

Магнитокалорический эффект в магнитоупорядоченных веществах

Магнитокалорическим эффектом (МКЭ) называют изменение температуры магнетика в результате обратимого выделения или поглощения тепла при воздействии магнитного поля на вещество в адиабатических условиях. Для реализации адиабатических условий необходима адиабатическая оболочка, изолирующая магнетик от тепловых потоков со стороны окружающей среды. Адиабатический процесс возможен также при быстром включении и выключении магнитного поля, когда теплопередачей можно пренебречь. По существующей терминологии к МКЭ не относят тепловые эффекты, обусловленные необратимым выделением тепла при намагничивании и перемагничивании ферромагнетиков за счет магнитного гистерезиса, магнитной релаксации и токов Фуко. Необратимое выделение тепла в ферромагнитных и ферримагнитных материалах в переменных магнитных полях широко известно и наблюдается при их техническом использовании в качестве сердечников дросселей и трансформаторов. Значительно менее известен МКЭ. Хотя он был открыт более ста лет тому назад [1], однако в настоящее время к нему проявляется значительный интерес [2-5]. Его исследование позволяет получить важную информацию о характеристиках магнитного упорядочения, обменных и магнитокристаллических взаимодействиях, о трансформации магнитных структур при действии магнитного поля [2-5]. Большие значения МКЭ [2-5] в некоторых редкоземельных магнетиках создают реальные возможности для разработки магнитных холодильных устройств, эффективно работающих в заданных температурных интервалах.

Рассматривая энтропию S как функцию температуры T , давления P и напряжённости H внешнего магнитного поля, т.е. $S=S(T,P,H)$, можно установить из термодинамических соотношений [7] связь МКЭ с производной намагничённости по температуре, теплоемкостью $C_{P,H}$ и приращением магнитного поля ΔH :

$$\Delta T = -T \frac{\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,H}}{C_{P,H}} \Delta H. \quad (1)$$

Поскольку $C_{P,H}/T > 0$, то изменение температуры магнетика – охлаждение ($\Delta T < 0$) или нагрев ($\Delta T > 0$) – зависит от знака производной $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,H}$ и изменения внешнего магнитного поля ($\Delta H > 0$ – намагничивание, $\Delta H < 0$ размагничивание).

Наиболее хорошо изучен МКЭ, связанный с увеличением (уменьшением) числа одинаково ориентированных атомных магнитных моментов вещества при включении (выключении) магнитного поля. МКЭ такого типа наблюдается не только в парамагнетиках, но и в ферромагнетиках. Известно [3], что в ферромагнетиках магнитные моменты ориентируются внутренним эффективным обменным полем при температурах ниже температуры Кюри T_C . Если к ферромагнетнику приложить внешнее магнитное поле, то происходит истинное намагничивание (парапроцесс), при котором магнитное поле выстраивает по направлению \mathbf{H} т.е. атомные магнитные моменты, которые оставались в ферромагнетике еще не повернутыми параллельно спонтанной намагничённости из-за дезориентирующего действия теплового движения. В указанных случаях (парамагнетики,

классические ферромагнетики – Fe, Co, Ni и их сплавы) $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,H} < 0$, поэтому МКЭ в соответствии с формулой (1) положителен ($\Delta T > 0$) при включении поля ($\Delta H > 0$) и отрицателен ($\Delta T < 0$) при его выключении ($\Delta H < 0$). МКЭ парапроцесса в ферромагнитном никеле был подробно исследован в [8]. Особенно больших значений МКЭ парапроцесса достигает при температуре Кюри T_C , где при повышении температуры происходит магнитный фазовый переход из ферромагнитного состояния в парамагнитное. В области перехода M резко

уменьшается при нагревании магнетика, а производная $\left[\frac{\partial M}{\partial T} \right]_{P,H}$ достигает максимума при $T=T_C$. В соответствии с формулой (1) максимум МКЭ парапроцесса существует именно там, где максимальна $\frac{\partial M}{\partial T}$, т.е. при $T=T_C$.

Наиболее просто интерпретировать процессы в однодоменном ферромагнетике (поле H больше поля насыщения H_s). В этом случае действие внешнего поля на магнитные моменты усиливается за счет возрастания эффективного поля обменного взаимодействия H_{ϕ} , которое пропорционально намагниченности M . ($H_{\phi}=M$). Суммарное поле $H+H_{\phi}$ наиболее резко изменяет намагниченность и степень магнитного упорядочения в домене, а также магнитную энтропию вблизи температуры Кюри, где и наблюдается максимум МКЭ.

