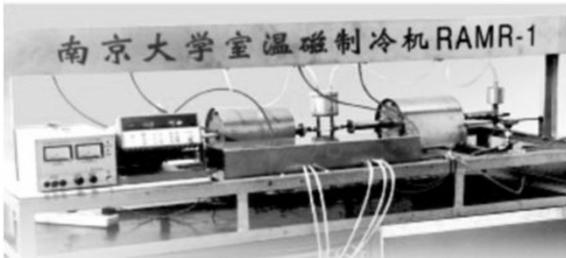


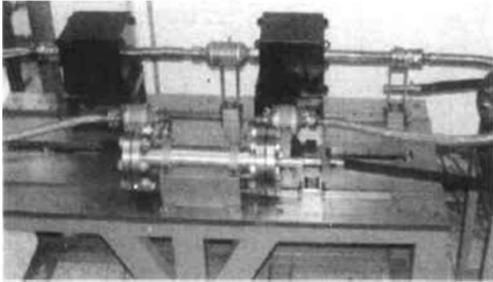


低磁场下的室温磁制冷实现

张 劭 俞 颖 颖



1.5T



1.5~1.7T

我们：50mT

CONTENTS |

1 | PART ONE THEORY
制冷机原理

2 | PART TWO PARAMAGNET
顺磁体部分

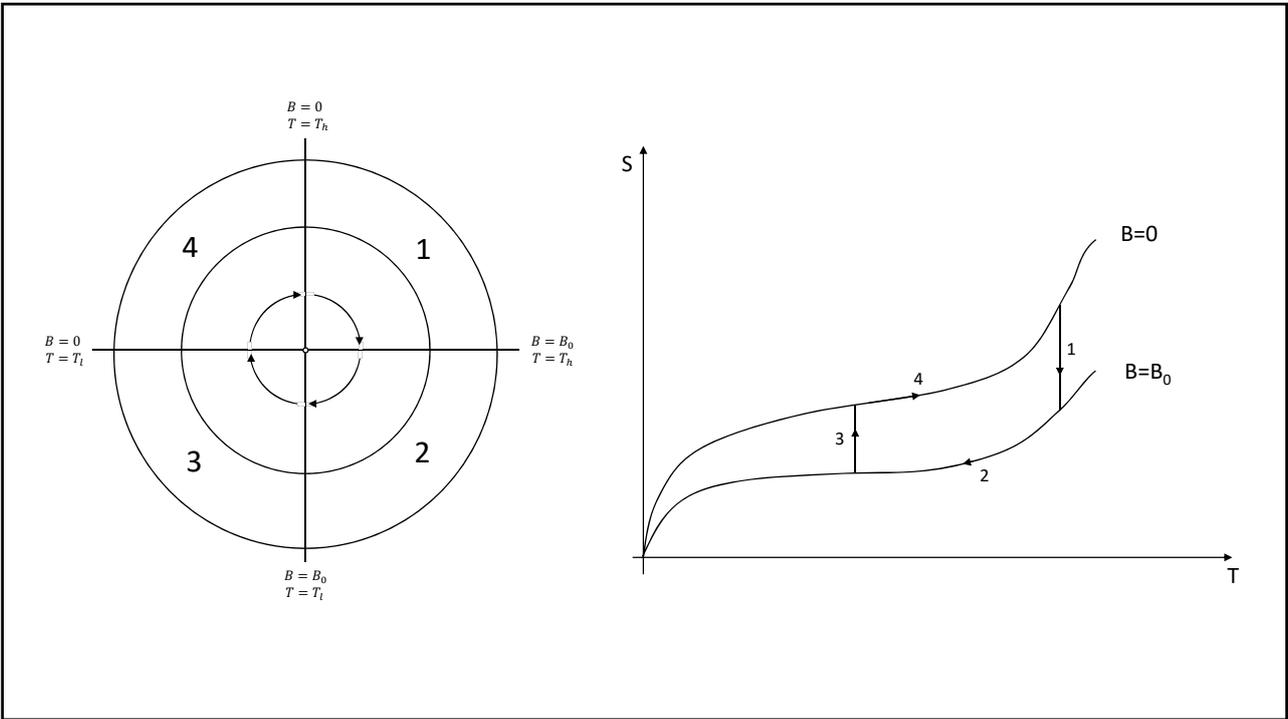
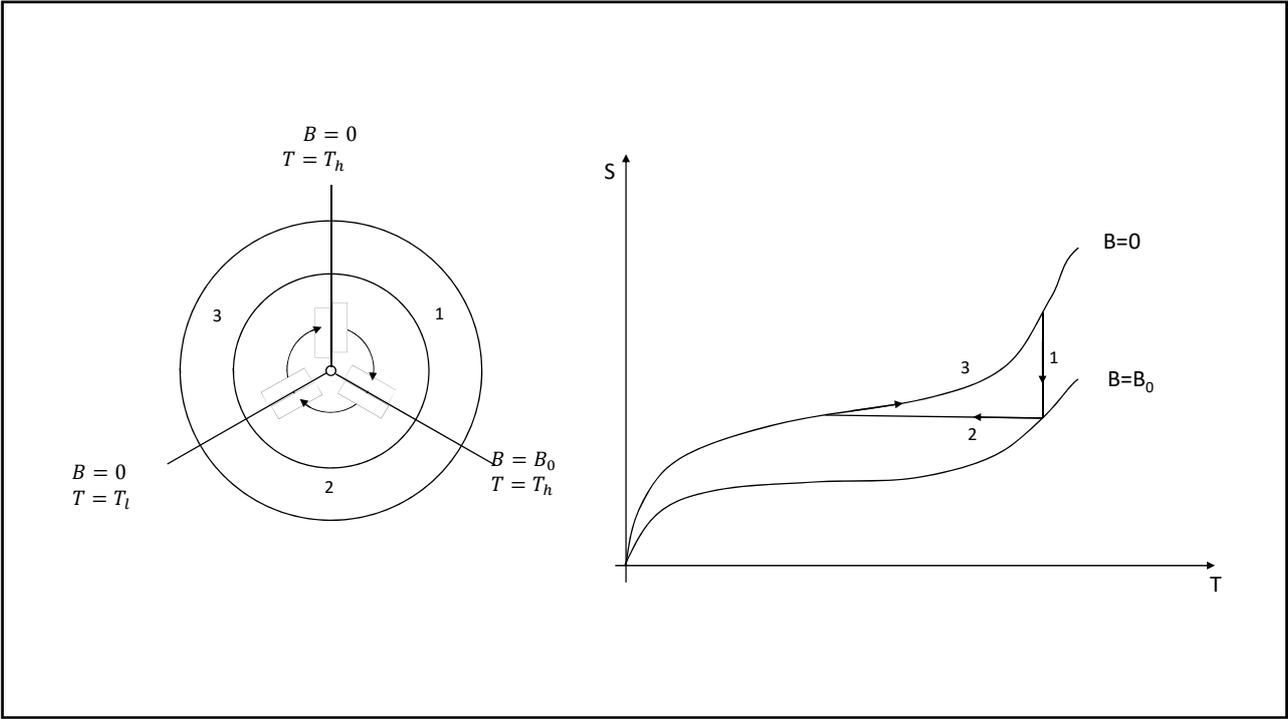
3 | PART THREE FERROMAGNET
铁磁体部分

