

惊异的最新成就^[19].

当快离子轰击固体时,像牛胰岛素和 C₆₀球这样极端复杂的大分子可以整体被击出.图6形象地画出了这一物理过程.这一现象已被用于研究对生命过程有重要影响的 DNA 分子的链断裂位置.

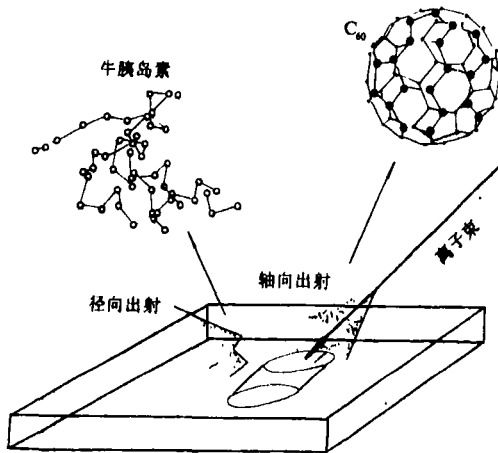


图6 加速器产生的高能重离子能从固体中击出完整的大分子

参 考 文 献

[1] 杨福家,科学,39-1(1987),27.

[2] B. Craseman, Report of the Ad Doc Panel on Accelerator-Related Atomic Physics Reserch, NAS, Washinton D. C. ,(1976).

[3] W. E. Meyerhof, Report of the Workshop on accelerator-Based Atomic & Molecular Science, Univ. of Connecticut, (1981).

[4] 美国物理学评述委员会著,伍列尧、陈凌冰译,原子分子物理与光学——90年代物理学,科学出版社,(1993).

[5] 叶慧、杨福家,物理学进展,2-1(1982),18.

[6] F. Q. Lu, J. Y. Tang, B. I. Deutch, *Phys. Rev. C*, **25** (1982), 1476.

[7] Shu Wei, Lu Fuquan, Wu Songmao et al. , *Phys. Rev. A*, **44** (1991), 1843; *Phys. Rev. A*, **43** (1991), 1451.

[8] J. Jin and D. Church, *Phys. Rev. Lett.* , **10** (1993), 3213.

[9] H. W. Kugel and D. E. Murnik, *Rep. Prog. Phys.* , **40** (1970), 297.

[10] D. R. Dewitt, D. Schneider, M. W. Clark et al. , *Phys. Rev. A*, **44** (1991), 7185.

[11] T. Tanab et al. , *Phys. Rev. A*, **45** (1992), 276.

[12] D. W. Spooner et al. , *Phys. Rev. Lett.* , **58** (1987), 341.

[13] Zhang Chengteng, Xu Junshan, Guo Zhendi et al. , *Chin. Phys. Lett.* , **6** (1989), 4.

[14] S. Datz et al. , *Phys. Rev. A*, **41** (1990), 3559.

[15] J. C. Levin et al. , ORNL-6508, (1988).

[16] 施伟、方渡飞、陆福全等,复旦学报, **33** (1994), 27.

[17] L. Andersen, M. Charlton, B. I. Deutch et al. , Annual Report, Institute of Phys. , Aarhus Univ. , Denmark, (1990), 36.

[18] 高海滨等,物理学报, **42** (1993), 1910.

[19] R. E. Johnson and Bo U. R. Sundqvist, *Physics Today*, **45-3** (1992), 28.

宽温区磁致冷机工质材料的优化*

戴 闻

(中国科学院低温技术实验中心,北京 100080)

摘 要 评述了在室温以下的整个低温温区磁致冷机工质材料的研究进展,其中包括为扩展有效致冷温区而设计的复合铁磁材料,新近发展迅速的纳米磁致冷材料,在 H₂ 液化器中适用的稀土金属间化合物,以及纯 4f 族合金等.评价了各种工质材料的性能.通过对磁致冷 H₂ 液化器的焓分析,给出了工质材料的优化判据.

关键词 磁致冷,磁致冷材料,磁热效应

* 国家自然科学基金资助项目.

