

Michaela Blažková
Magnetické chlazení

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie, Vol. 50 (2005), No. 4, 301--320

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/141284>

Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 2005

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

Magnetické chlazení

Michaela Blažková, Praha

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

V magnetickém chlazení můžeme sledovat dvě teplotní oblasti — chlazení v nízkých teplotách ($T < 20\text{ K}$) a chlazení ve vyšších teplotách, zejména v oblasti pokojových teplot. Každá teplotní oblast má svá specifika a svou problematiku a to se pokusíme popsat a objasnit.

Magnetické chlazení v oblasti nízkých teplot se používá v několika laboratořích na světě ke chlazení vzorků, na nichž probíhá základní materiálový výzkum, nebo ke chlazení detektorů elektromagnetického záření na pozemských i na vesmírných stanicích.

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 magnetokalorickým jevem. 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 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 v článku je popsáno několik zařízení, která již byla úspěšně testována.

Počátky magnetického chlazení [1, 2, 3]

Na rozdíl od získávání vysokých teplot byla cesta k nízkým teplotám velmi složitá. Na začátku 20. století již byly dosaženy teploty okolo 1 K. Teploty 0,7 K dosáhl H. Kamerlingh Onnes snížením tlaku par nad kapalným ^4He . K obtížnému experimentu byla použita mohutná soustava vývěv. Tehdy ještě nebyl znám izotop ^3He a nebylo možné využít jiné způsoby chlazení, jež známe v dnešní době.

V roce 1926 P. Debye v Lipsku (Německo) a W. F. Giaouque v Berkeley (USA) navrhli novou metodu dosahování nízkých teplot. Tato metoda byla později nazvána adiabatická demagnetizace. Teprve o 7 let později, v roce 1933, byl postaven na Kalifornské univerzitě v Berkeley první refrigerátor, který chladil pomocí adiabatické

Mgr. MICHAELA BLAŽKOVÁ (1978), katedra fyziky nízkých teplot, MFF UK, V Holešovičkách 2, Praha 8.

demagnetizace. Fyzikové W. F. Giaque 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 paramagnetické soli z teploty 3,4 K na 0,53 K. O něco později W. J. de Haas, E. C. Wiersma a H. A. Kramers v Leidenu získali teplotu 0,27 K. V roce 1949 W. F. Giaque a D. P. MacDougall dostali Nobelovu cenu za použití adiabatické demagnetizace a za výzkum vlastností pevných látek v oblasti nízkých teplot.

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

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

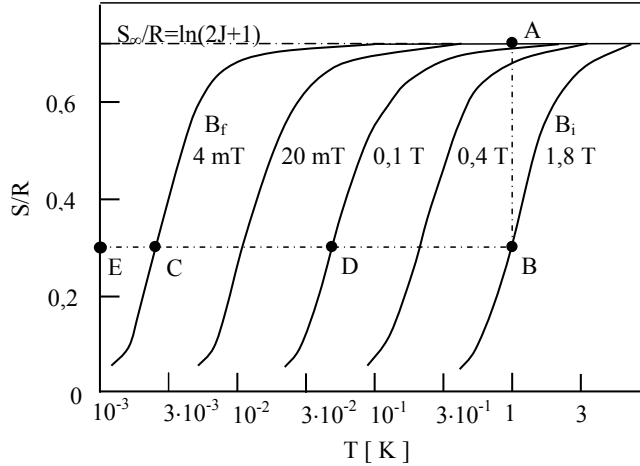
V 50. a 60. letech 20. stol. byly magnetické chladicí systémy s cyklem adiabatické demagnetizace nahrazeny rozpouštěcími chladicími systémy, které využívají vlastností izotopů ^3He a ^4He . Velkou výhodou rozpouštěcích chladicích systémů je, že poskytují kontinuální chlazení, zatímco v každém pracovním cyklu s adiabatickou demagnetizací dojde k ohřevu a k ochlazení pracovní látky a tedy i teplota vychlazeného prostoru není neměnná. Avšak rozpouštěcí chladicí systémy jsou velmi náročné na nastavení technických parametrů. Pro experimenty, kde nevádí přítomnost magnetického pole anebo pokud je potřeba teplota nižší než 10 mK, je výhodnější použít adiabatickou demagnetizaci paramagnetických solí. Magnetické chlazení v nízkých teplotách se využívá v laboratořích ke chlazení vzorků, na nichž se provádí základní materiálový výzkum, nebo ke chlazení detektorů elektromagnetického záření o nízkých energiích umístěných na pozemských stanicích i na vesmírných sondách astrofyzikálního výzkumu.