Если в ферромагнетиках МКЭ парапроцесса всегда положителен при $\Delta H > 0$, то в ферримагнетиках при парапроцессе в ряде случаев наблюдается не только положительный, но и отрицательный МКЭ [4].

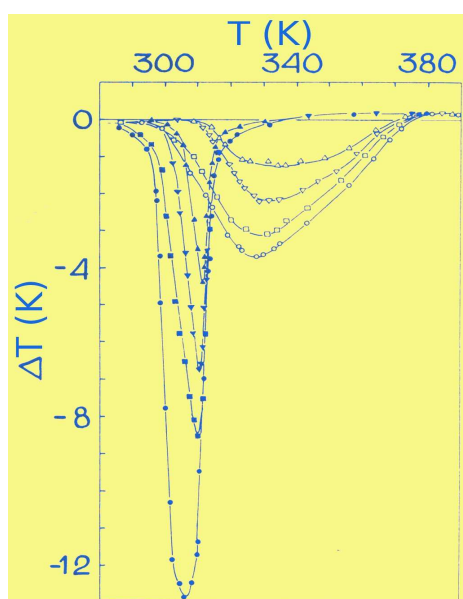


Рис. 1.

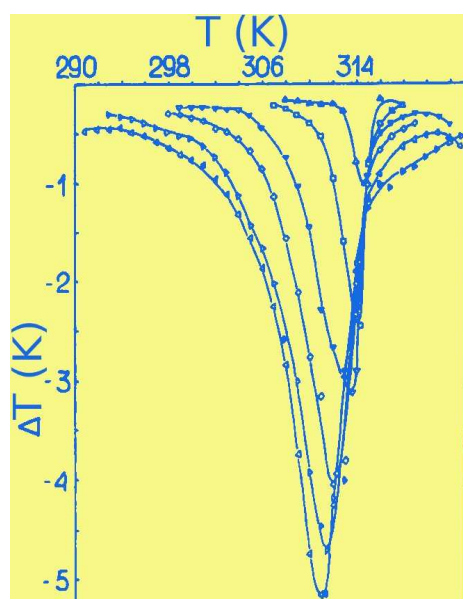


Рис. 2.

При магнитных фазовых переходах, вызываемых изменением магнитного поля (например, антиферромагнетизм–ферромагнетизм), также наблюдается МКЭ, обусловленный тем, что энтропии различных магнитных фаз не равны друг другу [4]. В частности, рассматривая переход антиферромагнетизм–ферромагнетизм АФ–ФМ в поле, как фазовый переход первого рода, будем иметь МКЭ, обусловленный изменением энтропии при этом переходе:

$$\Delta T_n = - \frac{T}{C_{P,H}} [S_{\phi} - S_{A\phi}] \quad (2)$$

где $C_{P,H}$ - теплоемкость, $[S_{\phi} - S_{A\phi}]$ - скачок энтропии при переходе АФ–ФМ, S_{ϕ} и $S_{A\phi}$ - энтропии ферромагнитного и антиферромагнитного состояний. Этот тип МКЭ наблюдается в ряде редкоземельных металлов и сплавов [4].

В различных магнетиках: металлах, сплавах и соединениях величина МКЭ сильно варьируется. Максимальные МКЭ у магнитоупорядоченных веществ (ферромагнетиков и антиферромагнетиков) наблюдаются вблизи температур магнитных фазовых переходов [2,3,5]. В парамагнетиках и слабых антиферромагнетиках величина МКЭ наиболее велика в области низких температур. МКЭ в ферромагнетиках при включении поля, как правило,

положителен. Как было обнаружено учеными лаборатории РЗ сплавов [9] в сплаве Fe-Rh, МКЭ достигает гигантских отрицательных значений -12K в поле $H \sim 20\text{ кЭ}$. Эта аномалия обусловлена тем, что в Fe-Rh при повышении температуры намагниченность не уменьшается, как в классических ферромагнетиках, а наоборот резко возрастает при температуре перехода антиферромагнетизм-ферромагнетизм, где и наблюдается отрицательный МКЭ при увеличении поля (Рис. 1). В сплаве Fe-Rh также обнаружен гигантский эластокалорический эффект (Рис. 2) вследствие изменения намагниченности при действии упругих напряжений в области магнитного фазового перехода [10].

