

· 研究简报 ·

高温磁致冷冻工作介质及其选择

邵元智 黄增卫 张进修

(物理学系)

摘要 本文根据高温磁致冷冻工作介质的特点,用铁磁性分子场理论定量地考察了工作介质的磁熵随外加磁场和温度的变化规律,给出了选择适宜工作介质的方法。

关键词 磁致冷,金属间化合物,磁熵,分子场理论

近年来关于氟利昂破坏大气臭氧层的环保问题愈发受到人们的重视,研究新型制冷机以替代氟利昂气体压缩制冷机的要求十分迫切。在提出的各种方案中,利用磁-热熵效应的磁致冷型制冷机最为突出。与气体压缩制冷机相比,它具有低能耗高效率和无环境污染等优点^[1]。正因为如此,近10年来国外关于磁致冷技术及其工作介质的研究开展得十分活跃^[1~6]。磁致冷技术中常用的有Carnot, Stirling和Ericsson三种热力学循环方式,其基本原理和共同点是在外加磁场增大时,磁性工作介质的自旋排列有序增加,磁熵 ΔS_M 减小而放出热量 $\Delta Q = \Delta S_M T$,反之亦反。由此构成致冷热力学循环。循环体系的致冷能力和效率除与所选择的循环方式及外加磁场的大小有关,更主要取决于所选择工作介质的磁热熵变性能 ΔS_M 的大小。因此有必要对不同的工作介质的磁热熵变化进行评估,选择在一定条件下具有明显磁热熵变的材料作为工作介质。

1 磁致冷工作介质的条件

在一定温度 T 和磁场强度 B 下,自旋体系的磁熵 $S_M(T, B)$ 作为温度 T 和外场 B 的函数与体系的自由能 $F(T, B)$ 有如下关系:

$$S_M(T, B) = -[\partial F(T, B)/\partial T]_B \quad (1)$$

通过Maxwell热力学关系转换有

$$\Delta S_M(T, B) = S_M(T, B) - S_M(T, 0) = \int_0^B [\partial M(T, B)/\partial T]_B dB \quad (2)$$

根据Curie-Weiss定律可由(2)式得出磁体在顺磁区域的磁熵变化为

$$\Delta S_M(T, B) = -V_m C B^2 / [2\mu_0 (T - T_c)^2] \quad (3)$$

其中常数 $C = (1/3K) N \mu_0 g^2 \mu_B^2 J(J+1)$, 令 $P = g\sqrt{J(J+1)}$, 有 $C = (1/3K) N \mu_0 P^2 \mu_B^2$ 。

本文1991年7月6日收到

这里 T_c 为Curie温度, V_m 是摩尔体积, N 为单位体积内所含磁性离子数, K 为Boltzmann常数, μ_0 是真空磁导率, μ_B 为Bohr磁子, g 为Lande因子, J 为总角动量量子数, P 为有效Bohr磁子数。

从(3)式可看出要使 $\Delta S_M(T, B)$ 具有较大数值: ①工作介质必须具有较大的有效Bohr磁子数 $P = g\sqrt{J(J+1)}$; ②工作介质的工作温度必须在该材料的Curie温度附近。从①的观点来考虑, 含有重稀土Gd、Tb、Dy、Ho和Er离子的化合物都具有较3d过渡族化合物更高的 P 值(见表1), 所以选择稀土合金或稀土金属间化合物来作为磁致冷冻工作介质更为合适。从②的观点来考虑磁致冷冻温度应选择在该材料的Curie温度附近, 这反过来也表明选择具有适宜 P 值和不同Curie温度的工作材料可获得不同温度范围的致冷能力。此外, 从热力学观点来看工作材料还应具备高的导热率和低比热以保证工作介质有明显的温度变化并且能及时将释放的热量传走。

