

富 Mn 的 Ni-Mn-Ga 合金磁性和磁热效应的数值模拟*

汪波^{1)†} 张玉芬²⁾ 邵辉³⁾ 张泽宇⁴⁾ 胡勇^{4)5)‡}

1) (辽宁省高中教育招生考试委员会办公室, 沈阳 110034)

2) (葫芦岛市实验高中, 葫芦岛 125000)

3) (沈阳市第四中学, 沈阳 110023)

4) (东北大学理学院物理系, 沈阳 110819)

5) (东北大学佛山研究生创新学院, 佛山 528311)

(2025 年 10 月 15 日收到; 2025 年 10 月 28 日收到修改稿)

本文基于磁热效应的绿色磁制冷技术, 并以 Ni-Mn-Ga Heusler 合金为对象, 系统地探索其作为磁制冷工质的潜力. 为阐明富 Mn 成分对合金磁性与磁热性能的调控机制, 采用第一性原理计算与蒙特卡罗模拟相结合的多尺度方法, 重点分析 Mn 原子分别占据 Ni 与 Ga 位时, 对合金微观结构、原子磁矩、交换作用及宏观磁热行为的影响. 结果表明, Mn 占位方式对磁性能具有关键调控作用: Mn 占据 Ni 位会降低总磁矩与居里温度, 并减小磁熵变; 而 Mn 占据 Ga 位则显著提升总磁矩与磁熵变, 其中 Ni₈Mn₇Ga₁ 合金在 2 T 磁场下的最大磁熵变高达 2.32 J·kg⁻¹·K⁻¹, 远高于化学计量比 Ni₈Mn₄Ga₄ 合金. 态密度与交换作用分析进一步表明, Mn 含量变化可调控其在费米能级附近的电子结构, 优化轨道杂化与铁磁交换作用, 影响磁相变行为. 临界指数分析显示合金中磁相互作用具有长程特性, 并随成分变化趋近于平均场行为. 本工作从微观层面建立了“成分-结构-磁性-磁热性能”之间的构效关系, 为设计高性能、低滞后磁制冷材料提供了理论依据.

关键词: Ni-Mn-Ga 合金, 磁热效应, 二级磁相变, 蒙特卡罗模拟

DOI: 10.7498/aps.75.20251394

CSTR: 32037.14.aps.75.20251394

1 引言

近年来基于磁热效应 (magnetocaloric effect, MCE) 的磁制冷技术受到广泛关注^[1-6], 且已经开发出面向应用的室温磁制冷系统^[7]. 该技术具有高效能、环境友好、低成本、体积紧凑、无毒性和低噪音等优势, 在多种制冷路径中展现出巨大潜力. 因此, 针对在特定温区 (尤其是室温附近) 表现出显著磁热效应的磁性材料研究大量涌现, 这些材料有望成

为新一代磁制冷工质. 磁热效应是指磁性材料在外加磁场变化时发生的可逆温度变化或等温熵变, 通常可以通过等温磁熵变 (ΔS_M) 或绝热温度变化 (ΔT_{ad}) 来量化. 此外, 相对冷却能力 (relative cooling power, RCP) 作为衡量单个热力学循环中传递热量的参数, 也是评估磁制冷性能的重要指标^[8-10]. 巨磁热效应最早在稀土化合物 Gd₅(Si_{1-x}Ge_x)₄ 中被报道^[3], 随后在稀土化合物 La(Fe_xSi_{1-x})₁₃^[11,12], Hf_{0.82}Ta_{0.18}Fe₂^[13] 和 ErB₂C^[14], 以及在 MnFeP_{1-x}As_x^[5] 和 MnAs_{1-x}Sb_x^[15] 等材料中也相继被观测到. 在综

* 国家自然科学基金 (批准号: U22A20117) 和广东省基础与应用基础研究基金 (批准号: 2023A1515140171) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: 380678357@qq.com

‡ 通信作者. E-mail: huyong@mail.neu.edu.cn

合考虑去稀土化(以降低成本)、避免毒性元素、简化合成工艺等因素时, Ni-Mn 基 Heusler 合金展现出独特优势^[16-20]. 其中, Ni-Mn-Ga 基金属最具代表性.

化学计量比的 Ni₂MnGa 是一种典型的多功能材料, 兼具超弹性、形状记忆效应与磁热效应, 是传感器、执行器及制冷应用的理想候选材料^[21]. 其多功能性源于在降温过程中, 该合金既可在 376 K 发生顺磁-铁磁的二级磁性转变, 也可在 212 K 以下发生一级热弹性马氏体结构转变^[22,23]. 在 Ni-Mn-Ga 合金体系中, 净磁矩主要集中于八面体位点的 Mn 原子, 且磁矩间的交换作用强烈依赖于 Mn-Mn 原子间距. 由于该间距接近铁磁/反铁磁序的临界值, 即使因成分变化或元素掺杂引起化学计量、原子序数、晶格参数或对称性等发生微小变动, 也可能导致磁性与磁热性能显著波动^[24]. 在三元 Ni-Mn-Ga 合金中, 三种元素的成分比例不仅影响总磁矩, 还会通过改变电子结构及近邻原子环境, 调控马氏体相变温度与磁相变温度. 为进一步优化性能, 常在 Ni-Mn-Ga 中引入第四种元素, 相关研究已涉及 Co^[25-29], Cr^[28,30], Cu^[31-33] 和 Fe^[34,35] 等掺杂元素. 除磁热性能优化外, 如何拓宽有效工作温区并降低热滞与磁滞损耗, 也是该领域的关键科学问题. 有研究表明, 将磁热材料制备为微米线^[32,34-36]、薄膜^[26,27]、微米颗粒^[37] 或复合材料^[38-40] 等低维或复合形态, 可在一定程度上满足上述要求.

2000 年, 胡凤霞等^[41] 首次在多晶 Ni_{51.5}Mn_{22.7}Ga_{25.8} 合金中观察到, 0.9 T 的外磁场变化可在 197 K 的马氏体相变温度处诱发高达 4.1 J·kg⁻¹·K⁻¹ 的正向磁熵变. 2005 年, Pasquale 等^[42] 在单晶 Ni₅₅Mn₂₀Ga₂₅ 合金中报道了迄今最大磁熵变记录: 在 5 T 外磁场变化与 312.75 K 条件下, 磁熵变峰值达 -86 J·kg⁻¹·K⁻¹. 此后, 大量研究聚焦于成分调控对提升磁热性能与转换效率(如滞后损耗)的影响. Miroshkina 等^[43] 从理论上预测了富 Ni 的 Ni-Mn-Ga 合金的磁热效应, 指出 Ni_{54.5}Mn_{20.5}Ga₂₅ 合金可获得最大磁熵变, 而 Ni_{57.5}Mn_{17.5}Ga₂₅ 合金虽磁熵变最小, 其制冷效率却为其他成分的两倍. Datta 等^[24] 则比较了三种不同占位规则的合金: Mn 占据 Ga 位的 Ni₅₀Mn₂₇Ga₂₃, Ni 占据 Mn 位的 Ni₅₄Mn₂₁Ga₂₅ 与 Ni 占据 Ga 位的 Ni₅₄Mn₂₅Ga₂₁, 发现前二者在二级磁相变中表现出显著磁热效应, 而后者在一级磁性-结构相变中具有极低的滞后损耗.

尽管实验上已对 Ni-Mn-Ga 合金体系的磁热

效应开展了广泛研究, 并对特定元素的作用形成了较清晰的认识, 但多数研究仍缺乏对微观磁性的系统表征, 对成分与性能间关联机制的理解尚不深入, 导致寻找最优成分的工作仍在持续. 随着研究向多元合金与精细结构调控扩展, 深入理解成分调控的微观机制显得尤为关键. 本文回归对 Ni-Mn-Ga 三元合金成分影响磁热效应的研究, 采用第一性原理计算结合蒙特卡罗模拟跨尺度方法, 建立从成分构建到原子磁矩、磁交换常数等微观磁性参数的构效关系, 进而计算宏观磁性与磁热效应. 最终旨在阐明 Ni-Mn-Ga 类 Heusler 合金磁热效应的微观调控机制, 为其性能优化与实际应用提供理论支撑.

2 模型和模拟方法

2.1 第一性原理计算

根据前期大量研究, Ni₂MnGa 合金在奥氏体相中通常呈现立方 $L2_1$ 型有序结构, 其晶体结构属于空间群为 $Fm-3m$ ^[44]. 图 1(a) 展示了该结构经四倍扩胞后的晶体模型. 在该结构中, Ga 原子占据立方体的顶点和面心位置, Mn 原子位于立方体边长中点及体心位置, Ni 原子则处于由相邻 Mn 和 Ga 原子构成的四面体中心, 与相邻 Mn 原子和 Ga 原子的键长均为 2.515 Å, 而 Mn—Ga 键长为 2.904 Å. 合金沿 a , b 和 c 方向的晶格常数均为 5.809 Å, 单位晶胞体积为 196.002 Å³.

为研究过量 Mn 原子对结构的影响, 我们考虑了 Mn 原子分别占据 Ni 或 Ga 位的多种可能构型, 最终选取体系能量最低的稳定结构, 如图 1(b)–(f) 所示. 在奥氏体相下, 所有成分的 Ni-Mn-Ga 合金均保持立方晶体结构, 即满足 $a = b = c$, 与具体成分无关. 在考虑马氏体相变时, 我们通过引入四方畸变(即调节 c/a 比值)来模拟结构变化. 能量计算表明, 当 $c/a \approx 1.3$ 时, 体系能量最低, 对应马氏体相. 因此, 本文中不同成分合金的奥氏体相性质基于 $c/a = 1$ 的立方结构计算, 而马氏体相性质则基于 $c/a = 1.3$ 的四方结构进行分析. 不同富 Mn 成分下的奥氏体相和马氏体相 Ni-Mn-Ga 合金的具体晶格常数值在表 1 列出.

