

循环磁致冷

戴 闻

(中国科学院低温技术实验中心)

物理学的发展对低温条件提出了各种各样的要求,除了更低的温度以外,有时还要求大的致冷功率,或者对致冷空间的磁场以及介质物性作出特定的限制。

本文所要论及的磁致冷方法,自1926年吉奥克和德拜各自独立提出以来,已经发展成为一项获得1K以下温度的标准技术。然而由于某些技术上的困难,长期以来绝热退磁只是“一次性”的致冷手段,因而限制了它的应用范围。虽然在五十年代希尔等制成了一台利用超导热开关在1K以下连续工作的磁致冷机,但由于在效率、致冷功率等方面竞争不过稀释致冷机^[1],因而未能得到推广发展。

广义的循环磁致冷不仅仅限于1K以下的温区,工作物质也不仅仅限于通常所说的顺磁材料。例如,让铁磁材料在居里温度上下循环,或者使各向异性磁材料在磁场中转动,来实现适当温区的磁致冷。从应用角度来说,磁致冷方法有可能用于常温区的冷冻机,或用于He液化器的焦耳-汤姆孙膨胀级。

近年来,由于冷却大型超导磁体对超流He的需求,使得以获得超流He为目的的循环磁致冷特别引起人们的兴趣。超流He具有极高的导热能力,因此,以超流He作为低温热源的磁致冷机将具有较高的换热效率,从而有可能给出高功率的致冷效果。法国格兰诺布尔核研究中心(CENG)低温部^[2],美国洛斯-阿拉莫斯(Los Alamos)国家实验室^[3]以及日本的东京技术研究所和东芝公司^[4]等都开展了这方面的研究工作。

为了获得超流He,通常是将液He减压降温,而对于高功率的致冷要求(例如:1.8K,300W)^[5],减压过程则需经过流阻连续完成。

这种致冷系统需要有大流量低流阻的换热器,以及多级大容量的抽机。它的投资大,但效率低。以获得超流He为目的的磁致冷机之所以引起人们的重视,除了上面提到的效率方面的优势之外,还在于它具有如下的特点:它可以做成紧凑的结构,可以通过增加工质晶体磁离子浓度,加大工质总量,提高磁场强度,加快工作频率等多种途径来提高致冷功率。它不存在因蒸气压随温度降低呈指数下降而导致的致冷功率随温度降低而急剧下跌的问题(这是减压降温手段的一个大问题)。它自然地使获得的超流He处于1个大气压力之下,使之较饱和状态的超流He具有高的介电性能。

一、循环磁致冷原理

理想顺磁晶体中的顺磁离子基态能级是 $2J+1$ 重简并的。在外磁场作用下,不同 M_J 的子能级发生塞曼劈裂,相对于原来能级位置的移动 $\Delta E = gM_J\mu_B H$,其中 g 是朗德因子, μ_B 是玻尔磁矩, H 是磁场强度。

能级的劈裂导致了各子能级的粒子布居发生相对变化,它们遵从玻耳兹曼分布。显然,磁场越强,上下能级的粒子布居相差越大,从宏观来看则磁化越强。

所谓绝热退磁冷却,是指在顺磁晶体绝热的条件下,撤除外加磁场。由于原来处在较低能级的磁离子数多于处在较高能级的磁离子数,因此当撤除外磁场后,能级恢复到简并态,就整个磁系统来说,需要从周围吸收能量。这个能量来自晶格,结果导致了降温。由热力学得出, $dU = Q + HdM$ 。在绝热退磁过程中, $Q = 0$, $dM < 0$,从而 $dU < 0$,即内能减

