

## Магнитокалорический эффект

**Магнитокалорический эффект**, изменение термодинамического (теплового) состояния магнитного материала при изменении степени его магнитного упорядочения (магнитного состояния). Изменение теплового состояния образца проявляется как изменение его температуры и магнитной части энтропии и, соответственно, характеризуется двумя величинами – адиабатическим изменением температуры  $\Delta T$  и изотермическим изменением магнитной части энтропии  $\Delta S_m$ . Между изменением магнитной части энтропии и адиабатическим изменением температуры материала существует связь:  $dT = -C_{H,p} T dS_m$ , где  $dT$  и  $dS_m$  – бесконечно малые изменения температуры и магнитной энтропии,  $T$  – абсолютная температура,  $C_{H,p}$  – теплоёмкость при постоянной напряжённости магнитного поля  $H$  и давлении  $p$ .

В магнитном материале можно выделить кристаллическую решётку и магнитную подсистему. В этом случае тепловое состояние кристаллической решётки и движение её атомов характеризуется решёточной частью энтропии  $S_{реш}$ , а степень упорядоченности магнитной подсистемы – магнитной частью энтропии  $S_m$ . Полная энтропия  $S$  магнитного материала представляет собой сумму магнитного и решёточного вкладов в энтропию:  $S = S_{реш} + S_m$ . При помещении материала в магнитное поле степень его магнитного упорядочения изменяется, что вызывает изменение магнитной части энтропии на величину  $\Delta S_m$ . Если процесс происходит в адиабатических условиях, когда не происходит теплообмен с окружающей средой, то изменение полной энтропии материала равно нулю ( $\Delta S = 0$ ) и изменение магнитной части энтропии вызывает изменение решёточной части энтропии в соответствии с равенством:  $\Delta S_{реш} = -\Delta S_m$ . Изменение решёточной части энтропии означает изменение теплового состояния материала (при этом предполагается, что изменение электронной части энтропии, связанной со свободными электронами материала, мало). Таким образом, магнитокалорический эффект возникает в результате изменения степени упорядоченности магнитной подсистемы материала и взаимодействия между кристаллической решёткой и магнитной подсистемой. В результате такого взаимодействия энергия движения магнитных моментов, которой они обладали до приложения поля и их упорядочивания полем, переходит в энергию тепловых колебаний атомов кристаллической решётки, что вызывает увеличение температуры материала. Таков механизм магнитокалорического эффекта в парамагнетиках и упорядоченных магнитных материалах вблизи температуры магнитного упорядочения.

На рисунке представлены зависимости полной энтропии ферромагнитного материала от температуры в отсутствие магнитного поля ( $H=0$ ) и в магнитном

поле ( $H \neq 0$ ). Если ферромагнитный образец, находящийся при температуре  $T_1$  в отсутствие магнитного поля (точка А на рисунке), поместить в магнитное поле напряжённостью  $H$  при адиабатических условиях (изменение полной энтропии  $\Delta S = 0$ ), то произойдёт его переход из термодинамического состояния А в термодинамическое состояние В. При этом переходе температура образца изменится на величину адиабатического изменения температуры  $\Delta T = T_2 - T_1$ . Если процесс проводится не адиабатически, а изотермически, т. е. с теплообменом с окружающей средой при сохранении начальной температуры образца  $T_1$ , то образец переходит из состояния А в состояние С. При этом переходе его полная энтропия меняется на величину изотермического изменения магнитной части энтропии  $\Delta S_m = S_2 - S_1$ .

Магнитокалорический эффект впервые наблюдался Вейсом и Пиккардом в 1917 г. в никеле. В дальнейшем магнитокалорический эффект в основном исследовался при низких температурах в парамагнитных солях различных металлов, что было связано с его использованием для достижения сверхнизких температур методом адиабатического размагничивания. Начиная с 2010 года интерес к магнитокалорическому эффекту возрос в связи с возможностью его практического применения в технологии магнитного охлаждения как в области криогенных, так и в области комнатных температур. Исследованы магнитокалорические свойства большого числа материалов с различными типами магнитного упорядочения (ферро-, ферри-, антиферромагнитного), сложными типами неколлинеарных магнитных структур и различными типами магнитных фазовых переходов, в том числе сопровождающихся структурными переходами. Максимальных значений магнитокалорический эффект достигает для парамагнетиков при приближении температуры к абсолютному нулю, а для магнитоупорядоченных веществ – в области магнитных фазовых переходов порядок – беспорядок (магнитоупорядоченное – парамагнитное состояние) и порядок – порядок (переходы со сменой типа магнитного упорядочения). В материалах с фазовым переходом 1-го рода в области перехода наблюдается высокий и узкий пик на температурных зависимостях  $\Delta T$  и  $\Delta S_m$ , а в материалах с фазовым переходом 2-го рода – низкий и широкий. Связь между шириной пика зависимости  $\Delta S_m(T)$  и его высотой определяется выражением:

$$\int_0^\infty |\Delta S(T) \Delta H, T| dT \leq \Delta H M_s,$$

где  $M_s$  – намагниченность насыщения материала,  $\Delta H$  – величина изменения магнитного поля, индуцировавшего  $\Delta S_m$ .