为探究化学成分对 Ni-Mn-Ga 合金微观晶体结构及磁学性质的影响, 我们开展了系统的第一性原理计算工作. 所有自旋极化计算均基于密度泛函理论, 并通过 Vienna *ab-initio* simulation package

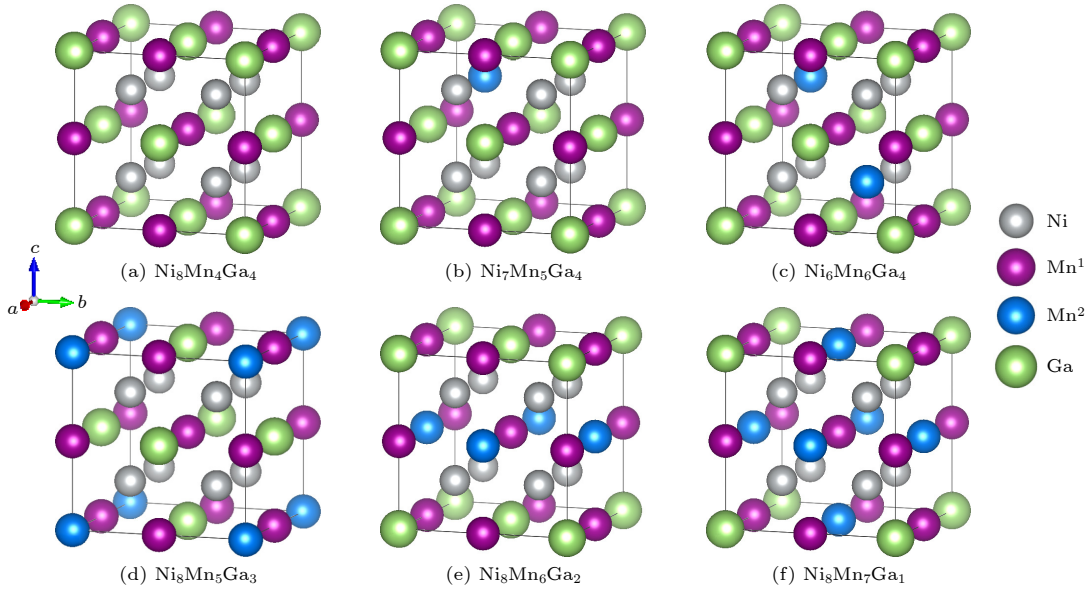


图 1 带有特定成分占比的 Ni-Mn-Ga 三元合金的晶体结构模型, 其中 Mn¹ 和 Mn² 分别代表原位和占据 Ni 或 Ga 位的 Mn 原子
 Fig. 1. Crystal structure models of Ni-Mn-Ga ternary alloys with specific composition ratios, where Mn¹ and Mn² represent Mn atoms of original sites and those occupying Ni or Ga sites, respectively.

表 1 不同富 Mn 成分下的奥氏体相和马氏体相 Ni-Mn-Ga 合金的晶格常数

Table 1. Crystal lattice constants of austenitic and martensitic Ni-Mn-Ga alloys with different Mn-rich compositions.

	Austenite			Martensite		
	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$
Ni ₈ Mn ₄ Ga ₄ ($x/y = 0$)	5.809	5.809	5.809	5.322	5.322	6.919
Ni ₇ Mn ₅ Ga ₄ ($x = 1$)	5.800	5.800	5.800	5.314	5.314	6.908
Ni ₆ Mn ₆ Ga ₄ ($x = 2$)	5.785	5.785	5.785	5.300	5.300	6.891
Ni ₈ Mn ₅ Ga ₃ ($y = 1$)	5.818	5.818	5.818	5.331	5.331	6.931
Ni ₈ Mn ₆ Ga ₂ ($y = 2$)	5.828	5.828	5.828	5.340	5.340	6.942
Ni ₈ Mn ₇ Ga ₁ ($y = 3$)	5.834	5.834	5.834	5.346	5.346	6.949

(VASP) 完成^[45-47]. 交换关联作用采用广义梯度近似下的 Perdew-Burke-Ernzerhof 参数化方案进行处理^[48], 离子与电子间的相互作用则通过投影缀加平面波方法进行描述^[49,50]. 相关元素的价电子构型分别设置为 Ni(3d⁸4s²), Mn(3d⁵4s²) 和 Ga(4s²4p¹). 平面波截断能设为 520 eV, k 点数量根据总能量收敛性与截断能收敛水平相当的原则确定. 采用 Monkhorst-Park 方法^[51] 在布里渊区进行采样, 选取 $6 \times 6 \times 6$ 的 k 点网格, 该设置可确保计算具有良好的收敛性. 所有晶体结构均通过共轭梯度算法进行弛豫, 同步优化原子坐标与晶格参数. 电子自洽迭代过程的收敛标准设定为 10^{-6} eV, 离子弛豫则持续至每个原子所受最大力低于 0.001 eV/Å.

此外, 交换作用常数 J_{ij} 通过自旋极化标量相对论形式 (spin-polarized scalar-relativistic formalism) 下的 Korringa-Kohn-Rostoker 格林函数方法 (SPR-

KKR)^[52-55] 并基于 Liechtenstein 公式^[56] 进行计算:

$$J_{ij} = \frac{1}{4\pi} \text{Im} \int_{E_F} dE \text{Tr} \left\{ \Delta t_i(E) T_{ij}^\uparrow \Delta t_j(E) T_{ij}^\downarrow \right\}, \quad (1)$$

其中, T_{ij}^\uparrow 和 T_{ij}^\downarrow 分别表示自旋向上与自旋向下的格点间散射路径算符; $\Delta t_i(E) = t_i^\uparrow - t_i^\downarrow$ 为第 i 格点处的自旋单格点 t 矩阵.

2.2 蒙特卡罗方法

在蒙特卡罗模拟中, 为计算磁转变温度与磁熵变, 采用 Heisenberg 模型描述自旋系统, 选取包含 8000 个自旋的体系, 并仅考虑 Ni 和 Mn 磁性原子的贡献, 同时采用周期性边界条件. 在外加磁场存在时, 合金体系的 Hamiltonian 可表示为

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j - \sum_i \mathbf{m}_i \cdot \mathbf{H}, \quad (2)$$

其中 $\mathbf{m}_i(\mathbf{m}_j)$ 表示第 $i(j)$ 个自旋的磁矩值. Hamiltonian

的第一项为交换能, 第二项为塞曼能; J_{ij} 表示自旋 i 与 j 之间的交换作用常数, \mathbf{H} 为外加磁场矢量. \mathbf{m}_i , \mathbf{m}_j 和 J_{ij} 的取值依赖于对应自旋的种类, 且 J_{ij} 还与自旋 i 和 j 之间的距离有关. 蒙特卡罗模拟所采用的晶体结构基于第一性原理计算得到的奥氏体相合金结构, 其中 Ni 和 Mn 的原子磁矩大小以及两者之间的交换作用常数均由第一性原理计算确定, 而 Ga 的原子磁矩在模拟中忽略不计.

磁化强度随温度和外磁场变化的模拟过程参照实际实验条件进行设置. 合金原子初始的自旋方向设为随机排列. 为研究不同成分比对合金磁相变温度的影响规律, 在零外磁场条件下, 将合金体系从 1500 K 以 -5 K 的步长冷却至 5 K, 同时记录体系总磁化强度 (M) 和磁化率 (χ) 随温度 (T) 的变化行为. 为研究磁熵变和相对冷却能力, 合金体系经历如下循环过程: 首先在零外磁场下从 1200 K 以 -1 K 的步长降温至 1195 K; 随后在 1195 K 下进行等温磁化循环, 即外磁场从 0 以 0.01 T 的步长增到 2 T, 再以相同的步长从 2 T 降至 0; 之后重复进行零外磁场降温 5 K 和等温加磁-去磁过程, 直至温度降至 5 K 并完成最后一次磁场循环. 通过该过程, 获取合金体系的磁化强度随温度和外

磁场 (H) 的变化数据, 从而绘制 $M-T$ 和 $M-H$ 曲线.

鉴于本文主要研究对象为基于二级磁相变过程的磁热效应, 磁熵变采用 Maxwell 关系式进行计算:

$$\Delta S_M = \sum_0^{H_m} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH. \quad (3)$$

此外, 相对冷却能力 (RCP) 通过磁熵变峰值与半高宽对应的温度区间宽度的乘积进行量化^[16,57,58], 即

$$\text{RCP} = -\Delta S_M^{\text{max}} \times \delta T_{\text{FWHM}}. \quad (4)$$

为弛豫系统, 采用蒙特卡罗 Metropolis 算法, 其处理磁热效应的有效性已在作者团队前期工作中得到验证^[59-62]. 蒙特卡罗模拟过程中共执行 2×10^5 步, 其中前 10^5 步用于系统弛豫并予以舍弃, 后 10^5 步用于计算磁化强度平均值. 该步长设置足以使系统达到热力学准平衡态. 为降低随机误差, 最终结果取 50 组不同随机初始状态模拟结果的平均值.

3 数值模拟结果

由图 2 可知, 奥氏体相的 $\text{Ni}_{8-x}\text{Mn}_{4+x}\text{Ga}_4$ 合金的总磁矩随富 Mn 含量增加而单调减小, 而马氏体相合金的总磁矩则先增大后减小. 合金中 Mn 平均

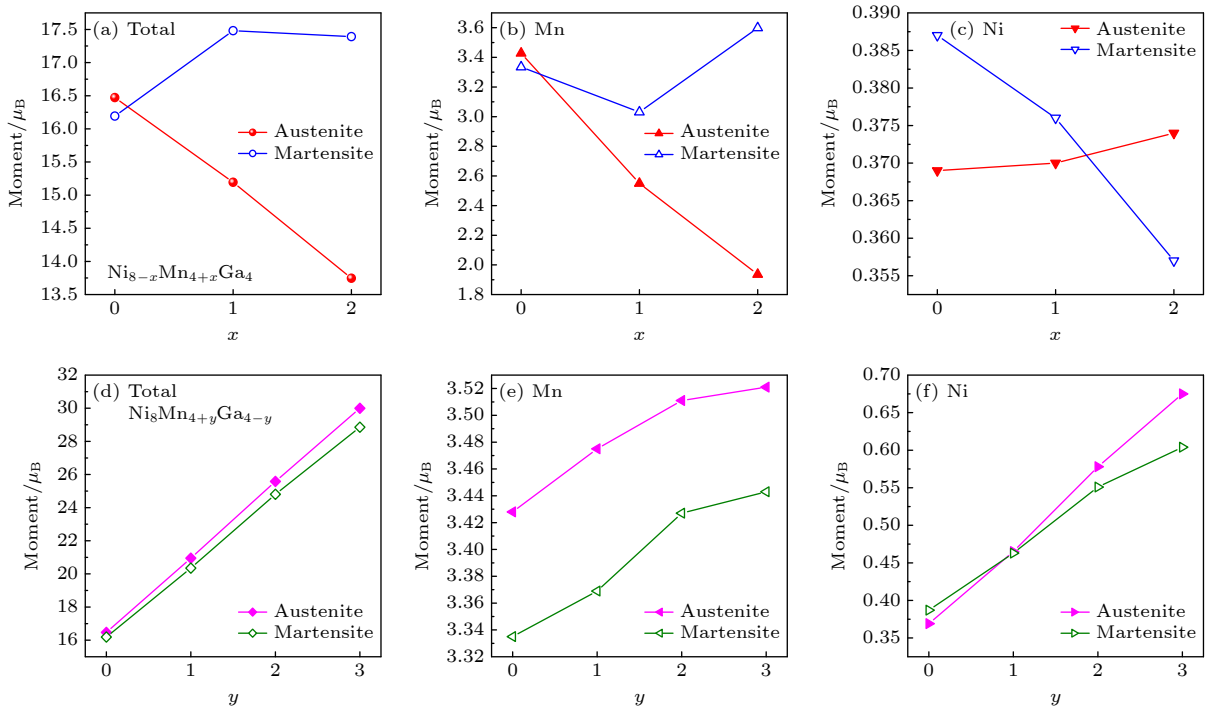


图 2 奥氏体相和马氏体相 $\text{Ni}_{8-x}\text{Mn}_{4+x}\text{Ga}_4$ ($x = 0, 1, 2$) 和 $\text{Ni}_8\text{Mn}_{4+y}\text{Ga}_{4-y}$ ($y = 0, 1, 2, 3$) 合金总磁矩和 Mn, Ni 原子磁矩随成分的变化趋势

