

05,11

## Экспериментальное моделирование цикла магнитного охлаждения в сильных магнитных полях

© Э.Т. Дильмиева<sup>1</sup>, А.П. Каманцев<sup>1,2</sup>, В.В. Колецов<sup>1,2</sup>, А.В. Маширов<sup>1,2</sup>,  
В.Г. Шавров<sup>1</sup>, J. Swik<sup>1</sup>, И.С. Терешина<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup> International Laboratory of High Magnetic Fields and Low Temperatures, Wrocław, Poland

<sup>3</sup> Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

E-mail: kelvit@mail.ru, kama@cplire.ru

(Поступила в Редакцию 11 июня 2015 г.)

Полный цикл магнитного охлаждения промоделирован на образце гадолиния в поле биттеровского магнита до 12 Т. Результирующее за цикл изменение температуры образца есть следствие процесса магнитного охлаждения, а зависимость намагниченности образца от магнитного поля имеет гистерезисный характер. Это дает возможность определить работу магнитного поля за цикл и рассчитать коэффициент эффективности процесса магнитного охлаждения. В магнитном поле 2 Т вблизи температуры Кюри гадолиния коэффициент эффективности равен 92. При увеличении магнитного поля коэффициент эффективности процесса резко падает до 15 в магнитном поле 12 Т. Обсуждаются причины, по которым коэффициент эффективности процесса магнитного охлаждения существенно ниже фундаментальных ограничений, накладываемых обратной теоремой Карно.

Работа поддержана Российским научным фондом (грант № 14-22-00279).

### 1. Введение

Магнитокалорический эффект (МКЭ) заключается в изменении температуры магнетика при его намагничивании или размагничивании во внешнем магнитном поле. МКЭ характеризуют изменением температуры в адиабатическом режиме ( $\Delta T$ ) или количеством тепла ( $\Delta Q$ ), полученным или отданным магнетиком в изотермическом режиме при изменении магнитного поля. Наибольшие значения МКЭ достигаются вблизи точек фазовых переходов в магнетиках. В связи с этим в настоящее время создается и исследуется большое количество новых магнитных материалов со связанными фазовыми переходами различной природы [1–6]. Большие надежды возлагаются на использование материалов с МКЭ в качестве основы новой технологии твердотельных тепловых машин: холодильников и тепловых насосов, работающих вблизи комнатной температуры, альтернативных традиционным на основе фреонов [7–10].

Важнейшей характеристикой холодильной машины является коэффициент эффективности процесса (КЭП) охлаждения. КЭП охлаждения рассчитывается как отношение тепла, отведенного от холодного резервуара, к величине работы, затраченной за один термодинамический цикл (рис. 1). Эффективность холодильной машины с рабочим телом на основе магнитных материалов рассчитывается по формуле

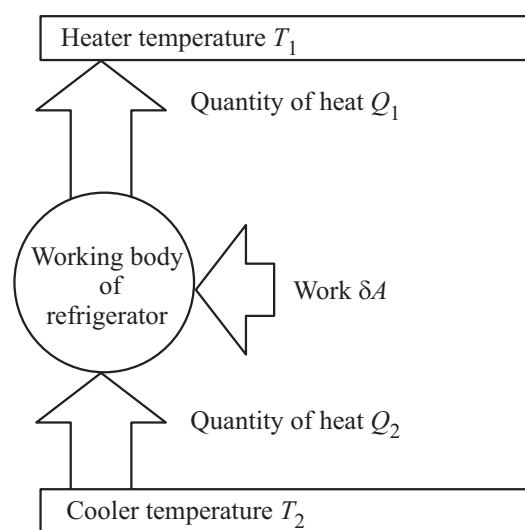
$$\varepsilon = \frac{Q_2}{\delta A}, \quad (1)$$

где  $Q_2$  — отведенное от холодного резервуара тепло за цикл,  $\delta A$  — работа, совершенная магнитным полем над

магнетиком за цикл. Работа определяется через величину внешнего магнитного поля  $H$  и намагниченность  $M$  как

$$\delta A = \mu_0 \oint H dM. \quad (2)$$

Для достижения максимальной эффективности холодильной системы необходимо, чтобы КЭП стремился к



**Рис. 1.** Принцип действия холодильной машины, в основе которого лежит обратный цикл Карно. Количество теплоты  $Q_1$  передается рабочим телом нагревателю, а количество теплоты  $Q_2$  поступает к рабочему телу от холодильника, при этом за цикл совершается работа  $\delta A$ .

