

特约专栏

磁制冷材料中一级磁相变的研究进展

龙毅, 付松

(北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要: 磁制冷技术作为 21 世纪的新一代制冷技术已经受到了关注。因此近年来具有一级磁相变的磁制冷材料成为全球学术界的一个研究热点, 并越来越受到工业界的重视。主要介绍了磁制冷材料中的一级磁相变特点, 综述了具有一级磁相变的磁制冷材料的研究进展和应用现状。最后展望了具有一级磁相变的磁制冷材料的发展趋势。

关键词: 一级磁相变; 磁制冷; 磁熵; 磁性材料

中图分类号: O482.6; TB64 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2011)09-0021-06

Progress toward First-Order Magnetic Transition in Magnetic Refrigerants

LONG Yi, FU Song

(School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Magnetic refrigeration as a new generation of refrigeration technology in the 21st century has caused extensive concern. Therefore, magnetic refrigeration materials with first-order magnetic transition has become one of hottest research points and aroused increasing attention in industry in recent years. The characteristics of first-order magnetic transition in magnetic refrigeration materials are introduced in this paper. Meanwhile, research progress and application status of magnetic refrigeration materials with first-order magnetic transition are reviewed. At last, the development trends of magnetic refrigeration materials with first-order magnetic transition are prospected.

Key words: first-order magnetic transition; magnetic refrigeration; magnetic entropy; magnetic materials

1 前言

外加磁场发生变化时, 磁性材料的磁熵会发生变化, 从而产生吸热和放热现象。这种现象又称磁卡效应 (Magnetocaloric Effect)。磁卡效应可以应用于制冷技术中, 被称为磁制冷技术。磁制冷技术和目前的气体制冷技术完全不同, 它在原理上可以实现理想循环, 获得最大可能的效率, 而且磁制冷没有环境污染和温室效应等许多独特的优点。1976 年 Brown 用稀土 Gd 在经历二级磁相变时发生铁磁性到顺磁性的变化, 同时变化外加磁场, 来增加磁矩有序排列改变的程度, 使之产生大的吸放热, 做出了世界上第一台室温磁制冷样机。但是由于单纯用二级磁相变加上外磁场改变磁矩排列产生的磁热效应很小, 没有实用价值, 因此磁制冷技术研究进展

缓慢。

1997 年美国的 AMS 实验室首先发现 $Gd_5Si_xGe_{4-x}$ ($1.9 \leq x \leq 2.5$) 化合物的磁熵变化值是金属 Gd 的 2 倍左右, 称之为巨磁卡效应^[1]。 $Gd_5Si_xGe_{4-x}$ ($1.9 \leq x \leq 2.5$) 在室温附近晶体结构从正交结构变到单斜结构, 同时发生磁性相变, 一般称这种伴有晶体结构变化的磁性相变为一次磁性相变。在一次磁性相变附近, $Gd_5Si_xGe_{4-x}$ 产生了巨磁卡效应。该材料产生的巨磁卡效应给人们一个启示, 应用晶体结构的变化来改变材料体系的磁有序状态, 可以得到的磁熵变化值远大于具有二级磁相变的金属 Gd 的磁熵变化值。AMS 实验室突破性的研究进展, 使室温磁制冷实用化出现了曙光。低碳环保的室温磁制冷技术正好满足现代人们对节约能源和环境保护的渴望和要求, 是人们追求的未来理想的制冷技术。因此具有一级磁性相变的磁性材料, 成为目前研究的热点。

本文介绍了一级磁相变关联的磁熵特点, 评述了各种具有一级磁相变的磁制冷材料的磁热等性能, 展望了一级磁相变的磁制冷材料发展方向。

收稿日期: 2011-08-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50731007, 50971022);
科技部 863 计划项目 (2011AA03A404)