Магнитные холодильные машины

Эффективность магнитного охлаждения зависит не только от величины МКЭ, но и от величины теплоемкости и величины изменения магнитной части энтропии при действии магнитного поля. Большую роль играет здесь также величина решеточной части энтропии S_r , которая сильно возрастает при нагревании, вследствие чего магнитные охладители, использующие в качестве рабочих тел парамагнетики, являются неэффективными при $T > 20\text{ К}$.

При повышенных температурах более эффективными в качестве рабочих тел являются магнитоупорядоченные вещества, в которых возникают большие МКЭ в области магнитных фазовых переходов.

В последние годы проявляется интерес к созданию новых типов магнитных холодильных машин (МХМ), основанных на использовании МКЭ. При этом в качестве рабочих тел предлагается использовать редкоземельные магнетики, сплавы Гейслера, арсенид марганца MnAs , соединения $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$, RCO_2 , $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ и др., обладающие большим МКЭ и изменением магнитной энтропии в удобных для работы таких машин интервалах температур [11,14].

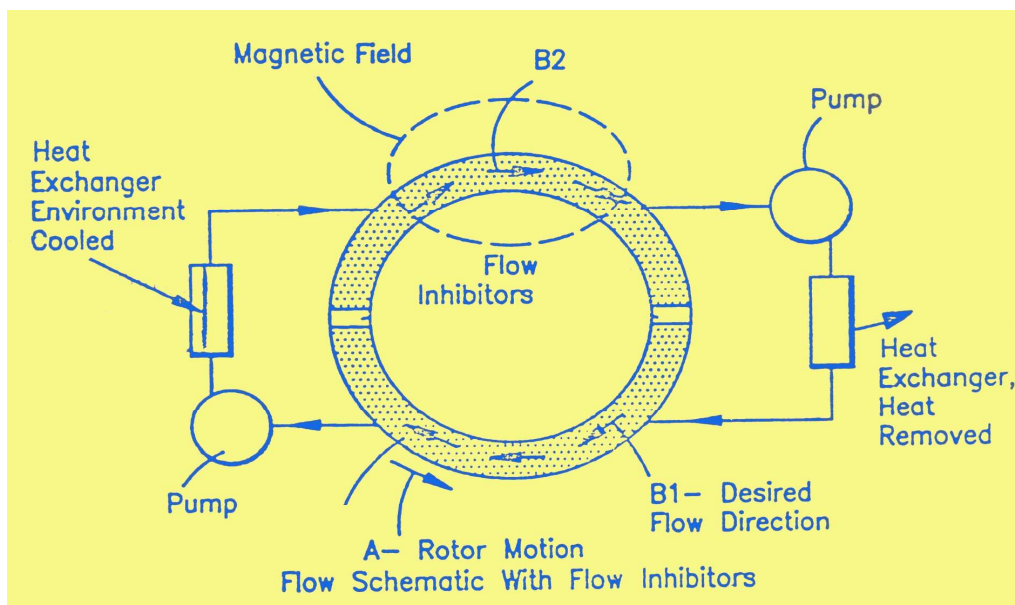


Рис.3. Схема магнитной холодильной машины.

В одной из конструкций МХМ твердое рабочее тело - магнетик циклически перемещается между приемником и источником теплоты (охлажденным телом). В зоне сильного магнитного поля рабочее тело изотермически намагничивается, а теплота, которая выделяется в рабочем теле вследствие МКЭ, передается приемнику теплоты. В зоне, где

магнитное поле отсутствует, рабочее тело размагничивается, вследствие чего температура рабочего тела снижается и ему передается теплота от источника теплоты - охлаждаемого тела. После установления равновесия цикл повторяется. Таким образом, МКЭ обеспечивает работу магнитотеплового насоса, который «откачивает» тепло от охлаждаемого тела. Другой перспективной моделью магнитной холодильной машины является устройство, где через область, в которой создано сильное магнитное поле, производится прокачка жидкости с наполнителем в виде магнитных частиц с большим МКЭ (см. рис. 3).

