

# Cu 添加对 $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{11.54-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.16}\text{Si}_{1.3}$ 合金及其氢化物磁性能的影响

程娟, 郭亚茹, 李兆杰, 高磊, 王鹏宇, 刘翠兰

(包头稀土研究院 白云鄂博稀土资源研究与综合利用国家重点实验室, 内蒙古 包头 014030)

**摘要:**  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$  系合金是具有一级相变大磁热效应的磁制冷合金, 被认为是极具应用前景的磁热效应材料之一。采用高频感应悬浮炉制备了不同 Cu 元素含量的  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{11.54-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.16}\text{Si}_{1.3}$  ( $x=0, 0.05, 0.1, 0.15$ ) 合金。并利用粉末 X 射线衍射仪、扫描电镜 (SEM) 对合金的相组成、微观组织结构进行了研究, 采用多功能振动样品磁强计 VersaLab 对合金的磁性能进行了分析。结果表明, 添加 Cu 元素后, 合金的居里温度提高, 氢化后居里温度提高至室温, 但随 Cu 含量升高, 居里温度反而偏低。随着 Cu 元素含量提高磁热性能下降, 但  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{11.44}\text{Cu}_{0.1}\text{Mn}_{0.16}\text{Si}_{1.3}\text{H}_{1.68}$  合金的最大等温磁熵变仍高达  $8.5 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$  ( $0\sim 2 \text{ T}$ ), 相对制冷能力 RCP 提高 ( $118 \text{ J}/\text{kg}, x=0.1$ ), 磁滞明显降低。

**关键词:** 磁热效应; 磁制冷; 相对制冷能力; 磁滞

中图分类号: TB64

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)10-3680-05

磁制冷是一种新兴的绿色环保制冷技术, 与传统气体压缩制冷相比具有效率高、环境友好等优点<sup>[1]</sup>。随着磁制冷技术的发展, 它已成为最具潜力的能替代传统气体压缩制冷的一种制冷方式。磁制冷技术在极低温领域已被广泛的应用, 而在室温范围内技术尚未成熟, 仍处于研发阶段。磁制冷是基于磁热效应材料制冷的技术, 因此开发室温范围内具有大磁热效应的磁制冷材料成为了研究热点<sup>[2-7]</sup>。 $\text{LaFe}_{13-y}\text{Si}_x$  ( $x\leq 1.6$ ) 合金是典型的一级相变材料, 在相变过程中伴随着场致巡游电子态磁转变, 具有大磁热效应<sup>[8]</sup>。 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$  材料的居里点很低, 在  $200 \text{ K}$  附近, Co 部分替代 Fe, 添加 C 元素可提高居里点至室温附近, 但磁热效应明显下降<sup>[9-10]</sup>。引入 H 原子既可大幅度提高居里温度又可保持材料的大磁热效应<sup>[11-13]</sup>, 饱和氢化后  $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{H}_y$  的相变温度为  $335 \text{ K}$ , 远高于室温<sup>[14]</sup>, 而通过降低 H 含量调节居里温度则会使得氢化物不稳定, 在相变温度附近时分裂成 2 个具有不同居里温度的相<sup>[15-16]</sup>。Mn 元素部分替代 Fe, 可明显地降低  $\text{LaFe}_{13-y}\text{Mn}_y\text{Si}_{1.26}\text{H}_{1.53}$  合金的居里温度, 且磁热性能仍保持较大的值<sup>[17]</sup>。一定比例的 Ce 元素部分替代 La,  $\text{La}_{1-z}\text{Ce}_z(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$  合金的磁热性能提高, 但磁滞增大<sup>[18]</sup>。研究表明 Cu 部分替代 Si, 晶格常数减小, 磁滞、热滞明显降低<sup>[19]</sup>。 $\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Fe}_{11.4-x}\text{Cu}_x\text{Si}_{1.6}$  合金中

Cu 替代过渡金属元素 Fe, 由一级相变转变为二级相变, 居里温度提高, 磁滞降低<sup>[20]</sup>。在  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{11.54-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.16}\text{Si}_{1.3}$  合金中添加不同比例的 Cu 元素, 部分替代 Fe 元素, 之后吸氢至室温附近, 研究 Cu、H 添加对合金磁性能的影响规律, 以期制备出低磁滞、宽温区的室温磁制冷材料。

