

Mn-Fe-P-Si 合金磁热性能的研究进展

骆琳¹, 沈红先¹, 张伦勇¹, 姜思达², 孙剑飞¹

(1. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

(2. 哈尔滨工业大学 空间环境与物质科学研究院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 作为传统蒸气-压缩技术的潜在替代技术, 磁制冷技术因高效、环保而备受关注。磁制冷技术基于磁性材料的磁热效应。磁热材料作为磁制冷机的关键组成部分, 其性能制约着磁制冷技术的发展。在磁热材料中, Mn-Fe-P-Si 合金由于具有大磁热效应、成本低和磁热性能可控等优势, 被认为是极具发展前景的室温磁制冷材料, 受到研究者的广泛关注。本文主要综述了近年来国内外关于 Mn-Fe-P-Si 合金磁热性能及其调控的相关研究进展, 为 Mn-Fe-P-Si 磁制冷材料的进一步研究提供参考。

关键词: 磁制冷; Mn-Fe-P-Si; 室温; 磁热效应

中图分类号: TM271

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)02-0581-12

现代制冷技术广泛应用于日常生活和工业生产中, 随着生活水平的提高及经济的增长, 制冷需求量急剧增加。据统计, 冷链供应链的能源消耗占世界能源总消耗量的 30% 左右, 制冷占全球电力消耗的 15%。气体压缩膨胀制冷是目前应用最为广泛的制冷技术, 但其能源利用效率低, 能源损耗大^[1-5]。虽然已开发新的制冷剂以提高制冷设备的能源效率, 但其理论最大效率依然有限。对于大型设备, 第二定律效率可达 60%, 而小型设备, 仅达到卡诺循环的 20%。同时, 传统气体压缩制冷循环采用含氯氟烃或碳氢化合物制冷剂, 而气体吸收循环采用氨, 极易污染环境, 造成臭氧层损耗等问题。而基于磁热效应的磁制冷技术能源利用效率可达理想卡诺循环的 85% (150~300 K 温度范围内), 且采用固体制冷工质, 无环境污染问题, 不破坏臭氧层。另一方面, 其采用固体制冷工质, 密度更大, 制冷装置可以做得更紧凑、体积更小, 制冷系统工作频率更低、磨损小、振动和噪声小^[4,6-7]。因此, 磁制冷被认为是传统气体压缩膨胀制冷技术的一种潜在的替代方式, 有望大幅度减少能源损耗, 降低温室气体排放, 亦有助于碳达峰和碳中和的目标。

磁热效应是磁性材料本身固有的特性, 表现为材料磁化或退磁时释放或吸收热量。磁制冷循环过程可以解释为: 首先, 绝热加磁场, 磁熵减少, 晶格熵增加, 磁热材料温度升高, 传热流体将磁热材料冷却到初始温度; 随后, 绝热退磁场, 磁熵增大, 晶格熵减

少, 磁热材料温度降低; 继而, 磁热材料吸取周围环境热量, 升温至初始温度, 从而完成对周围环境的一个制冷循环^[8-12]。

磁热材料是磁制冷设备的关键组成部分。磁制冷技术的发展很大程度上依赖于磁热材料的性能^[13-15]。根据铁磁-顺磁转变的类型, 将磁热材料分为两类, 即一级磁相变材料 (如 La-Fe-Si^[16-18]、Mn-Fe-P-X^[19-20] 和 Ni-Mn-X^[21-22] 系列化合物) 和二级磁相变材料 (如 Gd 及其合金^[23-24])。对于磁热材料的选用, 除了满足大磁热效应、低热滞和机械稳定性等性能要求外, 还需要从实际应用的角度将成本、资源和环保等方面也考虑在内^[1,6]。Mn-Fe-P-Si 合金因具有大的磁热效应、相对低的滞后和磁热性能可调等特点, 且原材料无稀有和有毒元素, 成本低、资源丰富、环境友好, 被视为最有潜力的室温磁制冷材料之一^[25-27]。已有的磁制冷样机相关研究证明了其在磁制冷技术的制冷能力, 但欲实现大规模商业化, 仍需要应对一些挑战, 如尽可能减小滞后, 提高绝热温度变化, 提高机械稳定性等^[28]。

本文综述了近年来国内外关于 Mn-Fe-P-Si 合金材料磁热性能的研究进展, 主要包括 Mn-Fe-P-Si 合金的磁-耦合相变和磁热性能的调控, 为其进一步研究和性能改进提供参考。

1 Mn-Fe-P-Si 合金的结构和磁弹耦合相变

Mn-Fe-P-Si 合金是由 Fe₂P 合金体系演变而来的。

收稿日期: 2023-03-21

基金项目: 国家自然科学基金 (51871124); 国家留学基金委资助 (202006120203)

作者简介: 骆琳, 女, 1987 年生, 博士生, 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001, E-mail: linluo@stu.hit.edu.cn

Fe_2P 在210 K发生急剧但较弱的一级相变^[29-30],磁热效应小,不足以满足磁制冷的要求。2002年,Tegus等研究发现Mn-Fe-P-As在室温附近表现出巨磁热效应和低热滞,标志着 Fe_2P 基合金的研究取得了突破性的进展^[31]。遗憾的是As及其合金有剧毒,不利于应用,因此人们开始尝试采用Ge和Si元素替代As。Si元素成本更低且资源丰富,受到了广泛青睐。Mn-Fe-P-Si合金的结构主要是 Fe_2P 型六方结构(空间群 $P\bar{6}2m$),但在制备过程中通常不可避免地生成少量 Mn_5Si_3 型六角结构(空间群 $P6_3/mcm$)和/或 Fe_3Si 型立方结构($Fm\bar{3}m$)的杂相。而且, Mn_5Si_3 和 Fe_3Si 相的磁热效应相对较小,Mn-Fe-P-Si合金的大磁热效应主要来自于 Fe_2P 相。 Fe_2P 型六方结构包含2个金属位点(3g和3f)和2个非金属位点(2c和1b),如图1所示^[32]。Mn原子倾向于占据3g位点(与邻近的4个2c位点非金属原子和1个1b位点非金属原子形成一个方形金字塔),而Fe原子倾向于占据3f位点(与邻近的2个2c位点非金属原子和2个2b位点非金属原子形成一个四面体),Mn原子和Fe原子沿c轴交替分布,在ab平面有一点的平移自由度。P和Si原子占据2c和1b位点,但Si原子更倾向于占据2c站点(占据比例与P/Si有关)^[33-34]。

Fe_2P 基合金的大磁热效应源自其独特的混合磁性,即同时存在强磁性和弱磁性亚结构。3g位点呈强磁性,其磁矩大小在相变过程中相对稳定;3f位点呈弱磁性,其磁矩在相变过程中显著降低; Fe_2P 基合金铁磁-顺磁转变与3f位点磁矩的消失有关^[26,33]。如图2所示^[35], $\text{Mn}_{1.25}\text{Fe}_{0.70}\text{P}_{0.50}\text{Si}_{0.50}$ 随着温度升高,Mn(3g)的磁矩并无显著变化,而Fe/Mn(3f)的磁矩在居里温度(T_c)附近快速降低。

Mn-Fe-P-Si合金由铁磁态向顺磁态转变时3f位点局部磁矩的显著下降和消失与共价键的增强有关,Fe(Mn)磁矩的形成与化学键形成存在竞争关系,并受到其周围配位环境(即原子种类和原子间距两个方面)

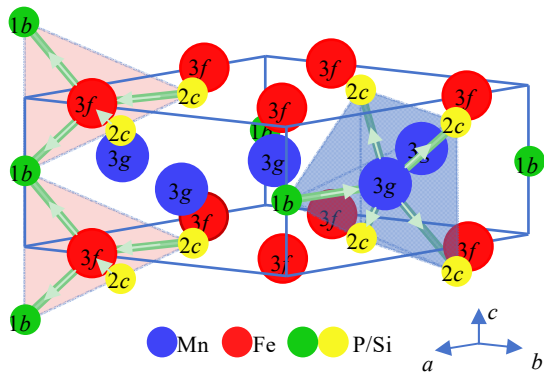


图 1 Mn-Fe-P-Si合金的晶格结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of crystal structure of Mn-Fe-P-Si alloy^[32]