通信作者: 龙毅, 女, 1955 年生, 教授

2 一级磁相变关联的磁熵特点

在外加磁场中材料的磁熵变化值可以用公式(1)和公式(2)表示。从公式(1)可以推出公式(3)。由于公式(3)计算仅需要测试磁化强度随磁场变化的磁化曲线,实验数据测试方便,计算简单,所以对二级磁相变材料,一般采用公式(3)计算磁熵的变化^[2-4]。

$$\Delta S_M = \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{\partial M(H, T)}{\partial T} \right)_H dH \quad (1)$$

$$\Delta S_M = \int_0^T \left(\frac{C_H(T) - C_0(T)}{T} \right) dT$$

$$\Delta S = \sum_i \frac{M_{i+1} - M_i}{T_{i+1} - T_i} \Delta H_i \quad (3)$$

研究证明,对于理想的一级相变的材料,计算一级磁相变关联的磁熵变化,公式(3)仍然适用。但是,如果一级相变发生在有限温度区间,而且磁场可以推动磁性相变(变磁转变)时,在相变温度区间,会发生多种磁性相共存的情况,这时公式(3)可能会给出过高(不真实)的、尖锐的磁熵变化峰值^[2-4]。

图1所示的是,在居里温度附近铁磁相和顺磁相共存的材料的磁化强度随磁场变化特点^[3]。从图中可以看出,在没有外加磁场的情况下,当温度低于 T_c 时,材料是完全的铁磁态,当温度高于 T_2 时,材料是完全的顺磁态。而温度为 T_1 时,磁化强度随着磁场的变化有一个台阶变化。表示在 T_1 温度下顺磁相和铁磁相两相共存。其中的铁磁相贡献的磁化强度随磁场变化正常增高,然后随着磁场的增加,磁化强度出现一个平台后再增加,表示了磁场驱动下材料在 T_1 温度下存在的顺磁相向铁磁相转变了。这时在温度从 T_1 变化到 T_2 时实际对磁熵变化有贡献的只有图1中的 Σ_1 部分^[2],但是使用公式(3)计算则包括了 Σ_1 和 Σ_2 两部分,导致计算出来的磁熵变化峰值过高。在 $Gd_5Si_{4-x}Ge_x$ 、 $La(FeSi)_{13}$ 、 $MnAs_{1-x}Fe_x$ 和 $Ni_{43}Mn_{46}Sn_{11}$ 材料中都发现过这种现象^[2-4]。

图2给出了在一级磁相变温度区间存在铁磁相和顺磁相的 $Gd_5Ge_2Si_2$ 以及 $Ni_{43}Mn_{46}Sn_{11}$ 的磁熵变化曲线^[2,4]。这里,图2a中的2条磁熵变化曲线都是用麦克斯韦关系式得到的,但其中一条是使用磁热曲线($M-T$ 曲线)实验值来计算磁熵(用公式(1)),另一条是使用磁化曲线($M-H$ 曲线)实验值来计算磁熵(用公式(3))。从图2a可知,用磁热曲线实验值计算得到的磁熵曲线上没有出现用磁化曲线实验值计算得到的磁熵曲线上那样尖锐的、过高峰值。而图2b的2条磁熵变化曲线中一条使用磁化曲线($M-H$ 曲线)实验值,根据公式(1)来计算得

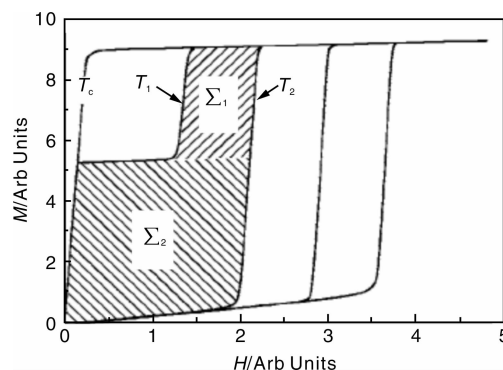


图1 在居里温度附近铁磁相和顺磁相共存的材料的磁化强度随磁场变化

Fig. 1 The change of magnetization with magnetic field in the materials of ferromagnetic phase and paramagnetic phase coexistence near the Curie temperature

