

**Univerzita Karlova v Praze  
Matematicko-fyzikální fakulta  
Katedra fyziky nízkých teplot**



**Adiabatická demagnetizace  
jako nová úloha fyzikálního praktika**

**Magnetické chlazení**

Michaela Blažková

Disertační práce

Praha 2005

ADIABATICKÁ DEMAGNETIZACE  
JAKO  
NOVÁ ÚLOHA FYZIKÁLNÍHO  
PRAKTIKA  
MAGNETICKÉ CHLAZENÍ

Michaela Blažková

Praha 2005

## **Poděkování**

Děkuji panu Doc. RNDr. Miloši Rotterovi, CSc. za odborné vedení mé práce, zejména za cenné rady při konzultacích, vstřícnost a trpělivost při práci a za pečlivé přečtení rukopisu disertační práce.

Za pomoc při přípravě vzorků děkuji Doc. RNDr. Pavlu Svobodovi, CSc. z katedry fyziky elektronových struktur MFF UK, Dr. E. H. Brückovi, Dr. O. Tegusovi z Univerzity v Amsterdamu. Za poskytnuté vzorky děkuji RNDr. Zdeňku Jirákovvi z Fyzikálního ústavu Akademie věd České republiky, CSc. a Ing. Janu Dupákovi, CSc. z Ústavu přístrojové techniky AV ČR.

Za pomoc při měření magnetických vlastností vzorků a za cenné rady při konzultacích bych chtěla poděkovat RNDr. Evě Šantavé, CSc. a Ing. Josefu Šebkovi, CSc. z Fyzikálního ústavu Akademie věd České republiky a všem členům katedry fyziky elektronových struktur MFF UK.

Ing. F. Soukupovi ze společné laboratoře nízkých teplot MFF UK a Fyzikálního ústavu AV ČR děkuji za zhotovení zdroje stabilizovaného proudu pro měření s platinovým teploměrem.

Svůj dík bych chtěla vyslovit také všem kolegyním a kolegům z katedry fyziky nízkých teplot a ze společné laboratoře nízkých teplot, kteří vytvořením přátelského ovzduší, ochotou pomoci a poradit přispěli k vytvoření této práce.

Velmi děkuji své rodině za podporu a trpělivost.



# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>5</b>
<b>1 MAGNETICKÉ CHLAZENÍ</b> .....	<b>6</b>
1.1 MAGNETICKÉ CHLAZENÍ V OBLASTI NÍZKÝCH TEPLOT .....	6
1.1.1 Historie magnetického chlazení .....	6
1.1.2 Adiabatická demagnetizace .....	8
1.1.2.1 Cyklus adiabatické demagnetizace .....	8
1.1.2.2 Entropie .....	11
1.1.2.3 Cyklus adiabatické demagnetizace z hlediska energetického spektra.....	13
1.1.3 Paramagnetické látky .....	14
1.1.3.1 Granáty.....	16
1.1.3.2 Kamence.....	18
1.1.3.3 Dusičnan ceritohořečnatý.....	18
1.1.3.4 Směs materiálů $\text{DyVO}_4$ a $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ .....	20
1.1.3.5 Van Vleckova paramagnetika .....	22
1.1.4 Magnetické refrigerátory operující v oblasti nízkých teplot .....	23
1.1.4.1 Tepelné klíče .....	24
1.1.4.2 Jednostupňový magnetický refrigerátor ke chlazení z 10 K na 2 K.....	26
1.1.4.3 Mikro ADR .....	28
1.1.4.4 Dvoustupňový magnetický refrigerátor .....	31
1.1.4.5 Třístupňový kontinuální magnetický refrigerátor .....	33
1.1.4.6 Komerčně vyráběný magnetický refrigerátor .....	34
1.1.4.7 Magnetický refrigerátor využívající magnetické anizotropie .....	35
1.2 MAGNETICKÉ CHLAZENÍ V OBLASTI VYŠŠÍCH TEPLOT.....	38
1.2.1 Magnetokalorický jev.....	39
1.2.1.1 Základní informace o magnetokalorickém jevu .....	39
1.2.1.2 Měření magnetokalorického jevu .....	41
1.2.1.3 Magnetické fázové přechody.....	42
1.2.1.4 Typy magnetokalorického jevu .....	44
1.2.1.5 Negativní magnetokalorický jev.....	45
1.2.1.6 Barokalorický jev .....	46
1.2.2 Materiály s magnetokalorickým jevem .....	47
1.2.2.1 Magnetokalorický jev v teplotním intervalu 10 K – 80 K.....	48
1.2.2.2 Magnetokalorický jev v teplotním intervalu 80 K – 250 K.....	49
1.2.2.3 Magnetokalorický jev v teplotním intervalu 250 – 350 K.....	50
1.2.2.4 Kombinace několika materiálů .....	60
1.2.3 Magnetické chladicí cykly.....	62
1.2.3.1 Magnetický Carnotův cyklus (Obrácený) .....	63
1.2.3.2 Magnetický Ericssonův cyklus.....	64
1.2.3.3 Magnetický Braytonův cyklus.....	66
1.2.3.4 Cyklus s aktivním magnetickým regenerátorem .....	67
1.2.4 Magnetické refrigerátory .....	68
1.2.4.1 Magnetický refrigerátor pracující v teplotách mezi 82 K a 44 K.....	69
1.2.4.2 První magnetický refrigerátor operující v oblasti pokojových teplot.....	71

1.2.4.3	Refrigerátor s Gd – Tb aktivním magnetickým regenerátorem.....	73
1.2.4.4	Magnetický refrigerátor se supravodivým magnetem.....	76
1.2.4.5	Magnetický refrigerátor s permanentním magnetem vyrobený v USA.....	79
1.2.4.6	Magnetický refrigerátor vyrobený v Japonsku .....	80
<b>2</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>	<b>82</b>
2.1	ZAŘÍZENÍ K TESTOVÁNÍ CYKLU ADIABATICKÉ DEMAGNETIZACE V OBLASTI TEPLOT OKOLO 100 K ....	82
2.1.1	Experimentální uspořádání.....	82
2.1.2	Vybraný materiál s magnetokalorickým jevem - TbAl <sub>2</sub> .....	83
2.1.3	Teploměr .....	86
2.1.4	Výsledky experimentů .....	87
2.2	ADIABATICKÁ DEMAGNETIZACE JAKO NOVÁ ÚLOHA FYZIKÁLNÍHO PRAKTIKA .....	93
2.2.1	Experimentální uspořádání.....	93
2.2.2	Permanentní magnet .....	97
2.2.3	Měření teploty .....	100
2.2.3.1	Platinový odporový teploměr .....	100
2.2.3.2	Termočlánek .....	105
2.2.4	Materiály s magnetokalorickým jevem.....	105
2.2.4.1	Gadolinium .....	105
2.2.4.2	MnFe(P, As) .....	107
2.2.4.3	(Gd, Dy) <sub>5</sub> Si <sub>4</sub> .....	111
2.2.4.4	A <sub>x</sub> B <sub>1-x</sub> MnO <sub>3</sub> .....	112
2.2.4.5	La(Fe <sub>0,9</sub> Si <sub>0,1</sub> ) <sub>13</sub> .....	117
2.2.5	Výsledky měření.....	119
2.2.6	Poznámky .....	127
2.3	DIDAKTICKÝ TEXT PRO STUDENTY (ZADÁNÍ ÚLOHY) .....	129
<b>3</b>	<b>ADIABATICKÁ DEMAGNETIZACE JAKO CHLADICÍ METODA.....</b>	<b>137</b>
<b>4</b>	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>138</b>
	<b>SEZNAM PUBLIKACÍ.....</b>	<b>140</b>
	<b>LITERATURA .....</b>	<b>141</b>
	<b>PŘÍLOHA – PŘEHLED MATERIÁLŮ S MAGNETOKALORICKÝM JEVEM .....</b>	<b>144</b>

## ÚVOD

Adiabatická demagnetizace byla navržena v roce 1926 jako způsob dosahování nízkých teplot. V roce 1933 byl postaven první refrigerátor, který využíval tohoto způsobu chlazení a byla získána teplota 0,53 K. Byl to významný experiment pro fyziku nízkých teplot, jelikož do tohoto okamžiku bylo velmi obtížné získat teploty nižší než 1 K.

V posledních desetiletích došlo k rozvoji magnetického chlazení a bylo zkonstruováno několik magnetických refrigerátorů různých technicky zajímavých konstrukcí. Tyto refrigerátory se používají v laboratořích ke chlazení vzorků, na nichž je prováděn základní materiálový výzkum nebo ke chlazení detektorů elektromagnetického záření o nízkých energiích umístěných na pozemských stanicích i na vesmírných sondách.

Od 70. let 20. století vzniká nový vývojový směr v magnetickém chlazení. Začínají se objevovat materiály vhodné k magnetickému chlazení v oblasti pokojových teplot. Jedná se o materiály s výrazným magnetokalorickým jevem. Zatím bylo testováno jen několik magnetických refrigerátorů a jejich vývoj stále pokračuje. Takovéto refrigerátory jsou nyní velkým příslibem pro budoucnost chladicí techniky, mohly by sloužit v každodenním životě jako zařízení ke klimatizaci budov nebo v automobilech, jako velká mrazicí zařízení nebo domácí chladničky.

V první části této disertační práce jsou uvedeny nejnovější poznatky z oblasti magnetického chlazení a to z oblasti nízkých teplot a z oblasti pokojových teplot.

V druhé části jsou popsány dva experimenty, při nichž byl zkoumán magnetokalorický jev. V prvním experimentu byl proměřen magnetokalorický jev u materiálu  $TbAl_2$  v oblasti teplot okolo 100 K.

Součástí druhého experimentu bylo sestavení aparatury, na které by bylo možné demonstrovat přímé měření magnetokalorického jevu a cyklus adiabatické demagnetizace přímo v oblasti pokojových teplot. Tato aparatura je určena pro studenty do fyzikálního praktika. Součástí disertační práce je didaktický text pro studenty, tedy zadání úlohy.

V průběhu doktorského studia byl také sestaven výukový film o adiabatické demagnetizaci. V tomto filmu jsme se snažili studentům středních škol přiblížit oblast fyziky nízkých teplot a seznámit je s metodou adiabatické demagnetizace. Film je zaznamenán na příloženém CD. Film bude umístěn na internetu a bude také součástí výukového CD o fyzice.

V příloze jsou tabulky, v kterých je přehledně zaznamenán seznam materiálů, u nichž byl pozorován magnetokalorický jev.

# 1 MAGNETICKÉ CHLAZENÍ

Magnetickým chlazením rozumíme ochlazování pomocí magnetické látky (magnetika), která slouží jako chladivo.

V magnetickém chlazení můžeme sledovat dvě teplotní oblasti – chlazení v nízkých teplotách ( $T < 20$  K) a chlazení ve vyšších teplotách, zejména v oblasti pokojových teplot. Princip adiabatické demagnetizace je stejný pro obě teplotní oblasti, avšak v každé teplotní oblasti se používají jiná magnetika. Každá teplotní oblast má také svá specifika a svou problematiku a to se pokusíme popsat a objasnit. Zatímco magnetické chlazení v nízkých teplotách se nejvíce rozvíjelo v 1. polovině 20. století, magnetické chlazení v oblasti pokojových teplot se rozvíjí až od 70. let 20. století.

Magnetické chlazení v nízkých teplotách se využívá v několika laboratořích na světě ke chlazení vzorků, na nichž je prováděn základní materiálový výzkum, nebo ke chlazení detektorů elektromagnetického záření o nízkých energiích umístěných na pozemských stanicích i na vesmírných sondách astrofyzikálního výzkumu.

Magnetické refrigerátory pracující v oblasti pokojových teplot jsou nyní velkým příslibem pro budoucnost chladicí techniky. Od 80. let 20. století bylo objeveno několik materiálů s velkým magnetokalorickým jevem. Magnetické refrigerátory s těmito materiály by mohly sloužit jako domácí chladničky nebo jako klimatizační zařízení. Taková chladicí zařízení mají několik výhodných vlastností: například se v nich nepoužívají látky nebezpečné pro životní prostředí nebo ničící ozónovou vrstvu. Ve srovnání s klasickými chladicími zařízeními, která pracují na principu vypařování kapaliny, magnetické refrigerátory vykazují lepší termodynamickou účinnost, což se projeví jako menší spotřeba energie. Vývoj těchto refrigerátorů stále pokračuje a několik zařízení již bylo úspěšně testováno.

## ***1.1 MAGNETICKÉ CHLAZENÍ V OBLASTI NÍZKÝCH TEPLŮT***

### **1.1.1 HISTORIE MAGNETICKÉHO CHLAZENÍ**

V roce 1926 P. Debye v Lipsku (Německo) a W. F. Giaque v Berkeley (USA) nezávisle na sobě navrhli nový způsob dosahování nízkých teplot, ve kterém se využívá změny entropie souboru magnetických iontů v paramagnetických látkách. Nová chladicí metoda byla později nazvána adiabatická demagnetizace [1].

Do roku 1926 bylo velmi obtížné získat teplotu menší než 1 K. Teploty 0,7 K dosáhl H. Kamerlingh Onnes zmenšováním tlaku par nad kapalným heliem pomocí mohutné soustavy vývěv. Tehdy nebyl ještě znám izotop  $^3\text{He}$ , pomocí kterého lze dosáhnout nižších teplot.



Teprve o 7 let později, v roce 1933, byl postaven na Kalifornské univerzitě v Berkeley první refrigerátor [2], který chladil pomocí adiabatické demagnetizace. Fyzikové W. F. Giaouque a D. P. MacDougall provedli několik experimentů s využitím paramagnetické látky  $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Adiabatickou demagnetizací z magnetického pole 0,8 T na nulovou hodnotu dosáhli ochlazení vzorku z teploty 3,4 K na 0,53 K, při dalším experimentu ochladili vzorek z teploty 1,5 K na 0,25 K [2]. O něco později W. J. de Haas, E. C. Wiersma a H. A. Kramers v Leidenu v Holandsku získali teplotu 0,27 K [3]. V roce 1949 W. F. Giaouque a D. P. MacDougall obdrželi Nobelovu cenu za provedení experimentů s cyklem adiabatické demagnetizace<sup>1</sup>, za vysvětlení této metody a za výzkum tepelných a magnetických vlastností paramagnetických látek v oblasti nízkých teplot [7].

Metoda adiabatické demagnetizace se používala hlavně při výzkumu samotných paramagnetických solí a při měření elektrických, magnetických a tepelných vlastností pevných látek v milikelvinové oblasti.

Nejnižší teplota, která byla dosažena pomocí adiabatické demagnetizace paramagnetických solí, je 0,42 mK. Této teploty bylo dosaženo v roce 1980 v oddělení nízkých teplot Fyzikálního ústavu ČSAV v Řeži u Prahy [3].

V 50. a 60. letech minulého století byly magnetické refrigerátory s cyklem adiabatické demagnetizace nahrazeny rozpouštěcími refrigerátory, které využívají vlastností izotopů  $^3\text{He}$  a  $^4\text{He}$ . Velkou výhodou rozpouštěcích refrigerátorů je, že poskytují kontinuální chlazení, zatímco v každém pracovním cyklu s adiabatickou demagnetizací dojde k ohřevu a k ochlazení pracovní látky a tedy i teplota vychlazovaného prostoru není neměnná. Avšak rozpouštěcí refrigerátory jsou velmi náročné na nastavení technických parametrů. Pro experimenty, kde nevádí přítomnost magnetického pole nebo pokud je potřeba teplota nižší než 10 mK, je výhodnější použít adiabatickou demagnetizaci paramagnetických solí.

Od 70. let 20. století dochází k novému rozvoji adiabatické demagnetizace. Bylo zkonstruováno několik vícestupňových magnetických refrigerátorů, kde se podařilo z jednorázové chladicí metody získat kontinuální chlazení. Magnetické refrigerátory mohou pracovat i v oblastech bez gravitačního pole Země (což rozpouštěcí refrigerátory v běžném provedení nedokáží) a mohou pracovat dlouhou dobu bez zásahu člověka. Například magnetické refrigerátory umístěné na vesmírné sondě chladí detektory infračerveného záření na zařízení SIRTf (Space Infrared Telescope Facility) [60]. Další magnetický refrigerátor byl použit na balonu, který se vznášel ve velké výšce nad zemí. Refrigerátor chladil detektory milimetrového záření (projekt Milimeter Wave Anisotropy Experiment, MAX) [61]. Cílem experimentu bylo změřit anizotropii kosmického mikrovlnného pozadí.

Metoda adiabatické demagnetizace paramagnetických solí posloužila jako vývojový předstupeň pro metodu zvanou jaderná demagnetizace, kterou navrhli v letech 1934 a 1935 C. J. Gorter, N. Kurti a F. E. Simon. Jaderná demagnetizace využívá pro získání nízkých teplot soubor jaderných magnetických momentů. První experiment provedli v roce 1956 N. Kurti, F. E. Simon, D. A. Spohr, a F. N. Robinson. Chladicí látkou byla měď, demagnetizací z teploty 12 mK a z magnetického pole 3 T získali teplotu 20  $\mu\text{K}$  [3].

---

<sup>1</sup> Pojmeme cyklus adiabatické demagnetizace budeme rozumět cyklus složený z izotermické magnetizace, adiabatické demagnetizace a izopolního ohřevu. Tento chladicí cyklus se používá hlavně v oblasti nízkých teplot. V oblasti pokojových teplot se používají i jiné chladicí cykly, nejvýznamnější z nich jsou popsány v kapitole 1.2.3 (Magnetické chladicí cykly).

Jaderné refrigerátory se využívají zejména při studiu supratekutých fází  $^3\text{He}$  a jaderného magnetizmu. Při jaderné demagnetizaci je možné ochladit jádra mědi na spinovou teplotu několika mikrokkelvinů. A. S. Oja a O. V. Lounasmaa dosáhli teploty jader mědi 100 pK, což je zatím nejnižší dosažená teplota. Při tomto experimentu byl chladicí látkou monokrystal rhodia [3, 4, 62].

## 1.1.2 ADIABATICKÁ DEMAGNETIZACE

Při adiabatické demagnetizaci se využívá změny entropie souboru iontů s magnetickým momentem v paramagnetických látkách. Nositeli magnetických momentů jsou ionty prvků vzácných zemin s částečně zaplněnou vnitřní slupkou 4f nebo ionty přechodové skupiny železa s částečně zaplněnou vnitřní slupkou 3d. Míru neuspořádanosti souboru magnetických momentů můžeme popsat pomocí fyzikální veličiny entropie. Entropie tohoto souboru iontů závisí na teplotě a na magnetickém poli.

Na obr. 1 je zakreslena závislost entropie jednoho molu paramagnetické látky dusičnanu ceritohřečnatého ( $2\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ , CMN) na teplotě v různých magnetických polích ( $S$  značí entropii,  $B$  magnetickou indukci,  $T$  teplotu a  $R$  molární plynovou konstantu). Z obrázku je vidět, že s klesající teplotou dochází od určité teploty k uspořádávání magnetických momentů a entropie klesá. V oblasti teplot, kde je energie tepelného neuspořádaného pohybu srovnatelná s energií magnetického pole, lze působením magnetického pole ještě zvýšit uspořádanost magnetických momentů. Právě v této oblasti teplot můžeme využít cyklu adiabatické demagnetizace k získání nižší teploty. S klesající teplotou se začínou projevovat interakce mezi ionty a mezi ionty a mřížkou. Při teplotě  $\Theta$  (tzv. teplota uspořádání) dojde k samovolnému uspořádání magnetických momentů.

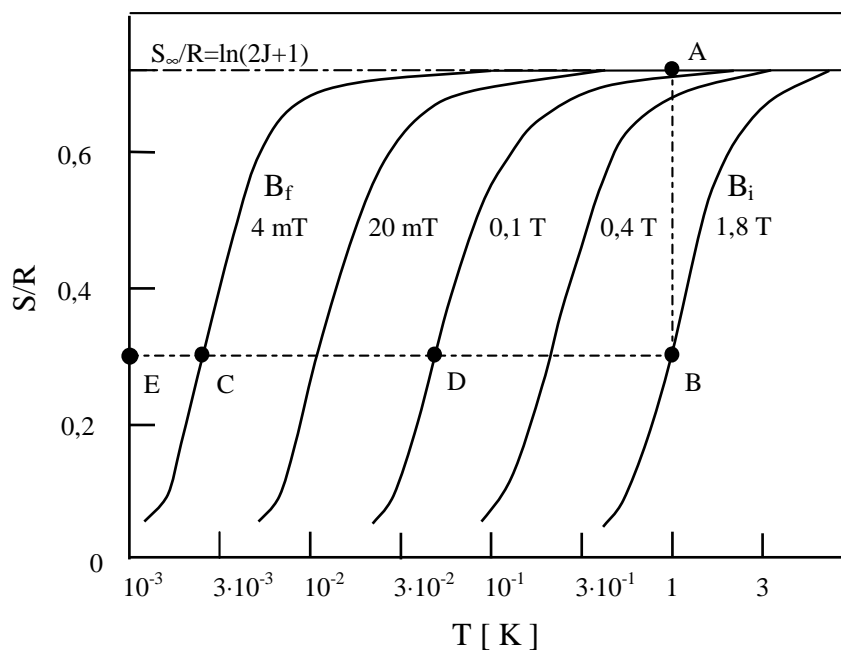
### 1.1.2.1 CYKLUS ADIABATICKÉ DEMAGNETIZACE

Adiabatická demagnetizace je jednorázový děj doprovázený ochlazením pracovní látky a je možné jej využít v chladicím cyklu složeném z izotermické magnetizace, adiabatické demagnetizace a izopolního ohřevu. Jednotlivé etapy cyklu jsou zakresleny v obrázku 1. Dříve než můžeme začít s cyklem adiabatické demagnetizace, je nutné paramagnetickou látku ochladit na teplotu, kde je energie neuspořádaného tepelného pohybu srovnatelná s energií magnetického pole. Při vyšších teplotách jsou magnetické momenty neuspořádané, převládá entropie neuspořádaného tepelného pohybu. Ochlazením na teplotu  $T_i$  se v paramagnetické látce začne projevovat entropie souboru neuspořádaných magnetických momentů. Paramagnetickou látku tedy ochladíme na počáteční teplotu  $T_i$  (např.  $T_i = 1$  K, bod A) pomocí předchlazovacího stupně, což může být například lázeň čerpaného kapalného helia. Vnější magnetické pole je v tuto chvíli přibližně nulové.

(A  $\rightarrow$  B) V prvním kroku je paramagnetická sůl zmagnetována vnějším magnetickým polem o magnetické indukci  $B_i$ . Magnetické momenty se postupně uspořádávají a entropie klesá. Při tomto procesu vzniká teplo, tzv. magnetizační teplo, které je odvedeno do předchlazovacího stupně. Paramagnetická sůl je udržována na teplotě  $T_i$ , probíhá tedy izotermická magnetizace.

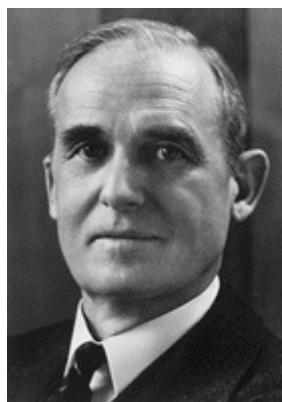
(B  $\rightarrow$  C) Ve druhém kroku je paramagnetická látka tepelně izolována od okolí. Pomalu se zmenšuje velikost magnetického pole na hodnotu  $B_f$ . Probíhá adiabatická demagnetizace.

Magnetické momenty zůstaly uspořádané - proběhl izoentropický děj a došlo k poklesu teploty na hodnotu  $T_f$ .



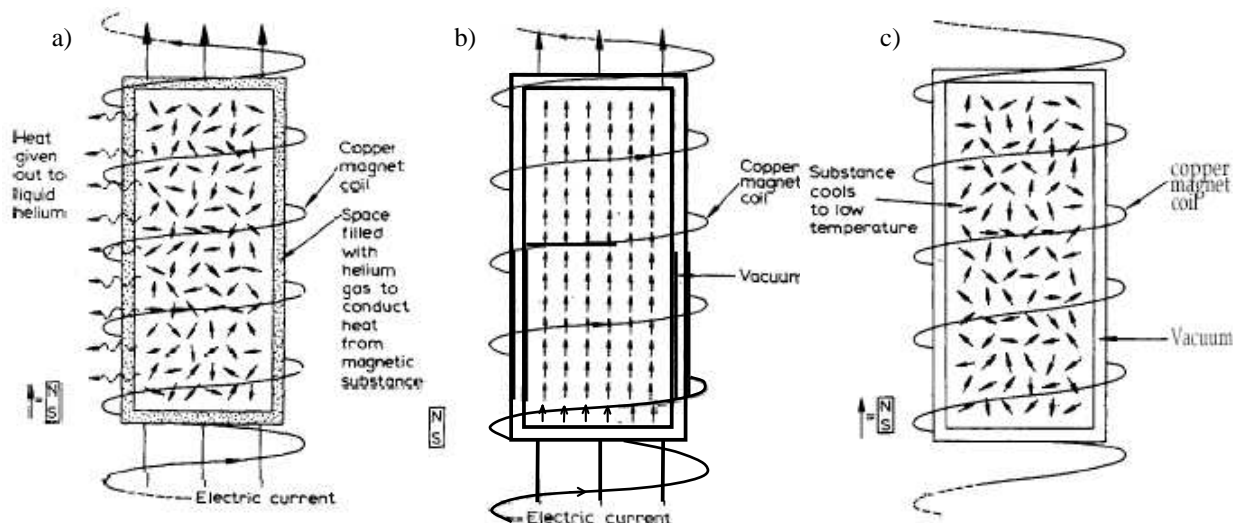
Obr. 1 Závislost entropie jednoho molu paramagnetické látky dusičnanu ceritohořečnatého na teplotě v různých magnetických polích [5].

(C→A) V posledním kroku je paramagnetická látka schopna absorbovat teplo z vychlazovaného prostoru, postupně se ohřívá po izopolní křivce na teplotu  $T_i$ . V cyklu adiabatické demagnetizace jsme se opět dostali do výchozího bodu (A) a cyklus může začít znovu. Jeden cyklus může trvat několik hodin až několik dní.



Obr. 2 William F. Giauque (1895 – 1982) [6].

W. F. Giauque (obr. 2) a D. P. MacDougall použili v cyklu adiabatické demagnetizace paramagnetickou látku  $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Při použití 61 gramů této látky bylo při adiabatické demagnetizaci z magnetického pole 0,8 T na nulovou hodnotu dosaženo ochlazení paramagnetické soli z teploty 3,4 K na 0,53 K.



Obr. 3. Jednotlivé kroky cyklu adiabatické demagnetizace tak, jak je zakreslil W. F. Giauque [7].

Jednotlivé kroky cyklu, tak jak je zakreslil W. F. Giauque do své nobelovské přednášky, jsou na obr. 3. Magnetické pole bylo vytvářeno elektrickým proudem, který protékal měděnou cívkou. Ve středu cívky byla umístěna skleněná Dewarova nádoba s kapalným heliem. Paramagnetická látka byla uložena v dvouplášťové nádobě umístěné ve středu skleněné Dewarovy nádoby. V průběhu izotermické magnetizace byl prostor mezi pláští vyplněn plynným heliem a magnetizační teplo bylo odvedeno do lázně kapalného helia. Před začátkem adiabatické demagnetizace bylo helium z prostoru odčerpáno a paramagnetická látka byla tepelně izolována od okolí. Teplota paramagnetické látky byla určována měřením susceptibility (s klesající teplotou roste susceptibilita paramagnetické látky). Měděné cívky k měření susceptibility byly umístěny v nádobě s kapalným heliem.

### Chladicí výkon [1]

Plocha  $\text{ACES}_\infty$  v grafu na obr. 1 znázorňuje množství tepla, které může paramagnetická sůl absorbovat během jednoho cyklu. Toto teplo je dáno výrazem

$$Q(T_f) = n \int_{T_f}^{\infty} T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{B_f} dT \quad (1),$$

kde  $n$  značí počet molů paramagnetických iontů. Ukončí-li se demagnetizace při vyšší hodnotě magnetického pole  $B_f$ , například při  $B_f = 0,1$  T (bod D), podstatně se zvětší chladicí kapacita

paramagnetické soli, což odpovídá větší ploše v grafu (plocha ADES<sub>∞</sub>), a konečná teplota  $T_f$  (která odpovídá hodnotě  $B_f$ ) bude vyšší.

### Magnetizační teplo [1]

Množství tepla, které se při izotermické magnetizaci odvede ze soli do předchlazovacího stupně, je znázorněno obdélníkem ABES<sub>∞</sub> v grafu na obr. 1. Magnetizační teplo je dáno výrazem

$$Q(T_i) = n [S(0, T_i) - S(B_i, T_i)] \cdot T_i \quad (2)$$

nebo přesněji

$$Q(T_i) = nT_i \int_0^{B_i} \left( \frac{\partial S}{\partial B} \right)_{T_i} dB = nT_i \int_0^{B_i} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_B dB \quad (3),$$

kde  $M$  je magnetizace. Magnetizační teplo může být snadno odvedeno do lázně helia případně do lázně  $^3\text{He}$  -  $^4\text{He}$  rozpouštěcího refrigerátoru, pokud je potřeba nižší teplota na počátku demagnetizace.

### 1.1.2.2 ENTROPIE

Chlazení adiabatickou demagnetizací paramagnetických látek je založeno na chování souboru neinteragujících paramagnetických iontů ve vnějším magnetickém poli.

Paramagnetické látky obsahují ionty, které mají nenulový magnetický moment i bez působícího magnetického pole. Nositeli magnetických momentů jsou vnitřní částečně zaplněné elektronové slupky iontů. Používají se ionty prvků vzácných zemin s částečně zaplněnou vnitřní slupkou 4f nebo ionty prvků přechodové skupiny železa s částečně zaplněnou vnitřní slupkou 3d.

### Odvození výrazu pro entropii $S_\infty$ [8]

V grafu na obr 1 je vidět, že entropie paramagnetické látky v nulovém magnetickém poli se s rostoucí teplotou asymptoticky blíží k hodnotě  $S_\infty = nR \ln(2J+1)$ , kde  $R$  značí molární plynovou konstantu a  $J$  je kvantové číslo celkového momentu hybnosti iontu.

Soubor magnetických momentů se může vyskytovat v  $G$  různých stavech. Podle definice je entropie  $S$  souboru možných stavů dána výrazem

$$S = k_B \ln G \quad (4),$$

kde  $k_B$  je Boltzmannova konstanta.

Každý iont se může nacházet v  $2J+1$  stavech. Při vyšších teplotách je všech  $2J+1$  stavů přibližně stejně obsazeno. Počet možných stavů  $G$  je roven počtu způsobů, jak můžeme umístit  $nN_A$  iontů na  $2J+1$  stavů ( $n$  označuje počet molů paramagnetických iontů,  $N_A$  je Avogadrova konstanta). Můžeme tedy napsat

$$G = (2J+1)^{nN_A} \quad (5)$$

a odtud entropie

$$S_{\infty} = k_B \ln(2J+1)^{nN_A} = nN_A k_B \ln(2J+1) \quad (6).$$

Entropie  $n$  molů souboru náhodně uspořádaných magnetických momentů je

$$S_{\infty} = nR \ln(2J+1) \quad (7).$$

### Výsledná teplota $T_f$ [1, 9]

Z obecných termodynamických vztahů lze odvodit výraz pro entropii  $S$  souboru neinteragujících magnetických momentů, kde entropie  $S$  bude funkcí teploty  $T$  a magnetické indukce  $B$

$$S = nR \ln \left[ \frac{\sinh \left( \frac{2J+1}{2J} x \right)}{\sinh \frac{x}{2J}} \right] - nR \frac{2J+1}{2J} x \coth \left( \frac{2J+1}{2J} x \right) + nR \frac{x}{2J} \coth \frac{x}{2J} \quad (8),$$

kde  $J$  je kvantové číslo celkového momentu hybnosti iontu,  $R$  značí molární plynovou konstantu a pro přehlednost je symbolem  $x$  označen podíl magnetické a tepelné energie

$$x = \frac{g\mu_B B J}{k_B T} \quad (9)$$

( $g$  je faktor spektroskopického rozštěpení,  $\mu_B$  je Bohrov magneton a  $k_B$  je Boltzmannova konstanta).

V rovnici (8) se teplota a magnetická indukce vyskytují pouze ve výrazu  $x$ , tedy v poměru  $B/T$ . Při adiabatickém ději entropie  $S$  zůstává konstantní, musí tedy být  $x$  konstantní. Z toho plyne, že i poměr  $B/T$  zůstane konstantní

$$\frac{B_i}{T_i} = \frac{B_f}{T_f} \quad (10).$$

Pro konečnou hodnotu teploty  $T_f$  adiabatického chlazení dostaneme výraz

$$T_f = \frac{B_f}{B_i} T_i \quad (11).$$

Pokud by demagnetizace proběhla až do nulového magnetického pole  $B_f = 0$  T, měli bychom dosáhnout absolutní nuly ( $T_f = 0$  K), což by bylo v rozporu s třetí větou termodynamickou. Příčinou rozporu je zanedbání interakcí mezi magnetickými momenty.

Magnetické momenty interagují především mezi sebou (dipólově-dipólová interakce nebo výměnná interakce). Interakci můžeme popsat vnitřním magnetickým polem  $\vec{b}$ . Na magnetické momenty působí ve skutečnosti efektivní pole  $B_{ef}$ , které je vektorovým součtem vnějšího magnetického pole  $\vec{B}$  a vnitřního pole  $\vec{b}$ . Místo výrazu (10) a (11) platí

$$\frac{(B_i^2 + b^2)^{\frac{1}{2}}}{T_i} = \frac{(B_f^2 + b^2)^{\frac{1}{2}}}{T_f} \quad (12),$$

$$T_f = \frac{(B_f^2 + b^2)^{\frac{1}{2}}}{(B_i^2 + b^2)^{\frac{1}{2}}} T_i \quad (13).$$

Podmínkou pro dosažení dostatečného chladicího účinku je  $B_i > b$ . Velikost vnitřního pole  $b$  určuje nejnižší možnou dosažitelnou teplotu  $T_{f,min}$ , které můžeme dosáhnout demagnetizací k  $B_f = 0$  T.

$$T_{f,min} = \frac{b}{(B_i^2 + b^2)^{\frac{1}{2}}} T_i \quad (14).$$

V paramagnetických solích mají při velmi nízkých teplotách rozhodující úlohu různé typy interakcí (hyperjemná, výměnná nebo dipólově – dipólová interakce). Proto i konečné teploty, kterých bylo dosaženo ze stejné počáteční teploty, se mohou podstatně odlišovat. Například při demagnetizaci z  $T_i = 1$  K a  $B_i = 1$  T se síran manganatoamonný ( $\text{MnSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2 \cdot (\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , MAS) ochladí na teplotu asi 80 mK, ale dusičnan ceritohořečnatý ( $2\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ , CMN) se ochladí až na teplotu 1,9 mK [5].

### 1.1.2.3 CYKLUS ADIABATICKÉ DEMAGNETIZACE Z HLEDISKA ENERGETICKÉHO SPEKTRA

Cyklus adiabatické demagnetizace je založen na interakci magnetických momentů s vnějším magnetickým polem. Při teplotě  $T$  se ionty vyskytují ve  $(2J + 1)$  energetických stavech s energiemi  $\varepsilon_m$ . Magnetické kvantové číslo  $m$  nabývá hodnot  $m = -J, \dots, 0, \dots, J$ .

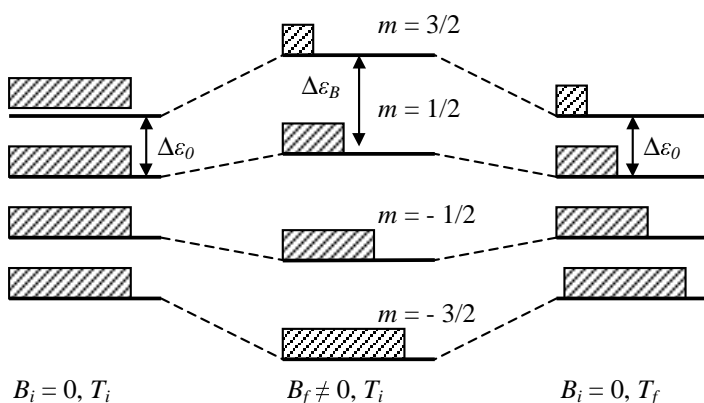
Předpokládejme, že výsledný moment hybnosti iontu v paramagnetické látce je  $J = 3/2$ . Ion s momentem hybnosti  $J$  se může nacházet v  $(2J + 1)$  stavech, v našem případě tedy ve čtyřech stavech.

V nulovém vnějším magnetickém poli jsou energetické rozdíly mezi hladinami  $\Delta\varepsilon_0$  velmi malé a jsou určeny vzájemným působením magnetických dipólů a jejich interakcí s okolím. Obsazení jednotlivých hladin je přibližně stejné (obr. 4).

Energetické spektrum neinteragujících magnetických momentů ve vnějším magnetickém poli je ekvidistantní, určené pouze magnetostatickou energií

$$\varepsilon_m = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = g\mu_B mB \quad (15),$$

kde  $g$  je faktor spektroskopického rozštěpení a  $\mu_B$  je Bohrov magneton. Aplikací magnetického pole s indukcí  $B_f$  se změní energie stavů. Vzdálenosti energetických hladin budou určeny výrazem  $\Delta\varepsilon_B = g\mu_B B_f$ . Pokud je magnetické pole aplikováno izotermicky při teplotě  $T_i$ , změní se obsazení stavů. Obsazení hladin (tedy i magnetizace a entropie) závisí na poměru  $g\mu_B B/k_B T$ .



Obr. 4 Metoda adiabatické demagnetizace z hlediska energetického spektra [5].

Po ukončení izotermické magnetizace je paramagnetická látka tepelně izolována od okolí a proběhne adiabatická demagnetizace. Vzdálenosti mezi energetickými hladinami se vrátí na původní hodnotu  $\Delta\varepsilon_0$ , ale obsazení hladin se nezmění. Z toho vyplývá, že

$$\frac{\Delta\varepsilon_0}{k_B T_f} = \frac{g\mu_B B_f}{k_B T_i} \quad (16)$$

a výslednou teplotu můžeme vyjádřit ve tvaru

$$T_f = \frac{\Delta\varepsilon_0}{g\mu_B B_f} \quad (17).$$

### 1.1.3 PARAMAGNETICKÉ LÁTKY

Chladicím médiem v magnetických refrigerátorech jsou paramagnetické látky. Můžeme je rozdělit do několika skupin podle teploty, kterou lze při adiabatické demagnetizaci paramagnetické látky dosáhnout.

Pro teplotní interval 1 K až 15 K se používají oxidy s granátovou strukturou - granát gadolinitogalický (GGG) a granát dysprositogalický (DGG). V teplotním intervalu 1 K až 4 K se používají paramagnetické soli, např. kamenec železitoamonný (FAA) a kamenec chromitodraselný (CPA).

Dusičnan ceritohořečnatý (CMN) je zatím jediný známý materiál pro adiabatickou demagnetizaci, pomocí kterého je možné dosáhnout milikelvinových teplot.



### Magnetická anizotropie

Paramagnetické látky se používají v podobě prášku nebo monokrystalu. Pokud je paramagnetická látka magneticky izotropní, nedojde při použití prášku ke zmenšené účinnosti magnetického refrigerátoru. Magneticky anizotropní paramagnetické látky jsou vhodnější ve formě monokrystalů. Užitím prášku anizotropní paramagnetické látky se zmenší výkonnost magnetického refrigerátoru, protože v prášku jsou zrna uspořádána náhodně a dojde k menšímu využití magnetické entropie v průběhu chladicího cyklu.

Magnetickou anizotropii můžeme vyjádřit pomocí Landého faktoru  $g$ . Můžeme jej zjednodušeně popsat jako míru interakce mezi paramagnetickými ionty a vnějším magnetickým polem. Větší hodnota faktoru  $g$  vede k větší magnetizaci pro dané magnetické pole. Hodnoty faktoru  $g$  se mohou lišit v různých směrech krystalové mřížky a paramagnetická látka může vykazovat magnetickou anizotropii. O využití magnetické anizotropie paramagnetických látek v magnetických refrigerátorech pojednává kapitola 1.1.4.7.

### Vnitřní magnetické pole

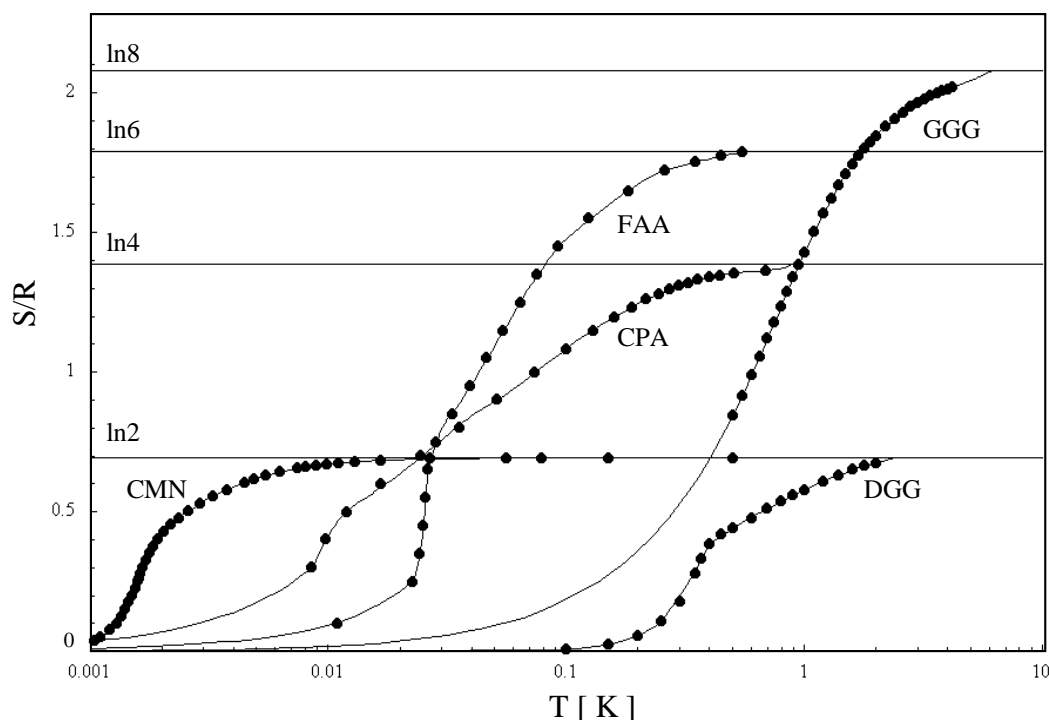
Magnetické momenty iontů v paramagnetických látkách interagují s magnetickými momenty jader s nenulovým spinem (hyperjemná interakce) a také na sebe působí navzájem (výměnné nebo dipólově – dipólové interakce). Tyto interakce lze charakterizovat vnitřním magnetickým polem  $\vec{b}$ . Velikost  $b$  je dána především dipólově-dipólovou interakcí mezi jednotlivými magnetickými momenty a je přímo úměrná velikosti magnetických momentů a nepřímo úměrná třetí mocnině jejich vzdálenosti [10]. Tato interakce může vést pod určitou kritickou teplotou  $\Theta$  k uspořádání magnetických momentů. Hodnoty  $b$  a  $\Theta$  jsou ekvivalentní parametry a určují dolní mez použitelnosti dané paramagnetické látky k magnetickému chlazení.

V tabulce 1 jsou uvedeny nejčastěji používané paramagnetické látky pro magnetické chlazení. Parametry  $b$  a  $\Theta$  charakterizují možnosti použití těchto solí.

Paramagnetická látka			$b$ [ mT ]	$\Theta$ [ mK ]	$J$
CMN	dusičnan ceritohořečnatý	$2\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	3,7	1,9	1/2
CPA	síran chromitodraselný	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	10	11,5	3/2
FAA	síran železitoamonný	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	50	50	5/2
MAS	síran manganatoamonný	$\text{MnSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	80	100	5/2
GGG	granát gadolinitogalický	$\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$		800	7/2
DGG	granát dysprositogalický	$\text{Dy}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	160	373	1/2

Tab. 1 Paramagnetické materiály používané k magnetickému chlazení [11].

Teplotní závislost entropie jednoho molu uvedených paramagnetických látek v nulovém magnetickém poli je znázorněna na obr. 5.



Obr. 5 Závislost entropie paramagnetických látek CMN, DGG, CPA, FAA a GGG na teplotě v nulovém magnetickém poli [11].

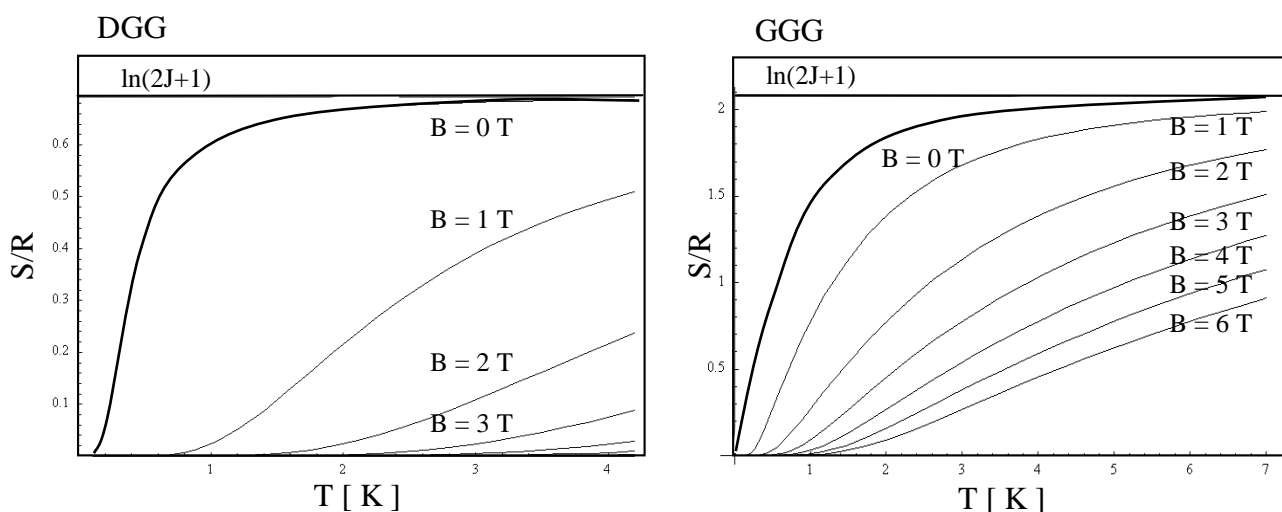
### 1.1.3.1 GRANÁTY

Granát gadolinitogalitý (GGG) a granát dysprositogalitý (DGG) jsou paramagnetické látky, které se používají k dosažení teplot v intervalu od 15 K do 1 K [11]. DGG je materiál, který byl objeven při hledání refrigerantu pro magnetické refrigerátory pro teplotní obor nad 4 K. Tyto látky mají velkou měrnou tepelnou kapacitu a používají se v prvních stupních vícestupňových refrigerátorů. GGG se používá při komerčním zkapalňování helia. Na obr. 6 je zakreslena závislost entropie paramagnetických látek DGG a GGG na teplotě v různých magnetických polích.

#### Granát gadolinitogalitý (GGG)

Paramagnetická látka GGG [11] se používá ke chlazení z teploty 15 K na teplotu okolo 2 K.

Ionty  $Gd^{3+}$  v GGG leží v mřížce na ekvivalentních místech a látka málokdy projevuje magnetickou anizotropii. Tepelná vodivost monokrystalu GGG je relativně vysoká, činí  $400 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ , ale prudce klesá, je-li GGG v práškové formě. Vytvořit monokrystal z granátu je však velmi obtížné a drahé. Prášek paramagnetické soli může být v pouzdře stlačen až na 80 % hustoty monokrystalu a takto lze dosáhnout vyšší tepelné vodivosti.



Obr. 6 Závislost entropie paramagnetických látek DGG a GGG na teplotě v různých magnetických polích [11].

### Granát dysprositogality (DGG)

Krystal paramagnetické látky DGG [11] je silně magneticky anizotropní, protože ionty  $\text{Dy}^{3+}$  leží na neekvivalentních místech v krystalové mřížce ( $g_{100} = 8,4$ ;  $g_{110} = 8,5$ ;  $g_{111} = 8,0$ ). Změny magnetické entropie DGG jsou větší pro dané změny magnetického pole než u GGG. DGG je možno využít pro nízké teploty. Stejněho chladicího účinku se dosáhne s menším magnetickým polem: při použití DGG stačí třetinové magnetické pole ve srovnání s GGG. Paramagnetická látka DGG se používá ve vícestupňových refrigerátorech, které jsou konstruovány pro práci ve vesmíru.

DGG je použit v dvoustupňovém magnetickém refrigerátoru (kapitola 1.1.4.4) jako vysokoteplotní stupeň. Velký monokrystal DGG vznikne spečením směsi oxidů dysprosia a galia v iridiovém tavicím kelímku. Proces je relativně obtížný a drahý. Krystal o hmotnosti okolo 40 g vyrostle ve tvaru válce deformovaného do spirály. Pro demagnetizaci je však potřeba krystal ve tvaru dokonalého válce, což je obtížné. Při obrábění vznikají v krystalu prasklinky, které mají tendenci se rozšiřovat. V Mullard Space Science Laboratory (MSSL) byl připravován krystal DGG pro dvoustupňový magnetický refrigerátor a teprve při 36. pokusu se podařilo připravit dokonalý válcový krystal DGG. Tři z těchto krystalů byly použity k proměřování fyzikálních vlastností DGG.

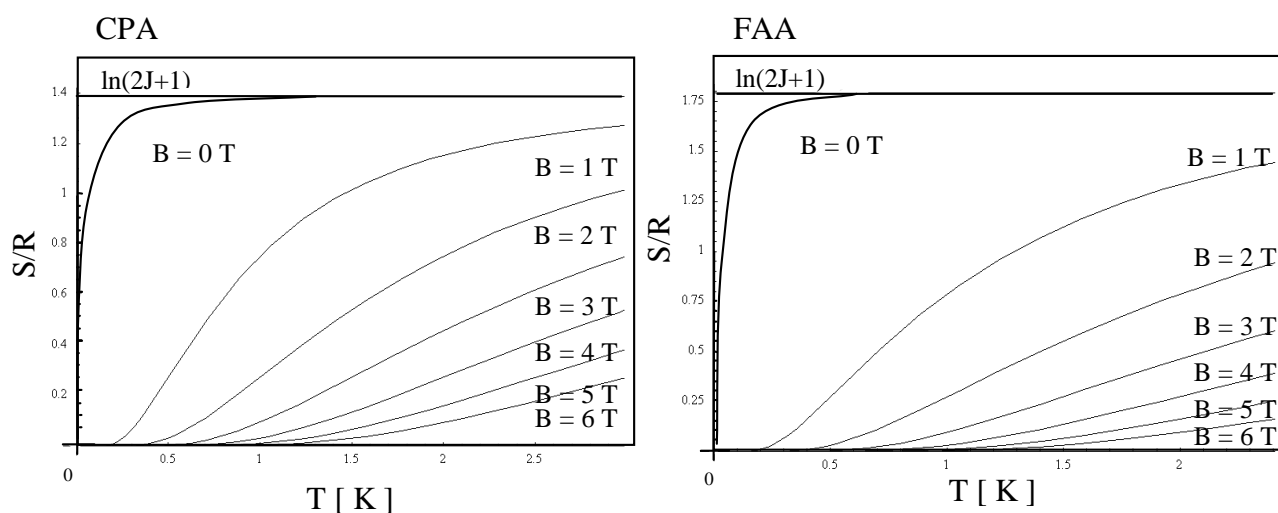
Velmi zajímavou vlastností DGG je množství barev, ve kterých se krystal může vyskytovat. Mnoho paramagnetických látek se používá v práškové formě a barva je potom neurčitá.

Krystaly připravené a zkoumané v MSSL měly různé barvy: jeden byl zářivě zelený a dva tmavohnědé. Malá změna ve výrobním procesu a použití jiné dodávky oxidu galia (ačkoli obě dodávky byly téže čistoty) pravděpodobně způsobí změnu barvy krystalu. Přesná příčina barevných variací není jasná. Je zjištěno, že hnědý krystal DGG vznikne přidáním 53 ppm vápníku do taveniny. Pravděpodobně zelený krystal připravený v MSSL vznikl také díky

nečistotám v oxidech galia. Proměřením fyzikálních vlastností všech tří krystalů se zjistilo, že různě barevné krystaly mají stejné magnetické a tepelné vlastnosti.

### 1.1.3.2 KAMENCE

Prvním cílem při konstrukci magnetických refrigerátorů bylo dosáhnout co nejnižší teploty. Teplota 1,7 K byla relativně snadno dosažitelná čerpáním par nad lázni helia. První refrigerátory, které chladily pomocí adiabatické demagnetizace, byly navrženy pro chlazení v teplotním intervalu 10 K - 100 mK. Pro získávání teplot z tohoto intervalu se používají paramagnetické soli - síran železitoamonný (FAA) pro snadnou dostupnost a síran chromitodraselný (CPA) pro nízkou teplotu uspořádání [11]. Vzorky solí FAA a CPA se snadněji vyrábějí než vzorky granátů. Velké krystaly FAA nebo CPA vzniknou odpařováním vody z vodných roztoků solí. Žádná ze solí neprojevuje výraznou magnetickou anizotropii, mohou se tedy používat i jako prášek a nedojde ke zmenšení účinnosti. Pro tyto vlastnosti se používají v magnetických refrigerátorech nejčastěji. Na obr. 7 je znázorněna závislost entropie na teplotě paramagnetických solí CPA a FAA v různých magnetických polích.



Obr. 7 Závislost entropie paramagnetických solí CPA a FAA na teplotě v různých magnetických polích [11].

### 1.1.3.3 DUSIČNAN CERITOHOREČNATÝ

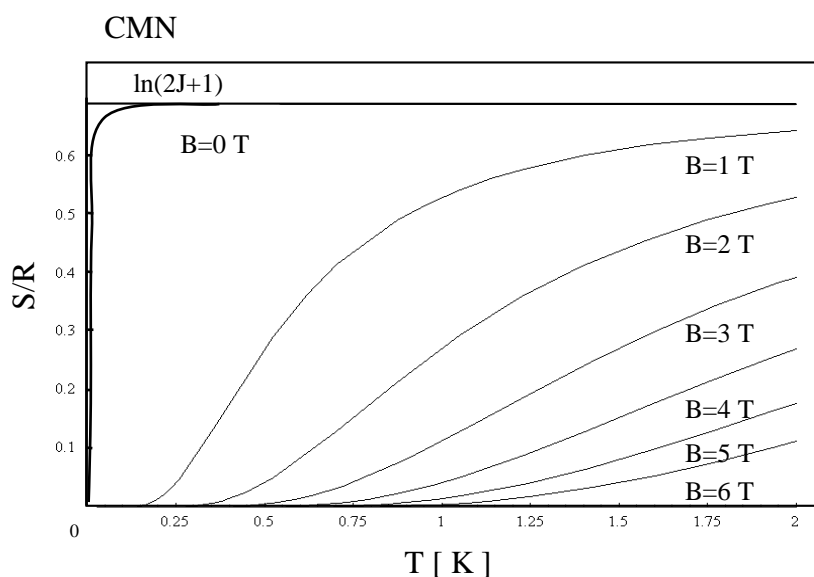
Dusičnan ceritohorečnatý je jediná látka, se kterou při adiabatické demagnetizaci získáme teplotu několik milikelvinů [10, 11]. Používá se ke chlazení detektorů elektromagnetického záření s vysokou rozlišovací schopností, které jsou umístěny na satelitech ve vesmíru. Tyto detektory musí být chlazeny na teplotu okolo 50 mK.

Dusičnan ceritohorečnatý má významné postavení mezi paramagnetickými solemi, které se používají při adiabatické demagnetizaci. Mezi magnetickými dipóly působí jen velmi slabé dipólově-dipólové interakce. Vnitřní magnetické pole je  $b = 3,7$  mT, čemuž odpovídá nejnižší dosažitelná teplota  $T_f \sim 2$  mK.

Velikost vnitřního magnetického pole  $b$  je přímo úměrná velikosti magnetických momentů a nepřímo úměrná třetí mocnině jejich vzdálenosti. Hodnotu  $b$  je možné zmenšit. Nahradí-li se v paramagnetické soli CMN část paramagnetických iontů  $\text{Ce}^{3+}$  chemicky ekvivalentními, avšak nemagnetickými ionty  $\text{La}^{3+}$ , zvětší se průměrná vzdálenost mezi magnetickými ionty a zmenší se jejich vzájemná interakce. K hodnotě  $b$  přispívají i jaderné magnetické momenty vodíku, které jsou součástí krystalové vody. Dalšího snížení  $b$  lze dosáhnout nahrazením vodíku deuteriem bez magnetického momentu.

Experimenty se zředěným CMN byly prováděny v oddělení nízkých teplot Fyzikálního ústavu ČSAV v Řeži u Prahy. V systému, v němž bylo 95 % iontů  $\text{Ce}^{3+}$  nahrazeno ionty  $\text{La}^{3+}$ , byla dosažena teplota 0,6 mK. Po nahrazení (91-95) % vodíku v krystalové vodě deuterony byla dosažena teplota menší než 0,42 mK [3].

Paramagnetické soli CMN se hodně používalo k ochlazení  $^3\text{He}$  na teplotu okolo 2 mK. Význam CMN pro chlazení je zesílen existencí anomální vazby mezi  $^3\text{He}$  a CMN, která vede k menšímu vzrůstu Kapicova odporu s klesající teplotou, přibližně jako  $1/T$  místo obvyklé závislosti  $1/T^3$ . Magnetická dipólově-dipólová interakce mezi jadernými spiny  $^3\text{He}$  a magnetickými momenty iontů  $\text{Ce}^{3+}$  usnadňuje výměnu tepla mezi kapalinou a povrchovými vrstvami krystalů CMN.



Obr. 8 Závislost entropie paramagnetické soli CMN na teplotě v různých magnetických polích [11].

CMN vykazuje velkou magnetickou anizotropii, která se projeví při použití CMN v prášku ( $g_1 = 1,840$ ,  $g_2 = 0,0026$ ) [11]. Anizotropie přispěje k tomu, že ve vzorku vzniknou oblasti, které se ochladí na několik milikelvinů, a oblasti, které zůstanou na počáteční teplotě. Tento efekt se jeví jako velký (i když prudce klesající) přítok tepla. Výsledné ztráty ve výkonu nebudou tak velké díky větší tepelné kapacitě chladných oblastí.

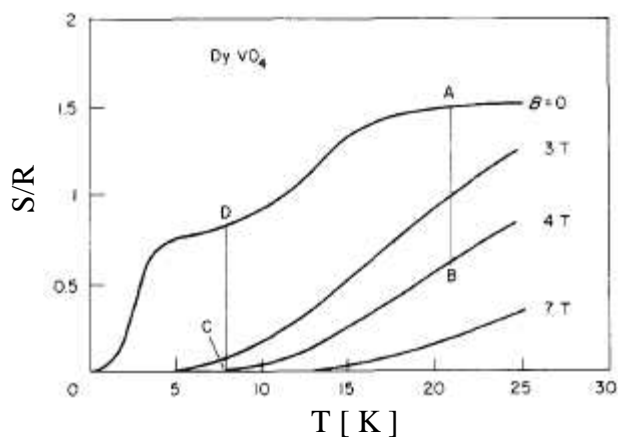
Pro ochlazení na delší dobu je výhodnější použít monokrystal CMN, který vznikne snadno odpařováním z vodného roztoku. Také je možné vzorek paramagnetické soli CMN vyrobit tak, že malé krystalky vyrostou z vodného roztoku přímo na měděných drátcích, které zajistí přenos tepla (více viz kapitola 1.1.4.3).

Na obr. 8 je znázorněna závislost entropie na teplotě paramagnetické soli CMN v různých magnetických polích.

Paramagnetická sůl CMN se může také používat jako teploměrná látka pro teploty vyšší než je teplota  $\Theta$ . Z Curieova zákona  $\chi = \lambda/T$  lze měřením susceptibility  $\chi$  určit teplotu soli  $T$  [9].

#### 1.1.3.4 SMĚS MATERIÁLŮ $\text{DyVO}_4$ A $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$

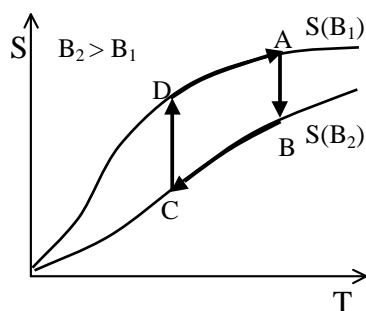
Materiál  $\text{DyVO}_4$  patří do skupiny sloučenin typu  $\text{RXO}_4$ , kde R je prvek ze skupiny vzácných zemin a  $X = \text{V, As}$  nebo  $\text{P}$ . Materiál  $\text{DyVO}_4$  prochází při teplotě 14,3 K krystalografickým fázovým přechodem a při teplotě 3 K se uspořádává antiferomagneticky [12].



Obr. 9 Závislost entropie  $\text{DyVO}_4$  na teplotě v různých magnetických polích [12].

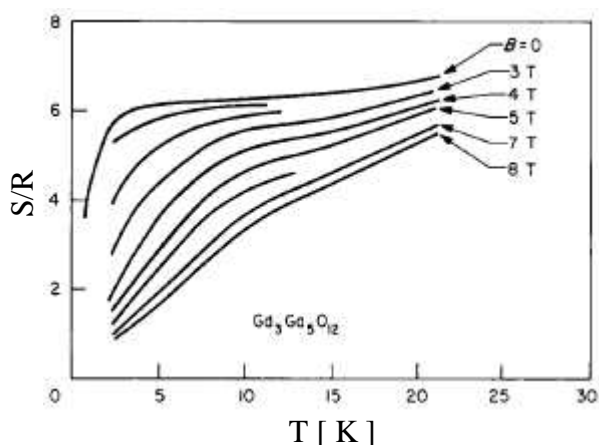
Na obr. 9 je zakreslena entropie vypočítaná z měření měrné tepelné kapacity v závislosti na teplotě a v různých magnetických polích. Na křivce entropie v nulovém magnetickém poli je při teplotě 3 K vidět prudký nárůst entropie, který odpovídá magnetickému fázovému přechodu.

Cílem celého výzkumu bylo nalezení materiálu pro magnetický refrigerátor, který by chladil z teploty 20 K na teplotu 2 K a který by využíval magnetického Ericssonova cyklu. Magnetický Ericssonův cyklus se skládá ze dvou izopolních procesů a ze dvou izotermických procesů (více v kapitole 1.2.3.2). Cyklus je schematicky zakreslen na obr. 10.



Obr. 10 Magnetický Ericssonův cyklus.

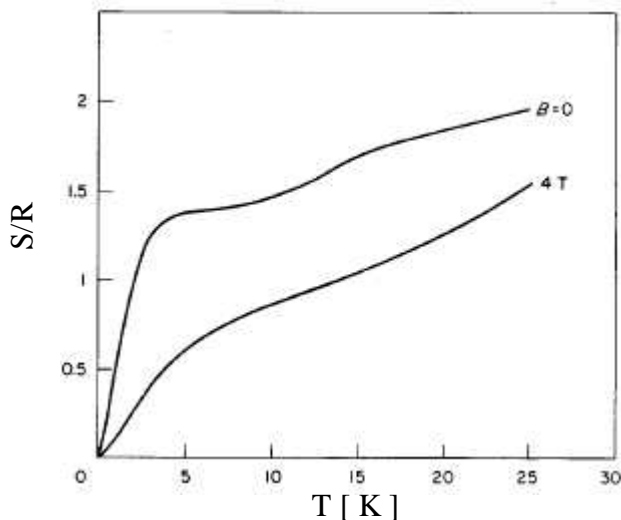
Pro Ericssonův chladicí cyklus je nejvhodnější, jsou-li křivky entropie v různých magnetických polích rovnoběžné a úsečky AB a CD stejně dlouhé. Při splnění tohoto požadavku by se nemohlo pomocí  $\text{DyVO}_4$  chladit do teplot nižších než 8 K. Pokud by se materiál  $\text{DyVO}_4$  smíchal s jiným magnetikem, tento problém by se mohl odstranit. Ukázalo se, že takovým vhodným materiálem by mohla být paramagnetická látka gadolinitogalický granát ( $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ , GGG).



Obr. 11 Závislost entropie na teplotě paramagnetické látky GGG pro různá magnetická pole [12].

Na obr. 11. je zobrazena závislost entropie na teplotě GGG v různých magnetických polích. Nevýhodou tohoto materiálu je, že v oblasti teplot okolo 20 K se entropie se změnou magnetického pole mění relativně málo.

Entropie materiálu, ve kterém je smícháno  $\text{DyVO}_4$  a  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ , je zobrazena na obr. 12. Z obrázku je vidět, že tento materiál je vhodný k magnetickému chlazení z teploty 20 K na teplotu 2 K v Ericssonově cyklu.



Obr. 12 Entropie systému, ve kterém je 50 %  $Gd^{3+}$  a 50 %  $Dy^{3+}$ , jako funkce teploty a magnetického pole [12].

### 1.1.3.5 VAN VLECKOVA PARAMAGNETIKA

Za mezistupeň mezi adiabatickou demagnetizací paramagnetických solí a jadernou demagnetizací můžeme považovat adiabatickou demagnetizaci Van Vleckových paramagnetik [3, 10].

Van Vleckova paramagnetika jsou soli, slitiny nebo intermetalické sloučeniny, které obsahují prvek vzácné zeminy se sudým počtem elektronů v částečně zaplněné podslupce 4f. Pro magnetické chlazení se používají Van Vleckova paramagnetika, která mají ve vysoké koncentraci stabilní jádra s nenulovým magnetickým momentem. Jde o prvky: praseodym, terbium, holmium a thulium a jejich sloučeniny (např.:  $PrNi_5$ ,  $PrPt_5$ ,  $PrCu_6$ ,  $PrBi$ ,  $PrTl_3$ ).

V nulovém vnějším magnetickém poli se Van Vleckova paramagnetika chovají jako elektronově nemagnetický systém s efektivním spinem  $S_{ef} = 0$ . Ve vnějším magnetickém poli  $B_{ex}$  se ve Van Vleckových paramagnetikách vytvářejí excitované magnetické hladiny, jejichž spin je nenulový. Dochází k deformaci elektronové obálky iontu a iont získá nenulový magnetický moment, jehož velikost je úměrná vnějšímu magnetickému poli. Iont vytváří hyperjemné pole  $B_{hf}$ , které působí na jádro. Na jádro tedy působí vnější magnetické pole  $B_{ex}$  a ještě silné hyperjemné pole  $B_{hf}$ . Můžeme říci, že došlo k zesílení magnetického momentu jádra.

Lokální magnetické pole  $B_o$ , které působí na dané jádro, můžeme vyjádřit výrazem

$$\vec{B}_o = \vec{B}_{ex} + \vec{B}_{hf} \quad (18),$$

kde  $B_{ex}$  je vnější magnetické pole a  $B_{hf}$  je pole vytvořené v místě jádra elektrony vlastního atomu. V paramagnetických systémech je  $B_{hf}$  (v přiblížení, kde platí Curieův zákon) úměrné magnetickému momentu indukovanému vnějším magnetickým polem. Hyperjemné magnetické pole  $B_{hf}$  můžeme vyjádřit vztahem



$$B_{hf} = KB_{ex} \quad (19)$$

v němž  $K$  je bezrozměrná veličina (řádově desítky až stovky), která charakterizuje „polarizovatelnost“ příslušných elektronových stavů vnějším magnetickým polem.

Energii jádra v magnetickém poli můžeme vyjádřit výrazem

$$\varepsilon_m = -\gamma m(1 + K)B_{ex} \quad (20)$$

Jádro s gyromagnetickým poměrem  $\gamma$  se ve vnějším magnetickém poli  $B_{ex}$  chová jako jádro s gyromagnetickým poměrem  $\gamma(1+K)$ , tzv. hyperjemné zesílení jaderného magnetismu. Takto zesílený jaderný paramagnetismus Van Vleckových solí se nachází svými parametry mezi paramagnetismem jaderným a elektronovým.

Použití Van Vleckových paramagnetik navrhl v roce 1966 ruský fyzik S. A. Altšuler. Nejvíce se používá intermetalická sloučenina  $\text{PrNi}_5$ , s níž bylo dosaženo teplot kolem 0,19 mK. První demagnetizaci těchto sloučenin provedli v roce 1968 K. Andres a E. Bucher v USA na vzorku  $\text{PrBi}$ . Teplota 0,4 mK je nejnižší dosažená. Experimenty se vzorkem  $\text{PrNi}_5$  byly také prováděny ve Fyzikálním ústavu ČSAV v Řeži u Prahy.

Van Vleckova paramagnetika mají větší tepelnou vodivost než CMN, snadno se pájejí cínem, indiem a kadmíem. Velikou výhodou Van Vleckových paramagnetik je vysoká chladicí kapacita. Sloučenina  $\text{PrNi}_5$  se někdy používá jako předchlazovací stupeň pro jadernou demagnetizaci mědi.

### 1.1.4 MAGNETICKÉ REFRIGERÁTORY OPERUJÍCÍ V OBLASTI NÍZKÝCH TEPLOT

Zde uvádíme některé zajímavé typy magnetických refrigerátorů pracujících v oblasti nízkých teplot.