1994年11月21日收到初稿,1994年12月16日收到修改稿.

1989年,美国新泽西州市场研究部编辑出版了一本学术论文集,题目为“磁致冷——打破传统效率的极限”。之后,由于新闻传媒关于“磁冰箱即将面市”的不准确报道,在我国曾引起相关课题大面积上马的局面。尽管在当时有些研究目标订得过高,5年来,在各国科技人员的共同努力下,磁致冷技术的理论与实践确实取得了实质性的进展。目前,磁致冷 H_2 液化器的研制工作正在向商品化迈进^[1]。

在法国格兰诺布尔核研究中心,Seyfert等人从实验和计算机模拟西方面研究了在15—4K温区建立有功磁蓄冷(active magnetic regeneration)式致冷机(以下称AMR致冷机)的可行性^[2]。Smith等人根据在美国麻省理工学院(MIT)对联级卡诺循环的研究结果指出,为提高效率,循环参数(外场和换热流体)与工质的磁热特性必须在时间和空间两方面均得到适当的匹配^[3]。美国海军David Taylor舰船研究和发展中心提出了300—4K磁致冷He液化器的实施方案,并计划用于大型舰船的超导推进^[4]。Hashimoto等人根据他们在日本的研究工作提出,工质芯体应由不同居里温度的材料按比例构成^[5]。Zimm等人根据美国宇航公司对一系列稀土金属间化合物的研究,确认了 $GdNi_2$ 和 $GdPd$ 在80—20K致冷中的应用价值^[6]。上述材料被制成工质芯体,其性能在DeGregoria的AMR实验致冷机中进行了测试^[7]。1992年美国宇航公司和空气产品公司公开了每天0.1t产量的双级AMR氢液化器的设计,这项工作为建立每天1t液氢产量的大型装置奠定了基础^[8]。

1 最佳化复合工质材料

图1定性描述了由重稀土Gd和Tb构成的复合工质温熵图^[9]。其中场强为 H_1 的低场熵曲线包含有两个“尖点”,它们是由Gd和Tb在磁相变温度的比热跳变所引起。带有回热的磁Ericsson循环由四了上过程组成:(1)等

温磁化($A \rightarrow B$),工质将磁化热交给高温(T_h)热交换器;(2)等场冷却($B \rightarrow C$),工质沿蓄冷液体柱^[10]向低温端运动;(3)等温退磁($C \rightarrow D$),工质从 $T = T_c$ 的低温热交换器吸热,产生致冷效果;(4)等场升温($D \rightarrow A$),工质沿蓄冷液体柱从低温端向高温端运动。整个循环中工质只在 T_h 和 T_c 两个温度下与环境发生热交换,蓄冷液体柱在 T_h 和 T_c 之间保持稳定的温度梯度。在理想情况下,工质在 $B \rightarrow C$ 过程中,放给蓄冷液体的热量等于在 $D \rightarrow A$ 过程中从蓄冷液体吸收的热量。过程($B \rightarrow C$)和($D \rightarrow A$)被称为回热过程,它的功能是扩展致冷温度范围。著名的Brown致冷机^[10]实施的正是这种循环。