## 1 实验

采用工业纯原料, 按照化学计量比  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{11.54-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.16}\text{Si}_{1.3}$  ( $x=0, 0.05, 0.1, 0.15$ ) 配料, 其中 La、Ce 分别额外添加 1.5% (质量比) 以补偿熔炼时质量损耗。用高频熔炼炉 (ZG-25) 反复熔炼 3 遍, 确保合金成分的均匀性, 之后在  $1363 \text{ K}$  下均匀化热处理  $144 \text{ h}$  以形成  $\text{NaZn}_{13}$  型主相, 并在水中淬火。将热处理后的合金破碎成小颗粒, 在  $593 \text{ K}$ 、 $0.13 \text{ MPa}$  下氢化  $210 \text{ min}$  直至饱和。用粉末 X 射线衍射仪 (XRD, Philips PW-1700) 测定合金的物相组成, 用扫描电镜 (SEM, Sigma 500, Carl Zeiss) 分析合金的微观组织结构, 用 VersLab (HAC 900, Quantum Design) 测试合金的热磁 ( $M-T$ ) 曲线和等温磁化 ( $M-H$ ) 曲线, 根据测试结果确定合金的居里温度, 计算等温磁熵变值。用氧氮氢分析仪 (G8 GALILEO, Bruker) 测定氢化后合金的氢含量。

收稿日期: 2023-03-13

基金项目: 国家自然科学基金 (52066001); 内蒙古自治区自然科学基金 (2021MS05016); 中央引导地方科技发展资金项目 (2022ZY0014); 北方稀土项目 (BFXT-2021-D-0013)

作者简介: 程娟, 女, 1984 年生, 硕士, 高级工程师, 包头稀土研究院, 内蒙古 包头 014030, 电话: 0472-5179355, E-mail: chengjuan@brre.com

### 2 结果和讨论

图 1 是  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{11.54-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.16}\text{Si}_{1.3}$  合金的 XRD 图谱, 不同 Cu 含量的合金均形成了  $\text{NaZn}_{13}$  型主相, 同时含有少量的  $\alpha\text{-Fe}$  相, 这与包晶反应  $\gamma\text{-Fe}+\text{L}\rightarrow\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$  不完全而引起非平衡凝固有关<sup>[21]</sup>。对于  $x=0$  和  $x=0.05$  的合金, 含有少量的  $\text{LaFeSi}$  相, 但随着 Cu 元素的增加,  $\text{LaFeSi}$  相明显减少。经计算未添加 Cu 的合金晶格常数为 1.144 nm, 添加后晶格常数增大, 对于  $x=0.05$  的合金, 晶格常数为 1.147 nm。

图 2 是不同 Cu 含量  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{11.54-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.16}\text{Si}_{1.3}$  合金的 SEM 组织, 图中灰色部分为  $\text{NaZn}_{13}$  型主相, 白色部分为  $\text{LaFeSi}$  相, 黑色、边界清晰的相为  $\alpha\text{-Fe}$  相。添加 Cu 元素后,  $\alpha\text{-Fe}$  相团聚在一起, 范围明显增大。对  $x=0.15$  的合金进行能谱分析发现, 部分 Cu 元素进入了  $\text{NaZn}_{13}$  主相替代 Fe 元素 (图 2e)。此外, 在添加 Cu 的组织中还发现了少量深黑色相, EDS 分析表明生成的化合物为  $\text{La}_{3.99}\text{Ce}_{1.17}\text{Fe}_{1.4}\text{Si}_{20.56}\text{Cu}_{21.13}\text{O}_{51.76}$  氧化物 (图 2f)。随着 Cu 元素含量增加, 该氧化物逐渐增多, 可能会导致合金的磁热效应下降。同时, 在  $x=0.1, 0.15$  时  $\text{LaFeSi}$  相明显减少, 与形成新的氧化物有关。

图 3 是  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{11.54-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.16}\text{Si}_{1.3}$  合金氢化前后在 0.05 T 磁场下测量的热磁 ( $M-T$ ) 曲线, 合金的居里温度  $T_C$  通过插图中  $dM/dT$  的极小值确定。从图 3a 分析可知随着 Cu 含量的增加,  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{11.54-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.16}\text{Si}_{1.3}$  合金的  $T_C$  提高 (由升温曲线确定), 从