少。

实际顺磁晶体中的磁离子基态，即使在零外场条件下也会发生劈裂。对自旋-轨道耦合起主要作用的稀土离子来说，零场劈裂的原因可以归结为：(1) 配位负离子晶体电场的斯塔克效应(对轨道量子数 $L \approx 0$ 的磁离子)；(2) 磁离子之间的偶极相互作用或交换相互作用；(3) 电子与磁性核之间的偶极相互作用以及费米接触超精细相互作用。这些原因所引起的裂距通常在 $10^{-1} - 10\text{cm}^{-1}$ 之间。在 4.2K 以下的磁致冷中，零场劈裂所产生的高于最低能级几十 K ($1.44\text{K} \approx 1\text{cm}^{-1}$) 的子能级几乎是不起作用的。这样的子能级无论在零场下还是在外加磁场条件下，几乎都没有磁离子占据，从而在磁化或退磁化的过程中对布居数的改变没有贡献。例如 $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 石榴石中的 Dy^{3+} 离子，基态为 ${}^6\text{H}_{15/2}$ ，它的 16 个简并子能级在零场时便分裂为八对克喇末二重态，最低能级与次低能级的间距是 70cm^{-1} 。在 4.2K 的温度下，它的零场熵是 $S_0 = R \ln 2$ ，而不是理想状况下的 $S_0 = R \ln (2J + 1)$ 。零场熵 S_0 决定了外加磁场时最大可能的熵变 ΔS_{max} ，后者又决定了在特定低温热源条件下的每循环最大可能致冷量 $T_{\text{低}} \cdot \Delta S_{\text{max}}$ 。

循环磁致冷不同于“一次性”磁冷却之处在于顺磁晶体被交替地磁化和退磁化，并且交替地与高温热源和低温热源换热。顺磁晶体所经历的这个循环过程，在熵焓图上表现为一条封闭的曲线。

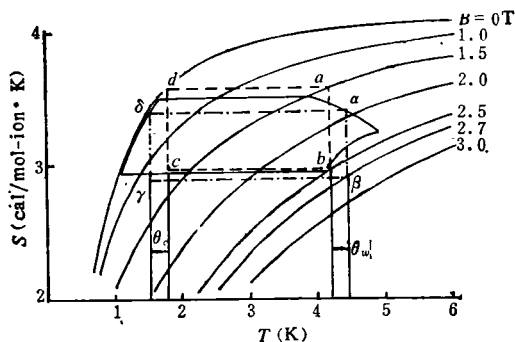


图 1 典型顺磁晶体的熵焓图(工作于 4.2K 和 1.8K 热源间的几种循环;虚线表示卡诺循环,点划实线表示等温差换热循环,实线为退磁到零场再换热的循环)

图 1 是一个典型的顺磁晶体的熵焓图，它通常由特定磁场下的比热测量导出^[6]。具体磁致冷机中的顺磁晶体所经历的循环由磁场分布和晶体相对于磁场的运动方式决定。按照热力学第二定律，卡诺循环具有最高的效率，它由两个等温过程和两个绝热过程组成，即图 1 中的 $abcd$ 。对于绝热过程，通常可以通过工质晶体在两个热源间快速运动来完成。对于等温过程，由于工质晶体本身的热导有限和存在界面热阻，过程必须十分缓慢。缓慢的等温换热虽然保证了效率，但由于单位时间内工质晶体往返的次数少，不可能给出足够的致冷功率。为了兼顾效率和致冷功率，可以采取一折衷方案，即允许工质晶体与热源之间存在一小的换热温差 θ ，让工质晶体以稍快的速度通过高、低温热源。这种工作模式称为等温差换热模式^[7,8]，在图 1 中以 $\alpha\beta\gamma\delta$ 表示。显然，在高、低温热源温度给定的条件下，它的效率低于卡诺循环：

$$\eta_{\text{卡诺}} = \frac{T_{\text{低}}}{T_{\text{高}}}$$

$$\eta_{\text{等温差}} = \frac{T_{\text{低}} - \theta_c}{T_{\text{高}} + \theta_w}$$

其中 θ_c 和 θ_w 分别为低温和高温热源的换热温差。

除了等温差换热模式以外，还可以让工质晶体退磁到零场后再与低温热源接触^[9,10]。这种换热模式要求晶体的零场熵曲线陡峭上升的温区尽量接近 $T_{\text{低}}$ ，否则零场熵曲线的左方面积太小，我们将得不到足够的致冷量。每循环可能致冷量的数学表达是

$$Q_i = \int_{T_{\text{初}}}^{T_{\text{低}}} T dS_0$$

其中 $T_{\text{初}}$ 是工质晶体退磁到零场时的温度， dS_0 是零场熵变。每循环实际致冷量小于上述可能致冷量 Q_i 。工质的热导越好，工质与液 He 间的热阻越小，则实际值越接近 Q_i 。