Наибольшие величины магнитокалорического эффекта обнаружены при магнитных фазовых переходах 1-го рода, сопровождаемых структурными переходами. Вместе с тем в материалах с магнитными фазовыми переходами 1-го рода может наблюдаться уменьшение величины магнитокалорического эффекта при многократном перемагничивании. Максимальная величина магнитокалорического эффекта наблюдалась при фазовом переходе 1-го рода

порядок – порядок в интерметаллическом соединении Fe<sub>49</sub>Rh<sub>51</sub>, в котором относительные величины адиабатического изменения температуры и изотермического изменения энтропии составляют  $\Delta T/\Delta H=7,08\text{K/Тл}$  и  $\Delta S_m/\Delta H=24,6\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К}\cdot\text{Тл})$  соответственно. Существенный магнитокалорический эффект наблюдается в тяжёлых редкоземельных металлах и, в частности, в гадолинии, который из-за близости температуры магнитного упорядочения к комнатной температуре используется в устройствах магнитного охлаждения, работающих в этой области температур. При прочих равных условиях максимальный магнитокалорический эффект больше в тех материалах, атомы которых имеют большую величину магнитного момента (магнитный момент, приходящийся на атом, максимален в редкоземельных элементах).

В парамагнитной системе невзаимодействующих атомов, обладающих магнитным моментом, максимально возможное значение изменения магнитной энтропии, соответствующее полному упорядочению магнитных моментов атомов, определяется соотношением  $S_{m \text{ макс}}=R \ln \frac{2J+1}{f_0}$ , где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $J$  – квантовое число полного механического момента атома.

Величины  $\Delta T$  и  $\Delta S_m$  определяют как прямыми, так и косвенными методами. Величина  $\Delta T$  может быть измерена непосредственно с помощью датчика температуры, помещённого на исследуемый образец, при намагничивании последнего внешним полем в адиабатических условиях. Существуют методики определения  $\Delta T$  бесконтактным способом – с помощью оптического инфракрасного датчика, по отклонению луча лазера, проходящего у поверхности исследуемого образца, и с помощью измерений акустических колебаний, создаваемых исследуемым образцом в замкнутом объёме при его периодическом намагничивании/размагничивании.

Магнитокалорический эффект может быть вычислен косвенным образом на основе измерений намагниченности или теплоёмкости образца. Из измерений намагниченности  $M$  можно вычислить  $\Delta S_m$  с помощью соотношения Максвелла:  $(\partial S/\partial H)_{T,p}=(\partial M/\partial T)_{H,p}$ .

На основе измерений температурных зависимостей теплоёмкости в отсутствие магнитного поля и при его наличии по формуле  $S(T,H)=S_0+\int_{T \rightarrow 0}^T T C_{H,p}(T,H) dT$  вычисляют температурные зависимости энтропии  $S(H=0,T)$  и  $S(H,T)$ , из которых затем определяются зависимости  $\Delta T(H,T)$  и  $\Delta S_m(H,T)$  (рисунок). Прямые методы измерения  $\Delta T$  позволяют получить информацию о динамическом поведении магнитокалорического эффекта, что невозможно с помощью косвенных методов.

Благодаря разработкам технологии магнитного охлаждения в области комнатных температур обнаружено большое число сплавов и соединений, в которых наблюдается значительный магнитокалорический эффект при этих

температурах. Это  $Gd_5Si_2Ge_2$ ,  $La(Fe, Mn, Co, Mn, Al)_{13-x}Six(H, N, C)_y$ ,  $MnAs_{1-x}Sb_x$ , соединения со структурой Fe<sub>2</sub>P-типа ( $MnFeP_{1-x}As_x$  и  $Mn-Fe-P-Si-B$ ), материалы на основе сплавов Гейслера (Ni-Mn) и манганиты лантана  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ . В этих материалах происходит магнитный фазовый переход 1-го рода, и величина магнитокалорического эффекта в них, хотя и меньше, чем в соединении Fe<sub>49</sub>Rh<sub>51</sub>, но существенно больше, чем в гадолинии. Так, в соединении  $Gd_5Ge_2Si_2$ , в котором магнитный фазовый переход сопровождается структурным переходом, магнитокалорический эффект достигает значений  $\Delta T/\Delta H=3,7K/Тл$  и  $\Delta S_m/\Delta H=-7Дж/(кг\cdot K\cdot Тл)$ . Из-за своей значительной величины магнитокалорический эффект в этих материалах получил в иностранной литературе наименование «гигантского» (giant magnetocaloric effect, GMCE).

Максимальные величины  $\Delta T_{\text{макс}}$  и  $\Delta S_{\text{м макс}}$  ещё не означают, что эффективность рабочего тела из данного материала в магнитных охлаждающих устройствах будет высокой. Кроме того, важным параметром является ширина температурного интервала, в котором наблюдаются большие значения  $\Delta T$  и  $\Delta S_m$  в области магнитного фазового перехода. Критерием эффективности охлаждения являются параметры RCP(S) и RCP(T), называемые относительной хладоёмкостью по изменению магнитной энтропии и по адиабатическому изменению температуры и определяемые как:

$$RCP(S) = -\Delta S_{\text{м макс}} \delta T_{\text{FWHM}}$$

$$RCP(T) = \Delta T_{\text{макс}} \delta T_{\text{FWHM}},$$

где  $\delta T_{\text{FWHM}}$  – ширина температурной зависимости  $\Delta T(T)$  или  $\Delta S_m(T)$  на полувысоте её максимума.

Спичкин Юрий Иванович, Тишин Александр Метталинович

Библиография:

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).