133 K ( $x=0$ ) 提高至 149 K ( $x=0.15$ )。有关 Fe 基化合物的研究表明, Fe-Fe 键对化合物的磁性能及居里温度影响作用明显<sup>[22-23]</sup>。由于 Cu 原子半径 (0.128 nm) 大于 Fe 原子半径 (0.124 nm), Cu 部分替代 Fe 后会使得晶格常数及 Fe-Fe 原子间距增大, 交互作用增强, 导致  $T_C$  提高。 $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{11.54}\text{Mn}_{0.16}\text{Si}_{1.3}$  合金在  $T_C$  附近的热滞为 4 K, 表明发生了一级磁相变, 而随着 Cu 元素含量增加, 热滞降低, 几乎消失, 表明 Cu 的添加减弱了  $T_C$  附近的一级磁相变。所有合金氢化后  $T_C$  均提高至室温附近, 这是由于 H 原子作为间隙原子进入晶格, 使得晶格膨胀,  $T_C$  提高。但氢化后合金  $T_C$  的变化规律与氢化前完全不同, 添加 Cu 元素后的合金  $T_C$  反而略低一些, 从 295 K ( $x=0$ ) 降低至 291 K ( $x=0.15$ )。经分析检测  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{11.54-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.16}\text{Si}_{1.3}\text{H}_y$  的氢含量  $y$  分别为 1.76 ( $x=0$ ), 1.75 ( $x=0.05$ ), 1.68 ( $x=0.1$ ) 和 1.59 ( $x=0.15$ ), Cu 元素的引入不利于合

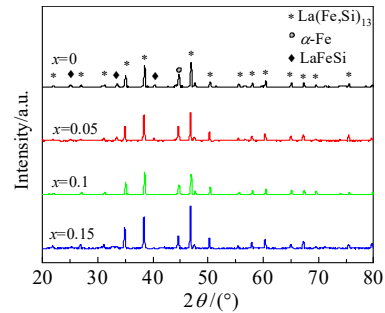


图 1  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{11.54-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.16}\text{Si}_{1.3}$  合金 XRD 图谱  
Fig.1 XRD patterns of  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{11.54-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.16}\text{Si}_{1.3}$  alloys

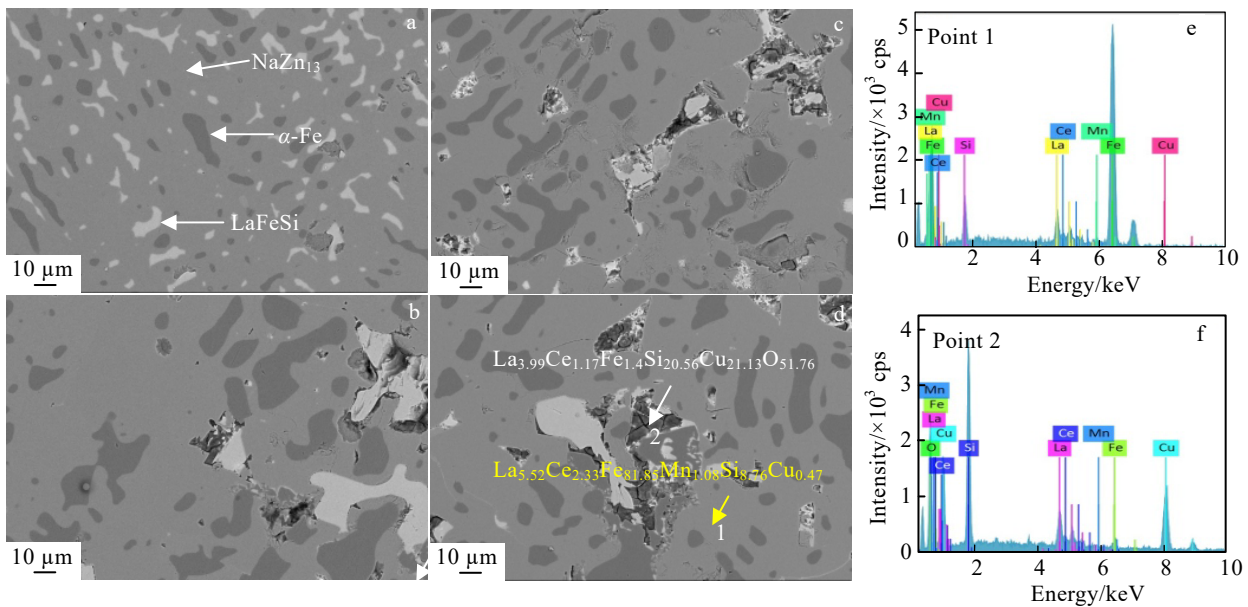


图 2  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{11.54-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.16}\text{Si}_{1.3}$  合金 SEM 组织及 EDS 能谱

