

Адиабатическое размагничивание

Адиабатическое размагничивание, метод достижения сверхнизких температур (ниже 0,3 К), основанный на использовании магнитокалорического эффекта. Наименьшая температура, которую можно получить откачкой паров жидкого He^4 , составляет 0,7 К, а откачкой паров изотопа гелия He^3 можно достичь 0,3 К, что является пределом при получении низких температур с помощью парообразования криогенных жидкостей. Для достижения более низких температур используется адиабатическое размагничивание. Данный метод был впервые предложен П. Дебаем в 1926 г. (Debye P. Einige Bemerkungen zur Magnetisierung bei tiefer Temperatur // *Annalen der Physik*. 1926. Vol. 386, № 25. P. 1154–1160), а в 1927 г. независимо от него У. Ф. Джоком (Giauque W. F. A thermodynamic treatment of certain magnetic effects // *Journal of the American Chemical Society*. 1927. Vol. 49, № 48. P. 1864–1870).

Физические основы метода

Метод основан на использовании магнитокалорического эффекта, при котором адиабатическое изменение магнитного состояния вещества, осуществляемое с помощью внешнего магнитного поля, приводит к изменению его температуры в результате перераспределения энтропии между магнитной подсистемой материала и его кристаллической решёткой. Уменьшение энтропии в парамагнитной системе магнитных ионов в результате упорядочивающего действия на неё магнитного поля вызывает в адиабатических условиях увеличение энтропии решётки, что эквивалентно её нагреву. Размагничивание парамагнетика вызывает обратный эффект: энтропия магнитной системы возрастает, а решёточной – уменьшается, что эквивалентно её охлаждению. Парамагнитное вещество наиболее подходит для достижения сверхнизких температур, т. к. решёточная часть энтропии при этих температурах мала, а магнитная часть энтропии парамагнетика сохраняет значительную величину. При отсутствии внешнего поля и взаимодействия между магнитными моментами ионов в парамагнетике величина энтропии его магнитной подсистемы (магнитной энтропии S_M) определяется числом возможных ориентаций магнитного момента в пространстве. Для иона с полным механическим моментом это число равно $(2J+1)$ – квантовое число) и составляет для одного моля вещества, в соответствии со статистическим определением энтропии как произведения постоянной Больцмана k_B на логарифм числа доступных состояний, величину, определяемую формулой:

$$S_{M \max} = k_B \ln (2J + 1)^N = R \ln (2J + 1),$$

где R – универсальная газовая постоянная, N – количество магнитных ионов в материале (в данной формуле равно числу Авогадро). Таким образом, в отсутствие магнитного поля и взаимодействия между магнитными моментами ионов энергетический уровень иона с квантовым числом J имеет $2J+1$ – кратное вырождение. Приложение магнитного поля снимает это вырождение, в результате чего вырожденный уровень расщепляется на $2J+1$ эквидистантных уровней с расстоянием между ними $g\mu_B H$, где g – множитель Ланде, μ_B – магнетон Бора. Если соблюдается условие $g\mu_B H \approx k_B T$, то энергии теплового движения недостаточно, чтобы обеспечить равномерное распределение ионов по всем энергетическим уровням, наиболее заселённым остаётся нижний уровень, и магнитная энтропия уменьшается и становится равной:

$$S_M = R \ln (2J + 1) - \frac{1}{2} \frac{C H^2}{T^2},$$

где C – константа Кюри, T – абсолютная температура, H – напряжённость магнитного поля. Изменение магнитной энтропии, таким образом, равно:

$$\Delta S_M = -\frac{1}{2} \frac{C H^2}{T^2}.$$

В соответствии с определением теплоёмкости (c)

$$c = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{T \Delta S}{\Delta T}$$

изменение температуры, обусловленное изменением магнитной энтропии (адиабатическое изменение температуры):

$$\Delta T = -\frac{C H^2}{2c_H T},$$

где c_H – теплоёмкость материала при постоянной напряжённости магнитного поля.