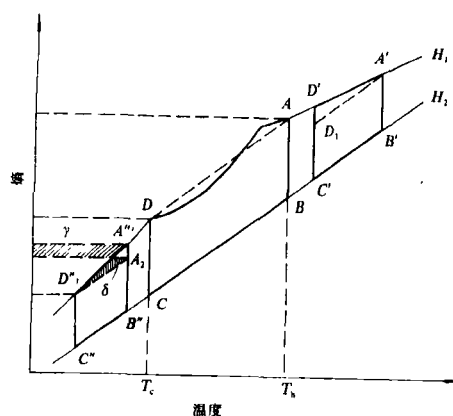


图1 各种可能的Ericsson致冷循环

显然,如果图1中的曲线 BC 和曲线 DA 走向平行,则循环具有卡诺致冷系数 $\mathcal{E}_{\text{卡诺}} = T_c / (T_h - T_c)$ 。不幸,上述熵曲线平行的要求,对于单一工质材料来说是不可能满足的。当温度从 $T = 0K$ 开始升高,单一材料的等磁场熵曲线先发散,而后收敛^[11,12]。在熵曲线发散的温区,如图1中的循环 $A''B''C''D''$,工质在一对回热过程中与蓄冷液体热交换的代数和是工质净吸热;在熵曲线收敛的温区,如图1中的循环 $A'D'B'C'$,回热过程热交换的代数和是工质向蓄冷液体放热;当循环的 T_h 和 T_c 分别处于熵曲线收敛和发散的温区,原则上回热的平衡可以实现。但是对于单一工质的Ericsson循环来说,

必然伴随有 $\Delta S_M(T_h) > \Delta S_M(T_c)$, 因此同样不能实现具有卡诺效率的循环。

采用两种不同居里温度的磁热材料按一定比例构成复合材料将可能克服上述困难. 文献 [9] 对单一磁工质给出了在一对回热过程中工质的净吸热与磁化强度的依赖关系, 并把它用于决定复合磁工质构成的比例. 对于 300—240K 致冷温跨的循环, 当我们采用 Gd 和 Tb 构成复合工质, 并要求回热过程的净吸热为零时, 则由计算确定的 Gd 对 Tb 的体积比是 74 : 26. 如此构成的最佳化的复合工质温熵图如图 2 所示^[9]. 我们看到, 对于不同的工作磁场, 均有 $\Delta S_M(T_h) = \Delta S_M(T_c)$. 这就是说, 在温熵图近似的层次上, 我们不仅实现了回热平衡, 而且有可能有十分逼近卡诺效率。

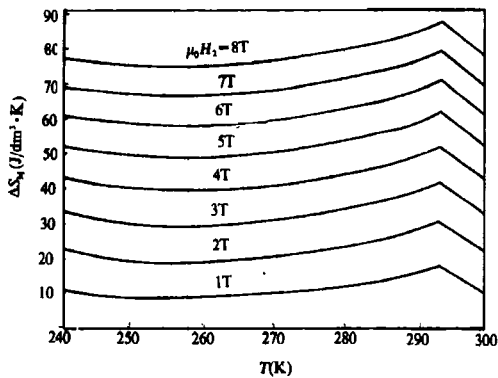


图 2 按最佳化原则确定的 Gd-Tb 复合工质熵图. ($\mu_0 H_1 = 0.05\text{T}$, $\mu_0 H_2 = 1-8\text{T}$, μ_0 为真空磁导率)

2 纳米磁工质材料

在 $T < 15\text{K}$ 的温区, 含有 Gd^{3+} 离子的顺磁晶体 (例如钆镨石榴石) 被认为是理想的工作物质, 但是在 $T \sim 20\text{K}$ (He 液化节流级的温度) 时, 顺磁晶体在施加外场时所能排出的磁熵变得很小^[11], 从而限制了这类材料在 He 液化中的应用。

美国国家标准技术研究院 Shull 领导的小组, 根据平均场理论, 计算了耦合成纳米尺寸磁有序集团的系统在外场下的磁熵变, 并与相互

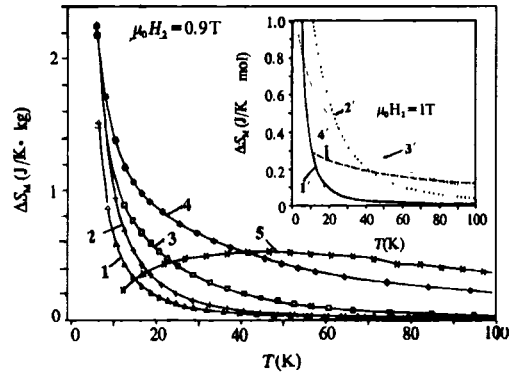


图 3 $\text{Gd}_3\text{Ga}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ 的熵图 ($\mu_0 H_1 = 0$, 其中插图是理论计算结果, 曲线 1 的 $x=0$, 曲线 2 的 $x=1$, 曲线 3 的 $x=1.75$, 曲线 4 的 $x=2.5$, 曲线 5 的 $x=5$, 曲线 1' 是自旋为 7/2 的原子, 曲线 2' 为 10 个原子的集团, 曲线 3' 为 30 个原子的集团, 曲线 4' 为 100 个原子的集团)