Fig.2 SEM microstructures of  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{11.54-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.16}\text{Si}_{1.3}$  alloys: (a)  $x=0$ , (b)  $x=0.05$ , (c)  $x=0.1$ , and (d)  $x=0.15$ ; EDS spectra of the points in Fig.2d (e, f)

金饱和氢化，这可能与 Cu 含量增加后 La-Cu 合金沿着晶界分布有关，导致 H 原子不易进入晶格。此外，晶格参数、键合等也会影响间隙原子的扩散<sup>[24]</sup>，Cu 添加改变了原子间距，可能降低内部氢化动力，使得掺杂后氢化能力下降。

测试了  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{11.54-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.16}\text{Si}_{1.3}$  ( $x=0, 0.1$ ) 合金氢化前后在 0~2 T 磁场下居里温度附近的等温磁化 ( $M-H$ ) 曲线。图 4a 和 4b 为合金在升降磁场下的  $M-H$  曲线，在低于  $T_C$  时合金均为铁磁态，随着温度提高至  $T_C$  以上，磁化强度均产生剧烈变化，表明发生了场致巡游电子变磁转变。图 4c 为  $x=0.1$  的合金氢化后的  $M-H$  曲线，氢化后合金在  $T_C$  附近磁化强度曲线变化较为平缓，一级磁相变特征消失。图 4d 是根据  $M-H$  曲线绘制的  $x=0, 0.1$  合金氢化前后的 Arrott 曲线，根据 I-S 模型，在  $T_C$  附近 Arrott 曲线斜率为正时表明发生了二级相变，斜率为负时发生一级相变<sup>[25]</sup>。 $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{11.54}\text{Mn}_{0.16}\text{Si}_{1.3}$  及  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{11.44}\text{Cu}_{0.1}\text{Mn}_{0.16}\text{Si}_{1.3}$  合金的 Arrott 曲线斜率均为负，表明 Cu 部分替代 Fe 原子后仍保持了一级磁相变，氢化后的  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{11.54}\text{Mn}_{0.16}\text{Si}_{1.3}\text{H}_{1.76}$  合金仍为一级相变材料，而  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{11.44}\text{Cu}_{0.1}\text{Mn}_{0.16}\text{Si}_{1.3}\text{H}_{1.68}$  斜率为正，表明氢化后合金变为二级相变材料。

图 5 是  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{11.54-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.16}\text{Si}_{1.3}$  合金氢化前

后的最大磁滞随掺杂 Cu 含量变化曲线。氢化前随着 Cu 元素的增加磁滞大幅降低，从 33.8 J/kg ( $x=0$ ) 降

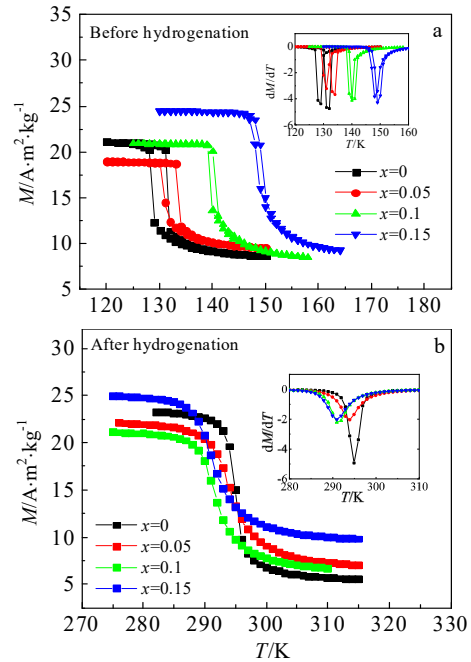


图 3  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{11.54-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.16}\text{Si}_{1.3}$  合金氢化前后的热磁曲线  
Fig.3 Temperature dependences of magnetization for  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{11.54-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.16}\text{Si}_{1.3}$  alloys before (a) and after (b) hydrogenation (0.05 T)