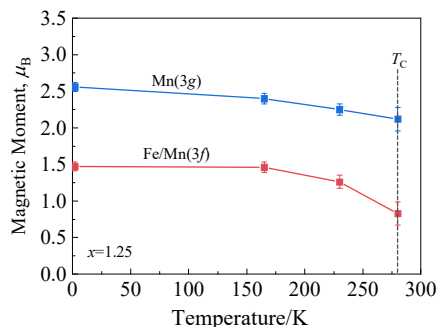


图 2 $\text{Mn}_{1.25}\text{Fe}_{0.70}\text{P}_{0.50}\text{Si}_{0.50}$ 升温过程中磁矩的变化

Fig.2 Magnetic moments as a function of temperature for $\text{Mn}_{1.25}\text{Fe}_{0.70}\text{P}_{0.50}\text{Si}_{0.50}$ during heating process^[35]

的影响^[34]。首先,原子种类和比例影响磁矩的大小与磁性原子间的交互作用。Mn原子替代Fe(3f)弱化3g和3f的层间交换耦合,而Fe原子替代Mn(3g)则强化3g和3f的层间交换耦合作用^[36]。占据3f位点的Fe原子均比占据同一位点的Mn原子呈现出更大的磁矩^[37]。Fe(Mn)的d带劈裂以提供电子填充共面P(Si)的p带,从而产生并增大磁矩,而这种电子转移在共面的金属和非金属间更为显著^[34]。与P原子相比,Si原子具有更少的价电子且倾向于占据2c位点,当Si含量增加,占据2c位点的原子增加,将提高共面的3f位点的磁矩,且形成化学键的趋势更小,电子转移更为显著,磁矩更稳定^[34,38]。第二,原子间距在磁矩和化学键形成的竞争中也起关键的作用。原子间距的变化影响共价电子的分布和化学键形成的同时引起磁矩、交换耦合和磁序的变化^[35],例如层内原子距离减小,3d电子杂化和金属-非金属杂化加剧,磁矩减小;层间原子距离增大,铁磁耦合弱化^[15,34]。

在铁磁-顺磁转变过程中,虽然晶格结构未变,但晶格常数a变小同时c变大,如图3所示^[35]。晶格常数的变化意味着磁相变和结构变化存在强耦合,即磁-弹耦合。晶格常数的变化还引入大的弹性能,这也是相变过程中能垒的主要组成部分。因此,相变的发生需要过冷或过热来克服能垒,即产生热滞^[39]。此外,Mn-Fe-P-Si合金的磁-弹相变伴随着Fe原子周围电子密度和费米能级态密度的显著变化(如图4),相关电子熵变显著提高了总等温熵变^[26]。等温熵变作为衡量材料磁热性能的一个重要参数,是晶格熵变、磁熵变和电子熵变的总和。Mn-Fe-P-Si合金的磁相变与弹性结构相变耦合,并伴随着显著的电子重构,从而具有较大的等温磁熵变值。可见,Mn-Fe-P-Si合金磁热性能的影响因素众多。

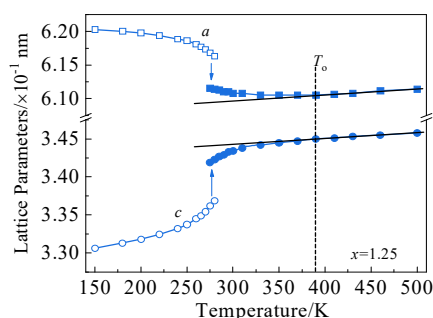


图 3 $\text{Mn}_{1.25}\text{Fe}_{0.70}\text{P}_{0.50}\text{Si}_{0.50}$ 升温过程中晶格常数的变化

Fig.3 Lattice parameters as a function of temperature for $\text{Mn}_{1.25}\text{Fe}_{0.70}\text{P}_{0.50}\text{Si}_{0.50}$ during heating process^[35]

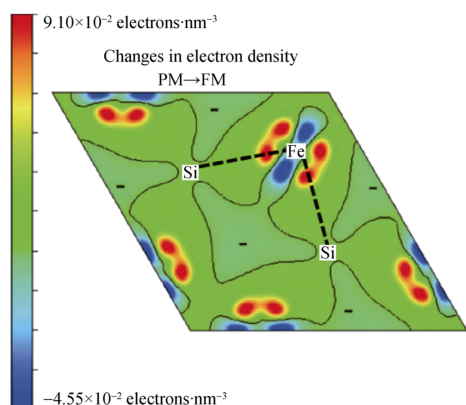


图 4 铁-硅基面顺磁态与铁磁态的电子密度差

Fig.4 Electron density difference for iron-silicon basal layer between PM state and FM state^[26]

2 Mn-Fe-P-Si合金的制备工艺及其影响

Mn-Fe-P-Si 合金的磁热性能对成分、结构都十分敏感,不同成形方法及后续热处理工艺引起的主相含量、成分、结构差异均会引起磁热性能上的差异。图 5 是不同制备方法的 $\text{MnFeP}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ 合金在相同的外场变化下等温磁熵变值 ($3.6\sim 30 \text{ J}\cdot(\text{kg}\cdot\text{K})^{-1}$) 及其相应温度 ($210\sim 382 \text{ K}$),主相含量及其他磁热性能参数见表 1。

2.1 成形方法

Mn-Fe-P-Si 合金的成形方法主要有:球磨-烧结法、真空熔炼法、快速凝固法等。

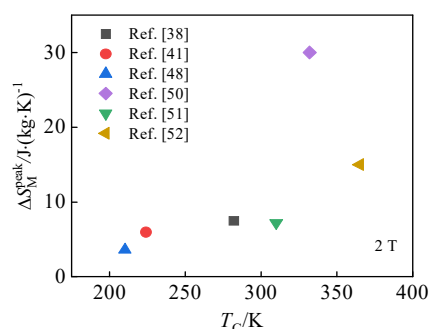


图 5 不同制备工艺的 $\text{MnFeP}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ 合金的居里温度和等温磁熵变峰值

Fig.5 Curie temperature and the peak value of isothermal magnetic entropy change of $\text{MnFeP}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ alloys prepared by different synthetic approaches

表1 不同制备工艺的 $\text{MnFeP}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ 合金的磁热性能

Table 1 Magnetocaloric properties of $\text{MnFeP}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ alloys prepared by different synthetic approaches

Synthetic approach	Fe_2P content	T_c/K	T_{hys}/K	$\Delta S_{\text{M}}^{\text{peak}}/\text{J}\cdot(\text{kg}\cdot\text{K})^{-1}$	$\Delta T_{\text{ad}}/\text{K}$
Arc-melting, annealed at 1323 K for 90 h, quenched ^[38]	85.4wt%	282	40	7.5* (2 T) 18.1 (5 T)	-
Ball milling, assisted microwave heating at 360 W for 20 min, annealed at 1373 K for 2 h, quenched ^[41]	74.63wt%	224	48	6 (2 T) 15.2 (5 T)	-
Droplet melting ^[49]	85.8vol%	210	11	3.6 (2 T)	-
Ball milling for 10 h, annealed at 1373 K for 25 h, quenched ^[50]	87.4wt%	348.6	31.1	-	-
Ball milling for 1 week, sintered at 1373 K for 5 h, followed by annealing at 923 K for 50 h, slowly cooled ^[51]	-	332	35	14 (1 T) 30 (2 T) 42 (3 T)	-
Ball milling for 60 h, sintered at 1373 K for 5 h, followed by annealing at 923 K for 50 h, slowly cooled ^[52]	-	310	-	7.2* (2 T)	-
Two-step melting, annealed at >1423 K for 2-3 h, rapidly cooled ^[53]	96wt%	365	18	15 (2 T) 30 (5 T)	7.6 (2 T) 20 (5 T)