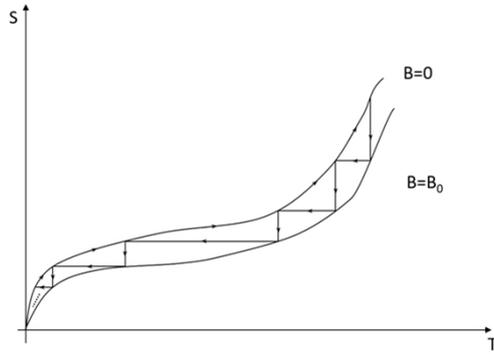
4 | PART FOUR SUPERPARAMAGNET
超顺磁部分

5 | PART FIVE FUTURE
未来展望

PART ONE

制冷机原理





经过此循环可以实现从室温下开始的原子制冷

PART TWO

顺磁体部分

经典情况

- $E_i = -\mu H \cos \theta_i$
- $\alpha = \frac{mH}{k_B T}$
- $Z = \left[\frac{4\pi}{\alpha} \sinh \alpha \right]^N$
- $\frac{S}{N} = k_B \ln \left(\frac{4\pi}{\alpha} \sinh \alpha + \frac{\mu H}{T} \coth \alpha + \frac{\mu H}{4\pi \alpha T} \right)$

半量子化情况

$$\mu_J = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B \quad (3.6)$$

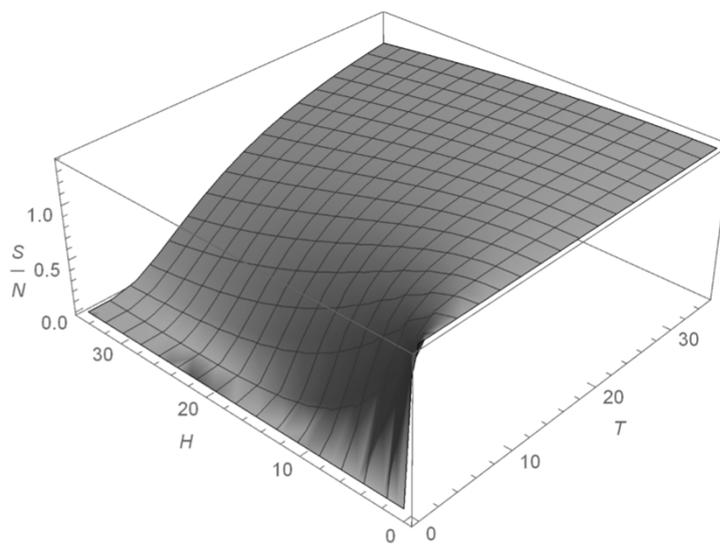
其中

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (3.7)$$

L 为轨道量子数, S 为自旋量子数, J 为总量子数, μ_B 为波尔磁矩。

- $\alpha = \frac{\mu_J H}{k_B T}$
- $Z = \left[\sum_{\mu_J = -J}^J \exp\left(\frac{\mu_J \alpha}{J}\right) \right]^N = \left(\frac{\sinh \frac{2J+1}{2J} \alpha}{\sinh \frac{\alpha}{2J}} \right)^N$
- $\frac{S}{N} = k_B \left(\ln \sinh \frac{2J+1}{2J} \alpha - \ln \sinh \frac{\alpha}{2J} \right) - \frac{\mu H}{2JT} \left[(2J+1) \coth \frac{2J+1}{2J} \alpha - \coth \left(\frac{\alpha}{2J} \right) \right]$
- 解决熵在T趋于0时熵不趋于0的进一步修正
- $J = \bar{J} = \sum_{i=1}^n (2J+1) e^{\frac{-\beta h^2 J(J+1)}{2I}}$