总之，在磁致冷机的设计中，不仅要考虑磁场的分布，工质晶体相对于磁场的运动方式，还必须考虑工质晶体的物性以及界面特性。只有三者之间的恰当匹配，才有可能制成高效、高功

率的致冷机。

二、循环磁致冷实例

循环磁致冷机的基本组成是工质晶体、高温热源、低温热源、磁体以及驱动装置^[11]。在以超流 He 为目的的磁致冷中，高温和低温热源就是液 He 本身。如前所述，令工质晶体与两种状态的液 He 交替接触而形成的热开关，在换热效率方面优于固体热开关（机械的、超导的或磁阻的）和气体热开关。工质晶体的磁化和退磁化是依靠工质晶体和磁场的相对运动完成的。这种相对运动可以是环形的磁晶体在特定分布的磁场中绕其旋转对称轴匀速转动，也可以是圆柱形磁晶体在磁线圈内外往复运动，还可以通过磁体的励磁和退磁来实现，而磁体和磁晶体都是不动的。

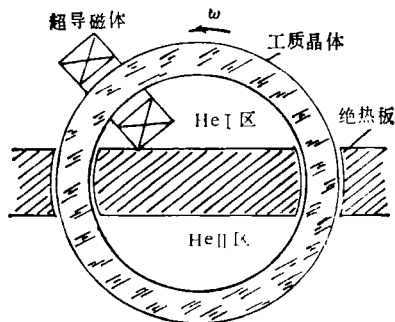


图2 旋转式磁致冷机

斯蒂耶特 (Steyert) 及合作者于 1977 年制成了一台旋转式的磁致冷机，达到了液 He 的 T_{λ} 的低温^[12]。它的基本结构如图 2 所示。两个液池被绝热板隔开，只有环形工质晶体穿过的地方是相通的。磁场的分布要使得匀速转动的环形工质晶体在 He I 液池中磁化，在 He II 液池中退磁化。环形晶体的每个截面随时间在温熵图上所描出的径迹，正是在某一特定时刻所有截面各自的状态在温熵图上的对应点所组成的封闭曲线。这个概念对磁场分布的设计是很重要的。旋转式磁致冷机的一个重要特点是，运转平稳，摩擦损失小，因为它的驱动力矩是不随时间改变的。

Delpuech 和 Lacaze 等人于 1981 年制成了一台往复式磁致冷机^[2]。从那时起，直到 1983 年，这台装置几经改进，达到了较为理想的效果^[7,8]。本文拟从这台装置的改进发展讨论一些设计原理方面的问题。

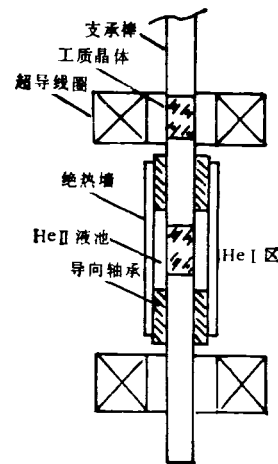


图3 往复式磁致冷机

Delpuech 和 Lacaze 的致冷机（以下简称 D-L 致冷机）其基本结构如图 3 所示。1.8K 和 4.2K 两个液池被绝热墙分开。镶有圆柱形工质磁晶体的支承棒在导向轴承内往复运动，从而完成磁化放热和退磁化吸热的循环过程。

D-L 致冷机起初的几个运行方案都是使工质晶体退磁到零场以后再与 1.8K 液池接触换热。正如第一节中所指出的，为了获得较大的致冷量，我们希望晶体材料的零场熵陡峭上升的温区，是在 1.8K 以下而又靠近 1.8K 的范围内，也就是要求零场磁比热峰处于上述温度范围内。在 D-L 致冷机上，曾经采用过的无水 $Gd_2(SO_4)_3$ ，在这方面就不如后来采用的 $Gd_3Ga_5O_{12}$ 。考虑到单晶的热导率大大高于粉末多晶体，当 D-L 致冷机选用了单晶 GGG（即 $Gd_3Ga_5O_{12}$ ）作为磁工质后，致冷功率一下子从 0.12W 提高到了 1.15W^[9]。当然磁工质的体积是不变的。由于机械装置和磁体孔径的限制，D-L 致冷机上圆柱形磁工质的直径均为 2.4cm。