Note: T_c —Curie temperature, T_{hys} —thermal hysteresis, $\Delta S_{\text{M}}^{\text{peak}}$ —the peak value of isothermal magnetic entropy change, ΔT_{ad} —adiabatic temperature change, *—approximation from the figures in the cited papers

球磨-烧结法是最常见的 Mn-Fe-P-Si 合金合成方法,即通过球磨方法将单质或中间合金原料混合均匀,然后在真空下进行高温烧结和退火。采用球磨制备前驱体合金,可以避免后续为获得 Fe_2P 相进行高温热处理的过程中挥发性元素 Mn 和 P 的过度损耗^[40]。但这种方法需要长时间的球磨以将材料混合均匀,并经过长时间的高温烧结及热处理(几小时甚至几天)以获得更多的主相和达到成分均匀,能源消耗大,显然不是低成本量产磁热材料的有效途径。该方法所制备的 Mn-Fe-P-Si 合金存在易氧化、多孔、致密度低、力学性能差等特点,且其磁热性能受烧结和后续热处理工艺的影响。Greibenkemper 等^[41]采用微波加热代替传统加热方式。与传统加热时表面到中心的大温度梯度相比,微波加热为固态反应的时间和降低了能源消耗。此外,放电等离子烧结可以用更短的时间完成烧结过程,且得到更高的致密度和更少的孔洞,也被用来取代传统烧结方式^[42-44]。与传统烧结法(TS)相比,放电等离子烧结法(SPS)制备的样品虽然使相变温度从 298 K 降低至 261 K,热滞从 7 K 增大至 10 K,磁熵变值却从 5.3 提高到至 $10.4 \text{ J} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}$ (2 T),如图 6 所示^[42],而且等离子烧结的时间、温度及后续的热处理后,均可对磁热性能进行调节^[43-44]。整体加热,样品内部均匀快速的升温。

真空熔炼法是另一种常见的 Mn-Fe-P-Si 合金成形方法,包括电弧熔炼、感应熔炼等。为确保成分均匀和减少偏析,通常需要翻转重熔多次。长时间熔炼容易导致 P 元素挥发和形成燃白磷的问题。为此,通常会采用中间合金作为原料,如 FeP 和 MnP 合金^[39,45-46],也有研究采用先熔炼其他原料后再进行球磨加入 P 的方式^[47]。真空熔炼后仍需要进行较长时间的高温热处

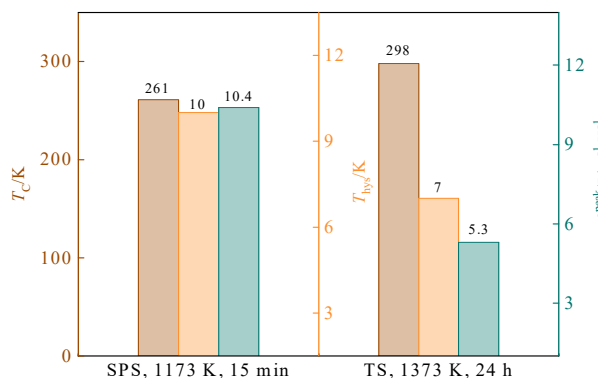


图 6 传统烧结法和放电等离子烧结法制备 MnFePSiGeB 的磁热性能

Fig.6 Magnetocaloric performance of MnFePSiGeB prepared by TS and SPS^[42]

理以获得更多的 Fe_2P 相和进一步均匀化,热处理工艺同样对磁热性能也有着重要的影响。与 J. W. Lai 等^[27]的研究中采用真空熔炼成锭相比, Yu 等^[48]在制备 $\text{Mn}_{1.15}\text{Fe}_{0.85}\text{P}_{0.52}\text{Si}_{0.45}\text{B}_{0.03}$ 时,熔炼后采用铜模吸铸成棒,经过相同的热处理(1423 K, 48 h)后,相变温度并无明显变化,但是磁熵变值变大,热滞变小。

在 Mn-Fe-P-Si 合金的制备过程中难以避免杂质相析出,而杂质相数量在很大程度上取决于原材料的质量。液相偏析有助于减少最终样品中杂质相的生成,且大的冷却速率有利于 Fe_2P 相的形成和成分均匀化,从而缩短后续热处理的时间。因此,近年来快速凝固技术成为制备磁热材料的热门选择。熔融甩带作为一种快速凝固技术,结合了液相偏析和快速凝固,更容易得到晶粒细小的单相材料,在均匀化热处理之前增加这一工序,缩短均匀化热处理所需时间,进而在一定程度上缩短了样品制备时间,同时避免氧化物的形成^[54-55]。与球磨+烧结 5 h 制备的块体材料相比,电弧熔炼+熔融甩带+热处理 5 min 制备的带材杂质相含量更少,磁滞更小,且低外场变化下 (<3 T) 仍保持较大的等温磁熵变,如图 7 所示^[56]。但是该方法制备的样品薄、脆、

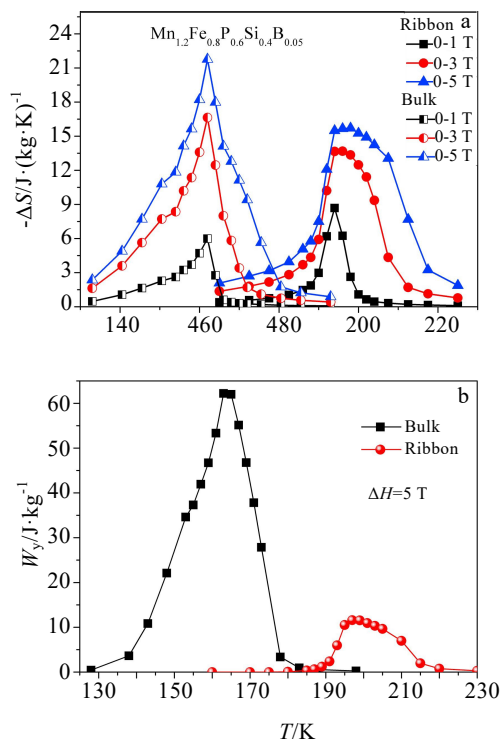


图 7 $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{0.6}\text{Si}_{0.4}\text{B}_{0.05}$ 合金块体和带材的磁熵变和磁滞损失对比

Fig.7 Comparisons of magnetic entropy change (a) and magnetic hysteresis loss (b) of $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{0.6}\text{Si}_{0.4}\text{B}_{0.05}$ bulk and ribbon alloys^[56]

加工性能和重复性较差。滴落法是另一种快速凝固技术,与其前驱体(感应熔炼制备的)和球磨烧结的样品相比,采用滴落法制备得到的颗粒中的裂纹和孔洞明显更少^[49]。但其制备态样品虽然工作温度区间宽化,但磁熵变值仍较小,通过高温热处理可以调节磁热性能^[57]。

大多数磁热材料都太脆,机械加工性能差,难以成形所需的几何形状,限制了在磁制冷系统的应用。激光增材制造,例如选区激光熔化技术(SLM),提供了一种传统技术很难做到的制造近终成型材料的新思路。整体的三维形状是通过高能激光熔化预合金粉末层的顺序沉积形成。在SLM过程中不需要粘合剂,显示出较基于挤压的3D打印技术的优势。激光增材制造技术制备Mn-Fe-P-Si材料时的工艺参数(如激光能量和扫描速度)对材料形貌和磁热性能有着决定性的影响。高激光能量或低的激光扫描速度,即大激光能量密度,可以得到更致密的显微结构和更优异的磁热性能^[58]。

2.2 热处理工艺

热处理工艺(包括热处理的温度、时间和淬火温度等)不仅影响主相原子排布,还影响界面、晶界、位错、微裂纹和孔洞等结构缺陷,从而影响磁热性能^[59-60]。关于热处理工艺,主要集中在温度、时间和冷却方式对Mn-Fe-P-Si合金的磁热性能的影响。然而,对于不同的成形方法、不同的成分,热处理工艺的影响规律并不相同^[27,43-44,53,55,57,60]。

