Fe₂P基一级磁相变合金的微观结构及相变行为

缪雪飞*, 邵艳艳, 龚元元, 张玉晶, 徐桂舟, 刘二, 徐锋*

南京理工大学材料科学与工程学院, 南京 210094

*联系人, 缪雪飞, E-mail: xuefeimiao@njut.edu.cn; 徐锋, E-mail: xufeng@njut.edu.cn

收稿日期: 2020-08-25; 接受日期: 2020-09-18; 网络出版日期: 2021-05-12

国家自然科学基金(编号: 51801102, U1832191)和江苏省自然科学基金(编号: BK20180491)资助项目

摘要 Fe₂P基一级磁相变合金因其价格低廉、工作温域易于调控、磁热性能优异等显著特性, 在室温磁制冷领域具有良好应用前景. 本文利用透射电子显微镜和X射线衍射仪深入研究了Fe₂P基合金的微观结构, 并原位观察了其微观尺度下的磁相变过程. 研究发现, 该合金晶界处分布着微米或亚微米尺寸的非晶SiO₂和立方Fe₃Si型杂相, 这些杂相显著影响着Fe₂P基合金一级磁相变的形核和长大过程. Fe₂P基合金的顺磁-铁磁相变伴随着较大晶格畸变, 晶胞沿着 a 轴和 c 轴方向分别伸长0.8%和收缩1.8%左右. 该磁相变诱导的晶格畸变易于在杂相和晶界等晶体缺陷处被容纳, 因此铁磁相率先在杂相和晶界处形核. 然而, 这些微米或亚微米尺寸晶体缺陷会对磁畴壁产生钉扎作用, 不利于铁磁相的长大过程, 增加相变能垒, 导致热滞增大或者相变驱动场上升. 由此可见, 要获得低热滞、低驱动场和高磁热性能的Fe₂P基一级磁相变合金, 有必要同时优化影响其磁相变过程的本征因素(如两相晶格失配度)和非本征因素(如缺陷尺寸、种类).

关键词 磁相变, 显微结构, Fe₂P合金

PACS: 75.30.Kz, 75.50.Cc, 75.60.Ej, 68.37.Lp

1 引言

一级磁相变材料在温度、磁场和压力等外场驱动下通常表现出熵、磁化强度和体积等物理参数的突变, 由此带来一系列新奇的物理现象, 如巨磁热效应^[1]、磁形状记忆效应^[2]和负热膨胀效应^[3]等, 这为一级磁相变材料在固态制冷、智能传感、生物医疗和精密制造等诸多领域的应用奠定了基础.

2002年, Tegus等人^[4]研究发现, 不含稀土元素的(Mn, Fe)₂(P, As)合金在室温附近表现出巨磁热效应.

这种价格低廉、工作温域易于调控且磁热性能优异的Fe₂P基一级磁相变合金在室温磁制冷领域极具应用前景, 受到科学界和产业界的广泛关注. 为了避免剧毒元素As的安全隐患, 研究者们先后尝试采用Ge^[5,6], Si^[7,8]等元素取代As, 成功开发出无毒、低成本和磁热性能优异的(Mn, Fe)₂(P, Si)合金. 然而, 与其他一级磁相变合金一样^[9-12], (Mn, Fe)₂(P, Si)合金存在着热滞大、相变可逆性差等问题, 限制了其在制冷循环中的制冷效率. Guillou等人^[13]研究发现, 在(Mn, Fe)₂(P, Si)合金中引入硼原子可以将热滞降低到1.6 K左右, 相变可逆性

引用格式: 缪雪飞, 邵艳艳, 龚元元, 等. Fe₂P基一级磁相变合金的微观结构及相变行为. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2021, 51: 067516
Miao X F, Shao Y Y, Gong Y Y, et al. Microstructure and transition behavior of Fe₂P-based first-order magnetic phase-transition alloys (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2021, 51: 067516, doi: 10.1360/SSPMA-2020-0329

显著提升.