значениям идеального цикла охлаждения, т.е. к КЭП идеального обратного цикла Карно, который вычисляется по формуле

$$\varepsilon_0 = \frac{T_2}{T_1 - T_2}, \quad (3)$$

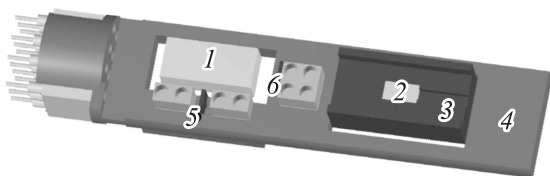
где  $T_1, T_2$  — рабочие температуры горячего и холодного резервуаров соответственно. Соотношением двух коэффициентов эффективности определяется значение фактора идеальности термодинамического цикла

$$\eta = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \cdot 100\%. \quad (4)$$

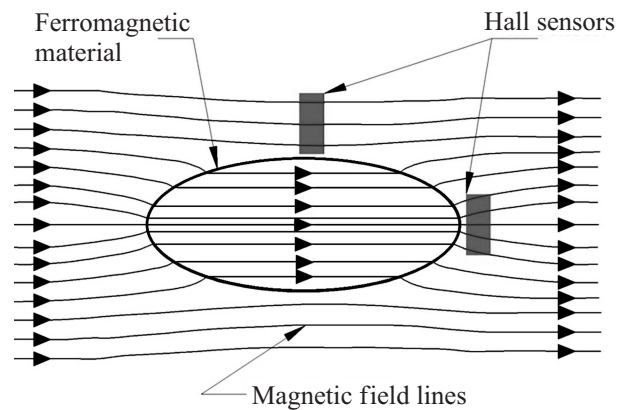
## 2. Материалы и методика эксперимента

С целью экспериментального изучения процесса магнитного охлаждения и измерения КЭП создана экспериментальная установка, позволяющая одновременно измерять МКЭ и намагниченность образцов материалов в зависимости от магнитного поля. Была разработана специальная вставка в биттеровский магнит, которая позволяет одновременно измерять МКЭ двух образцов магнетиков, один из которых находится в квазиadiaбатических ( $\Delta T$ ), а другой — в квазиизотермических ( $\Delta Q$ ) условиях, а также измерять намагниченность первого образца в зависимости от величины магнитного поля. Измерения проводились в магнитных полях от 2 до 12 Т.

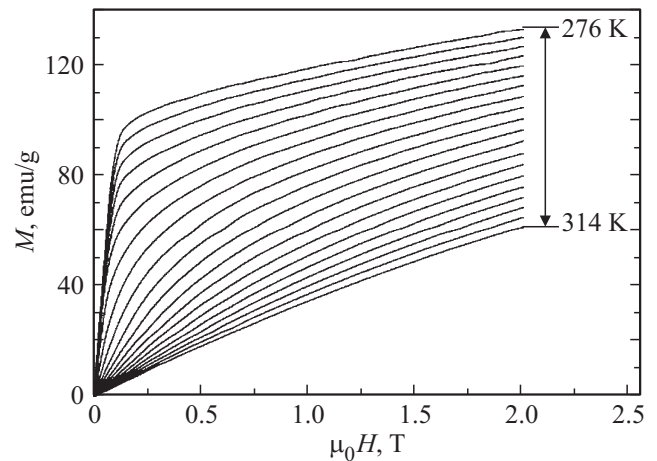
На рис. 2 представлена 3D-модель вставки с образцами, размещаемой внутри вакуумной камеры в поле биттеровского магнита. Характерное время температурной релаксации образцов внутри вакуумной камеры составляет около 300 с. К образцу 1 был приклеен термодатчик — платиновый терморезистор, фиксирующий изменение температуры образца  $\Delta T$ . Одновременно осуществлялось измерение намагниченности образца 1 при помощи двух датчиков Холла, расположенных вблизи его „экватора“ (датчик 5) и вблизи „полюса“ (датчик 6) перпендикулярно магнитным силовым линиям (рис. 3). Разность показаний двух датчиков Холла есть полезный сигнал, пропорциональный намагниченности образца в поле, что после дополнительной калибровки по изотермической намагниченности, измеренной стандартным



**Рис. 2.** 3D-модель вставки в биттеровский магнит. 1 — образец материала с МКЭ, находящийся в квазиadiaбатических условиях, 2 — образец материала с МКЭ, находящийся в квазиизотермических условиях, 3 — массивная немагнитная подложка с хорошей теплопроводностью, 4 — пластиковая рамка-держатель, 5 — „экваториальный“ датчик Холла, 6 — „полюсной“ датчик Холла.