Magnetický refrigerátor (ADR, adiabatic demagnetization refrigerator) se skládá z pěti hlavních částí:

- magnetické látky (chladiivo)
- magnetu
- předchlazovacího stupně
- tepelného klíče
- pláště refrigerátoru.

Magnetikum je uloženo v pouzdře. Aby byly zabezpečeny adiabatické podmínky, je pouzdro zavěšeno v evakuovaném prostoru na kevlarová vlákna nebo na jiný materiál s malou tepelnou vodivostí. Jako zdroj magnetického pole se v moderních refrigerátorech používá supravodivý magnet a pouzdro s magnetikem je zavěšeno ve středu magnetu. Tepelný klíč spojuje magnetikum a předchlazovací stupeň. V průběhu izotermické magnetizace je tepelný klíč sepnutý a odvádí magnetizační teplo z magnetika do předchlazovacího stupně. Při adiabatické demagnetizaci je tepelný klíč rozepnutý a magnetikum je tepelně izolováno. Jednoduchý magnetický refrigerátor je popsán v kapitole 1.1.4.2 a je schematicky zakreslen na obr. 16.

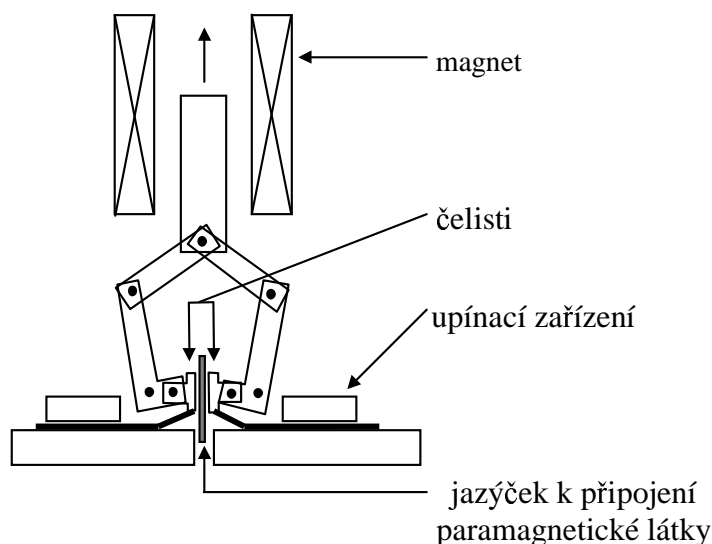
### 1.1.4.1 TEPELNÉ KLÍČE

Tepelné klíče spojují paramagnetický materiál s dalšími částmi magnetického refrigeratoru a zde je uvedeno několik technických realizací tepelných klíčů.

#### Mechanický tepelný klíč

V chladicím zařízení Mikro ADR (kapitola 1.1.4.3) je použit mechanický tepelný klíč [11]. Klíč můžeme vidět na obr. 13. Dvě protilehlé čelisti ovládané čepem zajišťují kontakt s jazýčkem, který je připevněn na paramagnetickou sůl. Dvě pružiny z nerezové oceli jsou připojeny na čelisti a táhnou čelisti od jazýčku, je-li je klíč rozepnutý. Pomocí další pružiny je ovládán čep. Je-li čep v horní poloze, je tepelný klíč sepnutý.

K ovládní mechanického tepelného klíče je potřeba relativně velké magnetické pole. V popisovaném experimentu je použita cívka z vodiče NbTi o průměru 0,1 mm uloženého v měděné matici, která je izolovaná Formvarem. Cívka je navinuta na vnějším obalu tepelného klíče. Drátek NbTi se stane supravodivým při teplotě 9 K a při napájení cívky nedochází k ohřevu Jouleovým teplem. Mechanický tepelný klíč je také použit v dvoustupňovém magnetickém refrigeratoru (kapitola 1.1.4.4).



Obr. 13 Mechanický tepelný klíč [11].

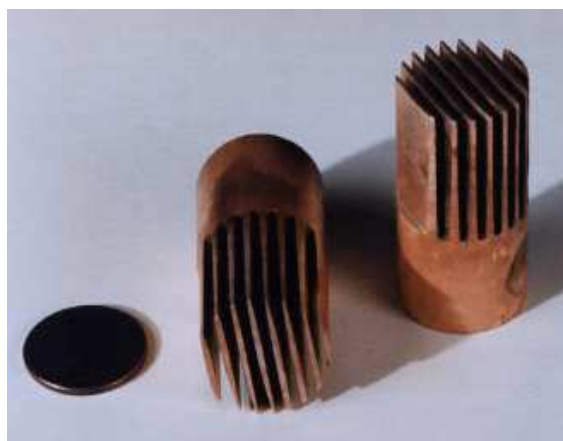
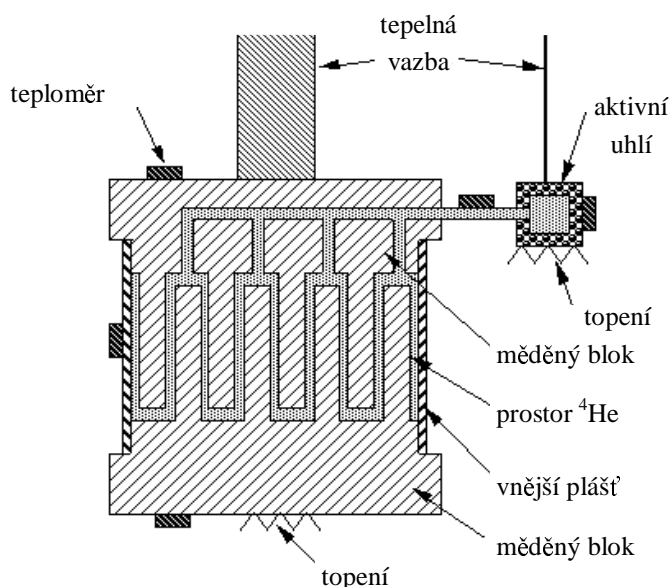
#### Supravodivý tepelný klíč

Supravodivé tepelné klíče [9] se používají zpravidla v teplotách nižších než 400 mK. Supravodivý tepelný klíč je ovládán magnetem. V magnetickém poli je supravodivý materiál v normálním stavu a tepelný klíč vede teplo. Při snižování magnetického pole supravodivý materiál přejde do supravodivého stavu a má velký tepelný odpor. Nejčastěji se používá hliník s kritickou teplotou  $T_c = 1,18$  K nebo olovo ( $T_c = 7,26$  K) nebo indium ( $T_c = 3,37$  K).

### Mezerový tepelný klíč s plynným heliem

Mezerový tepelný klíč s plynným He [13, 14] byl použit v jednostupňovém magnetickém refrigerátoru (kapitola 1.1.4.2), který chladí z teploty 10 K na teplotu 2 K.

Tento tepelný klíč se skládá ze dvou měděných válců s žebry. Válce leží proti sobě a žebra jsou zasunuta do sebe. Mezi nimi vznikne mezera 1 mm široká. Plášť drží válce ve správné vzdálenosti od sebe. Žebra jsou 25,4 mm dlouhá a 1,42 mm široká. Průměr tepelného klíče je 24,5 mm. Plocha, na které dochází k přenosu tepla je zhruba 82 cm<sup>2</sup>. Na obr. 14 je řez mezerovým tepelným klíčem a fotografie dvou měděných válců s žebry.



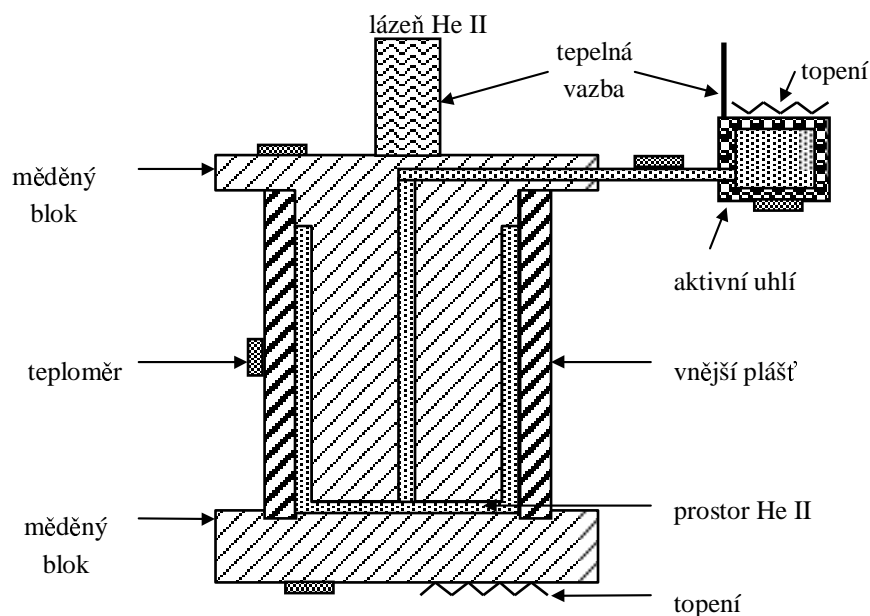
Obr. 14 Tepelný klíč s plynným <sup>4</sup>He [13, 14].

Tepelný klíč je ovládán pomocí vývěvy z aktivního uhlí. Tepelný klíč je při pokojové teplotě naplněn plynným heliem. Při sepnutí tepelného klíče se aktivní uhlí zahřeje topením na teplotu 20 K a helium se uvolní z aktivního uhlí, zaplní mezera a mezera se stane tepelně vodivou. Při vypnutí tepelného spínače je aktivní uhlí ochlazeno a absorbuje plynné helium. Proces zapnutí tepelného klíče trvá zhruba 30 s, kdežto vypnutí trvá téměř jednu minutu. Poměr tepelných vodivostí v zapnutém a vypnutém stavu je zhruba 8000:1. Tento tepelný klíč se používá při teplotě okolo 10 K.

### Mezerový tepelný klíč s kapalným heliem

Mezerový tepelný klíč s kapalným He [13] je také použit v jednostupňovém magnetickém refrigerátoru (kapitola 1.1.4.2).

Tepelný klíč se skládá ze dvou válců z čisté mědi, válce jsou umístěny proti sobě a odděleny 1 mm širokou mezerou. Oba válce jsou uloženy v pouzdře z nerezové oceli, které mezi nimi udržuje mezera. Mezi delším válcem a pláštěm je kruhová mezera široká 1,6 mm. Průměr mezery mezi dvěma válci je 12,7 mm. Na obr. 15 je řez mezerovým tepelným klíčem.



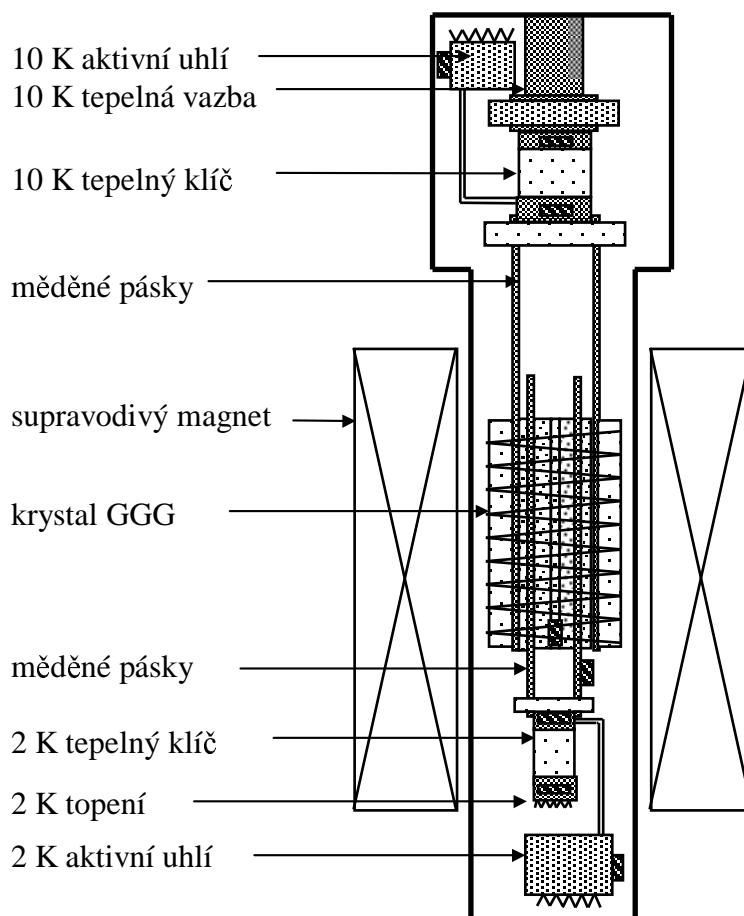
Obr. 15 Tepelný klíč s kapalným heliem [13].

Vývěva z aktivního uhlí je opět naplněna plynným  $^4\text{He}$  při pokojové teplotě. Při sepnutí tepelného klíče se aktivní uhlí zahřeje na teplotu 40 K, z aktivního uhlí se uvolní helium a zaplní mezeru. Tepelný klíč se používá při teplotě 2 K. Při této teplotě kapalné helium v mezeře přejde do supratekutého stavu. Při vypnutí je aktivní uhlí ochlazeno a absorbuje helium z mezery. Zapnutí tepelného klíče trvá 40 s, vypnutí více než tři minuty. Podíl tepelných vodivostí sepnutého a vypnutého tepelného klíče je 6900.

#### 1.1.4.2 JEDNOSTUPŇOVÝ MAGNETICKÝ REFRIGERÁTOR KE CHLAZENÍ Z 10 K NA 2 K

Magnetický refrigerátor je určen pro chlazení z teploty 10 K na 2 K a byl zkonstruován v Ames Research Center [13, 15]. Schéma refrigerátoru je na obr. 16. Je to poslední stupeň vícestupňového chladicího zařízení, které chladí detektory elektromagnetického záření na teplotu 2 K na kosmické sondě. Chladicí paramagnetickou látkou je gadolinitogality granát (GGG) v podobě monokrystalů.

Mezi pět hranolků monokrystalu GGG jsou naskládány čtyři pásy velmi čisté mědi (99,999 % čistoty). Malá tepelná vodivost rozhraní mezi mědí a GGG může způsobit menší účinnost magnetického refrigerátoru. Proto je mezi GGG a měď ještě vložena 0,13 mm silná fólie velmi čistého india pro zlepšení tepelné vodivosti vzorku. Hranolky GGG jsou 25 mm široké a 3 mm silné a jsou velmi křehké. Celkový objem GGG je  $46 \text{ cm}^3$ . Pásy mědi jsou 25 mm široké a 2 mm silné.



Obr. 16 Jednostupňový magnetický refrigerátor [13].

Pásky mědi, GGG a india jsou naskládány na sebe a slisovány tlakem 2 MPa (stlačení je limitováno křehkostí GGG). Stlačením se zvětší účinná plocha k přenosu tepla. Vše dohromady je opleteno kevlarovým vláknem.

Měděné pásky zabezpečují přenos tepla mezi GGG a tepelnými klíči. Dva pásky 18 cm dlouhé jsou připojeny k tepelnému klíči (10 K). Další dva pásky, 14 cm dlouhé, vedou k tepelnému klíči (2 K). Detailnější popis tepelných klíčů je v kapitole 1.1.4.1.

V refrigerátoru je použit supravodivý magnet, který vytvoří při teplotě 4 K magnetické pole 6,5 T. Pro testování vlastností refrigerátoru je u tepelného klíče (2 K) připevněno topení. Byla měřena chladicí kapacita refrigerátoru a chladicí výkon. V refrigerátoru je umístěno několik teploměrů, které zaznamenávají pokles teploty mezi 10 K tepelným klíčem a 2 K tepelným klíčem.

Refrigerátor je schopný chladit na teplotu 1,8 K s přítokem tepla 30 mW. Celý cyklus trvá téměř 12 minut.

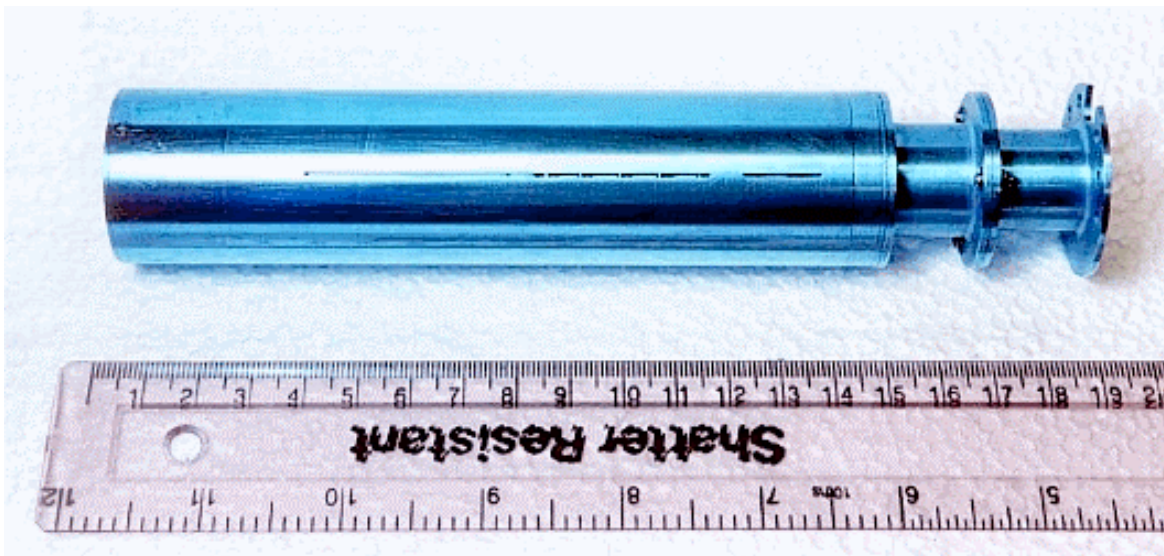
### 1.1.4.3 MIKRO ADR

Mikro ADR ( $\mu$ ADR) vznikl ve spolupráci Mullard Space Science Laboratory (MSSL) a Oxford Scientific Instruments [11]. Cílem bylo vyvinout přídavné zařízení pro komerčně vyráběný refrigerátor Heliox  $^3\text{He}$ . Heliox ochladí paramagnetickou sůl CMN na 300 mK a při demagnetizaci se paramagnetická sůl CMN ochladí na teplotu 10 mK.

Výhodou  $\mu$ ADR jsou jeho malé rozměry:  $\mu$ ADR je jen 18,4 cm dlouhý a průměr má jen 3,8 cm (obr. 17). Zařízení  $\mu$ ADR může být použito ve vesmíru.

#### Heliox $^3\text{He}$

Refrigerátor Heliox chladí na teplotu 300 mK. Uzavřený okruh naplněný heliem  $^3\text{He}$  je napojený na expanzní nádobu. Tento nízkoteplotní stupeň je uzavřen v evakuované nádobě, která je vložena do lázně helia  $^4\text{He}$ . Lázeň helia zajišťuje počáteční ochlazení na teplotu 4,2 K. Tenká kapilára naplněná  $^4\text{He}$  vede z lázně helia do vnitřní části chladicího zařízení. Kapilára je napojena na čerpadlo. Čerpáním par nad kapalným  $^4\text{He}$  se lázeň ochladí na teplotu okolo 1 K. Při této teplotě se  $^3\text{He}$  zkapalní a stéká do spodní nádoby. Pumpa z aktivního uhlí čerpá páry nad kapalným  $^3\text{He}$ , které se ochladí na teplotu 300 mK. Aktivní uhlí je opatřeno elektrickým topením, které řídí kondenzační etapu.



Obr. 17 Mikro ADR (délka 20 cm, průměr 3 cm) [11].

Heliox je jednorázové chladicí zařízení. Jakmile se odpaří všechno kapalně  $^3\text{He}$ , celý cyklus se musí opakovat. Množství kapalného  $^3\text{He}$  je omezeno vnitřním okruhem. Vnitřní okruh  $^3\text{He}$  je uzavřen a tato drahá látka se neztrácí.

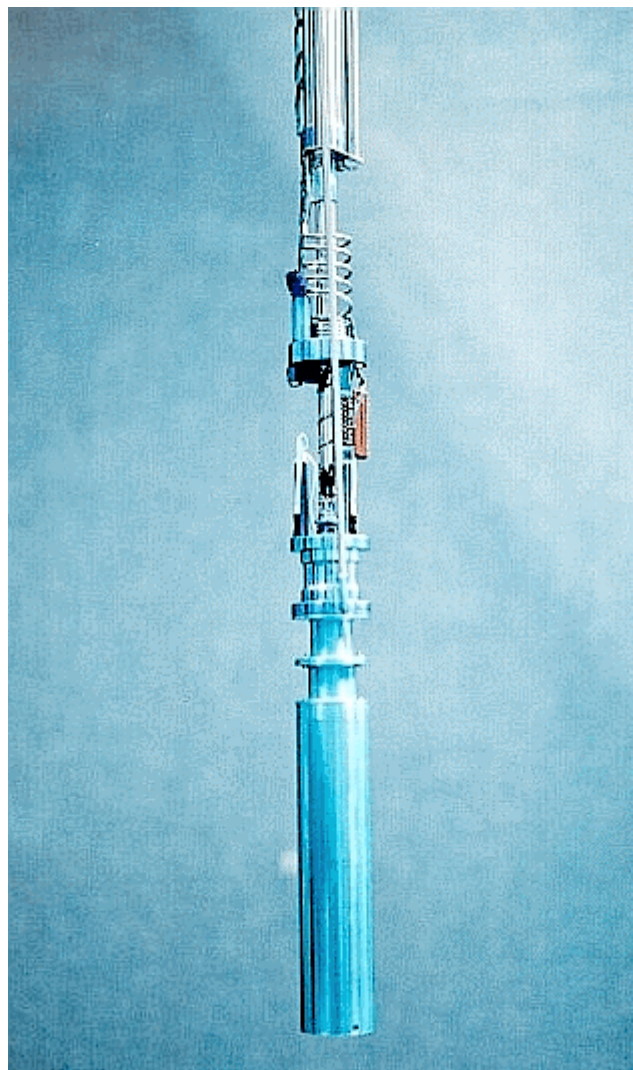
Velkou výhodou Helioxu je rychlost chlazení. Vzorek může být ochlazen z pokojové teploty na 300 mK za dobu kratší než jedna hodina. Teplota 300 mK je nejnižší teplota, které je možné dosáhnout s  $^3\text{He}$  refrigerátorem. Teplota 300 mK omezuje parazitický přítok tepla do vzorku paramagnetické soli v  $\mu$ ADR a prodlužuje dobu, po kterou se v soli udrží nízká teplota.

#### Mikro ADR



Na obrázku 18 je Mikro ADR instalovaný na refrigerátor Heliox. Mikro ADR je jednostupňový demagnetizační refrigerátor s paramagnetickou solí CMN a mechanickým tepelným klíčem (obr. 13). Vzorek paramagnetické soli je zavěšen na dvanácti kevlarových vláknech. Kevlarová vlákna umožňují přesné umístění vzorku paramagnetické soli v nádobě. Mechanický tepelný klíč je upevněn na horní části vzorku soli. Zajišťuje propojení chladné části Helioxu a  $\mu$ ADR.

Pro magnetizaci se používá magnet navinutý ze supravodiče NbTi o průměru 150  $\mu$ m, který vytvoří magnetické pole 3 T. Magnet má hmotnost přibližně 1 kg, vnitřní průměr je 40 mm a vnější průměr je 70 mm. Vlastní  $\mu$ ADR je dlouhý 184 mm, má průměr 38 mm a hmotnost 600 g.



*Obr. 18 Mikro ADR instalovaný na refrigerátoru Heliox  $^3\text{He}$  [11].*

### **Vzorek paramagnetické soli CMN pro $\mu$ ADR**

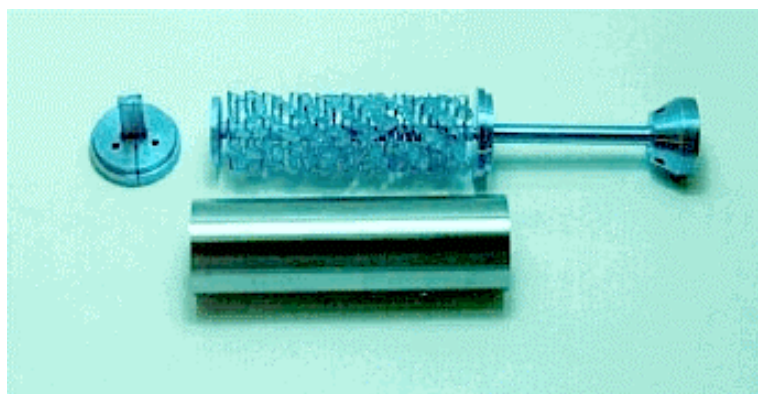
Experimenty ukázaly, že konstrukce vzorku a hlavně zajištění tepelné vodivosti uvnitř vzorku jsou důležité vlastnosti, které určují chladicí výkon refrigerátoru. Zvětšením plochy rozhraní mezi paramagnetickou solí a kovem, který zajišťuje vedení tepla, se zlepší tepelná vodivost vzorku.

Nejvhodnější je vyrobit vzorek soli CMN tak, aby zrna CMN byla ve vzorku správně orientována vzhledem k magnetickému poli. Často se používá paramagnetická sůl, která krystalizuje přímo na tenkých drátcích, které zajišťují vedení tepla.

Vzorek soli pro  $\mu$ ADR byl navržen poněkud jiným způsobem. Drátky byly nahrazeny žebry, na kterých jsou přilepeny malé krystalky ve správné orientaci. Takto teoreticky mohou

být všechny krystalky CMN ve stejné předem dané orientaci. Žebra jsou připevněna na centrální sloupek o průměru 3,3 mm. Součásti vzorku soli jsou zobrazeny na obr. 19.

Celá soustava žeber a středový sloupek jsou vyrobeny z jednoho kusu bezkyslíkaté, velmi čisté mědi. Aby byla zajištěna maximální tepelná vodivost, celá konstrukce je pozlacena. Žebra jsou uspořádána do 26 pater, v každém patře je 5 žeber. Žebra nejsou nad sebou, ale jednotlivá patra jsou pootočená.



*Obr. 19 Součásti vzorku soli pro Mikro ADR [11].*

Obrázek 19 ukazuje vodič tepla po pozlacení. Hotový vodič tepla má styčnou plochu se solí  $40 \text{ cm}^2$ , což je o 68 % více než u vzorku práškového GGG složeného z mnoha drátků.

Krystalky CMN vzniknou odpařováním z vodného roztoku dusičnanu ceritého a dusičnanu hořečnatého. Když krystalky dosáhnou velikosti několika milimetrů v průměru, roztok je přefiltrován.

Zhruba 150 nejlepších krystalků je nalepeno ve správné orientaci na žebra pomocí laku GE1701, který zajistí dobrý tepelný kontakt mezi krystalky soli a žebry. Pouzdro na paramagnetickou sůl je z nerezové oceli. Vodič tepla je vložen do pouzdra a také je přilepen tepelný klíč. Do pouzdra je nalit přesycený roztok dusičnanů. CMN začne krystalizovat na připravených krystalech. Připravené krystaly zajistí, že nové krystalky CMN rostou ve správné orientaci. Celý proces trvá několik dní. Zkoušky ukázaly, že zhruba 80 % objemu je naplněno pevným CMN, zbytek je roztok CMN. Lepšího zaplnění (přes 90 %) by bylo možné dosáhnout postupným zaléváním pouzdra přesyceným roztokem CMN. Pouzdro je hermeticky uzavřeno víkem.

Celé zařízení udrží po dobu 19 hodin teplotu 10 mK s parazitním přítokem tepla 10 nW. Pro porovnání: Heliox udrží po dobu 20 hodin teplotu 300 mK s parazitním přítokem tepla 10 nW. Tyto údaje byly vypočteny z modelu, který byl ověřen při demagnetizaci CPA, DGG a GGG. Model také určil optimální hodnoty magnetického pole a průběh demagnetizace.



#### 1.1.4.4 DVOUSTUPŇOVÝ MAGNETICKÝ REFRIGERÁTOR

Dvoustupňový magnetický refrigerátor (dADR) byl navržen k chlazení od 4,2 K do 10 mK [11] a je konstruován pro práci ve vesmíru. Je zde co nejvíce minimalizována spotřeba energie, hmotnost a rozměry. Experimentální testy nebyly provedeny, k určení minimální teploty a doby chlazení byl použit matematický model.

Dvoustupňový ADR byl navržen ve spolupráci Oxford Scientific Instruments a Mullard Space Science Laboratory (MSSL). V Oxford Scientific Instruments byl navržen magnet a kostra magnetu, v MSSL byly navrženy další části refrigerátoru (paramagnetická látka, mechanický tepelný klíč a systém zavěšení).

Použitím dvou stupňů v ADR se zmenší potřebné magnetické pole a zmenší se množství magnetického stínění, které chrání magneticky citlivé zařízení na satelitu. Stupně jsou seřazeny v sérii a pro každý stupeň je použita jiná paramagnetická látka - DGG a CMN. První stupeň slouží jako tepelná ochrana a při demagnetizaci slouží jako předchlazovací stupeň pro druhý stupeň. Teplotní rozsah každého teplotního stupně je menší než pro jednostupňový magnetický refrigerátor.

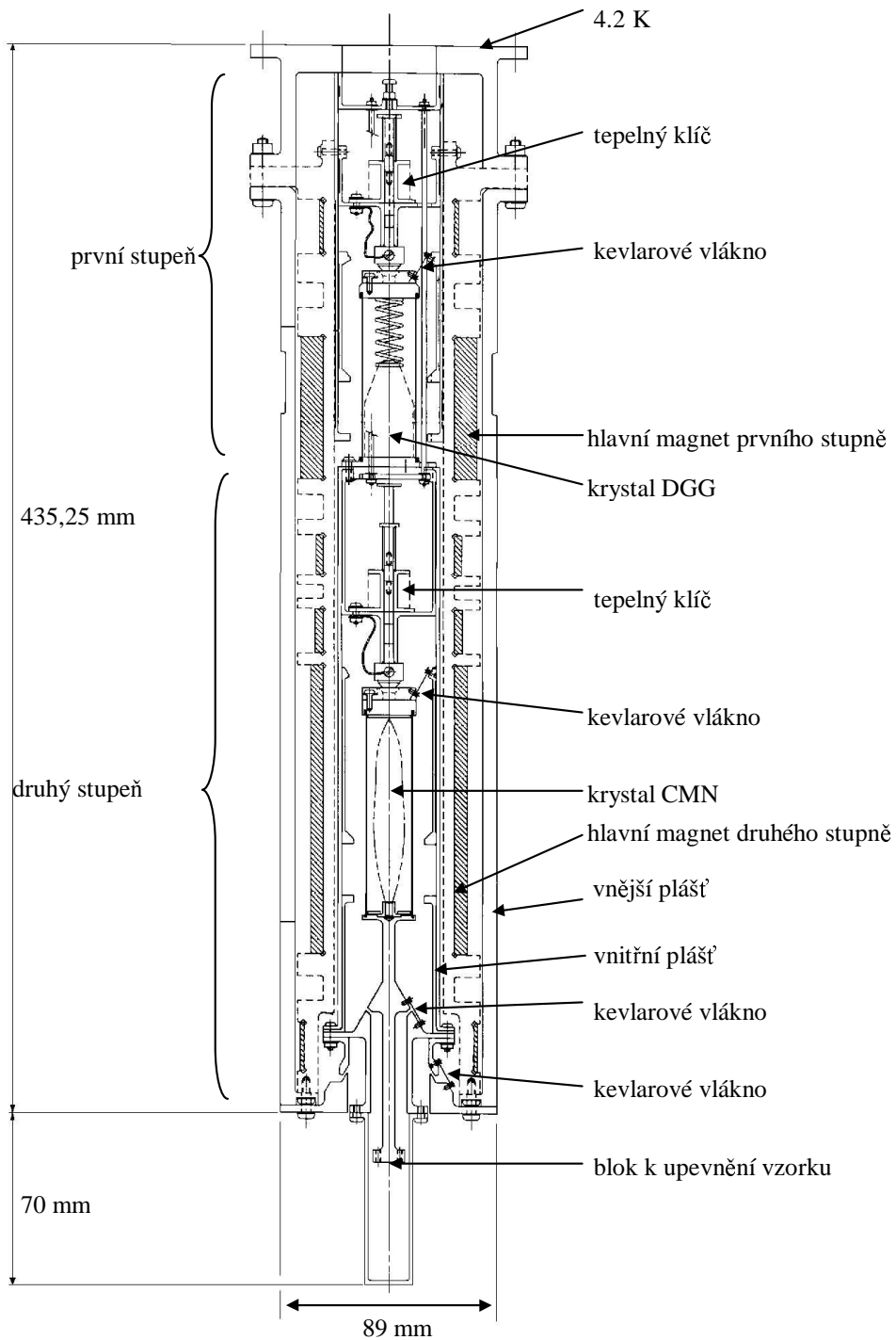
Schéma dvoustupňového magnetického refrigerátoru je na obrázku 20. Šrafované plochy znázorňují cívky magnetu. Pouzdro pro druhý stupeň je napojeno na první stupeň a takto je druhý stupeň chráněn proti přítoku tepla radiací. Celé zařízení je ukotveno na předchlazovacím stupni o teplotě 4,2 K. Zařízení je chlazeno tepelnou vodivostí a nemusí být ponořeno do lázně kapalného helia.

Oba stupně mají vlastní magnet a mechanický tepelný klíč. Magnety a mechanické tepelné klíče jsou navzájem nezávislé. V dADR je použit stejný typ tepelných klíčů jako v  $\mu$ ADR. Většina součástí dADR je vyrobena z pozlacené bezkyslíkaté, velmi čisté mědi. Matice, šrouby, podložky a závěsy pro kevlarová vlákna jsou z nerezové oceli nebo z mosazi. Pouzdro na paramagnetickou látku je vyrobeno z nerezové oceli, pružiny v tepelném klíči jsou z beryliové bronzí. Celé zařízení má tvar válce o délce 435,25 mm a průměru 89 mm.

Celkem je v dADR použito šest cívek - hlavní magnet pro každý stupeň a stínící magnety. Vnitřní průměr magnetů je 41 mm. Magnety mohou generovat magnetické pole 3 T. Hlavní magnety mají na každém konci stínící cívku, která zmenšuje magnetické pole mezi chladicím stupněm a tepelným klíčem. Kostra magnetu je vyrobena z pozlacené bezkyslíkaté, velmi čisté mědi. Vysoké tepelné vodivosti kostry se využívá pro chlazení magnetů. Magnet pro dADR je navinutý ze 0,15 mm silného supravodiče NbTi, pro hlavní magnet je potřeba asi 30 km drátu.

Refrigerátor dADR je konstruován pro chlazení na teplotu okolo 10 mK, pro druhý stupeň byla použita paramagnetická sůl CMN. Tato sůl byla zpracována stejným způsobem jako v  $\mu$ ADR. Vzorek soli je nepatrně delší, byl prodloužen vodič tepla, zvětšilo se množství CMN ve vzorku a zvětšil se plnicí faktor na 100 %. Styčná plocha mezi solí a vodičem tepla je 53,4 cm<sup>2</sup>.

První stupeň musí být schopný ochladit sebe a druhý stupeň na teplotu nižší než 4,2 K. První stupeň tak zmenšuje přítok tepla do druhého stupně. Pro první stupeň byla vybrána paramagnetická látka DGG ve formě monokrystalu. Styčná plocha s chladnou částí je 2,55 cm<sup>2</sup>. Při demagnetizaci z magnetického pole 3,5 T se první stupeň ochladí na teplotu 0,35 K. Oba vzorky paramagnetických látek jsou zavěšeny na kevlarových vláknech podobným způsobem jako v  $\mu$ ADR.



Obr. 20 Dvoustupňový magnetický refrigerátor (vyšrafované části znázorňují magnety) [11].

### Chladicí cyklus

Nejprve jsou oba stupně zmagnetovány, tepelné klíče jsou sepnuty. Teplo vzniklé při magnetizaci je odváděno do předchlazovacího stupně. Potom je tepelný klíč prvního stupně rozepnut a probíhá demagnetizace prvního stupně. V průběhu tohoto kroku se krystal DGG ochlazuje a chladí vzorek CMN. Jakmile je demagnetizace dokončena a nastane tepelná rovnováha mezi částmi refrigerátoru, je paramagnetická sůl CMN tepelně izolována rozpojením druhého tepelného klíče. Proběhne demagnetizace CMN. V prvním stupni proběhla demagnetizace z 2 T a v druhém stupni z 1,5 T. Krok demagnetizace je  $6,7 \cdot 10^{-3} \text{ T} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Pro astronomické aplikace je potřeba chladit detektory na teplotu mezi 10 a 30 mK po dobu několika desítek hodin, chladicí doba dADR je však kratší. Může být prodloužena zvětšením vzorku CMN. Toto chladicí zařízení může být použito i v laboratořích k experimentům, kde nejsou tak přísné podmínky na přítomnost magnetického pole. Chladicí výkon může být zlepšen snížením teploty předchlazovacího stupně. Pokud je teplota předchlazovacího stupně 2 K, dADR může poskytnout více než 20 hodin chlazení o teplotě 20 mK při použití magnetického pole 1,5 T. Pro práci ve vesmíru je možné k ochlazení na teplotu 4,2 K použít místo lázně kapalného helia mechanická chladicí zařízení, která mají menší hmotnost a delší životnost. Avšak stále převažuje používání lázně kapalného helia.

#### 1.1.4.5 TŘÍSTUPŇOVÝ KONTINUÁLNÍ MAGNETICKÝ REFRIGERÁTOR

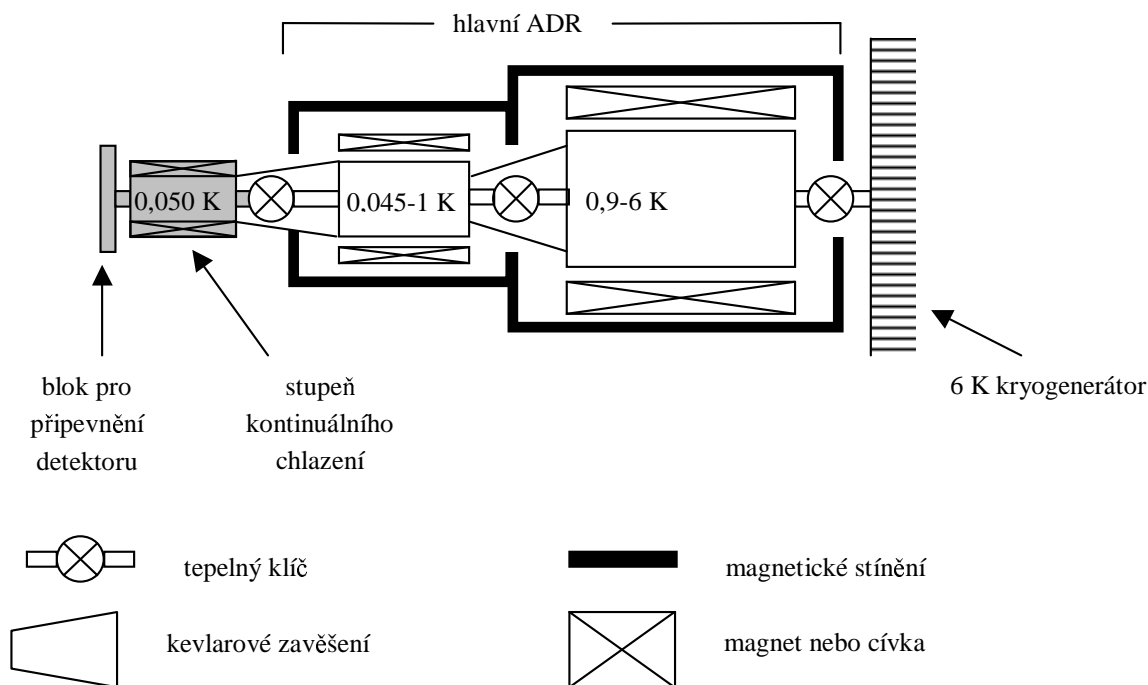
Výzkumníci z Goddard Space Flight Center navrhli nový vícestupňový magnetický refrigerátor [16], který využívá jednorázového chladicího cyklu adiabatické demagnetizace, přesto je schopen poskytovat kontinuální chlazení. Refrigerátor je navržen ke chlazení detektorů elektromagnetického záření s vysokou rozlišovací schopností. Třístupňové zařízení chladí z 6 K na 50 mK. Refrigerátor může chladit na jakoukoli teplotu od 6 K do 50 mK, protože používá různé vzorky paramagnetických látek s překrývajícími se teplotními rozsahy. Toto třístupňové zařízení může chladit několik detektorů a má menší hmotnost než běžné magnetické refrigerátory s podobnou chladicí kapacitou. Několik třístupňových refrigerátorů bylo již sestaveno a testováno.

Třístupňový magnetický refrigerátor může být napojen na mechanický kryogenerátor nebo na lázeň kapalného helia. Použitím mechanického kryogenerátoru se prodlužuje životaschopnost celého chladicího zařízení, což je velmi výhodné pro detektory na kosmických sondách.

Na obrázku 21 je schéma třístupňového magnetického refrigerátoru. Vzorky paramagnetické látky jsou zavěšeny na kevlarových vláknech a každý vzorek má svůj magnet. Dva magnety jsou obklopeny magnetickým stíněním, aby magnetické pole nerušilo ostatní zařízení.

Dalším krokem výzkumu je návrh vhodných paramagnetických látek. Třístupňový ADR se může používat ke chlazení detektorů na kosmických sondách, například v XRS (X-Ray Spectrometer), který zkonstruovala NASA. Spektrometr a mikrok calorimetr budou umístěny na orbitální dráze. Tato zařízení mají nejlepší rozlišovací schopnost, jsou-li ochlazeny na teplotu nižší než 100 mK. K tomu bude sloužit třístupňový kontinuální

refrigerátor. Výhodou je jeho malá hmotnost, malá spotřeba energie, kontinuální chlazení a dlouhá životnost.



Obr. 21 Třístupňový kontinuální magnetický refrigerátor [16].

#### 1.1.4.6 KOMERČNĚ VYRÁBĚNÝ MAGNETICKÝ REFRIGERÁTOR

##### Dvoustupňový magnetický refrigerátor k chlazení v teplotách od 1 K do 50 mK

Janis Research Company [17] nabízí dvoustupňový magnetický refrigerátor, který je schopen chladit z teploty 4 K na teplotu od 1 K do 50 mK.

V prvním stupni je použita paramagnetická látka GGG a ve druhém stupni je použita paramagnetická sůl FAA. Každý stupeň je kontrolován  $\text{RuO}_2$  teploměrem. K ochlazení na teplotu 4 K se může použít kapalné helium nebo pulzní trubice. Systém udrží po dobu tří dnů teplotu 100 mK bez přítoku tepla. Regenerace trvá dvě až tři hodiny. V refrigerátoru je mechanický tepelný klíč a vodivě chlazený supravodivý magnet, který vytvoří magnetické pole 4 T. Celé zařízení je magneticky stíněno.

Existují dva modely magnetického refrigerátoru. První model obsahuje pulzní trubici a nepotřebuje ke svému provozu kryogenní kapalinu. Refrigerátor je na obrázku 22. Druhý model obsahuje stínění s kapalným heliem, které je dále stíněno kapalným dusíkem.

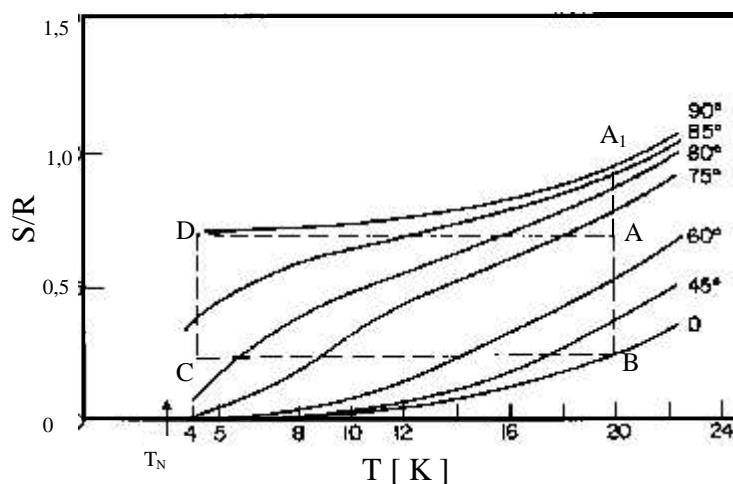


Obr. 22 Dvoustupňový magnetický refrigerátor s pulzní trubicí [17].

#### 1.1.4.7 MAGNETICKÝ REFRIGERÁTOR VYUŽÍVAJÍCÍ MAGNETICKÉ ANIZOTROPIE

V tomto refrigerátoru se využívá ke chlazení magnetické anizotropie paramagnetické látky  $\text{DyPO}_4$  [18].

Tento materiál se uspořádává antiferomagneticky při teplotě 3,39 mK. Na obr. 23 je zakresleno, jak se mění magnetická entropie krystalu  $\text{DyPO}_4$ , otáčí-li se krystalem vůči magnetickému poli (tyto křivky byly vypočítány). Úhel mezi osou  $c$  krystalu a vektorem magnetické indukce  $B$  se měnil od  $0^\circ$  do  $90^\circ$ .



Obr. 23 Závislost entropie monokrystalu  $\text{DyPO}_4$  na teplotě pro různé polohy natočení osy  $c$  vůči magnetickému poli [18].

### Chladicí cyklus

Magnetikum se používá v podobě malých krystalků uložených v pouzdře. Mezi krystalky jsou mezery, kterými může protékat plynné helium a zajišťovat tak výměnu tepla mezi krystalky a předchlazovacím stupněm nebo vychlazovaným prostorem.

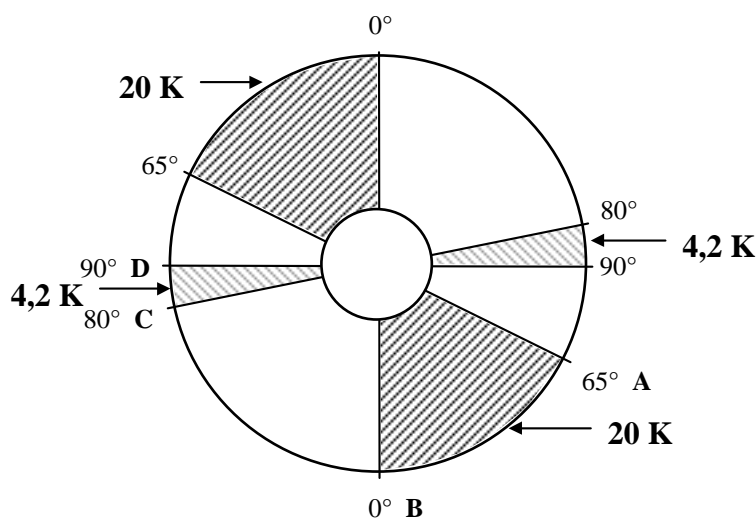
Nejprve je paramagnetická látka zmagnetována při teplotě 20 K a zároveň je odvedeno magnetizační teplo (dostali jsme se do bodu A<sub>1</sub> na obr. 23).

Další teplo musí být odvedeno v průběhu otáčení pouzdra (A→B). Porézním pouzdrem s krystaly DyPO<sub>4</sub> protéká plynné He a odvádí teplo z pouzdra do předchlazovacího stupně.

Další etapa otáčení pouzdra probíhá za adiabatických podmínek (B→C). Krystaly v pouzdře se ochladí na teplotu 4,2 K. V tuto chvíli jsou krystaly schopny absorbovat teplo, pouzdro zůstává na teplotě 4,2 K a dále se otáčí (C→D). V tuto chvíli pouzdrem protéká plynné He, které je ochlazováno.

Poslední pootočení pouzdra (D→A) probíhá opět za adiabatických podmínek a dostáváme se do výchozího bodu A a cyklus se může opakovat.

Popsaný cyklus je druh Carnotova cyklu. Celý cyklus je také zakreslen na obr. 24, kde jsou znázorněny úhly  $\alpha$  (úhel mezi vektorem magnetické indukce  $\vec{B}$  a osou  $c$  v krystalu) během chladicího cyklu.



Obr. 24 Chladicí cyklus s vyznačenými pozicemi krystalu. Vyšrafované oblasti znázorňují pozice, kdy pouzdrem s krystalky protéká plynné helium o teplotě 20 K a 4,2 K. [18]

Plynné He odvádí magnetizační teplo z krystalků do předchlazovací lázně o teplotě 20 K, jsou-li krystalky v pozici mezi  $65^\circ$  a  $0^\circ$ . Krystalky v pozici mezi  $80^\circ$  a  $90^\circ$  jsou schopny absorbovat teplo, pouzdrem protéká plynné He, které je ochlazováno.

Během jednoho otočení pouzdra o  $360^\circ$  proběhnou dva Carnotovy cykly. V tomto refrigerátoru je použito plynné helium o tlaku jedné atmosféry ( $1 \cdot 10^5$  Pa), které zajišťuje výměnu tepla. V průběhu cyklu se helium ochladí na teplotu o něco vyšší než 4,2 K, takže nedochází k jeho zkapaňování. Poréznost krystalu je 75 %.

---

Krystalky jsou uloženy do pouzdra ve tvaru disku (průměr 4,5 cm a výška 1 cm). Pouzdro je uloženo v mezeře mezi dvěma cívkami, které tvoří supravodivý magnet s magnetickým polem o velikosti 7 T. Cívkami protéká elektrický proud o hustotě  $25\,000\text{ A cm}^{-2}$ . V mezeře jsou také uloženy trubičky, kterými protéká helium. Magnet je v perzistentním stavu a je uložen v lázni kapalného helia.

Nejobtížnější částí při konstrukci refrigerátoru byla výroba pouzdra s krystalky. Cílem bylo vytvořit porézní disk z  $\text{DyPO}_4$ . Při tuhnutí taveniny  $\text{DyPO}_4$  vzniknou krystalky ve tvaru jehliček o rozměrech přibližně  $0,3 \times 1 \times 4\text{ mm}$ . Tyto rozměry jsou přímo ideální pro snadnou výměnu tepla mezi heliem a krystalky. Osa  $c$ , která je významná pro chladicí cyklus, připadá na nejdélší hranu (4 mm), což je také výhodné. Krystalky jsou v disku uspořádány radiálně. Helium protéká směrem kolmým na disk.

Účinnost refrigerátoru je vysoká, jelikož změna entropie při otočení krystalu je velmi výrazná a vratná. Jediné ztráty vznikají při přenosu tepla mezi krystalky a plynným heliem. Chladicí kapacita je v rozsahu 1 mW až 1 W, přičemž frekvence otáčení disku určuje chladicí kapacitu (chladicímu výkonu 1 W odpovídá frekvence otáčení 2 Hz).

## 1.2 MAGNETICKÉ CHLAZENÍ V OBLASTI VYŠŠÍCH TEPLOT

Tato kapitola je zaměřena na problematiku magnetického chlazení v oblasti vyšších teplot ( $T > 20$  K), zejména na oblast pokojových teplot.

Cílem je podat základní přehled o materiálech s magnetokalorickým jevem v této oblasti teplot a o jejich použití v technických aplikacích, tedy v magnetických refrigerátorech. V první části této kapitoly je teoreticky popsán magnetokalorický jev, způsoby měření a vyhodnocování magnetokalorického jevu.

V druhé části je přehled nejvýznamnějších materiálů s magnetokalorickým jevem. Jsou zde popsány nejvýhodnější materiály pro magnetické chlazení a podrobněji jsou popsány materiály, které byly testovány v aparatuře určené k demonstraci magnetokalorického jevu a magnetického chlazení. V příloze je uvedeno několik tabulek, ve kterých je seznam materiálů, u nichž byl pozorován magnetokalorický jev. Tabulka byla vytvořena v září roku 2005 a není pravděpodobně zcela vyčerpávající. Některé zdroje byly nedostupné a kromě toho stále dochází k objevům nových materiálů s magnetokalorickým jevem. Hledání nejlepších materiálů s výrazným magnetokalorickým jevem a zkoumání samotného magnetokalorického jevu přispívá k objevování nových materiálů s velmi zajímavými vlastnostmi.

Ve třetí části této kapitoly jsou popsány magnetické chladicí cykly. Zatím jsme se zmínili jen o cyklu s adiabatickou demagnetizací, který se využívá zejména v oblasti nízkých teplot. V oblasti pokojových teplot je z energetického hlediska výhodnější použít Ericssonův nebo Braytonův cyklus nebo cyklus s aktivním magnetickým regenerátorem.

Ve čtvrté části této kapitoly je popsáno několik úspěšně testovaných magnetických refrigerátorů pracujících v oblasti pokojových teplot.

Magnetické refrigerátory pracující v oblasti pokojových teplot jsou nyní velkým příslibem pro budoucnost chladicí techniky. Od 80. let 20. století bylo objeveno několik materiálů s výrazným magnetokalorickým jevem právě v oblasti pokojových teplot. Magnetické refrigerátory s těmito materiály by mohly sloužit jako domácí chladničky nebo jako klimatizační zařízení. Takováto chladicí zařízení mají několik výhodných vlastností: nepoužívají se v nich látky nebezpečné pro životní prostředí nebo látky ničící ozónovou vrstvu. Podle [19 – 21] je velkou výhodou termodynamická účinnost magnetických refrigerátorů, jelikož je srovnatelná nebo dokonce vyšší než u klasických chladicích zařízení, která využívají vypařování chladiva.

Magnetokalorický jev pozoroval jako první Warburg v roce 1881. Zjistil, že železo změní svoji teplotu při změně magnetického pole [1]. V jednoduchém feromagnetickém materiálu, kde atomy mají magnetické momenty, dojde působením magnetického pole (proces magnetizace) k jejich uspořádání a to způsobí ohřátí vzorku, hovoříme o magnetokalorickém jevu. Naopak v průběhu demagnetizace za adiabatických podmínek dojde ke snížení teploty vzorku. Tento jev je nejvýraznější v okolí teploty magnetického fázového přechodu (u feromagnetů - Curieova teplota,  $T_C$ ).

První magnetický refrigerátor, který pracoval v oblasti pokojových teplot, navrhl a testoval v roce 1976 G. V. Brown [22]. V refrigerátoru bylo použito 157 g gadolinia ( $\sim 1$  mol,  $T_C = 293$  K) v podobě plátků. Voda (80 %) s příměsí alkoholu (20 %) zabezpečovala přenos tepla mezi magnetikem a tepelnými výměníky a směs zároveň sloužila jako regenerátor. Refrigerátor využíval Ericssonova cyklu. Po 50 cyklech došlo k ochlazení z teploty  $45^\circ\text{C}$  na



teplotu  $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$ , došlo tedy k ochlazení o  $46\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Chladicí výkon tohoto zařízení nebyl příliš velký. V refrigerátoru byl použit vodou chlazený elektromagnet s magnetickou indukcí  $7\text{ T}$ .

Další magnetické refrigerátory, které byly zkonstruovány v několika laboratořích na světě, byly úspěšnější. Několik zařízení využívalo ke generování silného magnetického pole supravodivé magnety, jejichž provoz je však relativně náročný a drahý. Bylo již úspěšně testováno několik refrigerátorů s permanentním magnetem, tato zařízení jsou velmi vhodná pro použití v komerční sféře.

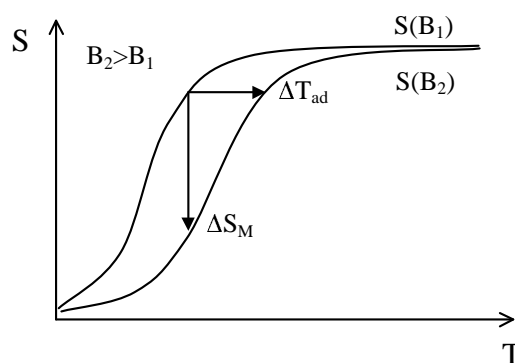
## 1.2.1 MAGNETOKALORICKÝ JEV

### 1.2.1.1 ZÁKLADNÍ INFORMACE O MAGNETOKALORICKÉM JEVU

Rozvoj magnetického chlazení v oblasti pokojových teplot umožnily objevy materiálů s velkým magnetokalorickým jevem.

Magnetokalorický jev (magnetocaloric effect, MCE) můžeme pozorovat u magnetického materiálu jako změnu teploty  $\Delta T_{ad}$  při změně magnetického pole za adiabatických podmínek nebo jako izotermickou změnu entropie  $\Delta S_M$  při změně magnetického pole (obr. 25). Tyto veličiny  $\Delta T_{ad}$  a  $\Delta S_M$  jsou přímým projevem závislosti entropie magnetického materiálu na teplotě a na magnetickém poli.

Nejčastěji se k magnetickému chlazení používají paramagnetické látky nebo měkké feromagnetické materiály. Magnetokalorický jev je nejvýraznější v okolí teploty magnetického fázového přechodu (Curieova teplota  $T_C$ ).



Obr. 25  $S$ - $T$  diagram demonstrující magnetokalorický jev. Křivky znázorňují závislost celkové entropie pevné látky na teplotě v různých magnetických polích.

Entropie  $S$  magnetického materiálu závisí na teplotě  $T$ , tlaku  $p$  a na intenzitě magnetického pole  $H$ . Celková entropie magnetického materiálu se skládá z magnetické entropie  $S_M$ , entropie mřížky  $S_L$  a entropie elektronů  $S_E$

$$S(T, p, H) = S_M(T, p, H) + S_L(T, p, H) + S_E(T, p, H) \quad (21).$$

V této kapitole budeme vše uvažovat za konstantního tlaku. Závislost entropie pevné látky na teplotě a na tlaku je popsána v kapitole 1.2.1.6, kde je pojednáno o barokalorickém jevu.

Magnetická entropie  $S_M$  závisí na teplotě a na magnetickém poli, zatímco  $S_L$  a  $S_E$  jsou většinou nezávislé na magnetickém poli a závisí jen na teplotě [23].

Rovnici (21) můžeme zapsat jednodušeji

$$S(T, H) = S_M(T, H) + S_L(T) + S_E(T) \quad (22).$$

Pokud dojde ke změně magnetického pole za adiabatických podmínek ( $S = \text{konst.}$ ), pro uzavřený systém platí  $\Delta S = \Delta S_M + \Delta S_L + \Delta S_E = 0$ . Při změně magnetického pole za adiabatických podmínek dojde ke změně magnetické entropie a jelikož musí platit  $\Delta S_L + \Delta S_E = -\Delta S_M$ , dojde ke změně entropie systému elektronů a mřížky, což vede k měřitelné změně teploty  $\Delta T_{ad}$  [23].

V oblasti nízkých teplot je magnetická entropie výrazně větší než entropie mřížky ( $S_L$  je možné zanedbat), veškerá chladicí kapacita magnetického systému se může využít ke chlazení. V oblasti pokojových teplot již není možné  $S_L$  zanedbat a část chladicí kapacity magnetického systému je spotřebována k ochlazení mřížky [20].

Parametry  $\Delta T_{ad}$  a  $\Delta S_M$  [24] charakterizují velikost magnetokalorického jevu a jsou spojeny s magnetizací  $M$ , intenzitou magnetického pole  $H$ , tepelnou kapacitou  $C$  měřenou za konstantního tlaku a teplotou  $T$  jedním z Maxwellových vztahů

$$\left( \frac{\partial S(T, H)}{\partial H} \right)_T = \left( \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H \quad (23),$$

z čehož po integraci dostaneme pro izotermický – izobarický proces

$$\Delta S_M(T, H) = \int_{H_1}^{H_2} \left( \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (24).$$

Ze vzorce vidíme, že parametr  $\Delta S_M$  závisí na změně magnetizace při změně teploty za konstantního magnetického pole a na velikosti změny magnetického pole. Úpravou rovnice (24) a s použitím vztahu  $dQ = T dS$  dostaneme pro adiabatický proces

$$dT = - \left( \frac{T}{C(T, H)} \right)_H \left( \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (25).$$

Po integraci rovnice (25) dostaneme výraz pro  $\Delta T_{ad}$  charakterizující magnetokalorický jev

$$\Delta T_{ad}(T, H) = - \int_{H_1}^{H_2} \left( \frac{T}{C(T, H)} \right)_H \left( \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (26).$$

Rovnice (21) – (26) jsou důležité pro porozumění chování magnetokalorického jevu a můžeme z nich vyvodit následující závěry.

U paramagnetik a měkkých feromagnetik v konstantním magnetickém poli magnetizace klesá s rostoucí teplotou [ $(\partial M / \partial T)_H < 0$ ], a tedy  $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$  bude u těchto materiálů záporná a

$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$  bude kladná. U feromagnetik je  $|(\partial M/\partial T)_H|$  maximální při teplotě  $T_C$ , tedy i  $|\Delta S_M(T)_{\Delta H}|$  bude maximální při  $T_C$ .

Parametry  $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$  a  $|\Delta S_M(T)_{\Delta H}|$  mají v závislosti na teplotě podobný průběh a jejich velikost značně klesá, pokud se s teplotou vzdalujeme od  $T_C$  (např. obr. 27).

### 1.2.1.2 MĚŘENÍ MAGNETOKALORICKÉHO JEVU

Magnetokalorický jev může být měřen přímo nebo vypočítán z naměřených hodnot magnetizace nebo z měření měrné tepelné kapacity.

#### Přímé měření

Technika přímého měření magnetokalorického jevu [24] spočívá v měření teploty vzorku  $T_1$  a  $T_2$  v magnetických polích o intenzitě  $H_1$  a  $H_2$ . Parametr  $\Delta T_{ad}$  je potom dán rozdílem  $\Delta T_{ad}(T_1)_{\Delta H} = T_2 - T_1$  pro danou teplotu  $T_1$  a  $\Delta H = H_2 - H_1$ .

Zde je několik způsobů, jak přímé měření zrealizovat. Teplotní senzor může být umístěn přímo na vzorku nebo je možné teplotu vzorku snímat jiným způsobem. Vzorek může být pevně umístěn v měnícím se magnetickém poli nebo se vzorek pohybuje dovnitř a ven z neměnného magnetického pole.

V případě měnícího se magnetického pole je možné využít magnetické pole od 1 T až do 40 T (pulzní magnetická pole). Běžné elektromagnety dokáží vytvořit magnetické pole přibližně okolo 2 T.

Pokud se vzorek a magnet vůči sobě pohybují, je možné použít permanentní magnet nebo supravodivý magnet. Magnetické pole v nejlepších permanentních magnetech může dosahovat hodnot okolo 2,4 T. Soudobé supravodivé magnety jsou schopny generovat magnetické pole až do 27 T.

Nepřesnosti v přímém měření vznikají při měření teploty a při určování intenzity magnetického pole. Důležité je, aby vzorek byl tepelně izolován od okolí (měříme adiabatickou změnu teploty). Chyba měření je většinou v intervalu 5-10 %.

#### Nepřímé měření

Z nepřímého měření můžeme vyhodnotit oba parametry  $\Delta T_{ad}$  a  $\Delta S_M$  (z měření tepelné kapacity) nebo pouze  $\Delta S_M$  (z měření magnetizace) [24, 25].

Magnetizaci měříme v závislosti na magnetickém poli při konstantní teplotě a po numerické integraci podle rovnice (24) získáme parametr  $\Delta S_M$ . Přesnost určení  $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$  je dána přesností měření magnetického momentu, teploty a intenzity magnetického pole. Další nepřesnosti mohou vzniknout při výpočtech (numerické integrování). Chyba určení  $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$  je většinou v intervalu 3-10 %.

Tepelnou kapacitu měříme v závislosti na teplotě v různých magnetických polích  $C(T)_H$ . Z naměřených hodnot lze vypočítat entropii

$$S(T)_H = \int_0^T \frac{C(T)_H}{T} dT + S_{0,H} \quad (27),$$

kde  $S_{0,H}$  je entropie při teplotě 0 K. Pro různá magnetická pole  $H_1$  a  $H_2$  dostaneme  $S(T, H_1)$  a  $S(T, H_2)$ . Vzhledem k tomu, že v pevné látce pro  $T \rightarrow 0$  přestává entropie záviset na magnetickém poli

$$S_{0,H_1} = S_{0,H_2} \quad (28),$$

je výpočet parametrů  $\Delta T_{ad}$  a  $\Delta S_M$  snadný (obr. 25).

Chyba určení  $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$  a  $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$  závisí na přesnosti měření tepelné kapacity a na zpracování naměřených dat.

### 1.2.1.3 MAGNETICKÉ FÁZOVÉ PŘECHODY

Zkoumání materiálů v blízkosti magnetického fázového přechodu přináší velké množství informací o uspořádání magnetických momentů v látce. Rozlišujeme dva základní druhy magnetických fázových přechodů – magnetický fázový přechod prvního a druhého druhu. Magnetokalorický jev dosahuje maxima právě při teplotě, při které dochází k magnetickému fázovému přechodu.

#### Magnetický fázový přechod prvního druhu

Magnetický fázový přechod prvního druhu [24] nastává při teplotě, při které je změna  $|(\partial M / \partial T)_H|$  maximální. Může být až nekonečně velká, což můžeme pozorovat jako velký nebo dokonce gigantický magnetokalorický jev. Prvním materiálem, u kterého byl poprvé experimentálně pozorován gigantický, ale bohužel negativní, magnetokalorický jev, je FeRh.

Magnetický fázový přechod prvního druhu je dosti často spojen s krystalografickým fázovým přechodem. Je též často doprovázen tepelnou hysterezí.

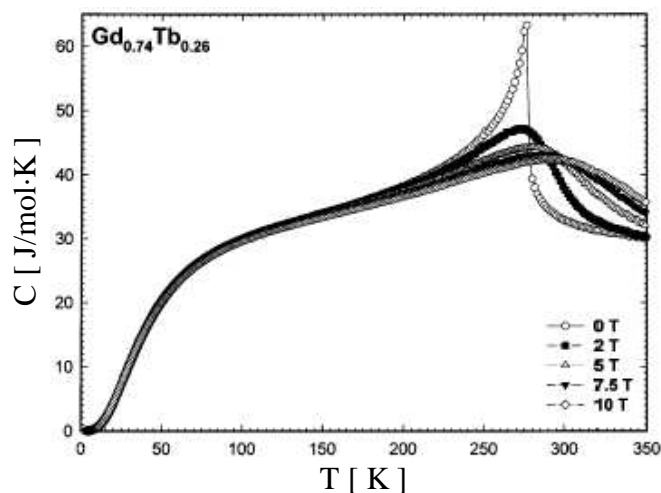
Jako příklad materiálů, které projevují magnetický fázový přechod prvního druhu, je možné uvést  $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ ,  $MnAs_{1-x}Sb_x$  a  $MnFeP_{1-x}As_x$  (detailněji je o těchto materiálech pojednáno v kapitole 1.2.2.3).

#### Magnetický fázový přechod druhého druhu

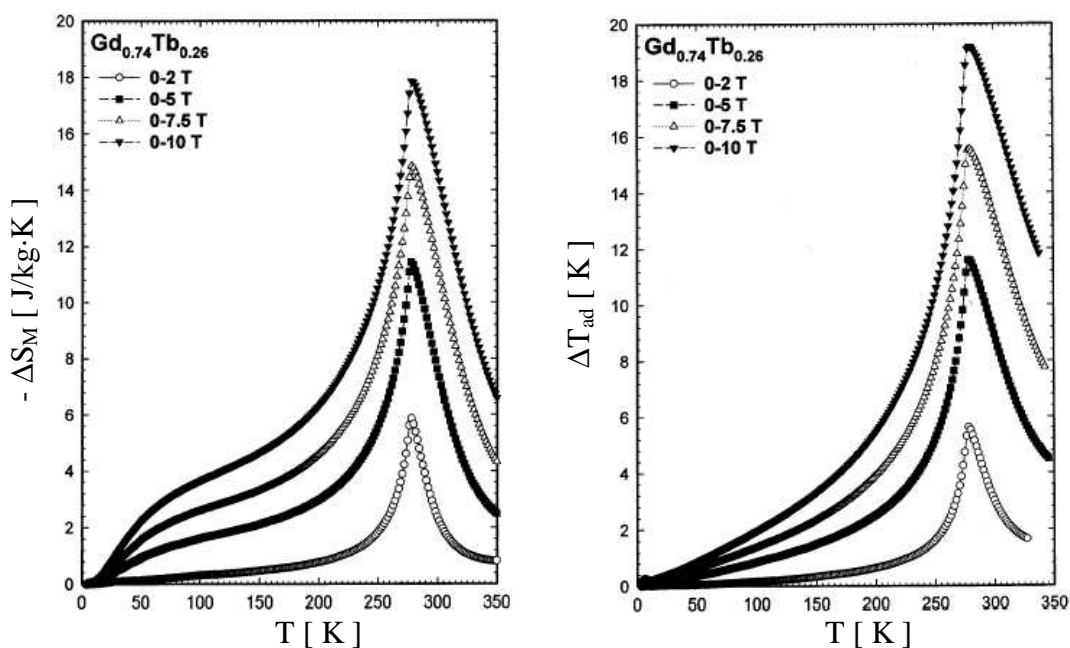
U klasických feromagnetik dochází při Curieově teplotě k magnetickému fázovému přechodu z paramagnetického stavu (kde jsou náhodně orientované magnetické momenty) do feromagnetického stavu (kde jsou paralelně uspořádané magnetické momenty). Tento proces uspořádání nastává v relativně širokém intervalu teplot a je to magnetický fázový přechod druhého druhu [26]. To je velmi dobře vidět na obr. 36, kde je zakreslena závislost magnetizace Gd a  $MnFeP_{0,45}As_{0,55}$  na teplotě. U gadolinia dochází při teplotě  $T_C = 294$  K k magnetickému fázovému přechodu druhého druhu, zatímco u  $MnFeP_{0,45}As_{0,55}$  dochází k magnetickému fázovému přechodu prvního druhu (magnetizace se při teplotě  $T_C = 300$  K mění skokem).