在优化 Fe_2P 基金属磁热性能的同时, 研究者们对其晶体结构、一级磁相变机制以及巨磁热效应来源也进行了深入研究. 中子衍射实验表明, Fe_2P 合金为六角结构(空间群为 $P\bar{6}2m$), Fe原子占据了3g和3f晶格位置, P原子占据2c和1b位置^[14]. 当Mn部分取代Fe, Si部分取代P时, 即 $(\text{Mn}, \text{Fe})_2(\text{P}, \text{Si})$ 合金, Mn原子优先占据3g位置, 处于最近邻5个非金属原子组成的方形金字塔中, Fe倾向于占据3f位置, 处于最近邻4个非金属原子组成的四面体中; Si原子更倾向于占据2c位置, 与Fe原子处在同一原子层, 而P原子则占据1b位置, 与Mn原子处在同一层. Mn与Fe原子的不同配位环境使得两者表现出不同的磁特性^[15]. 第一性原理计算表明, 在铁磁状态下Fe和Mn原子都具有较大的磁矩, 而在顺磁态下Fe原子磁矩发生部分淬灭, Mn原子磁矩大小几乎不变^[8,16]. Fe原子磁矩的部分淬灭与磁相变前后Fe-Fe, Fe-Si键合状态的变化密切相关. 铁磁到顺磁相变过程中, Fe-Fe, Fe-Si原子间距急剧减小, 造成Fe与周围原子化学键合增强, 这也体现了相变前后Fe周围电子分布密度的剧烈变化. Boeije等人^[16]认为Fe原子周围电子分布密度的变化伴随着的电子熵变极大地贡献了总熵变, 由此带来了 Fe_2P 基金属的巨磁热效应.

到目前为止, 研究者们对于 Fe_2P 基金属相变合金的研究主要集中在相变调控、磁热性能优化、磁结构-晶体结构-电子结构多重耦合机制等方面, 对该体系合金在微观尺度下的结构及相变行为鲜有报道. 本文利用透射电子显微镜深入研究了 Fe_2P 基金属相变合金的显微结构、成分分布, 进一步在洛伦兹模式下原位观察了其磁相变行为, 丰富了对 Fe_2P 基金属相变合金的多尺度结构和相变的认知.

2 实验方法

将纯度高于99 wt%的Mn, Fe, P, Si, B单质按照名义成分 $\text{MnFeP}_{0.61}\text{Si}_{0.33}\text{B}_{0.06}$ 配比后放入不锈钢球磨罐中, 在氩气保护下球磨10 h. 将球磨后的样品压成圆片状, 封入充有氩气保护的石英管中, 在1337 K下烧结40 h, 保温结束后淬火.

利用X射线衍射仪(PANalytical X-per Pro diffractometer)进行晶体结构表征, 该衍射仪配有变温腔体(Anton Paar TTK450)可以实现100–450 K温度下的原

位测试. 本研究所涉及的磁性能测量是在一台综合物性测量系统(PPMS, DynaCool)上进行. 利用球差校正高分辨透射电子显微镜(TEM, TITAN G2)进行原子、微米尺度的形貌表征以及在洛伦兹模式下进行磁畴观测. TEM观测所用样品采用聚焦离子束(FIB)微加工所得.

3 结果与讨论

图1为 $\text{MnFeP}_{0.61}\text{Si}_{0.33}\text{B}_{0.06}$ 合金的TEM明场像及对应区域的能谱图. 由图可见, 该样品中存在少量的元素富集区, 如呈圆形分布的“A”和“B”两区域存在Si和O元素富集, 而“C”区域则存在Fe和Si元素的富集. 除此之外, 在其他区域Mn, Fe, P, Si四种元素分布均匀, O元素含量较低. “A”和“B”区域可能对应着 SiO_2 杂相, 来源于原料中部分单质Si发生氧化或者烧结过程中部分Si发生氧化. 为了弄清富集Fe, Si的区域“C”的相和具体成分, 我们进一步对区域“C”附近区域进行了高分辨电镜观察和能谱分析.