Od 70. let 20. stol. vzniká nový vývojový směr v magnetickém chlazení. Začínají se objevovat materiály vhodné k magnetickému chlazení v oblasti pokojových teplot. Jde o materiály s výrazným magnetokalorickým jevem. Zatím bylo ve světě testováno jen několik magnetických chladicích systémů a jejich vývoj stále pokračuje. Takovéto chladicí systémy mohou sloužit v každodenním životě jako zařízení ke klimatizaci budov nebo v automobilech, jako velká mrazicí zařízení nebo domácí chladničky.

1. Magnetické chlazení v oblasti nízkých teplot

Entropie

V cyklu adiabatické demagnetizace 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.



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

Na obr. 1 je zakreslena závislost entropie jednoho molu paramagnetické látky dusičnanu ceritohořečnatého ($2\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, CMN) na teplotě v různých magnetických polích. 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 cyklus adiabatické demagnetizace k získání nižší teploty. S klesající teplotou se začnou projevovat interakce mezi ionty. Ionty interagují mezi sebou a s mřížkou a při teplotě θ (teplota uspořádání) dojde k samovolnému uspořádání magnetických momentů. V teplotách nižších, než je teplota θ , jsou magnetické momenty zcela uspořádány a již nelze použít cyklus adiabatické demagnetizace.

Adiabatická demagnetizace

Adiabatická demagnetizace je děj doprovázený ochlazením pracovní látky. Používá se v pracovním cyklu a jednotlivé etapy cyklu jsou zakresleny v obr. 1 (kde S značí entropii, T teplotu a R molární plynovou konstantu).

Než můžeme začít s vlastním pracovním cyklem, je nutné paramagnetickou látku ochladit na teplotu, kde je entropie neuspořádaného tepelného pohybu srovnatelná s energií magnetického pole. Paramagnetickou látku tedy ochladíme na počáteční teplotu T_i (např. $T_i = 1\text{ K}$, 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 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. Paramagnetická sůl je udržována na teplotě T_i , probíhá tedy izotermická magnetizace.

(B \rightarrow 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 . Dosažená konečná teplota T_f musí být vyšší než teplota uspořádání θ .

(C \rightarrow 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. Jeden cyklus může trvat několik hodin až několik dní.

Chladicí výkon [2]

Plocha $ACES_\infty$ v grafu znázorňuje množství tepla, které může paramagnetická sůl absorbovat během jednoho cyklu. Toto teplo je dáno výrazem

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

kde n značí počet molů magnetických iontů. Ukončí-li se demagnetizace při vyšší hodnotě magnetického pole B_f , například při $B_f = 0,1 \text{ T}$ (bod D), podstatně se zvětší chladicí kapacita paramagnetické soli, což odpovídá větší ploše v grafu (plocha $ACES_\infty$). Ale konečná teplota T_f (která odpovídá hodnotě B_f) bude také vyšší.

Magnetizační teplo [2]

Teplo, které se při izotermické magnetizaci odvede ze soli do předchlazovacího stupně, je znázorněno v grafu obdélníkem $ABES_\infty$. 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 ^3He - ^4He rozpouštěcího refrigerátoru, pokud je potřeba nižší teplota na počátku demagnetizace.

Výsledná teplota [2, 3]

Z obecných termodynamických vztahů lze odvodit výraz pro entropii S souboru neinteragujících magnetických momentů

$$S = nR \ln \frac{\sinh\left(\frac{2J+1}{2J}x\right)}{\sinh\frac{x}{2J}} - nR \frac{2J+1}{2J} x \operatorname{coth}\left(\frac{2J+1}{2J}\right) + nR \frac{x}{2J} \operatorname{coth}\frac{x}{2J}, \quad (4)$$

kde J je kvantové číslo celkového momentu hybnosti iontu, R značí molární plynovou konstantu a pro přehlednost je symbolem x vyjádřen poměr energií

$$x = \frac{g\mu_B B J}{k_B T} \quad (5)$$

(g je faktor spektroskopického rozštěpení, μ_B je Bohrov magneton a k_B je Boltzmannova konstanta). V rovnici (4) 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

$$\frac{B_i}{T_i} = \frac{B_f}{T_f}. \quad (6)$$

Pro konečnou hodnotu teploty T_f adiabatického chlazení dostaneme výraz

$$T_f = \frac{B_f}{B_i} T_i. \quad (7)$$

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 hlavně mezi sebou (dipólově-dipólová interakce nebo výměnná interakce). Interakci můžeme popsat vnitřním magnetickým polem \mathbf{b} . Na magnetické momenty působí ve skutečnosti efektivní pole \mathbf{B}_{ef} , které je vektorovým součtem vnějšího magnetického pole \mathbf{B} a vnitřního pole \mathbf{b} . Místo výrazu (6) podle [2, 3] platí

$$\frac{(B_i^2 + b^2)^{\frac{1}{2}}}{T_i} = \frac{(B_f^2 + b^2)^{\frac{1}{2}}}{T_f}. \quad (8)$$