Na obr. 26 jsou zakresleny výsledky měření měrné tepelné kapacity vzorku  $Gd_{0,74}Tb_{0,26}$  v několika magnetických polích. Křivka naměřená v nulovém magnetickém poli ukazuje typický  $\lambda$  – tvar v oblasti teplot fázového přechodu. Při teplotě  $T_C$  dochází k feromagnetickému uspořádání magnetických momentů. V konstantním magnetickém poli dochází k uspořádání magnetických momentů v teplotách vyšších než je  $T_C$ . Na obr. 27 je magnetokalorický jev vyhodnocený z měření měrné tepelné kapacity.

Mnoho systémů vykazuje podobné chování v magnetickém poli. Zde uvádíme jen několik příkladů: Gd,  $Gd_{1-x}R_x$  ( $R = Dy, Ho, Er$  a  $Y$ ),  $GdAl_2$ ,  $HoAl_2$ ,  $GdNi_2$ ,  $DyNi_2$ ,  $HoNi_2$  a oxidy Mn.



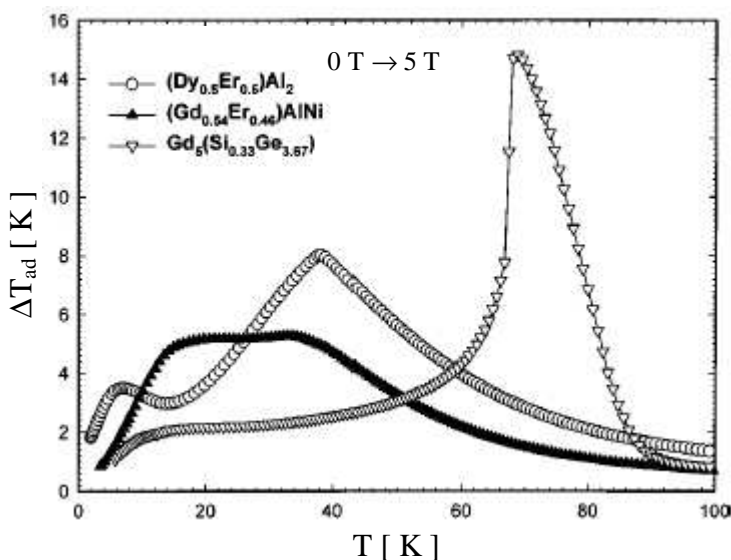
Obr. 26 Molární tepelná kapacita materiálu  $Gd_{0,74}Tb_{0,26}$  s magnetickým fázovým přechodem druhého druhu [26].



Obr. 27 Magnetokalorický jev u materiálu  $Gd_{0,74}Tb_{0,26}$  s magnetickým fázovým přechodem druhého druhu [26].

### 1.2.1.4 TYPY MAGNETOKALORICKÉHO JEVU

Zajímavé informace o magnetickém materiálu můžeme získat porovnáním grafů, kde je vynesena závislost parametrů charakterizujících magnetokalorický jev ( $\Delta T_{ad}$  nebo  $\Delta S_M$ ) na teplotě [21]. Tyto křivky se mohou značně lišit od křivek charakteristických pro typický feromagnetický materiál.



Obr. 28 Tři druhy magnetokalorického jevu [21].

Na obr. 28 jsou zakresleny tři charakteristické křivky pro různé typy magnetokalorického jevu. U materiálu  $(\text{Dy}_{0,5}\text{Er}_{0,5})\text{Al}_2$  dochází při teplotě  $\sim 40$  K k magnetickému fázovému přechodu druhého druhu z paramagnetického stavu do feromagnetického. Křivka svým tvarem připomíná písmeno  $\Delta$  („caret-like MCE“).

Ostrý pík u materiálu  $\text{Gd}_5(\text{Si}_{0,33}\text{Ge}_{3,67})$  odpovídá magnetickému fázovému přechodu prvního druhu („skyscraper-like MCE“).

Velmi plochý a široký pík byl pozorován u materiálu  $(\text{Gd}_{0,54}\text{Er}_{0,46})\text{NiAl}$ , kde dochází k několikanásobnému magnetickému fázovému přechodu („table-like MCE“), v tomto případě trojnásobnému.

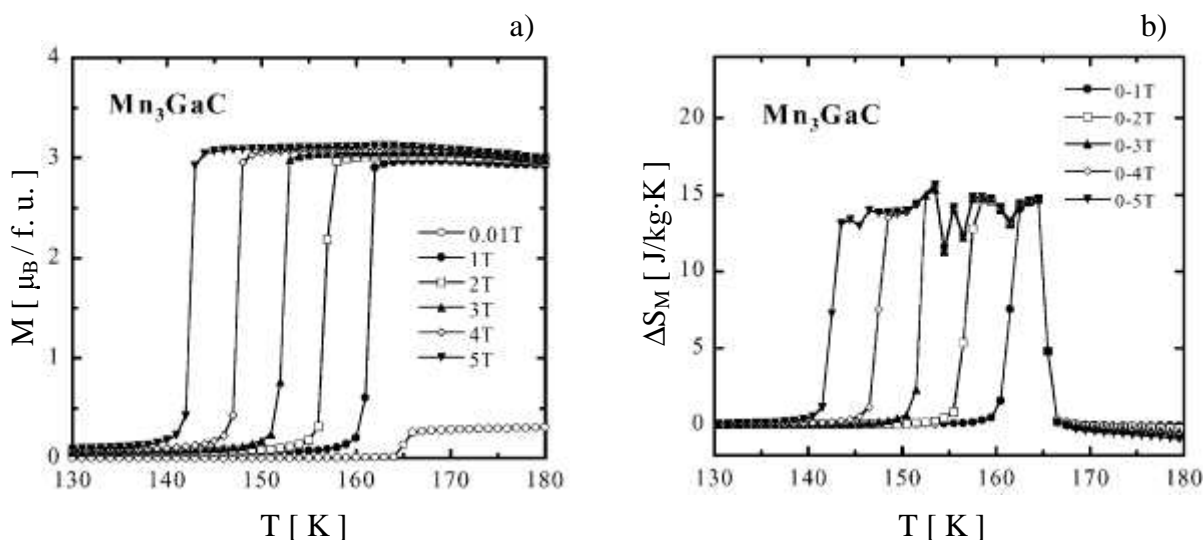
Tvar křivky charakterizující magnetokalorický jev je velmi důležitý pro techniky, kteří navrhují termodynamické cykly v magnetických refrigerátorech. Například pro Ericssonův cyklus je výhodné, když je  $\Delta S_M$  konstantní v oboru teplot, kde probíhá chladicí cyklus. Vhodný by byl materiál s několikanásobným magnetickým fázovým přechodem, kde je pík dostatečně široký. Pro cyklus s aktivním magnetickým regenerátorem je ideální, když  $\Delta T_{ad}$  lineárně roste s teplotou, nejsou tedy vhodné materiály s ostrým píkem, jako je např. u  $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ . Vhodný tvar křivky lze doladit použitím několika materiálů s různým magnetokalorickým jevem (jeden takový příklad je uveden v kapitole 1.2.2.4).

### 1.2.1.5 NEGATIVNÍ MAGNETOKALORICKÝ JEV

Doposud jsme hovořili o materiálech, které měly při dané teplotě nižší hodnoty entropie ve vyšším magnetickém poli. Hovořili jsme o „pozitivním“ magnetokalorickém jevu:  $\Delta T_{ad}$  je kladná a  $\Delta S_M$  je záporná při magnetizaci za adiabatických nebo izotermických podmínek. Bylo však také objeveno několik materiálů, které projevují negativní magnetokalorický jev [26].

Při adiabatické demagnetizaci se tyto materiály ohřívají a v průběhu adiabatické magnetizace dochází k jejich ochlazení. K tomuto jevu dochází, pokud je materiál v antiferomagnetickém stavu a působením magnetického pole dojde ke zvýšení entropie.

Prvním materiálem, u kterého byl pozorován gigantický, avšak negativní magnetokalorický jev, je slitina FeRh [24]. Tento materiál prochází při teplotě  $\sim 308$  K magnetickým fázovým přechodem prvního druhu z antiferomagnetického do feromagnetického stavu. Fázový přechod je spojen s negativním magnetokalorickým jevem  $\Delta T_{ad} = -13$  K pro  $\Delta H: 0 \rightarrow 2$  T. Tento gigantický magnetokalorický jev je nevratný a je pozorován jen při první magnetizaci vzorku. I když je magnetokalorický jev u této sloučeniny dosti výrazný, zmíněný materiál není vhodný pro praktické aplikace a je zde uváděn spíše jako zajímavost.



Obr. 29 Závislost magnetizace na teplotě pro různá magnetická pole a  $\Delta S_M$  jako funkce teploty vzorku  $Mn_3GaC$ , který vykazuje negativní magnetokalorický jev [27].

Další látky, které projevují negativní magnetokalorický jev, jsou sloučeniny typu  $Mn_{3-x}Co_xGaC$  [27]. Sloučenina  $Mn_3GaC$  při teplotě  $T_t = 160$  K prochází magnetickým fázovým přechodem prvního druhu z antiferomagnetického do feromagnetického stavu. U této sloučeniny byl pozorován výrazný negativní magnetokalorický jev:  $\Delta S_M = 15$  J/kg·K a  $\Delta T_{ad} = -5,4$  K při změně magnetického pole z 0 T na 2 T. V grafu a) na obr. 29 je vidět závislost magnetizace na teplotě vzorku  $Mn_3GaC$  měřené v několika hodnotách magnetického pole. S rostoucí teplotou vzorek přechází z antiferomagnetického stavu do feromagnetického stavu. Se vzrůstající velikostí magnetického pole klesá teplota fázového přechodu (přibližně o 5 K/T). V grafu b) na obr. 29 je zakreslena teplotní závislost parametru  $\Delta S_M$  pro různé změny

magnetického pole. Pro větší změny magnetického pole dochází k rozšiřování teplotního intervalu, kde je magnetokalorický jev maximální. Pod teplotou  $T_i$  dochází působením magnetického pole k přechodu z antiferomagnetického stavu do feromagnetického stavu, což vede k negativnímu magnetokalorickému jevu.

### 1.2.1.6 BAROKALORICKÝ JEV

V magnetokalorickém jevu se využívá změny entropie vzorku vyvolané změnou magnetického pole. Změna entropie nemusí být vyvolána výhradně změnou magnetického pole, ale může být například způsobena změnou tlaku (hovoříme o barokalorickém jevu, barocaloric effect, BCE) nebo jiné termodynamické proměnné. K. A. Müller navrhl otestovat adiabatické chlazení s využitím změny tlaku u sloučenin vzácných zemin v blízkosti strukturního fázového přechodu, který může být vyvolán tlakem [28, 29].

Vnější tlak ovlivní symetrii iontů ve vzorku, což způsobí změny v obsazení energetických hladin. Tímto jsou určeny termodynamické vlastnosti vzorku. Působením tlaku se může vyvolat změny magnetické entropie podobně jako změnou magnetického pole.

Barokalorický jev, tedy změna magnetické entropie vyvolaná izotermickou změnou tlaku nebo změna teploty při adiabatické změně tlaku, byl pozorován u celé řady sloučenin prvků vzácných zemin.

Barokalorický jev je možné studovat přímo anebo vyhodnotit z měření tepelné kapacity  $C$  či objemu  $V$ . Z Maxwellových vztahů plyne pro barokalorický jev

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,H} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,H} \quad (29),$$

z čehož po integraci dostaneme pro izotermický proces

$$\Delta S = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,H} dp \quad (30).$$

Úpravou rovnice (30) a s použitím výrazu  $dQ=T dS$  dostaneme pro adiabatický proces

$$\Delta T_{ad} = -\int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{T}{C(T,p,H)} \frac{\partial V(T,p,H)}{\partial T}\right) dp \quad (31).$$

Izotermickou změnu entropie je také možno určit z měření tepelné kapacity v závislosti na teplotě při různých tlacích

$$\Delta S_{p_1-p_2} = \int_0^T \frac{C(T,p_2) - C(T,p_1)}{T} dT \quad (32).$$

Pomocí rovnic (31) a (32) můžeme vypočítat oba parametry  $\Delta T_{ad}$  a  $\Delta S_{\Delta p}$ , které charakterizují barokalorický jev daného materiálu. Zařízení k měření tepelné kapacity při různých tlacích se však v laboratořích nevyskytuje často.



Barokalorický jev byl například proměřován u práškových vzorků sloučenin  $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{NiO}_3$  v blízkosti strukturního fázového přechodu. U vzorku  $\text{Pr}_{0,66}\text{La}_{0,34}\text{NiO}_3$  došlo při teplotě 350 K a při adiabatické kompresi 0,5 GPa k ochlazení o 0,1 K [29]. Tlakem vyvolané ochlazení v blízkosti magnetického fázového přechodu bylo také měřeno na vzorcích CeSb, HoAs a  $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{0,15}\text{Ge}_{0,85})_2$ .

Jako další příklad materiálu s barokalorickým jevem je uvedena sloučenina CeSb. Tento materiál prochází při teplotě  $T_N = 14$  K ( $p = 0,1$  MPa) magnetickým fázovým přechodem mezi paramagnetickým a antiferomagnetickým stavem. Působíme-li za izotermických podmínek tlakem v teplotách těsně nad teplotou  $T_N$  (Neélova teplota), dojde k uspořádání magnetických momentů a materiál přejde z paramagnetického stavu do antiferomagnetického. Dochází tedy ke změně entropie  $\Delta S_M$ . V přímém měření barokalorického jevu při teplotě 19 K bylo naměřeno ochlazení o 2 K v průběhu adiabatické komprese o 0,26 GPa [28].

Barokalorický jev byl zatím prozkoumán jen u několika materiálů. Je vidět, že zde existuje blízká souvislost mezi barokalorickým a magnetokalorickým jevem.

## 1.2.2 MATERIÁLY S MAGNETOKALORICKÝM JEVEM

Z tabulky v příloze 1 je vidět, že magnetokalorický jev byl pozorován u velkého množství materiálů a to v rozsahu teplot od několika kelvinů do 400 K. Ne všechny tyto materiály jsou však vhodné k magnetickému chlazení. Vhodný nebo lépe ideální materiál by měl splňovat následující podmínky:

- Curieova teplota by měla být v oblasti teplot, kde má probíhat chlazení. Tím je zaručena maximální velikost magnetokalorického jevu v průběhu celého chladicího cyklu.
- Magnetokalorický efekt by měl být co největší při co nejmenší změně magnetického pole.
- Celkový moment hybnosti  $J$  iontů a velký Landeův faktor  $g$  (u iontů ve feromagnetickém materiálu) by měly být co největší, což jsou rozhodující parametry pro velikost magnetokalorického jevu.
- Vratný magnetokalorický jev by měl být spojený s co nejmenší (až nulovou) hysterezí magnetokalorického jevu.
- Materiál by měl mít malou měrnou tepelnou kapacitu a velkou tepelnou vodivost, což zajistí výraznou změnu teploty a snadnou výměnu tepla.
- Materiál by měl mít velký elektrický odpor, aby v průběhu magnetizace a demagnetizace nevznikal ohřev způsobený vířivými proudy.
- Materiál by měl být snadno vyrobitelný i snadno opracovatelný.
- Materiál by měl být dlouhodobě stálý, zejména při cyklování v magnetickém poli.
- Jeho výrobní cena by měla být nízká. Do ceny materiálu by měla být započítána nejen cena výchozích surovin, ale i náklady na výrobu a zpracování.

Toto jsou relativně přísné požadavky a zatím bylo objeveno jen několik materiálů, které jsou vhodné k magnetickému chlazení přímo v oblasti pokojových teplot.

Magnetokalorický jev dosahuje maximální hodnoty při teplotě magnetického fázového přechodu. U některých materiálů dochází při teplotě magnetického fázového přechodu také

k strukturnímu fázovému přechodu. U takového materiálu pak můžeme pozorovat extrémně veliký magnetokalorický jev (gigantický magnetokalorický jev). Zatím je jen otázkou, jak se takovéto materiály budou chovat po mnohonásobném cyklování v teplotě a v magnetickém poli právě v okolí teploty magnetického a strukturního fázového přechodu.

Jelikož dostatečně silné magnetické pole permanentního magnetu lze vytvořit jen v relativně malém prostoru, mělo by se při výběru magnetika také posuzovat, jak velký je magnetokalorický jev na jednotku objemu, tedy uvažovat  $\Delta S_M$  v jednotkách  $\text{J/cm}^3 \text{K}$  místo běžného  $\text{J/mol}\cdot\text{K}$  nebo  $\text{J/kg}\cdot\text{K}$  (parametrem  $\Delta S_M$  je dána chladicí kapacita magnetika při dané změně teploty). Potom i chladicí kapacita by se mohla vyhodnocovat v jednotkách  $\text{J/cm}^3$ , což je vhodné při praktickém využití magnetokalorického jevu.

Aby v průběhu magnetického chladicího cyklu docházelo k co nejefektivnějšímu přenosu tepla mezi magnetikem a vychlazovaným prostorem, magnetikum se opracovává do útvarů s co největším povrchem na jednotkový objem. Nejvhodnější se ukázaly malé kuličky o průměru v rozsahu mezi 100 a 300  $\mu\text{m}$  nebo fólie silné 100 až 300  $\mu\text{m}$ . Další možností jsou drátky podobné tloušťky.

Materiálů s magnetokalorickým jevem byla objevena celá řada. Zde je uveden stručný přehled těch materiálů, které jsou nejvhodnější pro dané teplotní intervaly. V následujících podkapitolách jsou také detailněji popsány materiály, které byly použity v aparatuře určené k demonstraci adiabatické demagnetizace.

### 1.2.2.1 MAGNETOKALORICKÝ JEV V TEPLTNÍM INTERVALU 10 K – 80 K

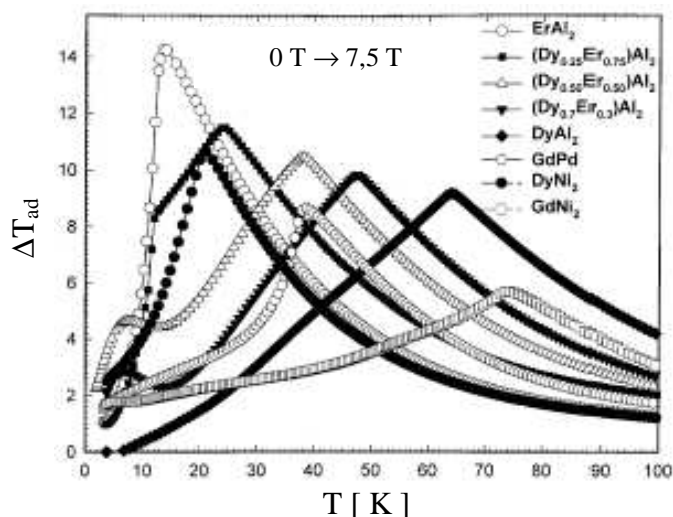
Materiály, které vykazují magnetokalorický jev v teplotním intervalu od 10 K do 80 K, mohou být použity v magnetických refrigerátorech ke zkapalňování vodíku nebo helia.

Nejjednodušším materiálem pro magnetické chlazení v teplotách nižších než 80 K jsou některé prvky ze skupiny lanthanoidů, u nichž dochází k magnetickému fázovému přechodu v tomto oboru teplot [24]. Jedná se zejména o neodym (Nd), erbium (Er) a thulium (Tm).

Magnetokalorický jev u Nd dosahuje  $\Delta T_{ad} \sim 2,5 \text{ K}$  při teplotě  $T = 10 \text{ K}$  a  $\Delta H = 7 \text{ T}$ . U Er dochází mezi teplotami  $\sim 20 \text{ K}$  a  $\sim 80 \text{ K}$  k několika magnetickým fázovým přechodům, což se projeví jako relativně malý magnetokalorický jev (mezi 4 až 5 K při změně magnetického pole o 7 T) v širokém intervalu teplot (20 K – 90 K). U čistého thulia dochází při teplotě  $\sim 56 \text{ K}$  k uspořádání do feromagnetické struktury (která je sinusově modulovaná) a při teplotě  $\sim 32 \text{ K}$  se thulium uspořádává ferimagneticky. Tyto vlastnosti omezují velikost magnetokalorického jevu u thulia, který dosahuje maximální hodnoty okolo 3 K při teplotě  $\sim 56 \text{ K}$  a pro změnu magnetického pole  $0 \text{ T} \rightarrow 7 \text{ T}$ . U thulia dochází dokonce k negativnímu magnetokalorickému jevu mezi  $\sim 56 \text{ K}$  a  $\sim 32 \text{ K}$  ve slabých magnetických polích do 1 T. Magnetokalorický jev u materiálů Nd, Er a Tm je relativně malý, protože většina těchto materiálů je v antiferomagnetickém nebo ferimagnetickém stavu a velká část energie se spotřebuje na přetočení spinů do feromagnetického uspořádání.

Materiály, které vykazují největší magnetokalorický jev v oblasti teplot 10 – 80 K jsou intermetalické sloučeniny obsahující prvek ze skupiny lanthanoidů [24]. Mezi nejlepší patří  $\text{RAI}_2$  (kde  $R = \text{Er}, \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Dy}_{0,5}\text{Ho}_{0,5}, \text{Dy}_x\text{Er}_{1-x}$ ),  $\text{GdPd}$  a  $\text{RNi}_2$  (kde  $R = \text{Gd}, \text{Dy}$  a  $\text{Ho}$ ). Na

obr. 30 je zakreslen magnetokalorický jev u některých z těchto materiálů. Z obrázku je vidět, že velikost magnetokalorického jevu klesá s rostoucí teplotou, což je způsobeno nárůstem měrné tepelné kapacity mřížky u těchto slitin.



Obr. 30 Magnetokalorický jev u nejlepších materiálů vhodných k magnetickému chlazení v teplotním intervalu 10 K – 80 K (změna magnetického pole: 0 T → 7,5 T) [24].

### 1.2.2.2 MAGNETOKALORICKÝ JEV V TEPLTNÍM INTERVALU 80 K – 250 K

Materiálů s výrazným magnetokalorickým jevem v teplotním intervalu mezi 80 K a 250 K nebylo objeveno mnoho. Je to patrně způsobeno tím, že tento teplotní interval není dostatečně zajímavý pro technické použití.

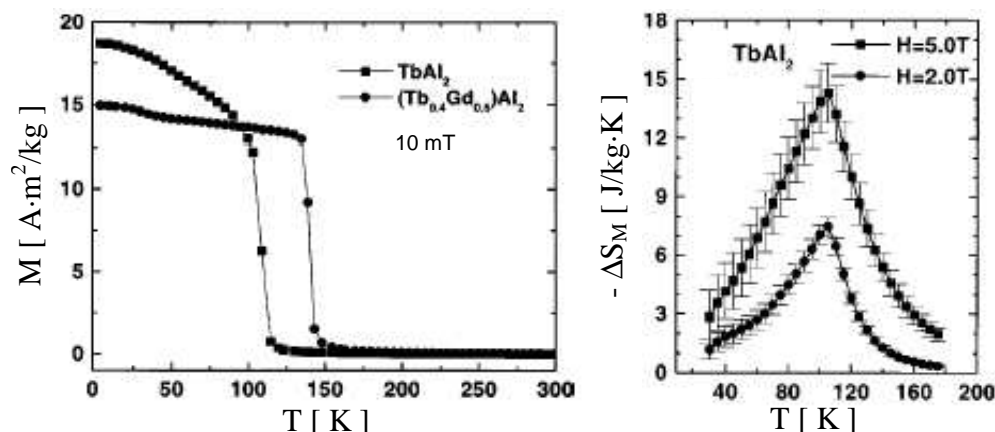
Jedním z nejlepších materiálů v tomto teplotním intervalu je dysprosium (Dy) s magnetokalorickým jevem o velikosti 12 K při teplotě ~ 180 K a při změně magnetického pole z 0 T na 7 T [24]. Podobně jako u thulia i u dysprosia dochází při malých změnách magnetického pole ( $\Delta H < 2$  T) k negativnímu magnetokalorickému jevu.

Extremně velký magnetokalorický jev vykazují sloučeniny  $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ , kde  $0,08 \leq x \leq 0,43$ . O těchto sloučeninách je pojednáno v kapitole 1.2.2.3.

#### TbAl<sub>2</sub>

Jak již bylo řečeno, u sloučenin typu  $RAI_2$  (kde R = Dy, Ho, Er, Gd a Tb) dochází v teplotním intervalu 15 K – 140 K k magnetickému fázovému přechodu, který je spojen s velkým magnetokalorickým jevem. Některé tyto materiály byly popsány v předchozí kapitole. Zde se detailněji zaměříme na vlastnosti sloučeniny TbAl<sub>2</sub> [30], jelikož tato sloučenina byla použita v zařízení, na kterém jsme testovali přímé měření magnetokalorického jevu (více v kapitole 2.1).

Polykrystalický vzorek TbAl<sub>2</sub> lze připravit tavením v obloukové peci v argonové atmosféře. Z rentgenové difrakce bylo zjištěno, že krystalická struktura vzorků je typu MgCu<sub>2</sub>.



Obr. 31 Magnetizace vzorku  $\text{TbAl}_2$  jako funkce teploty měřená v magnetickém poli 10 mT a magnetokalorický jev vzorku  $\text{TbAl}_2$  při změně magnetického pole z 0 T na 2 T a 5 T [30].

Na obr. 31 je výsledek měření magnetizace v závislosti na teplotě v magnetickém poli 10 mT. Z tohoto měření byla vyhodnocena Curieova teplota  $T_C = 105 \text{ K}$ . Z obrázku je vidět, že sloučenina  $\text{TbAl}_2$  prochází magnetickým fázovým přechodem z feromagnetického do paramagnetického stavu a je vhodná pro magnetické chlazení. V druhém grafu na obr. 31 je zakreslena změna magnetické entropie při změně magnetického pole z 0 na 2 a 5 T. Hodnoty  $\Delta S_M$  byly vypočítány z měření magnetizace jako funkce magnetického pole měřené v teplotách od 30 K do 180 K s krokem 5 K. Křivky na grafu mají klasický tvar připomínající písmeno  $\lambda$ , což je typické pro magnetický fázový přechod druhého druhu. Magnetokalorický jev dosahuje maxima při teplotě  $T_C = 105 \text{ K}$  a dosahuje hodnoty  $-\Delta S_M = 14,3 \text{ J}/\text{kg}\cdot\text{K}$  při změně magnetického pole z 0 T na 5 T.

Cílem dalšího výzkumu sloučenin  $\text{RAl}_2$  bylo najít materiál s co největším magnetokalorickým jevem v oblasti teplot 100 až 200 K. Sloučenina  $\text{GdAl}_2$  vykazuje magnetokalorický jev v okolí Curieovy teploty  $T_C = 170 \text{ K}$ . Byly prozkoumávány další vzorky  $(\text{Tb}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{Al}_2$ . Přidáním gadolinia do  $\text{TbAl}_2$  dojde ke zvýšení Curieovy teploty, ale zároveň dojde ke zmenšení velikosti magnetokalorického jevu [30].

### 1.2.2.3 MAGNETOKALORICKÝ JEV V TEPLTNÍM INTERVALU 250 – 350 K

Prototypem materiálu pro magnetické chlazení v teplotním intervalu 250 K až 350 K, tedy i pro oblast pokojových teplot, je čisté gadolinium. Gadolinium při teplotě 294 K prochází magnetickým fázovým přechodem druhého druhu z paramagnetického do feromagnetického stavu, magnetokalorický jev při této teplotě dosahuje hodnot 3 K/T pro malé změny magnetického pole a 2 K/T pro velké změny magnetického pole – velikost magnetokalorického jevu u Gd není lineární funkcí intenzity magnetického pole.

Dále byla prozkoumána celá řada materiálů typu Gd-R (kde R je další prvek ze skupiny lanthanoidů, například Tb, Dy, Ho, Y a Er). Cílem bylo získat větší magnetokalorický jev než je u čistého gadolinia. U všech těchto materiálů došlo k posunu Curieovy teploty. Nepodařilo se však výrazně zlepšit magnetokalorický jev [24]. Jedinou výjimkou je nanokrystalická sloučenina Gd-Y, u níž se magnetokalorický jevu zvýšil.

Většina intermetalických sloučenin, které mají teplotu magnetického fázového přechodu v blízkosti 290 K, vykazuje menší magnetokalorický jev než je pozorována u Gd. Jediné materiály, jejichž magnetokalorický jev je srovnatelný s jevem u Gd, jsou sloučeniny typu  $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$  (kde  $0,5 < x \leq 1$ ),  $MnFeP_{1-x}As_x$ ,  $MnAs_{1-x}Sb_x$  a  $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ . U oxidů manganu byl pozorován menší magnetokalorický jev než u dříve jmenovaných materiálů, avšak tyto materiály mají jiné zajímavé vlastnosti. Některé z oxidů manganu jsou popsány na konci této kapitoly.

### Gadolinium

Čisté gadolinium (Gd) bylo použito v prvním magnetickém refrigerátoru, který pracoval v oblasti pokojových teplot (více v kapitole 1.2.4.2). Curieova teplota gadolinia je 294 K (21 °C). Při této teplotě nastává u gadolinia magnetický fázový přechod druhého druhu z paramagnetického do feromagnetického stavu. Materiál má dobrou tepelnou vodivost a je snadno získatelný. Velikost  $\Delta T_{ad}$  při teplotě  $T_C$  vzhledem k velikosti změny magnetického pole je zaznamenána v tabulce 2 [20]. Změna magnetické entropie dosahuje hodnoty  $\Delta S_M = 2,8 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$  při změně magnetického pole z 0 T na 1 T a při teplotě  $T_C$  [31]. Nevýhodou tohoto materiálu je jeho snadná oxidace.

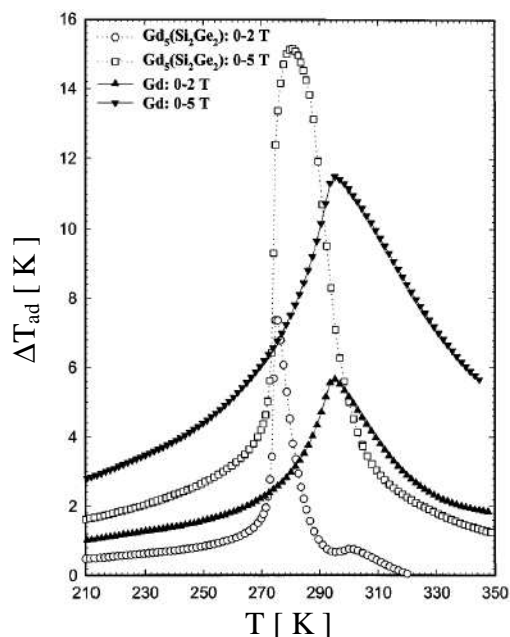
$\Delta T_{ad}$ [ K ]	$\Delta B$ [ T ]	$\Delta T_{ad}/\Delta B$ [ K/T ]
6	2	3
12	5	2,4
16	7,5	2,1
20	10	2

Tab. 2 Velikost magnetokalorického jevu u gadolinia

Na obr. 32 nebo 38 je možné porovnat magnetokalorický jev u Gd a u dalších dvou významných sloučenin.

### $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$

V roce 1997 pracovní skupina pod vedením Gschneidnera a Pecharského v Ames Laboratory objevila nový druh materiálu s gigantickým magnetokalorickým jevem, jedná se o slitinu  $Gd_5Si_2Ge_2$ . V tomto materiálu probíhá při teplotě 276 K magnetický a zároveň strukturní fázový přechod prvního druhu, což vede ke gigantickému magnetokalorickému jevu, který může být až o 200 % větší, než jaký byl předtím pozorován u ostatních materiálů s podobnými teplotami  $T_C$  [21, 32 – 35]. Magnetokalorický jev u slitin  $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$  je vratný a vykazuje tepelnou hysterezi.

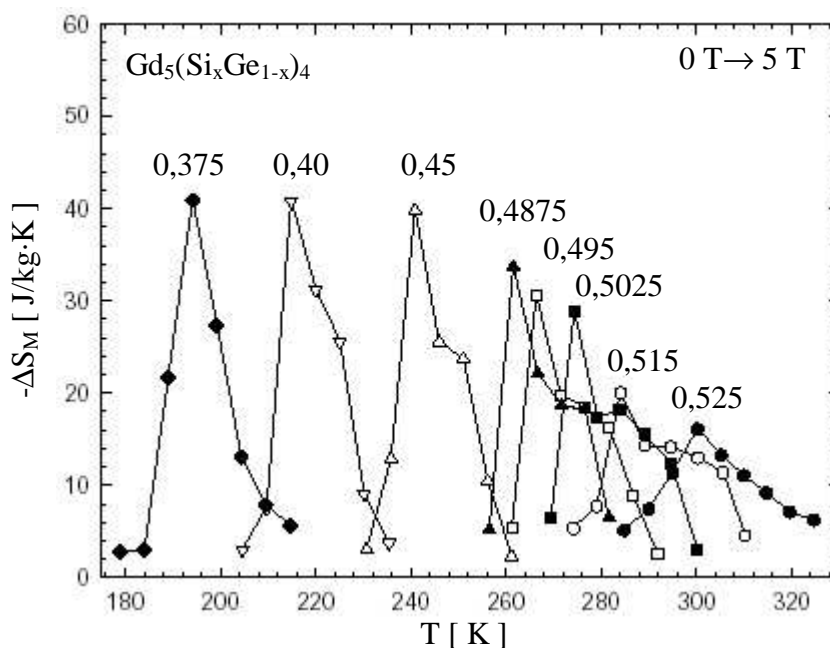


Obr. 32 Magnetokalorický jev u  $Gd_5Si_2Ge_2$  a  $Ge$  při změně magnetického pole z 0 T na 2 T a 5 T [34].

Velikost magnetokalorického jevu a Curieova teplota ve slitinách  $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$  výrazně závisí na obsahu  $Ge$  a  $Si$ . Na obr. 33 je zakreslen magnetokalorický jev u slitin  $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$  v závislosti na teplotě při změně magnetického pole z 0 T na 5 T. Pro  $x = 0,5$  [ $Gd_5(Si_2Ge_2)$ ] byla zjištěna teplota fázového přechodu  $T_C \sim 276$  K, magnetokalorický jev dosahuje hodnoty  $\Delta T_{ad} = 7$  K při změně magnetického pole z 0 T na 2 T a  $-\Delta S_M = 18$  J/kg·K při změně magnetického pole z 0 T na 5 T.

Slitinu  $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$  lze připravit tavením v obloukové peci. Takto vzniknou ingoty o hmotnosti 10 až 25 gramů. Do větších chladicích zařízení je potřeba větší množství magnetika, a to až několik kilogramů. Je třeba vyvinout přípravu většího množství tohoto materiálu. Maximální množství slitiny  $Gd_5(Si_2Ge_2)$ , které lze najednou vyrobit, je v současné době okolo 1 kg.

Ukázalo se, že k přípravě slitin  $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$  musí být použito velmi čisté gadolinium (99,8 at. %). Jakmile je použito komerčně dodávané gadolinium (méně čisté a levnější), dochází k zmenšení magnetokalorického jevu až na 1/3 z původní hodnoty. Důvodem je zřejmě vyšší obsah příměsí v komerčně dodávaném gadolinium (zejména uhlík, kyslík a dusík) [21].



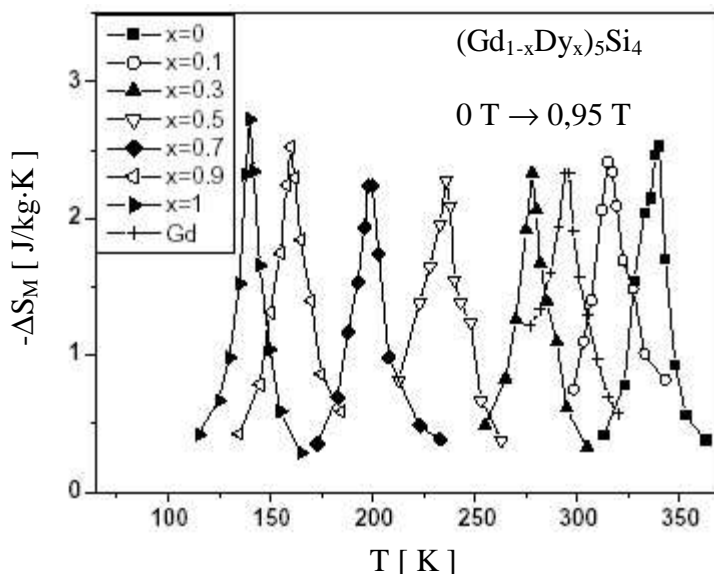
Obr. 33 Magnetokalorický jev u několika slitin typu  $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$  při změně magnetického pole z 0 T na 5 T [35].

Na obr. 38 (str. 57) je zakreslen magnetokalorický jev materiálů  $Gd_5Ge_2Si_2$ , Gd a  $MnFe_{0,45}As_{0,53}$ . Z obrázku je vidět, že magnetokalorický jev u vzorků  $Gd_5Ge_2Si_2$  a  $MnFe_{0,45}As_{0,53}$  je srovnatelný a je výrazně větší než u Gd.

#### $(Gd_{1-x}Dy_x)_5Si_4$

Z obrázku 33 je vidět, že u sloučenin typu  $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$  lze přidáváním Si zvýšit Curieovu teplotu z teploty okolo 180 K na teplotu okolo 320 K. Se vzrůstající teplotou však dochází ke zmenšování magnetokalorického jevu. Proto byly zkoumány podobné sloučeniny a cílem těchto výzkumů bylo zachovat velikost magnetokalorického jevu i v teplotách okolo 300 K. Jednou z takovýchto možností byly sloučeniny typu  $(Gd_{1-x}Dy_x)_5Si_4$  [36].

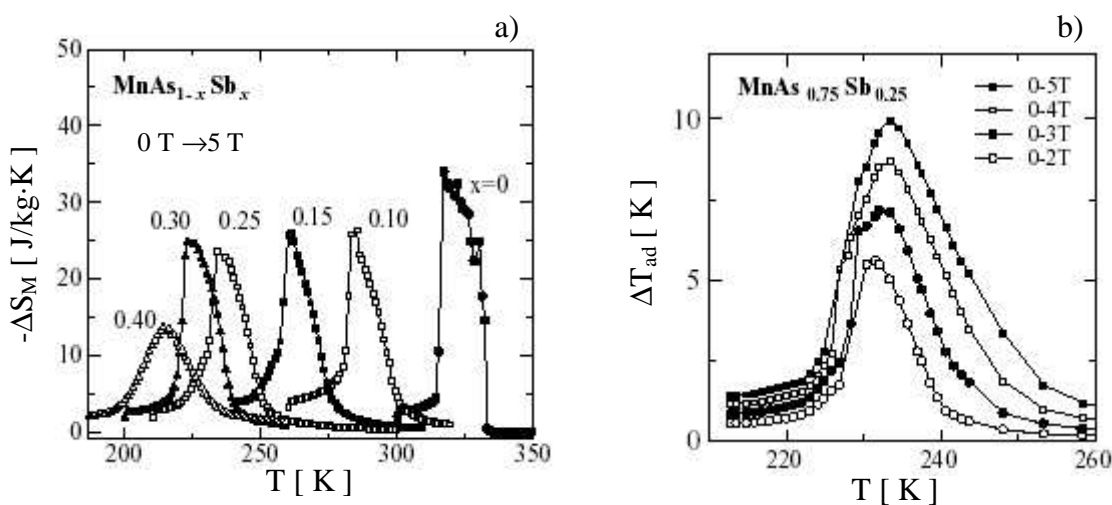
Na obr 34 je zakreslen magnetokalorický jev ( $\Delta B$ : 0 T  $\rightarrow$  0,95 T) pro několik vzorků  $(Gd_{1-x}Dy_x)_5Si_4$  s různou koncentrací Dy. Přidáváním Dy dochází ke snižování Curieovy teploty z 338 K na 140 K a velikost magnetokalorického jevu se s teplotou téměř nemění. Pro porovnání je v grafu zakreslen magnetokalorický jev u Gd. Magnetokalorický jev u sloučenin typu  $(Gd_{1-x}Dy_x)_5Si_4$  je spojen s magnetickým fázovým přechodem druhého druhu.



Obr. 34 Magnetokalorický jev u sloučenin  $(Gd_{1-x}Dy_x)_5Si_4$  a Gd při změně magnetického pole z 0 T na 0,95 T [36].

### $MnAs_{1-x}Sb_x$

Sloučenina MnAs vykazuje gigantický magnetokalorický jev. Při teplotě 318 K prochází magnetickým fázovým přechodem prvního druhu z feromagnetického do paramagnetického stavu. Tento přechod je spojen se strukturálním přechodem z hexagonální struktury typu NiAs do ortorombické struktury typu MnP. Magnetokalorický jev vyvolaný změnou magnetického pole z 0 T na 5 T dosahuje hodnoty  $-\Delta S_M = 30 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$  [20, 38]. Magnetický fázový přechod je spojen s velkou tepelnou hysterezí.



Obr. 35 Magnetokalorický jev u sloučeniny  $MnAs_{1-x}Sb_x$  [38].



Přidáním Sb do MnAs ( $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ ) je možné snížit Curieovu teplotu. Velikost magnetokalorického jevu u  $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  (kde  $0 \leq x \leq 0,3$ ) dosahuje hodnot 25 – 30 J/kg·K pro změnu magnetického pole z 0 T na 5 T [20, 38]. Curieova teplota se u sloučenin  $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  pohybuje v rozmezí od 230 do 315 K. V grafu a) na obr. 35 je zaznamenána závislost magnetokalorického jevu na teplotě pro různé koncentrace Sb ve vzorcích  $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  při změně magnetického pole z 0 T na 5 T. V grafu b). 35 je zakreslena závislost parametru  $\Delta T_{ad}$  vzorku  $\text{MnAs}_{0,75}\text{Sb}_{0,25}$  na teplotě pro různé změny magnetického pole. Sloučeniny  $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  s hodnotami  $x$  většími než 0,05 už nevykazují tepelnou hysterezi v okolí magnetického fázového přechodu.

### **MnFeP<sub>1-x</sub>As<sub>x</sub>**

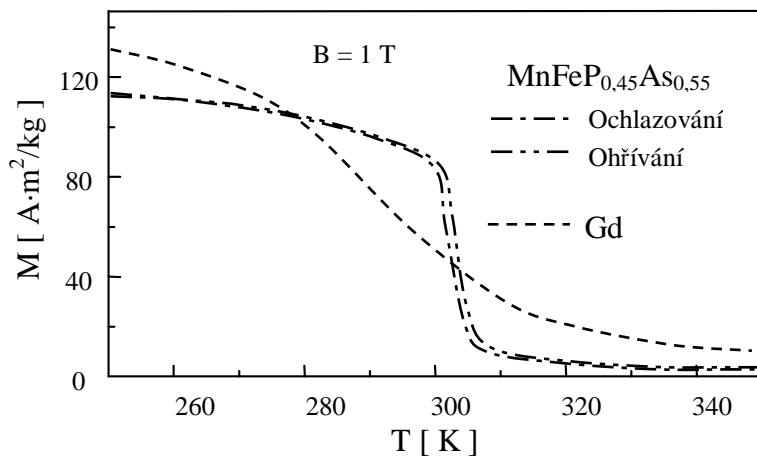
Sloučeniny o složení MnFe(P,As) projevují vratný gigantický magnetokalorický jev podobné velikosti jako sloučenina  $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ . Tímto objevem se otevřela nová třída materiálů vhodných k magnetickému chlazení.

U sloučeniny  $\text{MnFeP}_{0,45}\text{As}_{0,55}$  byla naměřena velká změna magnetické entropie  $-\Delta S_M = 14,5 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$  a  $-\Delta S_M = 18 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$  při změně magnetického pole z 0 T na 2 T a 5 T při Curieově teplotě  $T_C = 300 \text{ K}$ . Velká změna entropie je spojena s magnetickým fázovým přechodem prvního druhu.

Polykrystalické vzorky  $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$  ( $0,15 \leq x \leq 0,66$ ) je možné připravit mletím výchozích surovin v kulových mlýnech a následným spékáním [39, 40, 41]. Jako výchozí suroviny se používají binární sloučeniny  $\text{FeAs}_2$  a  $\text{Fe}_2\text{P}$ , dále hoblínky Mn a práškový P. Tyto suroviny byly smíchány v příslušných poměrech a rozemlety v kulových mlýnech. Získaný prášek byl uzavřen v molybdenovém kelímku a stlačen. Kelímek byl vložen do ampule z křemenného skla. Z ampule byl odčerpán vzduch a poté byla naplněna argonem o tlaku 500 mbar. Ampule s kelímkem byla žhána při teplotě 1273 K po dobu 120 hodin (~ 5 dnů). Následoval proces homogenizace při teplotě 923 K po dobu 120 hodin, potom byla ampule pomalu ochlazována na pokojovou teplotu.

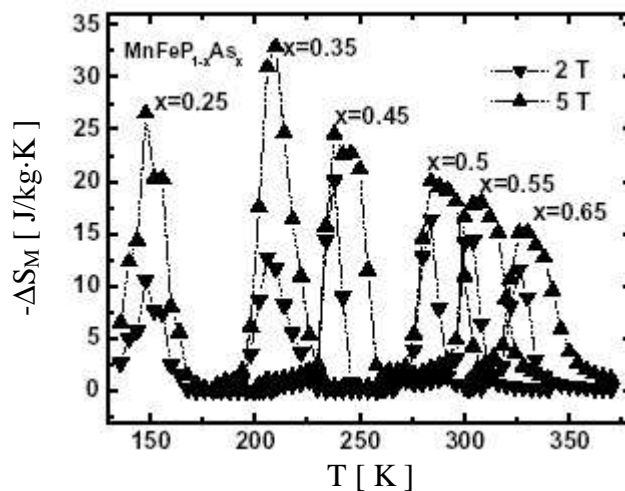
Rentgenová difrakce potvrdila, že vyrobené vzorky krystalizují v hexagonální struktuře typu  $\text{Fe}_2\text{P}$ . V tomto uspořádání atomy Mn obsazují 3(g) pozice, zbylé atomy Mn a atomy Fe obsazují 3(f) pozice a atomy P a As jsou statisticky rozmístěny na pozicích 2(c) a 1(b).

Na obr. 36 je zakreslena závislost magnetizace jako funkce teploty měřená v magnetickém poli 1 T. V grafu jsou také zaznamenány hodnoty magnetizace gadolinia (Alfa Aesar 3N) měřené za stejných podmínek, aby bylo možné porovnat oba materiály. Magnetizace byla proměřována za rostoucí teploty a za klesající teploty. Tepelná hystereze je spojena s magnetickým fázovým přechodem prvního druhu. Jelikož je tepelná hystereze malá (menší než 1 K), můžeme proces magnetizace považovat za vratný. Změna magnetizace u sloučeniny  $\text{MnFeP}_{0,45}\text{As}_{0,55}$  při teplotě magnetického fázového přechodu je daleko větší než u Gd, ačkoli magnetický moment Gd je v nízkých teplotách větší než u  $\text{MnFeP}_{0,45}\text{As}_{0,55}$  ( $248 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$  proti  $125 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ )

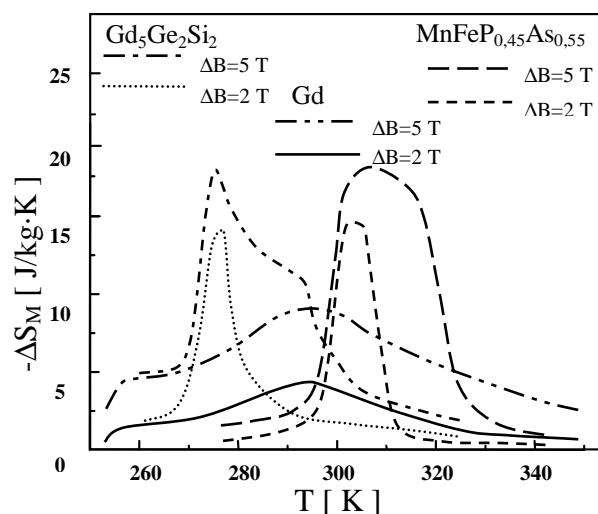


Obr. 36 Teplotní závislost magnetizace vzorků  $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$  a Gd. Hodnoty magnetizace byly měřeny v magnetickém poli 1 T za rostoucí teploty a za klesající teploty [41].

Přidáním P nebo As lze měnit teplotu magnetického fázového přechodu od 200 K do 350 K, aniž by došlo k výraznějšímu poklesu magnetokalorického jevu (obr. 37).



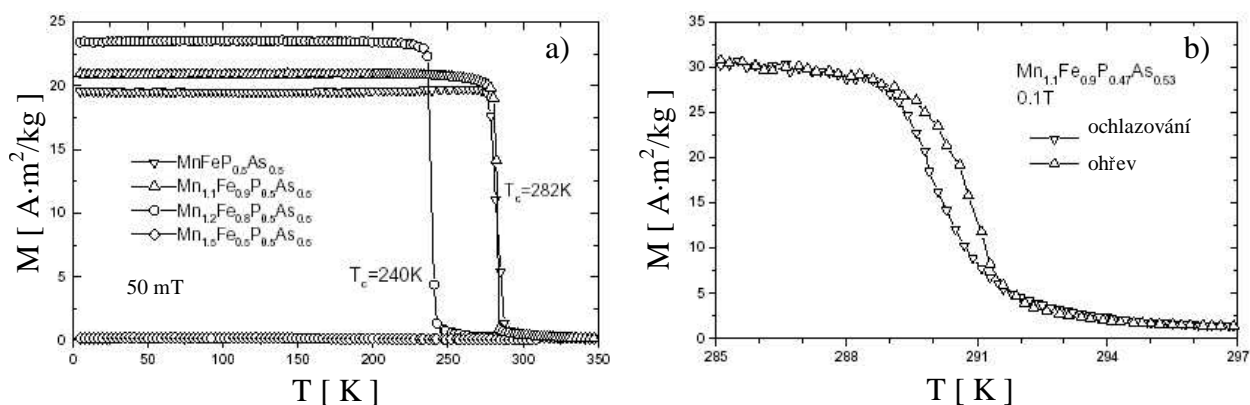
Obr. 37 Změna magnetické entropie u vzorků  $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$  při změně magnetického pole z 0 T na 2 T a na 5 T [42].



Obr. 38 Změna magnetické entropie u vzorků  $\text{MnFeP}_{0,45}\text{As}_{0,55}$ ,  $\text{Gd}$  a  $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$  při změně magnetického pole z 0 T na 2 T a na 5 T [41].

Z měření magnetizace byla vyhodnocena velikost magnetokalorického jevu (obr. 38). Změna magnetické entropie dosahuje velikosti 14,5 J/kg·K a 18 J/kg·K při změně magnetického pole z 0 T na 2 T a na 5 T. Pro srovnání je na obr. 38 také zakreslen magnetokalorický jev vzorků  $\text{Gd}$  a  $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ . Z grafu je vidět, že magnetokalorický jev u  $\text{MnFeP}_{0,45}\text{As}_{0,55}$  a u  $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$  dosahuje přibližně stejné velikosti a je větší než u  $\text{Gd}$ .

Cílem dalšího výzkumu těchto sloučenin bylo zmenšení tepelné hystereze [39]. Byly proměřovány polykrystalické vzorky  $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{P}_{0,5}\text{As}_{0,5}$ , kde  $x = 1; 0,9; 0,8$  a  $0,5$ .



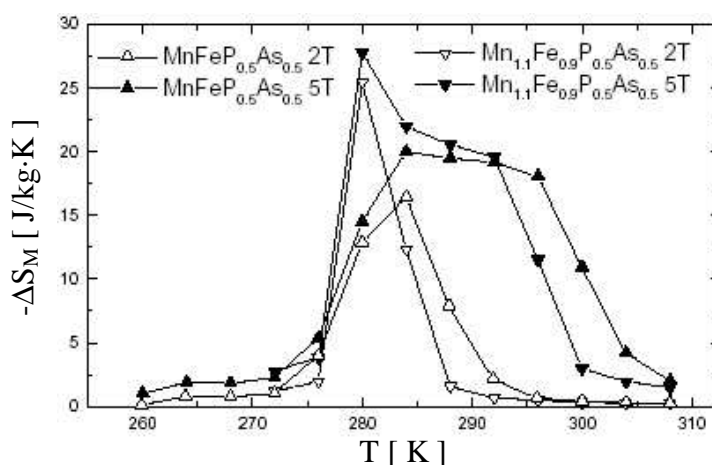
Obr. 39 a) Teplotní závislost magnetizace vzorků  $(\text{Mn,Fe})_2\text{P}_{0,5}\text{As}_{0,5}$  měřená za rostoucí teploty v magnetickém poli 50 mT [39]; b) magnetizace vzorku  $\text{Mn}_{1,1}\text{Fe}_{0,9}\text{P}_{0,47}\text{As}_{0,53}$  měřená při rostoucí a při klesající teplotě v magnetickém poli 0,1 T [39].

V grafu a) na obr. 39 je zakreslena závislost magnetizace na teplotě vzorků  $\text{MnFeP}_{0,5}\text{As}_{0,5}$ ,  $\text{Mn}_{1,1}\text{Fe}_{0,9}\text{P}_{0,5}\text{As}_{0,5}$ ,  $\text{Mn}_{1,2}\text{Fe}_{0,8}\text{P}_{0,5}\text{As}_{0,5}$  a  $\text{Mn}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{As}_{0,5}$  měřená v magnetickém poli 50 mT. Z grafu je vidět, že vzorek s přidanými 10 % Mn má stejnou Curieovu teplotu jako  $\text{MnFeP}_{0,5}\text{As}_{0,5}$  ( $T_C = 282$  K). Další přidávání Mn vedlo ke snížení Curieovy teploty ( $T_C(\text{Mn}_{1,2}\text{Fe}_{0,8}\text{P}_{0,5}\text{As}_{0,5}) = 240$  K).

U vzorku  $\text{Mn}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{As}_{0,5}$  nedochází k přechodu z paramagnetického do feromagnetického stavu, ale dochází k antiferomagnetickému uspořádání

Magnetický fázový přechod prvního druhu je vždy spojen s tepelnou hysterezí. U vzorků, kde je stejné množství Fe a Mn, byla vždy pozorována teplotní hystereze okolo 2 K. V grafu b) na obr. 39 je zakreslena magnetizace vzorku  $\text{Mn}_{1,1}\text{Fe}_{0,9}\text{P}_{0,47}\text{As}_{0,53}$  měřená při rostoucí a při klesající teplotě v magnetickém poli 0,1 T. Z grafu je vidět, že tepelná hystereze je menší než 1 K.

Z měření izotermické magnetizace jako funkce magnetického pole byl vyhodnocen magnetokalorický jev. Výsledek je zakreslen na obr. 40. Vzorek s větším obsahem Mn vykazuje větší magnetokalorický jev.



Obr. 40 Magnetokalorický jev u  $\text{MnFeP}_{0,5}\text{As}_{0,5}$  a  $\text{Mn}_{1,1}\text{Fe}_{0,9}\text{P}_{0,5}\text{As}_{0,5}$  při změně magnetického pole z 0 T na 2 T a na 5 T [39].

Dále byly zkoumány sloučeniny  $\text{Mn}_{1,1}\text{Fe}_{0,9}\text{P}_{0,7}\text{As}_{0,3-x}\text{Ge}_x$ , kde  $x = 0; 0,05; 0,1; 0,15$  a  $0,3$  [43]. Curieova teplota u sloučenin typu  $\text{MnFe}(\text{P}, \text{As}, \text{Ge})$  se v závislosti na obsahu jednotlivých komponent může pohybovat v teplotním intervalu od 150 K (pro  $\text{Mn}_{1,1}\text{Fe}_{0,9}\text{P}_{0,7}\text{As}_{0,3}$ ) do 380 K (pro  $\text{Mn}_{1,1}\text{Fe}_{0,9}\text{P}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$ ). Sloučenina  $\text{Mn}_{1,1}\text{Fe}_{0,9}\text{P}_{0,7}\text{As}_{0,2}\text{Ge}_{0,1}$  vykazuje největší magnetokalorický jev  $-\Delta S_M = 40$  J/kg·K při změně magnetického pole z 0 T na 3 T. U těchto sloučenin byla pozorována široká tepelná hystereze dosahující až 8 K, což je nevhodné pro použití k magnetickému chlazení.

Pro přehlednost je v tabulce 3 zaznamenána Curieova teplota a velikost magnetokalorického jevu u sloučenin typu MnFe(P, As).

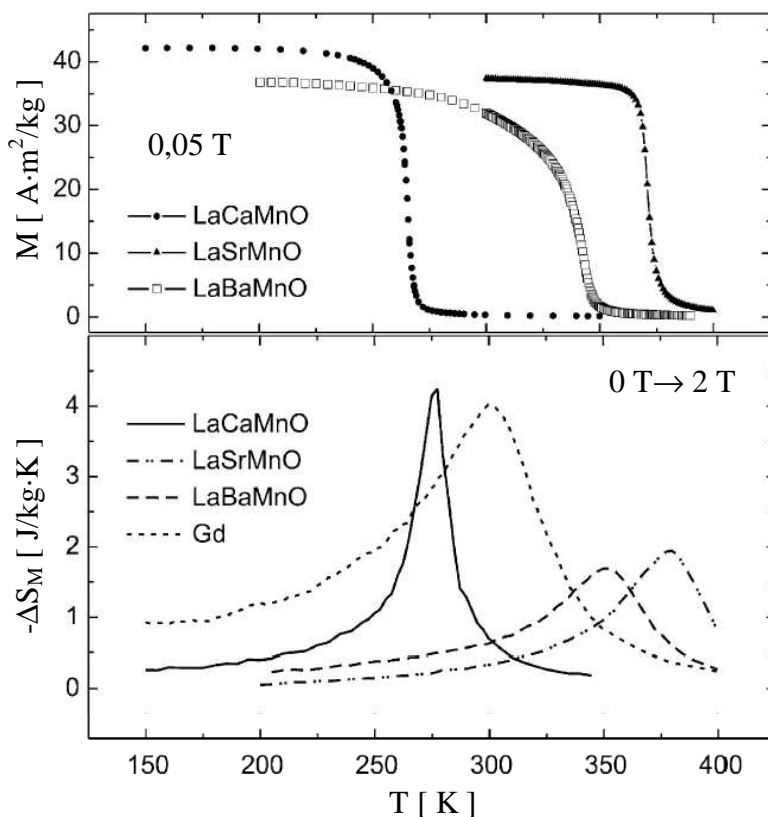
Material	$T_C$ [ K ]	$\Delta S_M$ [ J/kg·K ]	$\Delta B$ [ T ]	$-\Delta S_M/\Delta B$ [ J/kg·K ]	$\Delta T_{ad}$ [ K ]	$\Delta B$ [ T ]	$\Delta T_{ad}/\Delta B$ [ K/T ]	Zdroj
Mn <sub>1,1</sub> Fe <sub>0,9</sub> P <sub>0,7</sub> As <sub>0,3</sub>	150	12	3	4				43
MnFeP <sub>0,75</sub> As <sub>0,25</sub>	150	27	5	5,4				42
MnFeP <sub>0,65</sub> As <sub>0,35</sub>	207	33	5	6,6				42
Mn <sub>1,1</sub> Fe <sub>0,9</sub> P <sub>0,7</sub> As <sub>0,25</sub> Ge <sub>0,05</sub>	235	20	3	6,67				43
MnFeP <sub>0,55</sub> As <sub>0,45</sub>	240	25	5	5				42
Mn <sub>1,1</sub> Fe <sub>0,9</sub> P <sub>0,7</sub> As <sub>0,2</sub> Ge <sub>0,1</sub>	265	40	3	13,33				43
Mn <sub>1,1</sub> Fe <sub>0,9</sub> P <sub>0,47</sub> As <sub>0,53</sub>	289	20	2	10	4,2	1,45	2,90	40
Mn <sub>1,1</sub> Fe <sub>0,9</sub> P <sub>0,7</sub> As <sub>0,15</sub> Ge <sub>0,15</sub>	290	20	3	6,67				43
MnFeP <sub>0,5</sub> As <sub>0,5</sub>	290	21	5	4,2				42
MnFeP <sub>0,47</sub> As <sub>0,53</sub>	293	13	2	6,5	3,4	1,45	2,34	40
MnFeP <sub>0,45</sub> As <sub>0,55</sub>	305	18	5	3,6				42
MnFeP <sub>0,45</sub> As <sub>0,55</sub>	306	15	2	7,5	4	1,45	2,76	40
MnFeP <sub>0,35</sub> As <sub>0,65</sub>	325	15	5	3				42
Mn <sub>1,1</sub> Fe <sub>0,9</sub> P <sub>0,7</sub> Ge <sub>0,3</sub>	380							43

Tab. 3 Magnetokalorický jev u sloučenin MnFe(P,As).

### $A_xB_{1-x}MnO_3$

U celé řady oxidů manganu typu  $A_xB_{1-x}MnO_3$  byl pozorován relativně velký magnetokalorický jev a tyto materiály přitahují velkou pozornost. Velkou výhodou těchto materiálů (v porovnání s čistým Gd a se slitinami Gd(Si, Ge) je nízká výrobní cena a chemická stabilita (nedochází k oxidaci). Z tabulky v příloze 1 je vidět, že již bylo prozkoumáno velké množství oxidů manganu s různými přísadami a že Curieovu teplotu lze snadno měnit přidáním různých komponent.

Jako příklad těchto materiálů zde uvádíme tři oxidy manganu:  $La_{0,67}Ca_{0,33}MnO_3$ ,  $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3$ ,  $La_{0,67}Ba_{0,33}MnO_3$  [53]. Na obr. 41 je zakreslen výsledek měření magnetizace jako funkce teploty těchto materiálů měřené v magnetickém poli 0,05 T. Vzorky  $La_{0,67}B_{0,33}MnO_3$  (kde B = Ca, Sr, Ba) procházejí při teplotě 269 K, 370 K a 348 K magnetickým fázovým přechodem. Na obr. 41 je také zakreslen magnetokalorický jev těchto materiálů při změně magnetického pole z 0 T na 2 T. Pro porovnání je připojen magnetokalorický jev Gd (99,9 % čistota). Z grafu je vidět, že magnetokalorický jev u  $La_{0,67}Ca_{0,33}MnO_3$  je srovnatelný s magnetokalorickým jevem u Gd.



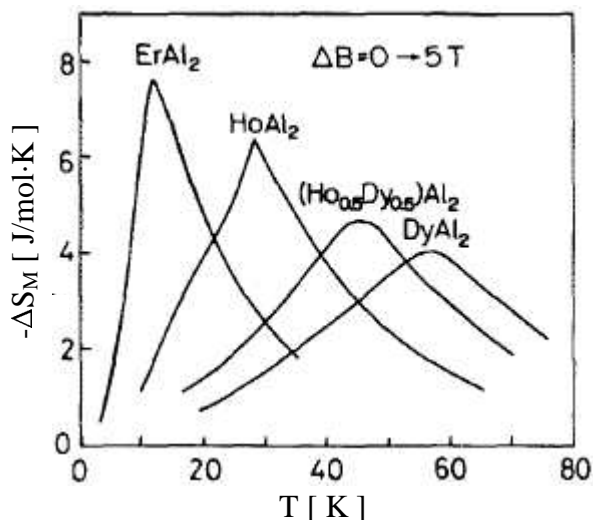
Obr. 41 Magnetizace jako funkce teploty měřená v magnetickém poli 0,05 T a magnetokalorický jev u několika oxidů manganu typu  $La_{0,67}B_{0,33}MnO_3$  (kde  $B = Ca, Sr, Ba$ ) při změně magnetického pole z 0 T na 2 T [53].

#### 1.2.2.4 KOMBINACE NĚKOLIKA MATERIÁLŮ

U velké většiny materiálů je magnetokalorický jev maximální při teplotě magnetického fázového přechodu a pokud se vzdalujeme od této teploty, velikost magnetokalorického jevu klesá.

Pro magnetický Ericssonův cyklus je nejvýhodnější, pokud je magnetokalorický jev u daného pracovního materiálu stejně veliký v celém teplotním intervalu, kde probíhá pracovní cyklus. V laboratořích v Japonsku se pokusili vyrobit vzorek, který byl složen z několika materiálů s magnetokalorickým jevem a vhodnou kombinací materiálů se podařilo získat vzorek s ideálními parametry pro Ericssonův cyklus [44].

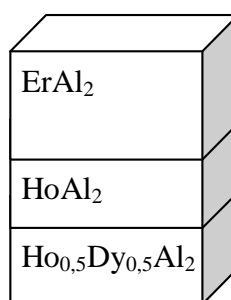
Na obr. 42 je zakreslen magnetokalorický jev  $ErAl_2$ ,  $HoAl_2$ ,  $Ho_{0,5}Dy_{0,5}Al_2$  a  $DyAl_2$  při změně magnetického pole z 0 T na 5 T. Pro výrobu vrstevnatého vzorku byly zvoleny tři sloučeniny:  $ErAl_2$ ,  $HoAl_2$  a  $Ho_{0,5}Dy_{0,5}Al_2$  v poměru 0,312 : 0,198 : 0,490 (poměry molárních hmotností), schéma vzorku je nakresleno na obr. 43.



Obr. 42 Magnetokalorický jev u  $\text{ErAl}_2$ ,  $\text{HoAl}_2$ ,  $\text{Ho}_{0,5}\text{Dy}_{0,5}\text{Al}_2$  a  $\text{DyAl}_2$  v závislosti na teplotě při změně magnetického pole z 0 T na 5 T [44].

Pokud by se použila směs prášků z těchto materiálů, které by se po stlačení spekly dohromady, vznikl by nový homogenní materiál s jiným magnetokalorickým jevem a  $\Delta S_M$  by nebyla konstantní v daném teplotním intervalu. Proto byly z výchozích surovin tavením v obloukové peci připraveny materiály  $\text{ErAl}_{2,15}$ ,  $\text{HoAl}_{2,15}$  a  $\text{Ho}_{0,5}\text{Dy}_{0,5}\text{Al}_{2,15}$ .

Aby vznikl pevný a stabilní vzorek, byla vyvinuta speciální procedura. Do pouzdra byl nejprve vložen prášek  $\text{ErAl}_{2,15}$  smíchaný s acetonem a směs byla stlačena. Potom byla do pouzdra vložena směs práškového  $\text{HoAl}_{2,15}$  a acetonu a nakonec byla do pouzdra nalita směs  $\text{Ho}_{0,5}\text{Dy}_{0,5}\text{Al}_{2,15}$  s acetonem. Po odpaření acetonu bylo pouzdro stlačeno tlakem  $2,1 \cdot 10^7 \text{ kg/m}^2$  a potom byl vzorek spékán v argonové atmosféře při teplotě  $1105 \text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 1,8 h. Během spékání došlo ke spojení jednotlivých vrstev, ale nedošlo k promíchání jednotlivých materiálů.

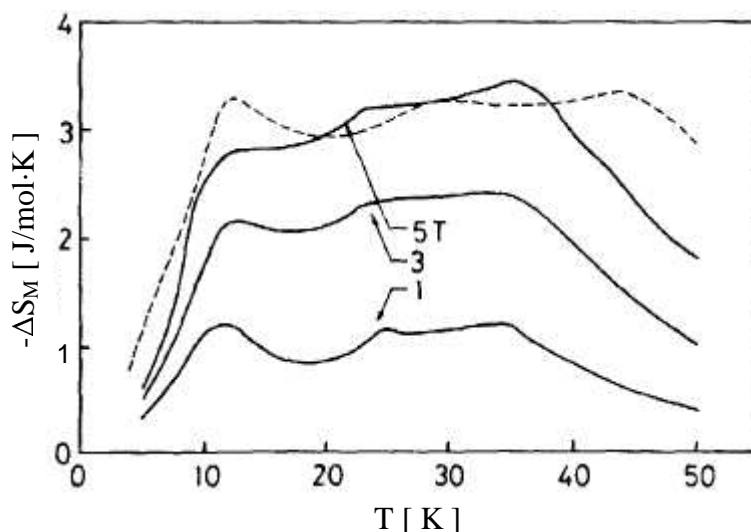


Obr. 43 Magnetikum složené ze tří materiálů:  $\text{ErAl}_2$ ,  $\text{HoAl}_2$  a  $\text{Ho}_{0,5}\text{Dy}_{0,5}\text{Al}_2$ . Vrstvením vznikl vzorek, který vykazuje konstantní magnetokalorický jev v širokém teplotním intervalu [44].

Z měření tepelné kapacity vzorku jako funkce teploty v několika magnetických polích byl vyhodnocen magnetokalorický jev. Na obr 44 je zakreslen magnetokalorický jev vrstvenatého vzorku v závislosti na teplotě při změnách magnetického pole z 0 T na 1 T, 3 T a 5 T.

V obrázku je také zakreslen magnetokalorický jev teoreticky vypočítaný pro tento vzorek (čárkovaná křivka). Z obrázku je vidět, že v teplotním intervalu od 10 K do 40 K je  $\Delta S_M$  konstantní. Tento vrstvenatý vzorek je velmi vhodný k magnetickému chlazení pomocí Ericssonova cyklu v teplotní oblasti od 10 K do 40 K.

Vrstvením jiných materiálů by jistě šlo připravit vzorky vhodné i pro jinou teplotní oblast. Vrstvením většího počtu materiálů je možné rozšířit teplotní interval, kde je vzorek vhodný jako pracovní látka pro magnetické chladicí cykly.