图1 (网络版彩图) $\text{MnFeP}_{0.61}\text{Si}_{0.33}\text{B}_{0.06}$ 合金的TEM明场像(a)和对应区域内不同元素的分布图(b)–(f)

Figure 1 (Color online) Bright field TEM image (a) and corresponding EDS maps (b)–(f) of the $\text{MnFeP}_{0.61}\text{Si}_{0.33}\text{B}_{0.06}$ alloy.

图2(a)为图1(a)中区域“C”附近(如点线框所示)的高分辨图像, 图中清晰可见两个不同取向的晶粒及晶界区. 对这两个相邻晶粒区域分别做快速傅里叶变换(FFT)后所得衍射斑点均可用 Fe_2P 型六角结构(空间群为 $P\bar{6}2m$)进行标定, 晶带轴分别为 $[230]$ 和 $[120]$. 进一步对晶界区(图2(a)中点线框区域)进行了定量能谱分析, 各元素的线分布图如图2(b)所示. 相邻晶粒元素分布均匀, 成分一致. 晶界区域成分存在一定的波动, 晶界区金属与非金属元素的平均原子比 $(\text{Mn}+\text{Fe})\%:(\text{P}+\text{Si})\%$ 约为3, 表明晶界处可能分布着立方结构的 Fe_3Si 型第二相. 与主相 Fe_2P 型合金相比, 该第二相中非金属原子偏少. 当原料中具有较高蒸汽压的非金属P发生挥发或者Si原子发生氧化时, 均有利于该 Fe_3Si 型第二相在晶界上形成.

图 2 (网络版彩图) (a) STEM-HAADF模式下拍摄的 $\text{MnFeP}_{0.61}\text{Si}_{0.33}\text{B}_{0.06}$ 合金晶界处的高分辨图像, 以及相邻晶粒内虚线框包围区域的FFT图. (b) (a)中点线框所示区域EDS线扫描所得元素分布图

Figure 2 (Color online) (a) High-resolution STEM-HAADF images of the grain boundary region and the FFT of the areas enclosed by dashed lines in the $\text{MnFeP}_{0.61}\text{Si}_{0.33}\text{B}_{0.06}$ alloy; (b) element distribution profile obtained from EDS line scan of the area enclosed by dotted lines in (a).

图3(a)给出了 $\text{MnFeP}_{0.61}\text{Si}_{0.33}\text{B}_{0.06}$ 合金在不同温度下的X射线衍射谱. 在300 K时, 除 45.3° 附近的衍射峰来自于 Fe_3Si 型立方结构(空间群 $Fm\bar{3}m$)第二相外, 其余衍射峰均来自于 Fe_2P 型六角结构(空间群 $P\bar{6}2m$). 这与TEM的观测结果互相吻合, TEM中所观察到的 SiO_2 相可能处于非晶态, 未能在X射线衍射谱中贡献明显衍射峰. 在305 K时, X射线衍射谱中出现了一组新的衍射峰, 该组衍射峰同样可以用 Fe_2P 型六角结构(空间群 $P\bar{6}2m$)进行标定, 只是晶格常数存在差异. 随着温度的上升, 后出现的衍射峰的强度逐渐上升, 最终在330 K完全取代了300 K时主相的衍射峰. 图3(b)给出了 $\text{MnFeP}_{0.61}\text{Si}_{0.33}\text{B}_{0.06}$ 合金的晶格常数随温度的变化关系, 这种晶格常数的不连续变化与顺磁-铁磁(FM-PM)相变密切相关. 在顺磁-铁磁相变过程中 Fe_2P 型六角结构发生各向异性畸变, 沿着 a 轴方向伸长0.8%, 沿着 c 轴方向收缩1.8%左右.

图4(a)给出了 $\text{MnFeP}_{0.61}\text{Si}_{0.33}\text{B}_{0.06}$ 合金在1 T磁场下升温 and 降温过程的磁化强度(M)随温度(T)的变化曲线.