**Рис. 3.** Физический принцип измерения намагниченности ферромагнетика в магнитном поле при помощи двух датчиков Холла.

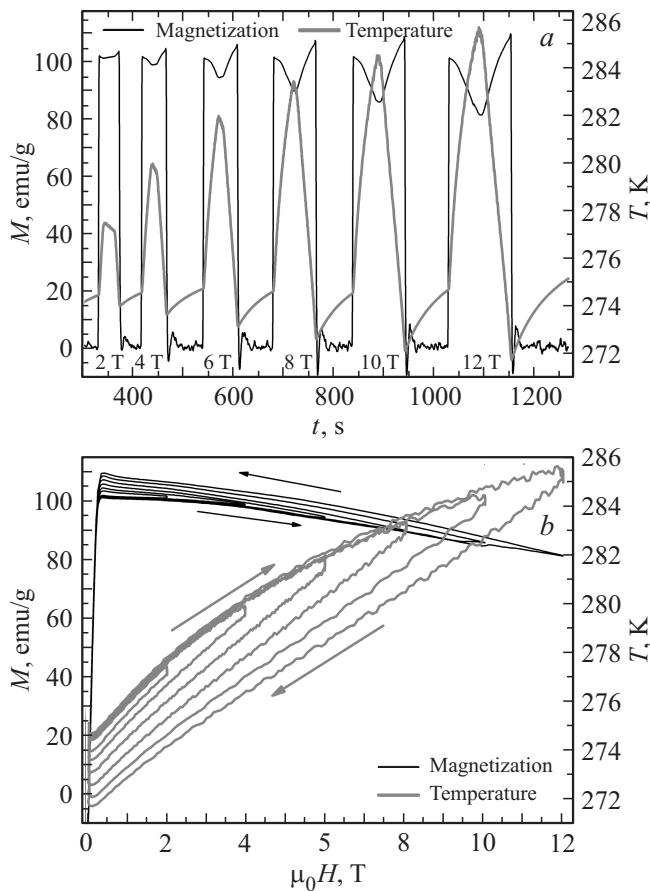


**Рис. 4.** Полевая зависимость намагниченности гадолиния при разных температурах (276–314 К с шагом 2 К), измеренная в изотермических условиях.

способом (рис. 4), позволяет рассчитать работу по намагничиванию/размагничиванию образца за один цикл включения/выключения магнитного поля (2).

Материалом для экспериментального моделирования процесса магнитного охлаждения был выбран чистый гадолиний. Гадолиний — один из наиболее подробно изученных в мире магнитокалорических материалов [11–13]. Как известно, он обладает максимумом прямого МКЭ вблизи точки Кюри  $T_C = 294$  К. В настоящей работе использовался образец гадолиния массой  $m = 3.572$  г.

Образец 2 находился в хорошем тепловом контакте с массивной немагнитной подложкой 3, т.е. в квазиизотермических условиях. В процессе эксперимента измерялось изменение температуры подложки и рассчитывался изотермический поток тепла  $\Delta Q$  — МКЭ в изотермических условиях. Подробно эксперименты по измерению МКЭ в различных материалах при помощи данной методики описаны в [14–16]; данные по исследованию МКЭ в гадолинии представлены в [17].



**Рис. 5.** Временная зависимость намагниченности и температуры образца при включении магнитного поля разной величины (a) и зависимость намагниченности и температуры образца от магнитного поля в квазиадиабатическом режиме (b). Начальная температура 275 К.

Для созданной термодинамической системы предельный КЭП Карно может быть рассчитан с помощью уравнения (3), где  $T_1$  — температура, поддерживаемая в вакуумной камере (начальная температура образца),  $T_2$  — температура образца в конце цикла (в момент снижения магнитного поля до 0 Т). Обозначим изменение температуры образца за цикл как  $T_{\text{cycle}} = T_2 - T_1$ , тогда, зная удельную теплоемкость  $c$  образца и его массу  $m$ , отведенное от холодного резервуара (образца) за цикл тепло можно выразить как