表1 3d及4f金属离子的有效Bohr磁子数*

Tab.1 Effective Bohr magneton of 3d and 4f rare earth metal ions

3d	3d 电子数	自由 离子项	P		4f	4f 电子数	自由 离子项	P	
			计算值	实验值				计算值	实验值
Sc ³⁺	0	¹ S ₀	0.00	0.0	Ce ³⁺	1	³ F _{5/2}	2.54	2.4
Ti ⁴⁺				0.0	Pr ³⁺	2	³ H ₄	3.58	3.5
V ⁵⁺				0.0	Nd ³⁺	3	⁴ I _{9/2}	3.62	3.5
Ti ³⁺	1	² D _{3/2}	1.73	1.77~1.79	Pm ³⁺	4	⁵ I ₄	2.68	—
V ⁴⁺				—	Sm ³⁺	5	⁶ H _{5/2}	0.84	1.5
Ti ²⁺	2	³ F ₂	2.83	—	Eu ³⁺	6	⁷ F ₀	0	3.4
V ³⁺				2.76~2.85	Gd ³⁺	7	⁸ S _{7/2}	7.94	8.0
V ²⁺	3	⁴ F _{3/2}	3.87	3.81~3.86	Tb ³⁺	8	⁷ F ₆	9.72	9.5
Cr ³⁺				3.68~3.86	Dy ³⁺	9	⁸ H _{15/2}	10.60	10.6
Mn ⁴⁺				4.00	Ho ³⁺	10	⁵ I ₈	10.60	10.4
Cr ²⁺	4	⁵ D ₀	4.90	4.80	Er ³⁺	11	⁴ I _{15/2}	9.59	9.5
Mn ³⁺				5.0	Tm ³⁺	12	³ H ₆	7.57	7.3
Mn ²⁺	5	⁶ S _{5/2}	5.92	5.2~5.96	Yb ³⁺	13	² F _{7/2}	4.54	4.5
Fe ³⁺				5.4~6.0					
Fe ²⁺	6	⁵ D ₄	4.90	5.0~5.5					
Co ³⁺				2.5					
Co ²⁺	7	⁴ F _{9/2}	3.87	4.4~5.2					
Ni ²⁺	8	³ F ₄	2.83	2.9~3.4					
Cu ²⁺	9	² D _{5/2}	1.73	1.8~3.4					
Cu ⁺	10	⁴ S ₀	0.00	0.0					
Zn ²⁺				0.0					

* 引自物理学常用数表(第二版)

采用分子场理论可给出更为精确工作介质的磁熵及磁熵变。由文献[6]可导出在一定温度 T 和磁场场强 B 时的磁熵

$$S_M(T, B) = R \left[\ln \sinh \left(J + \frac{1}{2} \right) x - \ln \sinh \frac{x}{2} - x J B_J(x) \right] \quad (4a)$$

其中 $x = g\mu_B B / KT \pm g\mu_B \mu_0 \lambda M / KT$ (4b)

Brillouin函数 $B_J(x) = (1/J) [(J + \frac{1}{2}) \coth(J + \frac{1}{2})x - \frac{1}{2} \coth(x/2)]$

在(4b)式中, 铁磁体取正, 反铁磁体取负, λ 为分子场耦合系数。

根据分子场理论磁化强度 M 可表示为

$$M = N g \mu_B J B_J(x) \quad (5)$$

将(5)式代入(4b)式反复迭代求出 x , 将 x 代入(4a)式可得到任意温度 T 和场强 B 下的磁熵 $S_M(T, B)$, 若计算出(2)式中外场为0时的磁熵 $S_M(T, 0)$ 则可求出磁熵变 $\Delta S_M(T, B)$ 。文献[6]给出了 $S_M(T, 0)$ 的计算关系式

$$S_M(T, 0) = \int_0^T [C_M(T, 0) / T] dT \quad (6)$$

其中 $C_M(T, 0)$ 为外场为0时的磁比热, 可由实验精确测出。通过上述关系式, 可以根据要求选择磁致冷工作介质材料并对不同工作介质的磁熵及其变化大小进行计算。

应当指出, 上述关系式中仅从磁熵变化的角度来分析, 如果要从系统总熵 S_T 与温度的 S_T-T 关系状态图来分析致冷热力学循环过程, 还应计算点阵振动熵 S_L 和电子比热熵 S_E 。系统总熵

$$S_T = S_M + S_L + S_E \quad (7)$$

S_L 和 S_E 的计算关系式与(6)式相同, 只需分别用点阵比热 C_L 和电子比热 C_E 代替(6)式中的 $C_M(T, 0)$, C_L 可由Debye关系式直接求出

$$C_L = 9R(T/\theta_D)^3 \int_0^{\theta_D/T} [e^x x^4 / (e^x - 1)^2] dx \quad (8)$$

θ_D 为Debye温度, R 为气体常数。对于La系稀土离子, C_E 为一常数 $2.6 \times 10^{-3} T \cdot \text{Cal/mol} \cdot \text{K}^{(4)}$ 。将 C_L 和 C_E 分别代入(6)式积分可求出相应的 S_L 和 S_E 。