图 3 (网络版彩图) $\text{MnFeP}_{0.61}\text{Si}_{0.33}\text{B}_{0.06}$ 合金在不同温度下的X射线衍射图谱(a)和精修所得晶格常数(b)

Figure 3 (Color online) (a) X-ray diffraction patterns and (b) derived lattice constants at different temperatures for the $\text{MnFeP}_{0.61}\text{Si}_{0.33}\text{B}_{0.06}$ alloy.

图 4 (网络版彩图) $\text{MnFeP}_{0.61}\text{Si}_{0.33}\text{B}_{0.06}$ 合金的磁化强度(a)和等温熵变(b)随温度的变化曲线. 插图为磁化强度对温度的一阶导数随温度的变化曲线

Figure 4 (Color online) Temperature dependence of magnetization M (a) and isothermal entropy change $-\Delta S$ (b) for the $\text{MnFeP}_{0.61}\text{Si}_{0.33}\text{B}_{0.06}$ alloy. The inset in (a) shows the dM/dT at different temperatures.

通过对 M - T 曲线作一阶微分(如图4插图所示), 可以获得合金在升温 and 降温过程的相变温度, 分别为 313 和 311 K, 存在 2 K 左右的差异, 即热滞(ΔT_{hys})为 2 K, 表明该合金的铁磁相变具有一级磁相变特性. 热滞反映相变过程不可逆, 存在能量耗散. 对于 Fe_2P 基合金而言, 尽管铁磁和顺磁相具有相同的晶体结构, 但相变过程伴随着较大的晶格畸变(如图3所示), 诱导出弹性应变能, 提高了相变能垒, 由此造成能量耗散, 表现出热滞^[17].

Fe_2P 基合金的一级磁相变伴随着的磁矩有序无序转变、铁周围电子分布密度变化以及原子重排带来了磁熵变、电子熵变和晶格熵变的相互叠加, 由此表现出巨磁熵变. 通过测量不同温度下的等温磁化曲线, 并借助麦克斯韦关系, 可以计算出等温熵变值. 如图4(b)所示, $\text{MnFeP}_{0.61}\text{Si}_{0.33}\text{B}_{0.06}$ 合金在磁场变化为 1 和 2 T 时, 等温熵变值分别为 10.8 和 $16.6 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, 是 Gd 金属^[18] 的 3–4 倍左右, 具有显著的应用前景.

图5为 $\text{MnFeP}_{0.61}\text{Si}_{0.33}\text{B}_{0.06}$ 合金在不同温度下的洛伦兹透射电子显微镜图. 330 K 时样品处于顺磁态, 图5(a)中标记出了 SiO_2 , Fe_3Si 型杂相以及晶界(G.B.)的位置. 当降温至 310 K 时, 图5(b)中杂相以及晶界处率先出现了磁畴壁, 比如磁畴壁“A”和“B”出现在 SiO_2 附近, 磁畴壁“C”出现在 Fe_3Si 型杂相附近, 磁畴壁“D”和“E”出现在晶界上. 磁畴壁的出现说明部分样品从顺磁向铁磁转变, 由上文磁测量和变温X射线衍射分析可知, $\text{MnFeP}_{0.61}\text{Si}_{0.33}\text{B}_{0.06}$ 合金的铁磁相变伴随着晶体结构的畸变. 由于晶体缺陷处(第二相、晶界)原子排列无序度大, 更容易容纳和适应一级磁相变所伴随的晶格畸变, 因而 $\text{MnFeP}_{0.61}\text{Si}_{0.33}\text{B}_{0.06}$ 合金的相变率先发生在 SiO_2 , Fe_3Si 型杂相以及晶界附近, 即铁磁相易于在缺陷处发生形核. 随着温度的进一步降低, 铁磁相逐渐长大, 也伴随着磁畴壁的移动. 由图5(c)可见, 随着温度的降低, SiO_2 和 Fe_3Si 型杂相附近的磁畴壁(如“A”,

图 5 (网络版彩图) $\text{MnFeP}_{0.61}\text{Si}_{0.33}\text{B}_{0.06}$ 合金在不同温度下的原位变温 Lorentz 电镜图(Fresnel 模式, 欠焦), (a) 330 K, (b) 310 K, (c) 300 K

Figure 5 (Color online) *In-situ* Lorentz TEM images (Fresnel model, under focus) observed at 330 K (a), 310 K (b) and 300 K (c) for the $\text{MnFeP}_{0.61}\text{Si}_{0.33}\text{B}_{0.06}$ alloy.