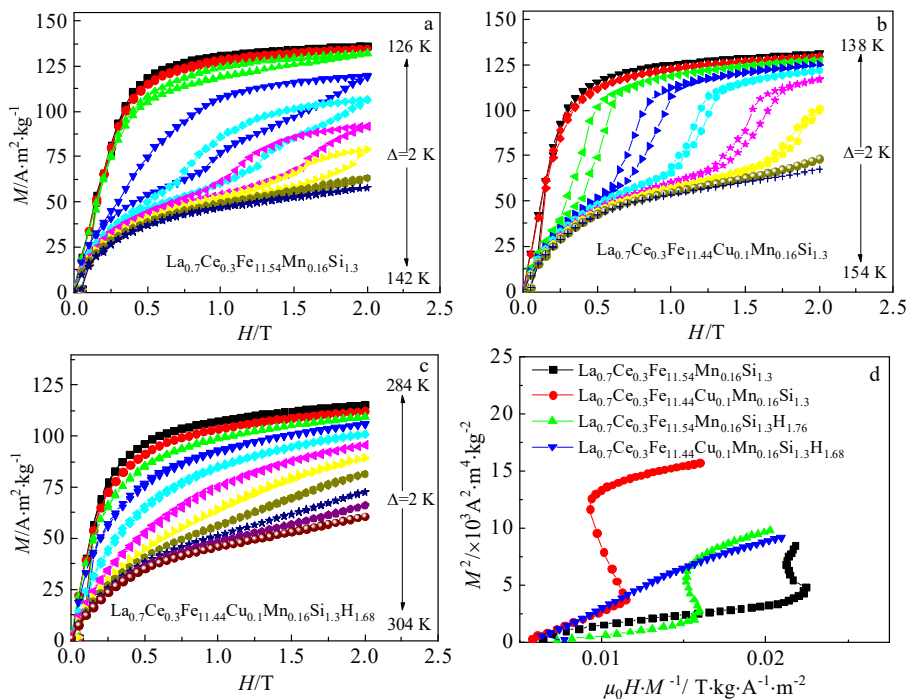


图 4  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{11.54-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.16}\text{Si}_{1.3}$  合金和  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{11.44}\text{Cu}_{0.1}\text{Mn}_{0.16}\text{Si}_{1.3}\text{H}_{1.68}$  合金的等温磁化曲线；合金氢化前后居里点附近的 Arrott 曲线  
Fig.4 Isothermal magnetization curves of  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{11.54-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.16}\text{Si}_{1.3}$  alloys ( $x=0, 0.1$ ) (a, b) and  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{11.44}\text{Cu}_{0.1}\text{Mn}_{0.16}\text{Si}_{1.3}\text{H}_{1.68}$  alloy (c) (0-2 T); Arrott plots near  $T_C$  (d)

低至 7.8 J/kg ( $x=0.1$ ), 在  $x=0.15$  时磁滞不再降低。氢化后合金的磁滞仍较大为 6.6 J/kg ( $x=0$ ), 添加 Cu 后合金 ( $x=0.05$ ) 磁滞降低至 2.6 J/kg, Cu 元素含量再增加磁滞基本保持不变。大磁滞是一级相变材料的典型特征之一, Cu 部分替代 Fe 原子及氢化后, 磁滞大幅度降低是由于一级磁相变减弱甚至消失引起的。在磁制冷循环系统中, 磁滞小的材料可以减小温度改变引起的能量损耗, 从而提高磁制冷机的效率<sup>[26]</sup>。

根据等温磁化曲线数据, 利用麦克斯韦方程式计算合金的等温磁熵变  $\Delta S_M$ , 图 6 为  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{11.54-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.16}\text{Si}_{1.3}$  合金氢化前后在 0~2 T 磁场下的  $-\Delta S$  随温度变化曲线。氢化前最大等温磁熵变对应的温度随着 Cu 含量的增加而提高 (131~151 K), 氢化后最大等温磁熵变对应的温度均提高至室温附近, 但却随着 Cu 含量的增加略有降低 (295~293 K), 这与  $M-T$  测试结果

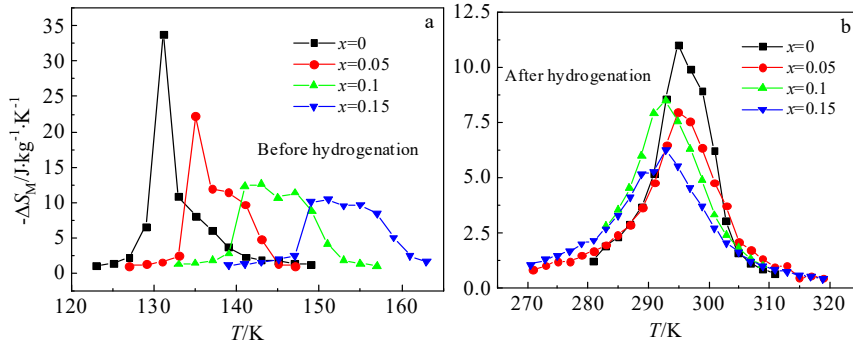


图 6  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{11.54-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.16}\text{Si}_{1.3}$  合金氢化前后的等温磁熵变曲线