Fig. 2. Total magnetic moment of alloy and magnetic moments of Mn and Ni atoms as a function of composition in austenitic and martensitic $\text{Ni}_{8-x}\text{Mn}_{4+x}\text{Ga}_4$ ($x = 0, 1, 2$) and $\text{Ni}_8\text{Mn}_{4+y}\text{Ga}_{4-y}$ ($y = 0, 1, 2, 3$) alloys.

磁矩的变化趋势与总磁矩一致, 而 Ni 平均磁矩值比 Mn 小一个数量级. 奥氏体相合金磁矩随富 Mn 成分增大的减小是由于富 Mn 原子在磁矩的结果中表现为负值, 所以其占比越大, 造成 Mn 的平均磁矩越小. 而在马氏体相中, 由于晶格畸变造成富 Mn 原子与原位 Mn 原子间距可能变得更近或更远, 造成 Mn 平均磁矩随富 Mn 含量变化表现出复杂的非单调行为. 若 Mn 替代 Ga 位, 形成 $\text{Ni}_8\text{Mn}_{4+y}\text{Ga}_{4-y}$ 合金, 奥氏体相和马氏体相合金的总磁矩随富 Mn 含量增加均表现为单调增大, 且奥氏体相磁矩略大于马氏体相. 随着 Mn 占 Ga 位的比例增大, 奥氏体相和马氏体相合金 Mn 和 Ni 的平均磁矩均单调增大. 可见, Mn 替代磁性原子 Ni 会降低总磁矩, 而替代非磁性原子 Ga 会增大总磁矩, 实现了对合金磁性的定向调控.

图 3 和图 4 分别展示了不同富 Mn 合金成分下奥氏体相与马氏体相 Ni-Mn-Ga 合金的态密度计算结果. 首先, 所有的合金均表现出金属特性, 且费米能级附近的连续电子态密度主要由 Mn 和 Ni 的 3d 轨道杂化主导. 随着 Mn 含量增加, 过量 Mn 的 3d 轨道态密度在费米能级附近显著增强,

且峰值向费米能级移动. 这一现象可归因于 Mn 未填满 3d 轨道在晶格畸变作用下发生能级分裂, 同时与 Ni, Ga 轨道之间的杂化增强. 然而, 过量 Mn 对态密度的贡献呈现先增后减的非线性趋势. 在 Mn 含量较低时, Mn-Mn 铁磁交换作用促进了 3d 电子离域化, 从而提升了态密度贡献. 当 Mn 含量超过某一临界值后, 反铁磁交换作用增强, 抑制了电子离域; 同时, 晶格畸变加剧引发电子局域化, 最终导致过量 Mn 的贡献减弱.

此外, 自旋向下态密度的分布特征与轨道杂化强度密切相关: 费米能级以下区域主要由 Ni 的 3d 轨道与 Mn 的低能态杂化所贡献, 而高能区则主要被 Mn 的未配对 3d 电子占据. 随着 Mn 含量增加, 轨道杂化作用减弱, 使得 Mn 的高能态逐渐占据主导地位; 但过量 Mn 所引发的磁无序又在一定程度上削弱了这一趋势. 这一现象反映了 Mn 含量对合金电子结构的双重调控作用——适量的 Mn 有助于优化轨道杂化与磁矩之间的协同效应, 而过度替代则会破坏相稳定性, 导致磁性能减弱, 这与 Ni-Mn-Ga 基合金中成分依赖的相变和磁矩演化规律一致.

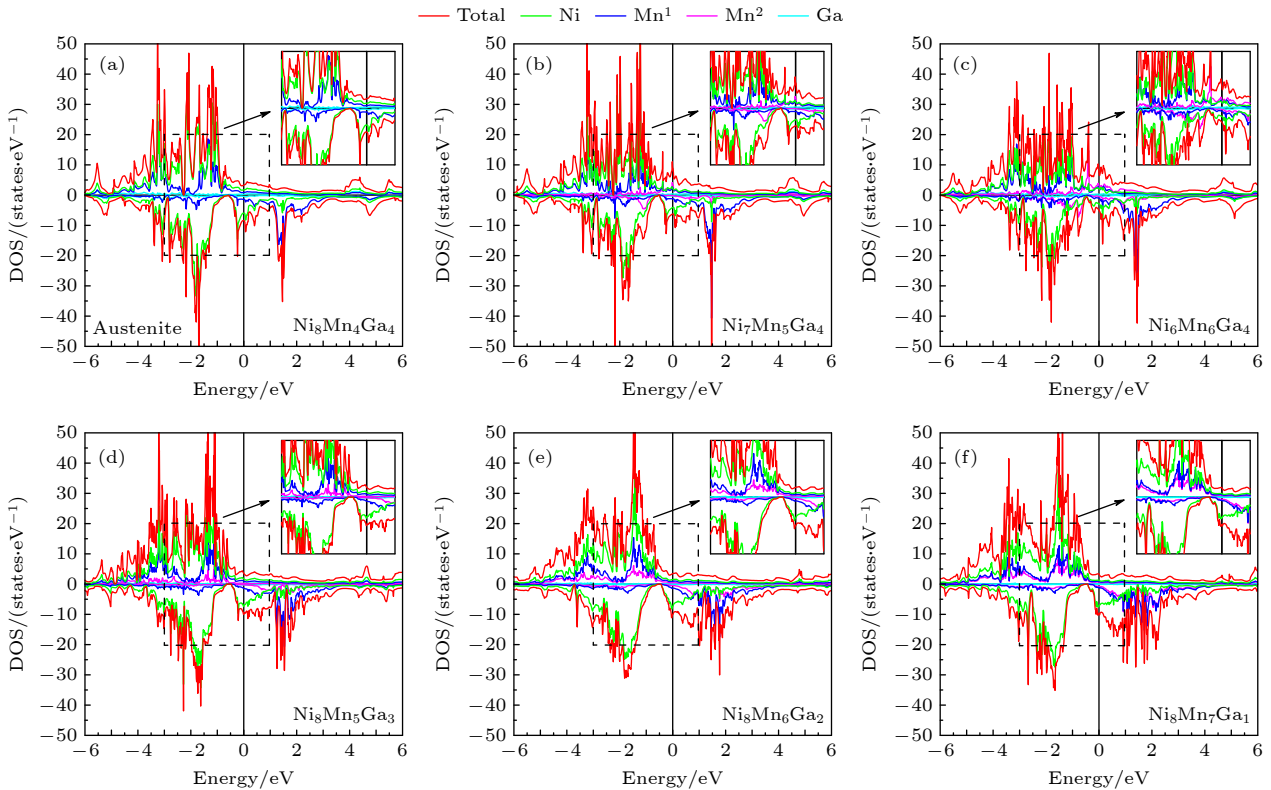


图 3 不同成分配比的奥氏体相 Ni-Mn-Ga 合金的总态密度和各元素态密度随能量的变化关系

Fig. 3. Total density of states and partial density of states of each elements as a function of energy in austenitic Ni-Mn-Ga alloys.

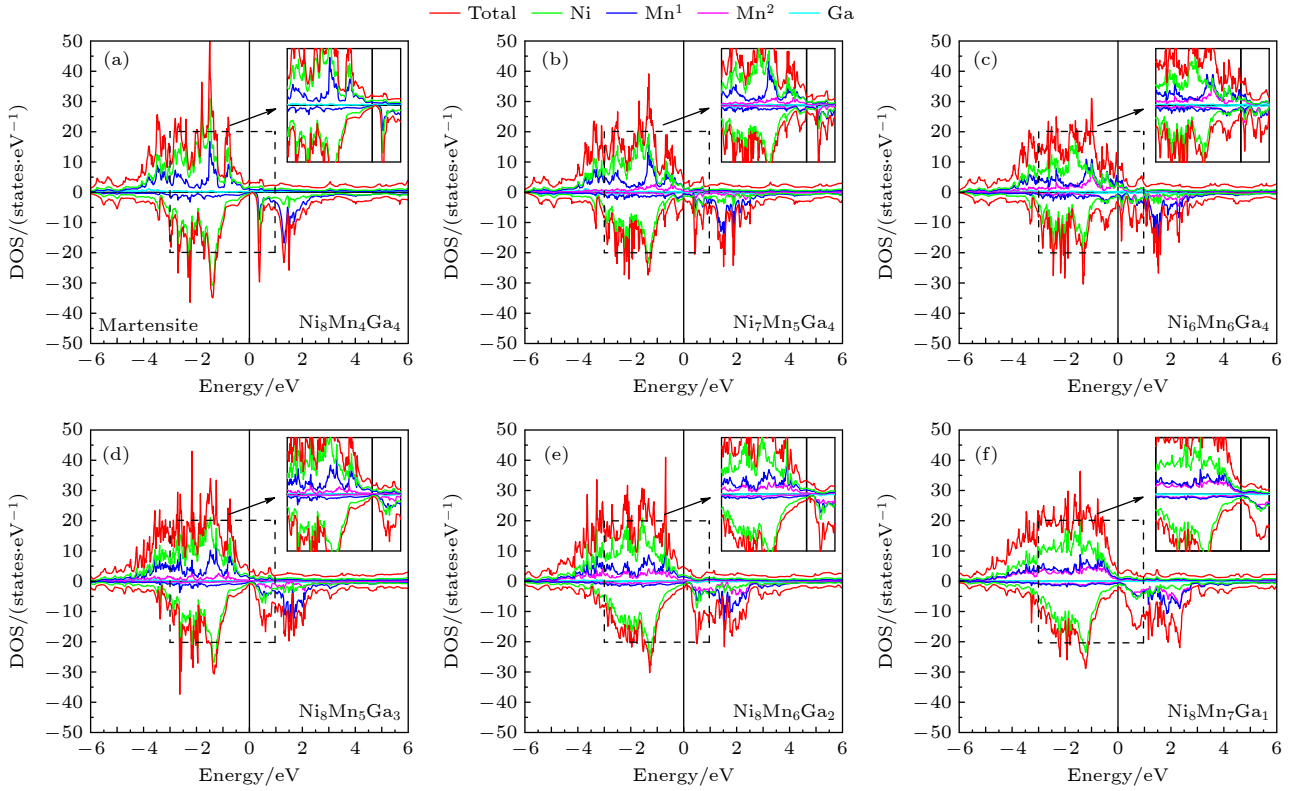


图 4 不同成分配比的马氏体相 Ni-Mn-Ga 合金的总态密度和各元素态密度随能量的变化关系

Fig. 4. Total density of states and partial density of states of each elements as a function of energy in martensitic Ni-Mn-Ga alloys.