Obr. 44 Magnetokalorický jev materiálu složeného ze tří vrstev:  $ErAl_2$ ,  $HoAl_2$  a  $Ho_{0,5}Dy_{0,5}Al_2$  při změně magnetického pole z 0 T na 1 T, 3 T a 5 T [44]. Plná čára značí magnetokalorický jev vyhodnocený z měření měrného tepla a čárkovaná čára značí teoretický model.

### 1.2.3 MAGNETICKÉ CHLADICÍ CYKLY

V oblasti nízkých teplot se používá cyklus adiabatické demagnetizace, což je chladicí cyklus složený z izotermické magnetizace, adiabatické demagnetizace a ohřevu za konstantního magnetického pole.

Obecně se magnetický cyklus skládá z magnetizace a z demagnetizace (při těchto procesech dochází k uvolňování a absorbování tepla) a z dalších dvou kroků. Pro magnetické chlazení mohou být realizovány ještě další cykly nazývané podle autorů: Carnotův, Stirlingův, Ericssonův a Braytonův. Cykly Ericssonův a Braytonův se jeví jako nejvhodnější pro chlazení v oblasti pokojových teplot, protože nejlépe využívají chladicí kapacitu magnetika.

Magnetický Braytonův cyklus se skládá ze dvou adiabatických procesů a dvou izopolních procesů. Ericssonův magnetický cyklus se skládá ze dvou izotermických a ze dvou izopolních procesů. Významnou součástí magnetických chladicích cyklů je regenerátor.



V oblasti pokojových teplot není možné zanedbat entropii mřížky  $S_L$ . Část chladicí kapacity magnetika je spotřebována na prochlazení mřížky, čímž se snižuje celková chladicí kapacita magnetika. Pokud je v magnetickém refrigerátoru využit regenerátor, teplo uvolněné v jednom kroku chladicího cyklu je akumulováno v regenerátoru a využito v jiném kroku. Tímto způsobem je možné lépe využít teplo potřebné k ochlazení nebo ohřátí mřížky.

Použitím regenerátoru je možné získat efektivnější chladicí cyklus. Velmi výhodné je, pokud magnetické chladivo je použito zároveň jako regenerátor. Potom hovoříme o „aktivním magnetickém regenerátoru“. Aktivní magnetický regenerátor (AMR) je tvořen magnetikem v podobě porézního materiálu uloženého v pouzdře. Porézním magnetikem protéká tekutina a zajišťuje tak výměnu tepla mezi magnetikem a tepelnými výměníky. Často se používá čistá voda (nebo je do vody přidána vhodná látka tvořící s vodou nemrznoucí směs) nebo plyn (nejčastěji helium nebo vzduch). Zde mohou nastat dvě možnosti vzhledem k tepelné kapacitě regenerátoru a kapaliny. Pokud je tepelná kapacita kapaliny menší než tepelná kapacita regenerátoru i magnetika (toto je obecně případ aktivního magnetického regenerátoru), v magnetiku během magnetického cyklu vznikne teplotní gradient, což je výhodné. Další výhodou je, že stačí menší množství kapaliny, které proteče magnetikem během jednoho cyklu.

### 1.2.3.1 MAGNETICKÝ CARNOTŮV CYKLUS (OBRÁCENÝ)

Obrácený Carnotův cyklus je vhodný pro udržování zvolené teploty vychlazovaného prostoru. [45]

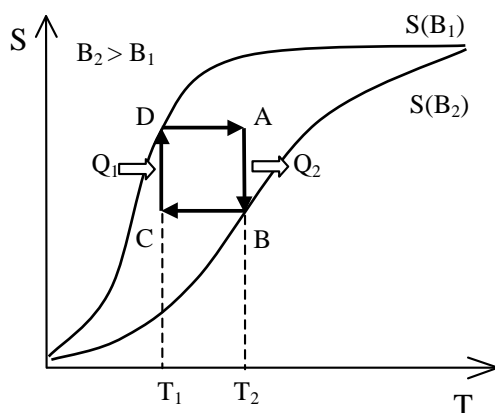
Na obr. 45 je zakreslen magnetický Carnotův cyklus (obrácený). V prvním kroku cyklu (A→B) je magnetikum tepelně spojeno s tepelnou lázní o teplotě  $T_2$  (teplý tepelný výměník). V průběhu magnetizace se v magnetiku postupně uspořádávají magnetické momenty, klesá neuspořádanost (entropie) systému magnetických momentů. Během tohoto procesu je uvolňováno magnetizační teplo  $Q_2$ , které je odvedeno z magnetika do teplého tepelného výměníku. Něž začne druhý krok, je magnetikum tepelně izolováno od okolí.

V druhém kroku (B→C) dochází ke snižování intenzity magnetického pole, magnetické momenty zůstanou uspořádané, ale tomuto uspořádání v nižším magnetickém poli odpovídá nižší teplota. Magnetikum se ochladilo na teplotu  $T_1$ .

Ve třetím kroku (C→D) je magnetikum tepelně propojeno s chladným tepelným výměníkem a intenzita magnetického pole postupně klesá na nulovou hodnotu. Magnetikum absorbuje teplo  $Q_1$  z chladného tepelného výměníku.

V posledním kroku (D→A) je přerušen tepelný kontakt s tepelným výměníkem o teplotě  $T_1$ . Probíhá demagnetizace a magnetikum se ohřívá na teplotu  $T_2$ , dostali jsme se do výchozího bodu A a celý cyklus se může opakovat.

Magnetický Carnotův cyklus se nejlépe hodí k chlazení v teplotách nižších než 20 K, kde je entropie mřížky zanedbatelná vzhledem k magnetické entropii.



Obr. 45 Magnetický Carnotův cyklus (obrácený).

### 1.2.3.2 MAGNETICKÝ ERICSSONŮV CYKLUS

Magnetický Ericssonův cyklus [20, 46] je také znám pod názvem Giffordův-McMahonův cyklus. Skládá se ze dvou izotermických procesů a ze dvou procesů s konstantním magnetickým polem (obr. 46 a 47). Energeticky výhodnější je, pokud se Ericssonův cyklus použije v kombinaci s regenerátorem. Tímto je také možné získat širší teplotní interval, ve kterém se celý cyklus pohybuje.

V průběhu izotermické magnetizace ( $A \rightarrow B$ ) se z magnetické látky uvolňuje magnetizační teplo  $Q_2 = T_2 \cdot (S_A - S_B)$ , které je například pomocí kapaliny odvedeno do teplého tepelného výměníku o teplotě  $T_2$ . Toto teplo znázorňuje v obr. 46 plocha AB12.

Během dalšího kroku ( $B \rightarrow C$ ) se magnetické pole nemění. Z magnetika je odvedeno teplo

$$Q_{R1} = \int_{S_C}^{S_B} T dS \quad (33),$$

které je odvedeno do regenerátoru, přičemž v regenerátoru může vzniknout teplotní gradient.

Dalším krokem je izotermická demagnetizace ( $C \rightarrow D$ ). Velikost magnetického pole klesá z původní hodnoty  $B_2$  na hodnotu  $B_1$ . Magnetikum je schopno absorbovat teplo z tepelného výměníku o teplotě  $T_1$

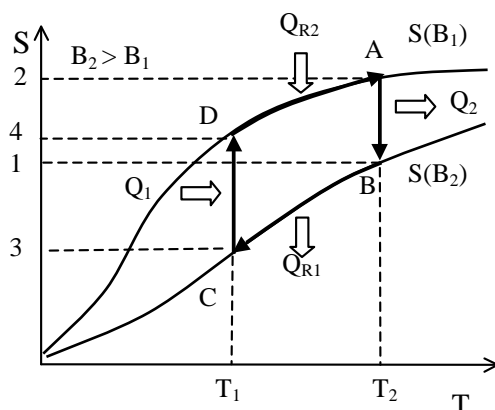
$$Q_I = T_1 \cdot (S_D - S_C) \quad (34).$$

Absorbované teplo  $Q_I$  je na obr. 46 znázorněno plochou CD43.

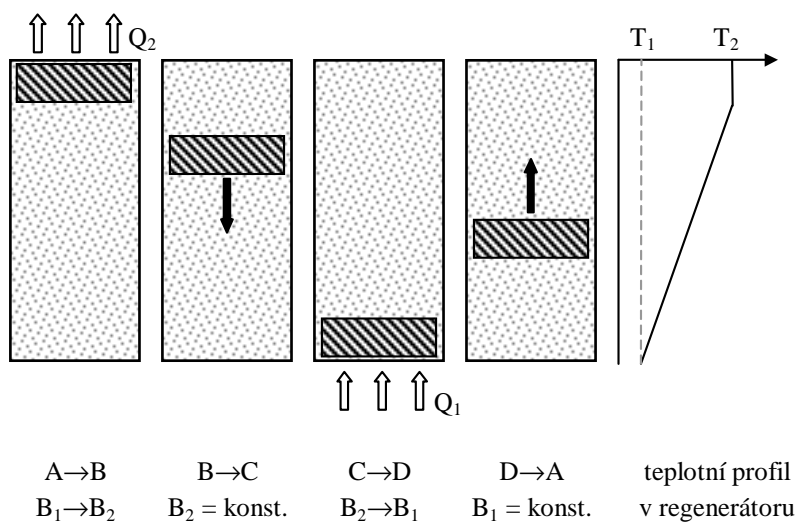
V posledním kroku ( $D \rightarrow A$ ) je do magnetika převedeno teplo  $Q_{R2}$  z regenerátoru. Magnetikum se ohřívá v konstantním magnetickém poli a dostává se opět do výchozího stavu (bod A). Teplo absorbované magnetikem v průběhu tohoto kroku je dáno výrazem

$$Q_{R2} = \int_{S_D}^{S_A} T dS \quad (35).$$

Princip magnetického Ericssonova cyklu s regenerátorem je schematicky zakreslen také na obr. 47. Pomocí tohoto obrázku je možné si představit, jak se v magnetiku udržuje teplotní gradient. Na obrázku je zakreslen již ustálený chladicí cyklus.



Obr. 46 Magnetický Ericssonův cyklus.

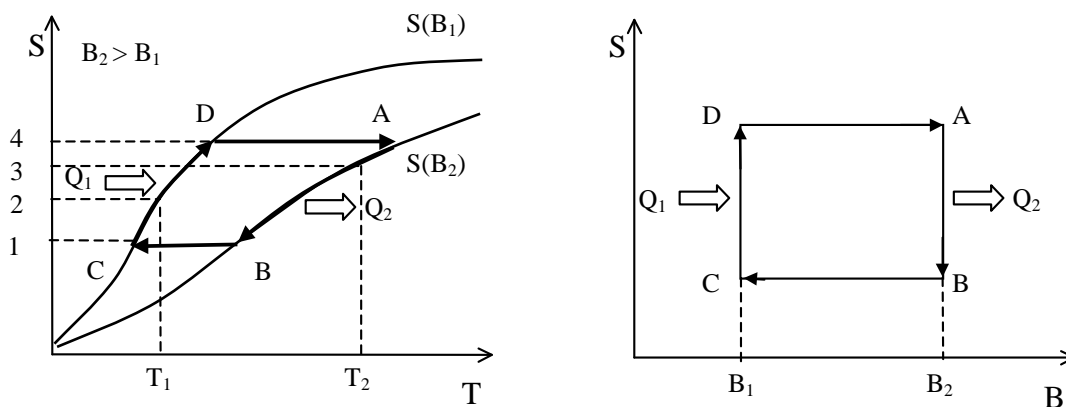


Obr. 47 Princip magnetického Ericssonova cyklu s regenerátorem [20].

Pokud je množství tepla přeneseného v procesech s konstantním magnetickým polem stejné ( $Q_{R1} = Q_{R2}$ ; plochy BC31 a AD42 mají stejný obsah), potom Ericssonův cyklus vykazuje účinnost jako magnetický Carnotův cyklus. Toto nastane, pokud jsou křivky AD a BC v grafu na obr. 46 rovnoběžné, tedy  $\Delta S_M$  je stejně velká pro danou změnu magnetického pole v celém intervalu teplot, ve kterém Ericssonův cyklus pracuje. Jak už bylo ukázáno v kapitole 1.2.2, u většiny materiálů dosahuje magnetokalorický jev maxima při teplotě magnetického fázového přechodu a jakmile se vzdalujeme od této teploty, velikost magnetokalorického jevu klesá. Toto není pro Ericssonův cyklus nejvýhodnější. Podařilo se však připravit několik vzorků, u kterých je magnetokalorický jev stejně velký v daném teplotním intervalu. Tyto vzorky jsou složeny z několika vrstev tvořených různými materiály s magnetokalorickým jevem (kapitola 1.2.2.4).

### 1.2.3.3 MAGNETICKÝ BRAYTONŮV CYKLUS

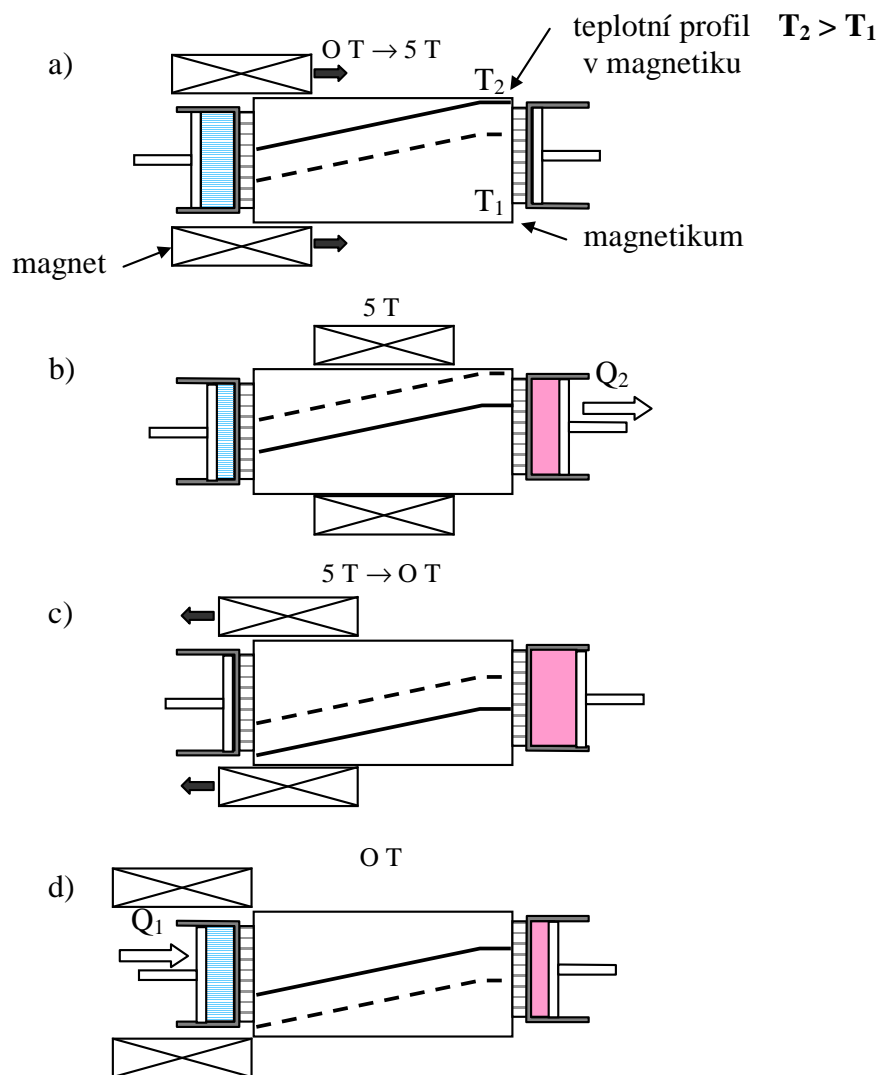
Magnetický Braytonův cyklus [20] se skládá ze dvou adiabatických procesů a ze dvou procesů s konstantním magnetickým polem (obr. 48). Magnetikum prochází cyklem mezi magnetickým polem  $B_1$  a  $B_2$  a pohybuje se mezi teplotami  $T_1$  a  $T_2$ . V průběhu kroku s konstantním magnetickým polem (A→B) je z magnetika uvolňováno teplo znázorněné plochou AB14 na obr. 48. Během kroku (C→D) (konstantní magnetické pole  $B_1$ ) magnetikum absorbuje teplo znázorněné plochou CD14 na obr. 48. V průběhu adiabatické magnetizace (D→A) a adiabatické demagnetizace (B→C) nedochází k přenosu tepla mezi magnetikem a okolím. Braytonův cyklus poskytuje optimální chladicí výkon, pokud jsou křivky AB a CD paralelní.



Obr. 48 Magnetický Braytonův cyklus.

### 1.2.3.4 CYKLUS S AKTIVNÍM MAGNETICKÝM REGENERÁTOREM

Aktivní magnetický regenerátor (AMR) je tvořen magnetikem v podobě porézního materiálu uloženého v pouzdře. Porézním magnetikem protéká kapalina a zajišťuje tak výměnu tepla mezi magnetikem a tepelnými výměníky. Magnetikum je využíváno jako regenerátor a zároveň jako chladicí médium.



Obr. 49 Schematicky zakreslený cyklus s aktivním magnetickým regenerátorem [20]. Čárkovaná čára značí počáteční teplotu v magnetiku, plná čára značí konečnou teplotu.

Cyklus s aktivním magnetickým regenerátorem je schematicky zakreslen na obr. 49. Předpokládejme, že magnetikum je v rovnováze s teplým tepelným výměníkem o teplotě  $T_2$  ( $\sim 24$  °C) a chladným tepelným výměníkem o teplotě  $T_1$  ( $\sim 5$  °C). Toto je již ustálený chladicí cyklus, v magnetiku se během cyklu udržuje teplotní gradient. Cyklus s AMR se skládá ze 4 kroků:

- (a) adiabatické magnetizace – každá část magnetika se ohřeje o  $\Delta T_a$ ; kapalina je v tuto chvíli v chladném tepelném výměníku;
- (b) ochlazení za konstantního magnetického pole – kapalina z chladného tepelného výměníku protéká magnetikem a odnáší do teplého tepelného výměníku magnetizační teplo  $Q_2$ , toto teplo je následně odvedeno do okolí;
- (c) adiabatická demagnetizace – každá část magnetika se ochladí o  $\Delta T_c$ ;
- (d) ohřev za konstantního magnetického pole – kapalina z teplého tepelného výměníku protéká magnetikem, ochlazuje se na teplotu nižší než je  $T_1$  a vtéká do chladného tepelného výměníku a je schopna absorbovat teplo  $Q_1$ .

Čárkovaná čára na obr. 49 znázorňuje teplotní profil magnetika na počátku procesu, plná čára znázorňuje teplotní profil magnetika na konci procesu.

Každá část magnetika prochází samostatným Braytonovým cyklem, celé magnetikum tvoří kaskádu Braytonových cyklů, přičemž každý probíhá v jiném teplotním intervalu. Díky kaskádnímu uspořádání je získaný rozdíl teplot o mnoho větší, než poskytuje  $\Delta T_{ad}$  v magnetokalorickém jevu.

Cykly s aktivním magnetickým regenerátorem není analogický cyklickému ději s plynem a je velmi těžké ho zakreslit pomocí T-S diagramu.

Magnetikum se používá v podobě tenkých plátek nebo v podobě malých kuliček. Pokud je do pouzdra uloženo více druhů materiálů s magnetokalorickým jevem, zvětší se chladicí rozsah refrigerátoru.

## 1.2.4 MAGNETICKÉ REFRIGERÁTORY

Magnetických refrigerátorů bylo zatím zkonstruováno jen několik a zde uvádíme jejich stručný popis.

Magnetické refrigerátory se mohou používat přímo v oblasti pokojových teplot (přibližně + 50 °C až – 20 °C) jako domácí chladničky, velké chladicí boxy nebo jako klimatizační zařízení v budovách či automobilech. Další oblast, kde se plánuje využití magnetických refrigerátorů (mimo oblast teplot nižších než 20 K) je produkce zkapalněných plynů, např. H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, zemní plyn.

Magnetické chlazení se začíná rozvíjet jako způsob ekologického chlazení. Magnetické refrigerátory nepoužívají životu nebezpečné látky, látky ničící ozónovou vrstvu nebo látky způsobující skleníkový jev. Účinnost magnetických refrigerátorů může být srovnatelná nebo dokonce vyšší než u klasických chladicích zařízení (podle [19 – 21]).

Cílem refrigerátoru je odvést teplo  $Q_1$  z vychlazovaného prostoru o teplotě  $T_1$ . Termodynamickou účinnost refrigerátoru můžeme porovnávat s termodynamickou účinností obráceného Carnotova cyklu pracujícího mezi stejnými teplotami.

Účinnost obráceného Carnotova cyklu je dána teplotou lázní, mezi kterými probíhá pracovní cyklus:  $\eta = T_1/(T_2 - T_1)$ . Zde  $T_1$  je teplota chladnější lázně a  $T_2$  je teplota teplejší

lázně. Často se účinnost magnetického refrigerátoru udává v procentech vzhledem k obrácenému Carnotovu cyklu, který pracuje mezi lázněmi stejných teplot jako magnetický refrigerátor.

Nejlepší refrigerátory pracující na bázi stlačování plynu vykazují podle [19] účinnost 40 % . Účinnost magnetických refrigerátorů může být až 60 % (podle [19] ).

Chladicí kapacita magnetických refrigerátorů se může pohybovat od několika miliwattů do několika stovek wattů. Jedním z parametrů udávajících chladicí kapacitu je velikost intenzity magnetického pole.

Existuje několik způsobů, jak aplikovat magnetické pole na magnetikum.

1. Magnetické pole a magnetikum se nepohybují. V tomto případě je magnetické pole realizováno elektromagnetem nebo supravodivým magnetem a spotřeba energie může být velká.
2. Magnetikum a magnet se vůči sobě pohybují (rotace nebo posun). V tomto případě je možné použít permanentní magnety nebo supravodivé magnety v perzistentním stavu. Spotřeba energie může být výrazně menší než v předchozím případě. Mechanická síla, která bude pohybovat jedním z komponentů, musí být dostatečně výkonná, aby překonala magnetické síly mezi magnetikem a magnetem.

Supravodivé magnety se nehodí pro použití v domácích magnetických refrigerátorech, jelikož jejich provoz je úzce spojený s využitím kapalného helia. Pro komerční použití by byly nejlepší magnetické refrigerátory využívající permanentní magnety. Byly hledány způsoby, jak pomocí permanentních magnetů získat magnetické pole o co nejvyšší intenzitě. Mezi materiály s vysokým magnetickým sycením patří sloučeniny NdFeB (remanence  $B_r$  okolo 1,2 T). Vhodným geometrickým uspořádáním několika segmentů z  $Nd_2Fe_{14}B$ , kdy dochází ke koncentraci magnetického indukčního toku, lze intenzitu magnetického pole ještě zvýšit (více v kapitole 1.2.4.5 a na obr. 58). Nejlepší permanentní magnety vytvoří magnetické pole okolo 2,2 T v mezeře 1,25 cm [47]. Takové pole už je dostatečně silné na to, aby měl magnetický refrigerátor s permanentním magnetem dobrou chladicí kapacitu.

#### 1.2.4.1 MAGNETICKÝ REFRIGERÁTOR PRACUJÍCÍ V TEPLITÁCH MEZI 82 K A 44 K

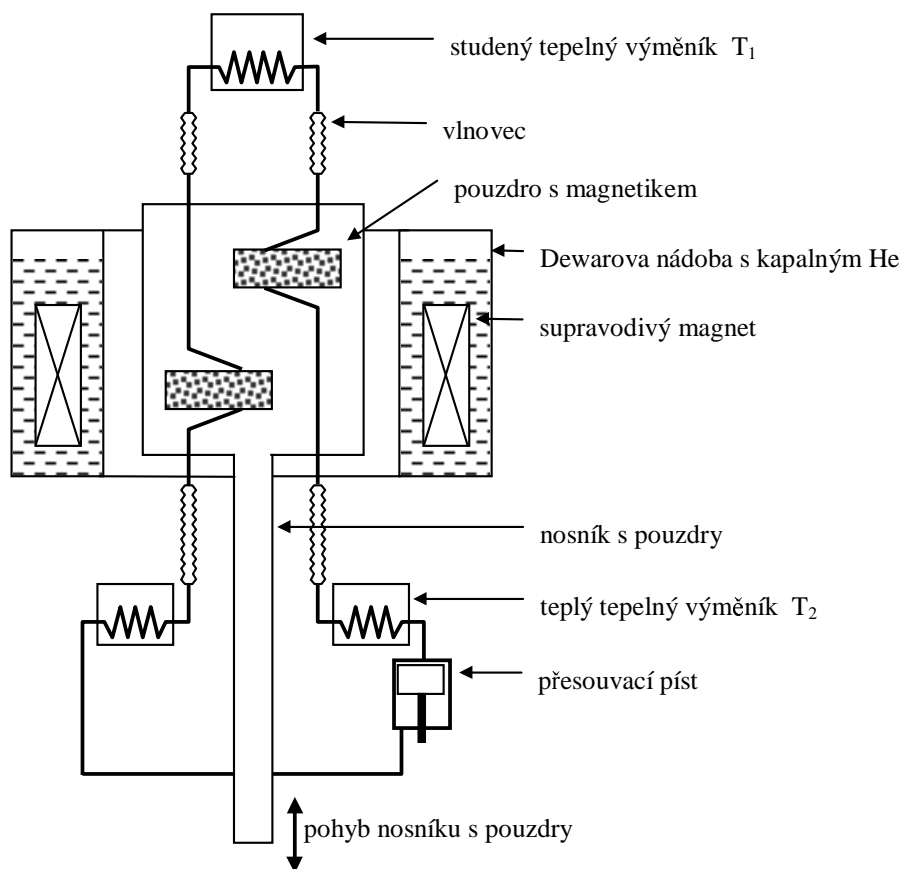
Cílem společností Astronautics Corporation of America a Oak Ridge National Laboratory bylo zkonstruovat a otestovat jednostupňový magnetický refrigerátor s velkým chladicím výkonem [48]. Toto zařízení slouží jako testovací zařízení a není zatím určeno pro přímé aplikace, ale později by mohlo chladit vysokoteplotní supravodivé magnety. Podobná vícestupňová zařízení mohou sloužit ke zkapalňování vodíku nebo ke chlazení nízkoteplotních supravodivých magnetů.

V systému je použit materiál  $GdNi_2$ , který je zde ve funkci aktivního magnetického regenerátoru.

Schéma celého zařízení je na obr. 50. Magnetické pole o velikosti 7 T je generováno supravodivým solenoidem v perzistentním stavu. Magnet je umístěn v prstencové Dewarově nádobě s kapalným heliem. Dvě pouzdra naplněná materiálem  $GdNi_2$  s magnetokalorickým jevem jsou upevněna na epoxidovém nosníku.

Nosníkem se pohybuje ve vertikálním směru a pouzdra jsou střídavě vsunována do otvoru v solenoidu. Přesouvací píst zajišťuje cirkulaci plynného helia, které zprostředkovává výměnu tepla mezi magnetikem a vychlazovaným prostorem nebo předchlazovacím stupněm. Plynné He prochází ve směru od přesouvacího pístu přes teplý tepelný výměník o teplotě  $T_2$  a protéká pouzdrem s  $GdNi_2$ , které právě prochází procesem demagnetizace. V tomto pouzdru se plyn ochladí a dále protéká do studeného tepelného výměníku o teplotě  $T_1$ , kde absorbuje teplo. Následně protéká druhým pouzdrem s  $GdNi_2$ , které je ve fázi magnetizace, a zde plyn absorbuje magnetizační teplo. Absorbované teplo je předáno do teplého tepelného výměníku, což je lázeň kapalného dusíku o teplotě 77 K. Nakonec plyn doputuje na druhou stranu přesouvacího pístu.

Oba motory, které pohybují přesouvacím pístem a nosníkem s pouzdry, jsou umístěny na pokojové teplotě. Mezi tepelnými výměníky a nosníkem s pouzdry je plyn veden pružnými kovovými trubkami (vlnovci). Celé zařízení je obklopeno tepelnou izolací, je tepelně ukotveno na teplý tepelný výměník a je umístěno v evakuované nádobě.



Obr. 50 Schéma magnetického refrigerátoru pracujícího mezi 82 K a 44 K [48].

Chladicí výkon refrigerátoru s aktivním magnetickým regenerátorem zásadně závisí na vlastnostech magnetokalorického materiálu. Měrná tepelná kapacita plynného helia je menší než měrná tepelná kapacita magnetika, což je potřebné pro cyklus s aktivním magnetickým regenerátorem. Ukázalo se, že nejvhodnější pro optimální chod refrigerátoru je, pokud



Curieova teplota magnetika je přibližně stejná jako teplota  $T_2$ . Curieova teplota materiálu  $\text{GdNi}_2$  je 75 K ( $T_2 = 77$  K).

Magnetikum v podobě drobných úlomků o průměru 0,15 mm je umístěno ve dvou pouzdrech. Celkem je použito 2 kg materiálu  $\text{GdNi}_2$ . Pouzdra jsou přilepena na nosník. Na nosník jsou také přilepeny trubky, kterými proudí plynné helium. Pouzdro, nosník a trubky jsou vyrobeny z epoxidu (v dílech z kovu by vznikaly vířivé proudy). Celé zařízení je umístěno ve sklolaminátové trubce, která se pohybuje ve středu solenoidu a tak probíhá magnetizace a demagnetizace. Mezi tepelnými výměníky a pouzdry s magnetikem je helium vedeno pružnými, 1,2 m dlouhými vlnovci.

Refrigerátor dokázal ochladit proudící helium z teploty 82 K (měřeno v teplé části pouzdra) na teplotu 44 K (měřeno ve studeném tepelném výměníku). Pokud byl do studeného tepelného výměníku přiváděn tepelný výkon, získaný rozdíl teplot byl menší. V tomto případě je refrigerátor schopen poskytovat 30 W chladicího výkonu. Pouzdra se pohybovala s frekvencí 0,5 Hz. Helium proudilo pod tlakem 8 až 10 atmosfér. Chladicí výkon výrazně závisí na zátěži refrigerátoru a na teplotě  $T_2$ .

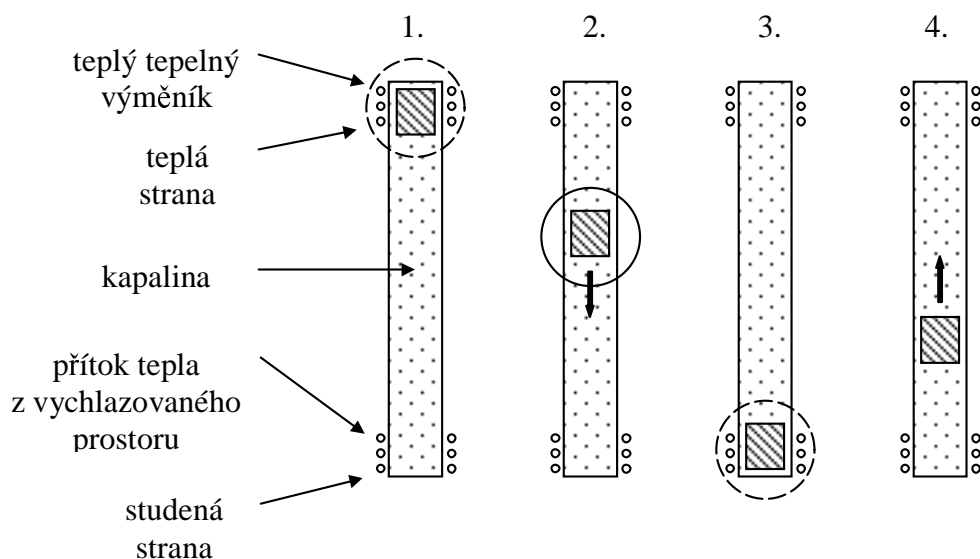
#### 1.2.4.2 PRVNÍ MAGNETICKÝ REFRIGERÁTOR OPERUJÍCÍ V OBLASTI POKOJOVÝCH TEPLOT

První magnetický refrigerátor operující v oblasti pokojových teplot navrhl v roce 1975 G. V. Brown [22] v NASA v USA. Byl to další významný krok v magnetickém chlazení, do té doby se magnetické chlazení používalo v teplotách nižších než 20 K a využíval se převážně magnetický Carnotův cyklus. Chladicí výkon refrigerátoru však nebyl příliš velký.

Pracovní cyklus, který ve svém magnetickém refrigerátoru používá Brown, je složen ze dvou izotermických procesů a ze dvou izopolních procesů. Schematicky je cyklus zakreslen na obr. 51. Regenerátor je tvořen sloupcem kapaliny. Kapalina nemůže proudit a udrží se v ní teplotní gradient. V kapalině je ponořeno magnetikum v podobě tenkých plátků nebo granulek, mezi kterými může protékat kapalina.

Nyní k jednotlivým krokům chladicího cyklu. Nejprve probíhá magnetizace (bod 1. na obr. 51), z magnetika se uvolňuje magnetizační teplo, které je odvedeno do teplého tepelného výměníku. V druhém kroku se magnetikum posouvá směrem ke chladné části regenerátoru, magnetické pole se v tomto kroku nemění. Magnetikem protéká kapalina ochlazená z předchozího cyklu a magnetikum se ochlazuje. Ve třetím kroku probíhá demagnetizace a magnetikum je schopno absorbovat teplo. V posledním kroku se magnetikum přesouvá směrem k teplé části regenerátoru, částečně ochlazuje kapalinu a dotváří tak teplotní gradient v regenerátoru.

V dalším cyklu se magnetikum v průběhu demagnetizace ochladí na teplotu nižší, než byla teplota chladné části regenerátoru a regenerátor se prochladí od magnetika. Takto lze postupně ochlazovat regenerátor na nižší a nižší teplotu.



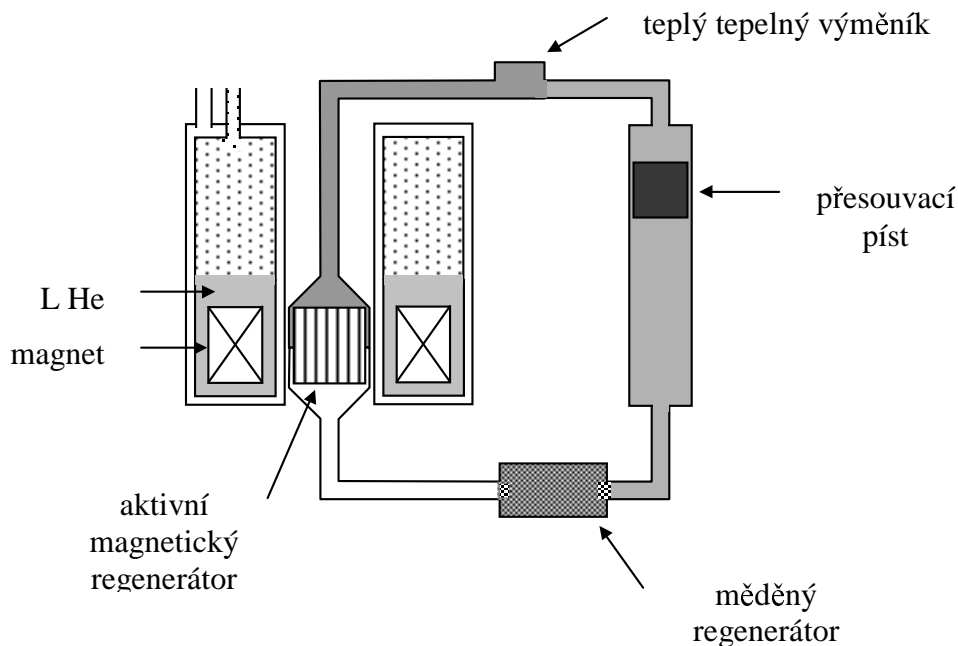
Obr. 51 Schéma magnetického chladicího cyklu, který použil Brown ve svém refrigerátoru [22]. Čárkovaná kružnice znázorňuje měnící se magnetické pole (proces magnetizace a demagnetizace), plná kružnice představuje konstantní magnetické pole.

V refrigerátoru bylo použito čisté gadolinium (1 mol ~ 157,25 g) ve tvaru plátek 1mm silných. Mezi plátky byla vložena síťka, aby mezi nimi mohla protékat kapalina. Tímto způsobem se zvětšil povrch gadolinia a zefektivnil se tak přenos tepla mezi gadoliniem a kapalinou. Kapalina je uzavřena ve válcovém pouzdru a v kapalině se pohybovalo gadolinium. Pouzdro bylo umístěno ve středu cívky vodou chlazeného elektromagnetu. Elektromagnet vytvořil magnetické pole 7 T. Jako akumulační náplň byla použita voda smíchaná s etylalkoholem (400 cm<sup>3</sup>, 80 % vody a 20 % etylalkoholu).

Teplý tepelný výměník měl teplotu 46 °C a po 50 cyklech se podařilo chladnou část regenerátoru ochladit na -1 °C. Šlo jen o testovací zařízení a k chladné části regenerátoru nebyl připojen žádný prostor, který by měl být ochlazován. Cílem tohoto testu bylo ukázat, že v chladicím cyklu s regenerátorem může vzniknout větší teplotní rozdíl, než jaký poskytuje magnetokalorický jev a než vznikne v chladicím cyklu bez regenerátoru.

### 1.2.4.3 REFRIGERÁTOR S Gd – Tb AKTIVNÍM MAGNETICKÝM REGENERÁTOREM

Cílem tohoto zařízení bylo otestovat refrigerátor s aktivním magnetickým regenerátorem a ukázat, že magnetický regenerátor může být vyroben ze dvou materiálů s magnetokalorickým jevem – z gadolinia a terbia [49].

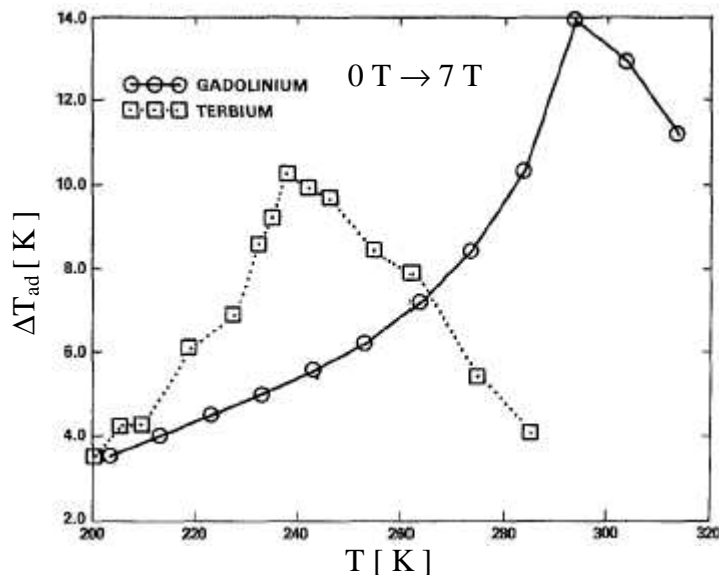


Obr. 52 Schéma magnetického refrigerátoru, kde byl testován aktivní magnetický regenerátor složený ze dvou druhů materiálů s magnetokalorickým jevem [49].

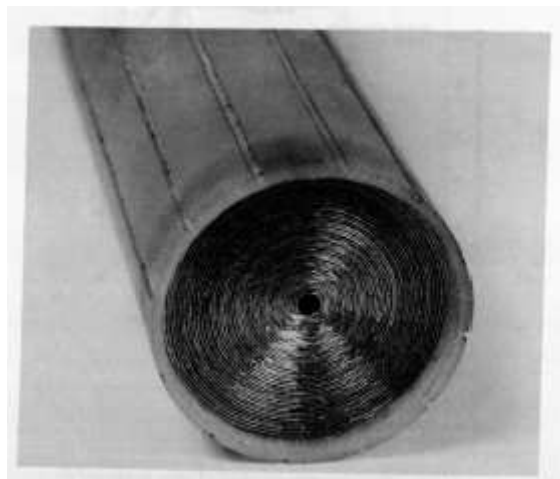
Pokud je v magnetickém refrigerátoru použito samotné gadolinium ( $T_C = 293$  K) jako aktivní magnetický regenerátor, je možné získat teplotní rozdíl okolo 50 K. Pokud je v regenerátoru použit ještě další materiál s výrazným magnetokalorickým jevem a s nižší Curieovou teplotou, je možné v jednostupňovém zařízení získat ještě větší teplotní rozdíl. Jako druhý materiál do aktivního magnetického regenerátoru bylo zvoleno terbium ( $T_C = 235$  K).

Na obr. 52 je zakresleno schéma magnetického refrigerátoru, v kterém byl testován aktivní magnetický regenerátor. V Dewarově nádobě s kapalným heliem je ponořen supravodivý magnet. Aktivní magnetický regenerátor je vyroben ze dvou materiálů s magnetokalorickým jevem – z gadolinia a z terbia. Jako teplonosná látka je zde použit plyn, který se v systému pohybuje pomocí přesouvacího pístu. V teplém tepelném výměníku je magnetizační teplo odváděno do okolí. Pasivní měděný regenerátor tepelně odděluje chladný plyn z refrigerátoru od teplého plynu z přesouvacího pístu.

Chladicí cyklus se skládá ze čtyř kroků: (1) procesu magnetizace, (2) odvedení magnetizačního tepla z magnetika, (3) procesu demagnetizace a (4) ochlazení plynu.



Obr. 53 Magnetokalorický jev vzorků Gd a Tb charakterizovaný parametrem  $\Delta T_{ad}$  v závislosti na teplotě a při změně magnetického pole z 0 T na 7 T [49].

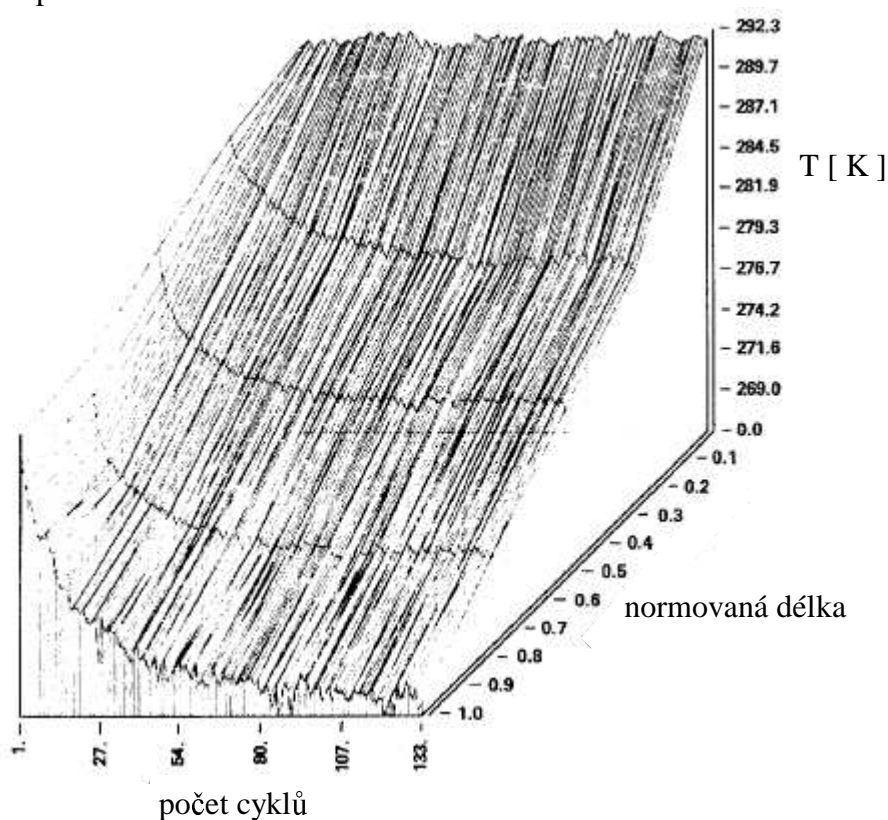


Obr. 54 Aktivní magnetický regenerátor složený z pásek vyrobených z gadolinia, terbia a směsi gadolinia a terbia. Pásky jsou upevněny v nylonové síťce a zpevněny laminátem [49].

Aktivní magnetický regenerátor je vyroben ze dvou materiálů s magnetokalorickým jevem – gadolinia a terbia. Na obr. 53 je zakreslena závislost parametru  $\Delta T_{ad}$  těchto materiálů na teplotě při změně magnetického pole z 0 T na 7 T. Pro aktivní magnetický regenerátor je výhodné, pokud materiály s vyšší Curieovou teplotou vykazují větší magnetokalorický jev. Tento požadavek je splněn u dvojice materiálů Gd a Tb. Regenerátor je složen ze tří

druhů plátek: vyrobených z čistého gadolinia, z terbia a ze směsi gadolinia a terbia. Jednotlivé plátky jsou upevněny v nylonové síťce a vše je zpevněno skelným laminátem. Plátky jsou naskládány do tvaru válce (obr. 54), který je 14 cm dlouhý a jeho průměr je 4 cm. Celkem bylo použito 500 g materiálu s magnetokalorickým jevem.

Aktivní magnetický regenerátor je uložen ve středu supravodivého magnetu. Teplý tepelný výměník je napojen na teplou stranu regenerátoru a přes tento výměník je z regenerátoru odvedeno magnetizační teplo. Na chladnou stranu regenerátoru je připevněno topení o výkonu 20 wattů a zastupuje tepelný přítok, který by jinak do regenerátoru přicházel z vychlazovaného prostoru. Mezi teplý tepelný výměník a měděný tepelný výměník je vložen přesouvací píst. Přesouvací píst zabezpečuje pohyb plynného dusíku, který v celém systému zajišťuje přenos tepla.



Obr. 55 Teplotní profil v aktivním magnetickém regenerátoru v závislosti na počtu vykonaných cyklů [49].

V celém systému bylo umístěno několik termočlánků vyrobených z mědi a konstantanu. V samotném regenerátoru bylo použito 36 termočlánků.

Změnou elektrického proudu v cívice supravodivého magnetu z 0 A na 200 A dojde ke změně intenzity magnetického pole z 0 T na 7 T. Nabuzení magnetu trvalo přibližně 70 sekund. Jelikož supravodivý magnet nebyl v perzistentním stavu, ale neustále docházelo ke

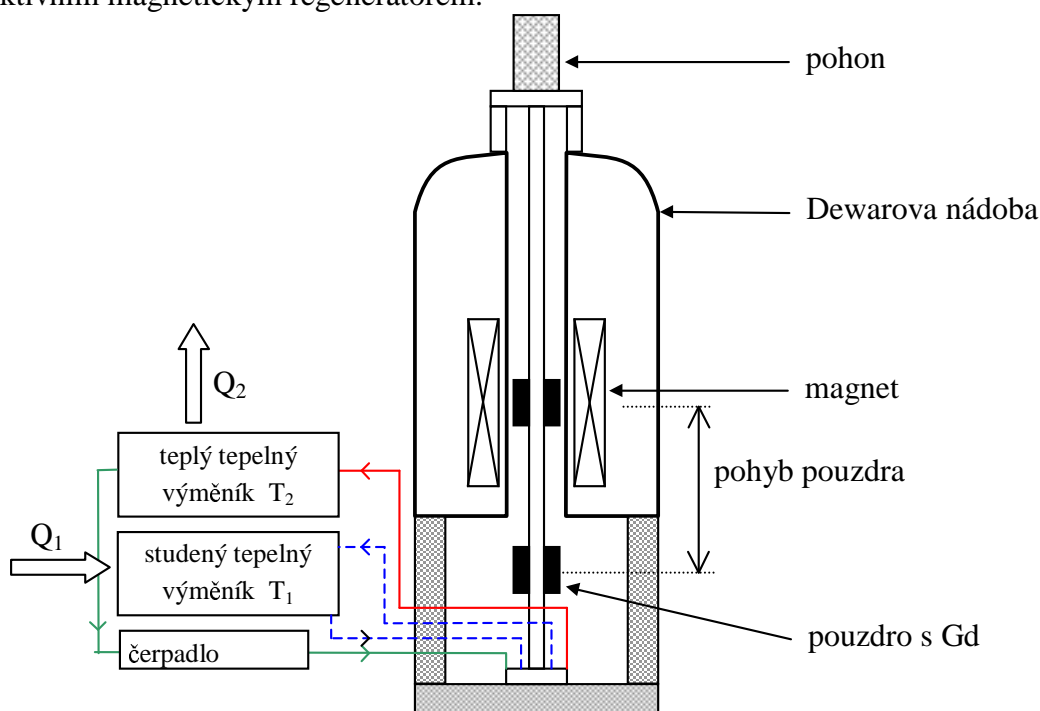
změnám elektrického proudu, během experimentu muselo být do Dewarovy nádoby s magnetem doplňováno kapalné helium.

Na obr. 55 je zakreslen teplotní profil regenerátoru v závislosti na počtu vykonaných cyklů. Muselo být vykonáno přibližně 100 cyklů, aby se jeden konec regenerátoru ochladil z teploty 292 K (19 °C) na teplotu 268 K (-5 °C) a aby se teplotní rozdíl stabilizoval. Největší teplotní gradient vznikl v okolí teploty magnetického fázového přechodu gadolinia, ve zbylé části regenerátoru se stabilizoval menší a konstantní gradient.

V refrigerátoru se podařilo úspěšně otestovat aktivní magnetický regenerátor složený ze dvou materiálů s magnetokalorickým jevem. Další testy jsou nutné k získání optimálních parametrů.

#### 1.2.4.4 MAGNETICKÝ REFRIGERÁTOR SE SUPRAVODIVÝM MAGNETEM

První magnetický refrigerátor s dostatečným chladicím výkonem pracující v oblasti pokojových teplot [19] představila v roce 1998 americká společnost Ames Laboratory, která spolupracovala se společností Astronautics. Schéma refrigerátoru je na obr. 56. Magnetický refrigerátor se supravodivým 5 T magnetem poskytoval 600 W chladicího výkonu při ochlazení o 15 K a při změně magnetického pole 5 T → 0 T. Pracovním médiem zde bylo gadolinium a jako teponosné médium byla použita voda. Refrigerátor využívá cyklus s aktivním magnetickým regenerátorem.



Obr. 56 Schéma magnetického refrigerátoru se supravodivým magnetem [19].

Gadolinium (dvakrát 1,5 kg) v podobě malých kuliček s průměrem mezi 150  $\mu\text{m}$  a 300  $\mu\text{m}$  je uloženo ve dvou pouzdrech. Pouzdra jsou zaplněna asi z 64 %, zbytek tvoří mezery

mezi kuličkami, kudy proudí voda. Voda zabezpečuje výměnu tepla mezi magnetikem a tepelnými výměníky. Magnetikum se chová jako chladicí médium a zároveň jako regenerátor (jedná se tedy o aktivní magnetický regenerátor). Solenoid ze supravodivého materiálu NbTi je uložen ve speciální Dewarově nádobě. Středem magnetu prochází táhlo, na které jsou připevněna pouzdra s gadoliniem. Pomocí pohonu se táhlo pohybuje směrem nahoru a dolů, přičemž pohyb jedním směrem trvá 1 sekundu. Maximální síla, potřebná k pohybu táhla je okolo 2500 N.

### Chladicí cyklus

Podívejme se, jakým způsobem v chladicím zařízení cirkuluje voda. Nejprve voda protéká magnetikem, které právě prochází magnetizací, a odvádí z něj magnetizační teplo  $Q_2$ . Voda se ohřála na teplotu vyšší než  $T_2$ . Teplo  $Q_2$  je v teplém tepelném výměníku odevzdáno do okolí (voda se ochlazuje na teplotu  $T_2$ ). Dále voda o teplotě  $T_2$  protéká přes magnetikum, které právě prochází procesem demagnetizace, voda se ochlazuje a vtéká do studeného tepelného výměníku (o teplotě  $T_1$ ). Zde voda absorbuje teplo  $Q_1$  a opět protéká magnetikem které je v procesu magnetizace a zde voda ještě absorbuje teplo  $Q_2$ .

Po určité době je magnetikum, které prošlo magnetizací, vytaženo z oblasti s magnetickým polem a magnetikum, které předtím prošlo demagnetizací je vsunuto do oblasti s magnetickým polem. V tuto chvíli je v každém magnetiku obrácen směr toku vody. Během posunu magnetika neprotéká pouzdrem voda. Teplo z teplého tepelného výměníku je odváděno do okolí (např. pomocí druhého okruhu s vodou). Celý cyklus trvá přibližně 3 sekundy.

Během testování byl měřen průtok vody v průběhu magnetizace a demagnetizace. Voda protékala rychlostí od 3 l/s do 5,5 l/s. Teplota v teplém tepelném výměníku byla měřena pomocí termočlánků (změna teploty byla měřena s přesností na 0,1 K). Několik dalších termočlánků měřilo teplotu na různých místech v pouzdrech s magnetikem. Z měření průtoku vody a teploty vody bylo možné určit chladicí výkon

### Magnetikum

Jako magnetikum bylo v tomto magnetickém refrigerátoru použito gadolinium, které bylo zakoupeno od firmy Baotou Steel and Rare Earth Company z Číny. Prodejní čistota gadolinia byla 99,9%. Chemická analýza ukázala, že čistota byla jen 93 at. %, čemuž odpovídá čistota 99,7 hm. %. Hlavní nečistoty byly (v at. %): 3,2 H, 1,2 O, 1,0 C, 0,8 F, 0,4 Na a 0,1 Ca. Gadolinium o hmotnosti 13,6 kg bylo uloženo do nádoby z tantalu a žíháno ve vakuu při teplotě 1600 °C po dobu jedné hodiny. Odpařováním se redukovaly příměsi v gadolinu, zejména vápník a vodík. Roztavený kov byl nalit do forem a vznikly tyčky o průměru 6,5 cm. Tyčky byly opracovány (plasma-rotating electrode process) a vznikly kuličky různých průměrů (3,6 kg kuliček o průměru < 150 μm, 4,4 kg kuliček s průměrem mezi 150 a 300 μm a 0,7 kg kuliček s průměrem větším než 300 μm). Kuličky s průměrem mezi 150 a 300 μm byly použity v aktivním magnetickém regenerátoru, menší a větší kuličky nebyly vhodné do regenerátoru. Bylo použito jen 33 % z původních 13,6 kg gadolinia. Další ztráty materiálu vznikly při výrobě kuliček, při žíhání materiálu a při odlévání tyček. Chemickou analýzou kuliček se ukázalo, že obsah vodíku byl redukován na 0,08 at. % a obsah vápníku je menší než 0,005 at. %, zatímco obsah ostatních nečistot se téměř nezměnil.

Měrná tepelná kapacita čištěného gadolinia byla porovnáována s měrnou tepelnou kapacitou velmi čistého gadolinia připraveného v Ames Laboratory. Ukázalo se, že magnetokalorický jev čištěného gadolinia je přibližně o 5% větší než u velmi čistého gadolinia v teplotách pod 285 K, přibližně o 5% menší v teplotách nad 300 K a o 10% menší při teplotě 297 K (Curieova teplota). Ačkoli magnetokalorický jev u gadolinia z Číny je menší než u velmi čistého materiálu, cena je také o mnoho nižší (110 dolarů za kilogram oproti 23 000 dolarů za kilogram).

### Výsledky experimentu

Chladicí výkon zařízení vzrůstá s rostoucí změnou magnetického pole (velikost magnetokalorického jevu závisí na velikosti změny magnetického pole). Chladicí výkon také závisí na rychlosti průtoku kapaliny regenerátorem. Při vyšších rychlostech průtoku kapaliny vznikají ztráty způsobené viskozitou kapaliny. Rychlost proudění kapaliny má největší vliv na teplotní profil v pouzdře s gadoliniem. Je-li tepelná kapacita proudící kapaliny vyšší než tepelná kapacita regenerátoru, naruší se teplotní gradient v regenerátoru, což vede ke ztrátě účinnosti.

Chladicí výkon [ Watt ]	Změna magnetického pole [ T ]	Teplotní rozdíl [ K ]	Průtok kapaliny [ l/s ]
200	1,5	7	4
250	3	11-13	4
500	4	9	5
600	5	10	4,5

Tab. 4 Chladicí výkon magnetického refrigerátoru se supravodivým magnetem [19].

V tabulce 4 je zaznamenán chladicí výkon magnetického refrigerátoru v závislosti na změně magnetického pole, na průtoku kapaliny a na velikosti získaného teplotního rozdílu ( $T_2 - T_1$ ), přičemž  $T_2$  byla udržována konstantní.

Chladicí výkon [ Watt ]	Teplotní rozdíl [ K ]
600	10
555	12
390	16
300	18
225	20
115	23

Tab. 5 Chladicí kapacita v závislosti na velikosti získaného teplotního rozdílu ( $\Delta B = 5 T$ , průtok kapaliny 5 l/min)

V tabulce 5 je zaznamenán chladicí výkon magnetického refrigerátoru v závislosti na velikosti získaného teplotního rozdílu. Při zvětšování teplotního rozdílu se dostáváme mimo

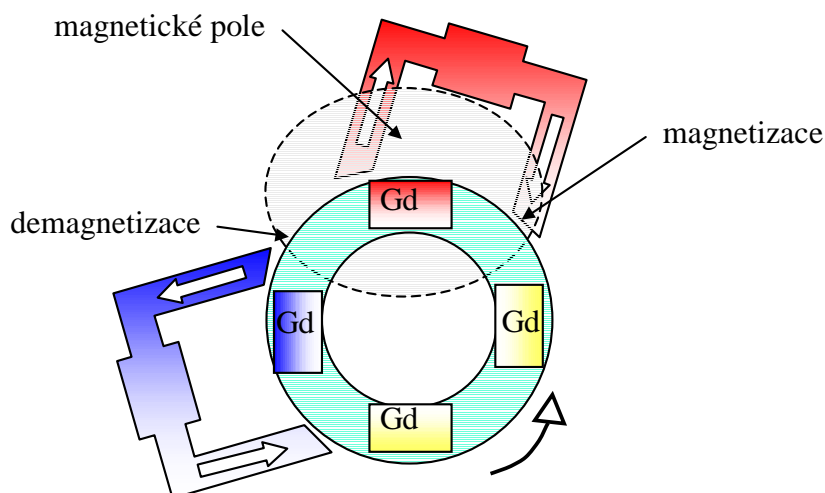


teplotní oblast, v níž je magnetokalorický jev maximální, a dochází tak ke snížení chladicí kapacity.

Ke ztrátám energie nebyla započítána energie potřebná k provozu supravodivého magnetu, protože k praktickému využití tento magnet není vhodný a bylo by nutné použít permanentní magnet. Další ztráty vznikly při proudění viskózní kapaliny potrubím, při posunu pouzder s gadoliniem, vířivými proudy v gadolinu v průběhu demagnetizace a neideálními přenosy tepla mezi gadoliniem a vodou a mezi tepelnými výměnkami a vodou.

#### 1.2.4.5 MAGNETICKÝ REFRIGERÁTOR S PERMANENTNÍM MAGNETEM VYROBENÝ V USA

V roce 2001 představila americká společnost Ames Laboratory ve spolupráci se společností Astronautics nový typ magnetického refrigerátoru s permanentním magnetem [20, 50].



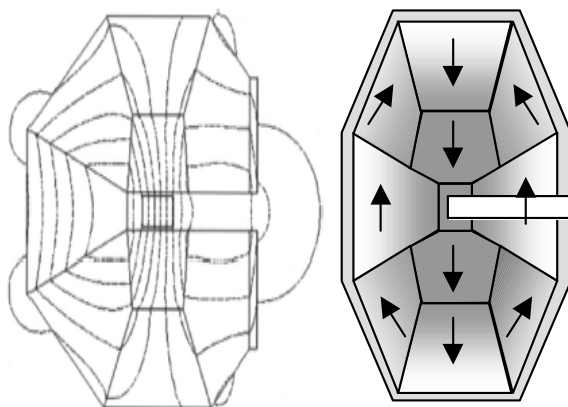
Obr. 57 Magnetický refrigerátor s permanentním magnetem [50].

Schéma tohoto magnetického refrigerátoru je na obr. 57. Permanentní magnet je vyroben ze sloučeniny  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  a tvoří magnetické pole o indukci 2,4 T. Chladicím médiem zde bylo práškové gadolinium uložené ve čtyřech pouzdrech. Pouzdra s Gd na otáčejícím se kotouči procházejí mezerou v magnetu, kde dochází k magnetizaci a demagnetizaci gadolinia. Kotouč se otáčí s frekvencí 0,25 Hz. Nemrznoucí vodní směs byla použita k přenosu tepla. Teplý tepelný výměník byl udržován na teplotě 32 °C, studený tepelný výměník se ochladil na teplotu -1 °C. Byl dosažen chladicí výkon 127 wattů.

#### Permanentní magnet

Nejlépeším materiálem k výrobě permanentních magnetů je v dnešní době sloučenina  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . V mezeře široké 1,25 cm mezi dvěma tyčovými magnety z tohoto materiálu vznikne magnetické pole o intenzitě asi 1 T. Pokud jsou magnety vhodně uspořádány, dojde ke koncentraci magnetického indukčního toku a takto lze zvýšit intenzitu magnetického pole. Dalšího zvýšení je možné dosáhnout uzavřením magnetických siločar.

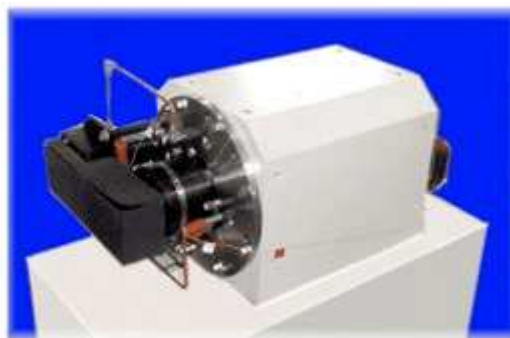
Pro magnetický refrigerátor byl zkonstruován speciální permanentní magnet [47] složený z 8 segmentů z  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . V mezeře o šířce 1,25 cm vzniklo magnetické pole 2,4 T uvnitř vzorku gadolinia, které se takto stává součástí magnetického obvodu. Na obr. 58 jsou znázorněny jednotlivé segmenty se zakresleným směrem magnetizace a s magnetickými siločárami. Segmenty jsou obklopeny pláštěm z magneticky měkkého materiálu, což zaručuje lepší uzavření magnetických siločar.



*Obr. 58 Permanentní magnet se znázorněnými siločárami a směrem magnetizace v jednotlivých segmentech [47].*

#### 1.2.4.6 MAGNETICKÝ REFRIGERÁTOR VYROBENÝ V JAPONSKU

Společnost Chubu Electric Power spolu se společností Toshiba [51] představily v roce 2000 nový typ magnetického refrigerátoru pracujícího v oblasti pokojových teplot. Hlavním cílem nového zařízení bylo zvýšení efektivity refrigerátoru a optimalizace magnetického pole permanentního magnetu. Nově navržené zařízení je již velmi vhodné k použití i v komerční sféře.

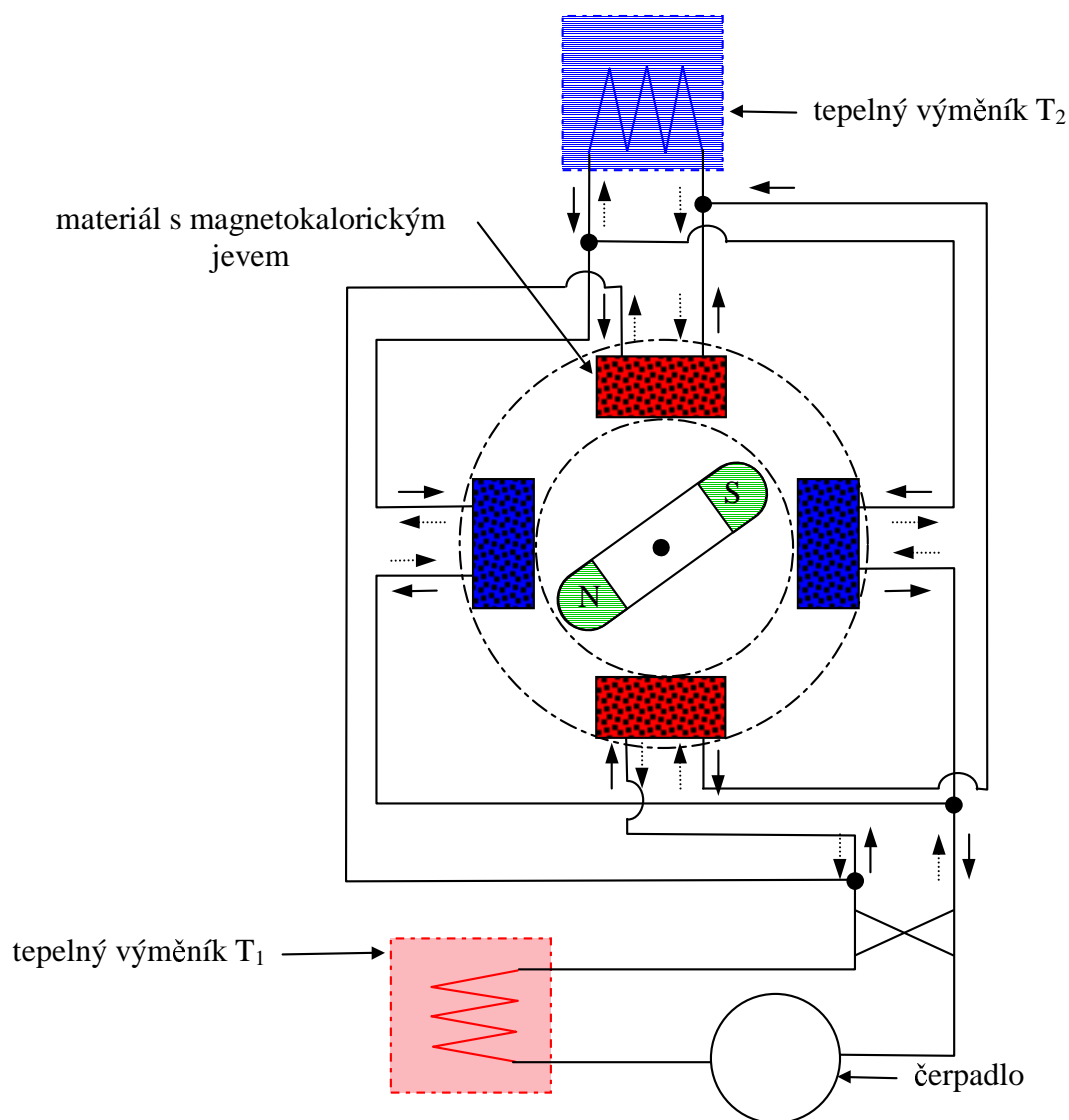


*Obr. 59 Magnetický refrigerátor od společnosti Chubu Electric Power/Toshiba [51].*

Zařízení pracuje v rozmezí teplot od 20 °C do 0 °C. Magnetické pole o velikosti 0,6 T je vytvářeno permanentním magnetem. Chladicím médiem je slitina gadolinia a dysprosia. Voda

slouží k přenosu tepla mezi magnetickým materiálem a tepelnými výměníky. Pokud je místo vody použita směs vody a alkoholu, zařízení může pracovat i v teplotách nižších než  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Celé zařízení dosahuje  $40\text{ W}$  chladicího výkonu.

Novější zařízení z roku 2003 (obr. 59) s magnetickým polem o intenzitě  $0,76\text{ T}$  poskytuje chladicí výkon  $60\text{ W}$ . Na obr. 60 je znázorněno schéma tohoto refrigerátoru.



Obr. 60 Schéma magnetického refrigerátoru od společnosti Chubu Electric Power/Toshiba [51].

## 2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 2.1 ZAŘÍZENÍ K TESTOVÁNÍ CYKLU ADIABATICKÉ DEMAGNETIZACE V OBLASTI TEPLOT OKOLO 100 K

#### ÚVOD

Cílem tohoto experimentu bylo proměřit cyklus adiabatické demagnetizace a otestovat možnosti přímého měření magnetokalorického jevu pomocí komerčně vyrobeného zařízení PPMS 14 (Physical Properties Measurement System) od společnosti Quantum Design. Druhým cílem bylo otestovat magnetokalorický jev u materiálů s teplotou magnetického fázového přechodu v teplotách vyšších než je teplota zkapalnění dusíku za normálního tlaku, tedy 77 K. Zároveň byly v průběhu těchto experimentů získávány praktické zkušenosti, které byly využity při navrhování aparatury určené k demonstraci magnetokalorického jevu a magnetického chlazení pro studenty do fyzikálního praktika.