Fig.6 Temperature dependences of isothermal entropy change of  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{11.54-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.16}\text{Si}_{1.3}$  alloys before (a) and after (b) hydrogenation

相一致。氢化后  $x=0$  的合金最大等温磁熵变  $|\Delta S_M^{\max}|$  为 11 J/(kg·K), 随着 Cu 含量的增加  $|\Delta S_M^{\max}|$  降低,  $x=0.1$  时最大, 为 8.5 J/(kg·K), 但半峰宽 (磁熵变最大值的一半所对应的温度范围,  $\delta T_{\text{FWHM}}$ ) 从 10 K ( $x=0$ ) 提高至 14 K ( $x=0.1$ )。相对制冷能力 (RCP) 是评价磁热效应材料的一个重要指标, 与磁制冷机的应用直接相关, 可利用以下公式计算<sup>[27-28]</sup>:

$$\text{RCP} = -\Delta S_M^{\max} \delta T_{\text{FWHM}} \quad (1)$$

其中:  $-\Delta S_M^{\max}$  为磁熵变的最大值,  $\delta T_{\text{FWHM}}$  为半峰宽, 氢化后合金 RCP 从  $x=0$  对应的 110 J/kg 提高至  $x=0.1$  对应的 118 J/kg, 而  $x=0.15$  对应的 RCP 下降至 99.7 J/kg。

### 3 结 论

1) 对 Cu 部分替代 Fe 元素后的  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{11.54-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.16}\text{Si}_{1.3}$  合金, 主相仍为立方  $\text{NaZn}_{13}$  型相。

2) 氢化前随着 Cu 含量增加居里温度  $T_C$  提高, 氢化后所有合金的  $T_C$  均提高至室温附近, 但是  $T_C$  随着

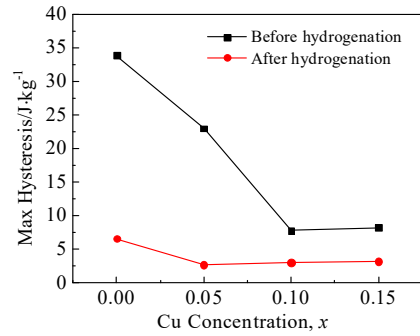


图 5  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{11.54-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.16}\text{Si}_{1.3}$  合金氢化前后最大磁滞随 Cu 含量的变化曲线

Fig.5 Cu content dependence of max hysteresis of  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{11.54-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.16}\text{Si}_{1.3}$  alloys before and after hydrogenation

Cu 含量增加略有降低。

3) 尽管合金的最大等温磁熵变在添加 Cu 元素及氢化后降低, 但仍保持较大的最大等温磁熵变 8.5 J/(kg·K) ( $x=0.1$ , 氢化后, 0~2 T), 由于半峰宽增加, 相对制冷能力 RCP 在  $x=0.1$  时最大 (118 J/kg)。添加 Cu 元素后,  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{11.49}\text{Cu}_{0.05}\text{Mn}_{0.16}\text{Si}_{1.3}\text{H}_{1.75}$  合金的磁滞降低至 2.6 J/kg。因此适量的 Cu 元素添加可改善  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{H}_y$  系合金的综合磁制冷性能。

### 参考文献 References

[1] Zimm C, Jastrab A, Sternberg A *et al.* *Advances in Cryogenic Engineering*[M]. Boston: Springer, 1998: 1759  
 [2] Hu F X, Shen B G, Sun J R. *Applied Physics Letters*[J], 2000, 76(23): 3460  
 [3] Wada H, Tanabe Y. *Applied Physics Letters*[J], 2001, 79: 3302  
 [4] Tegus O, Brück E, Buschow K H J *et al.* *Nature*[J], 2002, 415: 150  
 [5] Cheng J, Liu C L, Zhang G R *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2022, 51(9): 3153

