Phys. **103**, 07B318 (2008).
- [15] S. Fujieda, A. Fujita, K. Fukamichi. Appl. Phys. Lett. **81**, 1276 (2002).
- [16] P. Entel, M.E. Gruner, A. Dannenberg. Mater. Sci. Forum **635**, 3 (2010).
- [17] V.D. Buchelnikov V.V. Sokolovskiy. Phys. Met. Metallogr. **112**, 633 (2011).
- [18] V.V. Sokolovskiy, M.A. Zagrebin, V.D. Buchelnikov. Mater. Sci. Foundations **81**, 38 (2015).
- [19] L. Pareti, M. Solzi, F. Albertini, A. Paoluzi. Eur. Phys. J. B **32**, 303 (2003).
- [20] F.X. Hu, B.G. Shen, J.R. Sun, G.H. Wu. Phys. Rev. B **64**, 132412 (2001).
- [21] V.V. Khovailo, K. Oikawa, T. Abe, T. Takagi. J. Appl. Phys. **93**, 8483 (2003).
- [22] И.Е. Дикштейн, Д.И. Ермаков, В.В. Коледов, Л.В. Коледов, Т. Такаги, А.А. Тулайкова, А.А. Черечукин, В.Г. Шавров. Письма в ЖЭТФ **72**, 536 (2000).
- [23] V.A. Chernenko, E. Cesari, V.V. Kokorin, I.N. Vitenko. Scripta Met. Mater. **33**, 1239 (1995).
- [24] G.A. Malygin. Phys. Usp. **44**, 173 (2001).

- [25] C.P. Bean, D.S. Rodbell. Phys. Rev. **126**, 104 (1962).
- [26] R. Zach, M. Guillot, J. Tobola. J. Appl. Phys. **83**, 7237 (1998).
- [27] R. Abeyaratne, S.-J. Kim, J.K. Knowles. Int. J. Solids Struct. **31**, 2229 (1994).
- [28] S. Fabbri, G. Porcari, F. Cugini, M. Solzi, J. Kamarad, Z. Arnold, R. Cabassi, F. Albertini. Entropy **16**, 2204 (2014).
- [29] V.V. Khovaylo, V.D. Buchelnikov, R. Kainuma, V.V. Koledov, M. Ohtsuka, V.G. Shavrov, T. Takagi, S.V. Taskaev, A.N. Vasiliev. Phys. Rev. B **72**, 224408 (2005).
- [30] A.A. Cherechukin, T. Takagi, M. Matsumoto, V.D. Buchel'nikov. Phys. Lett. A **326**, 146 (2004).
- [31] Q.-M. Hu, Ch.-M. Li, R. Yang, S.E. Kulkova, D.I. Bazhanov, B. Johansson, L. Vitos. Phys. Rev. B **79**, 144112 (2009).
- [32] V.A. Chernenko, V.A. L'vov, S.P. Zagorodnyuk, T. Takagi. Phys. Rev. B **67**, 064407 (2003).
- [33] V. Khovaylo, V. Koledov, V. Shavrov, A. Korolyov, K. Skokov, M. Ohtsuka, H. Miki, T. Takagi. Proceedings of Second IIF-IRR. International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature. Portoroz, Slovenia (11–13 April, 2007). P. 217.

*Редактор Т.Н. Василевская*