由图 4 可知, 马氏体相合金在费米能级附近同样表现出金属性态密度分布特征, 但其自旋对称性明显优于奥氏体相合金, 这主要源于马氏体相合金的结构调制所引起的晶格畸变和原子占位有序化. 这种低对称性结构通过调整晶场作用, 在削弱自旋极化电子态局域化分布的同时, 增强了 Mn-Mn 原子间的反铁磁交换作用, 从而提升了体系的磁稳定性.

随着富 Mn 含量的进一步增加, Mn 的 3d 电子逐渐占据主导地位, 导致 3d 轨道杂化程度降低、电子关联效应增强, 使得态密度曲线整体趋于平缓, 原有的尖锐能带局域峰逐渐弥散. 这一变化与 Mn 原子磁矩的重分布密切相关: 特别是过量 Mn 取代 Ni 后, 其 3d 电子在费米能级附近的贡献增强, 引发自旋向下态密度波峰发生劈裂. 劈裂程度的加剧反映了反铁磁交换作用对电子自旋自由度的调控, 表明该合金体系更容易通过自旋-晶格耦合诱发相变. 此外, 马氏体相合金的调制结构通过引入超空间对称性, 进一步降低了电子态的空间各向异性, 使得费米能级附近的能带分布更加均匀.

如图 5 所示, 在奥氏体相 $\text{Ni}_8\text{Mn}_4\text{Ga}_4$ 合金中, $\text{Mn}^1\text{-Mn}^1$ 之间的交换作用显著高于 $\text{Mn}^1\text{-Ni}$, 并且

当原子间距超过晶格常数时, 交换作用急剧下降, 表现明显的近邻特性. 当 Mn 原子占据 Ni 位时, $\text{Mn}^1\text{-Mn}^1$ 交换作用减弱, 而 $\text{Mn}^1\text{-Ni}$ 交换作用基本不变, 同时 $\text{Mn}^1\text{-Mn}^2$ 之间出现较弱的交换作用. 进一步提高富 Mn 含量后, $\text{Mn}^1\text{-Mn}^2$ 交换作用显著提高, 可达 $\text{Mn}^1\text{-Mn}^1$ 交换作用的三倍. 尽管存在这一变化, 从整体交换能来看, $\text{Mn}^1\text{-Mn}^1$ 仍占主导地位, 这主要归因于其较高的配位数. 值得注意的是, 当富 Mn 含量达到 $x = 2$ 时, $\text{Mn}^1\text{-Mn}^1$ 交换能下降超过一半. 若富 Mn 原子占据 Ga 位, 则 $\text{Mn}^1\text{-Mn}^2$ 交换作用明显高于 $\text{Mn}^1\text{-Mn}^1$ 和 $\text{Mn}^1\text{-Ni}$. 但总体上 $\text{Mn}^1\text{-Mn}^1$ 交换作用仍占主导; 随着富 Mn 含量的增加, $\text{Mn}^1\text{-Mn}^1$ 交换作用呈现先增强后减弱的趋势, 并在 $y = 1$ 时达到峰值. 在所有研究体系中, 原子间交换作用均为正值, 表明其表现出铁磁性耦合特征.

在零外磁场条件下, 高温时体系的磁化强度均为零; 随着温度降低, 磁化强度在某一临界温度开始上升, 并迅速增大, 最终在低温区域接近饱和 (即 $M/M_S = 1$). 图 6 中磁化率峰值所对应的温度, 对应磁化强度变化速率的最大值, 被视为铁磁居里温度. 当富 Mn 原子占据 Ni 位时, 在 $x = 1$ 的情况

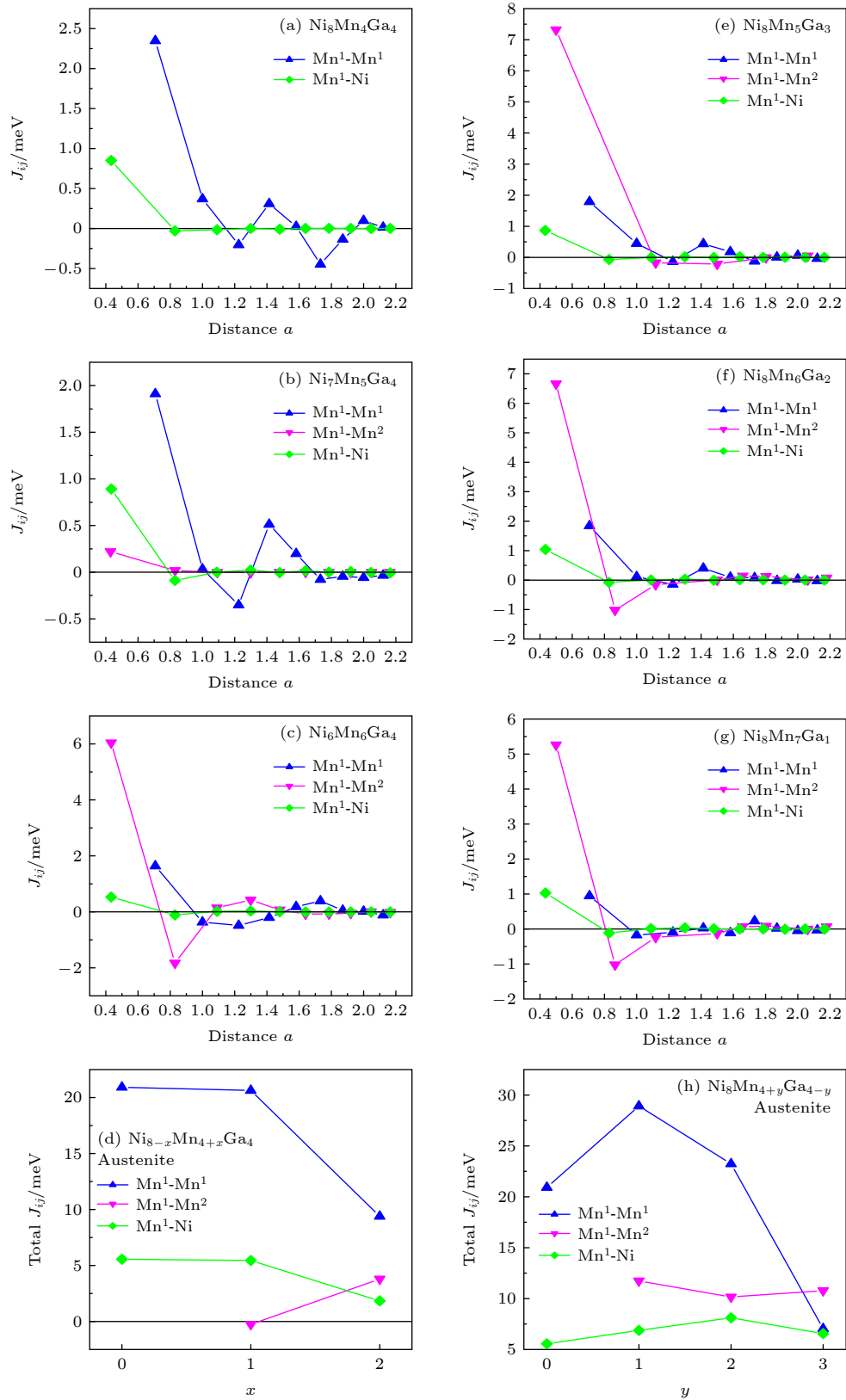


图 5 在奥氏体相 $\text{Ni}_{8-x}\text{Mn}_{4+x}\text{Ga}_4$ ($x = 0, 1, 2$) 和 $\text{Ni}_8\text{Mn}_{4+y}\text{Ga}_{4-y}$ ($y = 0, 1, 2, 3$) 合金中, Mn-Mn 和 Mn-Ni 交换作用常数随原子间距的变化关系, 其中 Mn^1 和 Mn^2 分别代表原位和占据 Ni 或 Ga 位的 Mn 原子, 原子间距以晶格常数 a 为单位

Fig. 5. Exchange coupling constants between Mn-Mn and Mn-Ni as a function of distance in austenitic $\text{Ni}_{8-x}\text{Mn}_{4+x}\text{Ga}_4$ ($x = 0, 1, 2$) 和 $\text{Ni}_8\text{Mn}_{4+y}\text{Ga}_{4-y}$ ($y = 0, 1, 2, 3$) alloys, where Mn^1 and Mn^2 represent Mn atoms of original sites and those occupying Ni or Ga sites, respectively, and distance is given in units of lattice constant a .