Thang等^[60]研究了热处理温度和时间对球磨烧结法制备 $\text{MnFe}_{0.95}\text{P}_{0.595}\text{Si}_{0.33}\text{B}_{0.075}$ 的磁热性能的影响。图8a为热处理条件对等温磁熵变的影响。热处理时间的变化对晶格常数的影响较弱,对 c/a 的变化、相转变温度和热滞的影响均不大,但随热处理时间增加,磁熵变值略有增加,并在热处理时间为20 h时达到饱和。分析认为这是因为随着热处理时间增加,样品成分更为均匀,铁磁-顺磁转变逐渐增强。而与热处理时间相比,温度对相转变温度的影响较为明显。热处理温度从1273 K提高至1373 K, c/a 的变小,相转变温度升高,但继续提高热处理温度至1423 K时,相转变温度有所下降。他们认为这可能与高温热处理时形成新的析出相引起主相成分发生轻微的变化有关。此外,随着热处理温度的升高,晶体的相变更剧烈,饱和磁化强度更高,滞后更小。这与化学成分更均匀,晶体尺寸更大有关。Lai等^[27]通过热处理工艺对真空熔炼法制备Mn-Fe-P-Si合金磁热性能的影响研究表明, $\text{Mn}_{1.15}\text{Fe}_{0.85}\text{P}_{0.55}\text{Si}_{0.45}$ 的热处理温度从1123 K提高至1423 K,相变温度从302 K降低至270 K,热滞从0.8 K增大至23.9 K,磁熵变值从0.6提高至 $19.8 \text{ J} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}$ (2 T);

$\text{Mn}_{1.15}\text{Fe}_{0.85}\text{P}_{0.55}\text{Si}_{0.45}\text{B}_{0.03}$ 在1423 K热处理的时间从12 h提高至80 h,相变温度降低,热滞增大,并在热处理时间为48 h时得到了最大磁熵变值 $19.9 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (2 T)。与Lai等^[27]的研究结果相比,Yu等^[53]在采用真空熔炼法制备 $\text{Mn}_{1.15}\text{Fe}_{0.85}\text{P}_{0.52}\text{Si}_{0.45}\text{B}_{0.03}$ 时,熔炼后通过铜模吸铸成棒,同样在1423 K进行48 h热处理的样品,相变温度并无明显变化,但是磁熵变值变大,热滞变小。此外,该研究中热处理温度从1123提高至1423 K,相变温度和磁熵变值均有所提高,热滞在1223 K时达到最大(17 K)。Tu等^[57]通过高温热处理调节滴落法制备的 $\text{Mn}_{1.20}\text{Fe}_{0.75}\text{P}_{0.45}\text{Si}_{0.55}$ 粉末的磁热性能,当热处理温度从1273 K提高至1373 K时,相变温度从204 K提高到227 K,热滞从2.5 K降低至0.5 K;热处理时间从2 h延长8 h,相变温度从225 K提高到301.5 K,热滞从3.0 K降低至1.0 K。在1373 K热处理4 h得到了最大的磁熵变值 $18.5 (\text{J} \cdot \text{kg}) \cdot \text{K}^{-1}$ (5 T)。

此外,Geng等^[61]在对球磨烧结法制备 $\text{Mn}_{1.35}\text{Fe}_{0.65}\text{P}_{1-x}\text{Si}_x$ 的研究中发现与缓冷的样品相比,淬火的样品表现出较大的磁熵变值(如图8b)和较小的热滞。Zheng等^[45]研究发现,真空熔炼法制备 $(\text{MnFe})_{1.95}(\text{P}_{0.5}\text{Si}_{0.5})$ 的淬火温度从1323降低至673 K,相变温度从320 K降至310 K,热滞从30 K增大至41 K,磁熵变值由 $19.6 \text{ J} \cdot (\text{J} \cdot \text{kg}) \cdot \text{K}^{-1}$ 提高到 $26.6 \text{ J} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}$ (如图8c)。

3 Mn-Fe-P-Si 合金的成分及其影响

除了制备工艺外,成分是影响Mn-Fe-P-Si合金磁热性能的另一决定性因素。Mn-Fe-P-Si合金成分的改变引起的 Fe_2P 相的含量、实际成分、晶格常数、电子分布等变化均会影响Mn-Fe-P-Si合金的磁热性能。因此,可以通过调节Mn-Fe-P-Si合金的成分对其磁热性能进行调控,包括组元比例调节、元素替代与掺杂2种方式。

3.1 组元比例调节

组元比例调节主要通过改变Mn/Fe、P/Si和金属元素/非金属元素的比例优化Mn-Fe-P-Si合金的磁热性能。在较大的范围内调节成分均能得到 Fe_2P 六角结构,并且低锰高硅的成分可以得到较高的相转变温度,Fe和Si含量低的成分可以获得低的相转变温度,减少Mn、Fe和P的含量均可降低材料热滞现象^[49,62]。You等^[49]对 $\text{Mn}_x\text{Fe}_{2-x}\text{P}_{1-y}\text{Si}_y$ 相图的研究结果表明,通过调节成分配比,材料中主相含量、相变温度和热滞可以在很大范围内变化,如图9a~9c所示。其中, $\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{1.7}\text{P}_{0.6}\text{Si}_{0.4}$ 相变温度可高达470 K,而 $\text{Mn}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{P}_{0.6}\text{Si}_{0.4}$ 的相变温度低至65 K。热滞最大值则出现在Mn/Fe约为1的成分附近。Dung等^[62]研究 $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1.95-x}\text{P}_{1-y}\text{Si}_y$ 在2T外场变化时得到

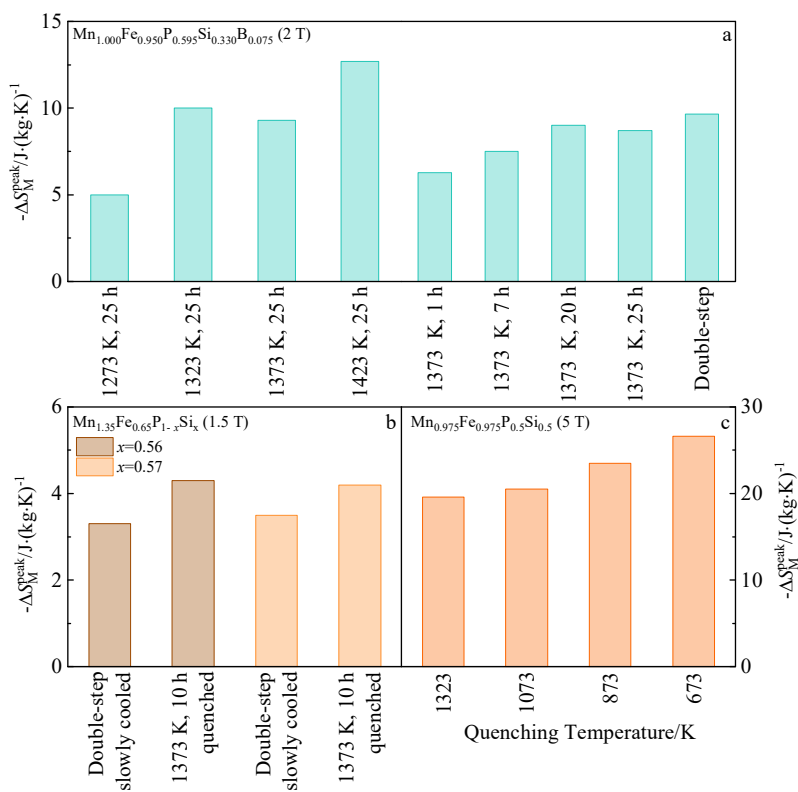


图 8 热处理工艺对Mn-Fe-P-Si合金等温磁熵变峰值的影响

Fig.8 Effects of annealing condition on the peak value of isothermal magnetic entropy change of Mn-Fe-P-Si alloys^[45,60-61]

了较为稳定的最大磁熵变极值 $12.8 \sim 18.3 \text{ J} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}$, 约为Gd的4倍。Mn/Fe和P/Si的改变, 除了引起相转变温度和热滞的变化外, 还会对磁熵变值产生影响, 如图9d^[47, 50, 61, 63-65]。