Первым условием возможности применения парамагнетика для адиабатического размагничивания является выполнение соотношения $g\mu_B H \approx k_B T$ при $T = 1$ К в области магнитных полей, достижимых в лабораторных условиях. Вторым условием является отсутствие в материале факторов, вызывающих упорядочивание магнитных моментов ионов помимо внешнего магнитного поля. К таким факторам относятся: магнитное диполь-дипольное и обменное взаимодействие между магнитными моментами ионов,

электрическое взаимодействие ионов с кристаллическим полем лигандов, взаимодействие магнитного момента электронной оболочки и магнитного момента ядра. В области сверхнизких температур эти взаимодействия могут достигать существенных величин, уменьшая изменение энтропии, вызываемое изменением внешнего магнитного поля.

В своих работах П. Дебай и У. Ф. Джиок указали на возможность использования в качестве размагничиваемого материала (рабочего тела) парамагнитного сульфата гадолиния $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$. Наилучший результат с данным веществом был получен В. Й. де Гаазом с коллегами (Haas W. de. Experiments on adiabatic cooling of paramagnetic salts in magnetic fields / W. de Haas, E. C. Wiersma, H. A. Kramers // Physica. 1934. Vol. 1(1–6). P. 1–13); им удалось достичь температуры 0,13 К при начальной температуре 1,35 К и изменении поля 26,8 кЭ. Позже на других веществах были достигнуты более низкие температуры; Де Клерк с соавторами на хромокалиевых квасцах $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ получили температуру 3×10^{-3} К (Klerk D. de. Determination of very low thermodynamic temperatures in chromium potassium alum / D. D. Klerk, M. J. Steenland, C. J. Gorter // Physica. 1949. Vol. 15, № 7. P. 649–666). В настоящее время с помощью адиабатического размагничивания парамагнетиков достигаются температуры до 10^{-2} – 10^{-3} К.

Этот температурный предел обусловлен существованием в реальных парамагнитных материалах взаимодействий, перечисленных выше, и может быть оценён из соотношения

$$\mu_B H_{dip} = \frac{\mu_B^2}{r^3},$$

связывающего тепловую энергию при минимальной достижимой температуре kBT_{min} с магнитной энергией эффективного поля диполь-дипольных взаимодействий H_{dip} :

$$T_{min} \sim \frac{\mu_B^2}{k_B r^3}.$$

Здесь r – расстояние между взаимодействующими магнитными моментами, а в качестве характерного взаимодействующего магнитного момента использован магнетон Бора, равный магнитному моменту электрона. T_{min} может быть уменьшена либо при увеличении расстояния r , что нежелательно, т. к. ведёт к уменьшению количества магнитных моментов в материале и, соответственно, уменьшению ΔSM , либо при использовании не магнитного момента электронных оболочек атома, а магнитного момента ядра атома, для которого характерный магнитный момент, называемый ядерным магнетоном $\mu_{яд}$, на три порядка меньше, чем μ_B . Адиабатическое размагничивание с использованием ядерных магнитных моментов иногда называют ядерным

адиабатическим размагничиванием, а вещества, на которых оно реализуется, – ядерными парамагнетиками, в отличие от рассмотренного выше обычного размагничивания, осуществляемого на парамагнетиках, у которых магнитные моменты имеют электронную природу (электронные парамагнетики).

Из-за малости ядерного магнитного момента ядерное адиабатическое размагничивание требует на три порядка больших магнитных полей при охлаждении от той же начальной температуры, которая используется в обычном адиабатическом размагничивании. Предварительное охлаждение с помощью обычного адиабатического размагничивания до температур 10^{-2} К позволяет снизить необходимые поля до максимальных величин в 100 кЭ. Кроме того, ядерное размагничивание характеризуется существенными временами спин-решёточной релаксации. В обычных (электронных) парамагнетиках это время не превышает 1 с, в ядерных диэлектрических парамагнетиках может достигать 10^6 с. Поэтому в качестве ядерных парамагнетиков используют металлы, где участие электронов проводимости в процессе спин-решёточной релаксации позволяет получить приемлемые времена этого процесса – до 10^2 с.