2 高温磁致冷工作材料

磁致冷工作介质根据它们的Curie温度 T_c 的高低被分成3个范围: ①当 $T_c < 20\text{K}$ 属极低温工作介质; ② $20\text{K} < T_c < 77\text{K}$ 属低温工作介质; ③ $T_c > 77\text{K}$ 属高温工作介质。表2列举一些常用的磁致冷工作介质^[1,4]。

对具体多种工作介质的磁熵变 $\Delta S_M(T, B)$ 的实际测量^[2,4]以及用前一节中分子场理论进行的理论计算都表明 $\Delta S_M(T, B)-T$ 曲线具有图1(A)所示的尖峰形态。工作温度若偏离材料的Curie温度则导致 $\Delta S_M(T, B)$ 的急剧衰减, 这将严重影响致冷能力和效率。针对这一问题而发展起来的工作介质复合化较好地解决了这一问题^[3,5]。此时的工作介质为数种具有不同Curie温度的材料组成的复合材料, 复合化后的工作介质的

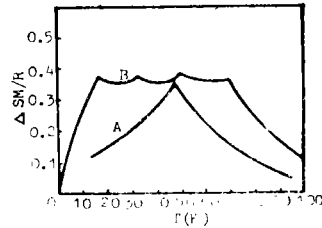


图1 磁熵变随温度变化示意图
Fig.1 Magnetic entropy changes ΔS_M versus temperature
A. 一种工作介质, B. 复合工作介质

表2 一些常用的工作介质的Curie温度及有效Bohr磁子数
Tab.2 Curie temperature and effective Bohr magneton of some working substances

工作介质	Tc(K)	P	工作介质	Tc(K)	P
ErNi ₂	6.2	9.47	TbAl ₂	121	8.6
Er ₃ Ni	7.4	17.25	Dy ₅ Si ₄	140	7.1
Er _{0.6} Dy _{0.4} Ni ₂	12.36	9.47	Tb _{0.2} Gd _{0.8} Al ₂	168	7.4
DyNi ₂	22.5	10.59	GdAl ₂	182	7.9
ErAl ₂	24	9.4	Gd _{0.7} La _{0.3}	185	—
GdNi ₅	32	7.9	GdAl _{1.9} Ni _{0.1}	191	7.2
HoAl ₂	42	9.2	GdGa	200	8.2
GdAg _{0.3} Al ₂	50	—	Gd ₃ In	213	8.8
Gd _{2.8} S ₄	58	—	Tb ₅ Si ₄	225	9.55
GdN	65	—	Gd ₃ Al ₂	282	8.0
DyAl ₂	70	9.6	Gd	293	7.9
Ho ₅ Si ₄	76	11.06	MnP	298	2.9
GdNi ₂	81	7.9	Y ₂ Fe ₁₇	317	2.0
Gd _{0.8} Th _{0.2} Al ₂	90	—	MnAs	318	4.95
Gd _{0.5} Ag _{0.5}	100	—	CrTe	333	4.08
Tb _{0.8} Dy _{0.2} Al ₂	109	8.5	Gd ₅ Si ₄	336	8.2

$\Delta S_M(T, B) - T$ 曲线具有图1(B)所示的平台形态, 这就可以保证在较大的温度范围内 $\Delta S_M(T, B)$ 为一最大恒值, 因此显著提高了工作介质的致冷能力和效率, 扩展了致冷范围。同时在复合化的过程中采用一些特殊方法, 如喷镀金属在工作介质微粒间形成连续不断的金属薄膜网可大大提高工作介质的热导率。

参 考 文 献

- 1 Giese R F. DE90010305
- 2 佐桥政司. 日本应用磁气学会志, 1987, 11(2): 439
- 3 桥本巍洲. 低温工学. 日本特许公报, 平1—21859, 1985, 20(5): 262
- 4 Brown G V. J Appl Phys, 1977, 47(8): 3673
- 5 Tishin A M. Cryogenics, 1990, 30(8): 720
- 6 Mayer J E. Statistical Mechanics. John-Wiley, New York, USA, 1977. 417

Working Substance Selection for High Temperature Magnetic Refrigeration

Shao Yuanzhi* Huang Zhenwei Zhang Jinxiu

Abstract The dependence of magnetic entropy of high temperature magnetic refrigerator medium on the strength of external magnetic field and on the temperature is quantitatively investigated by means of ferromagnetic molecular field theory. A criterion for appropriately selecting working substances is presented.

Keywords magnetic refrigeration, intermetallic compounds, magnetic entropy, molecular field theory

* Department of Physics