改变Mn/Fe可以将材料相变温度调节至室温附近, 同时保持相对优异的磁熵变值, 并表现出较小的热滞。如 $\text{Mn}_{1.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ 的相变温度为302 K, 最大磁熵变值为 $11.2 \text{ J} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}$ (2 T), 而热滞仅为1 K^[47]。Dung^[36]等指出在富Mn合金中, 部分Mn原子进入3f位点, Mn含量增加, 弱化了Mn(3g)-Fe/Mn(3f)层间交换耦合作用, 相转变温度降低, 且Mn取代部分Fe(3f)会降低一级相变的能垒, 减小热滞; 而在富铁合金中, Fe含量增加, 部分3g位点上的Mn被Fe取代, 会强化Mn/Fe(3g)-Fe(3f)层间交换耦合作用, 相转变温度升高。

关于P/Si比例调节的研究主要集中在Si的占比为0.3~0.6的范围内, 因为这一范围内可以较为稳定地获得 Fe_2P 结构。随着Si含量的增加, 相转变温度、热滞和磁热性能也随之改变。Miao等^[34]在对 $\text{Mn}_{1.25}\text{Fe}_{0.70}\text{P}_{1-x}\text{Si}_x$ 的研究中指出Si含量增加时更倾向于占据2c位点, 在共面的3f位点产生更大的磁矩, 而

1b位点的Si减少, 在共面的3g位点产生的磁矩减少。因此, 随着Si含量的增加, Si原子的择优占位引起了电子结构的变化, 并引起了3f和3g位点磁矩的变化, 从而有效改变了混合磁性和相变特征。随着Si含量的增加, 3f位点的磁矩不断稳定和增大, 相变温度随之升高, 而3f和3g位点的混合磁性减弱导致相变能垒降低, 一级相变特征减弱, 热滞变小。

此外, M/NM比例也影响着Mn-Fe-P-Si合金的磁热性能。Li和Greibenkemper等^[38,41]采用不同方法制备 $(\text{MnFe})_8(\text{P}_{0.5}\text{Si}_{0.5})$, 并适当的降低金属元素占比, 有效降低了杂相含量、提高相变温度、降低热滞, 并获得较大的磁热效应, 如图10所示。磁热性能的变化与杂相的减少有关, 杂相减少, 更多的Fe和Si进入到主相中, 使相变温度提高, 而主相Si含量的增加, 弱化一级相变特征, 降低了相变能垒, 减小了热滞; 且杂相减少, 主相 Fe_2P 增多, 获得更大的磁热效应。

3.2 元素替代与掺杂

除改变组元比例外, 还有许多研究致力于采用元素替代或少量掺杂对Mn-Fe-P-Si合金的磁热性能进行调控, 主要分为非金属元素和金属元素两大类。最常见的替代或掺杂非金属元素是B^[28,45,66-68]和C^[68-71]元

素, 均对Mn-Fe-P-Si合金的磁热性能有显著的调节作用, 如图11所示。

Maschek等^[67]对 $\text{Mn}_1\text{Fe}_1\text{P}_{0.6-x}\text{Si}_{0.4}\text{B}_x$ 合金中B含量的影响研究表明, x 从0提高到0.08时, 相变温度由280 K提高至330 K, 热滞则从54 K减少至0 K, 在2 T外场变化时最大等温磁熵变由 $x=0$ 时的 $14.7 \text{ J} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}$ 提高至 $x=0.06$ 时的 $19.8 \text{ J} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}$, 继续提高B的含量($x=0.08$), 最大等温磁熵变回落至 $9.9 \text{ J} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}$ 。认为其原因在于杂相增加影响了主相中的实际成分, 并且B元素替代P元素后使相变过程中 c/a 的变化梯度逐渐变小, 弱化了一级相变。同时还对电子结构有明显的影响, 这都显著阻碍了相变过程中电子重新分布, 致使电子密度变化显著变小, 进而影响化学键的形成, 改变磁热性能。Guillou等^[28]在研究中还发现与不含B的Mn-Fe-P-Si合金或其他巨磁热效应材料相比, Mn-Fe-P-Si-B合金表现出更好的机械稳定性, 这主要得益于相转变时并未发生明显的体积变化。Miao等^[68]在Mn-Fe-P-Si合金掺入少量B元素也观察到了相变温度升高, 热滞变小的现象。他们指出在Mn-Fe-P-Si合金中, Si倾向于占据2c位点, 而掺入的B原子倾向于替

代占据1b位点的Si原子, 这将有利于结构稳定。掺入B原子使Fe原子与邻近的共面Fe和Si原子的距离增加, 阻碍了Fe-Fe 3d电子杂化和Fe-Si化学键的形成。此外, Fe(3f)-Mn(3g)层间距离减小, 增强了它们之间的磁交互作用。这些结构上的改变促进了3f位点Fe磁矩的形成和增大, 导致相转变温度升高。Fe磁矩的增大削弱了Mn-Fe-P-Si中独特的混合磁性, 即表现出二级相变特征, 热滞明显减小。

Miao等^[68]还对C元素的影响进行了研究并指出掺入少量的C元素同样可以提高相变温度和减小热滞, 但对热滞的影响不及B原子显著, C元素对材料的饱和磁化强度几乎没有影响。掺入的C原子倾向于占据间隙6j和6k位点, 对Fe-Mn层间距离影响较小, 但增大了共面的Fe-Fe和Fe-Si原子距离, 阻碍了Fe原子与相邻原子形成化学键, 进而稳定了Fe的磁矩。而为了填充共面C(6j)的p带, Fe(3f)的d带发生电子转移, Fe(3f)的d带劈裂增加, 增大了Fe的磁矩; 但Fe(3f)与C(6j)之间的p-d轨道杂化又抑制Fe的磁矩。2种影响效果的叠加, 最终导致相转变温度升高。Zhou^[69-70]和Thang^[71]等研究表明C原子不仅以间隙原子的形式, 同时以置换原子

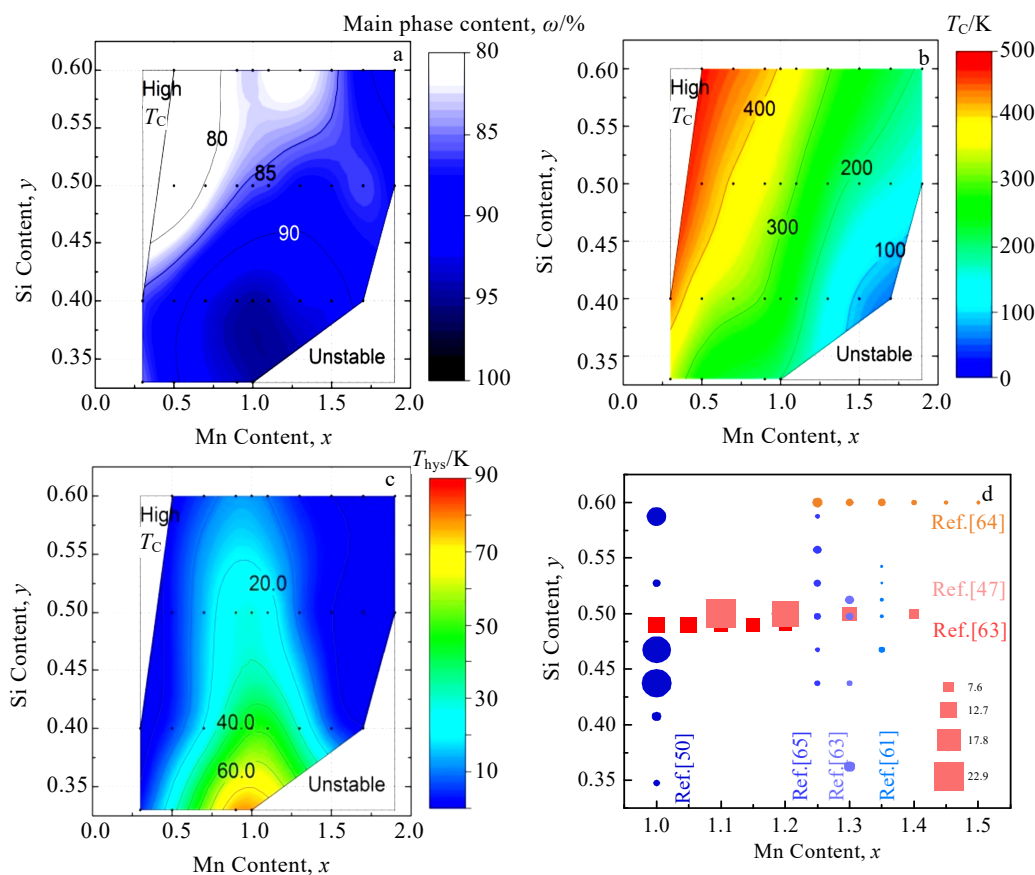


图9 $\text{Mn}_x\text{Fe}_{2-x}\text{P}_{1-y}\text{Si}_y$ 的主相质量分数、居里温度、热滞和等温熵变值(与圆形符号的大小对应)