$$Q_2 = m c \Delta T_{\text{cycle}}. \quad (5)$$

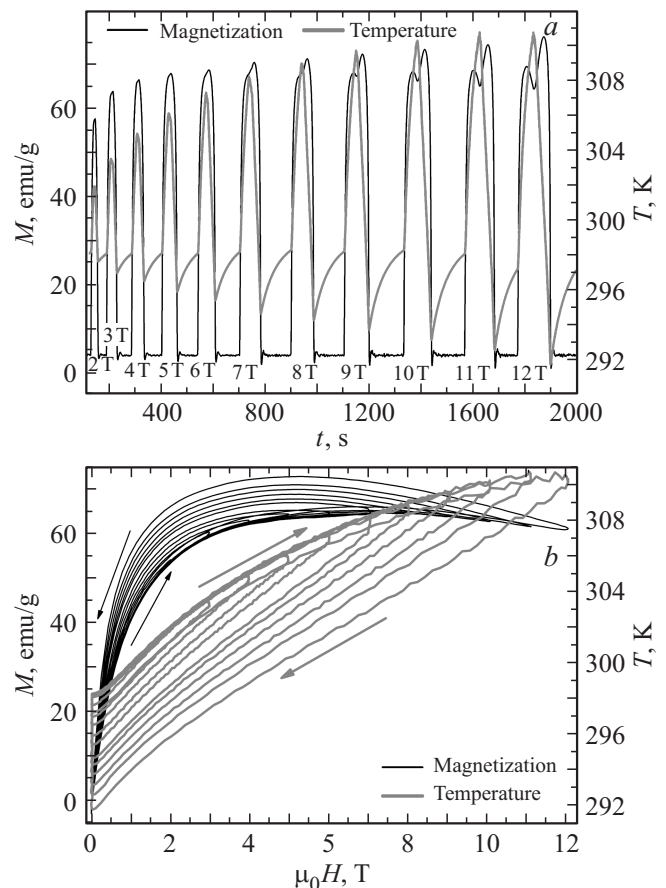
Конечно, в формуле (5) не учитывается зависимость удельной теплоемкости образца от температуры и магнитного поля, но для гадолиния погрешность, связанная с изменением теплоемкости в поле, составит не более 10% [11].

### 3. Результаты экспериментов

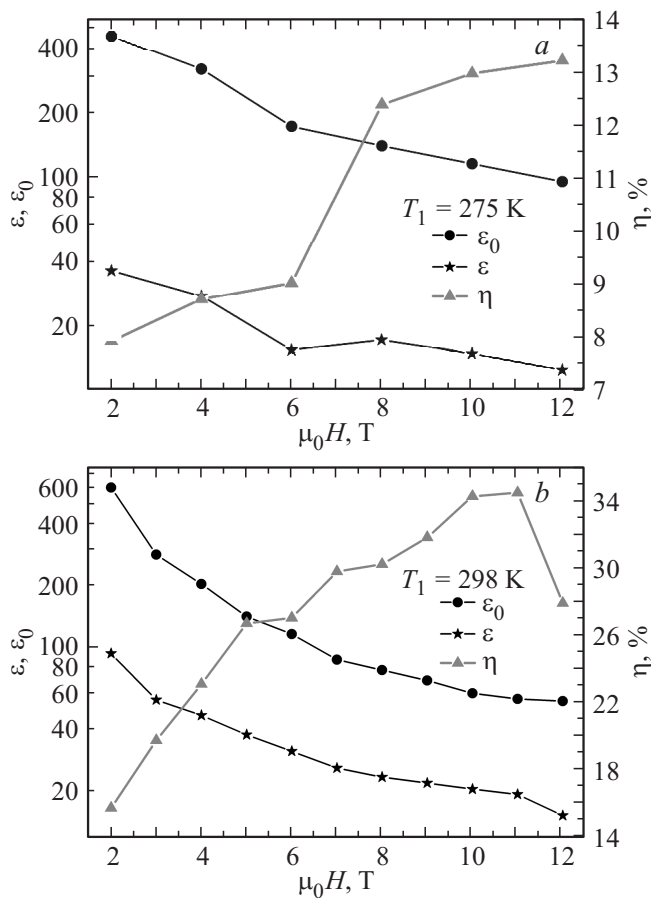
Эксперименты проводились при двух разных начальных температурах: 275 и 298 К. Рассмотрим один цикл

включения/выключения магнитного поля. Как видно из рис. 5, a ( $T_1 = 275$  К), при увеличении магнитного поля температура образца растет — это прямой МКЭ, при этом растет и намагниченность образца, но при приближении к температуре Кюри намагниченность начинает падать. Последующее снижение магнитного поля ведет за собой падение температуры образца ниже начальной температуры  $T_1$ . Это объясняется усиленным отводом тепла от образца в нагретом состоянии во внешнюю среду, а намагниченность при этом обнаруживает большой скачок вверх по значению и дальнейший спад.