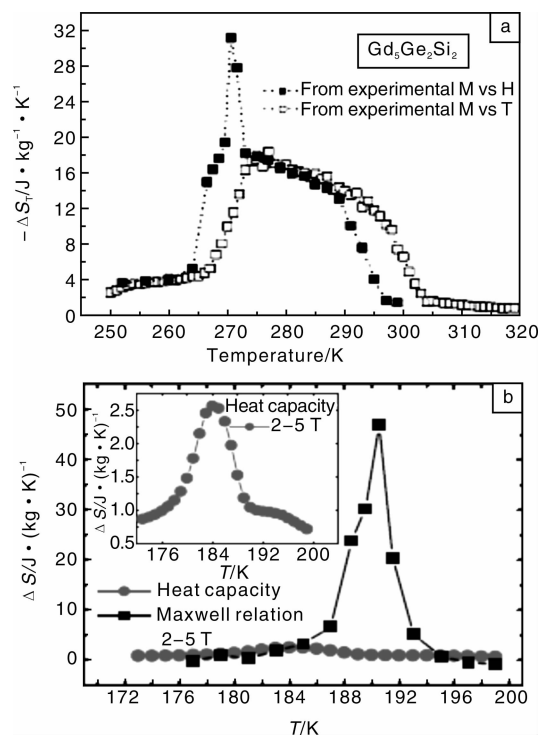


图2 (a) $Gd_5Ge_2Si_2$ 和(b) $Ni_{43}Mn_{46}Sn_{11}$ 的磁熵随温度变化曲线

Fig. 2 (a) $Gd_5Ge_2Si_2$ and (b) $Ni_{43}Mn_{46}Sn_{11}$ magnetic entropy change with temperature

到的。另一条是用公式(2)从比热测试数据中得到的。可以看出,用比热测试数据计算得到的磁熵曲线上也没有用磁化曲线数据计算得到的磁熵曲线上那样尖锐的、过高峰值。因此如果材料的磁化曲线出现像图2那样的台阶形状,使用比热数据或者磁热数据来计算磁熵变化值可以避免出现不真实的尖锐的磁熵变化峰值。目前关于有变磁转变行为的材料的磁熵计算的理论仍有待进一步研究,并且是目前关注的热点。

一级磁相变的另一个特点是磁化强度随磁场变化会出现磁滞。磁滞造成的损耗会大大降低一级磁相变带来的巨磁熵变化的好处,使实际的制冷能力并没有得到明显的增加。常用削弱一级磁相变的性质来降低磁滞,但是通常削弱一级磁相变性质后磁熵变化值也有所下降,因此在这两者之间取得平衡是材料实用化必须解决的问题。一般使用添加合金元素来降低磁滞。对具体材料磁滞的改善见下节。

3 一级磁相变的磁制冷材料

Gd_5Si_4 和 Gd_5Ge_4 化合物在室温附近具有 Sm_5Ge_4 型的正交结构,而 $\text{Gd}_5\text{Si}_x\text{Ge}_{4-x}$ 在 $1.9 \leq x \leq 2.5$ 成分区间内,会发生从正交结构变到单斜结构的变化。由于材料的晶体结构发生了变化,使材料从铁磁性状态转变为顺磁性状态,即产生了一级磁相变。在发生这种一次磁相变时, $\text{Gd}_5\text{Si}_x\text{Ge}_{4-x}$ 产生了巨磁卡效应。根据文献[1]的数据,图3表示了磁场改变为5 T时,各种材料的磁熵变化最大值和居里温度的关系。这里,最下面的五角星是二级磁相变材料 Gd 在居里温度附近的磁熵变化最大值。如图3所示, $\text{Gd}_5\text{Si}_{4-x}\text{Ge}_x$ 磁熵变化最大值 ΔS 近似二级磁相变材料 Gd 的两倍以上。 $\text{Gd}_5\text{Si}_{4-x}\text{Ge}_x$ 磁制冷材料随着 x 的降低,居里温度增加,而一级磁相变的特点减弱,磁熵变化最大值降低^[1,5]。此类化合物最重要的特征是晶体结构相变与磁相变的同时发生,导致在居里温度附近能够产生远大于金属 Gd 的磁卡效应。该材料的巨磁卡效应给了人们一个启示,如果应用晶体结构等的变化来改变系统的磁有序状态,那么就可以得到比传统的金属 Gd 大的巨磁卡效应。因此近年对磁制冷材料的研究,集中在探索这些晶体结构等的变化对磁卡效应的贡献。

