

ÜBER EINEN NEUEN MAGNETOKALORISCHEN EFFEKT

Von N. S. AKULOV und L. W. KIRENSKY

(Eingegangen 20. April, 1940)

Es wurde gezeigt, dass beim Drehen des ferromagnetischen Einkristalls im starken Magnetfeld bei tieferen Temperaturen sich derselbe periodisch erwärmen und abkühlen muss. Das Vorhandensein dieses Effektes wurde an Einkristallen von Ni experimentell nachgewiesen.

Einleitung

In der modernen Theorie des Ferromagnetismus unterscheidet man die drei folgenden wesentlich verschiedenen Magnetisierungsprozesse:

- 1) die Inversion, die bei Materialien mit geringen Koerzitivkraft praktisch ohne Veränderung der inneren Energie verläuft;
- 2) der Drehprozess des resultierenden Spins des Einkristalls gegenüber den Achsen der leichteren Magnetisierung der mit beträchtlicher Veränderung der freien Energie, besonders im Bereiche von tieferen Temperaturen, verläuft;
- 3) der Paraprozess oder «die wahre Magnetisierung», der mit beträchtlicher Veränderung der inneren Energie nur im Bereiche von Temperaturen, die dem Curiepunkt nahestehen, verläuft.

Was die Energieänderung beim Paraprozess anbetrifft, so führte die Berechnung dieser Energie von Weiss zur Feststellung des bekannten magnetokalorischen Effektes, der nach Weiss und Piccard durch folgende Formel bestimmt wird:

$$\Delta T = -\frac{T}{c} \left(\frac{\partial I_s}{\partial T} \right)_H \Delta H. \quad (1)$$

Hier sind T —absolute Temperatur, c —Wärmekapazität der Volumeneinheit, I_s —

Sättigungsmagnetisierung, H —die Änderung des äusseren Magnetfeldes.

Die Formel (1) zeigt, dass der Weiss'sche Effekt nur bei der Änderung des Absolutwertes von H und damit von I_s auftritt. Zahlreiche experimentelle Untersuchungen⁽¹⁾ im Bereiche von hohen Temperaturen bestätigten die Richtigkeit der Formel (1).

Wir werden hier das Bestehen bei tieferen Temperaturen eines neuen magnetokalorischen Effektes experimentell nachweisen, der in einer periodischen Erwärmung und Abkühlung des ferromagnetischen Einkristalls während seiner Drehung im starken Magnetfeld bei $\Delta H = \Delta I_s = 0$ besteht und der dem Drehprozess entspricht.

§ 1. Bekanntlich ergibt das Anisotropiegesetz für die Energiedichte des regulären ferromagnetischen Einkristalls:

$$U = U_0 + K \sum s_i^2 s_j^2 + F \left[\frac{3}{2} \lambda_{100} \left(\sum s_i^2 v_i^2 - \frac{1}{3} \right) + 3 \lambda_{111} \sum s_i s_j v_i v_j \right]; \quad (2)$$

hier ist U_0 eine additive Konstante, die von der Richtung des resultierenden Spins des Einkristalls gegen seine Achsen unabhängig ist, K ist die Anisotropiekonstante,

F ist die elastische Spannung, λ_{100} und λ_{111} sind die Werte der Magnetostraktion bei der Sättigung längs der tetragonalen und trigonalen Achsen, s_i und s_j —die Richtungskosinusse der Magnetisierung und v_i und v_j —die der Spannung.

Bekanntlich hat man im allgemeinen Fall für die freie Energiedichte $dU = HdI_p$, wo I_p die dem Felde parallele Magnetisierungskomponente ist. Berücksichtigt man, dass in starken Feldern $I_p = I_s$, so erhalten wir:

$$dU = HdI_s. \quad (3)$$

Die Entropiedichte $\eta_1 = -\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_H$.

Aus der Formel (3) erhalten wir dann die dem Paraprozess entsprechende Entropiedichte:

$$\eta_1 = -H \left(\frac{\partial I_s}{\partial T}\right)_H. \quad (4)$$

Dieser Entropieteil bezieht sich zum Paraprozess und hängt nicht von der Richtung des Magnetfeldes H oder I_s gegenüber den Kristallachsen ab.