Установки для адиабатического размагничивания

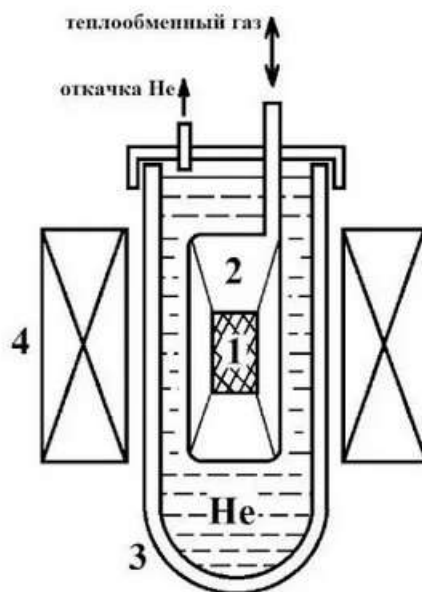


Схема установки адиабатического размагничивания с газовым тепловым ключом: 1 – парамагнитный материал (рабочее тело); 2 – камера с парамагнитным материалом; 3 – откачиваемый дьюар с жидким гелием; 4 – источник магнитного поля.

Рис. 1. Схема установки адиабатического размагничивания с газовым тепловым ключом: 1 – парамагнитный материал (рабочее тело), 2 – камера с парамагнитным материалом, 3 – откачиваемый дьюар с жидким гелием, 4 – источник магнитного поля.

На рис. 1 представлена схема установки для адиабатического размагничивания с газовым тепловым ключом. Парамагнитный материал (рабочее тело) 1 на

теплоизолирующем креплении подвешен внутри камеры 2, которая может откачиваться или заполняться теплообменным газом. Камера 2 находится внутри откачиваемого дьюара с жидким гелием 3, помещённого внутри рабочего зазора источника магнитного поля 4.

Охлаждаемый объект помещён на парамагнитный материал 1 (например, запрессован в него или находится в ином тепловом контакте с ним). Жидкий гелий находится при температуре примерно 1 К, достигаемой путём откачки паров гелия из дьюара. Камера 2 заполняется теплообменным газом, после чего источником поля 4 в его рабочем зазоре создаётся магнитное поле. Парамагнетик нагревается, теплота от него отводится через теплообменный газ в жидкий гелий, служащий тепловым резервуаром. Когда температура парамагнетика достигает температуры жидкого гелия, теплообменный газ из камеры 2 откачивается и образец теплоизолируется. Таким образом, камера 2 с теплообменным газом служит тепловым ключом, приводящим парамагнетик в тепловой контакт с тепловым резервуаром. После теплоизоляции образца магнитное поле в источнике отключается, происходит адиабатическое размагничивание образца, в результате чего температура парамагнетика понижается до значений 10^{-2} – 10^{-3} К в зависимости от величины магнитного поля и типа использованного парамагнитного рабочего тела.

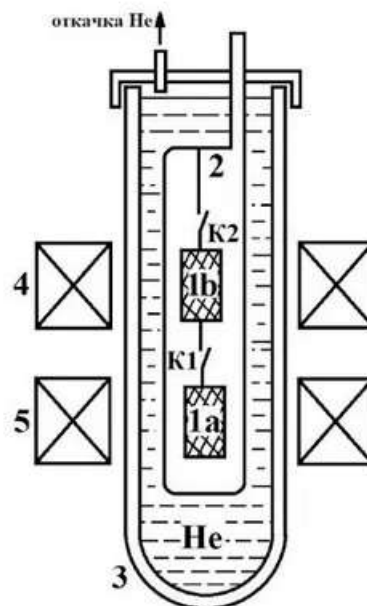


Схема установки адиабатического размагничивания со сверхпроводящими тепловыми ключами:
1a – первый магнитный материал (рабочее тело); 1b – второй магнитный материал (рабочее тело);
2 – камера с парамагнитным материалом; 3 – откачиваемый дьюар с жидким гелием; 4, 5 – источники
магнитного поля; K1 и K2 – тепловые ключи.