В результате экспериментов при  $T_1 = 275$  К (рис. 5, a) получено, что при повышении магнитного поля до 12 Т температура образца увеличивается с 275 до 286 К ( $\Delta T = 11$  К), а при снижении магнитного поля до 0 Т — уменьшается от 286 до 272 К т.е. результирующее за цикл изменение температуры образца  $\Delta T_{\text{cycle}} = -3$  К есть следствие процесса магнитного охлаждения. При начальной температуре  $T_1 = 298$  К (рис. 6, a) в том же поле 12 Т результирующее изменение температуры  $\Delta T_{\text{cycle}} = -5.5$  К, что позволяет рассчитать отведенное от образца за цикл тепло (5). При этом зависимость намагниченности образца от магнитного поля в обоих случаях имеет гистерезисный характер (рис. 5 b, 6, b). Это объясняется сильным разогревом образца и интенсивной теплоотдачей во внешнюю среду при МКЭ, что



**Рис. 6.** То же, что на рис. 5, при начальной температуре 298 К.



**Рис. 7.** Зависимость КЭП реального цикла ( $\epsilon$ ) и идеального обратного цикла Карно ( $\epsilon_0$ ) в логарифмическом масштабе, а также фактора идеальности процесса магнитного охлаждения ( $\eta$ ) в зависимости от магнитного поля при начальной температуре 275 (a) и 298 К (b).

при снятии поля приводит к магнитному охлаждению образца. Подсчет интеграла от  $HdM$  по замкнутому контуру дает возможность определить работу магнитного поля в цикле по формуле (2) и рассчитать КЭП магнитного охлаждения (1).

При начальной температуре  $T_1 = 275$  К получена величина  $\epsilon = 36$  в поле  $\mu_0 H = 2$  Т и  $\epsilon = 12$  в поле  $\mu_0 H = 12$  Т (рис. 7, a). При  $T_1 = 298$  К, близкой к  $T_C$  гадолиния,  $\epsilon = 92$  в поле  $\mu_0 H = 2$  Т, а при увеличении магнитного поля КЭП резко падает, и  $\epsilon = 15$  в поле  $\mu_0 H = 12$  Т (рис. 7, b). Величины КЭП магнитного охлаждения в полях 2–12 Т в зависимости от амплитуды магнитного поля при разных начальных температурах представлены в логарифмическом масштабе на рис. 7 a, b. Как видно, реальный КЭП имеет экспоненциальную зависимость от поля в обоих случаях. Подобная зависимость качественно следует из обратной теоремы Карно: она накладывает фундаментальные ограничения на эффективность любого циклического процесса охлаждения. В частности, при  $T_1 = 298$  К в поле  $\mu_0 H = 10$  Т реальный КЭП равен 20, а КЭП Карно равен 59,

соответственно фактор идеальности цикла охлаждения в рассматриваемом случае:  $\eta = 34\%$  (рис. 7, b).

Полученные в эксперименте значения КЭП и фактора идеальности показывают, что принципиально достижимые значения КЭП для магнитных холодильников на основе гадолиния в магнитном поле 10 Т составляют не менее 15–20. Изменяя параметры реального цикла охлаждения — приближая их к параметрам обратного цикла Карно [18], можно существенно улучшить значения фактора идеальности ( $\eta \sim 100\%$ ), например, при очень медленном включении магнитного поля (изотерма) и последующем резком выключении (адиабата).

#### 4. Заключение

Описанная в работе установка позволяет одновременно измерять МКЭ и намагниченность образца магнетика в зависимости от магнитного поля биттеровского магнита до 12 Т в квазиадиабатических условиях. Показано, что квазиадиабатическое изменение намагниченности образца гадолиния в магнитном поле имеет гистерезисный характер. Это объясняется МКЭ и теплоотдачей во внешнюю среду, что приводит к магнитному охлаждению образца. По полученным данным КЭП магнитного охлаждения в поле 10 Т при начальных температурах образца гадолиния 275 и 298 К составили 15 и 20 соответственно. Сравнение значений КЭП реального цикла и идеального обратного цикла Карно дает значение фактора идеальности процесса магнитного охлаждения 13% при температуре 275 и 34% при 298 К в поле 10 Т. Для повышения значения фактора идеальности процесса магнитного охлаждения необходимо максимально приблизить условия эксперимента к параметрам обратного цикла Карно.