熵-温度-磁场关系图



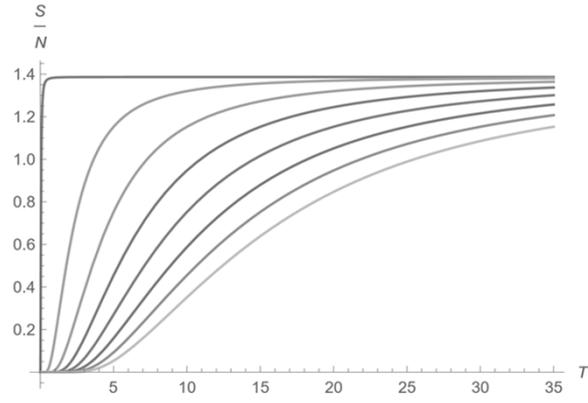


图 3.2: 未加真实参数的顺磁体温熵图

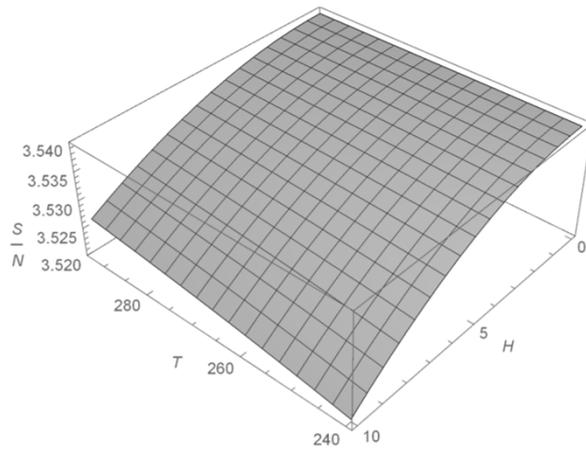


图 3.3: 带入 Tb 参数的熵—温度—磁场图

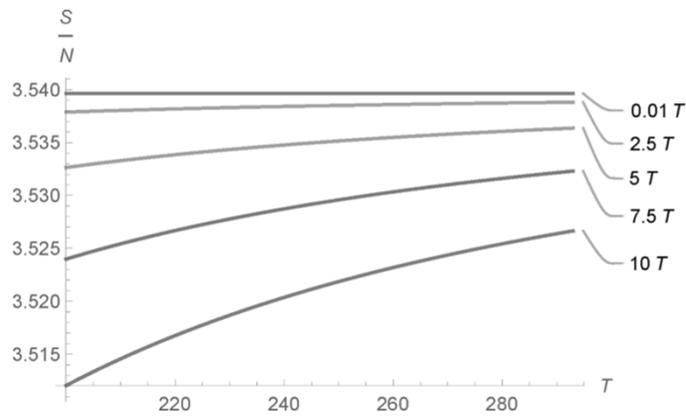
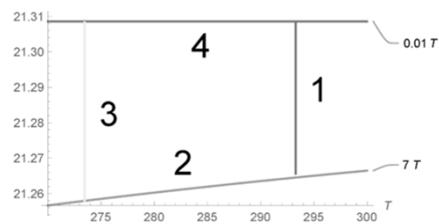


图 3.4: 不同磁场强度下的熵与温度关系图



我们将制冷范围限定在 273.15K 到 293.15K 之间，经过数值模拟可以求出两个端点温度的熵变 $\Delta S_3 = 0.0507 J/K$, $\Delta S_1 = 0.0441 J/K$ 。对曲线 2,3 积分可以得到有效吸热 $Q_{in} = 11.980 J/mol$ ，再对曲线 1,2 积分可以得到总放热 $Q_{out} = 12.918 J/mol$ ，输入的电功 $W = 0.948 J/mol$ ，最后得到其制冷效率 $\eta = 1263\%$ 。可见在理论中磁制冷技术具有巨大的制冷效率，即使考虑到一些实际的损耗也会有比传统制冷方式大很多的效率。

PART THREE

铁磁体部分

首先根据居里-外斯定律有磁化率的表达式:

$$\chi = \frac{NM^2}{3k_B(T - \Theta_f)}$$

单位体积磁场做的功

$$\delta W = H\delta I$$

内能变化为

$$\delta E = -wI\delta I$$

因此产生的热量为

$$\delta Q = (H + wI)\delta I$$

当 T 与 Θ_f 接近时, 分子场 wI 与 H 有相同的量级, 在这个温度范围之内外斯定律成立, 有:

$$I = \chi H = \frac{NM^2 H}{3k_B(T - \Theta)}$$

我们有

$$w = \frac{3T k_B \Theta_f}{(J+1) N M^2}$$

$$M = -\frac{\mu_0^2 e^2 a^2}{6m} H$$

联立以上各式有

$$\delta Q = \frac{(J+1)T - \Theta_f}{\delta} I$$

在等磁场的条件下可以得到

$$\Delta Q = \int_{H_1}^{H_2} \frac{[(J+1)T - \Theta_f] N M^2 H}{(J+1)(T - \Theta_f)^2} dH$$