Analog erhält man aus der Formel (2) für den Teil der Entropiedichte eines undeformierten Kristalls ($F=0$), die von s_i und s_j abhängt, d. h. dem Drehungsprozess entspricht:

$$\eta_2 = -\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_H \sum s_i^2 s_j^2. \quad (5)$$

Was den Teil der Entropieänderung anbetrifft, die dem Inversionsprozess, d. h. der Grenzverschiebung zwischen den Gebieten spontaner Magnetisierung entspricht, so ist sie gering, was aus der Magnetisierungskurve von Einkristallen ersichtlich ist:

$$\int_0^{I_A} HdI_p \rightarrow 0,$$

wo I_A der Beendigung des Inversionsprozesses entspricht. Nach (5) und (6) ist die Zunahme der Entropiedichte eines undeformierten Einkristalls:

$$\eta = -H \left(\frac{\partial I_s}{\partial T}\right)_H - \left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_H \sum s_i^2 s_j^2. \quad (6)$$

Hieraus ist die Grösse des magnetokalorischen Effektes leicht zu berechnen. Tatsächlich ist $d\eta = cdT/T$ und aus der Formel (6) erhalten wir sofort bei unabhängigen Variablen H , s_i und s_j :

$$\Delta T = -\frac{T}{c} \left(\frac{\partial I_s}{\partial T}\right)_H \Delta H - \frac{T}{c} \left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_H \Delta \sum s_i^2 s_j^2. \quad (7)$$

In der Formel (7) entspricht das erste Glied dem Weiss'schen magnetokalorischen Effekt.

Betrachtet man nun den Fall, wo H dem Absolutwert nach unverändert bleibt und sich nur seine Richtung relativ den Kristallachsen ändert, so erhält man aus der Formel (7) den Ausdruck für den neuen magnetokalorischen Effekt, der dem Drehungsprozess entspricht:

$$\Delta T_{dr} = -\frac{T}{c} \left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_H \Delta \sum s_i^2 s_j^2. \quad (8)$$

Die Abhängigkeit K von T für tiefere Temperaturen wird durch die von Akulov⁽²⁾ abgeleitete Formel bestimmt.

$$K = K_0 (1 - aT^2). \quad (9)$$

Brüchatov und Kirensky⁽³⁾ zeigten auf Grund von zahlreichen Messungen, dass im allgemeinen Falle

$$K = K_0 e^{-aT^2}. \quad (10)$$

Bei tieferen Temperaturen geht (10) in (9) über.

Aus (8) und (10) erhält man:

$$\Delta T_{dr} = 2aK_0 \frac{T^2}{c} e^{-aT^2} \Delta \sum s_i^2 s_j^2, \quad (11)$$

oder auch

$$\Delta T_{dr} = \frac{2aT^2}{c} K \Delta \sum s_i^2 s_j^2. \quad (12)$$

Die am meisten charakteristische Kurve für $\sum s_i^2 s_j^2$ erhält man beim Drehen des Einkristalls um die diagonale Achse.

Setzt man nämlich die Richtungskosinusse des in der (110)-Ebene unter dem Winkel φ zu (100) liegenden Spins:

$$\left. \begin{aligned} s_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \varphi, \\ s_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \varphi, \\ s_3 &= \cos \varphi, \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

so erhält man:

$$\Delta T_{dr} = \frac{4aK}{c} T^2 \left(1 - \frac{3}{4} \sin^2 \varphi \right) \sin^2 \varphi. \quad (14)$$

Diese Formel kann sowohl nach der Grössenordnung, als auch nach der Abhängigkeit von φ durch Drehung des Einkristalls in einem konstanten und starken Magnetfeld experimentell geprüft werden. Dazu wurde von uns eine Vorrichtung konstruiert. Sie besteht aus einem Limb und einem Ebonitstab, der um einen beliebigen Winkel um die vertikale Achse gedreht werden kann. Der Stab wird in ein zwischen den Polen des Elektromagnets befestigtes Dewargefäss gebracht. Am Stabende ist ein Ni-Einkristall befestigt, der eine Kugelform hat. (Die Methode der Herstellung von grossen Ni-Einkristallen wurde in unserem Laboratorium von N. L. Brüchatov ausgearbeitet.)

Der Einkristall war so genau justiert, dass das H -Feld in der (110)-Ebene lag.

An den Einkristall war ein Thermoelement Bi 90% Sb 10%-Cu angelegt, das eine ziemlich grosse F. E. K. bei tieferen Temperaturen ergibt.

Infolge der grossen Sprödigkeit dieser Legierung wurden mit letzterer Glaskapillaren ausgefüllt. Die Untersuchung wurde bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff ausgeführt.

Die erhaltenen Resultate sind auf Fig. 1 wiedergegeben. Hier ist auch die nach der Gleichung (14) berechnete theoretische Kurve dargestellt, wobei die Werte a und K den Messungen von Brüchatov und Kirensky entnommen sind, und der Wert der Wärmekapazität c ist den Tabellen (4) entnommen.

Es ist daraus zu ersehen, dass die gefundenen experimentellen Werte nach dem Charakter der Abhängigkeit von φ als

auch nach der Grössenordnung übereinstimmen. Jedoch unterscheiden sich etwas die beobachteten Werte von dem nach der Formel (14) berechneten.