D-L 致冷机的第二步改进是将工质晶体位置随时间的正弦运动换成“双斜运动”，即一个循环只包括两种运动速率，其中快速率对应

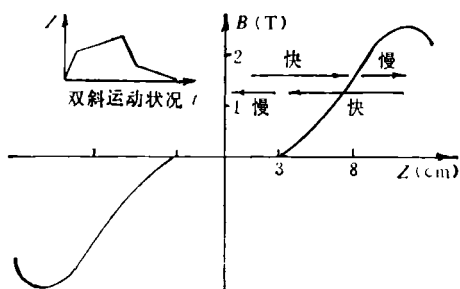


图4 “双斜运动”状况及磁场分布(Z 是坐标, B 是磁场强度, t 是时间)

绝热过程,而慢速率对应工质晶体与高温、低温热源的换热。“双斜运动”的 $Z-t$ 关系和磁场分布见图4。这一改进又将致冷功率提高到 $1.20\text{W}^{[9]}$, 对应的工作频率是 0.9Hz , 最大磁化场是 2.5T 。它在温熵图上描出的循环径迹在图1中以实线表示^[3]。

“双斜运动”提供了实现等温差换热模式的可能性。如前所述,由于工质晶体与液 He 之间的热导 h 是有限的,因而等温差换热就意味着等热流换热,即

$$dQ/dt = Ah\theta = \text{常数},$$

其中 θ 是温差, A 是表面积, dQ/dt 是单位时间的换热量。 dQ/dt 与晶体物性参量、磁场分布以及运动方式间的关系满足

$$dQ/dt = \frac{TdS}{dB} \cdot \frac{dB}{dZ} \cdot \frac{dZ}{dt}.$$

既然“双斜运动”中换热阶段的运动速度 dZ/dt 不变,那么在等温差换热的模式下,如果知道了磁晶体的温熵关系 TdS/dB , 就可以求得所需的磁场分布 dB/dZ 。因此说磁晶体的熵作为磁场和温度函数,在磁致冷机的设计中是基本的参量。

如前所述,晶体与液 He 之间的换热温差 θ 越小,则循环效率越接近卡诺效率。在实现了等温差换热模式之后,在 D-L 致冷机上又进行了减小界面热阻的改进。界面热阻的大小取决于 Ah 的乘积, h 在低温热源中是指卡皮查界面热导,在高温热源中则是沸腾传热系数。 h 的提高有赖于细致的界面物理研究,然而为了减小界面热阻,可以采取增加工质晶体表面积 A

的办法。在 D-L 致冷机上,通过在工质晶体表面加工出鱼鳞坑,使换热面积提高了近两倍。结果致冷功率又得到了提高。仅仅使用 18cm^3 的 GGG 单晶(原来是 36cm^3),在 1.8K , 获得了 1.35W 的致冷功率^[7,8]。当然在加工出鱼鳞坑以后,工质晶体的往复运动将引起 He I 与 He II 的掺和,由此将增加致冷功率的损耗。因此,鱼鳞坑尺寸的选择有个权衡利弊的问题。此外,在鱼鳞坑的内表面,由于汽泡不易逃逸,所以沸腾传热系数将有所减小,高温热源中换热得不到明显的改善。

在以上的换热讨论中,我们只考虑了工质晶体与液 He 间的界面热阻,忽略了工质晶体内部的热阻。在严格考虑时,必须求解热传导方程。由于晶体热导率和界面热导随温度变化很大^[4],所以相应的热传导方程是非线性的。求解这个方程较为困难,然而对于我们深入了解致冷机内部的热力学过程,进而提出更好的设计方案却很有意义。

三、循环磁致冷中的物理问题

在“一次性”绝热退磁冷却的实验中,通常的目的是获得尽量低的温度,因此要求磁离子之间的相互作用尽可能小。这种相互作用越小,不同 M_J 子能级间的零场裂距也就小,这在温熵图上表现为零场熵曲线 $S_0(T)$ 在很低的温度下急剧地上升。显然,这对于获得尽量低的温度是有利的。然而,磁离子间的相互作用通常与它们之间的距离成反比。相互作用小了,单位体积的磁离子数也就少了,从而减小了单位磁晶体的致冷功率。对于以结构紧凑,功率密度高为特点的磁致冷机来说,上述情况是不适宜的。事实上,在 D-L 致冷机上使用的 GGG 单晶,由于其中的 Gd^{3+} 磁离子超出化学计算比,结果实际致冷功率超出了按照标准 GGG 温熵图的计算值。