在等温条件下可以得到

$$\Delta Q = - \int_{T_1}^{T_2} \frac{[(J+1)T - \Theta_f] N M^2 H}{(J+1)(T - \Theta_f)^3} dT$$

由以上关系可以求出以第二种循环运转的相关参数。我们使用 Gd 作为制冷工质带入其相关参数，并假设其中掺杂的其他金属只改变其居里温度而不改变其其他性质。取居里温度为 294K，制冷区间为 273.15 ~ 293.15K，得出它的吸热量 $Q = 125J/mol$ ，发现其与实验数值相差较大，原因是磁化强度的界限存在，在近饱和的状态下磁化强度的函数需要重写，但是时间有限我直接使用实验数据进行估算，吸热 $Q = 554J/mol$ ，等效于 $Q = 3693J/kg$

巨磁热效应 对于一些磁制冷材料比如 $Gd_5(SixGe_{1-x})_4$ 可以达到 $18.4 \sim 60 J/(kg \cdot K)$ 的熵变，目前熵变最好的材料的熵变可以达到 $80 J/(kg \cdot K)$ 以上，大约是超顺磁材料的 4000 倍。

PART FOUR

超顺磁部分

超顺磁介绍

其中： E_e 为交换能， E_i 为各向异性能， E_H 为外磁场能， E_m 为退磁场能。
之后写出各能量的表达式：

$$\begin{aligned}
 E_e &= \frac{zAs^2}{a_0} [(\nabla\alpha_x)^2 + (\nabla\alpha_y)^2 + (\nabla\alpha_z)^2] \\
 E_i &= \frac{K_1}{I_z^2} \int_v (I_x^2 + I_y^2) d\tau \\
 E_H &= -H \int_v I_z d\tau \\
 E_m &= \frac{1}{2} \int_s I_s \cos(n, I_s) V_e d - \frac{1}{2} \int_v \nabla \cdot \vec{I}_s V_i d\tau
 \end{aligned} \tag{5.2}$$

当 R 很小时, I_z , 远大于 I_x, I_y 换为柱坐标, 当 $I_r = 0$ 时自由能最小因为 I_z 不变时增加 I_r 只会增加 E_m 而不改变其他值。取 $I_z = \cos \epsilon$, $I_\phi = \sin \epsilon$ 将 ϵ 展开

$$\epsilon = \epsilon_1 \left(\frac{r}{R}\right) + \epsilon_2 \left(\frac{r}{R}\right)^2 \quad (5.5)$$

带入式 (4.2) 并取以下条件:

$$\frac{\partial E}{\partial \epsilon_1} = 0 \quad (5.6)$$

$$\frac{\partial E}{\partial \epsilon_2} = 0 \quad (5.7)$$

$$R_c = \frac{0.95}{I_s} \sqrt{\frac{10zs^2A}{a_0N_a}} \quad (5.12)$$

取 $R = a_0$, 带入数据我们得到 Fe 的球体临界半径为 $18nm$, Ni 的球体临界半径 $41nm$

但是为了实现较快的退磁，我们还需要继续的限制其大小。一般的设磁化率关系为

$$I_r = I_s e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (5.13)$$

其中 τ 为弛豫时间，我们可以得到其关系：

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{KV}{k_B T}} \quad (5.14)$$

其中 K 为磁各向异性性能， V 为其体积， τ_0 为一个时间因数，大概范围在 $10^{-9} \sim 10^{-11} s$ 带入数值我们得到在不同温度下体积与时间的关系为：