独立的单个自旋系统相比较^[13]. 他们发现, 在特定外场的 ΔS_M-T 图上, 前者的行为比后者平缓, 因而前者作为致冷工质具有更宽的有效温区. 在理论的引导下, Shull 等测试了 $\text{Gd}_3\text{Ga}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ (GGIG) 系统, 其结果如图 3 所示^[13]. 在 GGIG 中, 由于 Fe^{3+} 离子的中介作用, Gd^{3+} 离子耦合成磁有序集团, 并表现出超顺磁行为. 铁含量越高, 集团尺寸越大, 在较高温区, ΔS_M 的增量也越大. 图 3 表明, 对于 0.9T 的外场, $x=2.5$ 是最佳组分. 当 Fe 含量再增加, 超过 Fe 子晶格的逾渗阈值, 材料将成为铁磁性. Shull 的发现对于采用低场实现 $T \sim 20\text{K}$ 温区的磁致冷具有特别重要的价值。

3 稀土金属间化合物工质材料

80—20K 的致冷主要用于液 N_2 预冷的 H_2 气液化. 由于在航天燃料和储能方面直接的经济效益, 在这个温区的磁致冷研究特别受到重视. 在 20K 以上, 顺磁晶体作为工作物质不再适用, 而应代之以铁磁材料^[14]. 从制备 AMR- H_2 液化器工质芯体的应用角度, Zimm 等研究了 GdPd , GdNi , GdNi_2 和 RAl_2 (R 是重稀土) 的磁热特性^[6]. GdPd 和 GdNi 均为正交 CrB 结物理

构, 它们的比热 $C_p(T)$ 和绝热磁化温升 $\Delta T_s(T)$ 作为温度的函数均具有尖锐的极大, 即二者都具有明确的居里温度, 分别为 38K 和 70K. 如果不计 Pd 金属昂贵这个因素, GdPd 将是在 40—20K 级很适用的工质材料. GdNi₂ 和 RAl₂ 都是 MgCu₂ 结构 Laves 相化合物. 前者有明确的居里温度 ($T_0 = 75K$), 具有类似于 Gd 的标准铁磁相变行为, 因而被认为是 80—40K 级适用的工质材料. 在 RAl₂ 中, R 可以是两种重稀土元素. 因此, RAl₂ 的居里温度可以通过重稀土 R 的分配进行调整.

Hashimoto 等也曾对不同稀土分配的 RAl₂ 进行了磁热特性的研究^[5]. 他们从实验上证实, 用 ErAl₂, HoAl₂ 和 Ho_{0.5}Dy_{0.5}Al₂, 按大约 3 : 2 : 5 的比例构成复合工质材料, 将在 10—40K 的温度范围内得到类似于本文图 2 的接近平行的 $\Delta S_M(T)$ 曲线簇.

4 纯 4f 族合金工质材料

从居里温度的角度考虑问题, 重稀土及其合金应是 300—77K 温区适合的工质材料. 此类合金的第一有序温度作为平均 DeGennes 因子的函数服从统一的关系式, 即

$$T_0 = 46\bar{G}^{2/3},$$

$$G = (g-1)^2 J(J+1),$$

其中 g 是朗德因子, “平均”则按照合金各组分的摩尔比计算, “因子 G ”在物理上表示自旋角动量在总角动量 J 方向上投影的平方. 图 4 是上述规律的图形表示^[15]. 图中以黑体符号表示的相变属于从顺磁到铁磁的相变, 其余的均属于从顺磁到反铁磁的相变.