Fig.9 Mass fraction of main phase (a), Curie temperature (b), thermal hysteresis^[49] (c), and isothermal entropy change (corresponding to the size of the circles) (d) of $\text{Mn}_x\text{Fe}_{2-x}\text{P}_{1-y}\text{Si}_y$

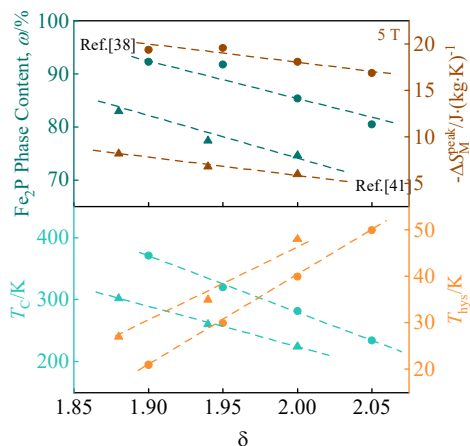


图 10 $(\text{MnFe})_\delta(\text{P}_{0.5}\text{Si}_{0.5})$ 中 Fe_2P 相含量、居里温度、热滞和最大磁熵变

Fig.10 Fe_2P phase content, Curie temperature, thermal hysteresis and peak value of isothermal magnetic entropy change of $(\text{MnFe})_\delta(\text{P}_{0.5}\text{Si}_{0.5})$

的形式存在于 Fe_2P 结构中。前者的研究中 C 原子除了进入 Fe_2P 结构中，还有部分形成了团块，经分析确定是无定形碳或微晶石墨。此差异可能是来自制备工艺的不同。 $\text{Mn}_{1.15}\text{Fe}_{0.80}\text{P}_{0.50-x}\text{Si}_{0.50}\text{C}_x$ ^[69] 和 $\text{Mn}_{1.15}\text{Fe}_{0.80}\text{P}_{0.50}\text{Si}_{0.50}\text{C}_x$ ^[70] 合金中相变温度、热滞和最大磁熵变并不随 C 含量的增加而单调变化。加入适量的 C 原子可以提高 Mn-Fe-P-Si 合金的相变温度、减小热滞并提高等温磁熵变值。不过在 Thang 等^[71] 的研究中却观察到 $\text{Mn}_{1.25}\text{Fe}_{0.70}\text{P}_{0.50}\text{Si}_{0.50}\text{C}_x$ 和 $\text{Mn}_{1.25}\text{Fe}_{0.70}\text{P}_{0.55}\text{Si}_{0.45}\text{C}_x$ 合金的最大等温磁熵变随着 C 含量的增加而减小。

少量金属元素掺入 Mn-Fe-P-Si 合金中或替代 Mn 或 Fe，均会对磁热性能造成影响，如图 12 所示。以 Co 元素替代 Mn 或 Fe 元素时^[72-73]，随着 Co 含量的增加，相变温度降低，磁熵变值下降，但对热滞的影响则不同；Co 元素替代 Mn 元素时，Co 含量的增加，热滞减小，而替代 Fe 元素时，热滞并非单调变化。Cr 元素替代^[74]Mn 或 Fe 对相变温度和磁熵变值的影响与 Co 相似，随着 Cr 含量的增加呈现降低趋势。而 Cr 元素替代 Fe 元素时，对热滞的影响也与 Co 元素相似，所不同的是 Cr 元素替代 Mn 后，热滞变大，但不受 Cr 含量的影响。Wang 等^[75] 在 $\text{Mn}_{1.05}\text{Fe}_{0.9}\text{P}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ 中掺入 Cu 的影响研究中发现样品中存在 $(\text{Mn}, \text{Fe})_3\text{Si}$ 杂相，Cu 以单质存在于晶界处，机械性能获得提高，且随着 Cu 含量的增加，相变温度降低，热滞变大，磁熵变值变小。而 Hamt 等^[76] 将 $\text{Mn}_{1.28}\text{Fe}_{0.67}\text{P}_{0.48}\text{Si}_{0.52}$ 和 Cu 按 10:x 混合，发现合金中形成了少量的 Cu/Mn 固溶体且 Cu 含量对相变温度、热滞

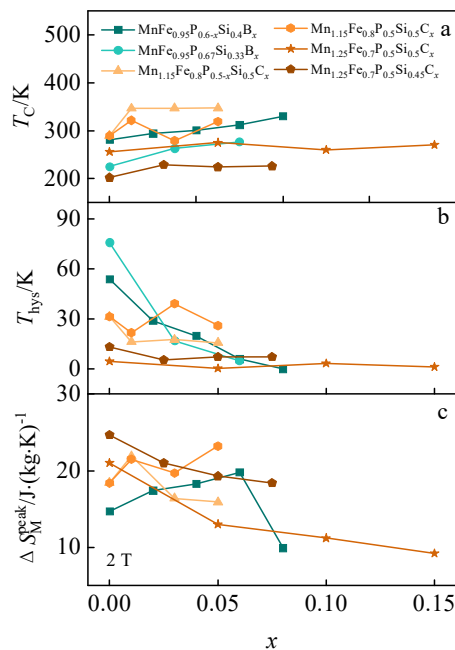


图 11 B 和 C 含量对 Mn-Fe-P-Si 合金居里温度、热滞和最大磁熵变的影响

Fig.11 Effects of B and C contents on the Curie temperature (a), thermal hysteresis (b) and peak value of isothermal magnetic entropy change (c) of Mn-Fe-P-Si alloy^[28, 45, 66-71]

和磁熵变的影响不是单调的，他们认为固溶体与 $(\text{Mn}, \text{Fe})_3\text{Si}$ 相的出现，影响了 Fe_2P 相中的 Mn/Fe，进而影响了磁热性能。

除上述元素外，还有许多关于其它元素替代和掺杂影响 Mn-Fe-P-Si 磁热性能的研究。非金属元素主要有 N^[68,77]、F 和 S^[78] 等。N 原子 20% 进入 1b 位点，其余的进入间隙 6j 和 6k 位点，随着 N 含量的增加，相变温度降低、热滞增大，且少量掺入时 $\text{Mn}_{1.25}\text{Fe}_{0.70}\text{P}_{0.50}\text{Si}_{0.50}\text{N}_x$ 仍保持较大的磁熵变值；F 倾向于占据 1b 位点，随着掺 F 量增加，使相变温度降低、热滞变大、熵变值变大；而 S 则倾向于占据 2c 位点，随着掺 S 量增加，相变温度降低、热滞先减小后增大、熵变值变小。金属元素主要有 V^[79-80]、Ni^[72,81]、Ru^[59,82]、Nb^[83]、Mo^[84]、Ge^[63,85-86]、Zr^[87]、Al^[88] 和 Sn^[89] 等。其中使相转变温度降低的元素有：V、Ni、Ru、Nb 和 Mo，但其对热滞和磁熵变值各有不同。V 含量的影响与热处理温度相关；Ni 和 Ru 含量的影响对不同的母合金成分表现出不一样的规律；Nb 和 Mo 则随着含量增加使热滞和等温磁熵变值减小，但 Nb 元素引起绝热温度减小，而 Mo 元素虽然使等温磁熵变值减小，但其可逆等温磁熵变和可逆绝热温度均有所提高。使相变温度升高的元素有 Ge 和 Zr。Ge 元素对等温磁熵变值并未产生