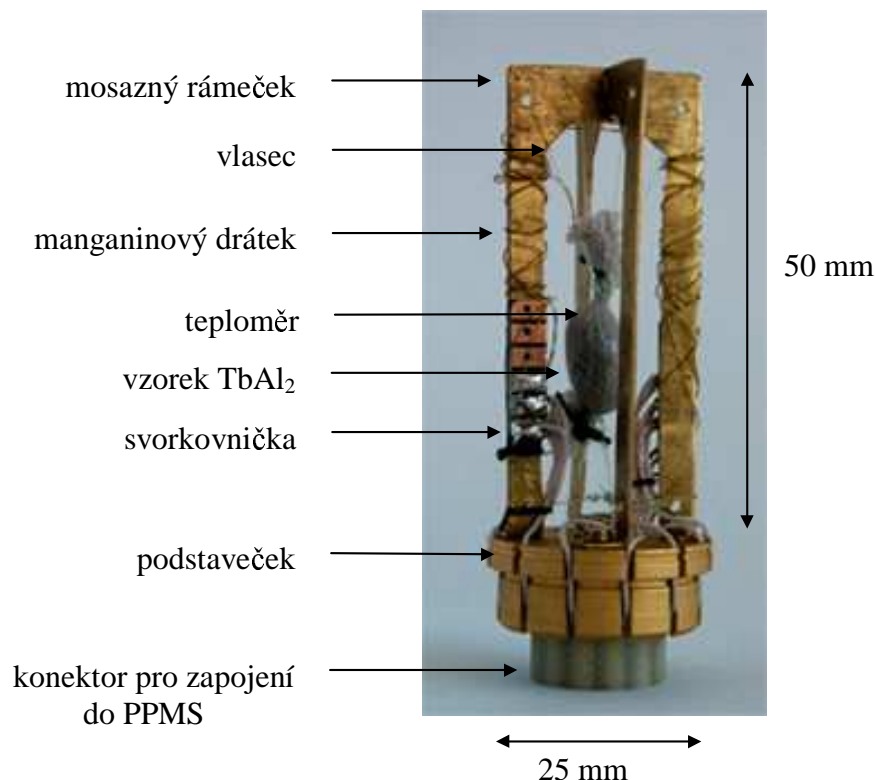
#### 2.1.1 EXPERIMENTÁLNÍ USPOŘÁDÁNÍ

Aparatura PPMS 14 firmy Quantum Design [54] je zařízení vybavené supravodivým magnetem 14 T určené k proměřování fyzikálních vlastností materiálů v závislosti na teplotě a na magnetickém poli. Ve středu supravodivého magnetu je komora pro vložení držáku vzorku. Použitím různě upravených držáků vzorku je možné volit různé režimy měření. Komora může být naplněna plynným heliem nebo být vyčerpána.

K přímému měření magnetokalorického jevu byl držák vzorku speciálně upraven (obr. 61). Na originální držák (podstavec) byl přišroubován mosazný rámeček. Na rámečku byl pomocí vlasce (průměr 0,2 mm) zavěšen materiál s magnetokalorickým jevem. Zde byla použita sloučenina  $TbAl_2$ . Na vzorek  $TbAl_2$  byl lakem GE přilepen polovodičový odporový teploměr. Od svorkovnice, která byla přilepena na rámeček černým epoxidem, vedou k teploměru manganinové drátky o průměru 0,10 mm. Od svorkovnice byl také přes manganinové drátky vyveden druhý teploměr, který je přilepen na podstavec. Na spodní straně původního držáku je konektor, přes který se držák vzorku připojí do zařízení PPMS. Průměr držáku vzorku je 25 mm a výška rámečku je 50 mm. Hmotnost vzorku  $TbAl_2$  je 1,186 g, hmotnost teploměru je 9,5 mg.

Na rámečku a na konektoru bylo ponecháno místo pro případné zapojení topení. Jako zdroj tepla by mohl být použit rezistor značky Vitrohm (1 k $\Omega$  – odpor při teplotě 300 K,

přívodové drátky – manganin). Pokud by se tento rezistor přilepil na vzorek  $\text{TbAl}_2$ , mohl by se pomocí cíleného ohřevu Jouleovým teplem měřit chladicí výkon vzorku.



Obr. 61 Speciálně upravený držáček vzorku pro přímé měření magnetokalorického jevu.

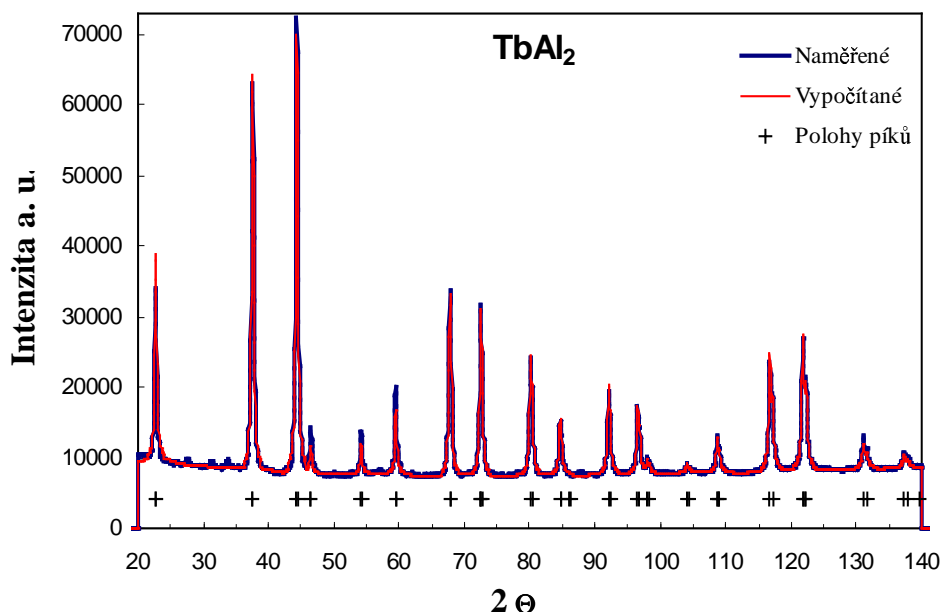
### 2.1.2 VYBRANÝ MATERIÁL S MAGNETOKALORICKÝM JEVEM - $\text{TbAl}_2$

Z celé řady materiálů, které vykazují magnetokalorický jev v teplotách vyšších než 77 K, byla k testování zvolena intermetalická sloučenina  $\text{TbAl}_2$ . Jak již bylo řečeno v kapitole 1.2.2.2, sloučenina  $\text{TbAl}_2$  prochází při teplotě  $T_C = 105$  K magnetickým fázovým přechodem druhého druhu z paramagnetického do feromagnetického stavu. Magnetokalorický jev dosahuje hodnoty  $-\Delta S_M = 14,3$  J/kg·K při změně magnetického pole z 0 T na 5 T. Toto jsou hodnoty převzaté z [30]. Tento materiál je snadno připravitelný a vyhovoval zvoleným cílům.

Vzorek  $\text{TbAl}_2$  byl připraven ve spolupráci s Katedrou fyziky elektronových struktur MFF UK v Praze. Polykrystalický vzorek  $\text{TbAl}_2$  byl získán tavením výchozích surovin Tb (čistota 99,9 %) a Gd (čistota 99,999 %) v obloukové peci v argonové atmosféře. Vzorek byl čtyřikrát přetaven, aby byla zaručena dobrá homogenita. Celkem byly připraveny 3 g materiálu  $\text{TbAl}_2$ .

Na obr. 62 je zaznamenán výsledek z měření rentgenové difrakce na práškovém vzorku  $\text{TbAl}_2$ . Modrou křivkou jsou zakresleny naměřené hodnoty, červenou křivkou jsou zaznamenány hodnoty vypočítané pomocí programu FullProf. Křížkem jsou označeny polohy

píků. Naměřené a vypočítané hodnoty se velmi dobře shodují. Rentgenová difrakce tedy potvrdila, že vzorek krystalizuje v kubické struktuře typu  $\text{MgCu}_2$  s mřížkovým parametrem  $a = 7,8609 \text{ \AA}$ .

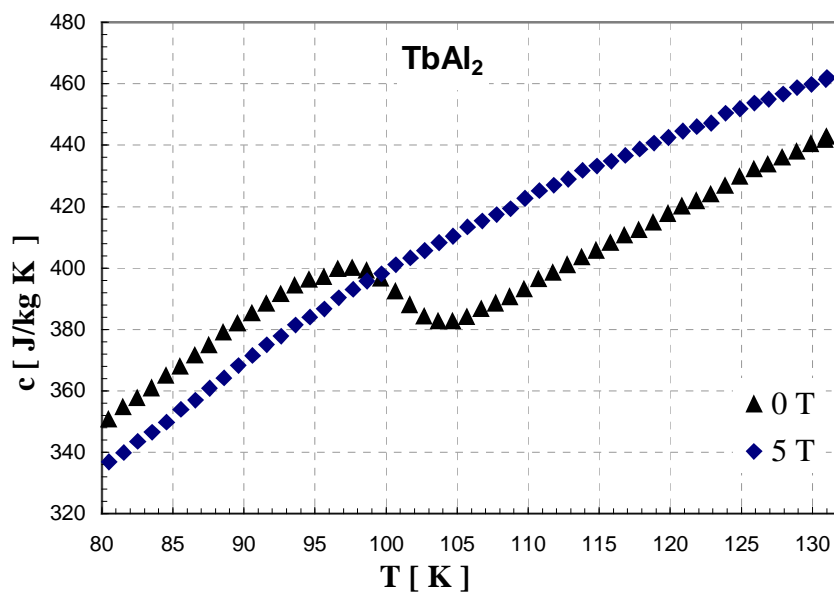


Obr. 62 Výsledek z měření rentgenové difrakce na práškovém vzorku  $\text{TbAl}_2$ . Modrá křivka znázorňuje naměřené hodnoty, červeně jsou znázorněny vypočítané hodnoty a křížkem jsou zakresleny polohy píků.

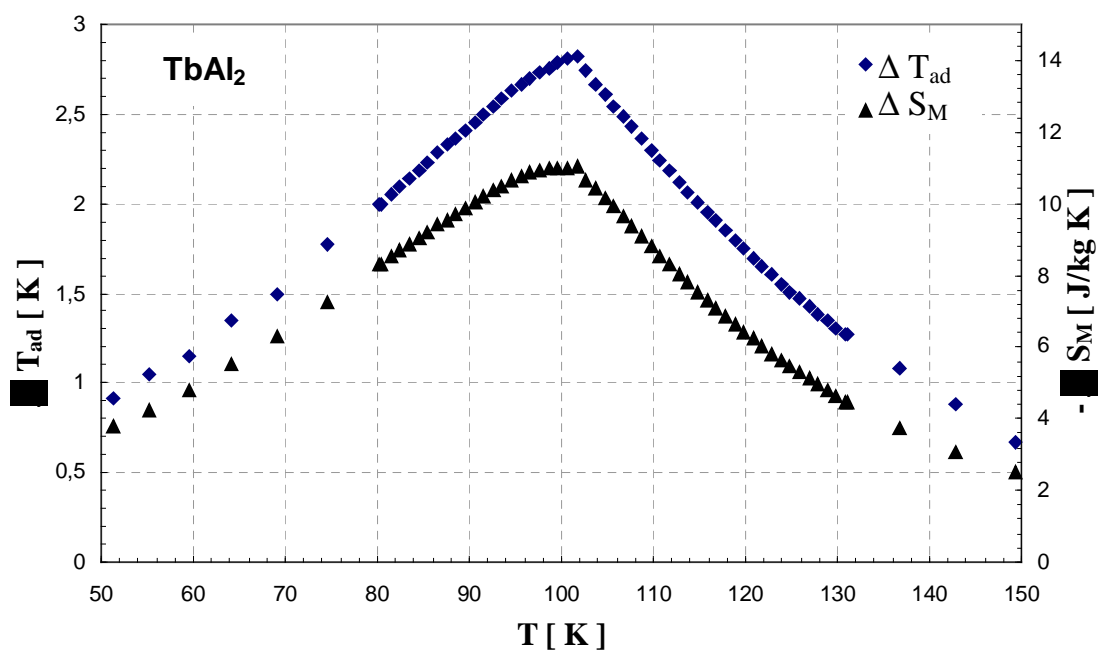
Magnetokalorický jev u sloučeniny  $\text{TbAl}_2$  byl vyhodnocen nepřímo z měření měrné tepelné kapacity. Ta byla proměřována v teplotním intervalu od 2 K do 300 K v magnetických polích 0 T a 5 T. Na obr. 63 jsou zakresleny naměřené hodnoty v blízkosti teploty, kde dochází k magnetickému fázovému přechodu. Měření bylo provedeno na zařízení PPMS 14 v režimu měření měrné tepelné kapacity.

Z naměřených hodnot byla vyhodnocena entropie (s použitím vzorce 27), z hodnot entropie byly vypočítány hodnoty  $\Delta T_{ad}$  a  $\Delta S_M$ , které charakterizují magnetokalorický jev.

Vypočítané hodnoty jsou zakresleny v obr. 64. Magnetokalorický jev dosahuje maximálních hodnot  $\Delta T_{ad} = (2,8 \pm 0,2) \text{ K}$  a  $-\Delta S_M = (11,0 \pm 0,9) \text{ J/kg}\cdot\text{K}$  při Curieově teplotě  $T_C = (102 \pm 1) \text{ K}$ . Chyba určení parametrů  $\Delta T_{ad}$  a  $\Delta S_M$  byla odhadnuta na 8 %. Největší chyba vznikla při numerické integraci při výpočtu entropie a při vlastním výpočtu hodnot  $\Delta T_{ad}$  a  $\Delta S_M$ , protože body  $S(T, H)$  bylo nutné proložit křivkou a teprve potom určit  $\Delta T_{ad}$  a  $\Delta S_M$ . Curieova teplota byla určena z grafu 64 jako teplota, při které magnetokalorický jev dosahuje maximální hodnoty. Pro přehlednost jsou tyto hodnoty ještě zaznamenány v tabulce 6.



Obr. 63 Měrná tepelná kapacita vzorku  $\text{TbAl}_2$  jako funkce teploty měřená v magnetických polích 0 T a 5 T.



Obr. 64 Magnetokalorický jev u vzorku  $\text{TbAl}_2$  jako funkce teploty při změně magnetického pole z 0 T na 5 T.

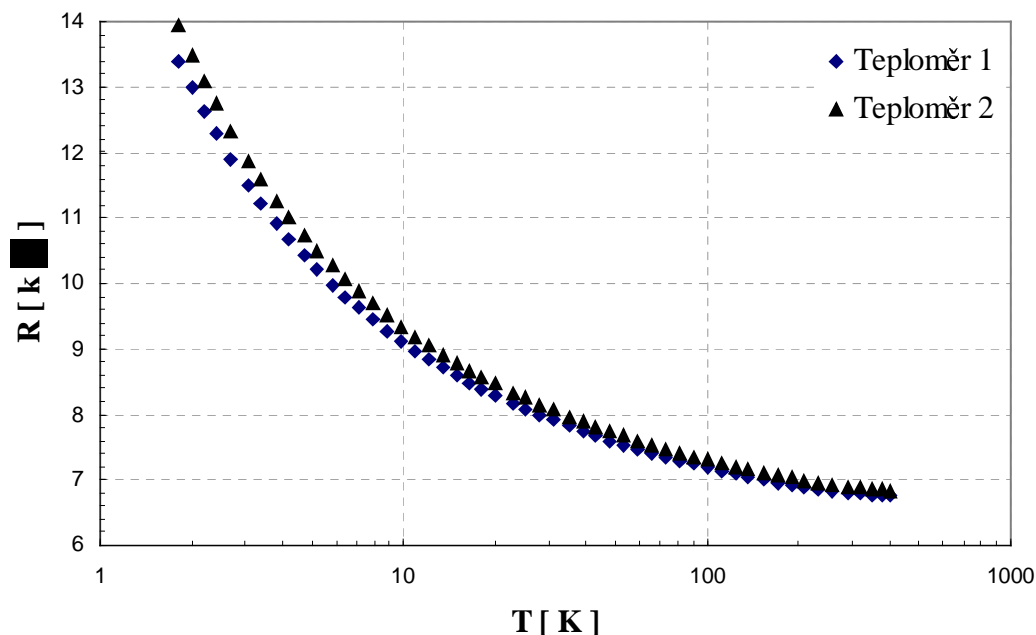
<b>TbAl<sub>2</sub></b>	
$T_C$ [ K ]	$102 \pm 1$
$\Delta T_{ad}$ [ K ]	$2,8 \pm 0,2$
$-\Delta S_M$ [ J/kg·K ]	$11,0 \pm 0,9$
$\Delta B$ [ T ]	$0 \rightarrow 5$

Tab. 6 Magnetokalorický jev u vzorku TbAl<sub>2</sub>.

### 2.1.3 TEPLOMĚŘ

Teplota vzorku byla měřena pomocí polovodičového odporového teploměru Kyocera (hmotnost - 9,5 mg, odpor při teplotě 300 K - 6,8 k $\Omega$ , přívodní drátky - manganin).

Odporový teploměr byl kalibrován pomocí zařízení PPMS 14 v režimu měření tepelné kapacity. Naměřené hodnoty jsou zaznamenány v grafu na obr. 65 (toto jsou hodnoty naměřené v nulovém magnetickém poli). Hodnotami byla pomocí programu TableCurve proložena kalibrační křivka (Čebyševův polynom stupně 8).

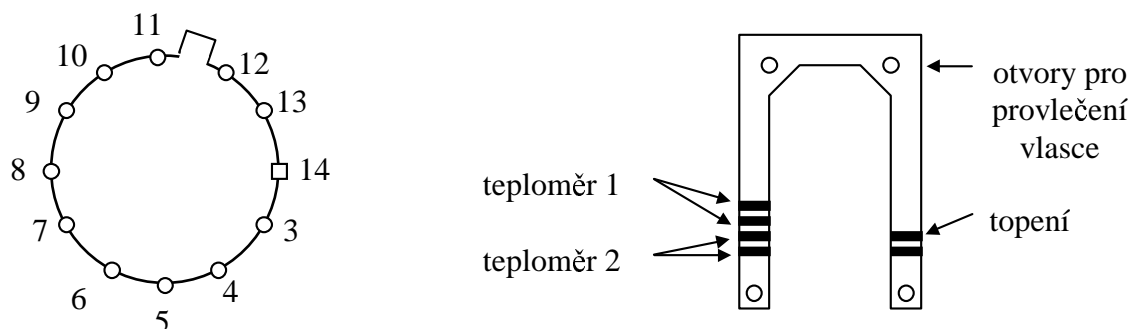


Obr. 65 Závislost odporu na teplotě dvou teploměrů, které byly použity na upraveném držáčku vzorku (měřeno bez magnetického pole).

Teploměr 1 sloužil k určování teploty vzorku TbAl<sub>2</sub>, teploměr 2 měřil teplotu podstavečku. Závislost odporu na teplotě byla také proměřována v magnetickém poli 5 T a z naměřených hodnot bylo vidět, že magnetické pole nemá na hodnotu odporu měřitelný vliv.



Jako přívodní drátky byly použity drátky z manganinu o délce 15 cm a průměru 0,10 mm. Později byly tyto drátky nahrazeny tenčími o průměru 0,05 mm, aby byl zmenšen přítok tepla vedením.



Obr. 66 Schematicky zakreslené zapojení přívodních drátků na spodní straně podstavce a na svorkovnici umístěné na mosazném rámečku.

Popis zapojení konektoru					
Teploměr 1		Teploměr 2		Topení	
7	+ I	11	+ I	3	+ I
8	- I	12	- I	4	- I
9	+ U	13	+ U	5	+ U
10	- U	14	- U	6	- U

Tab. 7 Popis zapojení konektoru na spodní straně podstavce.

Na obr. 66 je schematicky zakresleno zapojení konektoru a zapojení drátků na svorkovnici. V tabulce 7 je popsáno zapojení jednotlivých kolíků na konektoru.

## 2.1.4 VÝSLEDKY EXPERIMENTŮ

Upravený držáček vzorku byl vložen do komory ve středu supravodivého solenoidu. V průběhu experimentu byl měřen odpor teploměru pomocí režimu „Resistance“ v PPMS 14.

Komůrka, ve které je umístěn držáček vzorku, může být zaplněna plynným heliem, které slouží jako výměnný plyn a umožňuje odvedení magnetizačního tepla vzniklého v průběhu izotermické magnetizace. Po odčerpání výměnného plynu se vzorek ocitne v adiabatických podmínkách a může probíhat adiabatická demagnetizace. Pomocí PPMS 14 je také možné měnit teplotu komůrky se vzorkem.

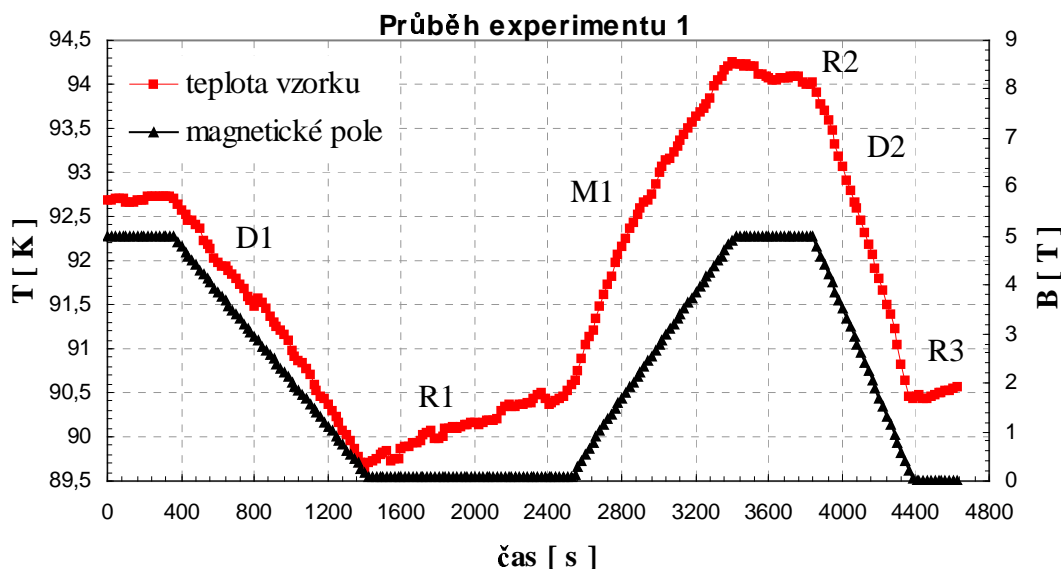
### Experiment 1

V prvním experimentu bylo v rámečku zavěšeno 1,186 g materiálu TbAl<sub>2</sub>. Přívodní drátky k teploměru na vzorku byly z manganinu o průměru 0,10 mm.

Experiment 1 byl složen z těchto kroků (jednotlivé kroky jsou schematicky označeny):

- ochlazení na teplotu 93,0 K, v komůrce je výměnný plyn;
- izotermická magnetizace, magnetická indukce vzrostla z 0 T na 5 T, magnetizační teplo je ze vzorku TbAl<sub>2</sub> odvedeno pomocí výměnného plynu;
- odčerpání výměnného plynu, vzorek byl tepelně izolován od okolí;
- adiabatická demagnetizace **D1** (5 T → 0,1 T, rychlost změny magnetického pole: 4,5 mT/s);
- relaxace **R1**;
- adiabatická magnetizace **M1** (0,1 T → 5 T, rychlost změny magnetického pole: 5,5 mT/s);
- relaxace **R2**;
- adiabatická demagnetizace **D2** (5 T → 0 T, rychlost změny magnetického pole: 9,0 mT/s);
- relaxace **R3**.

V průběhu adiabatické demagnetizace a magnetizace jsme sledovali změnu teploty vyvolanou magnetokalorickým jevem. Během relaxace docházelo ke změně teploty vlivem parazitních přítoků tepla. V tabulce 8 jsou pro přehlednost zaznamenány hlavní údaje z experimentu 1. Na obr. 67 jsou zakresleny naměřené hodnoty teploty a magnetického pole.



Obr. 67 Změna teploty v průběhu adiabatické demagnetizace a magnetizace v experimentu 1.

Experiment 1				
Proces	T <sub>1</sub> [ K ]	T <sub>2</sub> [ K ]	ΔT <sub>ad</sub> [ K ]	ΔB/ΔT [ mT/s ]
ad. demagnetizace <b>D1</b>	92,6	89,6	-3,0	4,5
ad. magnetizace <b>M1</b>	90,7	94,2	3,5	5,5
ad. demagnetizace <b>D2</b>	94,0	90,4	-3,6	9,0

Tab. 8 Hlavní údaje o experimentu 1 ( $\Delta T_{ad} = T_2 - T_1$ ).

Z obr. 67 je vidět, že během relaxace dochází ke změnám teploty, aniž by docházelo ke změně intenzity magnetického pole. Tyto změny teploty jsou způsobeny parazitními přítoky tepla od okolí. Vzorek tedy není v ideálních adiabatických podmínkách. Parazitické přítoky tepla jsou způsobeny vedením tepla po manganinových drátcích a po vlasci, zářením, vířivými proudy a Jouleovým ohřevem od protékajícího proudu odporovým teploměrem.

Jednotlivé přítoky tepla je možné vypočítat s použitím následujících vzorců [9]:

a) vedením

$$\mathcal{Q}_V = \frac{S}{l} \kappa (T_2 - T_1) \quad (36);$$

b) zářením

$$\mathcal{Q}_Z = 4\pi r^2 \varepsilon \sigma (T_2^4 - T_1^4) \quad (37);$$

c) vířivými proudy

$$\mathcal{Q}_P = \frac{r^2 V \dot{B}^2}{8\rho} \quad (38);$$

d) Jouleovo teplo

$$\mathcal{Q}_J = RI^2 \quad (39),$$

kde  $\mathcal{Q}$  značí přítok tepla za jednotku času,  $S$  průřez materiálu,  $l$  délku materiálu,  $\kappa$  koeficient tepelné vodivosti,  $r$  je poloměr vzorku,  $\varepsilon$  koeficient emisivity stěn,  $\sigma$  Stefanova-Boltzmannova konstanta ( $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$ ),  $T_1$  je počáteční teplota,  $T_2$  koncová teplota,  $V$  objem vzorku,  $\dot{B}$  je změna magnetické indukce v čase,  $\rho$  je měrný elektrický odpor vzorku,  $R$  elektrický odpor teploměru a  $I$  je proud protékající teploměrem.

Z tabulky 9 je zřejmé, že teplo vzniklé vířivými proudy ve vzorku TbAl<sub>2</sub> je velmi malé a rychlost magnetizace či demagnetizace nemá z tohoto hlediska na výslednou změnu teploty vliv. Největší přítok tepla je vedením přes manganinové drátky. Proto byly před druhým měřením tyto drátky nahrazeny tenčími o průměru 0,05 mm.

Přítok tepla vedením		Zářením	Vířivé proudy	Jouleovo teplo
manganin	vlasec	vzorek TbAl <sub>2</sub>	vzorek TbAl <sub>2</sub>	teploměr 1
Ø = 0,10 mm l = 1,5 cm S = 7,85 · 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup>  ΔT  = 3 K počet drátků = 2 κ = 47 W · m <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>	Ø = 0,2 mm l = 1,5 cm S = 3,14 · 10 <sup>-8</sup> m <sup>2</sup>  ΔT  = 3 K počet vlasců = 8 κ = 0,32 W · m <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>	r = 3 mm ε = 1 (černé těleso) σ = 5,67 · 10 <sup>-8</sup> W · m <sup>-2</sup> · K <sup>-4</sup> T <sub>1</sub> = 92,6 K T <sub>2</sub> = 89,6 K	r = 3 mm ρ = 60 μΩ · cm $\dot{B}^{(D1)} = 4,5 \text{ mT s}^{-1}$ $\dot{B}^{(M1)} = 5,5 \text{ mT s}^{-1}$ $\dot{B}^{(D2)} = 9,0 \text{ mT s}^{-1}$	R = 7230 Ω I = 12 μA
$ \mathcal{Q}_{V_2}  = 147 \text{ μW}$	$ \mathcal{Q}_{V_8}  = 16 \text{ μW}$	$ \mathcal{Q}_Z  = 60 \text{ μW}$	$\mathcal{Q}_p^{(D1)} = 3,2 \cdot 10^{-12} \text{ W}$ $\mathcal{Q}_p^{(M1)} = 4,8 \cdot 10^{-12} \text{ W}$ $\mathcal{Q}_p^{(D2)} = 12,8 \cdot 10^{-12} \text{ W}$	$\mathcal{Q}_J = 1 \text{ μW}$

Tab. 9 Jednotlivé přítoky tepla.

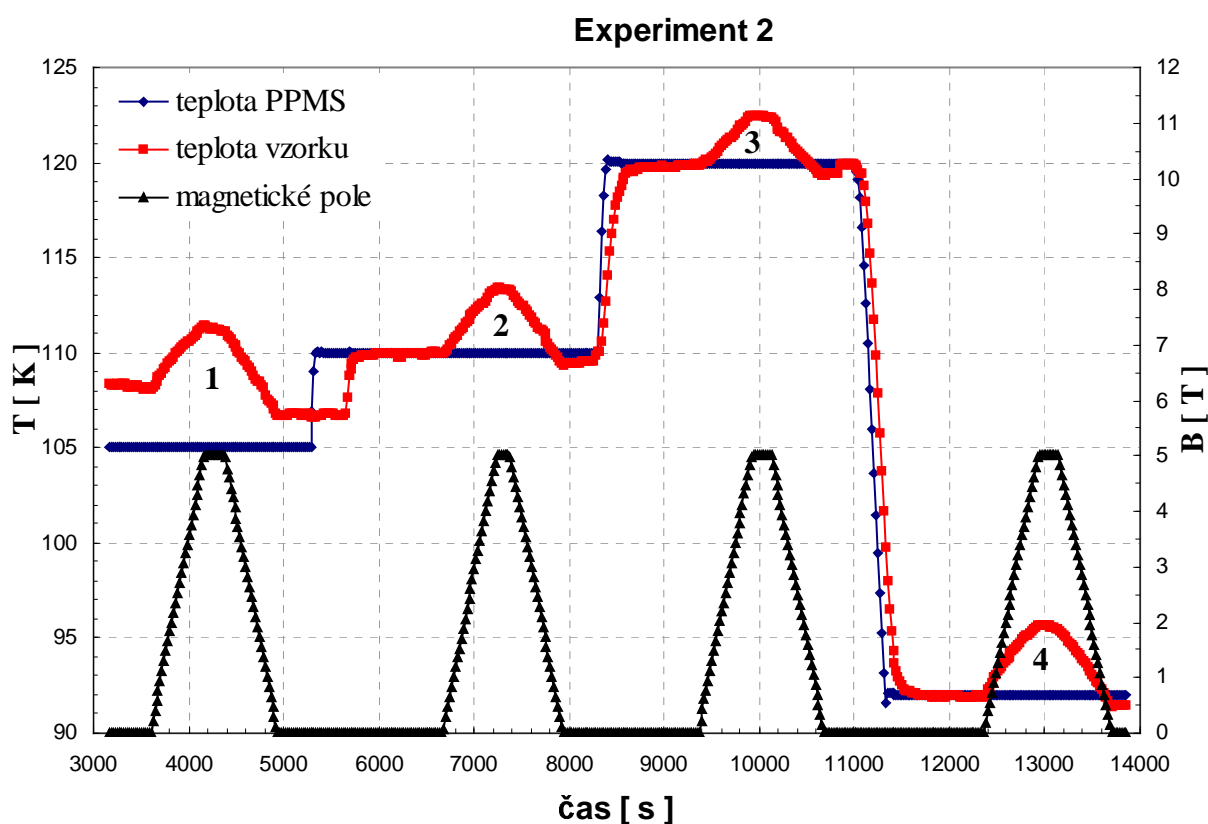
### Experiment 2

V druhém experimentu bylo v rámečku zavěšeno opět 1,186 g materiálu TbAl<sub>2</sub>. Původní přírodní drátky k teploměru na vzorku byly nahrazeny tenčími drátky z manganinu (průměr 0,05 mm a délka 14 cm). Přítok tepla vedením po manganinovém drátku je nyní  $|\mathcal{Q}_{V_2}| = 4 \text{ μW}$ .

V experimentu 2 byl magnetokalorický jev proměřován v jiném režimu. Nejprve byla komora, kde byl umístěn vzorek, naplněna plynným heliem a vzorek byl ochlazen na určitou teplotu. Potom bylo helium z komory vyčerpáno. Vzorek byl tepelně izolován od okolí a mohla proběhnout adiabatická magnetizace a následně demagnetizace. Během adiabatické magnetizace došlo k ohřátí vzorku a v průběhu adiabatické demagnetizace se vzorek ochladil (projevy magnetokalorického jevu).

Celý tento cyklus byl opakován čtyřikrát, pokaždé byla jiná výchozí teplota. Mezi jednotlivými cykly byla komora se vzorkem naplněna plynným heliem, jinak by nešlo změnit teplotu vzorku a proměřit magnetokalorický jev za jiné teploty. Na obr. 68 je zakreslen celý experiment a výsledky jsou přehledně zaznamenány v tab. 10. V grafu je zaznamenána hodnota teploty vzorku, intenzita magnetického pole a teplota, na které byl stabilizován teploměr umístěný na spodní straně konektoru umístěného v komoře se vzorkem (označené jako teplota PPMS)

Při prvním měření (teplota PPMS 105 K) nebyla komora se vzorkem v tepelné rovnováze, při odčerpání se teplota vzorku ustálila na teplotě 108 K, potom byl vzorek tepelně izolován a proběhla adiabatická magnetizace a demagnetizace. Při dalším měření magnetokalorického jevu byly ponechány delší časové intervaly mezi změnou teploty komůrky v PPMS a dalším odčerpáním plynu, aby se celý systém mohl tepelně vyrovnat. Velikost magnetického pole se vždy měnila rychlostí 9,0 mT/s (maximální možná změna, kterou dovoluje zařízení PPMS).



Obr. 68. Změna teploty v průběhu adiabatické magnetizace a demagnetizace v experimentu 2.

<b>Experiment 2 (změna teploty při adiabatické magnetizaci)</b>				
Cyklus	$T_1$ [ K ]	$T_2$ [ K ]	$\Delta T_{ad}$ [ K ]	$\Delta B/\Delta T$ [ mT/s ]
1	108,0	111,4	3,4	9,0
2	110,0	113,4	3,4	9,0
3	119,9	122,5	2,6	9,0
4	92,0	95,5	3,5	9,0

Tab. 10 Hlavní údaje o experimentu 2 ( $\Delta T_{ad} = T_2 - T_1$ ).

### Závěr

Magnetokalorický jev byl úspěšně proměřen s použitím zařízení PPMS 14 a speciálně upraveného držáčku vzorku.

Během procesu adiabatické demagnetizace z 5 T na 0,1 T se vzorek  $\text{TbAl}_2$  ochladil o 3 K. Tento výsledek je srovnatelný s hodnotami, které byly vyhodnoceny z měření měrné tepelné kapacity v teplotním intervalu 2-300 K v magnetickém poli 0 a 5 T.

Sloučenina  $TbAl_2$  se ukázala jako vhodný materiál pro magnetické chlazení v oblasti teplot okolo 100 K.

Tento experiment byl částečně podporován výzkumným programem MSM113200002 Ministerstva školství České republiky a GAČR 106/02/0940.

## **2.2 ADIABATICKÁ DEMAGNETIZACE JAKO NOVÁ ÚLOHA FYZIKÁLNÍHO PRAKTIKA**

Adiabatická demagnetizace se po dlouhou dobu používala výhradně v oblasti nízkých teplot. Magnetické refrigerátory sloužily hlavně k vědeckým účelům v několika laboratořích na světě.

Od 70. let 20. století bylo objeveno velké množství materiálů s magnetokalorickým jevem v oblasti pokojových teplot a cyklus adiabatické demagnetizace začal prožívat jistou renesanci. S použitím těchto materiálů je možné studenty prakticky seznámit s cyklem adiabatické demagnetizace a s magnetokalorickým jevem. Hlavním cílem mého doktorského studia bylo sestavit jednoduchou aparaturu pro studenty do fyzikálního praktika, na které by bylo možné výše zmíněné jevy demonstrovat přímo v oblasti pokojových teplot.

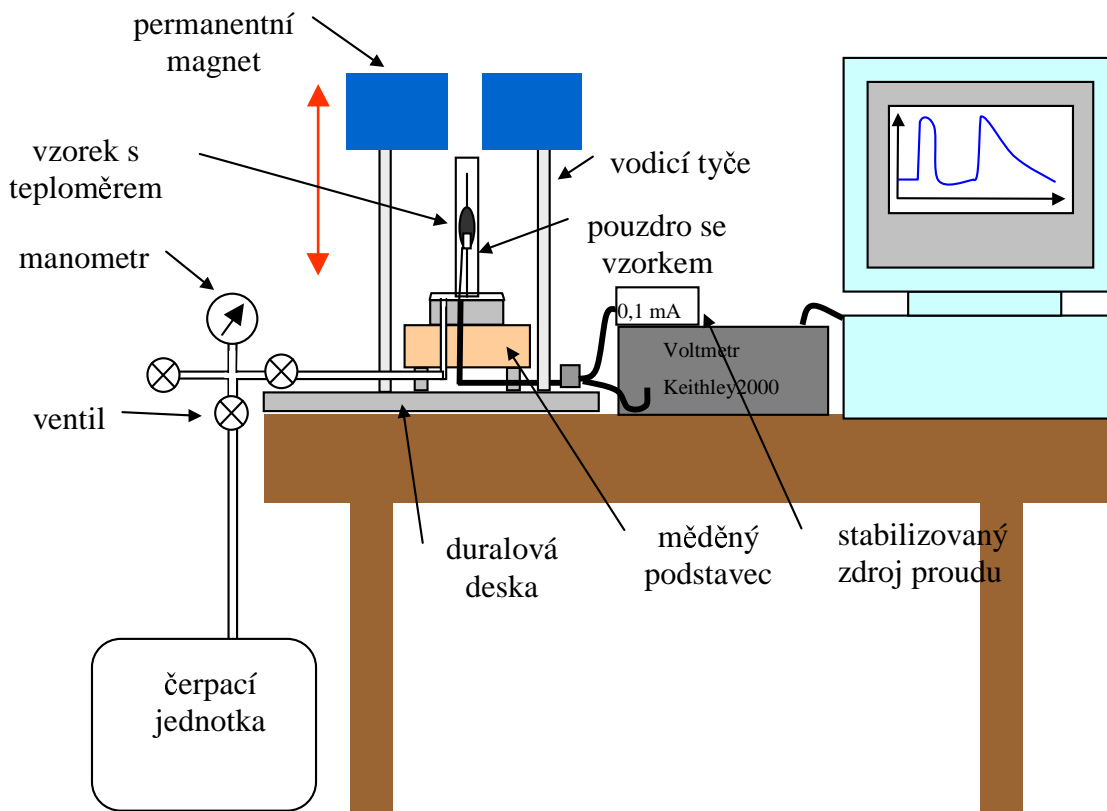
### **2.2.1 EXPERIMENTÁLNÍ USPOŘÁDÁNÍ**

Na obr. 69 je schematicky zakreslena celá aparatura, na které lze demonstrovat cyklus adiabatické demagnetizace a přímé měření magnetokalorického jevu.

Na duralové desce je přišroubován měděný podstavec. Na horní straně podstavce je přišroubován textitový rámeček, na kterém je na silonových nitích zavěšen vzorek vykazující magnetokalorický jev – obr. 70 a). Přímo na vzorku je přilepen teploměr. Textitový rámeček je přiklopen tenkostěnným nerezovým pouzdem, které je pomocí matice přichyceno na měděný podstavec přes těsnící gumový kroužek – obr. 70 b). Rámeček se vzorkem je tedy uložen ve vakuově těsné komůrce. Po vyčerpání výměnného plynu z komůrky je vzorek tepelně izolován od okolí.

V duralové desce jsou ukotveny dvě vodící tyče pro posun permanentního magnetu ve vertikálním směru. Pohybem magnetu směrem dolů se do otvoru ve středu magnetu zasune pouzdro se vzorkem a proběhne magnetizace vzorku – obr. 71 a). Naopak proces demagnetizace se provádí zvednutím magnetu. V průběhu magnetizace či demagnetizace je přes voltmetr a počítač snímána teplota vzorku a na obrazovce počítače je možné přímo sledovat změny teploty v čase.

Rámeček, na kterém je zavěšen vzorek, je vyroben ze dvou částí vyřezaných z textitu – kolečka a rámečku. Rámeček je černým epoxidem (Stycast 2850FT) přilepen kolmo na kolečko, které je přišroubováno na měděný podstavec. Zkoušeli jsme i jiné druhy lepidel, ale jen tento spoj byl dlouhodobě pevný a vydržel i cyklování do kapalného dusíku.



Obr. 69 Schematicky zakreslená aparatura, na které lze demonstrovat cyklus adiabatické demagnetizace a přímé měření magnetokalorického jevu.

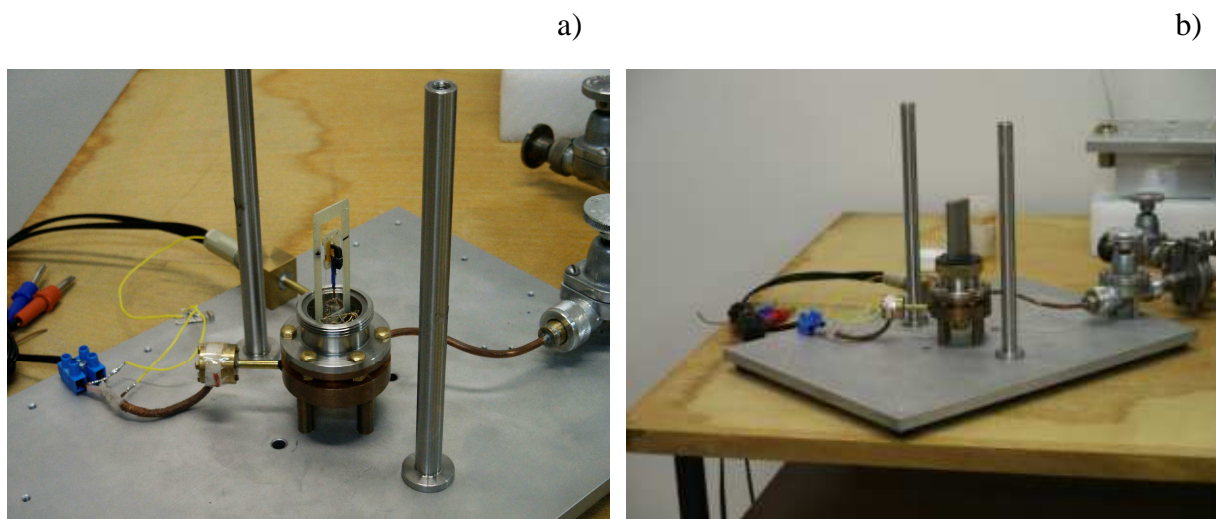
Drátky od teploměru jsou z komůrky s pouzdrém vyvedeny na svorkovničku, která je přilepena na kolečku z textitu. Ze svorkovničky jsou drátky vyvedeny v mosazné trubičce k vakuově těsněnému konektoru - obr. 71 a). Jednotlivé kolíky v konektoru byly zality černým epoxidem a tak byla zajištěna vakuová těsnost konektoru. Od konektoru vedou stíněné vodiče k voltmetru (multimetr Keithley) a ke zdroji proudu.

Druhou mosaznou trubičkou jsou z pouzdra vyvedeny drátky od termočlánku. Zde jsme nemohli použít konektor, protože drátky od termočlánku není možné pájet (v pájeném spoji mohla vzniknout parazitní termoelektrická napětí). Proto byl pro termočlánek vyroben speciální vakuově těsný vývod: drátky jsou vloženy mezi dvě kolečka ze silikonového kaučuku, která jsou přitisknuta k sobě a sešroubována - obr. 70 a). Ve svorkovničce umístěné na duralové desce jsou tenké měděné drátky spojeny se silnějšími měděnými drátky, které je možné zapojit do voltmetru. Všechny drátky jsou elektricky stíněny a stínění je uzemněno na duralové desce.

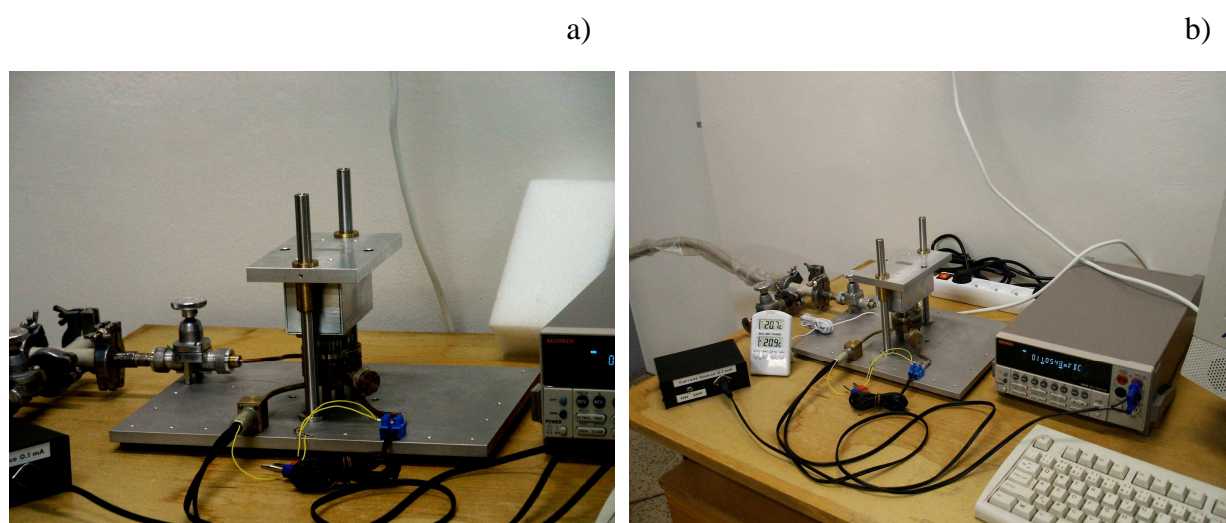
Všechny spoje dílů, které navazují na komůrku se vzorkem, jsou vakuově těsné (testováno heliovým hledačem netěsností). Pevné spoje byly slepeny černým epoxidem nebo jsou pájené.

Součástí úlohy je také teploměr se dvěma čidly. Jedno čidlo zaznamenává teplotu vzduchu v laboratoři, druhé je přiloženo na duralovou desku. Tento teploměr je spíše informativní (chyba měření teploty udávaná výrobcem je  $0,5\text{ °C}$ ) a slouží ke sledování změny teploty v místnosti v průběhu měření.





*Obr. 70 a) Vzorek s teploměrem zavěšený v textitovém rámečku. b) Pouzdro se vzorkem.*



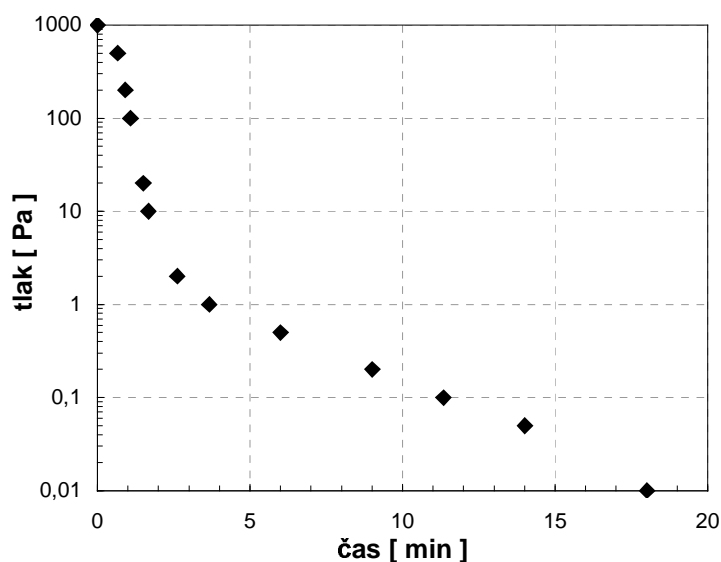
*Obr. 71 a) Permanentní magnet nasunutý na pouzdru se vzorkem. b) Celá sestava připravená k měření.*

Na aparaturu je možné připojit čerpací jednotku s rotační vývěvou a s turbomolekulární vývěvou (obr. 72). Tlak v komůrce se vzorkem lze snížit přibližně na  $2 \cdot 10^{-2}$  Pa.



Obr. 72 Celé zařízení s připojenou čerpací jednotkou.

Pokud není k dispozici turbomolekulární pumpa, lze systém předčerpát rotační vývěvou a zbylý plyn dále odčerpát kryogenní vývěvou, která byla pro tuto úlohu zkonstruována.



Obr. 73 Průběh odčerpání plynu z komůrky se vzorkem pomocí kryogenní vývěvy.

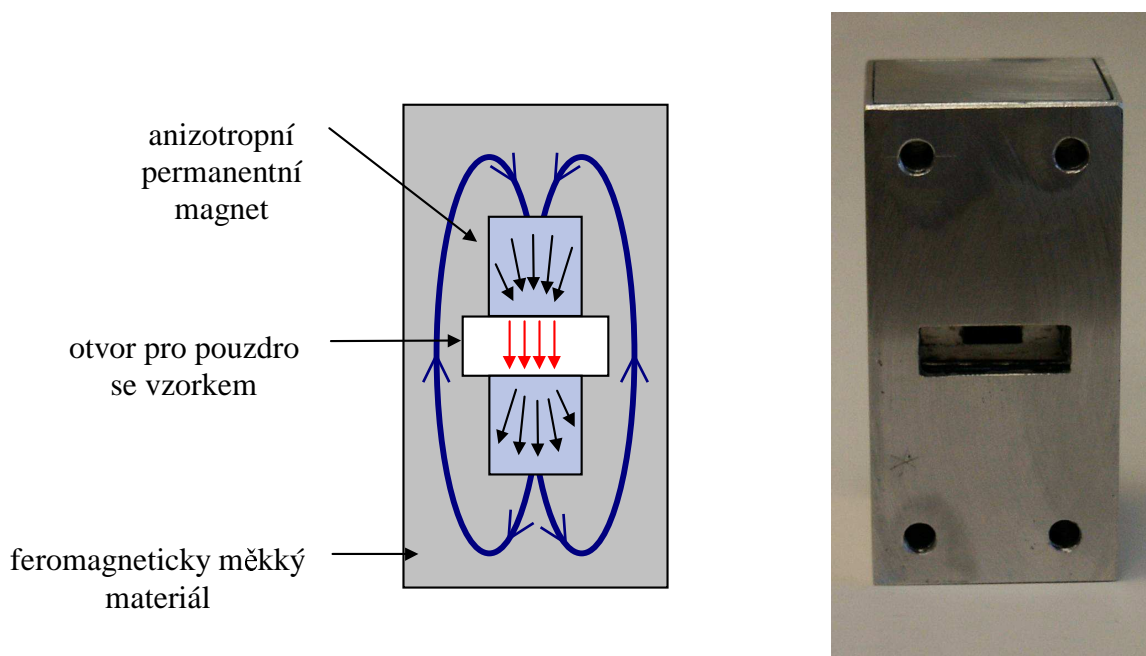
Aktivní uhlí, které je uloženo v kryogenní vývěvě, je schopné do svého objemu absorbovat velké množství plynu, pokud je ochlazeno přibližně na teplotu kapalného dusíku. V grafu na obr. 73 je zakreslen průběh odčerpání plynu z komůrky se vzorkem pomocí

kryogenní vývěvy. Z grafu je vidět, že pomocí aktivního uhlí klesl tlak v pouzdru z hodnoty 1000 Pa na 0,1 Pa za 11 minut a za dalších 7 minut klesl na hodnotu 0,01 Pa a v tuto chvíli je již možné uvažovat vzorek za adiabaticky izolovaný od okolí.

## 2.2.2 PERMANENTNÍ MAGNET

Pro aparaturu do fyzikálního praktika byl vyroben speciální permanentní magnet. Aby byla změna teploty při magnetizaci či demagnetizaci co největší, snažili jsme se nalézt permanentní magnet s co největší magnetickou indukcí.

Velikost magnetické indukce v prostoru mezi dvěma permanentními magnety velmi rychle klesá, jestliže se magnety vzdalují od sebe. Aby se do mezery mezi permanentními magnety vešlo pouzdro se vzorkem, musí být mezera široká minimálně 10 mm.



Obr. 74. Permanentní magnet – v otvoru mezi póly anizotropního magnetu byla naměřena magnetická indukce 1,3 T.

Jednou z důležitých a prakticky užívaných charakteristik permanentních magnetů je hodnota magnetické indukce na povrchu pólu a velmi důležitý je také průběh indukce v okolí pólu magnetu.

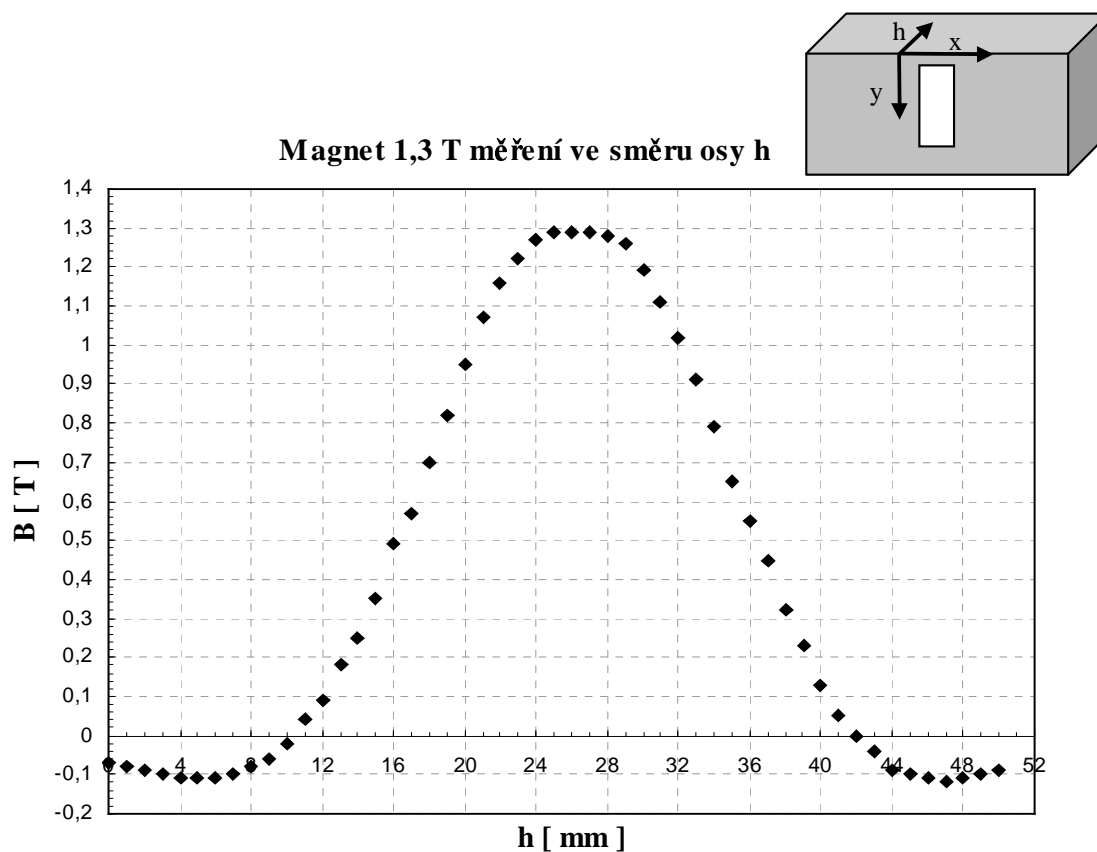
Velikost magnetické indukce na povrchu pólu závisí na magnetických vlastnostech použitého magneticky tvrdého materiálu a na tvaru a rozměrech permanentního magnetu.

Magneticky tvrdé materiály můžeme charakterizovat remanentní indukcí magnetu (remanencí)  $B_r$  a koercitivním polem  $H_c$ . Pro permanentní magnety je nejvýhodnější pravoúhlý tvar hysterezní křivky, kde na ose  $x$  je zanesena magnetická indukce  $H$  a na ose  $y$  je velikost magnetické polarizace  $J$ . Tyto požadavky velmi dobře splňují magneticky tvrdé

materiály na bázi slitin kovů ze skupiny vzácných zemin a kobaltu nebo železa, např.  $\text{SmCo}_5$ ,  $\text{NdFeB}$ .

V oddělení magnetů ve Státním Výzkumném Ústavu (SVÚM) v Běchovicích v Praze se zabývají výrobou anizotropních magnetů Ormakon. Tyto magnety jsou vyrobeny ze sloučeniny  $\text{NdFeB}$  a mají nehomogenní magnetickou orientaci, která zesiluje magnetický tok a zvyšuje tak hodnoty magnetické indukce v oblasti pólů.

Permanentní magnet, který je použit v této aparatuře, byl vyroben v SVÚM v Běchovicích. Je složen ze dvou anizotropních permanentních magnetů obklopených feromagneticky měkkým materiálem, který zabraňuje unikání magnetického toku do okolí a zvyšuje intenzitu magnetického pole ve středu magnetu. Na obr. 74 je zakresleno přibližné schéma magnetu se znázorněným směrem magnetizace. Rozměry magnetu jsou  $5 \times 10 \times 5$  cm, rozměry otvoru jsou  $3 \times 1 \times 5$  cm. Na obr. 74 je v otvoru magnetu vidět tmavší oblast, což je místo s anizotropním magnetem.



Obr. 75 Velikost magnetické indukce měřená ve směru osy  $h$  ve středu otvoru v magnetu.

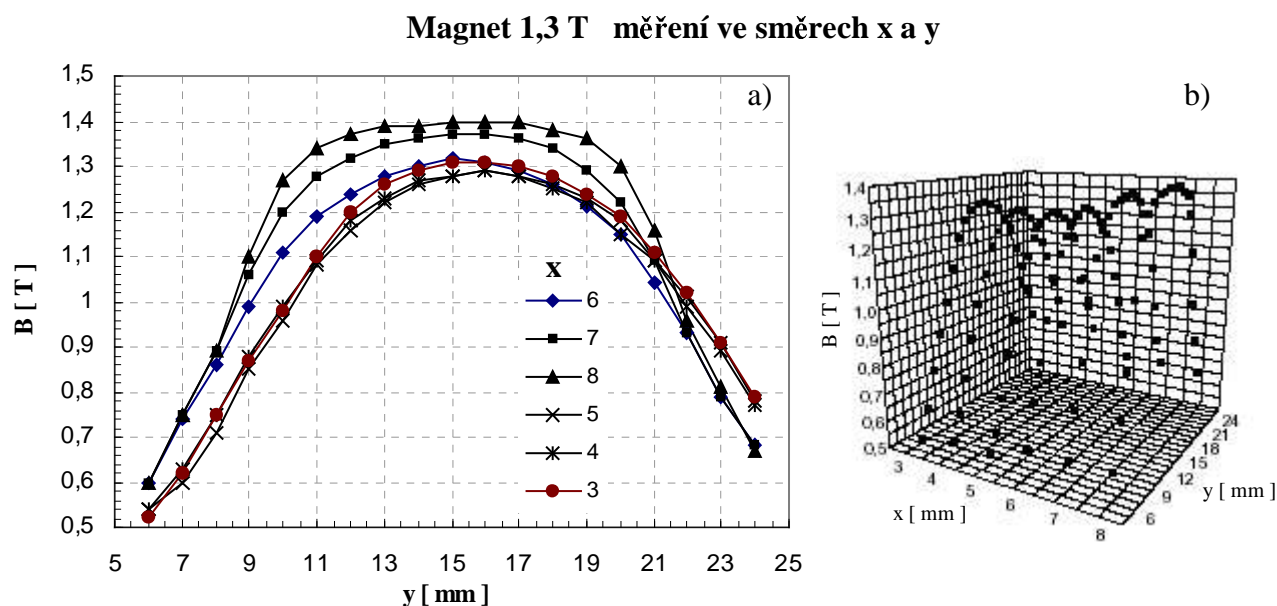
V magnetu jsou čtyři otvory pomocí nichž je magnet připevněn na nosnou duralovou desku. V duralové desce jsou uchycena dvě mosazná pouzdra, kterými procházejí dvě vodičící tyče umožňující posun magnetu ve vertikálním směru.

Pomocí Hallovy sondy byla proměřována magnetická indukce  $B$  v různých místech magnetu. Nejprve byla proměřována velikost magnetické indukce ve směru osy  $h$  ve středu otvoru v magnetu ( $x = 5 \text{ mm}$ ,  $y = 15 \text{ mm}$ ). V grafu na obr. 75 jsou zakresleny naměřené hodnoty. Můžeme říct, že ve středu otvoru v magnetu je oblast široká 4 mm, kde je magnetická indukce  $B = 1,3 \text{ T}$ .

V dalším měření byla zkoumána velikost magnetické indukce v rovině  $x y$  ( $h = 26 \text{ mm}$ ) v otvoru magnetu. Na obr. 76 v grafu b) jsou zakresleny hodnoty magnetické indukce jako funkce  $x$  a  $y$ , hodnoty magnetické indukce vykreslily plochu ve tvaru sedla. V grafu a) na obr. 76 jsou zakresleny hodnoty magnetické indukce jako funkce  $y$ , přičemž každá křivka je pro jinou hodnotu  $x$ .

Z grafů na obr. 75 a 76 můžeme učinit závěr: ve středu magnetu je oblast o rozměrech  $4 \times 4 \times 4 \text{ mm}$ , kde na vzorek bude působit magnetické pole 1,3 T.

Magnetická indukce měřená na povrchu magnetu (mimo otvor) dosahovala nejvyšších hodnot okolo 0,05 T.



Obr. 76 Velikost magnetické indukce měřená ve směru v rovině  $x y$  ( $h = 26 \text{ mm}$ ) v otvoru magnetu.

V tomto provedení se permanentním magnetem pohybuje rukou. Je připraven elektromotorek s převodovkou a pomocí tohoto motorku bude možné ovládat posun magnetu z počítače a budme mít také informace o rychlosti magnetizace či demagnetizace.



## 2.2.3 MĚŘENÍ TEPLoty

Teplotu vzorku v aparatuře je možné sledovat dvěma způsoby – platinovým odporovým teploměrem nebo termočlánkem. Platinovým odporovým teploměrem je možné měřit teplotu vzorku, termočlánek umožňuje pouze měření rozdílu teploty. V aparatuře byly testovány oba způsoby měření teploty. V úloze pro studenty je na vzorek přilepen jen platinový odporový teploměr, protože při tomto způsobu měření teploty není teplota vzorku tolik ovlivňována parazitními přítoky tepla a pro studenty je názornější, pokud mohou vyhodnotit přímo teplotu vzorku.

### 2.2.3.1 PLATINOVÝ ODPOROVÝ TEPLOMĚŘ

K měření teploty vzorku jsme používali platinový odporový teploměr o nominální hodnotě  $99,91 \Omega$  při teplotě  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ . Teploměr má tvar destičky vyrobené ze sintrovaného safíru o rozměrech  $3,3 \times 1,7 \times 0,5 \text{ mm}$ , na které je napařena tenká vrstva platiny. Hmotnost teploměru je  $21,7 \text{ mg}$ . Odporový teploměr je výrobek japonské firmy Hayashi Denko.

#### Kalibrace platinového teploměru

U platinového odporového teploměru bylo nejprve nutné otestovat jeho stabilitu a potom probíhala vlastní kalibrace.

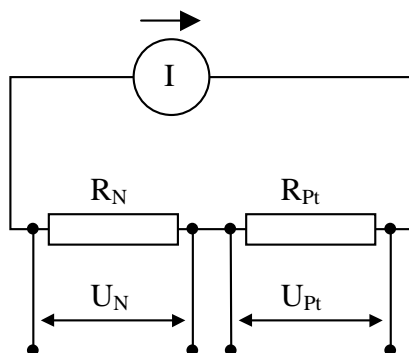
Schéma zapojení při testování stability a při kalibraci je na obr. 77. Platinový odporový teploměr  $R_{Pt}$  byl zapojen do série s odporovým normálem  $R_N$  o nominální hodnotě  $1 \text{ k}\Omega$  (při teplotě  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ). K odporům byl zapojen stabilizovaný zdroj proudu  $1 \text{ mA}$ . Jako přívodové drátky k odporovému teploměru byl použity manganinové drátky o průměru  $0,10 \text{ mm}$  a délce  $25 \text{ cm}$ . U těchto drátků téměř nedochází ke změně odporu při změně teploty. Jejich tepelná vodivost je relativně malá (o hodně menší než u měděných drátků stejného průřezu), takže při ponoření odporového teploměru do teplotní lázně nedocházelo k tak velkému přítoku tepla vedením po drátcích. Toto bylo důležité zejména při měření hodnoty odporu v lázni kapalného dusíku.

Platinový odporový teploměr se nejprve nechal dostatečně dlouho stabilizovat v teplotní lázni a potom se odečetly hodnoty napětí na odporovém normálu  $U_N$  a napětí na platinovém odporovém teploměru  $U_{Pt}$ . Hodnota odporu  $R_{Pt}$  byla určována podle vzorce

$$R_{Pt} = \frac{U_{Pt}}{U_N} R_N \quad (40).$$

Napětí bylo měřeno Multimetrem MIT 290, v zapojení byl použit stabilizovaný zdroj proudu ( $1 \text{ mA}$ ).

Stabilita odporového teploměru byla testována cyklováním mezi dvěma teploměrnými lázněmi: trojný bod vody ( $0,01 \text{ }^\circ\text{C}$ ) a kapalný dusík za normálního tlaku ( $77,3 \text{ K}$ ). Teploměr byl mezi těmito lázněmi cyklován celkem dvanáctkrát a nebyl pozorován žádný časový vývoj hodnot odporu v dané teplotní lázni. Z tohoto pohledu můžeme usoudit, že odpor je vhodný k měření teploty.



Obr. 77 Nákres zapojení odporového platinového teploměru při kalibraci a při testování stability.

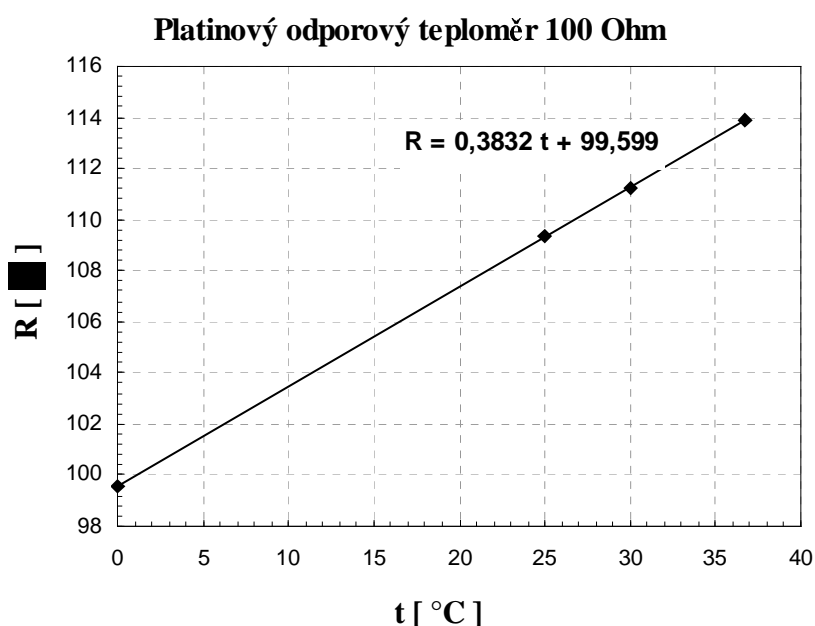
Platinový odporový teploměr byl okalibrován podle čtyř teplotních bodů: 0,01 °C, 25 °C, 30 °C, 37 °C. Teplota 0,01 °C byla stanovena teplotou trojného bodu vody, další tři teplotní lázně byly vytvořeny pomocí lékařského termostatu, který dlouhodobě udrží stabilizovanou teplotu. Během kalibrace byl platinový odporový teploměr vložen do lázně v trojném bodu vody, přibližně 15 minut se odpor stabilizoval, poté bylo možné odečíst hodnoty napětí na platinovém odporu a na odporovém normálu. Poté byl teploměr vložen do vodní lázně termostatu a opět se odpor přibližně 15 minut stabilizoval. Celý tento cyklus se opakoval nejméně čtrnáctkrát. Nová teplota v termostatu se nastavovala vždy večer, do rána se termostat stabilizovat a měřicí cyklus se mohl opakovat pro novou hodnotu teploty lázně v termostatu.

Získané dvojice hodnot (teplota, odpor) byly zaneseny do grafu na obr. 78 a proloženy polynomem prvního stupně - přímkou (pro tento rozsah teplot a pro požadovanou přesnost měření je takovýto stupeň polynomu vyhovující). Hodnotu odporu můžeme zapsat jako funkci teploty

$$R_{Pt} = 0,3832 t + 99,599 \quad (41)$$

nebo můžeme vyjádřit teplotu pomocí hodnoty odporu

$$t = \frac{R_{Pt} - 99,599}{0,3832} \quad (42).$$



Obr. 78 Kalibrační křivka platinového odporového teploměru.

### Měření teploty platinovým odporovým teploměrem

Platinový odporový teploměr je přilepen lakem GE přímo na vzorek. Jako přívodové drátky k teploměru jsme použili manganinové drátky (průměr 0,10 mm nebo 0,07 mm). Platinový teploměr je zapojen čtyřbodově (obr 79).

Drátky od platinového teploměru jsou vyvedeny na svorkovničku. Odtud dále vedou manganinové drátky k vakuově těsněnému konektoru. Z konektoru vedou měděné drátky ke zdroji proudu 0,10306 mA a k voltmetru. Všechny drátky jsou stíněny proti elektromagnetickému rušení.

Jako voltmetr je zde použit multimetr Keithley 2000. Z naměřených hodnot napětí na odporovém teploměru se podle Ohmova zákona vypočítá hodnota odporu platinového teploměru a podle vzorce (42) se snadno vyhodnotí teplota. Sběr hodnot napětí je ovládán programem Keithley2000.exe z počítače a naměřená data jsou ukládána v podobě tabulky do souboru.