当稀土 Dy 从室温冷却, 首先进入的磁有序态是螺旋反铁磁态 (Helix), 第一有序温度 $T_N = 178.5K$. 继续降温到 $T = 85K$, Dy 的自旋成为铁磁性的共线排列. 在低外场下, 在 T_N 以下大约十几 K 的温度范围内, Dy 的等场磁化强度随温度的变化率 $(\partial M / \partial T)_H > 0$, 因而产生负的磁热效应, 即绝热退磁时温度升高. 在拟建造的以 Gd, Tb, Dy, Ho 为工质的宽温区致冷机

中^[4], 这类反常的磁热行为给工质材料的匹配设计带来困难. 以归纳实验数据为目的, 在外斯分子场理论的基础上, 我们建立了一个唯象模型, 用于计算 Dy 的磁化强度 $M(T, H)$ 和磁熵 $\Delta S_M(T, H)$ ^[16]. 进而通过 $\Delta S_M(T, H)$ 求得绝热磁化温升 $\Delta T_s(T, H)$, 结果均与实验基本相符.

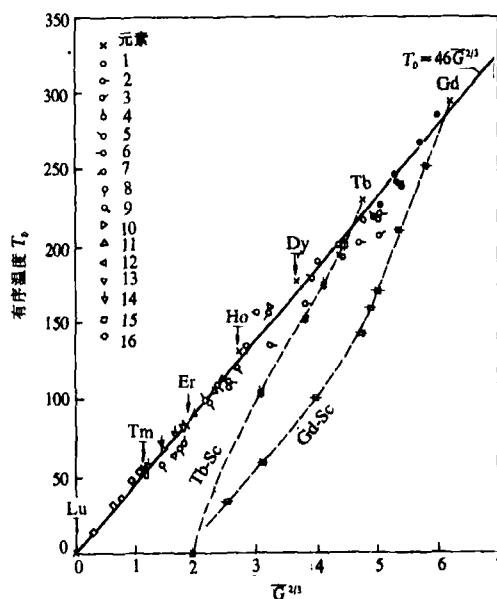


图 4 有序温度作为 DeGennes 因子的函数
(1 为 Gd-Dy; 2 为 Gd-Er; 3 为 Gd-Ho; 4 为 Gd-Tm; 5 为 Gd-Lu; 6 为 Tb-Lu; 7 为 Dy-Ho; 8 为 Dy-Er; 9 为 Dy-Tm; 10 为 Dy-Lu; 11 为 Ho-Er; 12 为 Ho-Tm; 13 为 Ho-Lu; 14 为 Er-Tm; 15 为 Er-Lu; 16 为 Tm-Lu)

从图 4 我们看到, 轻稀土 Sc 与 Gd 组成的合金在转变温度低到约 170K 时仍然保持简单的从顺磁到铁磁的相变行为. 这提示我们, 轻稀土对反铁磁相具有抑制作用. 最近我们从低场磁化强度的角度研究了 Dy-Nd, Dy-Pr 和 Gd-Dy-Nd 三个系列的合金. 实验表明, 少量轻稀土的掺入大大压缩了重稀土原有的反铁磁态的温度范围. 这将有助于克服重稀土合金反常的磁热行为, 并拓宽工质材料的选择范围.

5 工质材料的优化判据

在液 N₂ 预冷的 AMR-H₂ 液化器中, 超导

磁体在机械功的驱动下相对于工质芯体往复运动,使后者绝热磁化或退磁化.强迫流动的高压 He 气(10atm),作为换热流体,在每循环的等磁场期间流经工质芯体,从而降低自身的温度.在高压 He 气与 H₂(1atm)的换热器中,前者把冷量交给经液 N₂ 预冷的 H₂,并最终使 H₂ 液化^[1].下面,我们利用“焓”概念对各部分的热力学过程进行统一标准的评价,并讨论工质材料的优化判据.