续具有一级磁性相变的 $\text{Gd}_5\text{Si}_x\text{Ge}_{4-x}$ 磁致冷材料发现之后,日本京都大学发现了另一类具有一级磁性相变的化合物: $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ 系化合物^[6]。 MnAs 化合物的一级磁相变温度为 318 K,在 5 T 磁场下的磁熵变高达 34 J/kg · K,如图3所示。 $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ 系化合物的巨磁热效应也来源于合金在一级磁相变温度处磁相变和结构相变同时发生。 MnAs 化合物在居里温度 318 K 处发生晶体结构从正交 MnP 型晶体结构转变为 NiAs 型结构的同时,材料从铁磁态变化到顺磁态。由于 MnAs 化合物的磁滞非常大,所以用替代元素 Sb 来降低磁滞^[6]。随着 Sb 含量的增加,居里温度降低,磁性相变由一级向二级转变,磁熵变降低。当 $x \geq 0.05$ 时,化合物的一级磁相变消失。

2002 年阿姆斯特丹大学在《自然》杂志上发表了对于 $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$ 系化合物磁卡效应的研究。 $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$ 系化合物 ($0.15 < x < 0.66$) 具有六方 Fe_2P 型结构。该化

合物在一定温度下晶格常数不连续变化,同时材料的磁性从铁磁性状态变化到顺磁性状态,发生了一级磁性相变,因此在居里温度附近表现出大的磁熵变化值,如图3所示。 $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$ 系化合物的一级磁性相变温度随 As 的含量增加而升高^[7]。围绕有毒元素 As 的替代有很多研究^[7], $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$ 系化合物由于价格低廉,被认为是可能实用的磁制冷材料之一。但是在替代 As 同时,维持大的磁熵变、探索更有效的制备方法,是在该材料能够实用化之前要解决的问题。

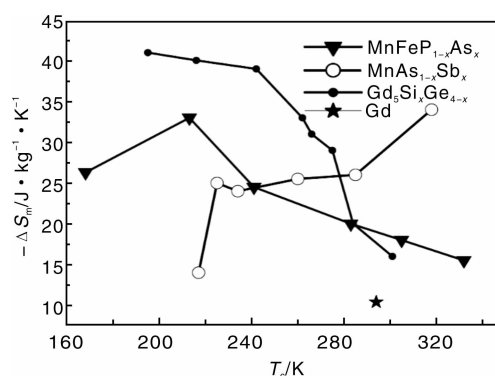


图3 各种材料的磁熵变化最大值 ΔS 和居里温度的关系

Fig. 3 The relationship between the maximum magnetic entropy change ΔS and the Curie temperature

与此同时,中科院物理所发现 NaZn_{13} 结构的 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x = 1.2 \sim 1.8$) 化合物在低 Si 含量范围具有一次磁性相变性质^[8]。 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x = 1.2 \sim 1.8$) 化合物与 NaZn_{13} 具有相同的结构,称为 1:13 相。 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x = 1.2 \sim 1.8$) 化合物在低温约 179 K 附近晶格常数不连续变化,同时材料的磁性从铁磁性状态变化到顺磁性状态,发生了一级磁性相变。结果在磁性相变附近产生巨磁卡效应,其磁熵变化最大值如图4所示^[9]。 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x = 1.2 \sim 1.8$) 的居里温度很低,已有大量文章研究用各种元素替代来提高居里温度或者降低磁滞^[9]。如图4所示, $\text{LaFe}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x = 1.2 \sim 1.8$) 的氢化物的居里温度可以提高到室温,而其磁熵变化值基本保持不变^[10]。由于在已得到的一级磁性相变磁制冷材料中, $\text{LaFe}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x = 1.2 \sim 1.8$) 化合物的制备相对简单,价格不贵,利用替代元素容易控制一级磁相变性质^[1,9-10,14-15,17-20],所以被认为是最有希望实用的磁制冷材料。而我国率先发现 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x = 1.2 \sim 1.8$) 化合物,使得我国磁致冷材料研究在国际上处于领先地位。