以上讨论未涉及自发磁化问题。实际上,当温度低到某一阈值,绝大多数顺磁晶体都将发生铁磁或反铁磁转变。如果某种晶体的磁有

序相变温度高于磁致冷机低温热源的温度，则在磁晶体循环过程中将产生不可逆熵增。这种晶体不适用于循环磁致冷。磁有序转变可从磁化率的测量探测到，因此这种探测可作为寻找磁致冷材料的筛选手段。

我们已经说明磁熵作为温度和磁场的函数，在磁致冷机的设计中是基本的参量。然而为了获得这个函数关系所需进行的磁场下的比热测量，却是一项十分繁杂的工作。能否减少工作量，例如只测量某一特定磁场下的比热，进而导出全部函数关系，对此下面作一简要分析。

对于简单顺磁体来说，磁熵 $S(H, T)$ 满足

$$S(H, T) = Nk_B \left\{ \frac{x}{2J} \coth \frac{x}{2J} - \frac{(2J+1)x}{2J} \times \coth \frac{(2J+1)x}{2J} + \ln \left[\frac{\sinh \frac{(2J+1)x}{2J}}{\sinh \frac{x}{2J}} \right] \right\},$$

其中 $x = \frac{gJ\mu_B H}{k_B T}$ ， H 是外加磁场强度。实际磁晶体并非简单顺磁，磁离子之间的相互作用将使磁熵偏离上述计算值。

按照外斯分子场理论，可以证明，只要将上述磁熵表达式中的 H 换成 H_B ，则可以直接求解磁熵。 $H_B = H - H_{\text{分子场}}$ ，而

$$H_{\text{分子场}} = \theta^* \frac{3k_B}{g\mu_B(J+1)} B_J \left[\frac{g\mu_B J(H - H_{\text{分子场}})}{k_B T} \right],$$

这里 B_J 是布里渊函数， θ^* 是一个可调参量。

对于某种磁离子来说， g 和 J 通常是已知的。假定 θ^* 为一个数值，可以用上式通过叠代求得一组 (H, T) 所对应的 $H_{\text{分子场}}$ 。用这样一组 $(H, T, H_{\text{分子场}})$ 去求磁熵，如果与我们已经测得的一条曲线相吻合，则说明我们所假定的可

调参量值是合理的，进而可以利用这个 θ^* ，通过简单顺磁的磁熵表达式求解全部 $S(H, T)$ 关系。这种办法已被实验证明是有效的。

磁致冷机的研制为许多 He II 温区的基础研究增添了应用意义。除了前面提到的比热、磁化率外，与之有关的基础研究还包括：He II 与晶体传热的卡皮查热阻、晶体的热导率以及晶体的制备等问题。

本文是在洪朝生教授指导下完成的。

参 考 文 献

- [1] 阎守胜, 物理, 4(1975), 111.
- [2] C. Delpuech et al., *Cryogenics*, 21(1981), 579.
- [3] J. A. Barclay et al., Los Alamos National Laboratory Report, LA-8746-MS, May (1981).
- [4] T. Hachimoto et al., Proc. ICEC-9, Published by Butterworth and Co (Publishers) Ltd, (1982), 22.
- [5] A. F. Lacaze et al., Proc. ICEC-9, Published by Butterworth and Co (Publishers) Ltd, (1982), 14.
- [6] R. A. Fisher et al., *J. Chem. Phys.*, 59(1973), 4652.
- [7] A. F. Lacaze et al., *Cryogenics*, 23(1983), 427.
- [8] A. F. Lacaze et al., Proc. CEC-83, Colorado Springs, (1983).
- [9] A. F. Lacaze et al., Proc. CEC-81, San Diego, (1981), HB6.
- [10] A. F. Lacaze et al., *Adv. Cryog. Eng.*, 27(1982), 703.
- [11] A. F. Lacaze, Thèse, Published by Institut National Polytechnique de Grenoble-FRANCE, (1982).
- [12] W. P. Pratt et al., *Cryogenics*, 17(1977), 689.
- [13] 戴闻, 低温物理, 5(1983), 306.
- [14] B. Daudin et al., *J. Mag. Mag. Mat.*, 27(1982), 315.