Рис. 2. Схема установки адиабатического размагничивания со сверхпроводящими тепловыми ключами: 1a – первый магнитный материал (рабочее тело), 1b – второй магнитный материал (рабочее тело), 2 – камера с парамагнитным материалом, 3 – откачиваемый дьюар с жидким гелием, 4, 5 – источники магнитного поля, K1 и K2 – тепловые ключи.

На рис. 2 изображена двухступенчатая установка адиабатического размагничивания со сверхпроводящими тепловыми ключами. В этой установке использованы два магнитных материала (рабочих тела) – 1а и 1b, соединённых друг с другом тепловым ключом К1, при этом материал 1b соединён тепловым ключом К2 со стенкой камеры 2. Также в установке использованы два источника магнитного поля – 4 и 5, намагничивающие, соответственно, материалы 1b и 1а (может быть использован один источник поля, перемещаемый между материалами 1b и 1а). В остальном устройство установки такое же, как и у изображённой на рис. 1. Камера 2 откачивается до высокого вакуума, что обеспечивает теплоизоляцию материалов 1а и 1b от жидкого гелия, находящегося при температуре примерно 1 К. Тепловые ключи представляют собой сверхпроводящий материал, переводящийся в нормальное состояние приложением магнитного поля от локальных источников поля, находящихся рядом с ключом. Принцип их действия основан на том, что теплопроводность сверхпроводника в сверхпроводящем состоянии на 4 порядка выше, чем в нормальном.

Установка работает в 4 этапа. На первом этапе происходит намагничивание рабочего тела 1b с помощью источника поля 4, при этом оба тепловых ключа К1 и К2 замкнуты, так что теплота, выделившаяся при намагничивании, отводится в жидкий гелий. Затем, на 2-м этапе, тепловой ключ К2 размыкается (К1 при этом остаётся замкнутым) и производится размагничивание рабочего тела 1b, в результате чего его температура понижается. Температура рабочего тела 1а также понижается до температуры рабочего тела 1b в результате теплообмена через замкнутый тепловой ключ К1. После этого, на 3-м этапе, производится намагничивание рабочего тела 1а с помощью источника поля 5, при этом выделившаяся в нём теплота отводится через замкнутый тепловой ключ К1 в рабочее тело 1b. На 4-м, заключительном, этапе тепловой ключ К1 размыкается, поле в источнике 5 снимается, а рабочее тело 1а охлаждается при его размагничивании. Процесс может повторяться циклически.

Таким образом, в установке на рис. 2 охлаждение происходит в 2 стадии – предварительное охлаждение рабочего тела 1а с помощью рабочего тела 1b и окончательное охлаждение с помощью рабочего тела 1а. В качестве рабочих тел 1а и 1b могут использоваться электронные парамагнетики, что позволяет применять в источниках магнитного поля меньшие поля, чем при одноступенчатом размагничивании (установка на рис. 1) при той же минимальной температуре рабочего тела 1а порядка 10^{-2} – 10^{-3} К. Также в качестве рабочего тела 1а может быть использован ядерный парамагнетик, что позволяет достичь температур рабочего тела 1а порядка 10^{-5} К при поле в источнике 4 примерно 30 кЭ и поле в источнике 5 примерно 50 кЭ.

Спичкин Юрий Иванович,
Тишин Александр Метталинович

Библиография:

- Магнитокалорический эффект в редкоземельных магнитных материалах / А. С. Андрееenko, К. П. Белов, С. А. Никитин [и др.] // Успехи физических наук. – 1989. – Т. 158, вып. 4. – С. 553–579.
- Tishin A. M. The magnetocaloric effect and its applications / A. M. Tishin, Y. I. Spichkin. – Bristol ; Philadelphia : Institute of Physics, 2003. – (Series in condensed matter physics).
- Pobell F. Matter and methods at low temperatures. – Berlin : Springer, 2007.