

- [3] Акимов Б.А., Брандт Н.Б., Никифоров В.Н., Пирогов Ю.А. - Препринт № 17/1981 физического факультета МГУ, Москва, 1981. 9 с.
- [4] Акимов Б.А., Зломанов В.П., Рябова Л.И., Чудинов С.М., Яценко О.Б. - ФТП, 1979, т.13, в. 7, с. 1293-1301.

Московский государственный  
университет им. М.В. Ломоносова

Поступило в Редакцию  
19 января 1988 г.

Письма в ЖТФ, том 14, вып. 8

26 апреля 1988 г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛАДОЕМКОСТИ  
МАГНИТНЫХ ХЛАДАГЕНТОВ НА ОСНОВЕ  
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СПЛАВОВ  
ИЗ ИЗМЕРЕНИЙ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА

С.А. Никитин, А.М. Тишин

Интерес к магнитным холодильным машинам (МХМ) в последние годы связан с возможностью их применения для практических целей [1]. Выбор магнетиков, перспективных для использования в качестве магнитных хладагентов является сложной задачей, поскольку до сих пор отсутствует теория, позволяющая однозначно выделить их из широкого класса магнитных материалов и соединений.

В 1985 г. Вуд и Поттер предложили новый метод для решения проблемы оптимизации магнитного охлаждения. Они провели анализ эффективности циклов на основе изучения величины хладоемкости  $\Delta S \Delta T_c$ : произведения величины используемого в цикле изменения энтропии  $\Delta S$  на рабочий интервал температур цикла  $\Delta T_c = T_r - T_x$ , где  $T_r$  и  $T_x$  - верхняя и нижняя температуры рабочего интервала цикла. Было установлено, что циклы, у которых хладоемкость достигает своего максимального значения, являются оптимальными. В работе [1] представлены результаты вычислений хладоемкости для ферро-, антиферро- и парамагнитных хладагентов. Однако все расчеты проведены в приближении теории молекулярного поля и справедливы только для коллинеарных ферро- и антиферромагнетиков.

В данной работе определена хладоемкость магнитных циклов, работающих с использованием редкоземельных металлов (РЗМ) и их сплавов, проведено сравнение полученных результатов со значениями хладоемкости, вычисленными для ряда рабочих циклов в работе [1], и показано, что РЗМ и их сплавы, в которых антиферромагнитное состояние разрушается в сравнительно небольших полях, являются в ряде случаев более эффективными как магнитные хладагенты, чем ферромагнитные вещества.

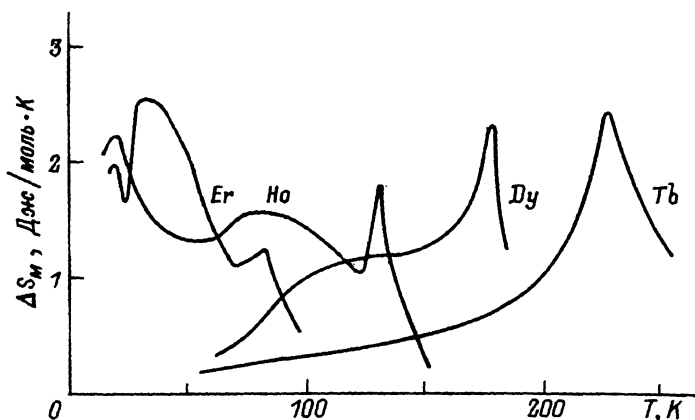


Рис. 1. Температурные зависимости изменения магнитной части энтропии для редкоземельных металлов: *Tb*, *Dy*, *Ho* и *Er* в поле  $H = 4.76 \cdot 10^6$  А/м.

На рис. 1 представлены вычисленные из данных по измерению МКЭ [2] температурные зависимости изменения магнитной части энтропии  $\Delta S_M(H, T)$  РЗМ: *Tb*, *Dy*, *Er* и *Ho* в поле  $H = 4.76 \cdot 10^6$  А/м. В расчетах использовались данные по измерению теплоемкости [3-6].

Как видно из рис. 1, РЗМ могут быть пригодны для работы в определенных узких интервалах температур. Результаты вычисления  $\Delta S_M(H, T)$  позволяют провести расчет температурной зависимости хладоемкости РЗМ.

Проведенные нами вычисления максимальных хладоемкостей для *Ho* показывают, что гольмий наиболее эффективен в циклах, работающих в интервале температур 20-135 К. Для данного интервала температур в поле  $4.76 \cdot 10^6$  А/м величина хладоемкости *Ho* достигает значения 129 Дж/моль. Применение эрбия в случае, если верхняя температура рабочего цикла  $T_r \geq 100$  К, менее эффективно чем гольмия, поскольку большие значения  $\Delta S_M(H, T)$  для эрбия наблюдаются лишь в узкой области температур (см. рис. 1). Эрбий является достаточно эффективным при работе в циклах в области температур 20-85 К. Хладоемкость в этом случае максимальна и в поле  $H = 4.76 \cdot 10^6$  А/м равна 72 Дж/моль. Для диспрозия максимальная хладоемкость  $(\Delta S \Delta T_c)_{\max} = 87.3$  Дж/моль наблюдается в диапазоне температур 100-190 К.