与 $\text{Gd}_5(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_4$ 相比, $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$ 系化合物和 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x = 1.2 \sim 1.8$) 化合物产生巨磁卡效应的根源有本质的差别,前者是因为发生晶体结构的变化,导致了磁性状态发生变化;而后的晶体结构没有发生变化,

只是晶格参数发生了不连续的改变,导致磁性状态发生变化。以上具有一级磁相变的材料,都具有变磁转变行为。

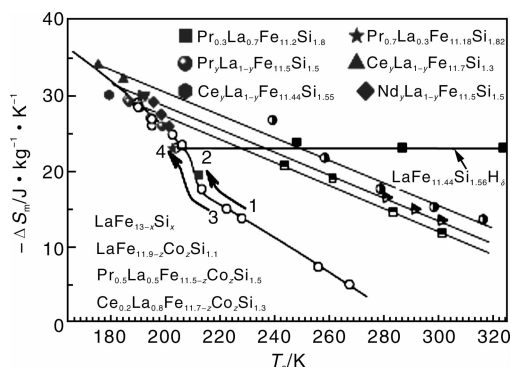


图 4 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Si}_x$ 系列化合物的磁熵变化最大值 ΔS 和居里温度的关系

Fig. 4 The relationship between the maximum magnetic entropy change ΔS and the Curie temperature for $\text{LaFe}_{1-x}\text{Si}_x$ compound

Heusler 合金的磁卡效应也引起了人们的关注。Heusler 合金的铁磁性马氏体经过一级结构相变,转变为铁磁性奥氏体时,由于两种状态的磁化强度大小不同,显示出磁熵变化^[1,7]。另一方面,在某些特定的成分,Heusler 合金的马氏体相变和磁性相变可以在同一温度发生,也可以引起巨大的磁熵变化^[11]。这种情况和上述 $\text{Gd}_5(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_4$, $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$ 以及 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Si}_x$ 化合物一级磁相变的特点不同,它的磁性相变不是由于结构相变导致的,仅仅是因为某些特定成分使它的磁性相变温度在马氏体结构相变温度区间发生,所以它的相变过程比较复杂^[11]。一般 NiMnGa 等 Heusler 合金没有变磁转变特性,因此磁熵变化值和外加磁场的相关性很小,磁熵变化值随温度的变化峰值很尖锐,也即磁熵变化曲线的温度区间很窄。另外,在 Ni-Mn-In 和 Ni-Mn-Sn 合金中发现了具有变磁转变性质的马氏体相变^[1,7,12],于是在马氏体相变温度附近出现温度区间很宽的正磁熵变化。这些材料出现大的正磁熵变化特点是:大磁熵变化值仅由马氏体结构相变引起,而且磁熵变随温度的变化峰值比较宽。以上这些 Heusler 合金的磁熵变化值是否能够用在磁制冷技术中仍有待研究。

4 一级磁相变材料的制冷机应用

具有巨磁熵变的一级磁相变材料已经被应用于磁制冷技术的研究之中。南京大学首先将具有一级相变的 $\text{Gd}_5(\text{Si}_{1.985}\text{Ge}_{1.985}\text{Ga}_{0.03})$ 颗粒作为制冷工质用于磁制冷机

中,取得了很好的结果^[13]。日本将球形的 $\text{La}(\text{Fe}_{0.86}\text{Si}_{0.14})_{13}$ 氢化物应用于主动式磁蓄冷器试验当中,也获得了很好的效果^[14]。美国一直探索 $\text{La}(\text{Fe}_{0.86}\text{Si}_{0.14})_{13}$ 氢化物在旋转式磁制冷中的应用。根据最近的报道,用五层居里温度不同的 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})\text{H}_y$ 作为磁制冷工质的话,在 13.4 K 的温跨条件下得到了 400 W 的制冷功率^[15]。研究还发现,利用居里温度不同的多层 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})\text{H}_y$ 化合物,比传统的金属 Gd 能够得到更大的制冷温跨,更大的制冷功率^[15]。