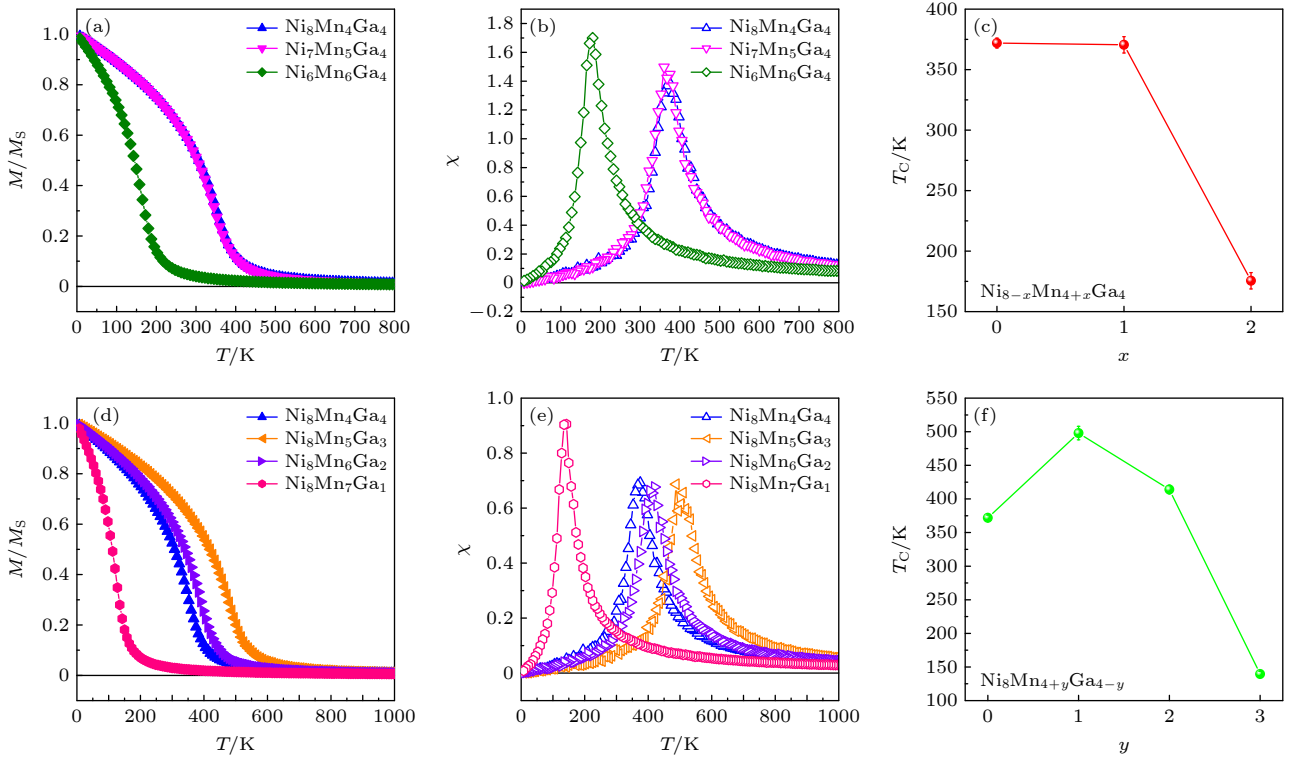


图6 在零外磁场作用下,奥氏体相 $\text{Ni}_{8-x}\text{Mn}_{4+x}\text{Ga}_4$ ($x = 0, 1, 2$)和 $\text{Ni}_8\text{Mn}_{4+y}\text{Ga}_{4-y}$ ($y = 0, 1, 2, 3$)合金的磁化强度和磁化率随温度的变化关系,其中 M_S 为饱和磁化强度值;居里温度随富Mn成分的变化关系

Fig. 6. Magnetization and magnetic susceptibility as a function of temperature in austenitic $\text{Ni}_{8-x}\text{Mn}_{4+x}\text{Ga}_4$ ($x = 0, 1, 2$) and $\text{Ni}_8\text{Mn}_{4+y}\text{Ga}_{4-y}$ ($y = 0, 1, 2, 3$) alloys under zero magnetic field, where M_S is the value of saturated magnetization; Curie temperature as a function of composition of excess Mn.

下,居里温度基本不变;而当再增加一个Mn原子占据Ni位(即 $x = 2$)时,居里温度迅速下降至原来的一半以下.当富Mn原子占据Ga位时,居里温度随富Mn含量的增加呈现非单调变化趋势,即先升高后降低:在 $y = 1$ 时达到约500 K的峰值;进一步增加富Mn含量至 $y = 3$ 时,居里温度迅速降至150 K以下,这表明居里温度对富Mn含量的变化极为敏感.

在外磁场作用下,所有合金的磁化强度均随温度降低而单调上升,从高温下接近零逐渐增至低温下接近饱和,如图7所示.对于特定合金成分,外磁场越强,中间温区对应的磁化强度值越高,磁化强度曲线也越平缓.当外磁场固定时,不同成分合金的磁化强度随温度变化趋势与零外磁场情况相似,表明成分决定了磁化强度变化最剧烈的温度位置.基于不同外磁场下的磁化强度-温度曲线,我们计算得到磁熵变结果,如图8所示.在所有选定的成分和外磁场条件下,磁熵变均为负值,表明合金表现出正常磁热效应.随着温度降低,磁熵变(取相反号)先增大后减小,在居里温度附近出现峰值.

对于给定成分的合金,磁熵变峰值对应的温度基本不变,而峰值大小随外磁场增强而增大.例如 $\text{Ni}_8\text{Mn}_4\text{Ga}_4$ 合金在2 T磁场下的最大磁熵变约为 $1.34 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,出现在360 K附近.不同成分合金在相同外磁场下的磁熵变行为存在明显差异:不仅峰值温度随成分变化,最大磁熵变也受成分影响.当富Mn原子占据Ni位时,磁熵变峰值温度降低,且相同外磁场下的最大磁熵变略有减小.例如, $\text{Ni}_6\text{Mn}_6\text{Ga}_4$ 合金在2 T下的最大磁熵变降至 $1.12 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,出现温度较 $\text{Ni}_8\text{Mn}_4\text{Ga}_4$ 合金降低一半(即180 K).而当富Mn原子占据Ga位时,尽管峰值温度同样降低,但最大磁熵变显著增大,如 $\text{Ni}_8\text{Mn}_7\text{Ga}_1$ 合金在2 T下的最大磁熵变高达 $2.32 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,出现温度则低至135 K.

4 讨论部分

为深入地探究不同成分合金的磁相变特性,我们提取了若干代表性参数,包括最大磁熵变,以及基于磁熵变-温度关系计算得到的相对冷却能力

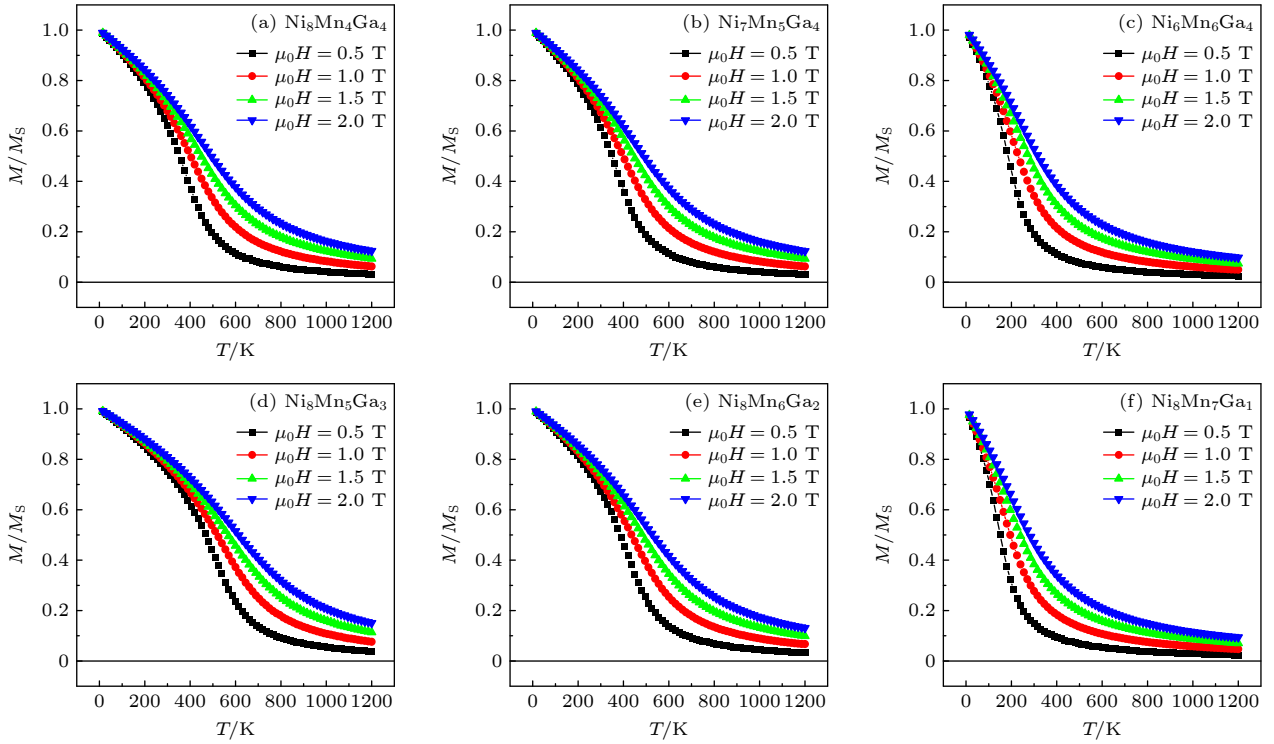


图 7 在选定的外磁场作用下, 不同成分的奥氏体相 Ni-Mn-Ga 合金的磁化强度随温度的变化关系, 其中 M_S 为饱和磁化强度值
 Fig. 7. Magnetization of austenitic Ni-Mn-Ga alloys with different compositions as a function of temperature under selected magnetic fields, where M_S is the value of saturated magnetization.