Поскольку в тяжелых РЗМ значительная величина изменения магнитной части энтропии наблюдается в узком интервале температур (см. рис. 1), то задача выбора рабочих тел для МХМ, работающих в широком диапазоне температур, более эффективно может быть решена при использовании сплавов РЗМ. В сплавах РЗМ разрушение антиферромагнитных геликоидальных структур и соответ-

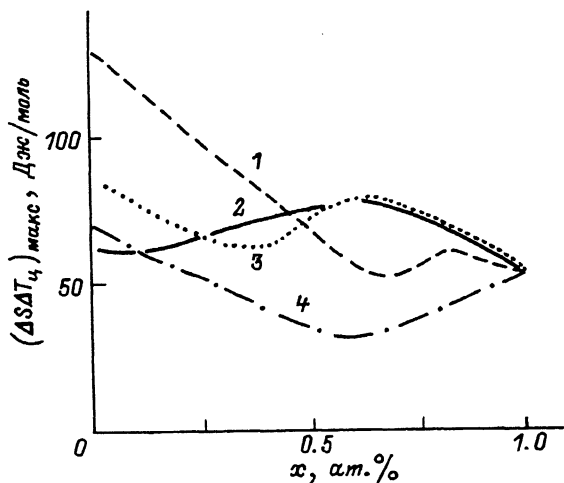


Рис. 2. Зависимость величины максимальной хладоемкости от концентрации для сплавов: 1 -  $Gd_xHo_{1-x}$ , 2 -  $Gd_xTb_{1-x}$ , 3 -  $Gd_xDy_{1-x}$ , 4 -  $Gd_xEr_{1-x}$  в поле  $H = 4.76 \cdot 10^6 \text{ А/М}$ .

ствующее этому процессу изменение магнитной энтропии  $S_m$  охватывает значительно более широкий интервал температур [7].

Нами проведены расчеты максимальных значений величины хладоемкости для следующих сплавов РЗМ:  $Gd-Ho$ ,  $Gd-Er$ ,  $Gd-Tb$  и  $Gd-Dy$ . Результаты вычислений, выполненные по программе, предусматривающей поиск оптимальных значений хладоемкости для поля  $H = 4.76 \cdot 10^6 \text{ А/М}$ , представлены на рис. 2. Определены температурные интервалы, соответствующие максимальным значениям хладоемкости. В вычислениях использовались полученные нами экспериментальные данные по МКЭ в сплавах  $Gd-Ho$ ,  $Gd-Er$  [7] и  $Gd-Tb$  [8] и результаты измерения теплоемкости РЗМ [3-6]. При вычислении МКЭ сплавов промежуточных составов использовалась установленная ранее зависимость МКЭ от фактора де Жена:  $\Delta T_{макс} \sim G^{2/3}$  [2, 7]. Теплоемкости сплавов РЗМ находились интерполяцией значений теплоемкости РЗМ. В расчетах учитывалось влияние магнитного поля на теплоемкость [9] и данные по вычислению энтропии гадолиния [10].

Из рис. 2 видно, что наибольшими значениями хладоемкости в области высоких температур обладают сплавы  $Gd_xDy_{1-x}$ . Для сплава  $Gd_{0.6}Dy_{0.4}$  максимальная величина хладоемкости в поле  $H = 4.76 \cdot 10^6 \text{ А/М}$  составляет 79.2 Дж/моль при рабочем интервале температур  $\Delta T_ч = 190 \text{ К}$  ( $T_r = 300 \text{ К}$ ,  $T_x = 110 \text{ К}$ ).

В области низких температур максимальные значения хладоемкости имеют сплавы  $Gd_xHo_{1-x}$  (см. рис. 2).

Анализ полученных данных показывает, что наибольшие интервалы рабочих температур  $\Delta T_c$  в циклах с большими значениями хладоемкости могут быть реализованы с использованием системы сплавов  $Gd_xHo_{1-x}$ . Например, при фиксированных верхней ( $T_c = 300$  К) и нижней ( $T_x = 20$  К) температурах сплав  $Gd_{0.8}Ho_{0.2}$  имеет максимальную хладоемкость  $(\Delta S \Delta T_c)_{\max} = 60.5$  Дж/моль. Отсюда следует вывод, что для МХМ, работающих в области температур 20–300 К и использующих одну ступень охлаждения, целесообразно использовать именно этот сплав. Таким образом, данные вычисления позволяют найти состав хладагентов, наиболее перспективных для работы в требуемых интервалах температур.