对于 H₂ 液化器整机,输入焓仅有两部分,即驱动超导磁体的机械功和强迫高压 He 气流动的机械功.收益焓则由液 H₂ 产量衡量.本文主要分析与工质有关的焓损.工质焓定义为

$$E_x = [U - T_n S - \mu_0 V H M]_{\text{mat}},$$

其中 V, U, S 和 M 分别是工质的体积、内能、熵和磁化强度, $T_n = 77\text{K}$ 是环境温度. H 是外场.高压 He 气流的焓定义为

$$E_x = [m(h - T_n S)]_{\text{He}},$$

其中 m 是每次流经工质的 He 气质量, h 和 S 为单位质量的焓和熵.工质与 He 气流之间的焓迁移仅仅发生在两个等场过程中.在工质低场升温过程中,工质的焓减少,He 气流的焓增加,前者的数值大于后者,二者之差即为焓损.在工质高场降温的过程中,工质焓增在数值上小于 He 气流的焓减,也造成焓损.等场过程的焓损主要来源于:(1)工质与 He 气之间的传热焓增;(2)He 气受迫流经工质芯体时的粘滞耗散;(3)沿工质芯体的轴向热导.

在绝热磁化和退磁化期间,焓损主要来源于涡流加热.因此,除了限制工质小球的尺寸以外,还要求工质的电阻率不能太低.稀土合金在 $T < 20\text{K}$ 时,其电阻率特别小($0.06\mu\Omega \cdot \text{cm}$),这点必须引起注意.

工质元每经历一个周期,在温熵图上均描出一条封闭曲线,曲线所包围的面积即外力对工质元所作的机械功.由于磁力在循环过程中其方向和幅值不断变化,所以驱动超导磁体往复运动的机械功将大于全体工质元相应面积总

和所代表的功.每经历一个周期以后,工质的状态复原.因此可以说,工质起一个将机械焓转化为流体焓的中介作用.高压 He 气每周期的焓增小于上述全体工质元相应面积总和所代表的功.

为了获得较大的绝热退磁温降,希望工质的晶格比热较小,即具有较高的德拜温度.技术磁化阶段必然伴有磁滞损失,选择低场 $H_1 \neq 0$,将有助于减小这项损失^[14].工质材料的热处理对磁热行为的影响也很大^[17].此外,在等场过程焓函数计算时,还应考虑由于退磁场造成的对理想等场过程的偏离^[18].

参 考 文 献

- [1] L. Zhang, S. A. Sherif, T. N. Veziroglu et al., *Cryogenics*, **33** (1993), 667.
- [2] P. Seyfert, *Adv. Cryog. Eng.*, **35** (1990), 1087.
- [3] J. L. Smith, Iwasa, F. J. Cogswell, *Adv. Cryog. Eng.*, **35** (1990), 1157.
- [4] G. Green, J. Chafe, J. Stevens et al., *Adv. Cryog. Eng.*, **35** (1990), 1165.
- [5] T. Hashimoto and T. Kuzuhara *J. Appl. Phys.*, **62** (1987), 3873.
- [6] C. B. Zimm, E. M. Ludeman, M. C. Severson et al., *Adv. Cryog. Eng.*, **37** (1992), 883.
- [7] A. J. DeGregoria, L. J. Feuling, J. F. Laatsch et al., *Adv. Cryog. Eng.*, **37** (1992), 875.
- [8] D. Janda, T. DeGregoria, J. Johnson et al., *Adv. Cryog. Eng.*, **37** (1992), 891.
- [9] D. Wen, *J. Appl. Phys.*, **71** (1992), 5272.
- [10] G. V. Brown, *J. Appl. Phys.*, **47** (1976), 3673.
- [11] W. Dai, E. Gmelin, R. Kremer, *J. Phys. D***21**(1988), 628.
- [12] W. Dai, and G. F. Liu, *Chin. Sci. Bulletin*, **39** (1994), 248.
- [13] R. D. McMichael, J. J. Ritter, R. D. Shull, *J. Appl. Phys.*, **73** (1993), 6946.
- [14] 戴闻、张亮, *物理*, **19** (1990), 754.
- [15] R. M. Bozorth, *J. Appl. Phys.*, **38** (1967), 1366.
- [16] 戴闻, *低温物理学报*, **14** (1992), 433.
- [17] M. P. Annaorazov, R. A. Asatryan, G. Myalikgulyev et al., *Cryogenics*, **32** (1992), 867.
- [18] 戴闻, *低温物理学报*, **15** (1993), 51.