注意到虽然从 1997 年以来,一级磁相变材料的磁卡效应研究得到了飞速发展,但是至今为止这些新的大磁熵材料并没有普遍用于室温磁制冷机的试验中。绝大多数室温磁制冷机的试验还是使用金属 Gd^[16]。瓶颈在于一级磁相变材料规模化加工制备技术等不成熟:具有一级磁相变的 NaZn_{13} 结构 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Si}_x$ 化合物要从包晶反应中形成,一般文章报道都使用 2 周以上高温退火使块体材料形成 NaZn_{13} 结构; $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$ 系化合物和 $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ 系化合物只有采用机械合金化合成粉末,再进一步加工成型。并且迫切需要用无毒元素有效地替代 As,同时进一步降低磁滞。

因此,在一级磁相变材料磁热效应广泛深入研究的基础上,目前磁制冷材料的加工制备等又成为了新的研究热点。已有文献报导用粉末冶金方法来制备高力学性能的 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Si}_x$ 化合物^[17]。图 5 为德国 Vacuumschmelz & Co. KG 公司制备的 La-Fe-Co-Si 磁制冷材料^[17]。另外,对含 C 的 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Si}_x$ 磁制冷材料研究表明, C 能促进 1:13 相的形成。 $\text{LaFe}_{10.8}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.5}\text{C}_{0.2}$ 磁制冷材料只要退火 6 h,材料中的 $\alpha\text{-Fe}$ 相含量仅仅为 5.8% (质量分数)^[18],其微观组织如图 6 所示。而且,一些研究报道了 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Si}_x\text{H}$ 化合物中 H 原子分布均匀等问题^[19-20],为 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Si}_x$ 化合物的实用化提供了非常有意义的的数据。

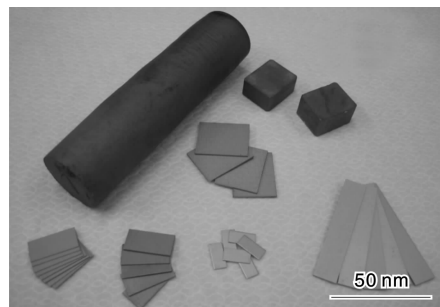


图 5 各种 La-Fe-Co-Si 材料(薄片的厚度从 0.25 mm 到 1.0 mm)

Fig. 5 La-Fe-Co-Si materials (sheet thickness from 0.25 mm to 1.0 mm)

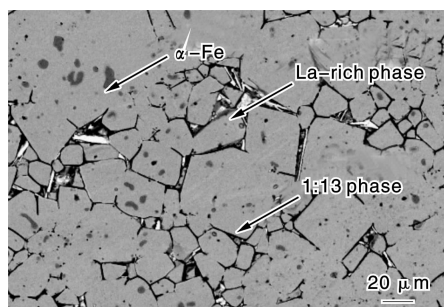


图6 $\text{LaFe}_{10.8}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.5}\text{C}_{0.2}$ 化合物退火 6 h 后的背散射图

Fig. 6 The backscattering picture of $\text{LaFe}_{10.8}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.5}\text{C}_{0.2}$ compound after annealing 6 h

5 结 语

综上所述,一级磁相变在磁制冷材料中发挥了重要的作用。为了加快磁致冷技术实用化,还需要:(1)继续探索新的、可以从多次一级磁相变中获取更大的磁卡效应的磁制冷材料;(2)一级磁相变材料在反复循环后的性能稳定性问题,将需要关注;(3)涉及在一级磁相变附近的磁卡效应理论,仍然有待完善。