In Fig. 1 sind nämlich die experimentellen Angaben zum besseren Vergleich mit der theoretischen Kurve um 2.4 mal vergrössert. Eine bessere Übereinstimmung ist schwer zu erwarten, da c -Wert von den Beimengungen im Einkristall insbesondere

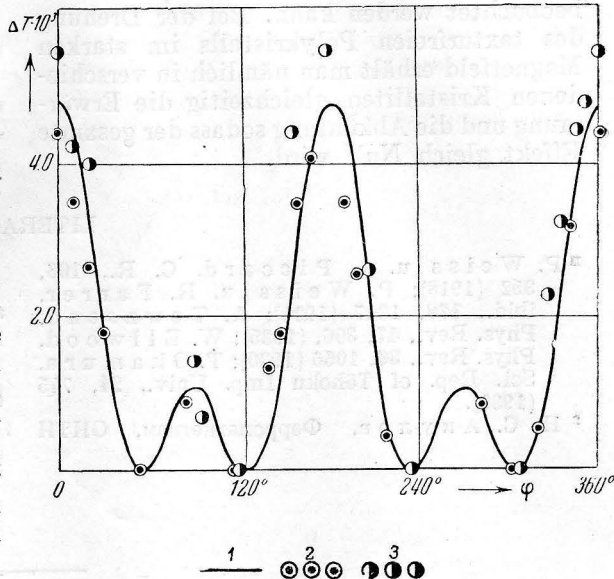


Fig. 1. 1 — die nach der Formel (14) berechnete Kurve; 2 — experimentelle Angaben mit dem Kristall Nr. 1; 3 — experimentelle Angaben mit dem Kristall Nr. 2

von gelöstem Wasserstoff in grossem Masse abhängt, und ausserdem das mit Einkristall verbundene Thermoelement auch zu einer scheinbaren Erhöhung von c führt.

Analoge Resultate sind mit einem anderen etwas grösseren Einkristall erzielt worden. Auch in diesem Falle wurde eine völlige Übereinstimmung des allgemeinen Verlaufs der experimentellen mit der theoretischen Kurve beobachtet. Hierbei war die Übereinstimmung nach der Grössenordnung noch besser als im früheren Falle. Die durchgeführten Messungen zeigen also in Übereinstimmung mit der Theorie, dass ausser dem magnetokalorischen Effekt von Weiss es noch einen neuen Effekt gibt, der in der

periodischen Erwärmung und Abkühlung des Einkristalls bei seiner Drehung im starken Magnetfeld besteht. Dieser Effekt nimmt bei Erhöhung der Temperatur rasch ab im Unterschied zum Weiss'schen Effekt, der im Gegenteil bei Erhöhung der Temperatur schnell zunimmt (besonders bei Annäherung an den Curiepunkt).

Es sei zum Schluss bemerkt, dass der hier im Einkristall für den Fall der Sättigung festgestellte Effekt nicht an Polykristallen beobachtet werden kann. Bei der Drehung des texturfreien Polykristalls im starken Magnetfeld erhält man nämlich in verschiedenen Kristalliten gleichzeitig die Erwärmung und die Abkühlung sodass der gesamte Effekt gleich Null wird.

Und nur bei der Veränderung des Absolutwertes der Magnetisierung, erhält man im allgemeinen auch im Polykristall eine Temperaturveränderung, die aber nicht nur durch den Paraprozess, sondern auch durch den Drehprozess verursacht wird. Zwar wird der erste eine wichtigere Rolle nahe der Sättigung und der zweite im Drehgebiet spielen, doch können sie nicht getrennt voneinander beobachtet werden*.

Magnetisches Laboratorium.
Wissenschaftliches Forschungsinstitut
für Physik an der Moskauer
Staatsuniversität.

* Siehe z. B. T. Okamura (1).

LITERATUR

¹ P. Weiss u. A. Piccard, C. R., **166**, 352 (1918); P. Weiss u. R. Farrer, *ibid.*, **178**, 1347 (1924); A. Townsend, Phys. Rev., **47**, 306, (1935); W. Ellwood, Phys. Rev., **36**, 1066 (1930); T. Okamura, Sci. Rep. of Tohoku Imp. Univ., **24**, 745 (1936).

² Н. С. Акүлов, Ферромагнетизм, ОНТИ

(N. S. Akulov, Ferromagnetismus, ONTI) 1939.

³ Н. Л. Брюхатов, и Л. В. Киренский, Журн. exper. и теор. физ. (N. L. Bruchatov u. L. W. Kirensky, Journ. f. exp. und theor. Phys., **8**, 198 (1938).

⁴ Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, III, Ergänzt. 2242.