$$V = \frac{T k_B}{K_1} \ln \frac{\tau}{\tau_0} \quad (5.15)$$

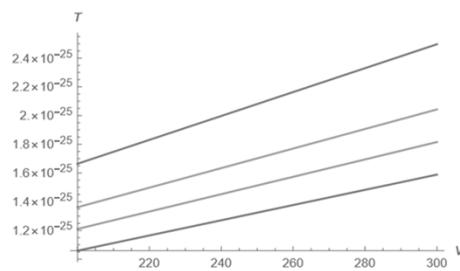


图 5.1: 临界体积与温度，弛豫时间关系图

其半径为 $\sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}}$ ，带入 $\tau = 0.01s, T = 273.15K$ ，对铁晶体 $K_1 = 4.2 \times 10^5 J/m^3$ ，可以得到其临界半径在 $3.25nm$ 到 $3.54nm$ 之间，小于之前形成单畴的临界半径。

取铁晶体的晶格系数 A 为 $0.28nm$ 可以得到在临界体积内的铁原子个数为 $\frac{V}{A^3}$ ，结果最少为 6261 个。每个铁离子的磁矩为 $\mu_J = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B$ ，对 Fe^{3+} 带入数据得 $\mu_J = 5.92 \mu_B$ ，查找实验资料其 $\mu_B = 5.9 \mu_B$ 。在同一个微粒中其磁矩方向沿同一方向，所以总磁矩 $\mu_0 = 37065 \mu_B$ ，约是 Tb 磁矩的 5000 倍，因此可大大降低所需磁场。