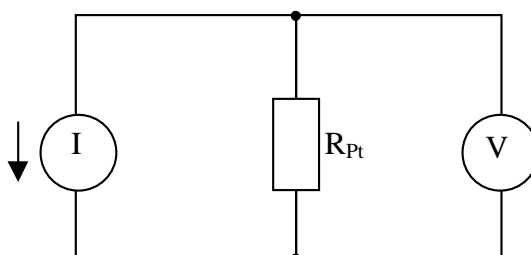
V několika prvních testech přímého měření magnetokalorického jevu jsme používali stabilizovaný zdroj proudu 1 mA. Při této hodnotě proudu již vznikl dosti výrazný ohřev Jouleovým teplem. Proto byl později používán speciálně vyrobený stabilizovaný zdroj proudu 0,10306 mA.

Několika měřeních byla zkoumána magnetorezistence odporového teploměru. Při tomto měření byl do pouzdra zavěšen jen odporový teploměr a v průběhu magnetizace a demagnetizace jsme sledovali vliv magnetického pole na hodnotu měřeného napětí. Zjistilo se, že pokud je teploměr umístěn ve směru magnetických siločar, vliv magnetického pole se



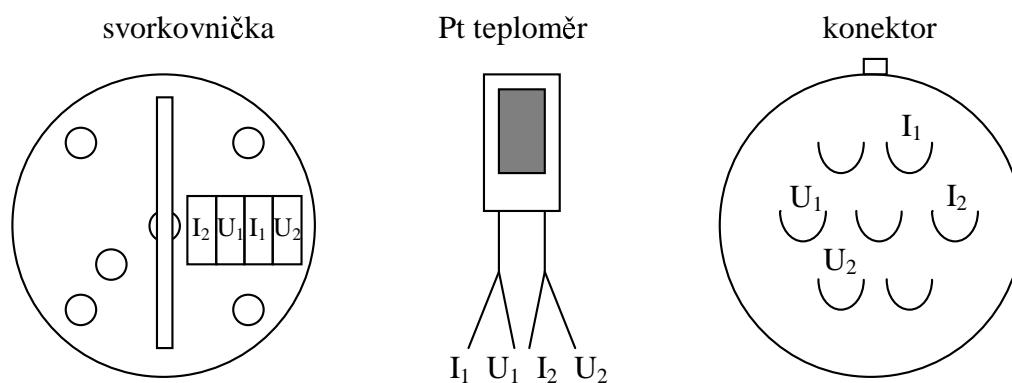
projeví minimálně (po přepočtu na změnu teploty  $\sim 0,01 \text{ }^\circ\text{C}$ ). V Pt teploměru zřejmě nevznikne elektrický proud elektromagnetickou indukcí.

Multimetr Keithley měří hodnotu napětí na 7 platných číslic. Změna hodnoty napětí o  $0,000\,001 \text{ V}$  se projeví jako změna teploty o  $0,02 \text{ }^\circ\text{C}$ . Můžeme tedy říci, že teplota vzorku je měřena s přesností na  $0,03 \text{ }^\circ\text{C}$ .



Obr. 79 Náčrtes zapojení platinového odporového teploměru při měřené teploty.

Na obr. 80 je schématicky zakreslené zapojení drátků na platinovém odporovém teploměru, na svorkovnici a na konektoru (pohled zezadu).



Obr. 80 Schematicky zakreslené umístění drátků na svorkovnici, na platinovém teploměru a na konektoru (pohled zezadu).

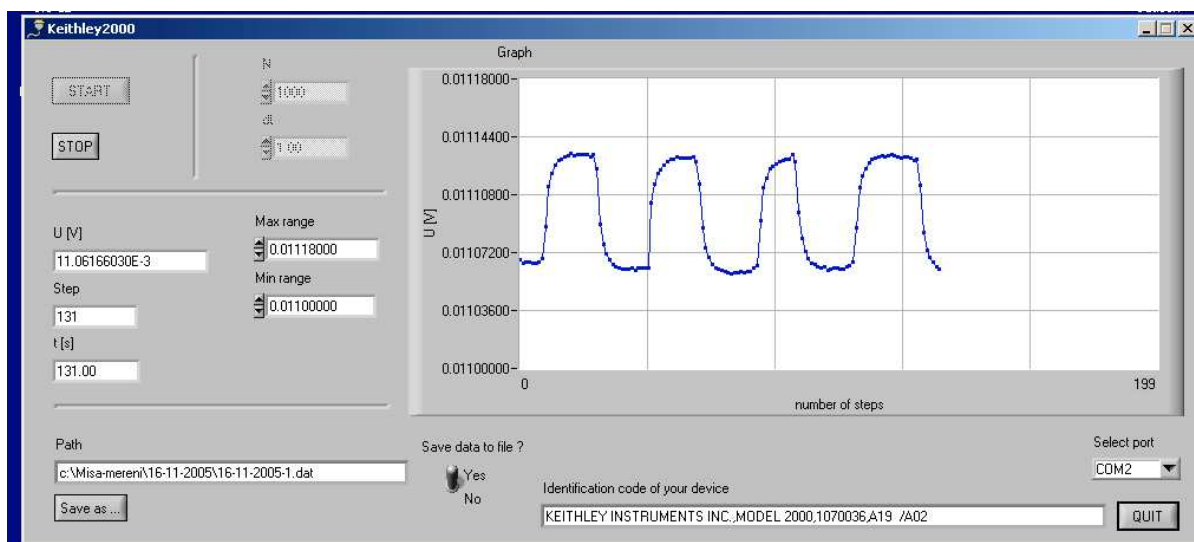
### Program Keithley2000.exe

Multimetr Keithley 2000 měří hodnoty napětí na platinovém odporovém teploměru. Program Keithley2000.exe řídí krokování měření, provádí sběr naměřených hodnot a zobrazuje naměřené hodnoty v grafu na obrazovce počítače. Na obr. 81 je zobrazeno dialogové okno programu Keithley2000.exe.

Před začátkem měření je nutné provést následující kroky (doporučujeme dodržet toto pořadí kroků):

1. Zapnout multimetr.
2. Spustit program Keithley2000.exe

- (Plocha\AD-DEMAG\Keithlely2000\Keithlely2000.exe).
3. Inicializovat komunikační port - zvolit com2 a na dialogovém okně se po chvíli objeví jméno a identifikační číslo multimetru (multimetr může být zapojen i do komunikačního portu com1)
  4. Je vhodné do multimetru zapojit drátky od platinového teploměru tak, abychom měřili kladné hodnoty napětí. Tedy do zdířek „Input (1000 V peak)“ zapojíme banánky: červený do červené zdířky a modrý do černé zdířky. Ke zdroji proudu vede od teploměru pětikolíkový konektor a zde je polarita předem daná.
  5. V tuto chvíli se v dialogovém okně objevila hodnota napětí na platinovém teploměru a je možné nastavit interval napětí, který bude zobrazován v grafu. Doporučujeme hodnoty „Max range“ a „Min range“ nastavit o 0,1 mV větší/menší než je naměřená hodnota napětí.
  6. Před začátkem měření je dobré zvolit krok měření „dt“, který může být v intervalu od 0,25 s do 20 s. Nejvhodnější je krok měření 1 s. Počet kroků N může být od 1 do 20 000, vhodné je zvolit N minimálně 1000.
  7. Pokud chceme naměřená data ukládat do souboru, klikneme na políčko „Save as“, zadáme jméno souboru a cestu, kam se má soubor uložit, a klikneme na „Save data to file – Yes“. V prvním měření je vhodné zkontrolovat, zda se data opravdu ukládají. Data se ukládají do dvou sloupců, v prvním je číslo kroku měření a v druhém je naměřená hodnota napětí.
  8. Pomocí políček „Start“ a „Stop“ spouštíme a ukončujeme měření. Během měření není možné hodnoty N, dt, Max range a Min range změnit.



Obr. 81 Dialogové okno programu Keithley2000.exe.

### 2.2.3.2 TERMOČLÁNEK

Termočlánek (tzv. dvojitý) byl vyroben ze dvou druhů drátků: měděného (průměr 0,16 mm) a konstantanu (průměr 0,15 mm). Svařením oblouku v destilované vodě vznikla posloupnost drátků: měď – konstantan – měď. Jeden svár (teplý spoj) byl přilepen lakem GE na vzorek, druhý svár byl přilepen lakem GE na měděný podstavec. Volné konce měděných drátků byly vyvedeny z komůrky se vzorkem vakuově těsným spojením a byly zapojeny pomocí banánek na voltmetr (multimetr Keithley 2000), kde jsme sledovali termoelektrické napětí.

Pro oblast pokojových teplot platí, že změna termoelektrického napětí o 40  $\mu\text{V}$  odpovídá změně teploty o 1  $^{\circ}\text{C}$  (podle [55]).

## 2.2.4 MATERIÁLY S MAGNETOKALORICKÝM JEVEM

V této kapitole je popsáno několik vzorků, u nichž jsme proměřovali magnetické a tepelné vlastnosti. U některých z nich byl z měření měrné tepelné kapacity nebo magnetizace vyhodnocen magnetokalorický jev. Měření měrné tepelné kapacity a magnetizace probíhalo na zařízení PPMS na Matematicko-fyzikální fakultě UK v Praze. Měření magnetizace oxidů manganu probíhalo ve Fyzikálním ústavu Akademie věd, kde byly tyto vzorky také připraveny.

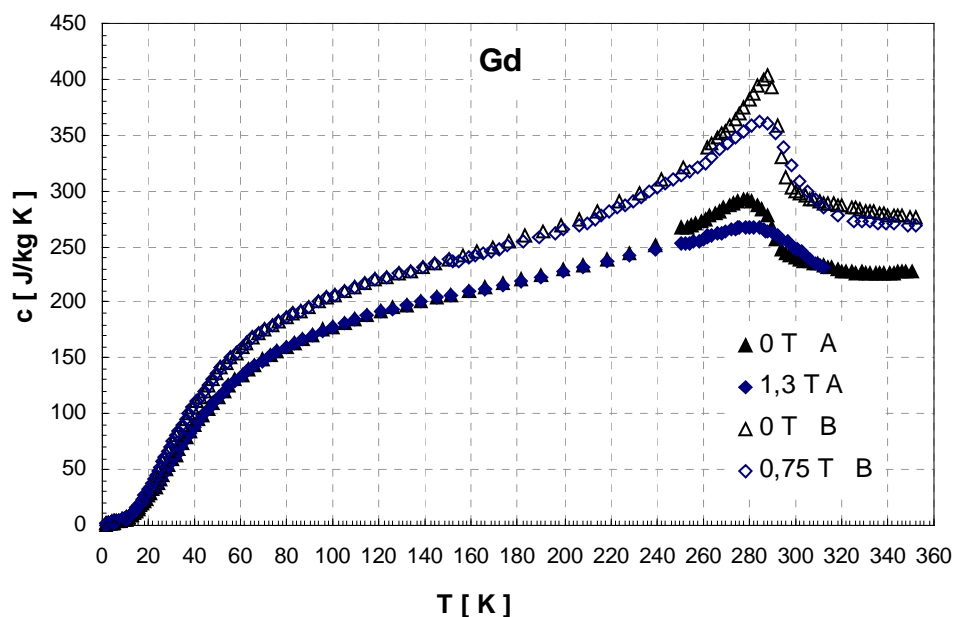
Aparatura PPMS (Physical Properties Measurement System) od firmy Quantum Design [54] je zařízení vybavené supravodivým magnetem (14 T nebo 9 T) a je určené k proměření fyzikálních vlastností pevných látek.

### 2.2.4.1 GADOLINIUM

Gadolinium patří mezi nejvýznamnější materiály s magnetokalorickým jevem. Testovali jsme dva polykrystalické vzorky (označeny jako A a B).

Vzorek gadolinia A je ve tvaru destičky o tloušťce 1 mm. Vzorek B je folie o tloušťce 0,1 mm. Čistota vzorku B je 99,95, čistota vzorku A by měla být vyšší než u vzorku B, ale přesnou hodnotu se nám nepodařilo zjistit.

U obou vzorků byla na zařízení PPMS proměřována měrná tepelná kapacita v teplotním intervalu od 2 K do 350 K v nulovém magnetickém poli a v magnetickém poli 1,3 T (vzorek A) a v magnetickém poli 0,75 T (vzorek B). Vzorek B byl také původně proměřován v magnetickém poli 1,3 T, ale po několika krocích měření se vzorek odtrhl od držáčku, na kterém se proměřuje měrná tepelná kapacita. Aby nedošlo k poškození tohoto držáčku, další měření probíhalo v nižším magnetickém poli. Naměřené hodnoty měrné tepelné kapacity jsou zaznamenány v grafu na obr. 82. Hodnoty měrné tepelné kapacity u vzorku A a B (při dané teplotě a magnetickém poli) se dosti výrazně liší. Toto je zřejmě způsobeno obsahem různých příměsí ve vzorcích.



Obr. 82 Měrná tepelná kapacita gadolinia (vzorky A a B) jako funkce teploty měřená v magnetických polích 0 T, 0,75 T (vzorek B) a 1,3 T (vzorek A).

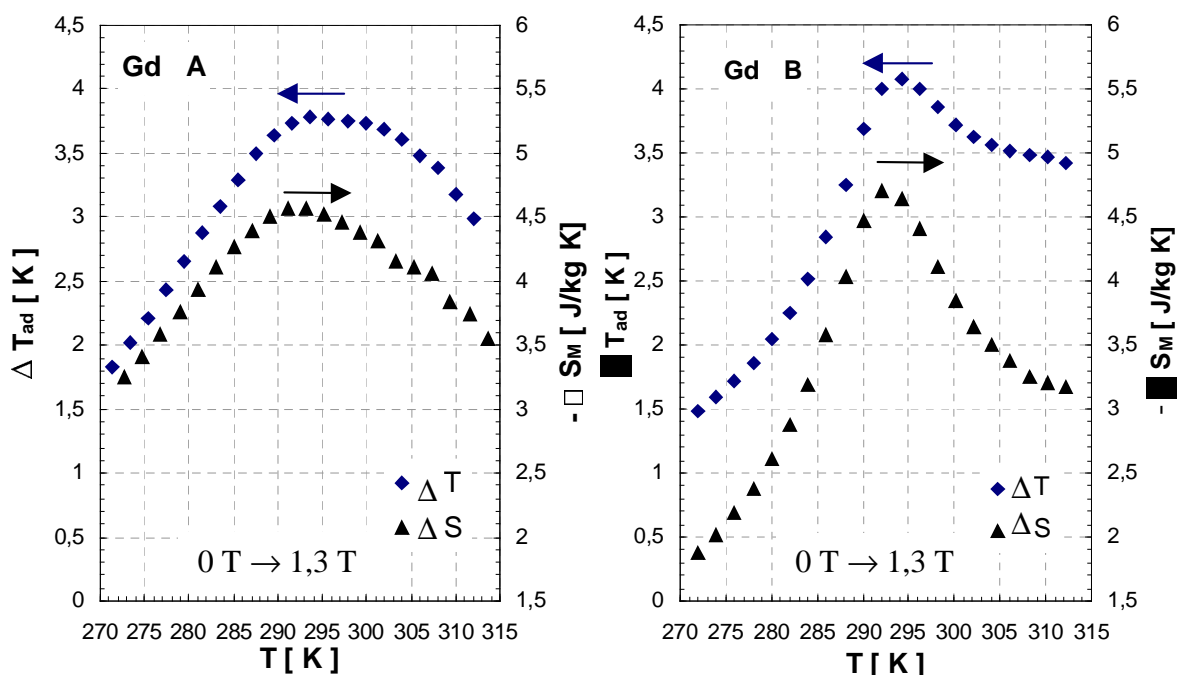
Z naměřených hodnot měrné tepelné kapacity byla podle vzorce 27 vypočítána celková entropie gadolinia. Z hodnot entropie byl vyhodnocen magnetokalorický jev. Výsledky jsou zaznamenány v grafech na obr. 83.

Velikost magnetokalorického jevu u gadolinia je lineární funkcí velikosti magnetického pole (toto platí pro malé změny magnetického pole). Aby bylo možné oba vzorky porovnat, velikost magnetokalorického jevu u vzorku B byla přepočítána pro hodnoty změny magnetického pole z 0 T na 1,3 T. Z grafů na obr. 83 byla také vyhodnocena Curieova teplota vzorků (magnetokalorický jev dosahuje maximální hodnoty právě při Curieově teplotě). Chyba určení  $T_C$  byla odhadnuta.

Parametry  $\Delta T_{ad}$  a  $\Delta S_M$ , které charakterizují magnetokalorický jev, jsou přehledně zaznamenány v tabulce 11. Chyba parametrů  $\Delta T_{ad}$  a  $\Delta S_M$  byla odhadnuta na 8 %. Největší chyba vznikla při numerické integraci při výpočtu entropie a při vlastním výpočtu hodnot  $\Delta T_{ad}$  a  $\Delta S_M$ .

Gadolinium - magnetokalorický jev			
Vzorek A	$T_C$ [K]	$293 \pm 1$	
	$-\Delta S_M$ [J/kg·K]	$4,6 \pm 0,4$	$\Delta B: 0 \text{ T} \rightarrow 1,3 \text{ T}$
	$\Delta T_{ad}$ [K]	$3,8 \pm 0,3$	
Vzorek B	$T_C$ [K]	$294 \pm 1$	
	$-\Delta S_M$ [J/kg·K]	$4,7 \pm 0,4$	$\Delta B: 0 \text{ T} \rightarrow 1,3 \text{ T}$
	$\Delta T_{ad}$ [K]	$4,1 \pm 0,3$	

Tab. 11 Magnetokalorický jev a Curieova teplota u gadolinia (vzorky A a B).



Obr. 83 Magnetokalorický jev gadolinia (vzorky A a B) při změně magnetického pole z 0 T na 1,3 T.

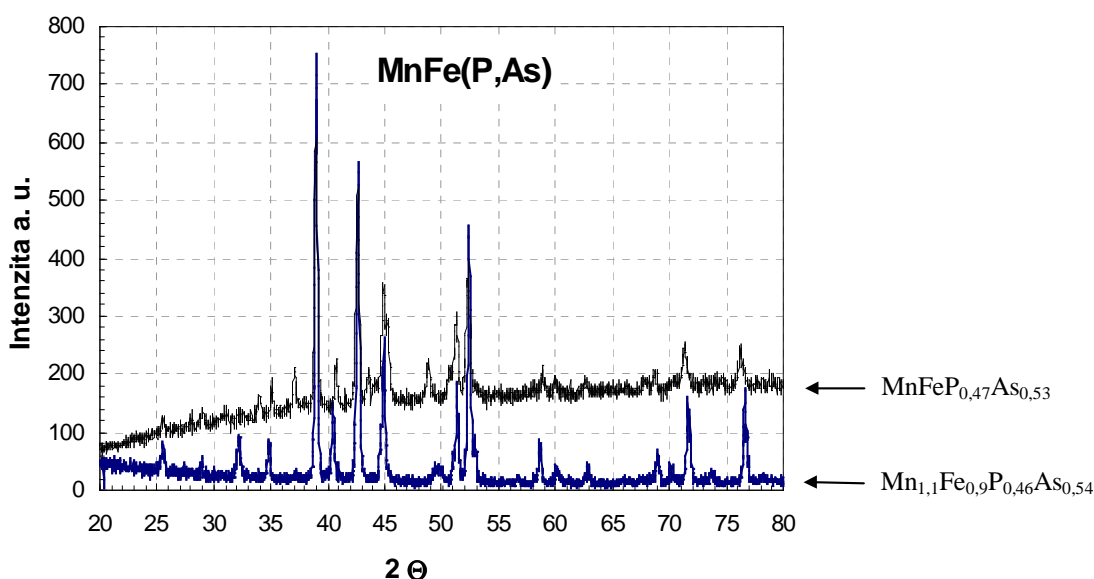
U obou vzorků dosahuje magnetokalorický jev maximálních hodnot přímo při pokojové teplotě ( $\sim 20$  °C) a oblast teplot, kde je magnetokalorický jev největší, je dosti široká. Můžeme tedy říci, že oba vzorky gadolinia jsou vhodné k demonstraci magnetokalorického jevu přímo za pokojové teploty.

#### 2.2.4.2 MnFe(P, As)

Ve spolupráci s Univerzitou v Amsterdamu v Holandsku se podařilo připravit dva vzorky sloučeniny MnFe(P,As). Ve Van der Waalsově-Zeemanově institutu, který je součástí této univerzity, mají dlouholeté zkušenosti s přípravou těchto materiálů.

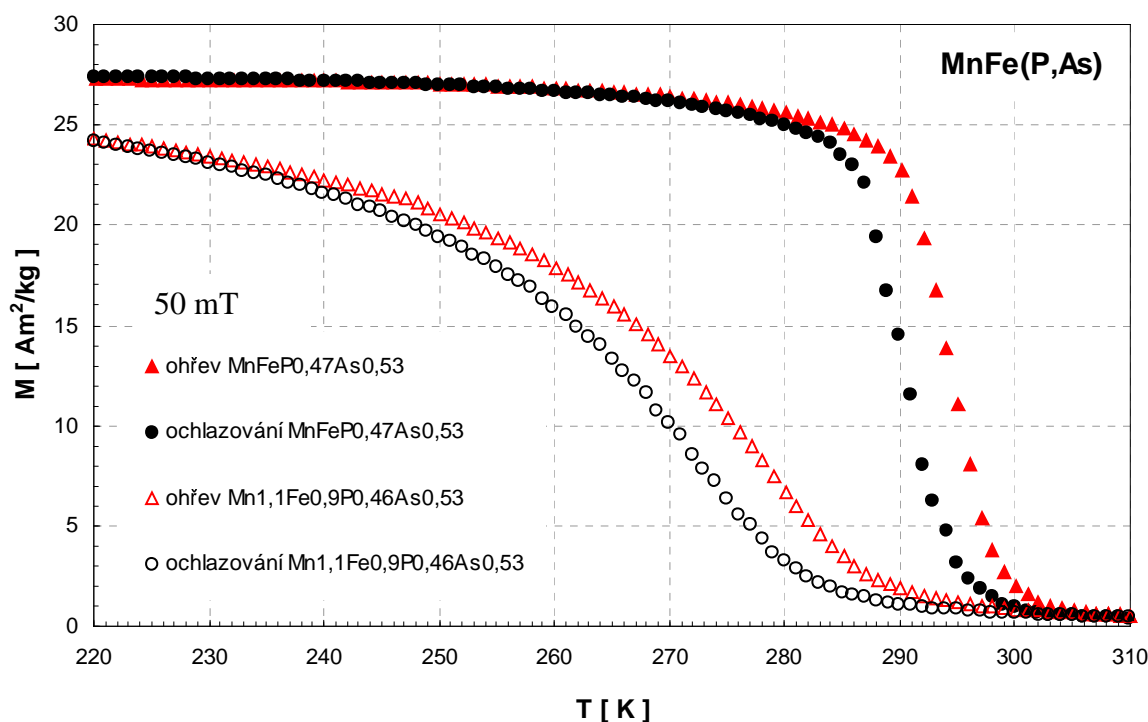
Připravili jsme dva vzorky:  $\text{MnFeP}_{0,47}\text{As}_{0,53}$  a  $\text{Mn}_{1,1}\text{Fe}_{0,9}\text{P}_{0,46}\text{As}_{0,54}$ . Jako výchozí suroviny jsme pro přípravu vzorků použili práškový červený fosfor (čistota 99,999), plátky manganu (čistota 99,9) a binární sloučeniny  $\text{Fe}_2\text{P}$  a  $\text{FeAs}_2$  (čistota 99,9) a byly smíchány v příslušných poměrech na celkovou hmotnost 10 g. Vzniklá směs byla vložena do kulového mlýna. Nejprve byl z kulového mlýna odčerpán vzduch, mletí probíhalo za tlaku  $2 \cdot 10^{-5}$  mbar. Po padesáti hodinách byla směs rozemleta na jemný prášek.

Prášek byl vložen do molybdenového kelímku a jemně stlačen. Kelímek byl vložen do ampule z křemenného skla. Ampule byla vyčerpána, naplněna argonem o tlaku 500 mbar a nakonec byla uzavřena. Kelímek v ampuli byl žhán ve vertikální indukční peci. Nejprve byl žhán při teplotě 1000 °C po dobu 5 hodin, potom byl pomalu ochlazen na teplotu 650 °C a byl žhán při této teplotě dalších 50 hodin. Vznikly polykrystalické vzorky, jejichž struktura byla v Amsterdamu ověřována práškovou rentgenovou difrakcí. Výsledky jsou zaznamenány v grafu na obr. 84. Rentgenová difrakce potvrdila, že oba vzorky krystalizují v hexagonální struktuře typu  $\text{Fe}_2\text{P}$ .



Obr. 84 Výsledek z měření rentgenové difrakce na práškových vzorcích  $\text{MnFe}(\text{P}, \text{As})$  připravených v Amsterdamu.

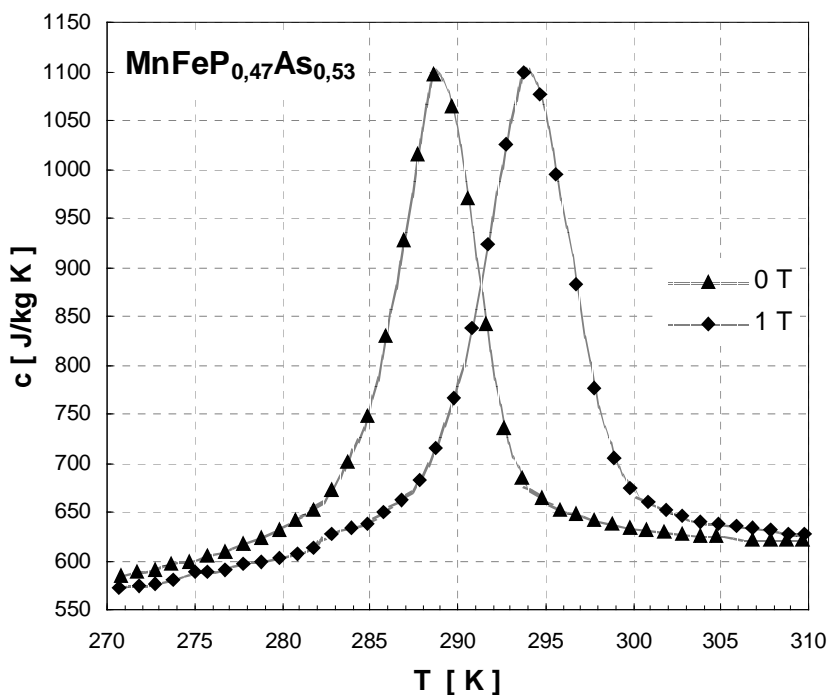
U vzorků byla na zařízení PPMS v Praze měřena magnetizace v závislosti na teplotě v magnetickém poli 50 mT. Magnetizace byla nejprve měřena v režimu ohřívání, tedy od teploty 220 K směrem k 310 K, potom byla měřena od teploty 310 K v režimu ochlazování. Naměřené hodnoty jsou zaznamenány v grafu na obr. 85. Vzorek  $\text{MnFeP}_{0,47}\text{As}_{0,53}$  vykazuje jasný magnetický fázový přechod prvního druhu v oblasti teplot okolo 295 K, druhý vzorek  $\text{Mn}_{1,1}\text{Fe}_{0,9}\text{P}_{0,46}\text{As}_{0,54}$  prochází magnetickým fázovým přechodem v teplotách nižších ~ 280 K a tento magnetický fázový přechod neprobíhá tak náhle jako u předchozího vzorku, ale je rozprostřen do širšího intervalu teplot. U obou vzorků je magnetický fázový přechod spojen s dosti širokou (~ 6 K) tepelnou hysterezí. Tento jev by nemusel překážet v magnetických refrigerátorech, kde by se používala silná magnetická pole. V naší aparatuře, kde se využívá permanentní magnet o magnetické indukci 1,3 T, může mít tepelná hystereze velký vliv na velikost pozorovaného magnetokalorického jevu.



Obr. 85 Magnetizace jako funkce teploty vzorků  $MnFe(P, As)$  měřená za rostoucí a klesající teploty v magnetickém poli 50 mT.

Sloučenina  $MnFeP_{0,47}As_{0,53}$  vykazuje magnetický fázový přechod v teplotách okolo 295 K, tedy přímo v oblasti pokojových teplot a mohl by se přímo proměřit magnetokalorický jev v k tomu určené aparatuře. U sloučeniny  $Mn_{1,1}Fe_{0,9}P_{0,46}As_{0,54}$  dochází k magnetickému fázovému přechodu při teplotách nižších než 0 °C a tato sloučenina není vhodná pro demonstraci magnetického chlazení v nově sestavené aparatuře.

U sloučeniny  $MnFeP_{0,47}As_{0,53}$  byla proměřena na PPMS měrná tepelná kapacita v teplotách od 2 K do 340 K (měřeno vždy za rostoucí teploty) a v magnetických polích 0 T a 1 T. Výsledky měření jsou zaznamenány v grafu na obr. 86. Z naměřených hodnot byla podle vzorce 27 vypočítána celková entropie a dále byl vyhodnocen magnetokalorický jev.

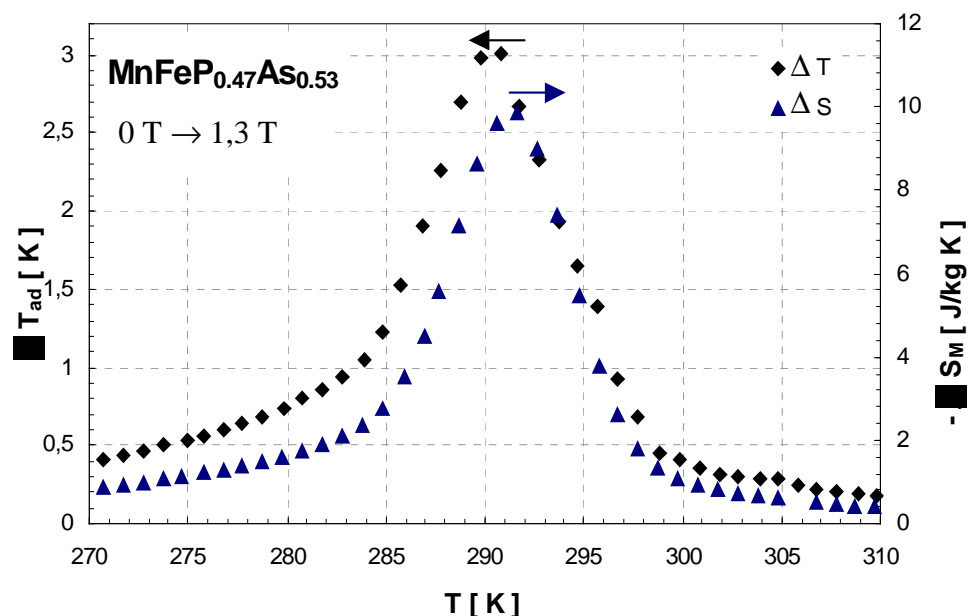


Obr. 86 Měrná tepelná kapacita sloučeniny  $\text{MnFeP}_{0,47}\text{As}_{0,53}$  jako funkce teploty měřená v magnetických polích 0 T a 1 T.

V grafu na obr. 87 je zaznamenán magnetokalorický jev vzorku  $\text{MnFeP}_{0,47}\text{As}_{0,53}$  v závislosti na teplotě. Velikost magnetokalorického jevu byla opět přepočítána na změnu magnetického pole z 0 T na 1,3 T. Magnetokalorický jev dosahuje maximálních hodnot  $-\Delta S_M = (9,8 \pm 0,8) \text{ J/kg}\cdot\text{K}$  a  $\Delta T_{ad} = (3,0 \pm 0,2) \text{ K}$ . Chyba parametrů  $\Delta T_{ad}$  a  $\Delta S_M$  byla odhadnuta na 8 %. Magnetokalorický jev dosahuje nejvyšších hodnot při teplotě 292 K. Velikost vyhodnoceného magnetokalorického jevu z měření měrné tepelné kapacity odpovídá hodnotám uvedeným v [39] a [42].

Magnetokalorický jev u této sloučeniny je dosti výrazný v oblasti pokojových teplot, tedy přibližně při teplotách okolo 20 °C. Sloučenina by se mohla otestovat v nově zkonstruované aparatuře. Jedinou nevýhodou je tepelná hystereze.





Obr. 87 Magnetokalorický jev u sloučeniny  $MnFeP_{0,47}As_{0,53}$  jako funkce teploty při změně magnetického pole z 0 T na 1,3 T.

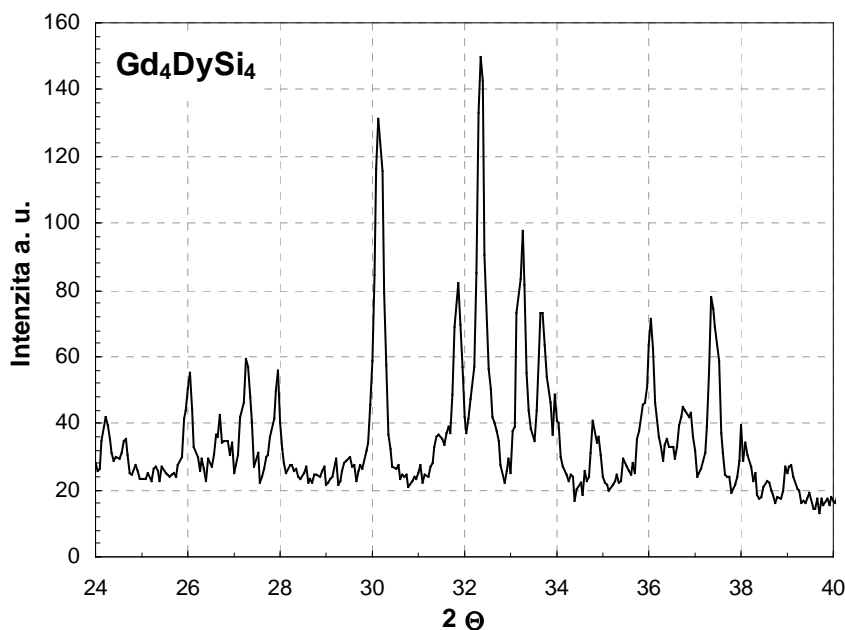
### 2.2.4.3 (Gd, Dy)<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>

Ve spolupráci s katedrou fyziky elektronových struktur MFF UK byl připraven vzorek  $Gd_4DySi_4$ . Tato sloučenina patří do skupiny materiálů  $(Gd, Dy)_5Si_4$ , u nichž byl pozorován magnetokalorický jev srovnatelné velikosti jako u Gd (podle [36]).

Polykrystalický vzorek  $Gd_4DySi_4$  byl připraven tavením Gd, Dy a Si (čistota nejméně 99,9) v obloukové peci v argonové atmosféře. Vzorek byl třikrát přetavován a mezi každým přetavením byl otočen, aby byla zaručena dobrá homogenita vzorku. Podle [36] by měl vzorek při teplotě  $\sim 300$  K procházet magnetickým fázovým přechodem prvního druhu.

Rentgenová difrakce na práškovém vzorku potvrdila krystalickou strukturu typu  $Sm_5Ge_4$ , což je v souladu s [36]. Výsledky z měření rentgenové difrakce jsou zaznamenány v grafu na obr. 88.

Sloučeniny  $(Gd, Dy)_5Si_4$  patří do stejné skupiny jako  $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ , u nichž dochází k magnetickému fázovému přechodu prvního druhu, který je doprovázen výrazným magnetokalorickým jevem a také strukturním fázovým přechodem. V průběhu strukturního fázového přechodu dochází ke změně velikosti elementární buňky, což se projeví jako změna rozměrů vzorku. Z tohoto důvodu nebyla u vzorku proměřena měrná tepelná kapacita, aby nedošlo k poškození podložky, na které je vzorek při měření přilepen. Magnetokalorický jev byl proměřován přímo a výsledky jsou zaznamenány v kapitole 2.2.5.



Obr. 88 Výsledky z měření rentgenové difrakce na práškovém vzorku  $Gd_4DySi_4$ .

#### 2.2.4.4 $A_xB_{1-x}MnO_3$

Velkou skupinu sloučenin, u nichž byl pozorován magnetokalorický jev, tvoří oxidy manganu typu  $A_{1-x}B_xMnO_3$ . Tyto sloučeniny procházejí magnetickým fázovým přechodem v širokém intervalu teplot (teplota magnetického fázového přechodu je velmi citlivá na složení vzorku) a vykazují menší magnetokalorický jev než výše uvedené materiály.

Magnetokalorický jev byl testován u několika vzorků s různými koncentracemi La, Na a K ( $La_{1-x}Na_xMnO_3$ ,  $La_{1-x}K_xMnO_3$ ). Ve Fyzikálním ústavu Akademie věd v Praze bylo připraveno 5 vzorků. V tabulce 12 je zaznamenán seznam vzorků, jejich označení a zjištěné fyzikální vlastnosti.

$A_{1-x}B_xMnO_3$					
Chem. vzorec	Označení	$T_C$	$-\Delta S_M$ [ J/kg·K ]	$\Delta T_{ad}$ [ K ]	
$La_{0,90}Na_{0,10}MnO_3$	LaNa10a	$264 \pm 1$	$2,1 \pm 0,2$		$\Delta B: 0 T \rightarrow 1 T$
$La_{0,85}K_{0,15}MnO_3$	LaK15a	$287 \pm 1$	$1,8 \pm 0,2$		$\Delta B: 0 T \rightarrow 1 T$
$La_{0,85}Na_{0,15}MnO_3$	LaNa15a	$315 \pm 1$	$3,2 \pm 0,3$	$2,0 \pm 0,2$	$\Delta B: 0 T \rightarrow 1 T$
$La_{0,90}Na_{0,10}MnO_3$		$268 \pm 1$			
$La_{0,880}Na_{0,12}MnO_3$		$303 \pm 1$			

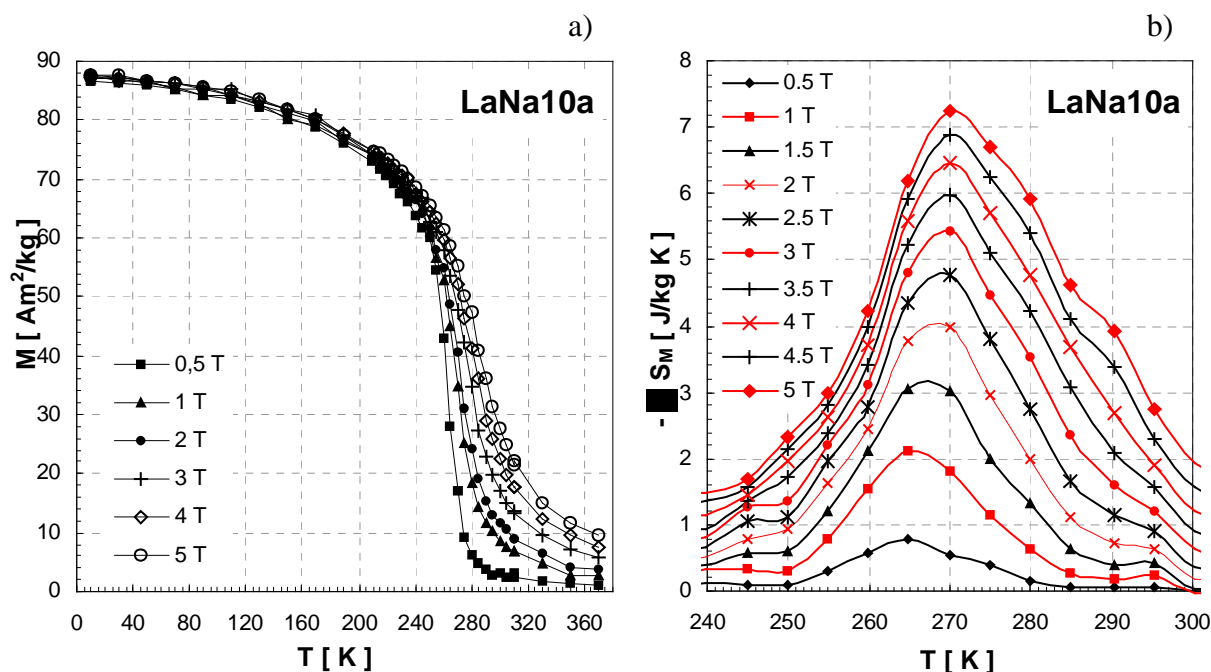
Tab. 12 Seznam oxidů manganu, u nichž byl zkoumán magnetokalorický jev a zjištěné fyzikální vlastnosti.

### Vzorky LaNa10a, LaK15a a LaNa15a

Nejprve byly z Fyzikálního ústavu zapůjčeny vzorky LaNa10a, LaK15a a LaNa15a. U vzorků LaK15a a LaNa10a byla ve Fyzikálním ústavu na squidu proměřována magnetizace jako funkce teploty a magnetického pole.

V grafu a) na obr. 89 jsou zakresleny křivky magnetizace vzorku LaNa10a. Magnetizace byla měřena v magnetických polích od 0 T do 5 T s krokem 0,5 T. V grafu jsou pro přehlednost zakresleny jen některé křivky. Z grafu je vidět, že při teplotě  $T_C = (264 \pm 1)$  K dochází k magnetickému fázovému přechodu z paramagnetického do feromagnetického stavu.

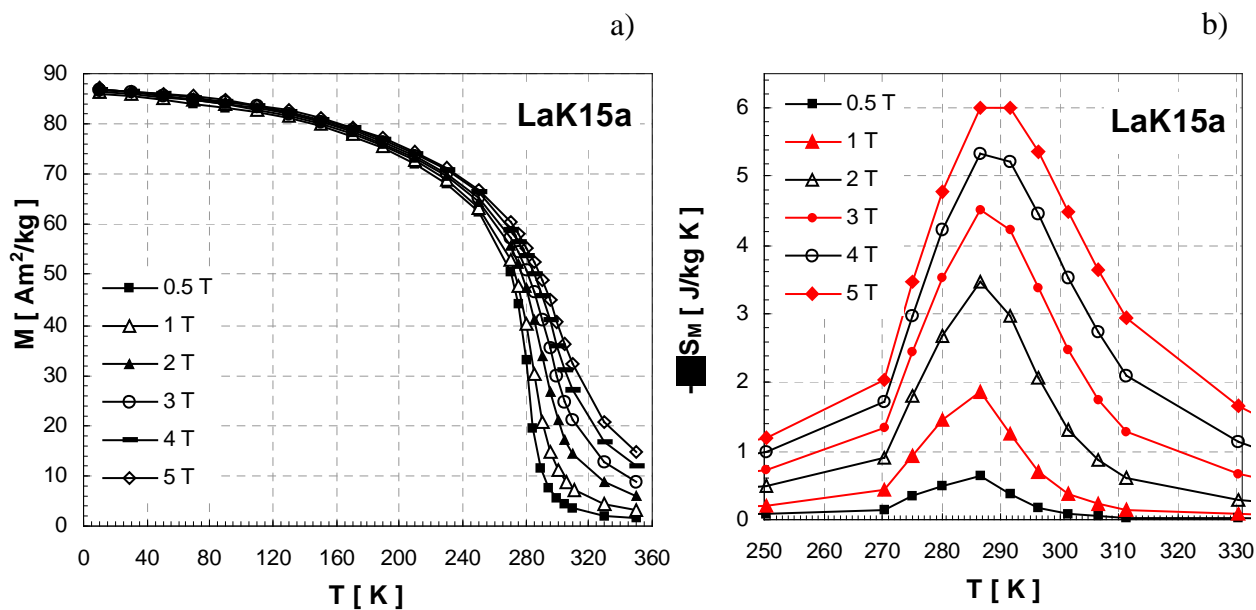
Z naměřených hodnot magnetizace byl podle vzorce 24 vyhodnocen magnetokalorický jev. Výsledky jsou zakresleny v grafu b) na obr. 89. Magnetokalorický jev dosahuje hodnoty  $-\Delta S_M = (2,1 \pm 0,2)$  J/kg·K při změně magnetického pole z 0 T na 1 T. Chyba určení  $\Delta S_M$  byla odhadnuta na 10 %, přičemž největší chyba vznikla při numerické integraci. Pro přesnější určení  $\Delta S_M$  by bylo nutné měřit magnetizaci s menším krokem teploty a magnetického pole.



Obr. 89 a) Magnetizace jako funkce teploty a magnetického pole vzorku LaNa10a.  
b) Magnetokalorický jev vzorku LaNa10a vyhodnocený z naměřených hodnot magnetizace.

Stejným způsobem jako u vzorku LaNa10a byl z měření magnetizace vyhodnocen magnetokalorický jev u vzorku LaNa15a. V grafu a) na obr. 90 je zakreslena magnetizace jako funkce teploty měřená v magnetických polích od 0 T do 5 T s krokem 0,5 T. Z magnetizace byl opět vypočítán magnetokalorický jev a výsledky jsou zakresleny v grafu b) na obr. 90. U vzorku LaK15a dochází při teplotě  $T_C = (287 \pm 1)$  K k magnetickému fázovému přechodu z paramagnetického do feromagnetického stavu. Magnetokalorický jev dosahuje hodnoty  $-\Delta S_M = (1,8 \pm 0,2)$  J/kg·K při změně magnetického pole z 0 T na 1 T.

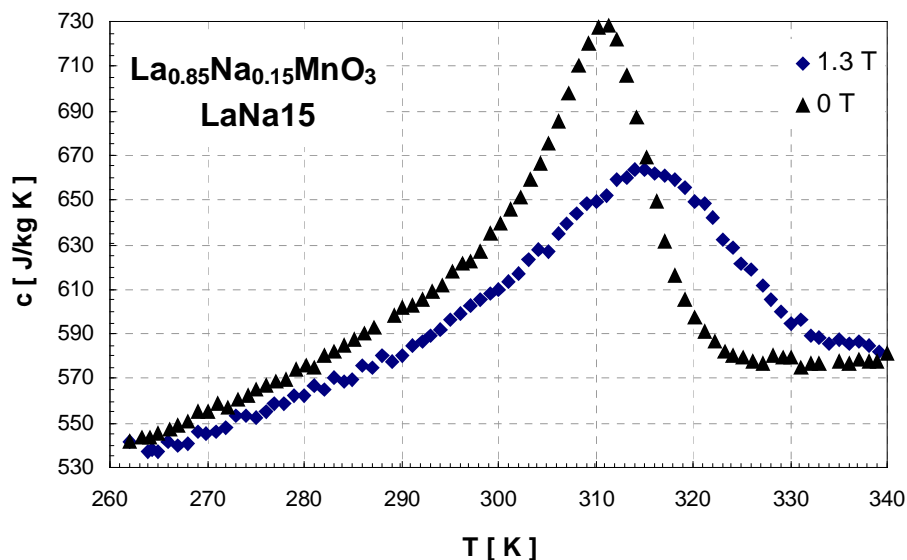
Teplota  $T_C$  byla určena jako teplota, při které je  $|\partial M / \partial T|_{H=0,5 \text{ T}}$  maximální.



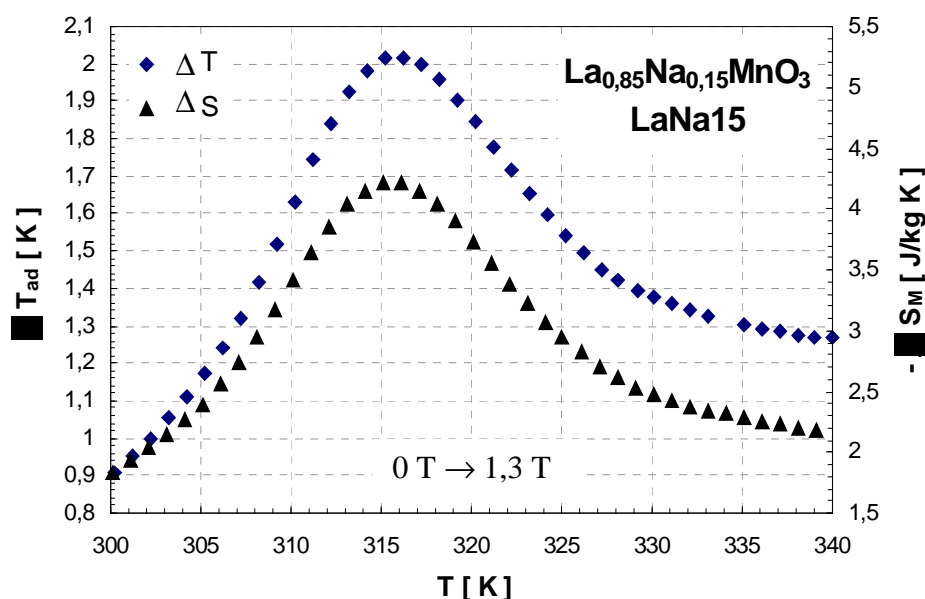
Obr. 90 a) Magnetizace jako funkce teploty a magnetického pole vzorku LaK10a.  
b) Magnetokalorický jev vzorku LaK10a vyhodnocený z naměřených hodnot magnetizace.

U vzorku LaNa15a nebyly k dispozici hodnoty magnetizace naměřené na squidu. Magnetokalorický jev a Curieova teplota byly vyhodnoceny z měření měrné tepelné kapacity.

Na zařízení PPMS 14 byla měřena měrná tepelná kapacita jako funkce teploty v nulovém magnetickém poli a v poli 1,3 T. Výsledky jsou zakresleny na obr. 91.



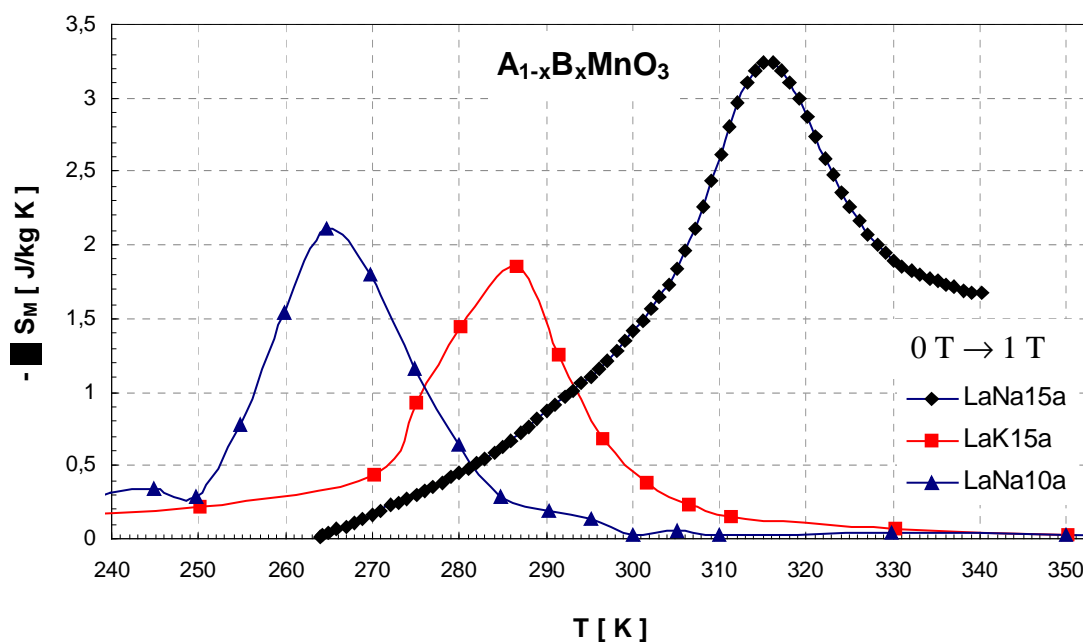
Obr. 91 Měrná tepelná kapacita vzorku LaNa15a jako funkce teploty měřená v magnetických polích 0 T a 1,3 T.



Obr. 92 Magnetokalorický jev vzorku LaNa15a vyhodnocený z měření měrné tepelné kapacity.

Z hodnot měrné tepelné kapacity byla podle vzorce 27 vypočítána entropie a dále byl vyhodnocen magnetokalorický jev:  $\Delta T_{ad} = (2,0 \pm 0,2)$  K a  $\Delta S_M = (3,2 \pm 0,3)$  J/kg·K při teplotě magnetického fázového přechodu  $T_C = (315 \pm 1)$  K a při změně magnetického pole z 0 T na 1,3 T. Výsledky jsou zakresleny na obr. 92. Chyby byly určeny stejným způsobem jako u předchozích případů, kde byl magnetokalorický jev vyhodnocen z měření měrné tepelné kapacity.

Aby bylo možné porovnat velikost magnetokalorického jevu u vzorků LaNa10a, LaK15 a LaNa15a, byl magnetokalorický jev u LaNa15a přepočítán na změnu magnetického pole z 0 T na 1 T. Na obr. 93 je zakreslen magnetokalorický jev těchto tří vzorků (změna magnetického pole z 0 T na 1 T). Z tohoto grafu můžeme říct, že nejvýraznější magnetokalorický jev projevuje vzorek LaNa15a a velikost magnetokalorického jevu je přibližně o 1/3 menší než u Gd.



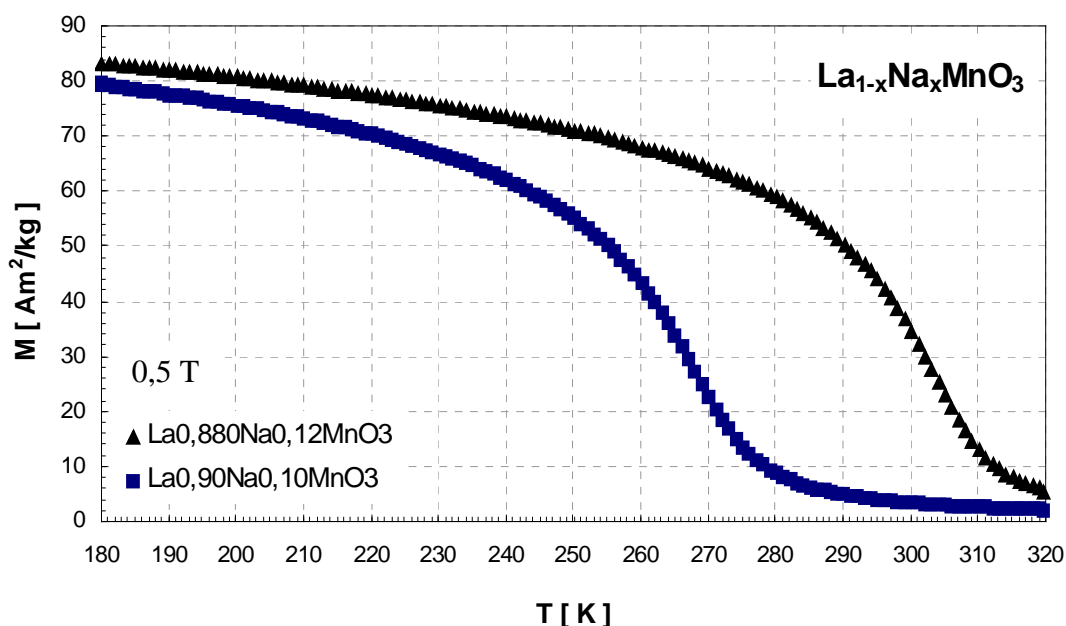
Obr. 93 Magnetokalorický jev vzorků LaNa10a, LaK15a (vyhodnocen z měření magnetizace) a LaNa15a (vyhodnocen z měření měrné tepelné kapacity).

#### Vzorky $La_{0,9}Na_{0,1}MnO_3$ a $La_{0,88}Na_{0,12}MnO_3$

Vzorky  $La_{0,9}Na_{0,1}MnO_3$  a  $La_{0,88}Na_{0,12}MnO_3$  byly připravovány při nižší teplotě než předchozí vzorky a trochu jiným postupem při výrobě mohly být připraveny vzorky s mírně odlišnými magnetickými vlastnostmi.

U vzorků  $La_{0,9}Na_{0,1}MnO_3$  a  $La_{0,88}Na_{0,12}MnO_3$  byla na zařízení PPMS proměřována magnetizace jako funkce teploty v magnetickém poli 0,5 T. Naměřené hodnoty jsou zakresleny v grafu na obr. 94. Z naměřených hodnot byla určena Curieova teplota (teplota, při které je  $|\partial M/\partial T|_{H=0,5 T}$  maximální):  $T_C(La_{0,9}Na_{0,1}MnO_3) = (268 \pm 1) K$  a  $T_C(La_{0,88}Na_{0,12}MnO_3) = (303 \pm 1) K$ .

U vzorku  $La_{0,88}Na_{0,12}MnO_3$  dochází k magnetickému fázovému přechodu v oblasti teplot okolo 30 °C a magnetokalorický jev u tohoto vzorku by mohl být proměřen přímo.



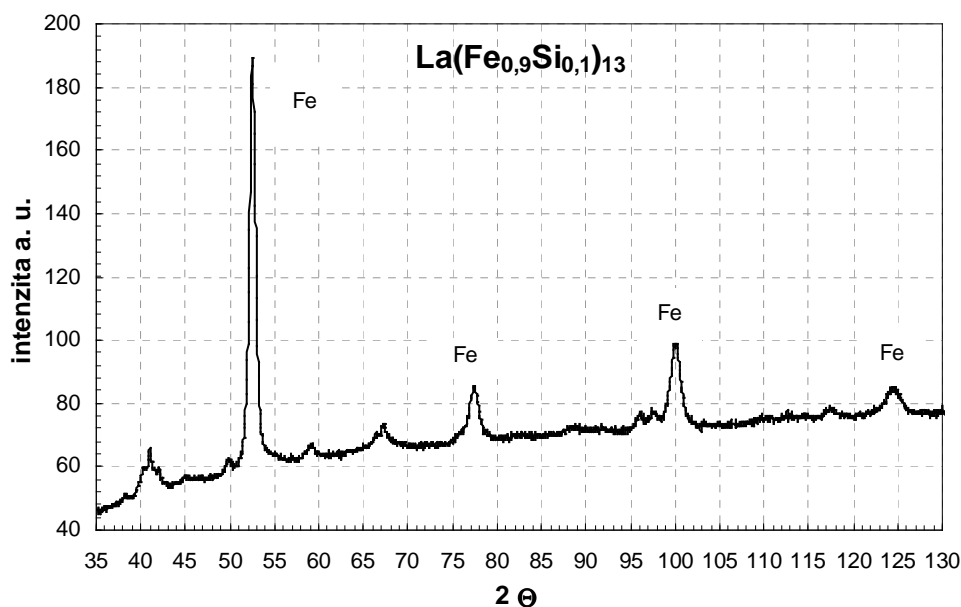
Obr. 94 Magnetizace jako funkce teploty vzorků  $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{MnO}_3$  a  $\text{La}_{0.88}\text{Na}_{0.12}\text{MnO}_3$ .

#### 2.2.4.5 $\text{La}(\text{Fe}_{0.9}\text{Si}_{0.1})_{13}$

První vzorek s magnetokalorickým jevem, který jsme se pokusili připravit, byl  $\text{La}(\text{Fe}_{0.9}\text{Si}_{0.1})_{13}$ . Původním cílem na začátku doktorského studia bylo zkonstruovat zařízení, ve kterém by se mohlo demonstrovat magnetické chlazení v teplotách vyšších než je teplota zkapalněného dusíku (77 K za normálního tlaku). Pro tyto účely by byl velmi vhodný vzorek  $\text{La}(\text{Fe}_{0.9}\text{Si}_{10.1})_{13}$ .

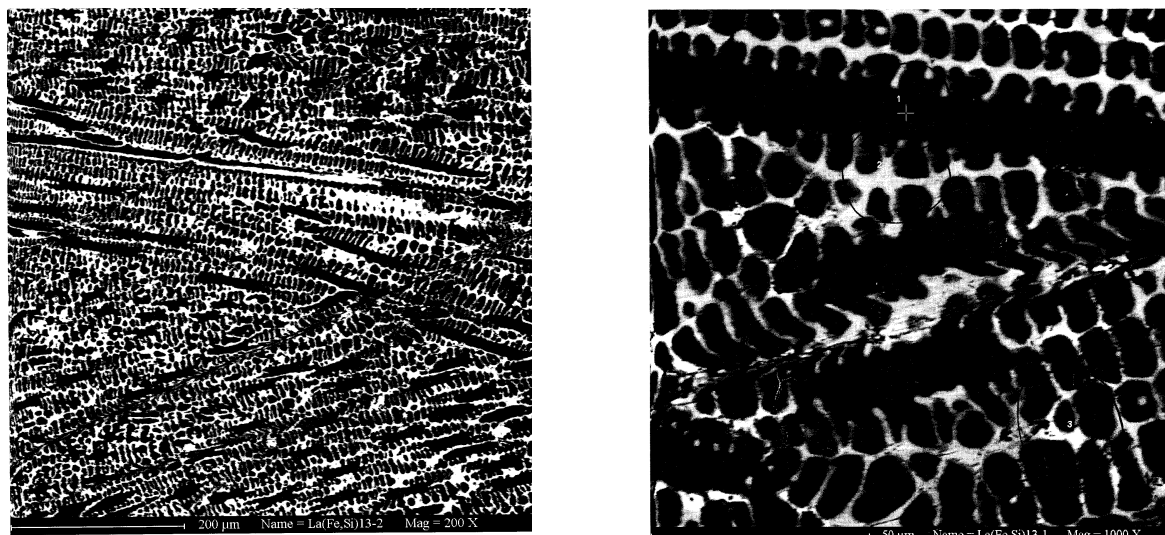
Sloučeniny typu  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  vykazují výrazný magnetokalorický jev v této oblasti teplot (např. podle [56, 32, 57, 58]). U  $\text{La}(\text{Fe}_{0.9}\text{Si}_{10.1})_{13}$  dochází při teplotě 184 K k magnetickému fázovému přechodu. Magnetokalorický jev dosahuje hodnot  $\Delta S_M = 28 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$  a  $\Delta T_{\text{ad}} = 8,1 \text{ K}$  při změně magnetického pole z 0 T na 2 T (podle [56]).

Vzorek  $\text{La}(\text{Fe}_{0.9}\text{Si}_{0.1})_{13}$  byl připravován ve spolupráci s Katedrou fyziky elektronových struktur MFF UK. Výchozí suroviny La, Fe a Si o čistotě nejméně 99,9 byly taveny v obloukové peci v argonové atmosféře. Vzorek byl přetaven celkem třikrát a mezi každým přetavením byl otočen.



Obr. 95 Výsledek z rentgenové difrakce na vzorku  $\text{La}(\text{Fe}_{0,9}\text{Si}_{0,1})_{13}$ , ve vzniklé sloučenině došlo k výraznému separování železa, vznikl tedy nehomogenní vzorek.

Část vzniklého vzorku byla rozdrcena na jemný prášek a pomocí rentgenové difrakce byla zkoumána struktura vzorku. Podle [56] sloučeniny typu  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  krystalizují v kubické struktuře typu  $\text{NaZn}_{13}$ . Výsledek z rentgenové difrakce našeho vzorku je na obr. 95. Z grafu je vidět, že došlo k separování čistého železa a vznikl nehomogenní vzorek.



Obr. 96 Povrch nehomogenního vzorku  $\text{La}(\text{Fe}_{0,9}\text{Si}_{0,1})_{13}$  zobrazený pomocí mikrosondy.



Existenci nehomogenit potvrdilo i zkoumání povrchu pomocí mikrosondy (výsledky jsou zobrazeny na obr. 96). Ve vzorku vznikly tři typy oblastí: a) čisté železo, b) lanthan s křemíkem a železem (La, Fe, Si - poměr hmotností: 61 : 29 : 10), c) téměř čistý lanthan (La, Fe, Si - poměr hmotností: 85 : 7 : 8). Obrázky z mikrosondy připomínají keříčkovou strukturu a nehomogenity uspořádané do tohoto typu struktury se velmi špatně odstraňují.

## 2.2.5 VÝSLEDKY MĚŘENÍ

Z předchozích měření tepelných a magnetických vlastností vyplývá, že pro přímé měření magnetokalorického jevu přicházejí v úvahu čtyři vzorky: Gd (A), Gd (B),  $\text{La}_{0,88}\text{Na}_{0,12}\text{MnO}_3$  a  $\text{Gd}_4\text{DySi}_4$ . Nejvýraznější magnetokalorický jev byl pozorován u Gd (B) a na tomto vzorku bude také probíhat měření úlohy fyzikálního praktika.

Zde je popsán způsob měření cyklu adiabatické demagnetizace a několik způsobů měření magnetokalorického jevu.

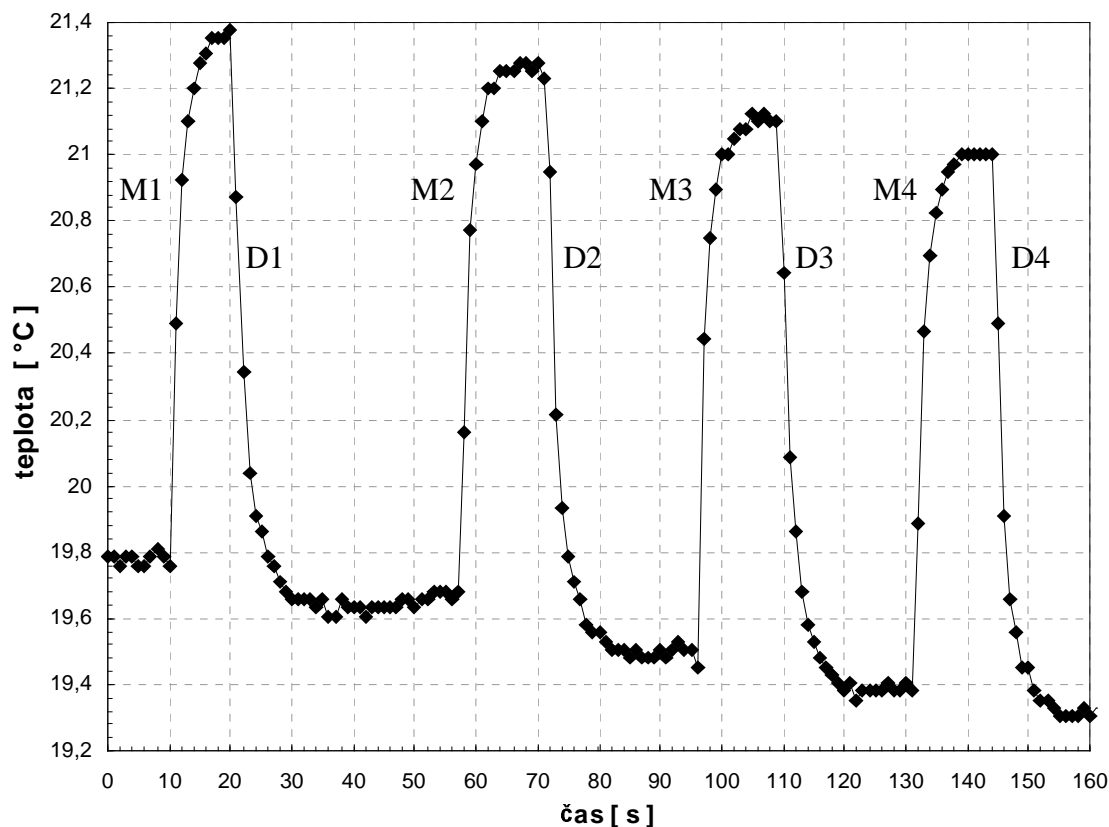
1. Měření magnetokalorického jevu v režimu magnetizace - krátká relaxace (přibližně 5 s) – demagnetizace – relaxace (obr. 97). Tento způsob měření může probíhat za atmosférického tlaku nebo za tlaku přibližně  $2 \cdot 10^{-2}$  Pa. Z tohoto měření lze velmi snadno vyhodnotit velikost magnetokalorického jevu.
2. Měření magnetokalorického jevu v režimu magnetizace - relaxace – demagnetizace – relaxace (obr. 98). Tento způsob měření může také probíhat za atmosférického tlaku nebo za tlaku přibližně  $2 \cdot 10^{-2}$  Pa. Z tohoto měření je možné vyhodnotit velikost magnetokalorického jevu a z poklesu teploty v průběhu relaxace je možné vyhodnotit jak kvalitně byl vzorek adiabaticky izolován od okolí, tedy tepelný odpor.
3. Proměření cyklu adiabatické demagnetizace, tedy magnetizace, odčerpání výměnného plynu a adiabatické demagnetizace (obr. 101). Probíhá-li proces magnetizace dostatečně pomalu, magnetizační teplo je přes výměnný plyn odváděno do okolí a probíhá izotermická magnetizace. Pokud je magnetizace provedena prudce (okolo 3 s), dojde k ohřátí vzorku a je nutné počkat než ze vzorku odejde magnetizační teplo a vzorek se vrátí na původní teplotu, kterou měl před počátkem magnetizace.

### **Přímé měření magnetokalorického jevu na vzorku Gd (B)**

Gadolinium jsme obdrželi ve tvaru plíšku o tloušťce 0,1 mm. Plíšek byl rozstříhán na obdélníčky o rozměrech  $3 \times 11$  mm. Tyto malé plíšky byly slepeny lakem GE a vznikl vzorek ve tvaru kvádrů o rozměrech  $3 \times 4 \times 11$  mm. Hmotnost vzorku je 765 mg. Na vzorek byl lakem GE přilepen platinový odporový teploměr a termočlánek. Pokud byly na vzorek přilepeny oba teploměry, docházelo k dosti velkému přítoku tepla po drátcích. Proto byl u dalších měření na vzorek přilepen jen platinový odporový teploměr.

1. Měření v režimu magnetizace, krátká relaxace demagnetizace.

Naměřené hodnoty teploty z tohoto experimentu jsou zaznamenány v grafu na obr. 97. Toto měření probíhalo za atmosférického tlaku v komůrce se vzorkem. Výsledky měření jsou shrnuty v tabulce 13.