Существуют различные технологические процессы изготовления магнитных материалов. Для использования сплавов в качестве рабочих тел МХМ, наряду с большим значением МКЭ, необходимо, чтобы они удовлетворяли ряду требований. Эти сплавы должны иметь высокие механические характеристики, большую теплопроводность, быть технологичными при изготовлении изделий сложной формы. Выбор технологии должен обеспечить оптимальное сочетание этих факторов.

Конфигурация рабочего тела должна быть технологичной при изготовлении, иметь развитую поверхность теплообмена и обеспечивать наилучший процесс намагничивания. Оптимизация всех параметров представляет собой довольно трудную задачу и поэтому необходимы расчеты для обеспечения наибольшей эффективности рабочих тел в МХМ.

В частности, эффективность термодинамических циклов определяется хладоемкостью - произведением изменения энтропии в термодинамическом цикле ΔS_m на рабочий интервал температур цикла ΔT_c . Циклы с максимальной хладоемкостью близки к оптимальным. Некоторые антиферромагнитные редкоземельные металлы и их сплавы, где магнитное поле небольшой величины достаточно, чтобы разрушить антиферромагнитное состояние, обладают более высокими значениями хладоемкости, чем ферромагнетики.

В настоящее время рассчитаны теплонасосные и холодильные циклы [12] и разрабатываются МХМ для различных температурных областей, каждая из которых имеет свою специфику. Здесь можно условно выделить область сверхнизких температур, интервалы температур 4,2-20 К, 20-77 К, 77-300 К и область комнатных температур. Рассчитаны тепловые циклы, основанные на эластокалорическом эффекте [13]. В последние годы проявляется интерес к созданию МХМ для бытовых и производственных целей в области комнатных температур. Применяемые в настоящее время холодильные установки, работающие на газе фреоне, не отвечают экологическим требованиям, поскольку фреон разрушает озоновый слой в атмосфере. Прогресс в разработке МХМ, работающих в области комнатных и более низких температур, сдерживается необходимостью использования в МХМ достаточно сильных магнитных полей.

Несмотря на имеющиеся трудности, в перспективе рынки сбыта МХМ могут стать довольно велики, благодаря их использованию в холодильниках и рефрижераторах, работающих без фреона, кондиционерах, ЯМР - томографах, для охлаждения водорода и природных газов, для охлаждения ИК - датчиков, для сохранения биологических объектов и т.д.

Литература

1. Warburg E. Ann.d.Phys.,1881,v.13,p.141.
2. Андреевко А.С., Белов К.П., Никитин С.А., Тишин А.М. УФН, 1989, т.158, №4,с.553-579.
3. Белов К.П. Магнитотепловые явления в редкоземельных магнетиках. М., Наука, 1990, 94 с.
4. Никитин С.А. Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. Изд.МГУ, 1989, 248 с.
5. Tishin A.M., Spichkin Y.I. The magnetocaloric effect and its applications. Inst. Of Physics Publishing, Bristol, Philadelphia, 2003, 475 pp.

6. Вонсовский С.В. Магнетизм, М.Наука, 1971, 1032 с.
7. Вонсовский С.В. Магнетизм, М.Наука, 1984, 208 с.
8. Weiss P., Piccard A., Compt. Rend., 1918, v.166, p.362.
9. Nikitin S.A., Myalikguliev G., Tishin A.M., Annorazov M.P. et.al. Phys.Lett.A 1990, v.148(67), p.363.
10. Nikitin S.A., Myalikguliev G., Annorazov M.P. et.al. Phys.Lett.A 1992, v.171(67), p.234.
11. Gschneider K.A., Pecharsky V., Tsokol A. Recent development in magnetocaloric materials. Rep.Progr.Phys. 2005, v.68, p.1479-1539.
12. Annorazov M.P., Unal M., Nikitin S.A. et.al. JMMM, 2002, v.251, p.61.
13. Annorazov M.P. Nikitin S.A., Tyurin A.L., et.al. Intern. Jour. of Refrigeration, 2002, v.25, p.1034.
14. Цхададзе Г.А., Овченкова Ю.А., Никитин С.А., Жукова Д.А. Новое в магнетизме и магнитных материалах. Сборник трудов XXI Международной конференции, Москва, 2009, с. 552.