“B”, “C”)发生了明显的弯曲而未发生移动, 而晶界处的磁畴壁(如“D”, “E”)发生了移动. 由此可见, SiO_2 和 Fe_3Si 型杂相会对铁磁相的生长产生钉扎作用, 从而增加相变能垒, 导致热滞增大或者相变驱动场上升.

4 结论

本文利用透射电子显微镜、变温X射线衍射仪和综合物性测量系统深入研究了 Fe_2P 基合金的显微结构与磁相变行为. 研究发现, 该合金的晶界处分布着微米或亚微米尺寸的 SiO_2 和 Fe_3Si 型杂相, 这些杂相显著影

响着 Fe_2P 基合金一级铁磁相变的形核和长大过程. 在顺磁-铁磁相变过程中, Fe_2P 型六角结构沿着 a 轴方向伸长0.8%, 沿着 c 轴方向收缩1.8%左右. 这种磁相变诱导的较大晶格畸变更易在杂相和晶界处发生, 因此铁磁相的形核率先出现在杂相和晶界处. 然而, 这些晶体缺陷对随后发生的铁磁相长大过程造成了钉扎作用, 从而增加相变能垒, 导致热滞增大或者相变驱动场上升. 由此可见, 研究者在关注 Fe_2P 基合金本征特性的同时, 有必要进一步优化晶粒尺寸、杂相尺寸、杂相含量等非本征参数, 从而获得低热滞、低驱动场和高磁热性能的 Fe_2P 基一级磁相变合金.

致谢 感谢日本国立材料研究所Hossein Sepehri-Amin博士对本文中透射电子显微镜表征方面的支持和讨论.

参考文献

- 1 Pecharsky V K, Gschneidner Jr K A. Giant magnetocaloric effect in $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$. *Phys Rev Lett*, 1997, 78: 4494–4497
- 2 Kainuma R, Imano Y, Ito W, et al. Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation. *Nature*, 2006, 439: 957–960
- 3 Hu Y, Zheng X, Ma G, et al. Giant negative thermal expansion in antiferromagnetic CrAs-based compounds. *Phys Rev Appl*, 2019, 12: 034027
- 4 Tegus O, Brück E, Buschow K H J, et al. Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications. *Nature*, 2002, 415: 150–152
- 5 Tegus O, Fuquan B, Dagula W, et al. Magnetic-entropy change in $\text{Mn}_{1.1}\text{Fe}_{0.9}\text{P}_{0.7}\text{As}_{0.3-x}\text{Ge}_x$. *J Alloys Compd*, 2005, 396: 6–9
- 6 Liu D M, Huang Q Z, Yue M, et al. Temperature, magnetic field, and pressure dependence of the crystal and magnetic structures of the magnetocaloric compound $\text{Mn}_{1.1}\text{Fe}_{0.9}(\text{P}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})$. *Phys Rev B*, 2009, 80: 174415, arXiv: 0904.4235
- 7 Cam Thanh D T, Brück E, Trung N T, et al. Structure, magnetism, and magnetocaloric properties of $\text{MnFeP}_{1-x}\text{Si}_x$ compounds. *J Appl Phys*, 2008, 103: 07B318
- 8 Dung N H, Ou Z Q, Caron L, et al. Mixed magnetism for refrigeration and energy conversion. *Adv Energy Mater*, 2011, 1: 1215–1219
- 9 Liu J, Gottschall T, Skokov K P, et al. Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions. *Nat Mater*, 2012, 11: 620–626
- 10 Liu E, Wang W, Feng L, et al. Stable magnetostructural coupling with tunable magnetoresponsive effects in hexagonal ferromagnets. *Nat Commun*, 2012, 3: 873, arXiv: 1103.1313
- 11 Hu F, Shen B, Sun J, et al. Influence of negative lattice expansion and metamagnetic transition on magnetic entropy change in the compound $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$. *Appl Phys Lett*, 2001, 78: 3675–3677
- 12 Liu F X, Zhang H, Zhou H, et al. Successive inverse and normal magnetocaloric effects in the Mn-vacancy compound $\text{Mn}_{0.95}\text{Co}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Ge}$. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2020, 63: 277511
- 13 Guillou F, Porcari G, Yibole H, et al. Taming the first-order transition in giant magnetocaloric materials. *Adv Mater*, 2014, 26: 2671–2675
- 14 Wäppling R, Häggström L, Ericsson T, et al. First order magnetic transition, magnetic structure, and vacancy distribution in Fe_2P . *J Solid State Chem*, 1975, 13: 258–271
- 15 Miao X F, Caron L, Roy P, et al. Tuning the phase transition in transition-metal-based magnetocaloric compounds. *Phys Rev B*, 2014, 89: 174429
- 16 Boeije M F J, Roy P, Guillou F, et al. Efficient room-temperature cooling with magnets. *Chem Mater*, 2016, 28: 4901–4905
- 17 Miao X F, Sepehri-Amin H, Hono K. Structural origin of hysteresis for hexagonal $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$ magneto-caloric compound. *Scripta Mater*, 2017, 138: 96–99
- 18 Gschneidner Jr K A, Pecharsky V K. Thirty years of near room temperature magnetic cooling: Where we are today and future prospects. *Int J Refrig*, 2008, 31: 945–961