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

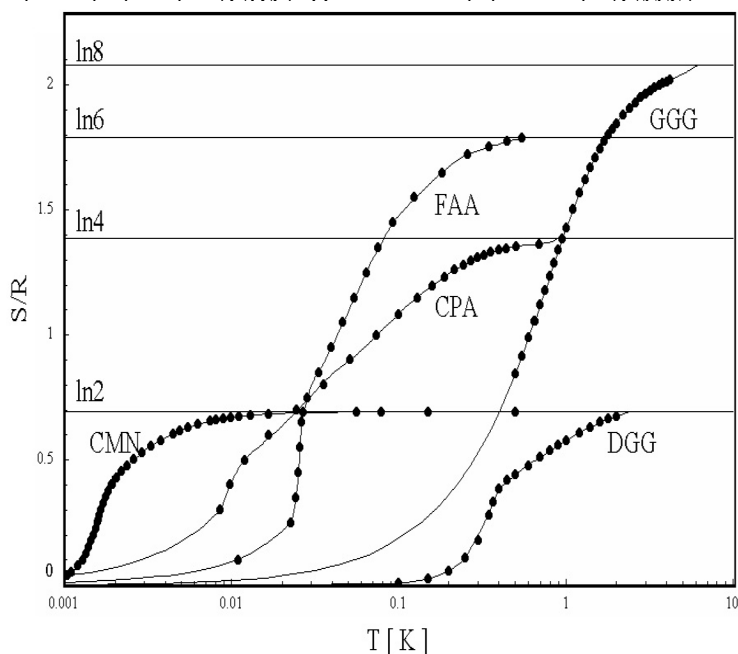
$$T_{f,\text{min}} = \frac{b}{(B_i^2 + b^2)^{\frac{1}{2}}} T_i. \quad (9)$$

V paramagnetických solích mají při velmi nízkých teplotách rozhodující úlohu různé typy interakcí. 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 na teplotu 1,9 mK [1].

Paramagnetické látky

Paramagnetické látky používané v magnetických refrigerátorech můžeme rozdělit do několika skupin podle teploty, které můžeme při adiabatické demagnetizaci dosáhnout. Pro teplotní interval 1 až 15 K se používají oxidy s granátovou strukturou — granát gadolinitogalitý (GGG) a granát dysprositogalitý (DGG). V teplotním intervalu 1 až 4 K se používají paramagnetické soli, např. kamenec železitoamonný (FAA) a kamenec

známý ma
milikelvin
paramagn



tím jediný
dosáhnout
jednotlivých

Obr. 2 Závislost entropie paramagnetických solí CMN, DGG, CPA, FAA a GGG na teplotě v nulovém magnetickém poli [4].

Magnetické momenty iontů v paramagnetických látkách interagují s magnetickými momenty jader s nenulovým spinem (hyperjemná interakce) a magnetické momenty na sebe také působí navzájem (výměnné nebo dipólově-dipólové interakce). Velikost b je dána především dipólově-dipólovou interakcí mezi jednotlivými magnetickými momenty. Tato interakce vede k uspořádání magnetických momentů pod teplotou θ . Hodnoty b a θ jsou ekvivalentní parametry a určují dolní mez použitelnosti dané paramagnetické látky k magnetickému chlazení (tabulka 1).

Tab. 1. Paramagnetické látky používané k magnetickému chlazení.

Paramagnetická látka			b [mT]	θ [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	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4) \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	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 gadolinitogalitý	$\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$		800	7/2
DGG	granát dysprositogalitý	$\text{Dy}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	160	373	1/2

Dusičnan ceritohořečnatý [3]

Dusičnan ceritohořečnatý má významné postavení mezi paramagnetickými solemi, které se používají při adiabatické demagnetizaci. Mezi magnetickými dipóly existují 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 možné dále zmenšit. Když se v paramagnetické soli CMN nahradí část paramagnetických iontů Ce^{3+} chemicky ekvivalentními, avšak nemagnetickými ionty 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 Ce^{3+} nahrazeno ionty La^{3+} , byla dosažena teplota 0,6 mK. Po nahrazení 91 až 95 % vodíku v krystalové vodě deuterony byla dosažena teplota menší než 0,42 mK.