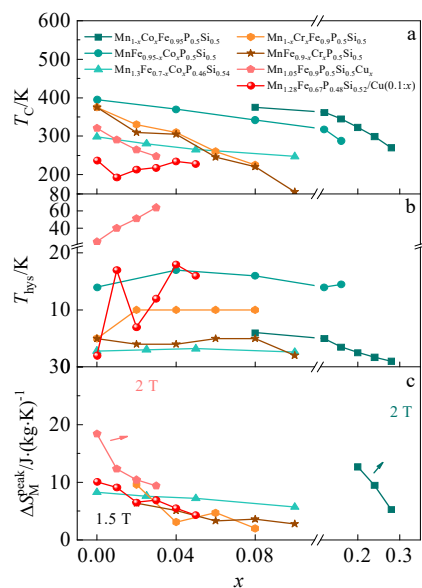


图 12 Co、Cr和Cu对Mn-Fe-P-Si合金居里温度、热滞和最大磁熵变的影响

Fig.12 Effects of Co^[72], Cr^[74] and Cu^[75-76] on the Curie temperature (a), thermal hysteresis (b) and peak value of isothermal magnetic entropy change (c) of Mo-Fe-P-Si alloy

明显的影响, 而Zr则使等温磁熵变值减小。Al元素含量增加会导致相变温度先升高后降低, 且等温磁熵变值减小。掺入Sn元素则使材料中存在两种不同的Fe₂P相, 出现了两个磁熵变峰。

4 总结和展望

Mn-Fe-P-Si 合金因其大磁热效应被认为是一种有前景的室温磁制冷候选材料。近 20 年来, 人们对 Mn-Fe-P-Si 合金晶体结构、磁-弹耦合相变的认识逐渐深化, 并通过成分调节、元素掺杂替代及热处理对其磁热性能和调控进行了大量研究。高性能 Mn-Fe-P-Si 合金的制备通常需要经过长时间高温热处理, 快速凝固技术的引入虽然大幅度的缩短了热处理的时间, 但仍需要进一步改善工艺获得更稳定、更优异的性能。而且, Mn-Fe-P-Si 合金与其他一级相变材料一样, 脆性大、机械加工性差, 在实际应用中磁热材料通常需要加工成复杂的形状以提高温变, 甚至在微米尺度(甚至纳米尺度)上使用磁热材料进一步改善磁性制冷系统性能, 因此新的成形技术也有待开发。此外, Mn-Fe-P-Si 合金磁热性能受影响因素众多, 其组织、结构和磁热性能的调控机制有待进一步的阐释。综上所述, 从制备工艺和成分调节两方面同时着手, 控制并改善 Mn-Fe-P-Si 合金的磁热性能甚至力学性能, 使

其达到磁制冷的应用要求, 具有非常重要的意义, 只有突破这一难题, 才有希望使这一高效、节能、环保磁制冷材料从实验室走向工程化应用。

参考文献 References

- [1] Kitanovski Andrej. *Advanced Energy Materials*[J], 2020, 10(10): 1903741
- [2] Gombi S M, Sahu D. *International Journal of Automotive and Mechanical Engineering*[J], 2020, 17(1): 7805
- [3] Trevizoli P V, Barbosa J R. In: Olabi A ed. *Encyclopedia of Smart Materials, Overview on Magnetic Refrigeration*[M]. Oxford: Elsevier, 2022, 395
- [4] Zverev V I, Gimaev R R. In: Olabi A ed. *Encyclopedia of Smart Materials, Magnetic Refrigeration Materials: Challenges and Future Perspectives*[M]. Oxford: Elsevier, 2022: 5, 451
- [5] Belo J H, Da Silva D J, Ventura J et al. In: Olabi A ed. *Encyclopedia of Smart Materials, Magnetic Refrigeration Materials at Micro-Scale*[M]. Oxford: Elsevier, 2022: 440
- [6] Gottschall T, Skokov K P, Fries M et al. *Advanced Energy Materials*[J], 2019, 9(34): 1901322
- [7] Ram N R, Prakash M, Naresh U et al. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*[J], 2018, 31(7): 1971
- [8] Franco V, Blázquez J S, Ipus J J et al. *Progress in Materials Science*[J], 2018, 93: 112
- [9] Phan Manh-Huong, Yu Seong-Cho. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2007, 308(2): 325
- [10] Waske A, Gruner M E, Gottschall T et al. *MRS Bulletin*[J], 2018, 43(4): 269
- [11] Franco V, Blázquez J S, Ingale B et al. *Annual Review of Materials Research*[J], 2012, 42(1): 305
- [12] Law Jia Yan, Franco Victorino. *APL Materials*[J], 2021, 9(8): 80702
- [13] Law J Y, Franco V. *Journal of Materials Research*[J], 2023, 38: 37
- [14] Zarkevich N A, Zverev V I. *Crystals*[J], 2020, 10(9): 815
- [15] Lai J W, Tang X, Sepehri-Amin H et al. *Scripta Materialia*[J], 2020, 183: 127
- [16] Moreno-Ramírez L M, Romero-Muñiz C, Law J Y et al. *Acta Materialia*[J], 2019, 175: 406
- [17] Moreno-Ramírez L M, Romero-Muñiz C, Law J Y et al. *Acta Materialia*[J], 2018, 160: 137