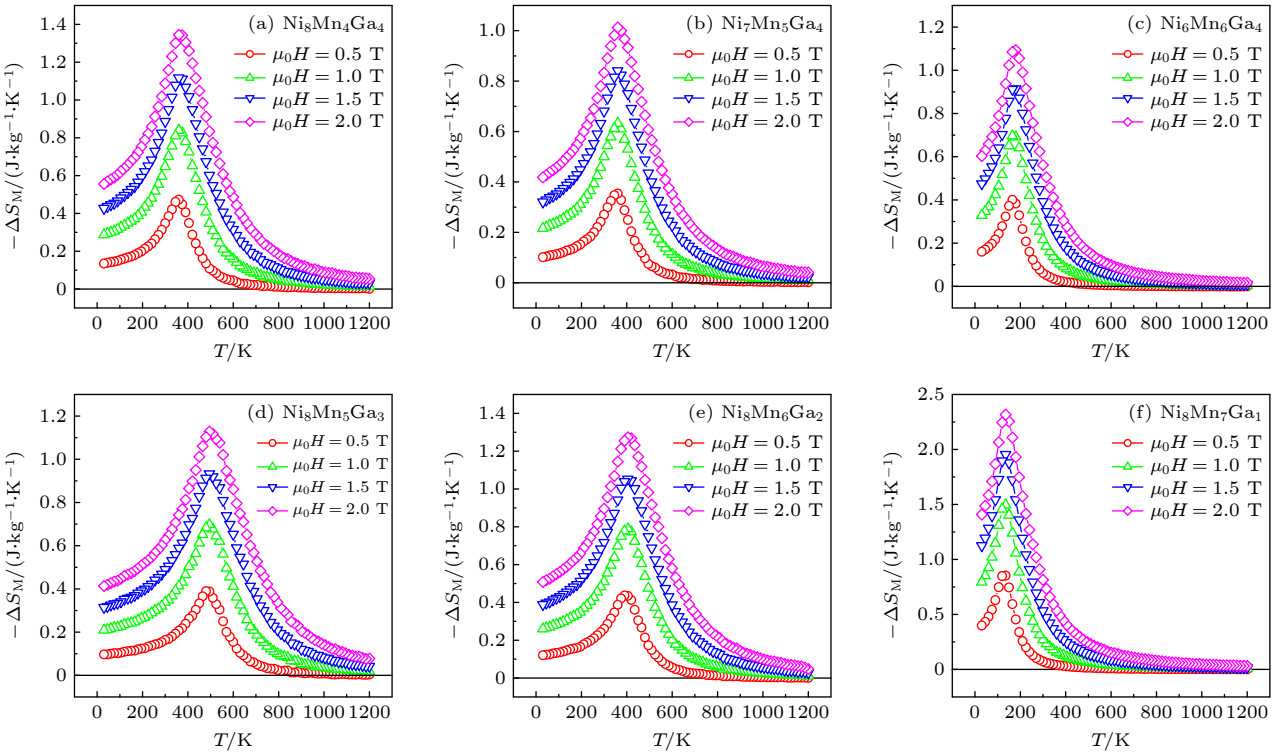


图 8 在选定的外磁场作用下, 不同成分的奥氏体相 Ni-Mn-Ga 合金的磁熵变随温度的变化关系
 Fig. 8. Magnetic entropy change of austenitic Ni-Mn-Ga alloys with different compositions as a function of temperature under selected magnetic fields.

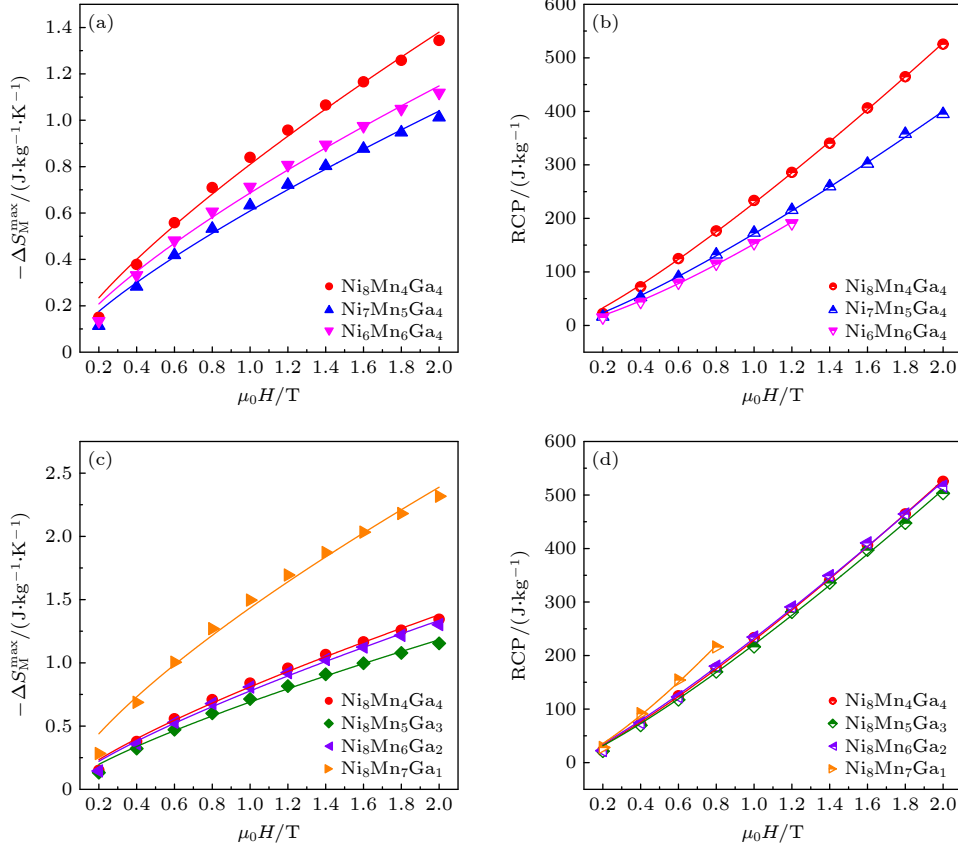


图 9 不同成分的 Ni-Mn-Ga 合金的最大磁熵变和相对冷却能力随外磁场的变化关系

Fig. 9. Maximum magnetic entropy change and relative cooling power as a function of magnetic field in Ni-Mn-Ga alloys with different compositions.

(RCP). 图 9 展示了这些参数随外磁场变化的趋势. 随着外磁场的增强, 最大磁熵变值从低场到高场呈现单调递增的趋势, 具体表现为在弱场条件下增长较快, 而在高场区域增速逐渐放缓. 在富 Mn 原子占据 Ni 位的情况下, 给定外磁场下的最大磁熵变值随富 Mn 原子数量的增加而减小, 且外磁场越大, 减小幅度越明显. 当富 Mn 原子占据 Ga 位时, 最大磁熵变值随富 Mn 原子数量的变化则呈非单调性, 即先减小后增大, 其中 $\text{Ni}_8\text{Mn}_7\text{Ga}_1$ 合金的最大磁熵变值显著上升.

最终, 相对冷却能力随外磁场的增强而呈现单调上升趋势. 当富 Mn 原子占据 Ni 位时, 在低磁场条件下, 不同成分合金的相对冷却能力较为接近; 但随着外磁场的增大, 各成分合金之间的差异逐渐显著, 表现为富 Mn 原子含量越高, 在相同外磁场下的相对冷却能力越低. 而当富 Mn 原子占据 Ga 位时, $\text{Ni}_8\text{Mn}_5\text{Ga}_3$ 合金的相对冷却能力略有下降, 而 $\text{Ni}_8\text{Mn}_7\text{Ga}_1$ 合金则显著提升, 且该增强效应随外磁场的增大而更为明显.

此外, 最大磁熵变和相对冷却能力随外磁场的变化均遵循幂律关系, 即

$$-\Delta S_M^{\max} = a' H^n, \quad (5)$$

$$\text{RCP} = b' H^m, \quad (6)$$

其中 a' 和 b' 为常数, 指数 n 与材料的磁有序类型有关^[63-65], 指数 m 则用于推导磁相变过程中磁化强度随外磁场变化的临界指数 δ , 其关系式为

$$m = 1 + 1/\delta. \quad (7)$$

进一步地, 基于 n 和 δ 可分别计算出参数 β 和 γ : β 对应于低于相变温度时的自发磁化强度, γ 则与高于相变温度时的初始逆磁化率 (χ_0^{-1}) 相关, 具体表达式为^[66]

$$n = 1 + \left[\frac{\beta - 1}{\beta + \gamma} \right] = 1 + \frac{1}{\delta} \left[1 - \frac{1}{\beta} \right]. \quad (8)$$

如图 10 所示, 根据参数 n , m 以及临界指数 (β , γ , δ) 的变化, 可以分析 Ni-Mn-Ga 合金中磁相变行为随成分 x 和 y 变化的物理机制. 这些临界指数反映了材料在居里温度附近的磁有序类型与相

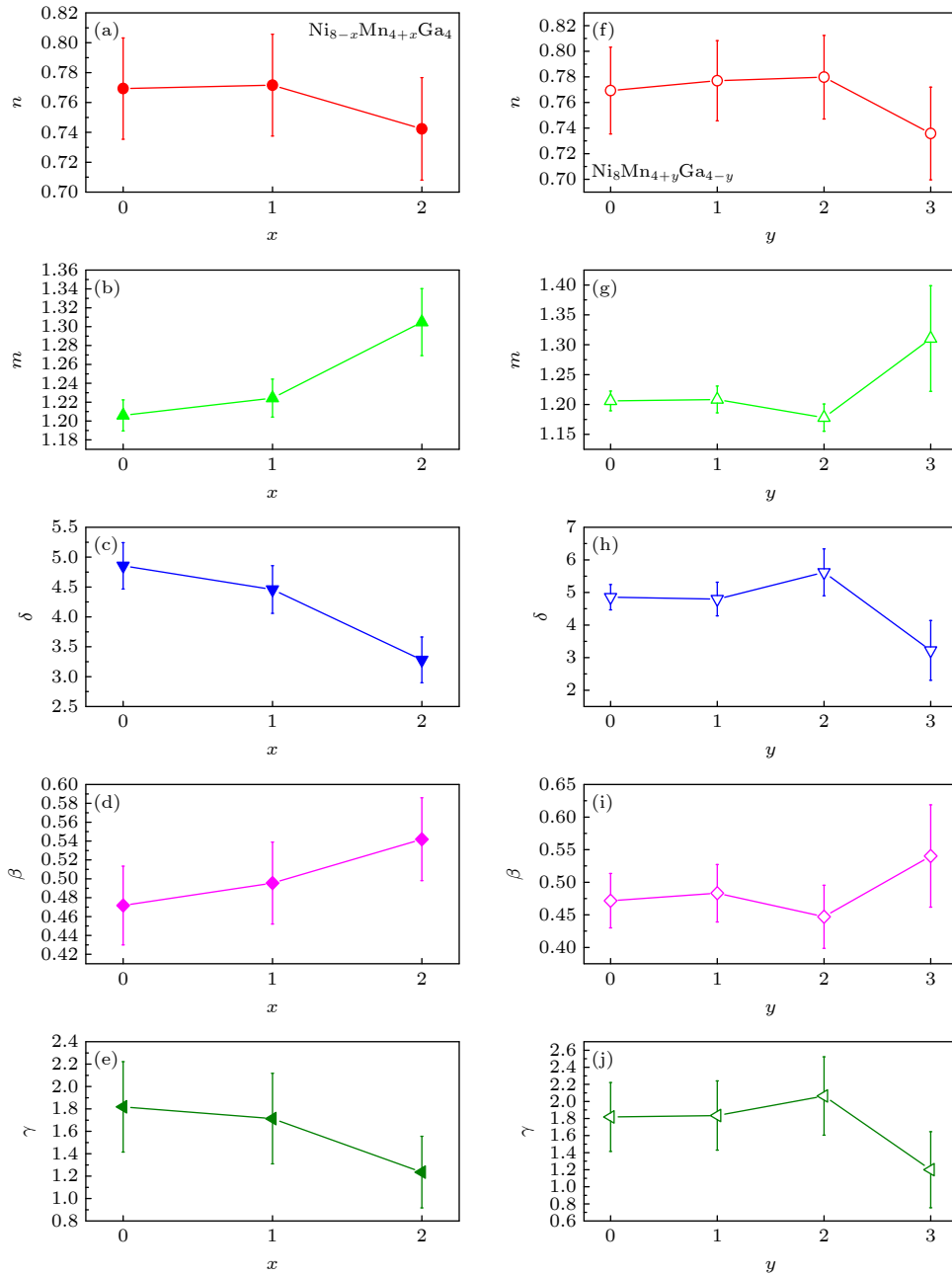

 图 10 在 $\text{Ni}_{8-x}\text{Mn}_{4+x}\text{Ga}_4$ ($x = 0, 1, 2$) 和 $\text{Ni}_8\text{Mn}_{4+y}\text{Ga}_{4-y}$ ($y = 0, 1, 2, 3$) 合金中, 计算的参数随成分的变化关系