Microstructure and transition behavior of Fe₂P-based first-order magnetic phase-transition alloys

MIAO XueFei^{*}, SHAO YanYan, GONG YuanYuan, ZHANG YuJing,
XU GuiZhou, LIU Er & XU Feng^{*}

School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China

Fe₂P-based first-order magnetic phase-transition alloys have been considered as one of the best candidates for room-temperature magnetic refrigeration applications due to their low cost, tunable working temperature range and superior magnetocaloric performance. Previous studies mainly focused on optimizing the magnetocaloric properties as well as uncovering the spin-lattice-electronic multi-coupling in the Fe₂P-based alloys, while the structure and phase transition behavior at the micrometer scale have rarely been reported. In the present study, we performed intensive studies on the microstructure and phase transition behavior in the Fe₂P-based alloys by means of transmission electron microscopy and X-ray powder diffraction (XRD). SiO₂ and Fe₃Si-type secondary phases with micrometer or sub-micrometer sizes are distributed along the grain boundary. *In-situ* XRD measurements indicate that the paramagnetic-ferromagnetic (PM-FM) transition is accompanied with significant lattice distortion in the hexagonal structure. The hexagonal unit cell is expanded by approximately 0.8% along the *a* axis, while it is contracted by about 1.8% along the *c* axis. The serve lattice distortion will induce large elastic energy, raise the energy barrier and thus bring about thermal hysteresis for the first-order magnetic transition. The magnetic transition-induced lattice distortion is more easily accommodated in the regions close to secondary phases and grain boundaries, where the atomic arrangement is more disordered. As a result, the nucleation of the PM-FM transition is found to start from the defect areas. However, the secondary phases and grain boundaries pin the domain walls, which hinders the growth of the ferromagnetic phase. The pinning effect of the defects will increase the energy barrier, causing an increase in the thermal hysteresis and the critical driven field for the first-order PM-FM transition. As a consequence, in order to further optimize the magnetocaloric performance, more efforts should made on tailoring both the intrinsic (e.g., lattice discontinuity) and extrinsic (e.g., size and distribution of the secondary phases) factors dominating the first-order magnetic transition of Fe₂P-based alloys.

magnetic phase transition, microstructure, Fe₂P-based alloy

PACS: 75.30.Kz, 75.50.Cc, 75.60.Ej, 68.37.Lp

doi: [10.1360/SSPMA-2020-0329](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2020-0329)