- [18] Fan Wenbing(范文兵), Hou Yuhua(侯育花), Huang Youlin(黄有林) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(1): 323
- [19] Zhang Meng(张 孟), Liu Danmin(刘丹敏), Liu Cuixiu(刘翠秀) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2013, 49(7): 783
- [20] Deng Xiaojun(邓晓军), Liu Danmin(刘丹敏), Yue Ming(岳明) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(7): 1450
- [21] Law J Y, Díaz-García Á, Moreno-Ramírez L M *et al. Acta Materialia*[J], 2019, 166: 459
- [22] Miao Xiaoji(缪小吉), Sun Fei(孙 斐), Hu Jing(胡 静). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(4): 1405
- [23] Shen Hongxian, Wang Huan, Liu Jingshun *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 603: 167
- [24] Yin Hangboce, Law Jiayan, Huang Yongjiang *et al. Materials & Design*[J], 2021, 206: 109824
- [25] Zhang Fengqi, Taake Chris, Huang Bowei *et al. Acta Materialia*[J], 2022, 224: 117532
- [26] Miao Xuefei, Hu Shuyuan, Xu Feng *et al. Rare Metals*[J], 2018, 37(9): 723
- [27] Lai J W, Zheng Z G, Huang B W *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 735: 2567
- [28] Guillou François, Porcari Giacomo, Yibole Hargen *et al. Advanced Materials*[J], 2014, 26(17): 2671
- [29] Brück Ekkes, Yibole Hargen, Nguyen Van Thang *et al. Solid State Phenomena*[J], 2016, 257: 129
- [30] Lyubina Julia. *Journal of Physics D, Applied Physics*[J], 2017, 50(5): 53002
- [31] Tegus O, Bruck E, Buschow K *et al. Nature*[J], 2002, 415(6868): 150
- [32] Guillou F, Ollefs K, Wilhelm F *et al. Physical Review B*[J], 2015, 92(22): 224427
- [33] Boeije M F J, Maschek M, Miao X F *et al. Journal of Physics D, Applied Physics*[J], 2017, 50(17): 174002
- [34] Miao X F, Caron L, Roy P *et al. Physical Review B*[J], 2014, 89(17): 174429
- [35] Dung N H, Zhang L, Ou Z Q *et al. Scripta Materialia*[J], 2012, 67(12): 975
- [36] Dung N H, Zhang L, Ou Z Q *et al. Applied Physics Letters*[J], 2011, 99(9): 92511
- [37] Dung N H, Zhang L, Ou Z Q *et al. Physical Review B*[J], 2012, 86(4): 45134
- [38] Li C F, Zheng Z G, Wang W H *et al. Physica B: Condensed Matter*[J], 2020, 594: 412309
- [39] Miao Xuefei, Sepehri-Amin Hossein, Hono Kazuhiro. *Scripta Materialia*[J], 2017, 138: 96
- [40] Blázquez J S, Ipus J J, Moreno-Ramírez L M *et al. Journal of Materials Science*[J], 2017, 52(20): 11834
- [41] Grebenkemper J H, Bocarsly J D, Levin E E *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2018, 10(8): 7208
- [42] Wang G F, Yang B Y, Jing T *et al. IEEE Transactions on Magnetics*[J], 2019, 55(2): 1
- [43] Kavita S, Anusha G, Bhatt P *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 817: 153232
- [44] Zhao Z R, Jing T, Wang G F *et al. 2018 IEEE International Magnetics Conference, Influences of Sintering Temperature on the Microstructure and Magnetocaloric Effect of $Mn_{1.15}Fe_{0.85}P_{0.65}Si_{0.13}Ge_{0.2}B_{0.02}$ Prepared by Spark Plasma Sintering*[C]. Singapore: IEEE, 2018
- [45] Zheng Zhigang, Wang Hongyu, Li Chengfeng *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2022, 25(5): 2200160
- [46] Wu Muyang, Yang Xiaorui, Zou Runxin *et al. Materials Letters*[J], 2019, 236: 579
- [47] He Allan, Svitlyk Volodymyr, Mozharivskyj Yuriy. *Inorganic Chemistry*[J], 2017, 56(5): 2827
- [48] Yu H Y, Zhu Z R, Lai J W *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 649: 1043
- [49] Tu Defang, Li Jun, Zhang Ruiyao *et al. Intermetallics*[J], 2021, 131: 107102
- [50] You Xinmin, Maschek Michael, Van Dijk Niels Harmen *et al. Entropy*[J], 2022, 24(1): 2
- [51] Cam Thanh D T, Brück E, Trung N T *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2008, 103(7): 7B
- [52] Katagiri K, Nakamura K, Wada H. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 553: 286
- [53] Fruchart Daniel, Haj-Khlifa Sonia, De Rango Patricia *et al. Crystals*[J], 2019, 9(1): 37
- [54] Ou Z Q, Zhang L, Dung N H *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 710: 446
- [55] Kiecana A, Kwakernaak C, Van Dijk N H *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2023, 932: 167635
- [56] Zheng Z G, Wang W H, Zhou Q *et al. Journal of Magnetism*

- and Magnetic Materials*[J], 2019, 477: 203
- [57] Tu Defang, Li Jun, Dong Zihui *et al. Journal of Materials Research and Technology*[J], 2022, 20: 1593
- [58] Miao Xuefei, Wang Wenyao, Liang Huixin *et al. Journal of Materials Science*[J], 2020, 55(15): 6660
- [59] Ohnishi Takayuki, Soejima Kei, Yamashita Keiichiro *et al. Magnetochemistry*[J], 2017, 3(1): 6
- [60] Thang N V, Yibole H, Van Dijk N H *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 699: 633
- [61] Geng Y X, Tegus O, Bi L G. *Chinese Physics B*[J], 2012, 21(3): 37 504
- [62] Dung N H, Ou Z Q, Caron L *et al. Advanced Energy Materials*[J], 2011, 1(6): 1215
- [63] Tegus O, Bao L H, Song L. *Chinese Physics B*[J], 2013, 22(3): 37506
- [64] Geng Yaoliang, Zhang Zhijie, Tegus Ojied *et al. Science China Materials*[J], 2016, 59(12): 1062
- [65] Zhang Wei(张伟), Song Lin(松林), Song Zhiqiang(宋志强) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(5): 1250
- [66] Guillou F, Yibole H, Porcari G *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2014, 116(6): 63903
- [67] Maschek M, You X, Boeije M *et al. Physical Review B*[J], 2018, 98(22): 224413
- [68] Miao X F, Thang N V, Caron L *et al. Scripta Materialia*[J], 2016, 124: 129
- [69] Zhou Q, Zheng Z G, Wang W H *et al. Intermetallics*[J], 2019, 106: 94
- [70] Zhou Q, Zheng Z G, Qiu Z G *et al. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*[J], 2019, 32(12): 3987
- [71] Thang N V, Yibole H, Miao X F *et al. JOM*[J], 2017, 69(8): 1432
- [72] Ou Z Q, Dung N H, Zhang L *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 730: 392
- [73] Huliyaqeqi B, Geng Yaoliang, Li Yingjie *et al. Journal of the Korean Physical Society*[J], 2013, 63(3): 525
- [74] Ou Zhiqiang(欧志强), Wang Ying(王莹), Hascholu(哈斯朝鲁) *et al. Metallic Functional Material*(金属功能材料)[J], 2017, 24(3): 12
- [75] Wang W H, Zheng Z G, Huang B *et al. Intermetallics*[J], 2019, 113: 106 539
- [76] Hamt Ojiyed, Hascholu Oimod, Tegus Ojiyed. *Solid State Phenomena*[J], 2019, 288: 104
- [77] Thang N V, Miao X F, Van Dijk N H *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 670: 123
- [78] Zhang Fengqi, Batashev Ivan, Shen Qi *et al. Acta Materialia*[J], 2022, 234: 118057
- [79] Lai Jiawei, You Xinmin, Dugulan Iulian *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 821: 153451
- [80] Lai Jiawei, Huang Bowei, Miao Xuefei *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 803: 671
- [81] Kang Ki Hoon, Lee A-Young, Cha Hyun Ae *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 927: 167008
- [82] Wada Hirofumi, Nakamura Koshi, Katagiri Kodai *et al. Japanese Journal of Applied Physics*[J], 2014, 53(6): 63001
- [83] Hu Shuyuan, Miao Xuefei, Liu Jun *et al. Intermetallics*[J], 2019, 114: 106602
- [84] Miao Xuefei, Gong Yong, Zhang Fengqi *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2022, 103: 165
- [85] Song L, Wang G F, Ou Z Q *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 474(1-2): 388
- [86] Wang G F, Zhao Z R, Song L *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 554: 208
- [87] Feng Jiating(冯佳婷), Qian Fengjiao(钱凤娇), Shi Daning(施大宁) *et al. Applied Physics*(应用物理)[J], 2019, 9(8): 357
- [88] Kim Sumin, Shin Hyunjun, Chu Inchang *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 890: 161798
- [89] Geng Yaoliang(耿遥祥), Tegus Ojied(特古斯), Wang Haibin(汪海斌) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2017, 53(1): 77

Research Progress on the Magnetocaloric Effect of Mn-Fe-P-Si Alloys

Luo Lin¹, Shen Hongxian¹, Zhang Lunyong¹, Jiang Sida², Sun Jianfei¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

(2. Space Environment Simulation Research Infrastructure, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: The magnetic refrigeration as a potential alternative refrigeration technique to the conventional vapor-compression technique attracts much attention for its high energy efficiency and environmental friendliness. The magnetic refrigeration is based on the magnetocaloric effect of magnetocaloric materials which is the critical component of magnetic refrigerators. The application of the magnetic refrigerators depends on the performance of magnetocaloric materials. Among various magnetocaloric materials, Mn-Fe-P-Si alloys attract extensive attention and are considered as promising magnetic refrigerants near room temperature due to their giant magnetocaloric effect, low material cost and tunable magnetocaloric performance. Therefore, this research reviewed the recent research progresses on the magnetocaloric effect and performance modulation of Mn-Fe-P-Si alloys in order to provide a reference for the further research on the Mn-Fe-P-Si alloys as magnetic refrigerants.

Key words: magnetic refrigeration; Mn-Fe-P-Si; room temperature; magnetocaloric effect

Corresponding author: Sun Jianfei, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China, E-mail: jfsun@hit.edu.cn