 Fig. 10. Calculated parameters as a function of composition in $\text{Ni}_{8-x}\text{Mn}_{4+x}\text{Ga}_4$ ($x = 0, 1, 2$) and $\text{Ni}_8\text{Mn}_{4+y}\text{Ga}_{4-y}$ ($y = 0, 1, 2, 3$) alloys.

变特征. 随着 x 从 0 增加到 2, β 从 0.47 上升到 0.54, γ 从 1.82 下降至 1.24, δ 也相应减小. β 值接近 0.5, 说明系统表现出较强的平均场行为, 暗示磁相互作用为长程. 随着 x 进一步增加, β 略有上升而 γ 持续下降, 表明磁相变趋于更明显的平均场特性, 这可能源于大磁矩 Mn 含量的增加抑制了临界涨落效应. 参数 n 和 m 的变化也进一步说明, 磁有序类型逐渐趋近经典的平均场模型. 在 y 变化方面, 当 y 从 0 增至 3 时, β 先略微上升至 $y = 1.0$, 随后下降至 0.54; γ 则呈现波动特征. 特别在 $y = 2$

时, γ 较高, 说明该成分下在居里温度以上磁化率变化较为平缓, 可能存在磁不均匀性或短程有序. 而在 $y = 3$ 时, γ 显著下降, 结合 $\beta \approx 0.54$, 表明系统仍接近平均场行为, 但成分调节引起了电子结构或晶格场的变化, 从而影响了自旋相互作用.

在 Ni-Mn-Ga 体系中, Ni 含量 (x) 变化主要调节价电子浓度 (e/a), 影响费米面位置和交换作用强度. x 的增加使临界指数趋近于平均场理论值 ($\beta = 0.5, \gamma = 1.0$), 这与实验观察到的 β 上升趋势一致. 而 Ga 含量 (y) 的变化则影响晶格常数和

Mn-Mn 间距. 根据 Bethen-Slater 曲线, Mn 间距的改变可能引起交换作用由铁磁向反铁磁转变, 从而导致 γ 出现非单调变化. $y = 2$ 时 γ 异常升高, 可能反映了磁相变前出现自旋团簇或成分起伏引起的临界展宽效应. 此外, n 和 m 的变化与磁有序类型密切相关: n 值较低时, 材料在相变点附近的磁化行为更符合长程相互作用模型; 而 m 的变化影响 δ 的推导, 进一步证实不同成分下自旋-载流子耦合强度存在差异. 通过调控 x 和 y , 可有效调节 Ni-Mn-Ga 合金的磁相变类型与临界涨落行为, x 的增加增强平均场特性, 而 y 的变化则引入磁不均匀性, 导致临界指数偏离理想的普适类行为. 这些结果为设计具有特定磁热性能或相变特征的 Heusler 合金提供了重要依据.

5 结 论

本文通过结合第一性原理计算与蒙特卡罗模拟的多尺度方法, 系统地探究了富 Mn 的 Ni-Mn-Ga 三元合金的微观磁性、磁相变行为及其磁热效应, 重点揭示了 Mn 原子占据不同晶格位置 (Ni 或 Ga 位) 对合金磁性与磁热性能的调控机制. 研究表明, Mn 原子的占位方式对合金的总磁矩、居里温度以及磁熵变具有关键影响. 具体而言, 当 Mn 原子占据 Ni 位时, 合金的总磁矩随 Mn 含量增加而降低, 居里温度显著下降, 磁熵变峰值也随之减小; 相反, 当 Mn 原子占据 Ga 位时, 总磁矩与磁熵变均随 Mn 含量增加而明显提升. 特别值得注意的是, Ni₈Mn₇Ga₁ 合金在 2 T 磁场下的最大磁熵变高达 2.32 J·kg⁻¹·K⁻¹, 远高于化学计量比 Ni₈Mn₄Ga₄ 合金的 1.34 J·kg⁻¹·K⁻¹. 此外, Mn 占据 Ga 位还可有效调控磁熵变峰值温度, 使其向低温区移动, 有助于拓宽材料在低温磁制冷领域的应用潜力.

通过态密度与交换作用常数的深入分析, 发现 Mn 含量的增加会增强其 3d 轨道在费米能级附近的电子贡献, 并显著调控 Mn-Mn 与 Mn-Ni 之间的铁磁交换作用. Mn 占据 Ni 位会削弱主交换作用, 而占据 Ga 位则引入新的强交换通道, 从而优化体系的磁热性能. 临界指数分析进一步表明, 随着 Mn 含量的变化, 磁相变行为逐渐趋近于平均场模型, 说明合金中磁相互作用具有长程特性, 且成分调控能够有效影响临界涨落与磁有序类型. 综

上所述, 本文从微观层面建立了 Ni-Mn-Ga 合金“成分-结构-磁性-磁热性能”之间的构效关系, 明确了通过调控 Mn 占位可实现磁热效应的定向优化, 为设计高性能、低滞后的磁制冷材料提供了重要理论依据. 需要指出的是, 当前模型尚未考虑一级马氏体相变与磁滞效应的影响, 后续工作将结合实验验证, 并拓展至多元掺杂与微观结构调控, 以进一步提升数值模拟的预测能力与实际应用的指导价值.

参考文献

- [1] Dong Y, Coleman M, Miller S A 2021 *Annu. Rev. Environ. Resour.* **46** 59
- [2] Zimm C, Jastrab A, Sternberg A, Pecharsky V, Gschneidner Jr K, Osborne M, Anderson I 1998 *Advances in Cryogenic Engineering* (Boston, MA: Springer) (Vol. 43) pp1759–1766
- [3] Pecharsky V K, Gschneidner Jr K A 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 4494
- [4] Provenzano V, Shapiro A J, Shull R D 2004 *Nature (London)* **429** 853
- [5] Tegus O, Brück E, Buschow K H J, de Boer R D 2002 *Nature (London)* **415** 150
- [6] Zheng X Q, Shen J, Hu F X, Sun J R, Shen B G 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 217502 (in Chinese) [郑新奇, 沈俊, 胡凤霞, 孙继荣, 沈保根 2016 *物理学报* **65** 217502]
- [7] Li R, Shen J, Zhang Z P, Li Z X, Mo Z J, Gao X Q, Hai P, Fu Q 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 037501 (in Chinese) [李瑞, 沈俊, 张志鹏, 李振兴, 莫兆军, 高新强, 海鹏, 付琪 2024 *物理学报* **73** 037501]
- [8] Tickle R, James R D 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **195** 627
- [9] Chen J, Hana Z, Qiana B, Zhang P, Wang D, Duc Y 2011 *J. Magn. Magn. Mater.* **323** 248
- [10] Sharma V K, Chattopadhyay M K, Kumar R, Ganguli T, Tiwari P, Roy S B 2007 *J. Phys. Condens. Matter* **19** 496207
- [11] Hu F X, Shen B G, Sun J R, Cheng Z H, Rao G H, Zhang X X 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 3675
- [12] Fujieda S, Fujita A, Fukamichi K 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 1276
- [13] Shen Q, van Rooij F, Zhang Z, Hao W, Dugulan A I, van Dijk N, Brück E, Li L 2026 *J. Mater. Sci. Technol.* **254** 196
- [14] Na Y Z, Wang Z X, Kong Z, Xie Y, Zhang Y K 2025 *J. Rare Earth* <https://doi.org/10.1016/j.jre.2025.09.044>
- [15] Campos A, Rocco D, Carvalho A, Caron L, Coelho A, Gama S, Silva L, Gandra F, Santos A, Cardoso L, von Ranke P J, Oliveira N A 2006 *Nat. Mater.* **5** 802
- [16] Gschneidner Jr K A, Pecharsky V V, Tsokol A O 2005 *Rep. Prog. Phys.* **68** 1479
- [17] Gshneidner Jr K A, Pecharsky V V 2008 *Int. J. Refrig.* **31** 945
- [18] Planes A, Mañosa L, Acet M 2009 *J. Phys. Condens. Matter* **21** 233201
- [19] Franco V, Blázquez J S, Ingalge B, Conde A 2012 *Ann. Rev. Mater. Res.* **42** 305
- [20] de Oliveira N A, von Ranke P J, Troper A 2014 *Int. J. Refrig.* **37** 237
- [21] Dunand D C, Mullner P 2011 *Adv. Mater.* **23** 216
- [22] Webster P J, Ziebeck K R A, Town S L, Peak M S 1984 *Philos. Magn.* **49** 295