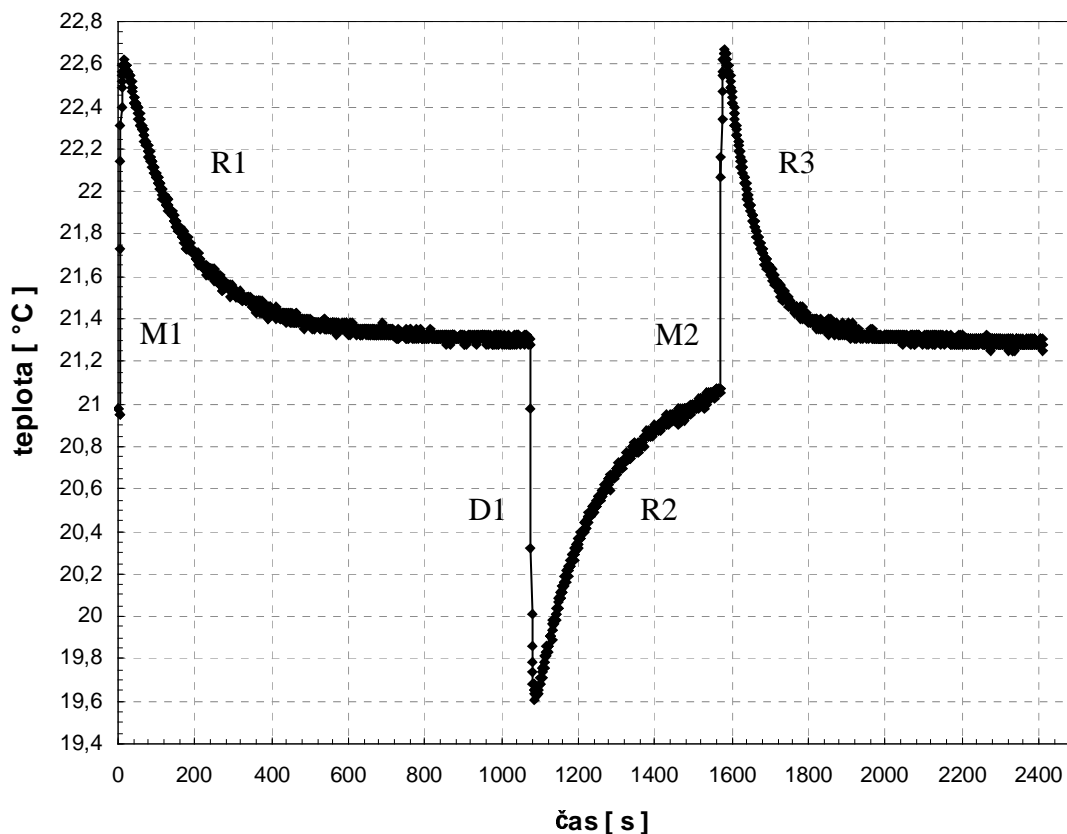
Obr. 97 Měření magnetokalorického jevu v režimu magnetizace, krátká relaxace a demagnetizace. Měření probíhalo za atmosférického tlaku.

Proces		T <sub>1</sub> [°C]	T <sub>2</sub> [°C]	ΔT = T <sub>2</sub> - T <sub>1</sub> [°C]
Magnetizace	M1	19,78	21,38	1,60
Demagnetizace	D1	21,38	19,65	-1,73
Magnetizace	M2	19,68	21,29	1,61
Demagnetizace	D2	21,29	19,50	-1,79
Magnetizace	M3	19,50	21,11	1,60
Demagnetizace	D3	21,13	19,37	-1,76
Magnetizace	M4	19,40	21,0	1,60
Demagnetizace	D4	21,0	19,30	-1,70

Tab. 13 Výsledky z měření magnetokalorického jevu v režimu magnetizace, krátká relaxace a demagnetizace.

## 2. Měření v režimu magnetizace, relaxace, demagnetizace, relaxace.

Naměřené hodnoty teploty z tohoto experimentu jsou zaznamenány v grafu na obr. 98. Toto měření probíhalo za tlaku  $2 \cdot 10^{-2}$  Pa v komůrce se vzorkem. Výsledky měření jsou shrnuty v tabulce 14.

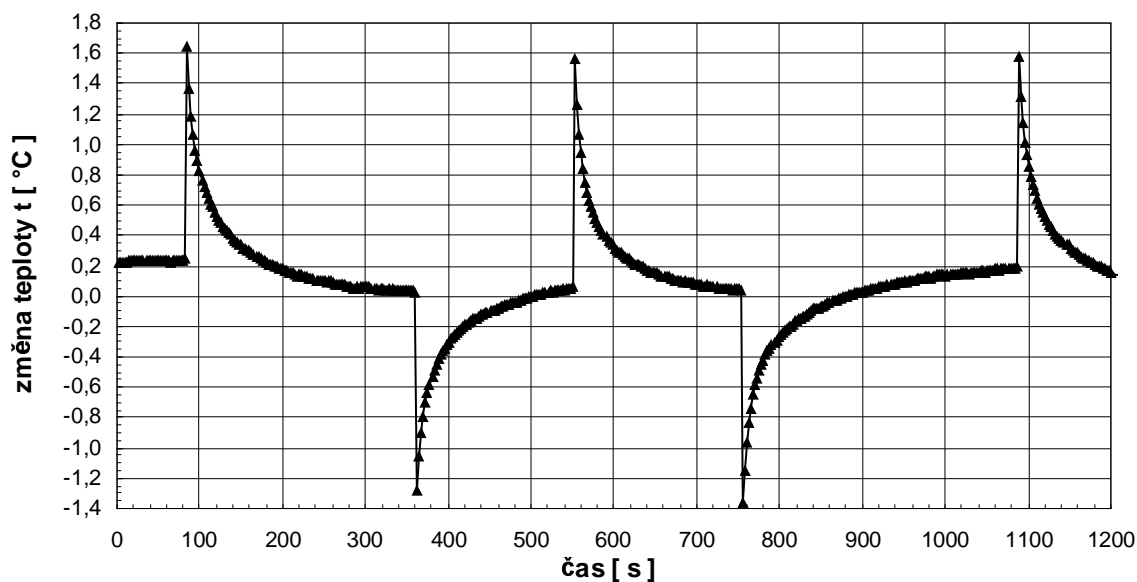


Obr. 98 Měření magnetokalorického jevu v režimu magnetizace, relaxace, demagnetizace a relaxace. Měření probíhalo za tlaku  $2 \cdot 10^{-2}$  Pa.

Proces		$T_1$ [°C]	$T_2$ [°C]	$\Delta T = T_2 - T_1$ [°C]
Magnetizace	M1	20,94	22,60	1,66
Demagnetizace	D1	21,30	19,60	-1,70
Magnetizace	M2	21,08	22,67	1,59

Tab. 2.14 Výsledky z měření magnetokalorického jevu v režimu magnetizace, relaxace, demagnetizace a relaxace.

Na obr. 99 jsou zakresleny výsledky z měření, kde byla snímána teplota vzorku gadolinia pomocí termočlánku. Měření probíhalo za tlaku  $2 \cdot 10^{-2}$  Pa.

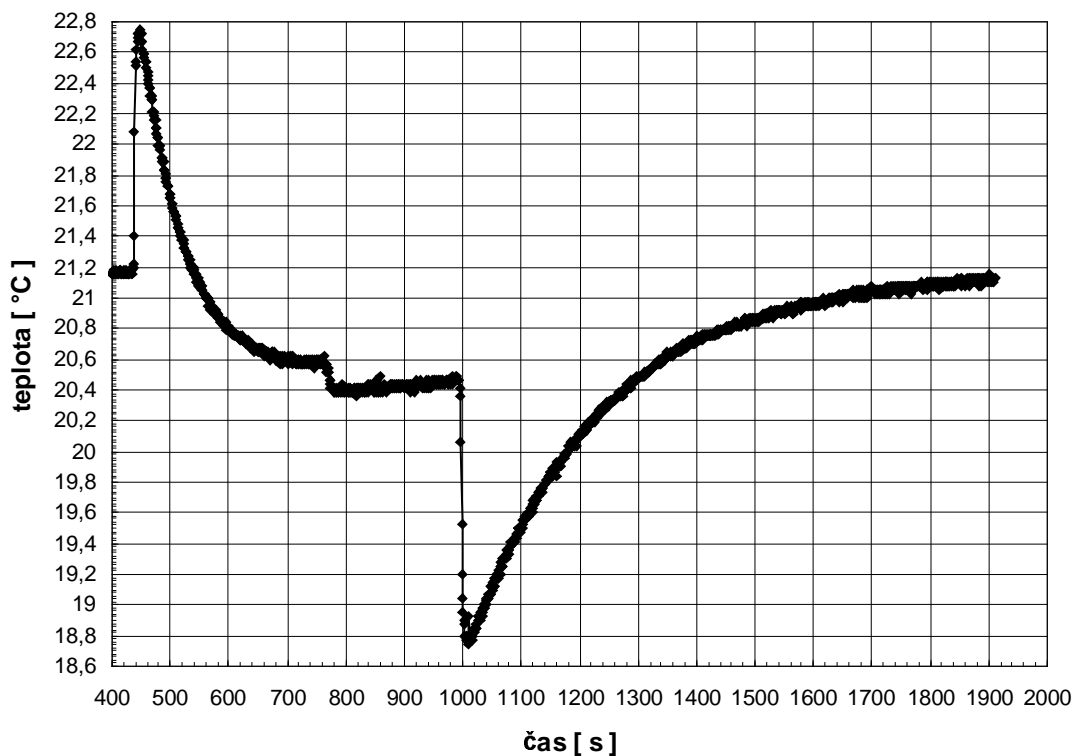


Obr. 99 Měření magnetokalorického jevu u  $Gd(B)$  v režimu magnetizace, relaxace, demagnetizace a relaxace. Měření probíhalo za tlaku  $2 \cdot 10^{-2}$  Pa. Změna teploty vzorku byla měřena pomocí termočlánku.

U všech měření byl naměřen menší magnetokalorický jev než jaký byl vyhodnocen z měření měrné tepelné kapacity. Vzorek gadolinia je ve tvaru kvádrů o rozměrech  $3 \times 4 \times 11$  mm. Vzorek je v pouzdru uložen v nevýhodné poloze vůči magnetickému poli (dáno geometrií pouzdra a permanentního magnetu). Tento vzorek zřejmě vykazuje dosti velký demagnetizační faktor. Vnitřní magnetické pole ve vzorku může být výrazně menší než vnější magnetické pole vytvářené permanentním magnetem.

### 3. Měření cyklu adiabatické demagnetizace.

Naměřené hodnoty teploty z tohoto experimentu jsou zaznamenány v grafu na obr. 101. Při tomto experimentu byl prostor se vzorkem naplněn plynným dusíkem. Magnetizace proběhla relativně prudce a došlo k ohřátí vzorku vlivem magnetizačního tepla. Po procesu magnetizace následovala relaxace dokud nedošlo k ustálení teploty vzorku. Pokles teploty, který je na grafu vidět v čase přibližně 750 s je způsoben snížením tlaku plynu v komůrce se vzorkem. Tento pokles teploty se projevil vždy při zapnutí rotační vývěvy. Výsledky měření jsou shrnuty v tabulce 15.



Obr. 100 Měření cyklu adiabatické demagnetizace .

Proces	$T_1$ [°C]	$T_2$ [°C]	$\Delta T = T_2 - T_1$ [°C]
Magnetizace	21,17	22,72	1,55
Demagnetizace	20,41	18,77	-1,64

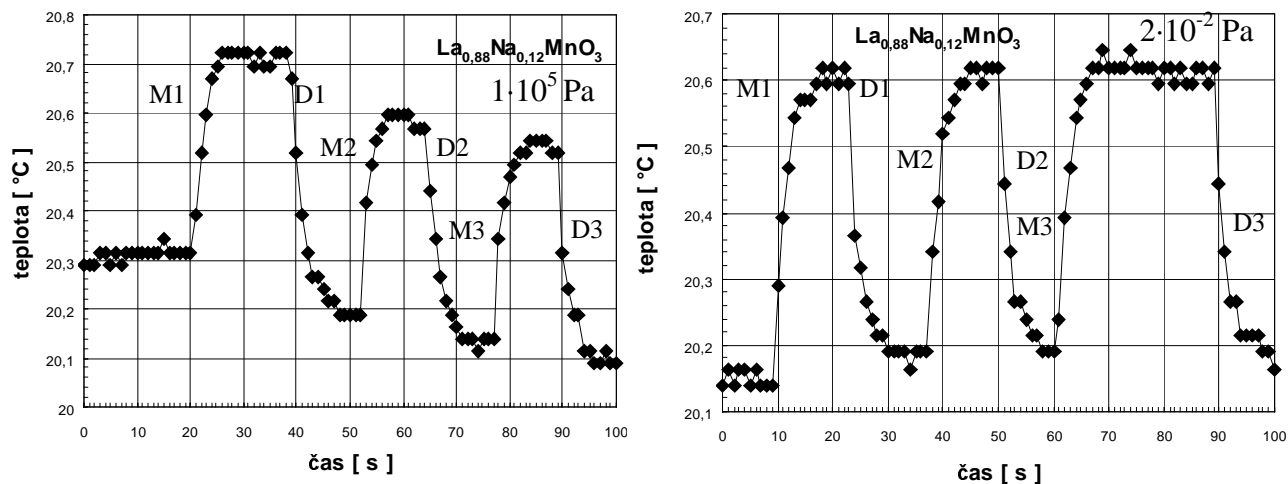
Tab. 15 Výsledky z měření cyklu adiabatické demagnetizace.

#### Přímé měření magnetokalorického jevu na vzorku $\text{MnFeP}_{0,47}\text{As}_{0,53}$

Měření probíhalo na vzorku o hmotnosti 1,0498 g. Vzorek měl tvar půlměsíce. Bylo provedeno několik měření v režimu magnetizace, krátká relaxace a demagnetizace a to za tlaku  $1 \cdot 10^5$  Pa a  $2 \cdot 10^{-2}$  Pa. Magnetokalorický jev byl naměřen velmi malý, o hodně menší než bylo vypočítáno z měření měrné tepelné kapacity. Při adiabatické magnetizaci byla naměřena změna teploty o 0,25 °C. Velký vliv na velikost magnetokalorického jevu měl zřejmě velký demagnetizační faktor (na vzorek působilo menší pole než 1,3 T) a nepříznivě se také projevila tepelná hystereze, která byla pozorována při měření magnetizace.

#### Přímé měření magnetokalorického jevu na vzorku $\text{La}_{0,88}\text{Na}_{0,12}\text{MnO}_3$

Měření probíhalo na vzorku o hmotnosti 1,0498 g. Vzorek byl ve tvaru kvádrů o rozměrech  $2 \times 3 \times 9$  mm. V grafech na obr. 105 jsou zaznamenány výsledky z měření magnetokalorického jevu v režimu magnetizace, krátká relaxace a demagnetizace. Výsledky jsou také přehledně zaznamenány v tabulce 16.



Obr. 101 Přímé měření magnetokalorického jevu u vzorku  $\text{La}_{0,8}\text{Na}_{0,12}\text{MnO}_3$  v režimu magnetizace, krátká relaxace a demagnetizace; měření probíhalo za atmosférického tlaku a za tlaku  $2 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$ .

Proces		$T_1 [^\circ\text{C}]$	$T_2 [^\circ\text{C}]$	$\Delta T = T_2 - T_1 [^\circ\text{C}]$	Tlak [ Pa ]
Magnetizace	M1	20,32	20,72	0,40	$1 \cdot 10^5$
Demagnetizace	D1	20,72	20,18	-0,54	
Magnetizace	M2	20,18	20,61	0,43	
Demagnetizace	D2	20,56	20,14	-0,42	
Magnetizace	M3	20,14	20,54	0,30	
Demagnetizace	D3	20,54	20,08	-0,46	
Magnetizace	M1	20,14	20,62	0,48	$2 \cdot 10^{-2}$
Demagnetizace	D1	20,62	20,18	-0,44	
Magnetizace	M2	20,18	20,62	0,44	
Demagnetizace	D2	20,62	20,19	-0,43	
Magnetizace	M3	20,19	20,62	0,43	
Demagnetizace	D3	20,62	20,20	-0,42	

Tab. 16 Výsledky z měření magnetokalorického jevu u vzorku  $\text{La}_{0,8}\text{Na}_{0,12}\text{MnO}_3$  v režimu magnetizace, krátká relaxace a demagnetizace.

### Přímé měření magnetokalorického jevu na vzorku $\text{Gd}_4\text{DySi}_4$

Měření probíhalo na vzorku o hmotnosti 2,4381 g a tvaru pecky. Bylo provedeno několik měření v režimu magnetizace, krátká relaxace a demagnetizace a to za tlaku  $1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  a  $2 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$ . Při adiabatické magnetizaci jsme pozorovali zvýšení teploty o  $0,46 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### Vyhodnocení přítoků tepla.

Pomocí vzorců 36 – 39 (strana 88) byly vypočítány jednotlivé přítoky tepla.

V tabulce 17 jsou zaznamenány parametry, které jsme uvažovali při přítoku tepla vedením:  $\varnothing$  průměr vodiče,  $l$  délka vodiče,  $\kappa$  měrná tepelná vodivost,  $\mathcal{Q}_{vi}$  je přítok tepla pro jeden vodič a  $\mathcal{Q}_v$  je přítok tepla pro použitý počet vodičů.

Vedením	$\varnothing$ [ mm ]	$l$ [ m ]	$\kappa$ [ $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ ]	$\mathcal{Q}_{vi}$ [ $\mu W$ ]	počet vodičů	$\mathcal{Q}_v$ [ $\mu W$ ]
manganin	0,1	0,02	19	11,93	4	47,72
manganin	0,071	0,02	19	6,02	4	24,08
vlasec	0,2	0,02	0,25	0,63	4	2,52
měď	0,16	0,02	380	611,23	1	611,23
konstantan	0,15	0,02	24,7	34,92	1	34,92

Tab. 17 Vyhodnocení přítoků tepla vedením.

Pro vzorek gadolinia o hmotnosti 0,765 g byly vyhodnoceny přítoky tepla. V průběhu adiabatické magnetizace se gadolinium ohřelo o 1,6 °C. Gadolinium je zavěšeno na čtyřech nylonových vláknech (vlasec). U měření v režimu magnetizace, relaxace, demagnetizace a relaxace jsme sledovali, jak prudký je pokles teploty po ukončení magnetizace.

Nejprve byl na gadolinium přilepen odporový teploměr se čtyřmi manganinovými drátky o průměru 0,1 mm a termočlánek (tedy měděný drátek a drátek z konstantanu). Z tabulky 17 je vidět, že nejvýraznější přítok tepla byl po měděném drátku.

V dalších měřeních byl na vzorek přilepen jen odporový teploměr. Pokles teploty nebyl tak prudký. Jako nejlepší se ukázalo zapojení, ve kterém byly manganinové drátky nahrazeny tenčími a to o průměru 0,071 mm. Došlo k výraznému zmenšení přítoků tepla a s těmito drátky je ještě relativně snadná manipulace. Ještě lepší tepelné izolace by bylo možné dosáhnout drátky o průměru 0,05 mm, ale tyto drátky se snadněji trhají.

Zářením	Vířivé proudy	Jouleovo teplo	Jouleovo teplo
vzorek Gd	vzorek Gd		
$r = 3$ mm $\varepsilon = 0,2$ $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}$ $T_1 = 292,93$ K (19,78 °C) $T_2 = 294,53$ K (21,38 °C)	$r = 3$ mm $\rho = 1,34 \mu\Omega \cdot cm$ $\mathcal{B}(M1) = 0,325 T s^{-1}$ (1,3 T/4 s)	$R = 100 \Omega$ $I = 1$ mA	$R = 100 \Omega$ $I = 0,1$ mA
$\mathcal{Q}_Z = 205 \mu W$	$\mathcal{Q}_p(M1) = 4 \cdot 10^{-12} W$	$\mathcal{Q}_J = 100 \mu W$	$\mathcal{Q}_J = 1 \mu W$

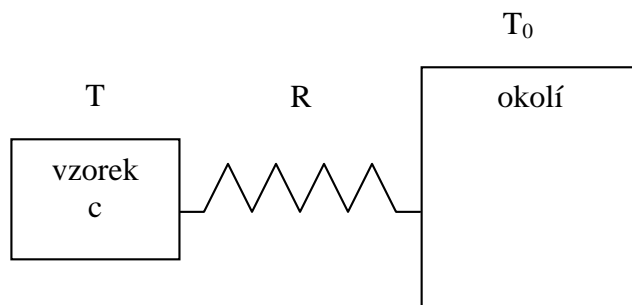
Tab. 18 Vyhodnocení přítoků tepla zářením, vířivými proudy a Jouleovým ohřevem.

V tabulce 18 jsou zaznamenány vypočítané přítoky tepla zářením, vířivými proudy a Jouleovým ohřevem.

Vzorek gadolinia byl omotán jednostranně pokovenou mylarovou folií, aby se omezily přítoky tepla záření, proto také uvažujeme  $\varepsilon = 0,2$ . Při výpočtu přítoků tepla od vířivých proudů, které se mohou generovat ve vzorku při změně magnetického pole jsme uvažovali, že proces magnetizace trval přibližně 4 sekundy. Z vypočítané hodnoty přítoku tepla vířivými proudy je možné učinit závěr: teplo vzniklé vířivými proudy je velmi malé a nemá vliv na změnu teploty vzorku v průběhu magnetizace či demagnetizace. Při prvních měřeních odporu Pt teploměru jsme používali zdroj proudu o hodnotě 1 mA. Teplo vzniklé Jouleovým ohřevem bylo dosti výrazné. V pozdějších měřeních jsme používali zdroj proudu 0,10306 mA, který byl pro tuto úlohu vyroben.

### Vyhodnocení tepelné izolace vzorku a poklesu teploty v průběhu relaxace

Vzorek Gd, který je v pouzdru tepelně izolován od okolí, s okolím interaguje jen tepelnou vazbou o tepelném odporu  $R$ . Vzorek o teplotě  $T$  a tepelné kapacitě  $C$  je umístěn v pouzdru a je od okolí o teplotě  $T_0$  a relativně velké tepelné kapacitě adiabaticky izolován. Situace je schématicky zakreslena na (obr. 102).



Obr. 102 Pomocný náčrt k vyhodnocení tepelné izolace vzorku.

Pokles teploty vzorku v průběhu relace, která následuje po magnetizaci, můžeme popsat jednoduchým výrazem

$$\frac{T - T_0}{T_0} = e^{-\frac{\tau}{CR}} \quad (43),$$

kde  $T$  je teplota vzorku,  $T_0$  je teplota okolí,  $\tau$  je čas,  $C$  je tepelná kapacita vzorku a  $R$  je tepelný odpor.

Tímto způsobem je možné porovnat několik měření, která byla provedena. Všechna měření byla prováděna v režimu magnetizace, relaxace, demagnetizace a relaxace. Hodnoty teploty, které odpovídají poklesu teploty v průběhu relaxace, jsme proložili křivkou s předpisem

$$\frac{T - T_0}{T_0} = e^{-\frac{\tau}{b}} \quad (44),$$

kde parametr  $b$  je charakteristický čas. Zároveň také platí rovnice

$$b = CR \quad (45),$$



ze které je možné vyhodnotit parametr  $R$ . Čím větší je parametr  $R$  v daném experimentu, tím lepší je tepelná izolace vzorku.

Experiment A byl prováděn se vzorkem gadolinia o hmotnosti 0,765 g a při tlaku  $1 \cdot 10^5$  Pa. V experimentu B jsme použili stejné množství gadolinia a komůrka se vzorkem byla odčerpána na tlak  $2 \cdot 10^{-2}$  Pa. Při těchto měřeních byl na vzorek přilepen jen odporový teploměr. V experimentu C byl použit menší vzorek gadolinia (hmotnost 0,2553 g) a měření probíhalo při tlaku  $1 \cdot 10^5$  Pa. V experimentu D byl opět použit menší vzorek gadolinia a komůrka se vzorkem byla odčerpána na tlak  $2 \cdot 10^{-2}$  Pa. V experimentu C a D byl na vzorek přilepen termočlánek a odporový teploměr.

Symbolem  $C_{Gd}$  je označena tepelná kapacita daného vzorku (uvažovali jsme měrnou tepelnou kapacitu gadolinia  $c = 265$  J/kg·K). V tabulce 19 jsou přehledně zaznamenány informace o jednotlivých experimentech a také jsou tam zaznamenány hodnoty parametru  $b$ . Z hodnot  $b$  byl podle rovnice 44 vyhodnocen tepelný odpor  $R$ .

Experiment	m(Gd) [ g ]	Tlak [ Pa ]	$C_{Gd}$ [ J/K ]	b	R [ s·K/J ]
A	0,765	$1 \cdot 10^5$	0,2022	68,866	340,6
B	0,765	$2 \cdot 10^{-2}$	0,2022	150,322	743,4
C	0,2553	$1 \cdot 10^5$	0,0677	9,14	135,0
D	0,2553	$2 \cdot 10^{-2}$	0,0677	18,217	269,1

Tab. 19 Porovnání experimentů z hlediska tepelného odporu.

Z vypočítaných hodnot parametru  $R$  můžeme říci, že nejlépe byl tepelně izolován vzorek v experimentu B. Porovnáním hodnot tepelného odporu v experimentu A a B vidíme, že odčerpáním výměnného plynu z pouzdra se vzorkem se tepelná izolace zlepšila alespoň dvakrát. V experimentech C a D byl na vzorek přilepen termočlánek a odporový teploměr a experimentu C byla tepelná izolace nejhorší.

## 2.2.6 POZNÁMKY

- Před nasunutím magnetu na vodící tyče je nutné vodící tyče namazat vazelínou, jinak dojde k zadření vodících tyčí v mosazných pouzdrech, která jsou připevněna na nosné desce magnetu. Dojde-li k zadření, snadněji se systém uvolní, když povolíme malé šroubky, které přidržují mosazná pouzdra na nosné desce magnetu.
- Pouzdro na vzorek je vyrobeno z tenkostěnné oceli. Aby nedošlo k prodření, je pouzdro dvakrát omotáno průhlednou lepicí páskou. Po několika měřeních je dobré pouzdro zkontrolovat, aby se předešlo poškození.
- Před začátkem vlastního měření doporučujeme provést pár zkušebních měření a ověřit, zda jsou parametry v programu Keithley2000.exe dobře nastaveny a zda program ukládá data do souboru.
- Přibližně jednou za měsíc je vhodné zkontrolovat, zda se v otvoru v magnetu nenachytaly železné piliny. Pokud ano, je nutné piliny odstranit například vatou natočenou na špejli a namočenou v lihu. Při každém sundání magnetu je nutné

pečlivě vyčistit podložku, na kterou chceme magnet položit, aby se předešlo znečištění magnetu.

## 2.3 DIDAKTICKÝ TEXT PRO STUDENTY (ZADÁNÍ ÚLOHY)

### Adiabatická demagnetizace a magnetokalorický jev

#### Pracovní úkol:

1. Proměřte magnetokalorický jev v režimu: magnetizace, relaxace, demagnetizace. Měření proveďte za atmosférického tlaku.
2. Proměřte magnetokalorický jev v režimu: magnetizace, relaxace, demagnetizace, relaxace. Měření opět proveďte za atmosférického tlaku.
3. Proměřte cyklus adiabatické demagnetizace.
4. Proměřte magnetokalorický jev v režimu: magnetizace, relaxace, demagnetizace. Měření proveďte za tlaku přibližně  $2 \cdot 10^{-2}$  Pa.
5. Proměřte magnetokalorický jev v režimu: magnetizace, relaxace, demagnetizace, relaxace. Měření proveďte za tlaku přibližně  $2 \cdot 10^{-2}$  Pa.
6. Z měření 1. a 4. vyhodnoťte velikost magnetokalorického jevu.
7. Z měření 2. a 5. vyhodnoťte přítoky tepla.

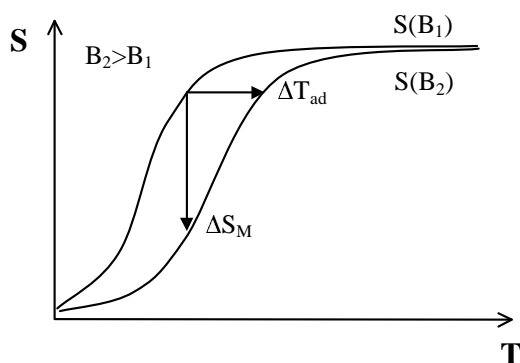
#### Klíčová slova:

adiabatická demagnetizace, magnetokalorický jev

#### Teoretický úvod

##### Magnetokalorický jev

**Magnetokalorický jev** (magnetocaloric effect, MCE) můžeme pozorovat u magnetického materiálu jako změnu teploty  $\Delta T_{ad}$  při změně magnetického pole za adiabatických podmínek nebo jako izotermickou změnu entropie  $\Delta S_M$  při změně magnetického pole (obr. 1). Tyto veličiny  $\Delta T_{ad}$  a  $\Delta S_M$  jsou přímým projevem závislosti entropie  $S$  magnetického materiálu na teplotě  $T$  a na magnetickém poli  $B$ .



Obr. 1  $S$ - $T$  diagram demonstrující magnetokalorický jev. Křivky znázorňují závislost celkové entropie pevné látky na teplotě v různých magnetických polích.

Magnetokalorický jev je možné pozorovat u paramagnetických látek nebo u měkkých feromagnetik a je nejvýraznější v okolí teploty magnetického fázového přechodu (Curieova teplota  $T_C$ ).

Magnetokalorický jev může být měřen přímo nebo vypočítán z naměřených hodnot magnetizace nebo z měření měrné tepelné kapacity.

Technika přímého měření spočívá v měření teploty vzorku  $T_1$  a  $T_2$  v magnetických polích o magnetické indukci  $B_1$  a  $B_2$ . Parametr  $\Delta T_{ad}$  je potom dán rozdílem  $\Delta T_{ad}(T_1)_{\Delta B} = T_2 - T_1$  pro danou teplotu  $T_1$  a  $\Delta B = B_2 - B_1$ .

Z nepřímého měření můžeme vyhodnotit oba parametry  $\Delta T_{ad}$  a  $\Delta S_M$  (z měření tepelné kapacity) nebo pouze  $\Delta S_M$  (z měření magnetizace). Parametry  $\Delta T_{ad}$  a  $\Delta S_M$  jsou spojeny s magnetizací  $M$ , intenzitou magnetického pole  $H$ , tepelnou kapacitou měřenou za konstantního tlaku  $C$  a teplotou  $T$  jedním z Maxwellových vztahů

$$\left(\frac{\partial S(T, H)}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right)_H \quad (1),$$

z čehož po integraci dostaneme pro izotermický proces

$$\Delta S_M(T, H) = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right) dH \quad (2).$$

Úpravou rovnice (2) a s použitím vztahu  $dQ = T dS$  najdeme pro adiabatický proces výraz

$$\Delta T_{ad}(T, H) = - \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{T}{C(T, H)}\right)_H \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right)_H dH \quad (3),$$

Magnetizaci měříme v závislosti na magnetickém poli při konstantní teplotě a po numerické integraci podle rovnice (2) získáme parametr  $\Delta S_M$ . Tepelnou kapacitu měříme v závislosti na teplotě v různých magnetických polích  $C(T)_H$ . Z naměřených hodnot lze vypočítat entropii

$$S(T)_H = \int_0^T \frac{C(T)_H}{T} dT \quad (4)$$

a další výpočet parametrů  $\Delta S_M$  a  $\Delta T_{ad}$  je snadný (obr. 1).

Magnetokalorický jev se využívá v magnetických chladicích cyklech. Zde se seznámíme s cyklem adiabatické demagnetizace.

### Adiabatická demagnetizace

Adiabatická demagnetizace je děj doprovázený ochlazením pracovní látky. Používá se v pracovním cyklu a jednotlivé etapy cyklu jsou zakresleny na obr. 2 V cyklu adiabatické demagnetizace se využívá změny entropie souboru iontů s magnetickým momentem. Míru neuspořádanosti souboru magnetických momentů můžeme popsat pomocí fyzikální veličiny entropie.

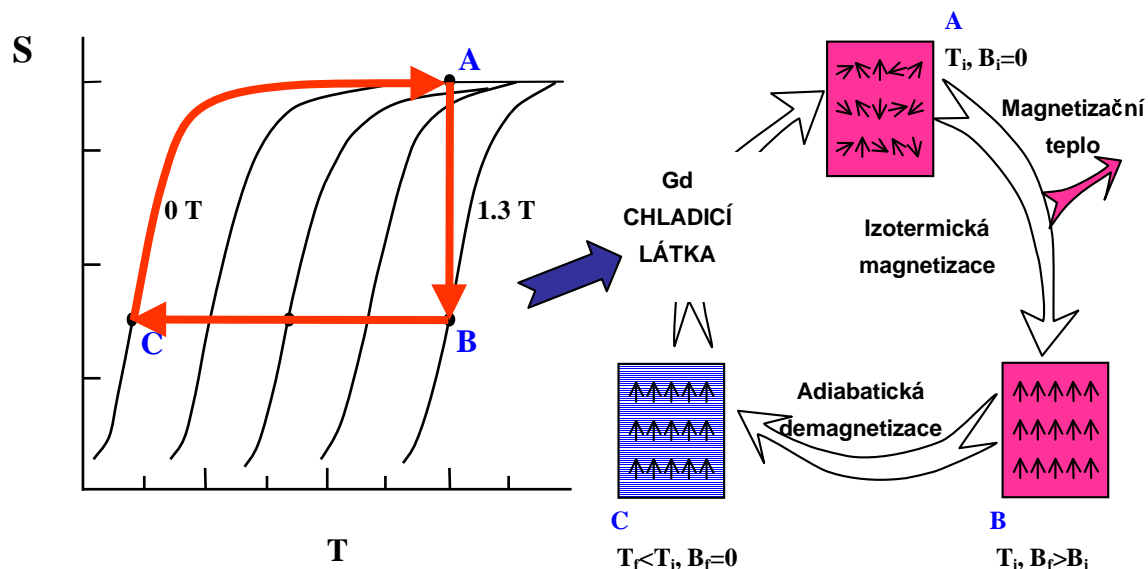
Aby bylo možné cyklus adiabatické demagnetizace provést, musíme se pohybovat v teplotách blízkých teplotě magnetického fázového přechodu. V těchto teplotách je entropie neuspořádaného tepelného pohybu srovnatelná s energií magnetického pole.

(A→B) V prvním kroku je magnetikum zmagnetováno vnějším magnetickým polem s magnetickou indukcí  $B_i$ . Magnetické momenty se postupně uspořádávají a entropie klesá. Při tomto procesu vzniká teplo, tzv. magnetizační teplo, které je odvedeno do předchlazovacího stupně. Materiál je udržován na teplotě  $T_i$ , probíhá tedy izotermická magnetizace.

(B→C) Ve druhém kroku je nejprve paramagnetická látka tepelně izolována od okolí. Pomalu se zmenšuje magnetické pole na hodnotu  $B_f$ . Probíhá adiabatická demagnetizace.

Magnetické momenty zůstaly uspořádané - proběhl izoentropický děj a došlo k poklesu teploty na hodnotu  $T_f$ .

(C→A) V posledním kroku je paramagnetická látka schopna absorbovat teplo z vychlazovaného prostoru, postupně se ohřívá podél izopolní křivky na teplotu  $T_i$ . V pracovním cyklu jsme se opět dostali do výchozího bodu (A) a cyklus může začít znovu.



Obr. 2 Cyklus adiabatické demagnetizace.

V této aparatuře je jako chladicí látka použito gadolinium, které při teplotě 294 K prochází magnetickým fázovým přechodem z paramagnetického do feromagnetického stavu. V okolí teploty magnetického fázového přechodu je možné pozorovat magnetokalorický jev a využít jej v chladicím cyklu adiabatické demagnetizace. Budeme se tedy zabývat přímým měřením magnetokalorického jevu a měřením teploty v průběhu cyklu adiabatické demagnetizace.

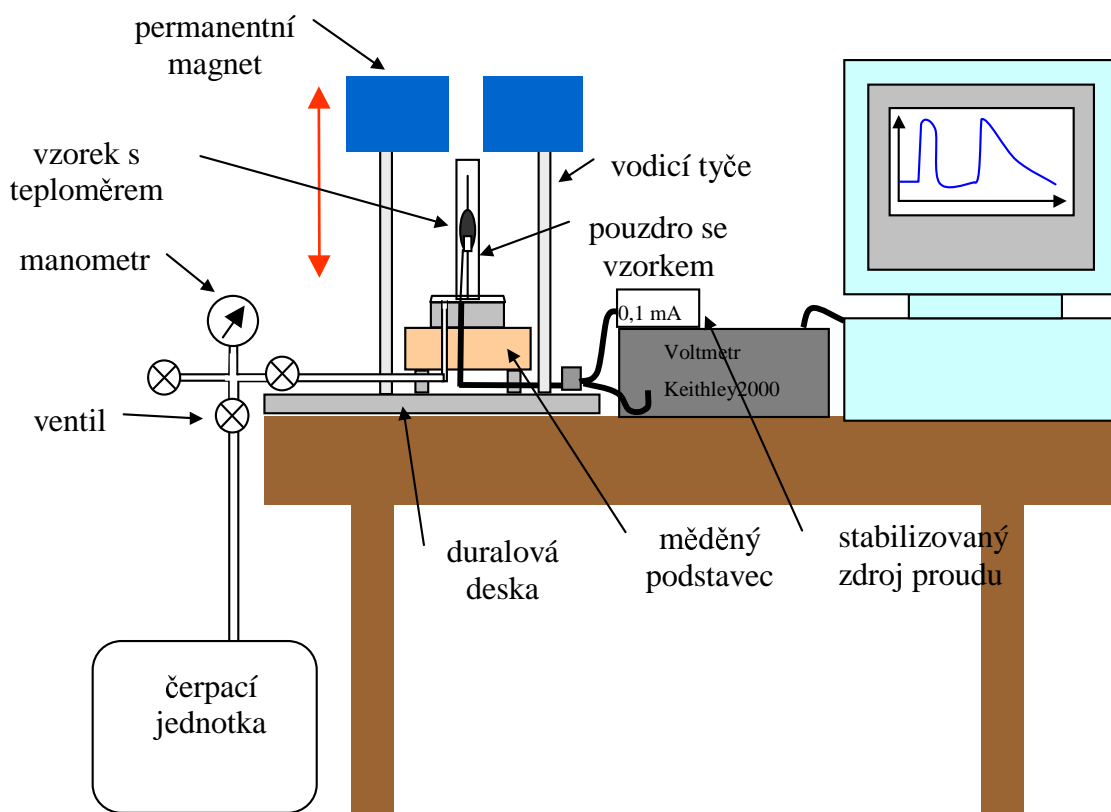
### Experimentální uspořádání

Na obr. 3 je schematicky zakreslena celá aparatura, na které lze demonstrovat cyklus adiabatické demagnetizace a přímé měření magnetokalorického jevu.

Na duralové desce je přišroubován měděný podstavec. Na horní straně podstavce je přišroubován textitový rámeček, na kterém je na silonových nitích zavěšen vzorek vykazující magnetokalorický jev – obr. 5 a). Přímě na vzorku je přilepen teploměr. Textitový rámeček je přiklopen tenkostěnným nerezovým pouzdem, které je pomocí matice přichyceno na měděný podstavec. Rámeček se vzorkem je tedy uložen ve vakuově těsné komůrce. Po vyčerpání výměnného plynu z komůrky je vzorek tepelně izolován od okolí.

V duralové desce jsou ukotveny dvě vodicí tyče pro permanentní magnet a umožňují pohyb magnetu ve vertikálním směru. Pohybem magnetu směrem dolů se do otvoru ve středu magnetu zasune pouzdro se vzorkem a proběhne magnetizace vzorku. Naopak proces demagnetizace se provádí zvednutím magnetu. V průběhu magnetizace či demagnetizace je

přes voltmetr a počítač snímána teplota vzorku a na obrazovce počítače je možné přímo sledovat změny teploty.



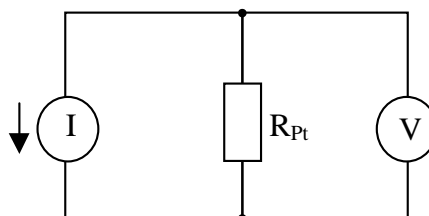
Obr. 3 Schematicky zakreslené zařízení, na němž lze proměřit cyklus adiabatické demagnetizace a magnetokalorický jev.

Na aparaturu je možné připojit čerpací jednotku s rotační vývěvou a s turbomolekulární vývěvou. Tlak v komůrce se vzorkem lze snížit přibližně na  $2 \cdot 10^{-2}$  Pa.

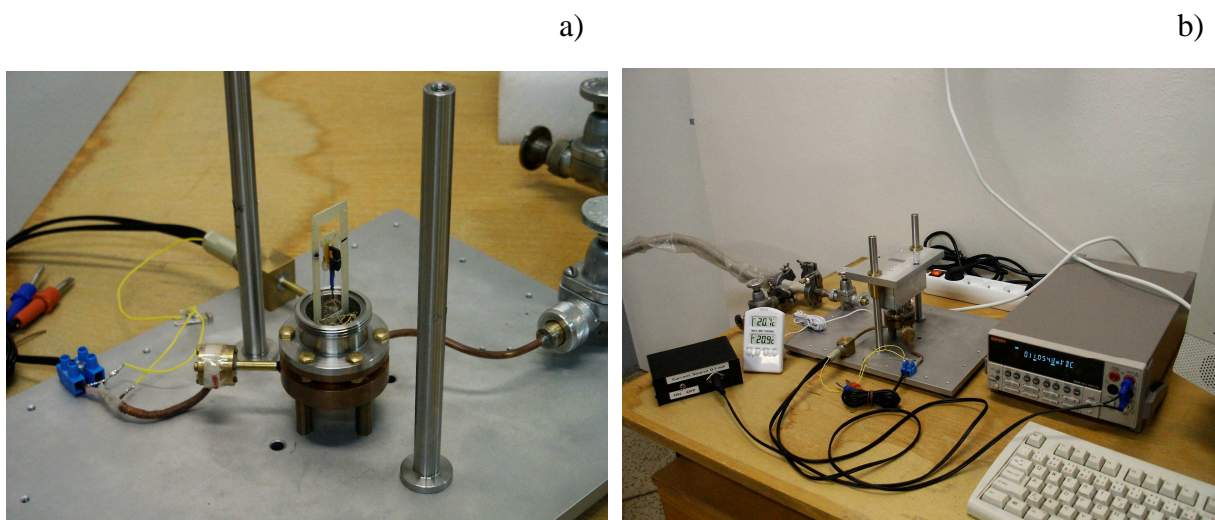
V této aparatuře je k měření použit platinový odporový teploměr. Závislost odporu  $R$  na teplotě  $t$  {teplota ve stupních Celsia} je dána výrazem

$$R = 0,3832t + 99,599 \quad (5).$$

Odporový teploměr je připojen na stabilizovaný zdroj proudu ( $I = 0,10306$  mA) a multimetrem Keithley se odečítá napětí na voltmetru. Zapojení je schematicky zakresleno na obr. 4. Z naměřených hodnot napětí se podle Ohmova zákona vypočítá hodnota odporu a podle vzorce 5 se snadno vyhodnotí teplota.



Obr. 4 Náskres zapojení odporového teploměru při měření teploty.



Obr. 5 a) Vzorek s teploměrem zavěšený v textitovém rámečku. b) Celá sestava připravená k měření.



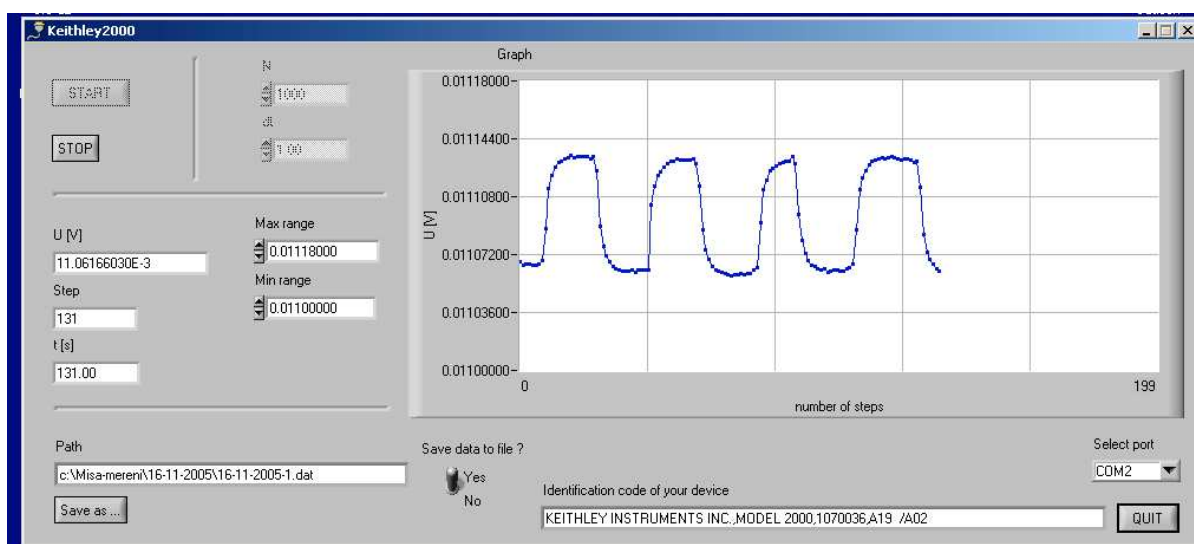
Obr. 6 Celé zařízení s připojenou čerpací jednotkou.

### Program Keithley2000.exe

Multimetr Keithley 2000 měří hodnoty napětí na platinovém odporovém teploměru. Program Keithley2000.exe řídí krokované měření, provádí sběr naměřených dat a zobrazuje naměřené hodnoty v grafu na obrazovce počítače. Na obr. 7 je zobrazeno dialogové okno programu Keithley2000.exe.

Před začátkem měření je nutné provést následující kroky (doporučujeme dodržet toto pořadí kroků):

1. Zapnout multimetr.
2. Spustit program Keithley2000.exe  
(Plocha\AD-DEMAG\Keithlely2000\Keithlely2000.exe).
3. Inicializovat komunikační port - zvolit com2 a na dialogovém okně se po chvíli objeví jméno a identifikační číslo multimetru (multimetr může být zapojen i do komunikačního portu com1)
4. Je vhodné do multimetru zapojit příklady od platinového teploměru tak, abychom měřili kladné hodnoty napětí. Tedy do zdířek „Input (1000 V peak)“ zapojíme banánky: červený do červené zdířky a modrý do černé zdířky. Ke zdroji proudu vede z teploměru pětikolíkový konektor a tam je polarita proudu předem určena.
5. V tuto chvíli se v dialogovém okně objevila hodnota napětí na platinovém teploměru a je možné nastavit interval napětí, který bude zobrazován v grafu. Doporučujeme hodnoty „Max range“ a „Min range“ nastavit o 0,1 mV větší/menší než je naměřená hodnota napětí.
6. Před začátkem měření je dobré zvolit krok měření „dt“, který může být v intervalu od 0,25 s do 20 s. Nejvhodnější je krok měření 1 s. Počet kroků N může být od 1 do 20 000, vhodné je zvolit N minimálně 1000.
7. Pokud chceme naměřená data ukládat do souboru, klikneme na políčko „Save as“, zadáme jméno souboru a cestu, kam se má soubor uložit, a klikneme na „Save data to file – Yes“. V prvním měření je vhodné zkontrolovat, zda se data opravdu ukládají. Data se ukládají do dvou sloupců, v prvním je číslo kroku měření a v druhém je naměřená hodnota napětí.
8. Pomocí políček „Start“ a „Stop“ spouštíme a ukončujeme měření. Během měření není možné hodnoty N, dt, Max range a Min range změnit.



Obr. 7 Dialogové okno programu Keithley2000.exe.



### Vyhodnocení přítoků tepla

Vzorek není možné ideálně adiabaticky izolovat od okolí. Při měření v režimu magnetizace, relaxace, demagnetizace, relaxace vidíme, že dochází ke změnám teploty aniž by docházelo ke změně magnetického pole. Tyto změny teploty jsou způsobeny parazitními přítoky tepla od okolí. Přítoky tepla jsou způsobeny vedením tepla po manganinových drátcích a po vlasci, zářením, vířivými proudy a Jouleovým ohřevem od protékajícího proudu odporovým teploměrem. Jednotlivé přítoky tepla je možné vypočítat s použitím následujících vzorců [1]:

a) vedením

$$\dot{Q}_V = \frac{S}{l} \kappa (T_2 - T_1) \quad (6);$$

b) zářením

$$\dot{Q}_Z = 4\pi r^2 \varepsilon \sigma (T_2^4 - T_1^4) \quad (7);$$

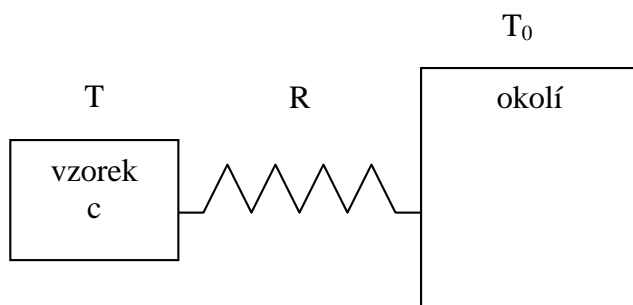
c) vířivými proudy

$$\dot{Q}_P = \frac{r^2 V \dot{B}^2}{8\rho} \quad (8);$$

d) Jouleovo teplo

$$\dot{Q}_J = RI^2 \quad (9),$$

kde  $\dot{Q}$  značí přítok tepla za jednotku času,  $S$  průřez materiálu,  $l$  délku materiálu,  $\kappa$  koeficient tepelné vodivosti,  $r$  je poloměr vzorku,  $\varepsilon$  koeficient emisivity stěn (zde uvažujeme  $\varepsilon = 0,2$ ),  $\sigma$  Stefan-Boltzmannova konstanta ( $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$ ),  $T_1$  je počáteční teplota,  $T_2$  koncová teplota,  $V$  objem vzorku,  $\dot{B}$  je změna intenzity magnetického pole v čase,  $\rho$  je měrný elektrický odpor vzorku,  $R$  elektrický odpor teploměru a  $I$  je proud protékající teploměrem.



Obr. 8 Pomocný náčrt k vyhodnocení tepelné izolace vzorku.

Kvalitu tepelné izolace vzorku můžeme také vyhodnotit z experimentu. Vzorek Gd, který je v pouzdru tepelně izolován od okolí, s okolím interaguje jen tepelnou vazbou o tepelném odporu  $R$ . Tepelnou vazbu zde představují manganinové drátky, vlasec a plyn v pouzdru se vzorkem. Vzorek o teplotě  $T$  a tepelné kapacitě  $C$  je umístěn v pouzdru a je od okolí o teplotě  $T_0$  a nekonečně velké tepelné kapacitě adiabaticky izolován. Situace je

schématicky zakreslena na (obr. 8). Pokles teploty vzorku v průběhu relace, která následuje po magnetizaci, můžeme popsat následujícím výrazem

$$\frac{T - T_0}{T_0} = e^{-\frac{\tau}{CR}} \quad (10),$$

kde  $T$  je teplota vzorku,  $T_0$  je teplota okolí,  $\tau$  je čas,  $C$  je tepelná kapacita vzorku a  $R$  je tepelný odpor. Křivku, v které je zaznamenán pokles teploty v průběhu relaxace je možné proložit exponenciální funkcí, ze které je možné vyhodnotit parametr  $R$ . Čím větší je parametr  $R$  v daném experimentu, tím lépe je vzorek izolován.

Materiály vykazující magnetokalorický jev se používají k magnetickému chlazení. Adiabatická demagnetizace se původně používala k získávání teplot nižších než 20 K. Od 80. let 20. století bylo objeveno několik materiálů s výrazným magnetokalorickým jevem v oblasti pokojových teplot. Magnetické refrigerátory s těmito materiály by mohly sloužit jako domácí chladničky nebo jako klimatizační zařízení. Takováto chladicí zařízení mají několik vhodných vlastností. Nepoužívají se v nich látky nebezpečné pro životní prostředí nebo látky ničící ozónovou vrstvu. Ve srovnání s klasickými chladicími zařízeními, která pracují na principu vypařování kapaliny, magnetické refrigerátory vykazují lepší termodynamickou účinnost, což se projeví menší spotřebou energie. Vývoj těchto refrigerátorů stále pokračuje a v laboratořích ve světě bylo zkonstruováno několik zařízení, která již byla úspěšně testována.

### Používané parametry

gadolinium:	$m(\text{Gd}) = 0,765 \text{ g}$ $\rho(\text{Gd}) = 1,34 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$ $r = 3 \text{ mm}$
vlasec:	$d_v = 0,2 \text{ mm}$ $\kappa = 0,25 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ $l_v = 0,02 \text{ m}$
manganin:	$d_m = 0,07 \text{ mm}$ $\kappa = 19 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ $l_m = 0,02 \text{ m}$
permanentní magnet	$B = 1,3 \text{ T}$
zdroj proudu	$I = 0,10306 \text{ mA}$
platinový odporový teploměr	$R = 0,3832 \cdot t + 99,599 \text{ [ } \Omega \text{ ]}$

### Literatura

- [1] M. Rotter: Fyzikální základy a technika nízkoteplotního experimentu. SPN Praha, 1982
- [2] Š. Jánoš: Fyzika nízkých teplot. Alfa Bratislava, 1980.
- [3] F. Pobell: Matter and Methods at Low Temperatures, Springer Berlin, 1992.
- [4] B. F. Yu, Q. Gao, B. Zhang, X. Z. Meng, Z. Chen: Review on research of room temperature magnetic refrigeration. Internal Journal of Refrigeration 26 (2003) 622 - 636.
- [5] V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, Jr.: Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration. JMMM 200 (1999) 44 - 56.

### **3 ADIABATICKÁ DEMAGNETIZACE JAKO CHLADICÍ METODA**

Za podpory laboratoře distančního vzdělávání Matematicko-fyzikální fakulty UK v Praze vznikl výukový film se jménem: Adiabatická demagnetizace jako chladicí metoda.

Cílem tohoto výukového filmu bylo přiblížit studentům středních škol oblast fyziky nízkých teplot a seznámit je s metodou adiabatické demagnetizace. Tento film bude vystaven na internetu a také bude součástí výukového CD o fyzice.

Části filmu byly natočeny na katedře fyziky nízkých teplot MFF UK a část filmu byla nakreslena. K filmu byl také namluven doprovodný text.

Film je k nahlédnutí na přiloženém CD: Adiabaticka-demagnetizace.wmv.

## 4 ZÁVĚR

Magnetické chlazení se od počátku 20. století rozvíjí jako způsob dosahování nízkých teplot. V této době se magnetické refrigerátory používají k získání teplot mezi 20 K a několika milikelviny v laboratořích na světě. Používají se ke chlazení vzorků, na nichž je prováděn základní materiálový výzkum nebo na vesmírných stanicích a pozemských sondách, kde magnetické refrigerátory chladí detektory elektromagnetického záření o nízkých energiích.

Přibližně od 70. let 20. století se rozvíjí nová větev magnetického chlazení, jedná se o oblast pokojových teplot. Byly objeveny materiály s výrazným magnetokalorickým jevem, které je možné využít k magnetickému chlazení a již dokonce bylo otestováno několik magnetických refrigerátorů operujících v oblasti pokojových teplot. Na těchto materiálech je možné demonstrovat princip magnetického chlazení a provést cyklus adiabatické demagnetizace přímo v oblasti pokojových teplot na k tomu určeném zařízení. Cílem doktorského studia bylo zkonstruovat úlohu pro studenty do fyzikálního praktika, na níž by se studenti mohli prakticky seznámit s magnetokalorickým jevem a adiabatickou demagnetizací.

V první části disertační práce je popsán princip magnetického chlazení a jsou zde shrnuty nejnovější poznatky a technické pokroky z oblasti magnetického chlazení, nejprve je popsána oblast nízkých teplot, poté následuje přehled magnetického chlazení v oblasti pokojových teplot. V první části kapitoly o experimentálních výsledcích je popsán experiment, při kterém byl proměřován magnetokalorický jev na zařízení PPMS pomocí speciálně upraveného držáčku vzorku. Magnetokalorický jev byl proměřován na vzorku  $TbAl_2$  v teplotách okolo 100 K.

V druhé části této kapitoly je popsána aparatura, která byla sestavena a je určena pro studenty jako jedna z fyzikálního praktika. Na této aparatuře lze proměřovat cyklus adiabatické demagnetizace a magnetokalorický jev přímo v oblasti pokojových teplot.

U několika materiálů byl vyhodnocen magnetokalorický jev z měření měrné tepelné kapacity nebo magnetizace. Nejvhodnější z těchto materiálů byly proměřovány v aparatuře a byl u nich přímo proměřen magnetokalorický jev. Výsledky měření jsou zaznamenány v kapitole 2.2.5. Nejvhodnějším materiálem pro demonstraci magnetického chlazení je gadolinium. Při adiabatické demagnetizaci byl pozorován pokles teploty o 1,79 °C.

V závěru druhé kapitoly je didaktický text pro studenty, který bude sloužit jako zadání úlohy.

Během doktorského studia se naskytla možnost spolupráce s Laboratoří distančního vzdělávání MFF UK a byl vytvořen výukový film o adiabatické demagnetizaci. Film je zaznamenán na příloženém CD.

V poslední části disertační práce je seznam materiálů, u nichž byl pozorován magnetokalorický jev.

Zařízení určené k demonstraci magnetického chlazení v oblasti pokojových teplot, které bude tvořit jednu z úloh fyzikálního praktika, bylo vytvořeno s podporou grantu UK č. 219/2005 – B – FYZ a Výzkumného záměru č. 0021620834.

## SEZNAM PUBLIKACÍ

- 1) Blažková M. Development of Adiabatic Demagnetization. WDS'03, Proceedings of Contributed Papers, Part III, 651-654.
- 2) Blažková M., Rotter M., Svoboda P., Šantavá E., Šebek J.: Adiabatic demagnetization and magnetocaloric effect of TbAl<sub>2</sub>. Czechoslovak Journal of Physics (2004), 54, Suppl. D, 331-334.
- 3) Blažková M., Krtička M., Rotter M., Brewer W. D., Prandolini M. J.: NMR/ON of <sup>60</sup>Co experiments on the neutron activated Fe-Co alloy. Czechoslovak Journal of Physics (2004), 54, Suppl. D, 623-626.
- 4) Blažková M.: Magnetické chlazení. Pokroky matematiky, fyziky a astronomie. 50, 4 (2005).

## LITERATURA

- [1] F. POBELL: *Matter and Methods at Low Temperatures*. Springer, Berlin 1992.
- [2] W. F. GIAUQUE, D. P. MACDOUGALL: *Attainment of Temperatures Below 1° Absolute By Demagnetization of  $Gd_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$* . Phys. Rev. 43 (1933) 768.
- [3] M. ODEHNAL: *Supravodivost a jiné kvantové jevy*. Academia, Praha 1992.
- [4] O. V. LOUNASMAA: <http://boojum.hut.fi/research/magnetism/zero.html>
- [5] Š. JÁNOŠ: *Fyzika nízkých teplôt*, Alfa, Bratislava 1980.
- [6] WILLIAM F. GIAUQUE – Biography.  
<http://nobelprize.org/chemistry/laureates/1949/giauque-bio.html>
- [7] W. F. GIAUQUE: *Some consequences of low temperature research in chemical thermodynamics*. Nobel Lecture, December 12, 1949.  
<http://nobelprize.org/chemistry/laureates/1949/giauque-lecture.html>
- [8] CH. KITTEL: *Úvod do fyziky pevných látek*. Academia, Praha 1985.
- [9] M. ROTTER: *Fyzikální základy a technika nízkoteplotního experimentu*. SPN, Praha 1982.
- [10] R. S. ŠRAFTA a kol.: *Fyzika nízkých teplot*. MAFYZPRESS, Praha 1998.
- [11] P. A. BROMLEY: *Development of an Adiabatic Demagnetisation Refrigerator for use in Space*. Ph. D. Thesis, University of London 1999, <http://www.niac.man.ac.uk/~pab/pubs/phd.html>
- [12] B. DAUDIN, A. A. LACAZE, B. SALCE: *DyVO<sub>4</sub>-Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: A Composite material to achieve magnetic refrigeration using a cycle with internal heat transfer*. Cryogenics 22, 9 (1982) 439
- [13] A. KASHANI, B. P. M. HELVENSTEIJN, F. J. MCCORMACK, A. L. SPIVAK: *Performance of a Magnetic Refrigerator Operating Between 2 K and 10 K*. Adv. Cryog. Eng. 41 (1996) 1313.  
[http://irtek.arc.nasa.gov/CryoGroup/archive/AK\\_CEC95.word](http://irtek.arc.nasa.gov/CryoGroup/archive/AK_CEC95.word)
- [14] Heat Switches: [http://irtek.arc.nasa.gov/HeatSwitch\\_page/HeatSwitch.html](http://irtek.arc.nasa.gov/HeatSwitch_page/HeatSwitch.html)
- [15] A. KASHANI, B. P. M. HELVENSTEIJN, F. J. MCCORMACK: *Methods of Improving the Transfer of Heat across the Cooper and Gadolinium Gallium Garnet Interface*. Adv. Cryog. Eng. 43 (1994) 1303. [http://irtek.arc.nasa.gov/CryoGroup/archive/BH\\_CEC93.word](http://irtek.arc.nasa.gov/CryoGroup/archive/BH_CEC93.word)
- [16] *The GSFC Advanced Adiabatic Demagnetization Refrigerator (AADR)*.  
[http://www.wp.edu/~sallyh/cadr/mqp\\_SNJGS01.pdf](http://www.wp.edu/~sallyh/cadr/mqp_SNJGS01.pdf)
- [17] JANIS RESEARCH COMPANY: *Adiabatic Demagnetization Refrigerator Systems*.  
<http://www.janis.com/p-adr.html>, <http://www.janis.com/p-adr2.html>, <http://www.janis.com/p-adr3.html>
- [18] J. A. BARCLAY: *A 4 K to 20 K rotational-cooling magnetic refrigerator capable of 1 mW to > 1 W operation*. Cryogenics 20, 8 (1980) 467-471.
- [19] C. ZIMM, A. JASTRAB, A. STERNBERG, V. PECHARSKY, K. GSCHNEIDNER, JR., M. OSBORNE, I. ANDERSON: *Description and performance of a near-room temperature magnetic refrigerator*. Adv. Cryo. Eng. 43 (1998) 1759 - 1766.

- [20] B. F. YU, Q. GAO, B. ZHANG, X. Z. MENG, Z. CHEN: *Review on research of room temperature magnetic refrigeration*. Internal Journal of Refrigeration 26 (2003) 622 - 636.
- [21] K. A. GSCHNEIDNER, JR., V. K. PECHARSKY: *Magnetic refrigeration materials (invited)*, J. Appl. Phys. 85 (1999) 5365.
- [22] G. V. BROWN: *Magnetic heat pumping near room temperature*. J. Appl. Phys. 47, 8 (1976) 3673 – 3680.
- [23] V. K. PECHARSKY, K. A. GSCHNEIDNER, JR.: *Some common misconceptions concerning magnetic refrigerant materials*. J. Appl. Phys. 90, 9 (2001) 4614.
- [24] V. K. PECHARSKY, K. A. GSCHNEIDNER, JR.: *Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration*. JMMM 200 (1999) 44 - 56.
- [25] V. K. PECHARSKY, K. A. GSCHNEIDNER, JR.: *Magnetocaloric effect from indirect measurements: Magnetisation and heat capacity*. J. Appl. Phys. 86, 1 (1999) 565.
- [26] K. A. GSCHNEIDNER, JR., V. K. PECHARSKY: *The influence of magnetic field on the thermal properties of solids*. Mater. Sci. Eng. A 287 (2000) 301-310.
- [27] T. TOHEI, H. WADA, T. KANOMATA: *Large Magnetocaloric effect of  $Mn_{3-x}Co_xGaC$* . JMMM 272 - 276 (2004) e585 – e586.
- [28] TH. STRÄSSLE, A. FURRER, Z. HOSSAIN, CH. GEIBEL: *Magnetic cooling by the application of external pressure in rare-earth compounds*. Phys. Rev. B 67 (2003) 054407.
- [29] K. A. MÜLLER, F. FAUTH, S. FISCHER, M. KOCH, A. FURRER: *Cooling by adiabatic pressure application in  $Pr_{1-x}La_xNiO_3$* . Appl. Phys. Lett. 73, 8 (1998) 1056.
- [30] F. W. WANG, X. X. ZHANG, F. X. HU: *Large magnetic entropy change in  $TbAl_2$  and  $(Tb_{0.4}Gd_{0.6})Al_2$* . Appl. Phys. Lett. 77, 9 (2000) 1360 – 1362.
- [31] DUNHUI WANG, ZHIDA HAN, QINGQI CAO, SONLING HUANG, JIANRONG ZHANG, YOUWEI DU: *The reduced Curie temperature and magnetic entropy changes in  $Gd_{1-x}In_x$  alloys*. J. All. Comp. 396 (2005) 22 – 24.
- [32] K. A. GSCHNEIDNER, JR., V. K. PECHARSKY, A. O. TSOKOL: *Recent developments in magnetocaloric materials*. Rep. Prog. Phys. 68 (2005) 1479 - 1539.
- [33] V. K. PECHARSKY, K. A. GSCHNEIDNER, JR.: *Tunable magnetic regenerator alloys with a giant magnetocaloric effect for magnetic refrigeration from ~ 20 to ~ 90 K*. Appl. Phys. Lett. 70, 24 (1997) 3299 – 3301.
- [34] V. K. PECHARSKY, K. A. GSCHNEIDNER, JR.: *Giant Magnetocaloric Effect in  $Gd_5(Si_2Ge_2)$* . Phys. Rev. Lett. 78, 23 (1997) 4494 – 4497.
- [35] K. A. GSCHNEIDNER, JR., V. K. PECHARSKY: *The giant magnetocaloric effect between 190 and 300 K in the  $Gd_5Si_xGe_{1-x}$  alloys for  $1.4 \leq x \leq 2.2$* . JMMM 267 (2003) 60 - 68.
- [36] KUN XIE, ZHANBO SUN, YAOMIN ZHU, SEN YANG, XIAOPING SONG: *Magnetic entropy change in  $(Gd_{1-x}Dy_x)_5Si_4$* . J. All. Comp. 372 (2004) 49 – 51.
- [37] H. WADA, Y. TANABE: *Gigant magnetocaloric effect of  $MnAs_{1-x}Sb_x$* . Appl. Phys. Lett. 79, 20 (2001) 3302 – 3304.
- [38] H. WADA, T. MORIKAWA, K. TANIGUCHI, T. SAHIBATA, Y. YAMADA, Y. AKISHIGE: *Giant magnetocaloric effect of  $MnAs_{1-x}Sb_x$  in the vicinity of first-order magnetic transition*. Physica B 328 (2003) 114 - 116.
- [39] E. BRÜCK, O. TEGUS, X. W. LI, F. R. DE BOER, K. H. J. BUSCHOW: *Magnetic refrigeration – towards room-temperature applications*. Physica B 327 (2003) 431.
- [40] E. BRÜCK, M. ILYN, A. M. TISHIN, O. TEGUS: *Magnetocaloric effects in  $MnFeP_{1-x}As_x$  – based compounds*. JMMM 290-291 (2005) 8.