Представляло интерес сопоставить результаты данных вычислений с величинами хладоемкостей, полученными для хладагентов, предлагаемых в работе [1]. Так, один из лучших хладагентов, предлагаемых в работе [1]  $EuS$ , обладает удельной хладоемкостью  $\Delta S \Delta T_c / B = 15$  Дж/моль  $\cdot T_n$  в интервале температур 9–20 К. Для соседнего интервала температур 20–135 К (у гольмия) эта величина равна  $\Delta S \Delta T_c / B = 20$  Дж/моль Тл.

Таким образом, предлагаемые РЗМ и их сплавы обладают большими значениями удельной хладоемкости и позволяют перекрывать значительно (на порядок) большие интервалы температур. Необходимо также отметить, что результаты данной работы показывают, что использование антиферромагнитных хладагентов на основе РЗМ и их сплавах в области существования спиральных структур является более перспективным, чем ферромагнитных веществ.

## Л и т е р а т у р а

- [1] Wood M.E. and Potter W.H. - Cryogenics, 1985, v. 25, N 12, p. 667-683.
- [2] Никитин С.А., Андреевко А.С., Тишин А.М. и др. - ФММ, 1985, т. 60, № 4, с. 689-694.
- [3] Jennings L.D., Stanton R.M., Spedding F.H. - J. Chem. Phys., 1957, v. 27, N 4, p. 909-913.
- [4] McKenna T.Y., Campbell S.Y., Chaplin D.H., Wilson D.V.H. - Solid St. Comm., 1981, v. 40, N 1, p. 177-181.
- [5] Yayasuriya K.D., Campbell S.Y., Stewart A.M. - Y. Phys. F: Met. Phys., 1985, v. 5, N 1, p. 225-239.
- [6] Skochdopole R.E., Griffel M. and Spedding F.H. - J. Chem. Phys., 1955, v. 23, N 12, p. 2258-2263.
- [7] Никитин С.А., Андреевко А.С., Тишин А.М. и др. - ФММ, 1985, т. 59, № 1, с. 327-331.
- [8] Никитин С.А., Тишин А.М. ХП Всес. сов. "Получение, структура, физические свойства и применение высокочистых и монокристаллических тугоплавких и редких металлов" - Тезисы докладов, г. Суздаль, 1987, с. 77.

- [9] Никитин С.А., Тишин А.М. - ФТТ, 1987, т.29, в. 9, с. 2812-2813.
- [10] Brown G.V. - J. Appl. Phys., 1976, v. 47, N 8, p. 3673-3680.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Поступило в Редакцию 11 января 1988 г.

Письма в ЖТФ, том 14, вып. 8

26 апреля 1988 г.

### ФОТОРЕФРАКЦИЯ В ПЛЕНКАХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЫШЬЯКА И ГЕРМАНИЯ В ОБЛАСТИ СЛАБОЙ ДИСПЕРСИИ

Н.П. Калмыкова, Т.Ф. Мазец,  
С.К. Павлов, Э.А. Сморгонская,  
Е.И. Шифрин

В работах [1, 2] сообщалось об обнаружении значительных изменений показателя преломления  $\Delta n$  и коэффициента поглощения  $\Delta \alpha$  в пленках халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) при относительно невысоких уровнях оптического возбуждения выше края фундаментального поглощения. На основании [2] следовало ожидать, что в ХСП в области слабой дисперсии нелинейные оптические свойства должны проявляться при интенсивности света  $10^3$ - $10^4$  Вт/см<sup>2</sup>, что на 2-3 порядка ниже тех интенсивностей, при которых обычно наблюдаются оптические нелинейности в большинстве широкозонных полупроводниковых кристаллов. Это объясняется тем, что фоторефракция (ФР) и фотопоглощение (ФП) связаны с перезаполнением локализованных состояний, плотность которых в ХСП, как известно, велика [3].

Одним из возможных способов реализации условий для наблюдения нелинейных оптических свойств тонких пленок ХСП является помещение их в резонатор Фабри-Перо. Таким способом авторы [4] обнаружили гигантские оптические нелинейности в поликристаллических пленках соединений типа  $ZnS$ .

Задачей настоящей работы являлось изучение ФР и ФП в пленках ХСП разного состава в зависимости от интенсивности возбуждения  $I_{\text{Возб}}$  с целью создания на основе этих материалов нелинейного оптического элемента - тонкопленочного интерферометра (ТПИ). Для создания нелинейного ТПИ с промежуточным слоем из ХСП требуется выбрать материал, обладающий, во-первых, наиболее резкой зависимостью  $\Delta n$  ( $I_{\text{Возб}}$ ) на рабочей длине волны  $\lambda_0$  и, во-вторых, оптимальным значением коэффициента поглощения  $\alpha_{\text{опт}}(\lambda_0)$ , при котором при данных параметрах зеркал ТПИ обеспечивается максимальная нелинейность оптического пропускания в функции от

$$I_{\text{Возб}} - \frac{I_{\text{прош}}}{I_{\text{Возб}}} (I_{\text{Возб}}).$$