- [23] Entel P, Dannenberg A, Siewert M, Herper H C, Gruner M E, Buchelnikov V D, Chernenko V A 2011 *Mater. Sci. Forum* **684** 1
- [24] Datta S, Dheke S S, Panda S K, Rout S N, Das T, Kar M 2023 *J. Alloys Compd.* **968** 172251
- [25] Fabbri S, Porcari G, Cugini F, Solzi M, Kamarad J, Arnold Z, Cabassi R, Albertini F 2014 *Entropy* **16** 2204
- [26] Schleicher B, Klar D, Ollefs K, Diestel A, Walecki D, Weschke E, Schultz L, Nielsch K, Fähler S, Wende H, Gruner M E 2017 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50** 465005
- [27] Diestel A, Niemann R, Schleicher B, Nielsch K, Fähler S 2018 *Energy Technol.* **6** 1463
- [28] Schröter M, Herper H C, Grünebohm A 2022 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **55** 025002
- [29] Fu S, Gao J, Wang K, Ma L, Zhu J 2024 *Intermetallics* **169** 108276
- [30] Mendonça A A, Ghivelder L, Bernardo P L, Cohen L F, Gomes A M 2023 *J. Alloys Compd.* **938** 168444
- [31] Sarkar S K, Babu P D, Biswas A, Siruguri V, Krishnan M 2016 *J. Alloys Compd.* **670** 281
- [32] Zhang X, Qian M, Zhang Z, Wei L, Geng L, Sun J 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 052401
- [33] Gràcia-Condal A, Planes A, Mañosa L, Wei Z, Guo J, Soto-Parra D, Liu J 2022 *Phys. Rev. Mater.* **6** 084403
- [34] Liu Y, Zhang X, Xing D, Shen H, Chen D, Liu J, Sun J 2014 *J. Alloys Compd.* **616** 184
- [35] Liu Y, Luo L, Zhang X, Shen H, Liu J, Sun J, Zu N 2019 *Intermetallics* **112** 106538
- [36] Qian M, Zhang X, Wei L, Martin P, Sun J, Geng L, Scott T B, Peng H X 2018 *Sci. Rep.* **8** 16574
- [37] Qian M, Zhang X, Jia Z, Wan, X, Geng L 2018 *Mater. Des.* **148** 115
- [38] Zhang Y C, Franco V, Wang Y F, Peng H X, Qin F X 2022 *J. Alloys Compd.* **918** 165664
- [39] Chiu W T, Sratong-on P, Chang T F M, Tahara M, Sone M, Chernenko V, Hosoda H 2023 *J. Mater. Res. Technol.* **23** 131
- [40] Zhang Y C, Gao Y, Franco V, Yin H B C, Peng H X, Qin F X 2023 *Sci. Chin. -Mater.* **66** 3670
- [41] Hu F X, Shen B G, Sun J R 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 3460
- [42] Pasquale M, Sasso C P, Lewis L H, Giudici L, Lograsso T, Schlögl D 2005 *Phys. Rev. B* **72** 094435
- [43] Miroshkina O N, Sokolovskiy V V, Zagrebina M A, Taskaev S V, Buchelnikov V D 2020 *Phys. Solid State* **62** 785
- [44] Brown P J, Crangle J, Kanomata T, Matsumoto M, Neumann K U, Ouladdiaf B, Ziebeck K R A 2002 *J. Phys. Condens. Matter* **14** 10159
- [45] Hafner J 2000 *Acta Mater.* **48** 71
- [46] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [47] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [48] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [49] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [50] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [51] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [52] Ebert H, Dreyse H 1999 *The Use of the LMTO Method (Lecture Notes in Physics)* (Berlin: Springer) (Vol. 535) pp191–246
- [53] Ebert H 2005 *The Munich SPR-KKR Package (Version 8.6) SPRKKR 8.6 Manual*
- [54] Minár J, Perlov A, Ebert H, Hashizume H 2005 *J. Phys. Condens. Matter* **17** 5785
- [55] Zhang C, Zhang Z, Wang D, Hu Y 2024 *Appl. Phys. Lett.* **124** 082407
- [56] Liechtenstein A I, Katsnelson M I, Antropov V P, Gubanov V A 1987 *J. Magn. Magn. Mater.* **67** 65
- [57] Phan M H, Yu S C 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **308** 325
- [58] Pecharsky V K, Gschneidner K A 2000 *Ann. Rev. Mater. Sci.* **30** 387
- [59] Hu Y, Wang Y, Li Z, Chi X, Lu Q, Hu T, Liu Y, Du A, Shi F 2018 *Appl. Phys. Lett.* **113** 133902
- [60] Hu Y, Hu T, Chi X, Wang Y, Lu Q, Yu L, Li R, Liu Y, Du A, Li Z, Shi F 2019 *Appl. Phys. Lett.* **114** 023903
- [61] Hao F, Hu Y 2020 *Appl. Phys. Lett.* **117** 063902
- [62] Zhang J, Hu Y 2021 *Appl. Phys. Lett.* **119** 213903
- [63] Oesterreicher H, Parker F T 1984 *J. Appl. Phys.* **55** 4334
- [64] Franco V, Blázquez J S, Conde A 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 222512
- [65] Franco V, Conde A, Sidhaye D, Prasad B L V, Poddar P, Srinath S, Phan M H, Srikanth H 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 09A902
- [66] Liu Y, Petrovic C 2018 *Phys. Rev. B* **97** 174418

Numerical simulation of magnetism and magnetocaloric effect of Mn-rich Ni-Mn-Ga alloy*

WANG Bo ^{1)†} ZHANG Yufen ²⁾ SHAO Hui ³⁾ ZHANG Zeyu ⁴⁾ HU Yong ^{4)5)‡}

1) (*Office of Liaoning Higher and Secondary Education Enrollment Examination Committee, Shenyang 110034, China*)

2) (*Huludao Experimental High School, Huludao 125000, China*)

3) (*Shenyang No. 4 Middle School, Shenyang 110023, China*)

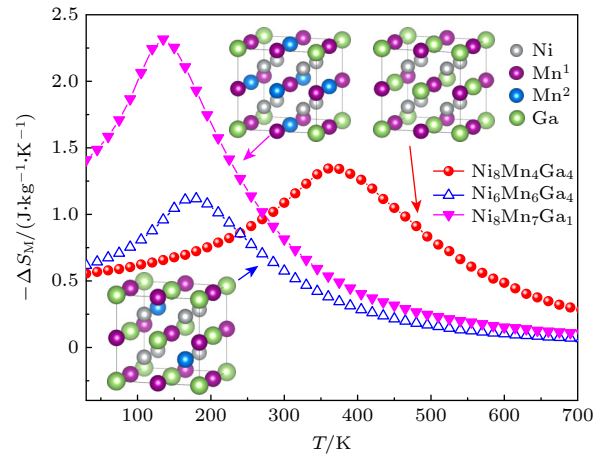
4) (*Department of Physics, College of Sciences, Northeastern University, Shenyang 110819, China*)

5) (*Foshan Graduate School of Innovation, Northeastern University, Foshan 528311, China*)

(Received 15 October 2025; revised manuscript received 28 October 2025)

Abstract

This work investigates the magnetocaloric effect-based green magnetic refrigeration technology, with a focus on Ni-Mn-Ga Heusler alloy as a promising magnetic refrigerant candidate. To elucidate the role of Mn-rich composition in regulating the magnetic and magnetocaloric properties, a multi-scale computational approach integrating first-principles calculations and Monte Carlo simulations is adopted. This method enables a detailed analysis of how Mn atoms occupying Ni and Ga sites influence the microstructure, atomic magnetic moments, exchange interactions, and macroscopic magnetocaloric response of the alloy. The results indicate that Mn site occupancy critically affects the magnetic performance: the occupation of Ni sites reduces the total magnetic moment and Curie temperature, thereby reducing the magnetic entropy change; in contrast, Mn occupying Ga sites significantly enhances both the total magnetic moment and the magnetic entropy change. Notably, the $\text{Ni}_8\text{Mn}_7\text{Ga}_1$ alloy achieves a maximum magnetic entropy change of $2.32 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ under a 2 T magnetic field, which significantly exceeds that of the stoichiometric $\text{Ni}_8\text{Mn}_4\text{Ga}_4$ alloy. Further electronic structure analysis reveals that Mn content variation modulates the density of states near the Fermi level and optimizes orbital hybridization and ferromagnetic exchange interactions, thus adjusting the magnetic phase transition behavior. Critical exponent analysis confirms that the magnetic interactions are inherently long-range and tend toward mean-field behavior with compositional changes. By establishing a clear “composition-structure-magnetism-magnetocaloric performance” relationship on an atomic scale, this work provides theoretical foundations for designing high-performance, low-hysteresis magnetic refrigeration materials.



Keywords: Ni-Mn-Ga alloy, magnetocaloric effect, second-order magnetic phase transition, Monte Carlo simulation

DOI: [10.7498/aps.75.20251394](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251394)

CSTR: [32037.14.aps.75.20251394](https://cstr.net/urn:cnki:CUA75.20251394)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. U22A20117) and the Guangdong Provincial Basic and Applied Basic Research Foundation, China (Grant No. 2023A1515140171).

† Corresponding author. E-mail: 380678357@qq.com

‡ Corresponding author. E-mail: huyong@mail.neu.edu.cn

富Mn的Ni-Mn-Ga合金磁性和磁热效应的数值模拟

汪波 张玉芬 邵辉 张泽宇 胡勇

Numerical simulation of magnetism and magnetocaloric effect of Mn-rich Ni-Mn-Ga alloy

WANG Bo ZHANG Yufen SHAO Hui ZHANG Zeyu HU Yong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 010707 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20251394

CSTR: 32037.14.aps.75.20251394

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251394>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

相变调控、磁热效应和反常热膨胀

Phase transition regulation, magnetocaloric effect, and abnormal thermal expansion

物理学报. 2023, 72(23): 237501 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20231118>

HoCoSi快淬带的磁性和各向异性磁热效应

Magnetic and anisotropic magnetocaloric effects of HoCoSi fast quenching ribbons

物理学报. 2022, 71(16): 167501 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220683>

钙钛矿锰氧化物的磁相变临界行为及磁热效应研究进展

Research progress of critical behaviors and magnetocaloric effects of perovskite manganites

物理学报. 2021, 70(15): 157501 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210097>

非晶态 $Gd_{45}Ni_{30}Al_{15}Co_{10}$ 合金的制备与磁热性能

Preparation and magnetocaloric properties of $Gd_{45}Ni_{30}Al_{15}Co_{10}$ amorphous alloy

物理学报. 2022, 71(2): 026102 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211530>

$La_{0.9}Pr_{0.1}Fe_{12}B_6$ 合金中的磁相变、X射线衍射谱变化和磁热性能

Magnetic transition, X-ray diffraction spectrum changes, and magnetocaloric effect in $La_{0.9}Pr_{0.1}Fe_{12}B_6$ alloy

物理学报. 2025, 74(21): 217501 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20251002>

设计制备具有优异形成能力和磁热效应的GdHoErCoNiAl高熵非晶合金

Design and fabrication of GdHoErCoNiAl metallic glasses with excellent glass forming capability and magnetocaloric effects

物理学报. 2024, 73(21): 217101 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20241132>