- [41] O. TEGUS, E. BRÜCK, K. H. J. BUSCHOW, F. R. DE BOER, *Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications*. Nature 415 (2002) 150.
- [42] E. BRÜCK, O. TEGUS, L. ZHANG, X. W. LI, F. R. DE BOER, K. H. J. BUSCHOW: *Magnetic refrigeration near room temperature with  $Fe_2P$  – based compounds*. J. Alloys and Compounds 383 (2004) 32.
- [43] O. TEGUS, B. FUQUAN, W. DAGULA, L. ZHANG, E. BRÜCK, P. Z. LI, F. R. DE BOER, K. H. J. BUSCHOW: *Magnetic-entropy change in  $Mn_{1,1}Fe_{0,9}P_{0,7}As_{0,3-x}Ge_x$* . J. All. Comp. 396 (2005) 6.
- [44] T. HASIMOTO, T. KUZUHARA, M. SAHASHI, K. INOMATA: *New application of complex magnetic materials to the magnetic refrigerant in an Ericsson magnetic refrigerator*. J. Appl. Phys. 62, 9 (1987) 3873 – 3878.
- [45] J. OTA: *Kryogenní technika a její aplikace*. ČVUT, Praha 2004.
- [46] C. R. CROSS, J. A. BARCLAY, A. J. DEGREGORIA, S. R. JAEGER, J. W. JOHNSON: *Optimal temperature-entropy curves for magnetic refrigeration*. Adv. Cryo. Eng. 33 (1988) 767 – 775.
- [47] S. J. LEE, J. M. KENKEL, V. K. PECHARSKY, D. C. JILES: *Permanent magnet array for the magnetic refrigerator*. J. Appl. Phys. 91 (2002) 8894.
- [48] C. B. ZIMM, J. W. JOHNSON, R. W. MURPHY: *Test results on a 50 K magnetic refrigerator*. Adv. Cryog. Eng. 41 (1996) 1675.
- [49] G. GREEN, J. CHAFE, J. STEVENS, J. HUMPHREY: *A gadolinium-terbium active regenerator*. Adv. Cryog. Eng. 35 (1990) 1165 – 1174.
- [50] P. WEISS: *Magnetic refrigerator gets down and homey*. <http://www.sciencenews.org/20020105/fob2.asp>
- [51] [http://www.jarn.co.jp/News/2003\\_Q2/30520\\_Chubu\\_Magnet\\_cool.htm](http://www.jarn.co.jp/News/2003_Q2/30520_Chubu_Magnet_cool.htm)
- [52] J. G. WEISEND II: *Handbook of cryogenic engineering*. Taylor & Francis, USA, 1998.
- [53] Y. XU, M. MEIER, P. DAS, M. R. KOBLISCHKA, U. HARTMANN: *Perovskite manganites: potential materials for magnetic cooling at or near room temperature*. Crystal Engineering 5 (2002) 383 – 389.
- [54] Quantum Design. <http://www.qdots.com>
- [55] J. JELÍNEK, Z. MÁLEK: *Kryogenní technika*. SNTL Praha 1982.
- [56] S. FUJIEDA, A. FUJITA, K. FIKAMICHI: *Large Magnetocaloric effect in  $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$  itinerant-electron metamagnetic compounds*. Appl. Phys. Lett. 81, 7 (2002) 1276 – 1278.
- [57] X. X. ZHANG, G. H. WEN, F. W. WANG, W. H. WANG, H. C. YU, G. H. WU: *Magnetic entropy change in Fe-based compound  $LaFe_{10,6}Si_{2,4}$* . Appl. Phys. Lett. 77, 19 (2000) 3072 – 3074.
- [58] Y. CHEN, F. WANG, B. SHEN, G. WANG, J. SUN: *Magnetism and magnetic entropy change of  $LaFe_{11,6}Si_{1,4}C_x$  ( $x = 0 - 6$ ) interstitial compounds*. J. Appl. Phys. 93, 2 (2003) 1323 – 1325.
- [59] F. POBELL: *Matter and Methods at Low Temperatures*, Springer Berlin, 1992.
- [60] C. HAGMANN, D. J. BENFORD, P. L. RICHARDS: *Paramagnetic Salt Pill Design for magnetic Refrigerators Used In-Space Applications*. Cryogenics 34, 3 (1994) 213 – 219.
- [61] S. HANANY: *The MAX and MAXIMA experiments*. [http://arxiv.org/PS\\_cache/astro-ph/pdf/9609/9609098.pdf](http://arxiv.org/PS_cache/astro-ph/pdf/9609/9609098.pdf), vystaveno: 1996, staženo: 2005
- [62] Low Temperature Laboratory, Helsinki, Finland: <http://ltl.tkk.fi/milestonesnj.html>, staženo: 2005

## PŘÍLOHA – PŘEHLED MATERIÁLŮ S MAGNETOKALORICKÝM JEVEM

V následujících tabulkách jsou přehledně sepsány materiály, u nichž byl pozorován magnetokalorický jev. V tabulce 1 jsou tyto materiály uspořádány podle teploty, při níž dochází u daného materiálu k magnetickému fázovému přechodu. V tabulce 2 jsou materiály uspořádány abecedně podle chemického složení. V tabulce 3 jsou odkazy na články v časopisech, odkud byly informace čerpány.

**Tabulka 1**

Sloučenina	$T_C$ [K]	$-\Delta S_M$ [J/kg·K] *[J/mol·K]	$\Delta B$ [T]	$-\Delta T_{ad}$ [K]	$\Delta B$ [T]	Literatura
CeCoIn <sub>5</sub>	2,3					BIA02a
TmAl <sub>2</sub>	5	*7	5			RAN01b
Ce <sub>3</sub> Pd <sub>20</sub> Ge <sub>6</sub>	4,2					STR02a
ErNiAl	6	22	5	6,5	5	KOR98a
Er <sub>6</sub> Ni <sub>2</sub> Sn	7					VAS02a
ErNi <sub>2</sub>	7	*6	5	10,5	5	RAN01a
PrPb <sub>3</sub>	3,5					VOL02a
HoGa <sub>2</sub>	8	*10,5	1,8			AOK00a
La <sub>0,62</sub> Gd <sub>0,05</sub> Ca <sub>0,33</sub> MnO <sub>3</sub>	2,8	5,8	1,5			HUA97a
TmAl <sub>2</sub>	10	*7	5			RAN01b
TmCu	10	*2	4	2,5		RAW01b
NdNi <sub>2</sub>	11	*4	5	7	5	RAN01a
Tb <sub>0,15</sub> Y <sub>0,85</sub> Al <sub>2</sub>	11	1,2	2			BOH02a
ErAl <sub>2</sub>	12	*10,5	5			RAN01b
Tb <sub>0,20</sub> Y <sub>0,8</sub> Al <sub>2</sub>	12	2,4	2			BOH02a
TmAg	9,5	*1,25	4	3	4	RAW01b
Tb <sub>0,25</sub> Y <sub>0,75</sub> Al <sub>2</sub>	14	2,5	2			BOH02a
CsCuCl <sub>3</sub>	10,5					BUG02a
HoNi <sub>2</sub>	15	*9	5	14	5	RAN01a, RAN02h
GdMgGa	15,3					CAN00c
CeCu <sub>0,86</sub> Ge <sub>2</sub>	16		4	2,5		RAW01a
Gd <sub>0,2</sub> Er <sub>0,8</sub> NiAl	16	17,2	5	7	5	KOR98a
Tb <sub>0,35</sub> Y <sub>0,65</sub> Al <sub>2</sub>	16	3,5	2			BOH02a

Sloučenina	$T_C$ [K]	$-\Delta S_M$ [J/kg·K] *[J/mol·K]	$\Delta B$ [T]	$-\Delta T_{ad}$ [K]	$\Delta B$ [T]	Literatura
CeCuGe <sub>2</sub>	17		8	4,5		RAW01d
Er <sub>6</sub> Ni <sub>2</sub> Sn	17					VAS02a
ErAl <sub>2</sub>	18	*11	5	16	7,5	RAN02a, RAN98a
DyNi <sub>2</sub>	20	*6	5	9	5	RAN01a, RAN98a
PrNi <sub>2</sub>	20	*0,7	5	1,5		RAN01a
Gd <sub>2</sub> PdSi <sub>3</sub>	21	*4	4	4,5	4	SAM00a
GdPd <sub>2</sub> Si	21	*4	4	5	4	RAW01c
Dy <sub>0,25</sub> Er <sub>0,75</sub> Al <sub>2</sub>	22	22	5			KOR98a
Gd <sub>0,4</sub> Er <sub>0,6</sub> NiAl	22	15	5	6,4	5	KOR98a
Tb <sub>0,4</sub> Y <sub>0,6</sub> Al <sub>2</sub>	22	4,5	2			BOH02a
ErCo <sub>2</sub>	23	10	4			OLI02a, WAD99c
Tb <sub>2</sub> BdSi <sub>3</sub>	23	*0,5	5			MAJ00a
DyNiAl	24	12	5			KOR98a
Gd <sub>0,45</sub> Er <sub>0,55</sub> NiAl	24	14	5	5,6	5	KOR98a
PrCu <sub>0,76</sub> Ge <sub>2</sub>	24		4	3	4	RAW01a
Er <sub>5</sub> Si <sub>4</sub>	25					HOL67a
Gd <sub>0,50</sub> Er <sub>0,50</sub> NiAl	26	12,5	5	5,5	5	KOR98a
RbCuCl <sub>3</sub>	18,9					PER00b
PrCu <sub>0,76</sub> Ge <sub>2</sub>	27		8	5,7		RAW01d
Er <sub>0,8</sub> Y <sub>0,2</sub> Co <sub>2</sub>	28	*9	4			OLI02a
GdRu <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>	29					TEG02b
Gd <sub>0,54</sub> Er <sub>0,46</sub> NiAl	30	12	5	5,2	5	KOR98a
HoAl <sub>2</sub>	30	*6,5	5			RAN01b
PrAl <sub>2</sub>	30	*4	5			RAN01b
Tb <sub>0,5</sub> Y <sub>0,5</sub> Al <sub>2</sub>	30	7,5	2			BOH02a
GdRu <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>	32	5	4			TEG02b
Dy <sub>0,4</sub> Er <sub>0,6</sub> Al <sub>2</sub>	34	25	5			KOR98a
Er <sub>0,8</sub> Y <sub>0,2</sub> Co <sub>2</sub>	34	*11,6	4			OLI02a
ErCo <sub>2</sub>	34	*12	6	12	6	RAN02b
GdNiGa	30,5					CAN99d
Dy <sub>0,7</sub> Ni <sub>0,3</sub>	35	47	4			LIU96b
Er <sub>0,7</sub> Fe <sub>0,3</sub>	35	50	4			LIU96c
Er <sub>6</sub> Ni <sub>2</sub> Sn	35					VAS02a
Er <sub>70</sub> Fe <sub>30</sub>	35	12	8	3,6		LIU96a
ErCo <sub>2</sub>	35	*7	2			DUC02a
La <sub>0,83</sub> Li <sub>0,1</sub> Ti <sub>0,4</sub> Mn <sub>0,6</sub> O <sub>3</sub>	35	0,9	3			BOH98b
Gd <sub>0,60</sub> Er <sub>0,40</sub> NiAl	36	12	5	4,8	5	KOR98a
Dy <sub>0,5</sub> Er <sub>0,5</sub> Al <sub>2</sub>	38		7,5	13	7,5	RAN02a
DyMn <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>	40	*5	5			WAD00c
Gd <sub>5</sub> Ge <sub>4</sub>	40	26	5			PECH97a

Sloučenina	$T_C$ [K]	$-\Delta S_M$ [J/kg·K] *[J/mol·K]	$\Delta B$ [T]	$-\Delta T_{ad}$ [K]	$\Delta B$ [T]	Literatura
TbNi <sub>2</sub>	37,5	*7	5	8	5	RAN01a
La <sub>0,65</sub> Ca <sub>0,35</sub> Ti <sub>0,4</sub> Mn <sub>0,6</sub> O <sub>3</sub>	42	0,6	3			BOH98b
Gd <sub>0,70</sub> Er <sub>0,30</sub> NiAl	44	10,5	5	4,6	5	KOR98a
Dy <sub>0,7</sub> Er <sub>0,3</sub> Al <sub>2</sub>	48		7,5	11	7,5	RAN02a
Ho <sub>70</sub> Fe <sub>30</sub>	50					LIU96a
La <sub>0,65</sub> Ca <sub>0,35</sub> Ti <sub>0,4</sub> Mn <sub>0,6</sub> O <sub>3</sub>	50	0,53	3			BOH99c
GdNiAl	56	9	5	4,4	5	KOR98a
GdMgAl	59					CAN00c
La <sub>0,85</sub> Li <sub>0,15</sub> Ti <sub>0,3</sub> Mn <sub>0,7</sub> O <sub>3</sub>	60	1,1	3			BOH98b
RbMnBr <sub>3</sub>	8,54					PER98a
DyAl <sub>2</sub>	65	*4,2	5			RAN01b, RAN02a, RAN98a, RAN00a
NdAl <sub>2</sub>	65	*2	5			RAN01b
Y <sub>3</sub> Co <sub>8</sub> Sn <sub>4</sub>	61,5					CAN00a
Gd <sub>5</sub> (Si <sub>0,085</sub> Ge <sub>0,915</sub> ) <sub>4</sub>	70	60	5			PECH97a
YbAs	72	*1	2			RAN01g
Tb <sub>2</sub> AgIn	73	3,5				NEU02a
La <sub>0,65</sub> Ca <sub>0,35</sub> Ti <sub>0,2</sub> Mn <sub>0,8</sub> O <sub>3</sub>	75	0,9	3			BOH99c
Ho <sub>5</sub> Si <sub>4</sub>	76					HOL67a, PAR80a
La <sub>0,917</sub> Li <sub>0,05</sub> Ti <sub>0,2</sub> Mn <sub>0,8</sub> O <sub>3</sub>	77	1,7	3			BOH98b
Er	85	7,17	6			TIS90a
HoCo <sub>2</sub>	85	*8	6	5	6	RAN02b
La <sub>0,65</sub> Ca <sub>0,35</sub> Ti <sub>0,2</sub> Mn <sub>0,8</sub> O <sub>3</sub>	87	0,9	3			BOH98b
La <sub>0,958</sub> Li <sub>0,025</sub> Ti <sub>0,1</sub> MnO <sub>3</sub>	90	2,0	3			BOH98b
La <sub>0,958</sub> Li <sub>0,025</sub> Ti <sub>0,1</sub> Mn <sub>0,9</sub> O <sub>3</sub>	90	2,0	3			BOH98b
La <sub>0,958</sub> Li <sub>0,025</sub> Ti <sub>0,1</sub> Mn <sub>0,9</sub> O <sub>3</sub>	90	2	3			PECH01d
Pd <sub>40</sub> Ni <sub>22,5</sub> Fe <sub>17,5</sub> P <sub>20</sub>	94	0,58	5			SHE02a
Tb <sub>5</sub> Ge <sub>4</sub>	95	3,6	5			MOR01a
GdNiIn	93,5					CAN99d
La <sub>0,65</sub> Ca <sub>0,35</sub> Ti <sub>0,1</sub> Mn <sub>0,9</sub> O <sub>3</sub>	100	1,3	3			BOH99c
La <sub>0,65</sub> Ca <sub>0,35</sub> Ti <sub>0,1</sub> Mn <sub>0,9</sub> O <sub>3</sub>	100	1,3	3			PECH01d
TbAl <sub>2</sub>	100	*3,5	5			RAN01b
Tb <sub>5</sub> (Si <sub>0,5</sub> Ge <sub>0,5</sub> ) <sub>4</sub>	102	22	5			MOR01a
La <sub>0,65</sub> Ca <sub>0,35</sub> Ti <sub>0,1</sub> Mn <sub>0,9</sub> O <sub>3</sub>	103	1,3	3			BOH98b
Gd <sub>3</sub> Co <sub>8</sub> Sn <sub>4</sub>	102,5					CAN00a
Dy <sub>70</sub> Fe <sub>30</sub>	108	0,9	1			LIU96a
La <sub>x</sub> Ca <sub>1-x</sub> MnO <sub>3</sub> $0 \leq x \leq 0,2$	115					COH02a
Tb <sub>5</sub> (Si <sub>0,5</sub> Ge <sub>0,5</sub> ) <sub>4</sub>	116	12	5			THU02a
GdFeSi	118		9	4,5	9	NAP00b
Sm <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> MnO <sub>3</sub>	120					ABR01a, LUZ01a

Sloučenina	$T_C$ [K]	$-\Delta S_M$ [J/kg·K] *[J/mol·K]	$\Delta B$ [T]	$-\Delta T_{ad}$ [K]	$\Delta B$ [T]	Literatura
$La_{0,65}Nd_{0,05}Ca_{0,3}Mn_{0,9}Fe_1O_3$	125	0,4	1			WAN01b
$DyCo_2$	130	*6	6	4	6	RAN02b
$Gd_{0,7}Ni_{0,3}$	130	25	4			LIU96c
$Gd_{70}Ni_{30}$	130	7 široké max.	8	3,4		LIU96a
Ho	135	10,9	6			TIS90a
$Dy_5Si_4$	140					HOL67a, PAR80a
$Gd_5(Si_{0,25}Ge_{0,75})_4$	140	68	5			PECH97a
$DyCo_2$	142					WAN02a
$YCo_{12}B_6$	148,5					SEU98a
$Nd_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$	155	2,8	1			SAN01a
$Pr_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$	161	7,1	1			CHEN00a
$GdNi_2$	77,85	*3,5	5	3	5	RAN01a
$GaCo_{12}B_6$	162					SEU98a
$GdAl_2$	170					PECH97d
$La_{1,6}Ca_{1,4}Mn_2O_7$	170	4	1,5			ZHO99a
Dy	178	14,1	6			TIS90a
$Gd_{0,65}Co_{0,35}$	180	21	4			LIU96c
$Nd_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$	183	2,63	1			CHEN01a
$La(Fe_{0,9}Si_{0,1})_{13}$	184	28	2	8,1	2	FUJ02a
$LaFe_{11,44}Al_{1,56}$	186					HUF01b
$La(Fe_{0,89}Si_{0,11})_{13}$	188	24	2	7,5	2	FUJ02a
$La(Fe_{0,87}Si_{0,13})_{13}$	195	20	2	6,5	2	FUJ02a
$La(Fe_{0,98}C_{0,02})_{1,97}Al_{1,3}$	198	10,6	5			HUF00c
$La_{0,65}Nd_{0,05}Ca_{0,3}Mn_{0,9}Cr_1O_3$	200	0,9	1			WAN01b
$La_{0,87}Sr_{0,13}MnO_3$	196,5	5,5	3			SZE00a
$Er_{0,2}Tb_{0,8}Co_2$	205	6	4,75			GOM02a
$La(Fe_{0,877}Si_{0,123})_{13}$	208	14	2			FUJ02a
$LaFe_{11,4}Si_{1,6}$	208	19,4	5			HUF01a
$La_{1,4}Ca_{1,6}Mn_2O_7$	211	2,7				HIM01a
$Tb_5(Si_{0,75}Ge_{0,25})_4$	215	6	5			THU02a
$Gd_{65}Co_{35}$	220	3,6	8	2,8	8	LIU96a
$La_{1-x}Ca_xMnO_3$	220	5,5	1,5			GUO97a
$Tb_5Si_4$	223,2	9	5			SPI01a
$La_{0,8}Ca_{0,2}MnO_3$	225	5,25	1,5			ZHO99a
$La_{0,5}Nd_{0,2}Ca_{0,3}MnO_3$	227	2,5	1			WAN01a
$Hf_{0,83}Ta_{0,17}Fe_2$	230	1,46	0,9			HER96a
$La_{0,60}Y_{0,07}Ca_{0,33}MnO_3$	230	1,5	3			PECH01d
$La_{0,60}Y_{0,07}MnO_6$	230	1,5	3			ZHA96b
$La_{0,8}Ca_{0,2}MnO_3$	230	5,5	1,5			GUO98a
Tb	230	15,1	6			TIS90a

Sloučenina	T <sub>C</sub> [K]	-ΔS <sub>M</sub> [J/kg·K] *[J/mol·K]	ΔB [T]	-ΔT <sub>ad</sub> [K]	ΔB [T]	Literatura
TbCo <sub>2</sub>	233	5,23	4,5			GOM02a
La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> CoO <sub>3</sub>	235	1,45	1,7			CHAU99a
La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> CoO <sub>3</sub>	235	1,2	1,5			CHAU99a
Tb <sub>5</sub> Si <sub>4</sub>	235	9,5	5			MOR01a
Fe <sub>0,9</sub> Zr <sub>0,1</sub>	237	6,52	7			MAE83a
La <sub>0,55</sub> Nd <sub>0,15</sub> Ca <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub>	237	2,1	1			WAN01a
Gd <sub>5</sub> (Si <sub>0,43</sub> Ge <sub>0,57</sub> ) <sub>4</sub>	240	40	5			PECH97a
Gd <sub>5</sub> (Si <sub>x</sub> Ge <sub>1-x</sub> ) <sub>4</sub>	240					CAS02a
La <sub>0,2</sub> Sr <sub>0,8</sub> CoO <sub>3</sub>	240	0,56	1,35			LUO02a
TbCo <sub>2</sub>	240	1	1			DUC02a
La <sub>0,25</sub> Sr <sub>0,75</sub> CoO <sub>3</sub>	245	0,63	1,35			LUO02a
La <sub>1,2</sub> Yb <sub>0,2</sub> Ca <sub>1,6</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	246	2,1				HIM01a
La <sub>0,84</sub> Sr <sub>0,16</sub> MnO <sub>3</sub>	243,5	2,7	1,5			SZE00a
Gd <sub>5</sub> (Si <sub>0,45</sub> Ge <sub>0,55</sub> ) <sub>4</sub>	248	20	5			PECH01a, CAS02a
Gd <sub>5</sub> (Si <sub>0,5</sub> Ge <sub>0,5</sub> ) <sub>4</sub>	250	18	5			PECH01a, CAS02a
La <sub>0,3</sub> Sr <sub>0,7</sub> CoO <sub>3</sub>	250	0,79	1,35			LUO02a
La <sub>0,6</sub> Nd <sub>0,1</sub> Ca <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub>	250	1,9	1			WAN01a
La <sub>0,35</sub> Sr <sub>0,75</sub> CoO <sub>3</sub>	252	0,86	1,35			LUO02a
La <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> CoO <sub>3</sub>	252	0,87	1,35			LUO02a
La <sub>0,4</sub> Sr <sub>0,6</sub> CoO <sub>3</sub>	253	0,94	1,35			LUO02a
La <sub>0,45</sub> Sr <sub>0,55</sub> CoO <sub>3</sub>	255	1,04	1,35			LUO02a
La <sub>0,65</sub> Ca <sub>0,35</sub> MnO <sub>3</sub>	255	5,2	3			PECH01d
La <sub>0,67</sub> Ca <sub>0,33</sub> MnO <sub>δ</sub>	259	2,6	3			ZHA96b
La <sub>0,65</sub> Ca <sub>0,35</sub> MnO <sub>3</sub>	260	4,25	2			BOH99c
La <sub>0,67</sub> Ca <sub>0,33</sub> MnO <sub>3</sub>	260	1	1			HUE02a, ZHA96b
La <sub>2/3</sub> Ca <sub>1/3</sub> MnO <sub>3</sub>	260	3,73	1			MIR02a
Gd <sub>5</sub> Si <sub>1,95</sub> Ge <sub>2,05</sub>	262					CHER02a
La <sub>0,6</sub> Ca <sub>0,4</sub> Mn <sub>0,6</sub> O <sub>3</sub>	263	5	3			BOH98b
La <sub>0,6</sub> Ca <sub>0,4</sub> MnO <sub>3</sub>	263	5,0	3			BOH98b, DAN98a
Gd <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub>	264	80 mJ/cm <sup>3</sup> K	10	10	10	NIU01a
Gd <sub>0,73</sub> Dy <sub>0,27</sub>	265	10	5			PECH97a
La <sub>0,65</sub> Nd <sub>0,05</sub> Ca <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub>	265	1,6	1			WAN01a
La <sub>0,5</sub> Gd <sub>0,2</sub> Sr <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub>	270	8,8	8			SUN02d
La <sub>0,65</sub> Nd <sub>0,05</sub> Ca <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub>	270	1,7	1			WAN01b
La <sub>0,8</sub> Ag <sub>0,2</sub> MnO <sub>3</sub>	270	3,4	3			PECH01d
La <sub>1,4</sub> Ca <sub>1,6</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	270	16,8	5			ZHU02a
Gd <sub>4</sub> (Bi <sub>0,25</sub> Sb <sub>0,75</sub> ) <sub>3</sub>	272	76 mJ/cm <sup>3</sup> K	10	12	10	NIU01a
La(Fe,Co) <sub>11,83</sub> Al <sub>1,17</sub>	273	10	5			FEN01a
TbCo <sub>2</sub>	273	2,63	4,5			GOM02a
La(Fe <sub>0,88</sub> Si <sub>0,12</sub> ) <sub>13</sub> H <sub>1,0</sub>	274	19	2	6,2	2	FUJ02a

Sloučenina	$T_C$ [K]	$-\Delta S_M$ [J/kg·K] *[J/mol·K]	$\Delta B$ [T]	$-\Delta T_{ad}$ [K]	$\Delta B$ [T]	Literatura
$La_{0,5}Gd_{0,2}Sr_{0,3}MnO_3$	270,5	6	5			SUN02b
$La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$	275	1,3	1			WAN01a
$La_{2/3}(Ca_{0,95}Sr_{0,05})_{1/3}MnO_3$	275	3,23	1			MIR02a
$Gd_5Si_2Ge_2$	276	18,5	5	12	5	PECH97b
$Gd_5(Si_{0,5}Ge_{0,5})_4$	280	18	5			PECH97a
$La_{2/3}(Ca_{0,85}Sr_{0,15})_{1/3}MnO_3$	284	2,1	1			MIR02a
$Gd_{2,5}Tb_{2,5}Si_4$	279,9	8	5			SPI01a
$MnAs_{0,9}Sb_{0,1}$	288	30	5			WAD01a
$Gd_4(Bi_{0,5}Sb_{0,5})_3$	289	75 $mJ/cm^3K$	10	12	10	NIU01a
$La_{0,83}Ag_{0,17}MnO_3$	290	2	1			NGU02a
$La(Fe_{0,89}Si_{0,11})_{13}H_{1,3}$	291	24	2	6,9	2	FUJ02a
Gd	294	5	2	4,7	2	DAN98a, HUA97a
$Gd_4Pr_1Si_4$	291,5	6,1	5			SPI01a
$La_{0,8}Ag_{0,2}MnO_3$	296	2,5	1			NGU02a
$La_{2/3}(Ca,Pb)_{1/3}MnO_3$	296	2,5	7			SUN02a
$La_{2/3}(Ca_{0,75}Sr_{0,25})_{1/3}MnO_3$	298	1,9	1			MIR02a
$Gd_3Tb_2Si_4$	296,3	8,9	5			SPI01a
$MnFeP_{0,45}As_{0,55}$	300	18	5			TEG02a
$La_{0,78}Ag_{0,22}MnO_3$	305	2,8	1			NGU02a
$Gd_4(Bi_{0,75}Sb_{0,25})_3$	306	72 $mJ/cm^3K$	10	12	10	NIU01a
$MnAs_{0,95}Sb_{0,05}$	310	31	5			WAD01a
$Gd_{4,25}Pr_{0,75}Si_4$	303,9	7,5	5			SPI01a
$Gd_{3,5}Tb_{1,5}Si_4$	311,1	9,5	5			SPI01a
$Gd_4Tb_1Si_4$	318	8,2	5			SPI01a
$Gd_7Pd_3$	318		5	8,5	5	CAN02a
MnAs	318	40	5	13	5	WAD01a
$Gd_{4,5}Pr_{0,5}Si_4$	316,3	8	5			SPI01a
$La_{0,65}Y_{0,05}Sr_{0,3}MnO_3$	320	4,8	6			PECH01d
$La_{0,67}Sr_{0,33}Mn_{0,9}Cr_{0,1}O_3$	328	5	5			SUN01a
$Gd_4Bi_3$	332	66 $mJ/cm^3K$	10	12	1,2	NIU01a
$La_{2/3}(Ca_{0,5}Sr_{0,5})_{1/3}MnO_3$	338	1,63	1			MIR02a
$Gd_{4,5}Tb_{0,5}Si_4$	333,6	8,2	5			SPI01a
$Gd_5Si_4$	345,7	8,2	5			SPI01a
$La_{2/3}(Ca_{0,25}Sr_{0,75})_{1/3}MnO_3$	362	1,55	1			MIR02a
$La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$	380	1,5	1			MIR02a

Tabulka 2

Sloučenina	T <sub>C</sub> [K]	-ΔS <sub>M</sub> [J/kg·K] *[J/mol·K]	ΔB [T]	-ΔT <sub>ad</sub> [K]	ΔB [T]	Literatura
CeCoIn <sub>5</sub>	2,3					BIA02a
TmAl <sub>2</sub>	5	*7	5			RAN01b
Ce <sub>3</sub> Pd <sub>20</sub> Ge <sub>6</sub>	4,2					STR02a
ErNiAl	6	22	5	6,5	5	KOR98a
Er <sub>6</sub> Ni <sub>2</sub> Sn	7					VAS02a
ErNi <sub>2</sub>	7	*6	5	10,5	5	RAN01a
PrPb <sub>3</sub>	3,5					VOL02a
HoGa <sub>2</sub>	8	*10,5	1,8			AOK00a
La <sub>0,62</sub> Gd <sub>0,05</sub> Ca <sub>0,33</sub> MnO <sub>3</sub>	2,8	5,8	1,5			HUA97a
TmAl <sub>2</sub>	10	*7	5			RAN01b
TmCu	10	*2	4	2,5		RAW01b
NdNi <sub>2</sub>	11	*4	5	7	5	RAN01a
Tb <sub>0,15</sub> Y <sub>0,85</sub> Al <sub>2</sub>	11	1,2	2			BOH02a
ErAl <sub>2</sub>	12	*10,5	5			RAN01b
Tb <sub>0,20</sub> Y <sub>0,8</sub> Al <sub>2</sub>	12	2,4	2			BOH02a
TmAg	9,5	*1,25	4	3	4	RAW01b
Tb <sub>0,25</sub> Y <sub>0,75</sub> Al <sub>2</sub>	14	2,5	2			BOH02a
CsCuCl <sub>3</sub>	10,5					BUG02a
HoNi <sub>2</sub>	15	*9	5	14	5	RAN01a, RAN02h
GdMgGa	15,3					CAN00c
CeCu <sub>0,86</sub> Ge <sub>2</sub>	16		4	2,5		RAW01a
Gd <sub>0,2</sub> Er <sub>0,8</sub> NiAl	16	17,2	5	7	5	KOR98a
Tb <sub>0,35</sub> Y <sub>0,65</sub> Al <sub>2</sub>	16	3,5	2			BOH02a
CeCuGe <sub>2</sub>	17		8	4,5		RAW01d
Er <sub>6</sub> Ni <sub>2</sub> Sn	17					VAS02a
ErAl <sub>2</sub>	18	*11 (ΔB=5T)	7,5	16	7,5	RAN02a, RAN98a
DyNi <sub>2</sub>	20	*6	5	9	5	RAN01a, RAN98a
PrNi <sub>2</sub>	20	*0,7	5	1,5		RAN01a
Gd <sub>2</sub> PdSi <sub>3</sub>	21	*4	4	4,5	4	SAM00a
GdPd <sub>2</sub> Si	21	*4	4	5	4	RAW01c
Dy <sub>0,25</sub> Er <sub>0,75</sub> Al <sub>2</sub>	22	22	5			KOR98a
Gd <sub>0,4</sub> Er <sub>0,6</sub> NiAl	22	15	5	6,4	5	KOR98a
Tb <sub>0,4</sub> Y <sub>0,6</sub> Al <sub>2</sub>	22	4,5	2			BOH02a
ErCo <sub>2</sub>	23	10	4			OLI02a, WAD99c
Tb <sub>2</sub> BdSi <sub>3</sub>	23	*0,5	5			MAJ00a
DyNiAl	24	12	5			KOR98a
Gd <sub>0,45</sub> Er <sub>0,55</sub> NiAl	24	14	5	5,6	5	KOR98a
PrCu <sub>0,76</sub> Ge <sub>2</sub>	24		4	3	4	RAW01a



Sloučenina	$T_C$ [K]	$-\Delta S_M$ [J/kg·K] *[J/mol·K]	$\Delta B$ [T]	$-\Delta T_{ad}$ [K]	$\Delta B$ [T]	Literatura
$Er_5Si_4$	25					HOL67a
$Gd_{0,50}Er_{0,50}NiAl$	26	12,5	5	5,5	5	KOR98a
$RbCuCl_3$	18,9					PER00b
$PrCu_{0,76}Ge_2$	27		8	5,7		RAW01d
$Er_{0,8}Y_{0,2}Co_2$	28	*9	4			OLI02a
$GdRu_2Ge_2$	29					TEG02b
$Gd_{0,54}Er_{0,46}NiAl$	30	12	5	5,2	5	KOR98a
$HoAl_2$	30	*6,5	5			RAN01b
$PrAl_2$	30	*4	5			RAN01b
$Tb_{0,5}Y_{0,5}Al_2$	30	7,5	2			BOH02a
$GdRu_2Ge_2$	32	5	4			TEG02b
$Dy_{0,4}Er_{0,6}Al_2$	34	25	5			KOR98a
$Er_{0,8}Y_{0,2}Co_2$	34	*11,6	4			OLI02a
$ErCo_2$	34	*12	6	12	6	RAN02b
$GdNiGa$	30,5					CAN99d
$Dy_{0,7}Ni_{0,3}$	35	47	4			LIU96b
$Er_{0,7}Fe_{0,3}$	35	50	4			LIU96c
$Er_6Ni_2Sn$	35					VAS02a
$Er_{70}Fe_{30}$	35	12	8	3,6		LIU96a
$ErCo_2$	35	*7	2			DUC02a
$La_{0,83}Li_{0,1}Ti_{0,4}Mn_{0,6}O_3$	35	0,9	3			BOH98b
$Gd_{0,60}Er_{0,40}NiAl$	36	12	5	4,8	5	KOR98a
$Dy_{0,5}Er_{0,5}Al_2$	38		7,5	13	7,5	RAN02a
$DyMn_2Ge_2$	40	*5	5			WAD00c
$Gd_5Ge_4$	40	26	5			PECH97a
$TbNi_2$	37,5	*7	5	8	5	RAN01a
$La_{0,65}Ca_{0,35}Ti_{0,4}Mn_{0,6}O_3$	42	0,6	3			BOH98b
$Gd_{0,70}Er_{0,30}NiAl$	44	10,5	5	4,6	5	KOR98a
$Dy_{0,7}Er_{0,3}Al_2$	48		7,5	11	7,5	RAN02a
$Ho_{70}Fe_{30}$	50					LIU96a
$La_{0,65}Ca_{0,35}Ti_{0,4}Mn_{0,6}O_3$	50	0,53	3			BOH99c
$GdNiAl$	56	9	5	4,4	5	KOR98a
$GdMgAl$	59					CAN00c
$La_{0,85}Li_{0,15}Ti_{0,3}Mn_{0,7}O_3$	60	1,1	3			BOH98b
$RbMnBr_3$	8,54					PER98a
$DyAl_2$	65	*4,2	5			RAN01b, RAN02a, RAN98a, RAN00a
$NdAl_2$	65	*2	5			RAN01b
$Y_3Co_8Sn_4$	61,5					CAN00a
$Gd_5(Si_{0,085}Ge_{0,915})_4$	70	60	5			PECH97a

Sloučenina	$T_C$ [K]	$-\Delta S_M$ [J/kg·K] *[J/mol·K]	$\Delta B$ [T]	$-\Delta T_{ad}$ [K]	$\Delta B$ [T]	Literatura
YbAs	72	*1	2			RAN01g
Tb <sub>2</sub> AgIn	73	3,5				NEU02a
La <sub>0,65</sub> Ca <sub>0,35</sub> Ti <sub>0,2</sub> Mn <sub>0,8</sub> O <sub>3</sub>	75	0,9	3			BOH99c
Ho <sub>5</sub> Si <sub>4</sub>	76					HOL67a, PAR80a
La <sub>0,917</sub> Li <sub>0,05</sub> Ti <sub>0,2</sub> Mn <sub>0,8</sub> O <sub>3</sub>	77	1,7	3			BOH98b
Er	85	7,17	6			TIS90a
HoCo <sub>2</sub>	85	*8	6	5	6	RAN02b
La <sub>0,65</sub> Ca <sub>0,35</sub> Ti <sub>0,2</sub> Mn <sub>0,8</sub> O <sub>3</sub>	87	0,9	3			BOH98b
La <sub>0,958</sub> Li <sub>0,025</sub> Ti <sub>0,1</sub> MnO <sub>3</sub>	90	2,0	3			BOH98b
La <sub>0,958</sub> Li <sub>0,025</sub> Ti <sub>0,1</sub> Mn <sub>0,9</sub> O <sub>3</sub>	90	2,0	3			BOH98b
La <sub>0,958</sub> Li <sub>0,025</sub> Ti <sub>0,1</sub> Mn <sub>0,9</sub> O <sub>3</sub>	90	2	3			PECH01d
Pd <sub>40</sub> Ni <sub>22,5</sub> Fe <sub>17,5</sub> P <sub>20</sub>	94	0,58	5			SHE02a
Tb <sub>5</sub> Ge <sub>4</sub>	95	3,6	5			MOR01a
GdNiIn	93,5					CAN99d
La <sub>0,65</sub> Ca <sub>0,35</sub> Ti <sub>0,1</sub> Mn <sub>0,9</sub> O <sub>3</sub>	100	1,3	3			BOH99c
La <sub>0,65</sub> Ca <sub>0,35</sub> Ti <sub>0,1</sub> Mn <sub>0,9</sub> O <sub>3</sub>	100	1,3	3			PECH01d
TbAl <sub>2</sub>	100	*3,5	5			RAN01b
Tb <sub>5</sub> (Si <sub>0,5</sub> Ge <sub>0,5</sub> ) <sub>4</sub>	102	22	5			MOR01a
La <sub>0,65</sub> Ca <sub>0,35</sub> Ti <sub>0,1</sub> Mn <sub>0,9</sub> O <sub>3</sub>	103	1,3	3			BOH98b
Gd <sub>3</sub> Co <sub>8</sub> Sn <sub>4</sub>	102,5					CAN00a
Dy <sub>70</sub> Fe <sub>30</sub>	108	0,9	1			LIU96a
La <sub>x</sub> Ca <sub>1-x</sub> MnO <sub>3</sub> $0 \leq x \leq 0,2$	115					COH02a
Tb <sub>5</sub> (Si <sub>0,5</sub> Ge <sub>0,5</sub> ) <sub>4</sub>	116	12	5			THU02a
GdFeSi	118		9	4,5	9	NAP00b
Sm <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> MnO <sub>3</sub>	120					ABR01a, LUZ01a
La <sub>0,65</sub> Nd <sub>0,05</sub> Ca <sub>0,3</sub> Mn <sub>0,9</sub> Fe <sub>1</sub> O <sub>3</sub>	125	0,4	1			WAN01b
DyCo <sub>2</sub>	130	*6	6	4	6	RAN02b
Gd <sub>0,7</sub> Ni <sub>0,3</sub>	130	25	4			LIU96c
Gd <sub>70</sub> Ni <sub>30</sub>	130	7 široké max.	8	3,4		LIU96a
Ho	135	10,9	6			TIS90a
Dy <sub>5</sub> Si <sub>4</sub>	140					HOL67a, PAR80a
Gd <sub>5</sub> (Si <sub>0,25</sub> Ge <sub>0,75</sub> ) <sub>4</sub>	140	68	5			PECH97a
DyCo <sub>2</sub>	142					WAN02a
YCo <sub>12</sub> B <sub>6</sub>	148,5					SEU98a
Nd <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> MnO <sub>3</sub>	155	2,8	1			SAN01a
Pr <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> MnO <sub>3</sub>	161	7,1	1			CHEN00a
GdNi <sub>2</sub>	77,85	*3,5	5	3	5	RAN01a
GaCo <sub>12</sub> B <sub>6</sub>	162					SEU98a
GdAl <sub>2</sub>	170					PECH97d
La <sub>1,6</sub> Ca <sub>1,4</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	170	4	1,5			ZHO99a

Sloučenina	T <sub>C</sub> [K]	-ΔS <sub>M</sub> [J/kg·K] *[J/mol·K]	ΔB [T]	-ΔT <sub>ad</sub> [K]	ΔB [T]	Literatura
Dy	178	14,1	6			TIS90a
Gd <sub>0,65</sub> Co <sub>0,35</sub>	180	21	4			LIU96c
Nd <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> MnO <sub>3</sub>	183	2,63	1			CHEN01a
La(Fe <sub>0,9</sub> Si <sub>0,1</sub> ) <sub>13</sub>	184	28	2	8,1	2	FUJ02a
LaFe <sub>11,44</sub> Al <sub>1,56</sub>	186					HUF01b
La(Fe <sub>0,89</sub> Si <sub>0,11</sub> ) <sub>13</sub>	188	24	2	7,5	2	FUJ02a
La(Fe <sub>0,87</sub> Si <sub>0,13</sub> ) <sub>13</sub>	195	20	2	6,5	2	FUJ02a
La(Fe <sub>0,98</sub> C <sub>0,02</sub> ) <sub>1,97</sub> Al <sub>1,3</sub>	198	10,6	5			HUF00c
La <sub>0,65</sub> Nd <sub>0,05</sub> Ca <sub>0,3</sub> Mn <sub>0,9</sub> Cr <sub>1</sub> O <sub>3</sub>	200	0,9	1			WAN01b
La <sub>0,87</sub> Sr <sub>0,13</sub> MnO <sub>3</sub>	196,5	5,5	3			SZE00a
Er <sub>0,2</sub> Tb <sub>0,8</sub> Co <sub>2</sub>	205	6	4,75			GOM02a
La(Fe <sub>0,877</sub> Si <sub>0,123</sub> ) <sub>13</sub>	208	14	2			FUJ02a
LaFe <sub>11,4</sub> Si <sub>1,6</sub>	208	19,4	5			HUF01a
La <sub>1,4</sub> Ca <sub>1,6</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	211	2,7				HIM01a
Tb <sub>5</sub> (Si <sub>0,75</sub> Ge <sub>0,25</sub> ) <sub>4</sub>	215	6	5			THU02a
Gd <sub>65</sub> Co <sub>35</sub>	220	3,6	8	2,8	8	LIU96a
La <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>	220	5,5	1,5			GUO97a
Tb <sub>5</sub> Si <sub>4</sub>	223,2	9	5			SPI01a
La <sub>0,8</sub> Ca <sub>0,2</sub> MnO <sub>3</sub>	225	5,25	1,5			ZHO99a
La <sub>0,5</sub> Nd <sub>0,2</sub> Ca <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub>	227	2,5	1			WAN01a
Hf <sub>0,83</sub> Ta <sub>0,17</sub> Fe <sub>2</sub>	230	1,46	0,9			HER96a
La <sub>0,60</sub> Y <sub>0,07</sub> Ca <sub>0,33</sub> MnO <sub>3</sub>	230	1,5	3			PECH01d
La <sub>0,60</sub> Y <sub>0,07</sub> MnO <sub>δ</sub>	230	1,5	3			ZHA96b
La <sub>0,8</sub> Ca <sub>0,2</sub> MnO <sub>3</sub>	230	5,5	1,5			GUO98a
Tb	230	15,1	6			TIS90a
TbCo <sub>2</sub>	233	5,23	4,5			GOM02a
La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> CoO <sub>3</sub>	235	1,45	1,7			CHAU99a
La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> CoO <sub>3</sub>	235	1,2	1,5			CHAU99a
Tb <sub>5</sub> Si <sub>4</sub>	235	9,5	5			MOR01a
Fe <sub>0,9</sub> Zr <sub>0,1</sub>	237	6,52	7			MAE83a
La <sub>0,55</sub> Nd <sub>0,15</sub> Ca <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub>	237	2,1	1			WAN01a
Gd <sub>5</sub> (Si <sub>0,43</sub> Ge <sub>0,57</sub> ) <sub>4</sub>	240	40	5			PECH97a
Gd <sub>5</sub> (Si <sub>x</sub> Ge <sub>1-x</sub> ) <sub>4</sub>	240					CAS02a
La <sub>0,2</sub> Sr <sub>0,8</sub> CoO <sub>3</sub>	240	0,56	1,35			LUO02a
TbCo <sub>2</sub>	240	1	1			DUC02a
La <sub>0,25</sub> Sr <sub>0,75</sub> CoO <sub>3</sub>	245	0,63	1,35			LUO02a
La <sub>1,2</sub> Yb <sub>0,2</sub> Ca <sub>1,6</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	246	2,1				HIM01a
La <sub>0,84</sub> Sr <sub>0,16</sub> MnO <sub>3</sub>	243,5	2,7	1,5			SZE00a
Gd <sub>5</sub> (Si <sub>0,45</sub> Ge <sub>0,55</sub> ) <sub>4</sub>	248	20	5			PECH01a, CAS02a
Gd <sub>5</sub> (Si <sub>0,5</sub> Ge <sub>0,5</sub> ) <sub>4</sub>	250	18	5			PECH01a, CAS02a

Sloučenina	T <sub>C</sub> [K]	-ΔS <sub>M</sub> [J/kg·K] *[J/mol·K]	ΔB [T]	-ΔT <sub>ad</sub> [K]	ΔB [T]	Literatura
La <sub>0,3</sub> Sr <sub>0,7</sub> CoO <sub>3</sub>	250	0,79	1,35			LUO02a
La <sub>0,6</sub> Nd <sub>0,1</sub> Ca <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub>	250	1,9	1			WAN01a
La <sub>0,35</sub> Sr <sub>0,75</sub> CoO <sub>3</sub>	252	0,86	1,35			LUO02a
La <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> CoO <sub>3</sub>	252	0,87	1,35			LUO02a
La <sub>0,4</sub> Sr <sub>0,6</sub> CoO <sub>3</sub>	253	0,94	1,35			LUO02a
La <sub>0,45</sub> Sr <sub>0,55</sub> CoO <sub>3</sub>	255	1,04	1,35			LUO02a
La <sub>0,65</sub> Ca <sub>0,35</sub> MnO <sub>3</sub>	255	5,2	3			PECH01d
La <sub>0,67</sub> Ca <sub>0,33</sub> MnO <sub>3</sub>	259	2,6	3			ZHA96b
La <sub>0,65</sub> Ca <sub>0,35</sub> MnO <sub>3</sub>	260	4,25	2			BOH99c
La <sub>0,67</sub> Ca <sub>0,33</sub> MnO <sub>3</sub>	260	1	1			HUE02a, ZHA96b
La <sub>2/3</sub> Ca <sub>1/3</sub> MnO <sub>3</sub>	260	3,73	1			MIR02a
Gd <sub>5</sub> Si <sub>1,95</sub> Ge <sub>2,05</sub>	262					CHER02a
La <sub>0,6</sub> Ca <sub>0,4</sub> Mn <sub>0,6</sub> O <sub>3</sub>	263	5	3			BOH98b
La <sub>0,6</sub> Ca <sub>0,4</sub> MnO <sub>3</sub>	263	5,0	3			BOH98b, DAN98a
Gd <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub>	264	80 mJ/cm <sup>3</sup> K	10	10	10	NIU01a
Gd <sub>0,73</sub> Dy <sub>0,27</sub>	265	10	5			PECH97a
La <sub>0,65</sub> Nd <sub>0,05</sub> Ca <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub>	265	1,6	1			WAN01a
La <sub>0,5</sub> Gd <sub>0,2</sub> Sr <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub>	270	8,8	8			SUN02d
La <sub>0,65</sub> Nd <sub>0,05</sub> Ca <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub>	270	1,7	1			WAN01b
La <sub>0,8</sub> Ag <sub>0,2</sub> MnO <sub>3</sub>	270	3,4	3			PECH01d
La <sub>1,4</sub> Ca <sub>1,6</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	270	16,8	5			ZHU02a
Gd <sub>4</sub> (Bi <sub>0,25</sub> Sb <sub>0,75</sub> ) <sub>3</sub>	272	76 mJ/cm <sup>3</sup> K	10	12	10	NIU01a
La(Fe,Co) <sub>11,83</sub> Al <sub>1,17</sub>	273	10	5			FEN01a
TbCo <sub>2</sub>	273	2,63	4,5			GOM02a
La(Fe <sub>0,88</sub> Si <sub>0,12</sub> ) <sub>13</sub> H <sub>1,0</sub>	274	19	2	6,2	2	FUJ02a
La <sub>0,5</sub> Gd <sub>0,2</sub> Sr <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub>	270,5	6	5			SUN02b
La <sub>0,7</sub> Ca <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub>	275	1,3	1			WAN01a
La <sub>2/3</sub> (Ca <sub>0,95</sub> Sr <sub>0,05</sub> ) <sub>1/3</sub> MnO <sub>3</sub>	275	3,23	1			MIR02a
Gd <sub>5</sub> Si <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>	276	18,5	5	12	5	PECH97b
Gd <sub>5</sub> (Si <sub>0,5</sub> Ge <sub>0,5</sub> ) <sub>4</sub>	280	18	5			PECH97a
La <sub>2/3</sub> (Ca <sub>0,85</sub> Sr <sub>0,15</sub> ) <sub>1/3</sub> MnO <sub>3</sub>	284	2,1	1			MIR02a
Gd <sub>2,5</sub> Tb <sub>2,5</sub> Si <sub>4</sub>	279,9	8	5			SPI01a
MnAs <sub>0,9</sub> Sb <sub>0,1</sub>	288	30	5			WAD01a
Gd <sub>4</sub> (Bi <sub>0,5</sub> Sb <sub>0,5</sub> ) <sub>3</sub>	289	75 mJ/cm <sup>3</sup> K	10	12	10	NIU01a
La <sub>0,83</sub> Ag <sub>0,17</sub> MnO <sub>3</sub>	290	2	1			NGU02a
La(Fe <sub>0,89</sub> Si <sub>0,11</sub> ) <sub>13</sub> H <sub>1,3</sub>	291	24	2	6,9	2	FUJ02a
Gd	294	5	2	4,7	2	DAN98a, HUA97a
Gd <sub>4</sub> Pr <sub>1</sub> Si <sub>4</sub>	291,5	6,1	5			SPI01a
La <sub>0,8</sub> Ag <sub>0,2</sub> MnO <sub>3</sub>	296	2,5	1			NGU02a
La <sub>2/3</sub> (Ca,Pb) <sub>1/3</sub> MnO <sub>3</sub>	296	2,5	7			SUN02a

Sloučenina	$T_C$ [K]	$-\Delta S_M$ [J/kg·K] * [J/mol·K]	$\Delta B$ [T]	$-\Delta T_{ad}$ [K]	$\Delta B$ [T]	Literatura
$La_{2/3}(Ca_{0,75}Sr_{0,25})_{1/3}MnO_3$	298	1,9	1			MIR02a
$Gd_3Tb_2Si_4$	296,3	8,9	5			SPI01a
$MnFeP_{0,45}As_{0,55}$	300	18	5			TEG02a
$La_{0,78}Ag_{0,22}MnO_3$	305	2,8	1			NGU02a
$Gd_4(Bi_{0,75}Sb_{0,25})_3$	306	72 $mJ/cm^3K$	10	12	10	NIU01a
$MnAs_{0,95}Sb_{0,05}$	310	31	5			WAD01a
$Gd_{4,25}Pr_{0,75}Si_4$	303,9	7,5	5			SPI01a
$Gd_{3,5}Tb_{1,5}Si_4$	311,1	9,5	5			SPI01a
$Gd_4Tb_1Si_4$	318	8,2	5			SPI01a
$Gd_7Pd_3$	318		5	8,5	5	CAN02a
$MnAs$	318	40	5	13	5	WAD01a
$Gd_{4,5}Pr_{0,5}Si_4$	316,3	8	5			SPI01a
$La_{0,65}Y_{0,05}Sr_{0,3}MnO_3$	320	4,8	6			PECH01d
$La_{0,67}Sr_{0,33}Mn_{0,9}Cr_{0,1}O_3$	328	5	5			SUN01a
$Gd_4Bi_3$	332	66 $mJ/cm^3K$	10	12	1,2	NIU01a
$La_{2/3}(Ca_{0,5}Sr_{0,5})_{1/3}MnO_3$	338	1,63	1			MIR02a
$Gd_{4,5}Tb_{0,5}Si_4$	333,6	8,2	5			SPI01a
$Gd_5Si_4$	345,7	8,2	5			SPI01a
$La_{2/3}(Ca_{0,25}Sr_{0,75})_{1/3}MnO_3$	362	1,55	1			MIR02a
$La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$	380	1,5	1			MIR02a

Tabulka 3

Zkratka	Časopis
ABR01a	Phys. Solid State 43 (4), 715-717, APR 2001, A. I. Abramovich, $\text{Sm}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$
AOK00a	Phys. Rev. B. 62 (13) 8935-8941, OCT 1 2000, Y. Aoki, $\text{HoGa}_2$
BIA02a	Phys. Rev. Lett. 89 (13) 137002, 2002, A. Bianchi, $\text{CeCoIn}_5$
BOH02a	Appl. Phys. Lett., 81 (13), 2002, X. Bohigas, $\text{Tb}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_2$
BOH02b	J. Magn. Magn. Mater. 208 (1-2) 85-92, JAN 2002, X. Bohigas, $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$
BOH98b	Appl. Phys. Lett. 73,390, 1998, X. Bohigas, $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$ , $\text{La}_{0,958}\text{Li}_{0,025}\text{Ti}_{0,1}\text{MnO}_3$
BOH99c	J. Magn. Magn. Mater. 197 445-457, MAY 1999, X. Bohigas, $\text{La}_{0,65}\text{Ca}_{0,35}\text{Ti}_{1-x}\text{MnO}_3$
BUG02a	Phys. Rev. B 6505, (5) 2402, FEB 1 2002, R. Bugel, $\text{CsCuCl}_3$
CAN00a	J. of Mag. and Mag. Mat. ,220, 2000, 39-44, F. Canepa, $\text{R}_3\text{Co}_8\text{Sn}_4$ (R=Y, Gd)
CAN00c	J. Alloy. Compd. 312 (1-2), 12-16, NOV 16 2000, F. Canepa, $\text{GdMgX}$ X=Al, Ga, In
CAN02a	Intermetallics, 10 (7), 731-734, 2002, F. Canepa, $\text{Gd}_7\text{Pd}_3$
CAN99d	J. of Phys. D – Appl. Phys. 32 (21) 2721, NOV 1999, F. Canepa, $\text{GdNiGa}$ , $\text{GdNiIn}$
CAS02a	Phys. Rev. B, 66 (10), 100401, 2002, F. Casanova, $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$
COH02a	Phys. Rev. B 66 (10) 0404, 2002, J. L. Cohn, $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ $0 \leq x \leq 0,2$
DAI02a	J. Alloy. Compd. 311 (1), 22-25, OCT12 2002, W. Dai, $(\text{Gd,Dy})_{1-x}\text{Nd}_x$
DAN98a	Phys. Rev. B 57, 3478, 1998, S. Yu. Dan'kov, Gd
DAS00a	Solid State Commun. 115 (4), 207-211, 2000, I. Das, $\text{PrCo}_2\text{Si}_2$
DIN01a	Mater Sci. Forum 360-3, 553-558, 2001, J. Ding, $\text{Nd}_{33}(\text{Fe}_x\text{Al})_{67}$
DIN01b	J. Alloy Compd. 316 (1-2) 260-263, MAR 2 2001, J. Ding, $\text{NdFeAl}$
DIN02a	Appl. Phys. A – Matter.,75 (4), 535-539, J. Ding, $\text{GdNiAl}$
DUC02a	J. of Mag. and Mag. Mat., 242-245, 2002,873, N. H. Duc, $\text{RCO}_2$
FEN01a	Phys. Rev. B, 64, 2001, 012409, Feng-xia Hu, $\text{La}(\text{Fe,Co})_{11,83}\text{Al}_{1,17}$
FUJ02a	Appl. Phys. Lett. , 81 (7), 2002, 1726, S. Fujeda, $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$
GOM02a	J. Magn. Magn. Mater., 242, 870-872, Part 2, 2002, A. M. Gomes, $(\text{Er,Tb})\text{Co}_2$
GUO97a	Phys. Rev. Lett. 78 (6), 1997, 1142, Z. B. Guo, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$
HER96a	J. Appl. Phys. 79, 5998, 1996, J. F. Herbst, $\text{Hf}_{0,83}\text{Ta}_{0,17}\text{Fe}_2$
HCE98	Handbook of cryogenic engineering, J. G. Weisend II, 1998 Taylor & Francis, USA
HIM01a	Mater. Sci. Forum 373-3, 521-524, 2001, C. Himcinschi, $\text{La}_{1,4-x}\text{Yb}_x\text{Ca}_{1,6}\text{Mn}_2\text{O}_7$
HOL67a	J. Phys. Chem. Solids 28, 2283, 1967, F. Holtzberg, $\text{Dy}_5\text{Si}_4$ , $\text{Ho}_5\text{Si}_4$ , $\text{Er}_5\text{Si}_4$ ,
HUA97a	J. Magn. Magn. Mater. 173, 302, 1997, H. Huang, $\text{La}_{0,62}\text{Gd}_{0,05}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ , Gd
HUE02a	J. Appl. Phys. 91 (12), 9943-9947, JUN 15 2002, L. E. Hueso, $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$
HUF00c	J. Phys.-Condens. Mat. 12 (46), L691-L696, NOV 20 2000, F. X. Hu, $\text{La}(\text{Fe}_{0,98}\text{C}_{0,02})$ ?
HUF01a	Appl. Phys. Lett. 78 (23), 3675-3677, JUN 4 2001, F. X. Hu, $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$
HUF01b	IEEE T Magn. 37 (4) 2328-2330, Part 1, JUL 2001, F. X. Hu, $\text{LaFe}_{11,44}\text{Al}_{1,56}$
CHAU99a	J. Magn. Magn. Mater. 202 (1) 47-52, JUL 1999, S. Chaudhary, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$
CHEN00a	Europhys. Lett. 52 (5), 2000, 589, P. Chen, $\text{Pr}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$
CHEN01a	Chinese J. of Phys. 39 (4), 2001, 357, Peng Chen, $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$
CHEN01b	Chinese Phys. 10 (10) 970-973, OCT 2001, P. Chen, perovskit manganu, $t_c=161$ K, str. 3
CHER02a	Phys. Met. Metallogr 93, S19-S23, Suppl. 1, 2002, A. S. Chernyshov, $\text{Gd}_5(\text{Si}_{1,95}\text{Ge}_{2,05})$
CHEW01a	Acta. Phys. SIN-CH ED 50 (2) 319-323, FEB 2001, W. Chen, $\text{La}_{0,8-x}\text{CaMnO}_3$

Zkratka	Časopis
KAZ00a	J. Exp. Theor. Phys. 91 (3), 524-530, 2000, Z. A. Kazei, PrVO <sub>4</sub>
KAZ01a	J. Magn. Magn. Mater 224 (1), 76-84 FEB 2001, Z. A. Kazei, PrVO <sub>4</sub>
KOR98a	J. Appl. Phys. 84 (10) 5677, NOV 15 1998, B. J. Korte, (Gd <sub>1-x</sub> Er <sub>x</sub> )NiAl
LIU02b	J. Alloy. Compd. 346 (1-2), 314-319, NOV 18 2002, Dy(Co <sub>1-x</sub> Al <sub>x</sub> ) <sub>2</sub>
LIU96a	J. Appl. Phys. , 79, (3), 1996, 1630, X. Y. Liu, RE <sub>70</sub> TM <sub>30</sub>
LIU96b	Adv. Cryog. Eng. 42, 431, 1996, X. Y. Liu, Dy <sub>0.7</sub> Ni <sub>0.3</sub>
LIU96c	J. Appl. Phys. 79 1630, 1996, X. Y. Liu, Er <sub>0.7</sub> Fe <sub>0.3</sub> , Gd <sub>0.65</sub> Co <sub>0.35</sub> , Gd <sub>0.7</sub> Ni <sub>0.3</sub>
LUO02a	J. Magn. Magn. Mater., 242, 760-762, Part 2, 2002, N. H. Luong, La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> CoO <sub>3</sub>
MAE83a	J. Jpn. Inst. Met. 47, 688, 1983, H. Maeda, Fe <sub>0.9</sub> Zr <sub>0.1</sub>
MAJ00a	Phys. Rev. B. 62 (21), 14207-14211, DEC 1 2000, S. Majumdar, Tb <sub>2</sub> BdSi <sub>3</sub>
MIR02a	J. Appl. Phys. 91 (10), 8903-8905, Part 3, MAY 15 2002, J. Mira, La <sub>2/3</sub> (Ca <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> ) <sub>1/3</sub> MnO <sub>3</sub>
MOR01a	Appl. Phys. Lett. 79 (9), 2001, 1318, L. Morellon, Tb <sub>5</sub> (Si <sub>x</sub> Ge <sub>1-x</sub> ) <sub>4</sub>
NAP00a	J. Mater. Chem. 10 (7) 1663-1665, 2000, M. Napoletano, GdFeSi
NAP00b	J. Mat. Chem. 10 (7) 1663, 2000, M. Napoletano, GdFeSi
NEU02a	J. Magn. Magn. Mater. 251 (2), 186-195, 2002, K. U. Neumann, Tb <sub>2</sub> AgIn
NGU02a	Physica B, 319, 2002, 168, Nguyen The Hien, La <sub>1-x</sub> Ag <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>
NIU01a	J. Magn. Magn. Mater. 234 (2), 193-206, SEP 2001, X. J. Niu, Gd <sub>4</sub> (Bi <sub>x</sub> Sb <sub>1-x</sub> ) <sub>3</sub>
OLI02a	J. Appl. Phys. 91 (10), 8879-8881, Part 3, MAY 15 2002, N. A. de Oliveira, Er <sub>1-c</sub> Y <sub>c</sub> Co <sub>2</sub>
PAK01a	IEEE T Magn. 37 (4) 2718-2720, Part 1, JUL 2001, A. B. Pakhomov, Ni-Mn-Ga
PAR80a	Phys. Status Solidi A, 60, K13, 1980, S. Parviainen, Dy <sub>5</sub> Si <sub>4</sub> , Ho <sub>5</sub> Si <sub>4</sub>
PECH01a	Adv. Mater. 13 (9), 683-686, MAY 3 2001, V. K. Pecharsky, Gd <sub>5</sub> (Si <sub>x</sub> Ge <sub>1-x</sub> ) <sub>4</sub>
PECH01d	J. Appl. Phys. 90 (9), 4614-4622, NOV 1 2001, V. K. Pecharsky
PECH97a	Appl. Phys. Lett. 70 (24), 1997, 3299, V. K. Pecharsky, Gd <sub>5</sub> (Si <sub>x</sub> Ge <sub>1-x</sub> ) <sub>4</sub>
PECH97b	Phys. Rev. Lett. 78 (23), 1997, 4494, V. K. Pecharsky, Gd <sub>5</sub> (Si <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> )
PECH97d	Appl. Phys. Lett. 70, 3299, 1997, V. K. Pecharsky, GdAl <sub>2</sub>
PER00b	Eur. Phys. J. B 15 (2), 247-251, MAY 2000, F. W. Perez, RbCuCl <sub>3</sub>
PER98a	Phys. Rev. B, 58 (14), 1998, 9316, F. Perez, RbMnBr <sub>3</sub>
RAN00a	Phys. Rev. B, 61 (1), 2000, 447, P. J. von Ranke, DyAl <sub>2</sub>
RAN01a	Phys. Rev. B, 63, 2001, 184406, P. J. von Ranke, RNi <sub>2</sub> (R=Pr, Nd, Gd, Tb, Ho, Er)
RAN01b	J. of Mag. and Mag. Mat. 226-230, 2001, 970, P. J. von Ranke, RAl <sub>2</sub> (R=Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm)
RAN01g	Phys. Rev. B. 6302 (2), 4422, JAN 1 2001, P. J. von Ranke, YbAs
RAN02a	Phys. Rev. B, 65, 2002, 172411, P. J. von Ranke, (Dy <sub>1-z</sub> Er <sub>z</sub> )Al <sub>2</sub>
RAN02b	Phys. Rev. B, 66, 2002, 094402, P. J. von Ranke, RCo <sub>2</sub> (R=Dy, Ho, Er)
RAN02h	J. Alloy Compd. 344 (1-2), 145-147, OCT7 2002, P. J. von Ranke, HoNi <sub>2</sub>
RAN98a	Phys. Rev. B, 58 (18), 1998, 12110, P. J. von Ranke, DyAl <sub>2</sub> , ErAl <sub>2</sub> , DyNi <sub>2</sub> ,
RAW01a	Phys. Rev. B 6405 (5) 2407, AUG 1 2001, R. Rawat, CeCu <sub>0.86</sub> Ge <sub>2</sub> , PrCu <sub>0.76</sub> Ge <sub>2</sub>
RAW01b	J. Phys. Condens Mat. 13 (19) L379-L387, MAY 14 2001, R. Rawat, TmCu, TmAg
RAW01c	J. Phys. Condens. Mat. 13 (3) L57-L63, JAN 22 2001, R. Rawat, GdPd <sub>2</sub> Si
RAW02d	Phys. Rev. B 6405 (5) 2407 AUG 1 2002, R. Rawat, CeCuGe <sub>2</sub> , PrCu <sub>0.76</sub> Ge <sub>2</sub>
SAM00a	Appl. Phys. Lett. 77 (3) 418-420, JUL 17 2000, E. V. Sampathkumaran, Gd <sub>2</sub> PdSi <sub>3</sub>
SAN01a	Appl. Phys. Lett 79 (13) 2040-2042, SEP 24 2001, P. Sande, Nd <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> MnO <sub>3</sub>
SEU98a	J. Appl. Phys. 81 (5) 2454, MAR 1 1997, Seung Pyo Lee, YCo <sub>12</sub> B <sub>6</sub> , GaCo <sub>12</sub> B <sub>6</sub>

Zkratka	Časopis
SHE02a	J. Appl. Phys., 91 (8), 2002, 5240, T. D. Shen, Pd <sub>40</sub> Ni <sub>22,5</sub> Fe <sub>17,5</sub> P <sub>20</sub>
SHP01a	Phys. Rev. B 6309 (9), 4422, MAR 1 2001
SON02a	J. Alloy Compd. 337, 269-271, MAY 2 2002, Songlin, (Dy <sub>1-z</sub> Er <sub>z</sub> )Al <sub>2</sub>
SON02b	J. Alloy. Compd. 334, 249-252, FEB 28 2002, Songlin, Mn <sub>5-x</sub> Fe <sub>x</sub> Si <sub>3</sub>
SPI01a	J. Appl. Phys. 89 (3), 1738-1745, FEB 1 2001, Y. I. Spitchkin, (Gd <sub>x</sub> R <sub>5-x</sub> )Si <sub>4</sub> R=Pr, Tb
STR02a	J. Appl. Phys. 91 (10), 8543-8545, Part 3, MAY 15 2002, T. Strassle, Ce <sub>3</sub> Pd <sub>20</sub> Ge <sub>6</sub>
SUN00c	J. Magn. Magn. Mater. 219 (2) 183-185, SEP 2000, Y. Sun, La <sub>2/3</sub> Ca <sub>1/3</sub> MnO <sub>3</sub>
SUN01a	J. Magn. Magn. Mater. 232 (3), 205-208, JUL 2001, Y. Sun, La <sub>0,67</sub> Sr <sub>0,33</sub> Mn <sub>0,9</sub> Cr <sub>0,1</sub> O <sub>3</sub>
SUN02a	J. Appl. Phys. 92 (6), 3235-3238, 2002, Y. Sun, La <sub>2/3</sub> (Ca,Pb) <sub>1/3</sub> MnO <sub>3</sub>
SUN02b	J. Magn. Magn. Mater. 238 (1), 25-28 JAN 2002, Y. Sun, (La <sub>0,5</sub> Gd <sub>0,2</sub> )Sr <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub>
SUN02d	J. Magn. Magn. Mater. 238, 25, 2002, Y. Sun, La <sub>0,5</sub> Gd <sub>0,2</sub> Sr <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub>
SZE00a	Appl. Phys. Lett. 77 (7) 1026-1028, AUG 14 2000, A. Szewczyk, La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>
TEG02a	Nature, 415, 2002, 150, O. Tegus, MnFeP <sub>0,45</sub> As <sub>0,55</sub>
TEG02b	J. Appl. Phys. 91 (10), 8528-8530, Part 3, MAY 15 2002, O. Tegus, GdRu <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>
THU02a	J. Magn. Magn. Mater., 242, 841-843, Part 2, 2002, N. P. Thuy, Tb <sub>5</sub> (Si <sub>x</sub> Ge <sub>1-x</sub> ) <sub>4</sub>
TIS90a	Cryogenics 30, 127, 1990, A. M. Tischin, Gd, Tb, Dy, Ho, Er
VAS02a	Czech. Phys. 52 A205-A208 Suppl. A2002, D. Vasylyev, Er <sub>6</sub> Ni <sub>2</sub> Sn
VOL02a	Physica B 312, 855-857, MAR2002, R. Vollmer, PrPb <sub>3</sub>
WAD00c	J. Magn. Magn. Mater. 218 (2-3) 203-210, AUG 2000, H. Wada, DyMn <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>
WAD01a	Appl. Phys. Lett. 79 (20) 3302-3304, NOV 12 2002, H. Wada, MnAs <sub>1-x</sub> Sb <sub>x</sub>
WAD01b	J. Alloy Compd. 316 (1-2) 245-249, MAR 2 2001, H. Wada, Er(Co <sub>1-x</sub> Ni <sub>x</sub> ) <sub>2</sub>
WAD02a	Mater. Trans. 43 (1), 73-77, JAN2002, H. Wada, MnAs <sub>1-x</sub> Sb <sub>x</sub>
WAD99c	Cryogenics 39 (11) 915-919, NOV 1999, H. Wada, ErCo <sub>2</sub>
WAN01a	J. Appl. Phys. 90 (11), 5689-5691, DEC 1 2002, Z. M. Wang, La <sub>0,7-x</sub> Nd <sub>x</sub> Ca <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub>
WAN01b	J. Magn. Magn. Mater. 234 (3), 371-374, SEP 2001, Z. M. Wang, La <sub>0,65</sub> Nd <sub>0,05</sub> Ca <sub>0,3</sub> Mn <sub>0,9</sub> B <sub>0,1</sub> O <sub>3</sub> , (B=Mn, Cr, Fe)
WAN02a	Intermetallics, 10 (8), 819-821, 2002, D. H. Wang, DyCo <sub>2</sub>
WAN02b	Phys. Lett. A 297 (3-4) 247-252, MAY 13 2002, D. H. Wang, (Gd <sub>x</sub> Dy <sub>1-x</sub> )Co <sub>2</sub>
ZHA00a	Mater. Lett. 45 (2) 91-94, AUG 2000, Y. X. Zhang, La <sub>0,75</sub> Sr <sub>x</sub> Ca <sub>0,25-x</sub> MnO <sub>3</sub>
ZHA96b	Appl. Phys. Lett. 69, 3596, 1996, Y. X. Zhang, La <sub>0,67</sub> Sr <sub>0,33</sub> MnO <sub>3</sub>
ZHO99a	J. Appl. Phys. 85 (11) 7975-7977, JUN 1 1999, T. J. Zhou, La <sub>1,6</sub> Ca <sub>1,4</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , La <sub>0,8</sub> Ca <sub>0,2</sub> MnO <sub>3</sub>
ZHU02a	Appl. Phys. Lett. 81 (18) 3416-3418, OCT 28 2002, La <sub>1,4</sub> Ca <sub>1,6</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>