参考文献 References

- [1] Gschneidner Jr K A, Pecharsky V K, Tsokol A O. Recent Developments in Magnetocaloric Materials [J]. *Reports on Progress in Physics*, 2005(68): 1 479 - 1 539.
- [2] Zou J D, Shen B G, Gao B, *et al.* The Magnetocaloric Effect of $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$, $\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$, and $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$ Compounds in the Vicinity of the First-Order Phase Transition [J]. *Advanced Materials*, 2009(21): 693 - 696.
- [3] Liu G J, Sun J R, Shen J, *et al.* Determination of the Entropy Changes in the Compounds with a First-Order Magnetic Transition [J]. *Applied Physics Letters*, 2007(90): 032 507.
- [4] Magnus A, Carvalho G, Coelho A A, *et al.* The Isothermal Variation of the Entropy May be Miscalculated from Magnetization Isotherms in Some Cases; MnAs and $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ Compounds as Examples [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011(509): 3 452 - 3 456.
- [5] Gschneidner Jr K A. The Magnetocaloric Effect, Magnetic Refrigeration and Ductile Intermetallic Compounds [J]. *Acta Materialia*, 2009(57): 18 - 28.
- [6] Morikawa T, Wada H, Kogure R, *et al.* Effect of Concentration Deviation from Stoichiometry on the Magnetism of $\text{Mn}_{10}\text{In}_{0.75}\text{Si}_{0.25}$ [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2004(283): 322 - 328.
- [7] Bruck E, Tegus O, Cam Thanh D T, *et al.* A Review on Mn Based Materials for Magnetic Refrigeration: Structure and Properties [J]. *International Journal of Refrigeration*, 2008(31): 763 - 770.
- [8] Hu F X. Influence of Negative Lattice Expansion and Metamagnetic Transition on Magnetic Entropy Change in the Compound $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ [J]. *Applied Physics Letters*, 2001(78): 3 675 .
- [9] Jia L, Sun J R, Shen J *et al.* Magnetocaloric Effects in the $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ Intermetallics Doped by Different Elements [J]. *Journal of Applied Physics*, 2009(105): 07A924.
- [10] Fukamichi K, Fujita A, Fujieda S. Large Magnetocaloric Effects and Thermal Transport Properties of $\text{La}(\text{FeSi})_{13}$ and Their Hydrides [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006(408 - 412): 307 - 312.
- [11] Long Y, Zhang Z Y, Wen D, *et al.* Phase Transition Processes and Magnetocaloric Effects in the Heusler Alloys NiMnGa with Concurrence of Magnetic and Structural Phase Transition [J]. *Journal of Applied Physics*, 2005(98): 046 102.
- [12] Chen L, Hu F X, Wang J *et al.* Effect of Post-Annealing on Martensitic Transformation and Magnetocaloric Effect in $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.7}\text{In}_{13.3}$ Alloys [J]. *Journal of Applied Physics*, 2011(109): 07A939 .
- [13] Lu D W, Xu X N, Wu H B, *et al.* A Permanent-Magnet Magneto-Refrigerator Study Using $\text{Gd}/\text{Gd-SiGe}/\text{Gd-SiGe-Ga}$ alloys [C]//In: Egolf P W. *Proceedings of the First International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature*. Montreux: Switzerland, 2005: 291.
- [14] Fujita A, Koiwai S, Fujieda S, *et al.* Magnetocaloric Effect in Spherical $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ and Their Hydrides for Active Magnetic Regenerator-Type Refrigerator [J]. *Journal of Applied Physics*, 2009(105): 07A936.
- [15] Russek S, Auringer J, Boeder A, *et al.* *The Performance of a Rotary Magnet Magnetic Refrigerator with Layered Beds* [R]. Baotou: International Institute of Refrigeration, 2010.
- [16] Yu B F, Liu M, Egolf P W, *et al.* A Review of Magnetic Refrigerator and Heat Pump Prototypes Built before the Year 2010 [J]. *International Journal of Refrigeration*, 2010(33): 1 029 - 1 060.
- [17] Katter M, Zelmann V, Barcza A. *Sintering Behaviour and Thermally Induced Decomposition and Recombination (TDR) Process of $\text{LaFe}_{13-x-y}\text{Co}_x\text{Si}_y$ Alloys* [R]. Baotou: International Institute of Refrigeration, 2010.
- [18] Bao Y, Long Y, Fu B, *et al.* The Study on the Microstructure and the Magnetocaloric Effects in $\text{LaFe}_{10.8}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.5}\text{C}_{0.2}$ Compound at Different Annealing Time [J]. *Journal of Applied Physics*, 2010(107): 09A905.
- [19] Ma T, Long Y, Liu R, *et al.* Study on the Homogeneity of Hydrogenation for $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ Compound [J]. *Materials Letter*, 2010(64): 2 520 - 2 522.
- [20] Alexander B, Matthias K, Volker Z, *et al.* *Stability and Magnetocaloric Properties of Sintered $\text{La}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Si})_{13}\text{H}_2$ Alloys* [R]. Taipei: Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2011.