#### Список литературы

- [1] А.Д. Божко, А.Н. Васильев, В.В. Ховайло, В.Д. Бучельников, И.Е. Дикштейн, С.М. Селецкий, В.Г. Шавров. Письма в ЖЭТФ **67**, 212 (1998).
- [2] I. Dikshtein, A. Tulaikova, V. Koledov, V. Shavrov, A. Cherechukin, V. Buchelnikov, V. Khovailo, M. Matsumoto, T. Takagi, J. Tani. IEEE Trans. Magn. **35**, 5, 3811 (1999).
- [3] V. Buchelnikov, I. Dikshtein, T. Khudoverdyan, V. Koledov, Y. Kuzavko, V. Shavrov, R. Grechishkin, I. Nazarkin, T. Takagi. J. Magn. Mater. **272–276**, 2025 (2004).
- [4] Н.И. Коуров, А.В. Королёв, В.Г. Пушин, В.В. Коледов, В.Г. Шавров, В.В. Ховайло. ФММ **99**, 4, 38 (2005).
- [5] V.D. Buchelnikov, S.V. Taskaev, A.M. Aliev, A.B. Batdalov, A.M. Gamzatov, A.V. Korolyov, N.I. Kourov, V.G. Pushin, V.V. Koledov, V.V. Khovailo, V.G. Shavrov, R.M. Grechishkin. Int. J. Appl. Electromagn. Mech. **23**, 1–2, 65 (2006).
- [6] A.M. Aliev, A.B. Batdalov, I.K. Kamilov, V.V. Koledov, V.G. Shavrov, V.D. Buchelnikov, J. Garcia, V.M. Prida, B. Hernando. Appl. Phys. Lett. **97**, 212 505 (2010).
- [7] X. Moya, S. Kar-Narayan, N.D. Mathur. Nature Mater. **13**, 439 (2014).
- [8] K.G. Sandeman. Scripta Mater. **67**, 566 (2012).

- [9] K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky. *Int. J. Refrig.* **31**, 6, 945 (2008).
- [10] A.M. Tishin, Y.I. Spichkin. *The Magnetocaloric effect and its applications*. Institute of Physics Publ., Bristol–Philadelphia. (2003). 488 p.
- [11] S.Yu. Dan'kov, A.M. Tishin, V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, jr. *Phys. Rev. B* **57**, 3478 (1998).
- [12] G.S. Burkhanov, N.B. Kolchugina, E.A. Tereshina, I.S. Tereshina, G.A. Politova, V.B. Chzhan, D. Badurski, O.D. Chistyakov, M. Paukov, H. Drulis, L. Havela. *Appl. Phys. Lett.* **104**, 242 402 (2014).
- [13] A. Kamantsev, V. Koledov, E. Dilmieva, A. Mashirov, V. Shavrov, J. Cwik, I. Tereshina, V. Khovaylo, M. Lyange, L. Gonzalez-Legarreta, B. Hernando, P. Ari-Gur. *EPJ Web of Conf.* **75**, 04 008 (2014).
- [14] A.P. Kamantsev, V.V. Koledov, V.G. Shavrov, I.S. Tereshina. *Solid State Phenom.* **215**, 113 (2014).
- [15] А.П. Каманцев, В.В. Коледов, А.В. Маширов, Э.Т. Дильмиева, В.Г. Шавров, Я. Цвик, И.С. Терешина. *Изв. РАН. Сер. физ.* **78**, 9, 1180 (2014).
- [16] A.P. Kamantsev, V.V. Koledov, A.V. Mashirov, E.T. Dilmieva, V.G. Shavrov, J. Cwik, A.S. Los, V.I. Nizhankovskii, K. Rogacki, I.S. Tereshina, Yu.S. Koshkid'ko, M.V. Lyange, V.V. Khovaylo, P. Ari-Gur. *J. Appl. Phys.* **117**, 16, 163 903 (2015).
- [17] A.P. Kamantsev, V.V. Koledov, A.V. Mashirov, E.T. Dilmieva, V.G. Shavrov, J. Cwik, I.S. Tereshina. *Solid State Phenom.* **233–234**, 216 (2015).
- [18] F. Philippe, J. Arnaud, L. Chusseau. *Am. J. Phys.* **78**, 1, 106 (2010).