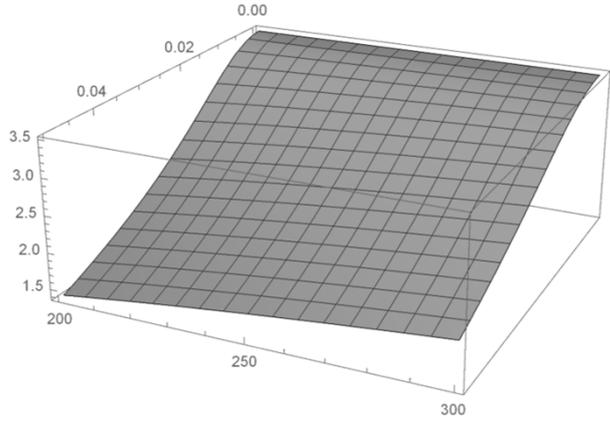


图 5.2: 经典近似下的熵—温度—磁场关系图

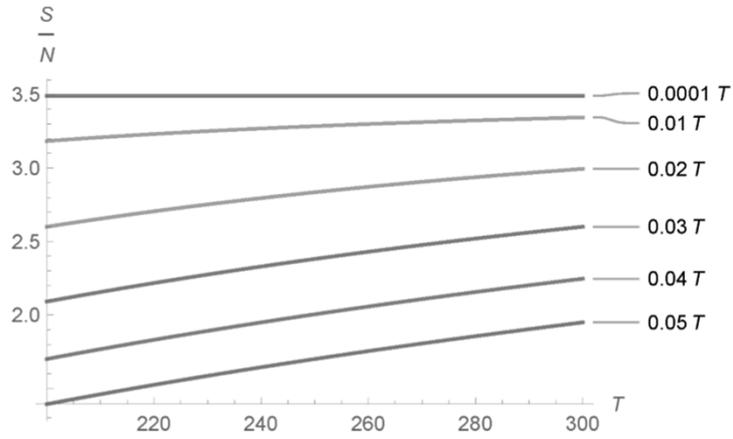


图 5.3: 经典近似下的熵—温度—磁场关系图

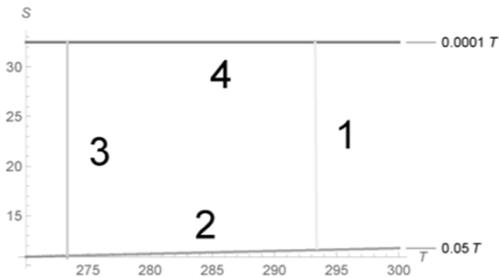


图 5.4: 临界体积与温度, 弛豫时间关系图

相似的我们将制冷范围限定在 273.15K 到 293.15K 之间, 经过数值模拟可以求出两个端点温度的熵变 $\delta S_3 = 21.525 J/K$, $\delta S_1 = 20.946 J/K$ 。对曲线 2,3 积分可以得到有效吸热 $Q_{in} = 5715 J/mol$, 再对曲线 1,2 积分可以得到总放热 $Q_{out} = 6140 J/mol$, 输入的电功 $W = 424.71 J/mol$ 最后得到其制冷效率 $\eta = 1345\%$, 接近卡诺效率的临界值。使用千分之一摩尔的工质 (假设有 2/3 质量的物质作为载体) 约为 1 千克, 使用 0.04s 一次循环, 在理论上可以达到 125W 的功率可以达到应用价值, 其耗电量小于 12W, 节能作用明显。

分析超顺磁具有优势的原因

$$\frac{I}{I_0} = (\coth \alpha - \frac{1}{\alpha})$$



由上式在磁场为 10T 的情况下普通顺磁体物质的 $\alpha = 0.0226$, 其 $\frac{I}{I_0} = 0.0075$, 其极化远未达到饱和值, 而在 50mT 的磁场下超顺磁物质 $\alpha = 4.5575$, 其 $\frac{I}{I_0} = 0.780805$ 已经接近饱和所以其每次可转移的热能远大于普通顺磁体物质。所以可以有效地降低所需磁场, 在低场区就可以达到接近饱和的磁化效率。

PART FIVE

未来展望

后期目标

1. 采用更加精确地模型对超顺磁材料进行分析，如考虑颗粒之间的相互作用，考虑颗粒内原子的具体变化过程；
2. 将相变作用考虑到超顺磁的变化中；
3. 研究磁流体与超顺磁制冷的结合作用；
4. 进行试验测定超顺磁材料的具体磁热性质；
5. 将此磁制冷的方法应用到原子制冷中，使用可控的光场来操控原子运动与磁场的有无，实现在室温条件下的少量原子降温。此项工作为超顺磁工作研究后的重点，将依托所在的量子信息实验室开展研究，具体理论与实验还未开始。

致谢

在本文三个多月的写作过程中我们从无到有，不断修改目标，从最开始的研究铁磁材料的热效应上转移到超顺磁材料上，第一次自己完成一项比较完整的工作，在此我要感谢所有给予我支持的人。特别的感谢第二作者俞颀颀同学在本文的写作中提供的帮助，帮助进行了系列计算与理论推导；感谢邹长玲老师提供了关于原子制冷的想法和实验室对后续实验的支持；感谢叶邦角老师的思路引导。

参考文献

- [1] Helmut Kronmüller and Stuart Parkin. *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*. Volume 4. 2159-2173. (2007).
- [2] Stephen J Blundell and Katherine [英]. *Concepts in Thermal Physics*. (2012).
- [3] 戴道生, 钱坤明编著. 《铁磁学》. (2016).
- [4] 郭贻诚. 《铁磁学》. (2014).
- [5] 近角聪信 [日]. 《铁磁性物理》. (2002).
- [6] E.L.T.Franca, A.O.dos Santos, A.A.Colho, L.M.da Silva. *Science Direct*. (2015).
- [7] A.M.Tishin, Y.I.Spichkin, V.I.Zverev, P.W.Egolf. *Science Direct*. (2016).
- [8] Lan Gilbert, Cristiano Nisoli and Peter Schiffer. *P.R.L.*. (2016).
- [9] A.Farhan, P.M.Derlet, A.Kleibert, A.Balan, R.V.Chaopdekar, M.Wyss, J.Perron, A.Scholl, F.Nolting and L.J.Heyderman. *P.R.L.* (2013)
- [10] Monfared, B., Plam, B., Optimization of layered regenerator of a magnetic refrigeration device, *International Journal of Refrigeration*. (2015).
- [11] Miha Marolt. *Superparamagnetic materials*. (2014).