- [6] Muthu S E, Kanagaraj M, Singh S *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 584: 175
- [7] Zhang H, Shen B G, Xu Z Y *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2012, 111(7): 07A909
- [8] Fujita A, Fujieda S, Hasegawa Y *et al. Physical Review B*[J], 2003, 67(10): 104 416
- [9] Balli M, Fruchart D, Gignoux D. *Journal of Physics: Condensed Matter*[J], 2007, 19(23): 236 230
- [10] Phejar M, Paul-Boncour V, Bessais L. *Journal of Solid State Chemistry*[J], 2016, 233: 95
- [11] Cheng Juan(程娟), Huang Jiaohong(黄焦宏), You Caiyin(游才印) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(1): 318
- [12] Fukamichi K, Fujita A, Fujieda S. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2006, 408-412: 307
- [13] Lyubina J, Nenkov K, Schultz L *et al. Physical Review Letters*[J], 2008, 101: 177 203
- [14] Krautz M, Moore J D, Skokov K P *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2012, 112(8): 083 918
- [15] Zimm C B, Jacobs S A. *Journal of Applied Physics*[J], 2013, 113(17): 17A908
- [16] Zheng H Y, Tang Y B, Chen Y G *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 646: 124
- [17] Barcza A, Katter M, Zellmann V *et al. IEEE Transactions on Magnetics*[J], 2011, 47(10): 3391
- [18] Fujieda S, Fujita A, Fukamichi K *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2006, 408-412: 1165
- [19] Gao B, Hu F X, Wang J *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2009, 105(7): 07A916
- [20] Md Din M F, Wang J L, Zeng R *et al. Intermetallics*[J], 2013, 36: 1
- [21] Raghavan V. *Journal of Phase Equilibria*[J], 2001, 22: 158
- [22] Givord D, Lemaire R. *IEEE Transactions on Magnetics*[J], 1974, 10(2): 109
- [23] Li Z W, Morrish A H. *Physical Review B*[J], 1997, 55(6): 3670
- [24] Hai X, Porcher F, Mayer C *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2018, 123(8): 085 115
- [25] Provenzano V, Shapiro A J, Shull R D. *Nature*[J], 2004, 429: 853
- [26] Shen J, Gao B, Zhang H W *et al. Applied Physics Letters*[J], 2007, 91(14): 142 504
- [27] Fujita A, Fujieda S, Fukamichi K. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2007, 310(2): e1006
- [28] Balli M, Rosca M, Fruchart D *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2009, 321(2): 123

## Influence of Cu on the Magnetic Properties of $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{11.54-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.16}\text{Si}_{1.3}$ Alloy and Its Hydride

Cheng Juan, Guo Yaru, Li Zhaojie, Gao Lei, Wang Pengyu, Liu Cuilan

(State Key Laboratory of Baiyunobo Rare Earth Resource Researches and Comprehensive Utilization, Baotou Research Institute of Rare Earth, Baotou 014030, China)

**Abstract:**  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$  alloys possessed first order magnetic transition show large magnetocaloric effect, and is considered as a promising magnetocaloric effect material.  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{11.54-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.16}\text{Si}_{1.3}$  ( $x=0, 0.05, 0.1, 0.15$ ) alloys with different contents of Cu were prepared by high frequency induction melting furnace. With the aid of powder XRD and scanning electron microscope (SEM), the phase composition and microstructure were investigated. The magnetic properties were measured by using the magnetometer VersaLab. The results show that Curie temperature increases after partial Cu substitution for Fe, Curie temperatures of the doped alloys after hydrogenation are around room temperature, however shows the decrease when the Cu content increases. Although the magnetocaloric effects decrease with the increase in Cu content, the max magnetic entropy change of  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{11.44}\text{Cu}_{0.1}\text{Mn}_{0.16}\text{Si}_{1.3}\text{H}_{1.68}$  alloy is still as high as 8.5 J/(kg·K) (0-2 T), the relative cooling property (RCP) improves (118 J/kg,  $x=0.1$ ) and the hysteresis decreases evidently.

**Key words:** magnetocaloric effect; magnetic refrigeration; relative cooling property; hysteresis

Corresponding author: Liu Cuilan, Master, Professor, State Key Laboratory of Baiyunobo Rare Earth Resource Researches and Comprehensive Utilization, Baotou Research Institute of Rare Earth, Baotou 014030, P. R. China, Tel: 0086-472-5179355, E-mail: Liucuilan618@126.com