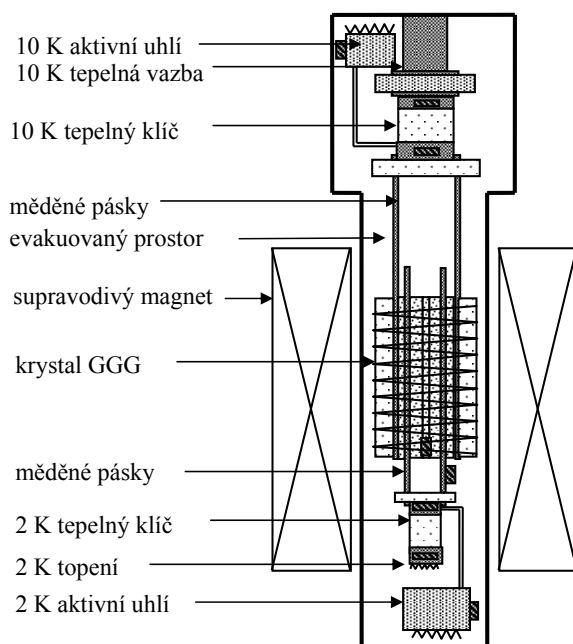
Jednostupňový magnetický refrigerátor [5, 6]

Na obr. 3 je zakreslen jednostupňový magnetický refrigerátor, který byl zkonstruován v laboratořích Ames Research Center v USA pro chlazení z teploty 10 K na 2 K jako poslední stupeň vícestupňového chladicího zařízení. Celé zařízení je určeno k chlazení detektorů na teplotu 2 K na kosmické sondě.

Magnetický refrigerátor se skládá ze tří hlavních částí: tepelného klíče, supravodičového magnetu a magnetika.

Tepelný klíč je spojovací článek mezi předchlazovacím stupněm a magnetikem. Tepelný klíč v sepnutém stavu velmi dobře vede teplo a magnetizační teplo vzniklé v průběhu izotermické magnetizace může přes tepelný klíč odcházet do předchlazovacího stupně. Během adiabatické demagnetizace je tepelný klíč rozepnutý, nemůže přes něj procházet teplo a magnetikum je tepelně izolováno od okolí. V tomto refrigerátoru je použit tzv. mezerový tepelný klíč, který je tvořen dvěma měděnými bloky

oddělenými tenkou mezerou. Během magnetizace je mezera naplněna plynným heliem a teplo může pomocí helia klíčem procházet, klíč je v sepnutém stavu. Když se helium z mezery odčerpá, přes mezeru nemůže procházet teplo a mezera slouží jako tepelný izolant. Helium z komůrky je odčerpáváno pomocí aktivního uhlí. Pokud je aktivní uhlí ochlazeno například na teplotu 10 K, je to velmi dobrý absorbent a je schopno do svého objemu vstřebat velké množství plynu. Při ohřátí se plyn z aktivního uhlí uvolňuje.



Obr. 3. Jednostupňový magnetický refrigerátor [5].

Jako chladicí látka je v tomto refrigerátoru použit gadolinitogalitý granát (GGG). Hranolky monokrystalu GGG jsou v refrigerátoru uloženy v evakuovaném prostoru. Přenos tepla mezi hranolky GGG a okolím je umožněn pouze pomocí měděných pásek. Hranolky a měděné pásky jsou staženy dohromady kevlarovými vlákny. V refrigerátoru je použit supravodivý magnet, který vytvoří magnetické pole až 6,5 T. Na magnetikum je připojen ještě tepelný klíč (2 K) a topení, pomocí kterého byla měřena chladicí kapacita refrigerátoru a chladicí výkon. Místo 2 K tepelného klíče je možné připevnit vzorek, který má být chlazen na teplotu okolo 2 K.

Magnetický refrigerátor je schopen chladit na teplotu 1,8 K s přítokem tepla 30 mW. Celý cyklus trvá přibližně 12 minut.

Další možnosti nízkoteplotních magnetických refrigerátorů

Zhruba od 70. let minulého století dochází k novému rozvoji adiabatické demagnetizace. Podařilo se zrealizovat několik vícestupňových magnetických refrigerátorů.

Teplotní intervaly, ve kterých jednotlivé stupně pracují, se překrývají a takto lze z jednorázové chladicí metody získat kontinuální chlazení. Jelikož magnetické refrigerátory mohou pracovat i v oblastech bez gravitačního pole Země (což rozpouštěcí refrigerátory ve standardním provedení nemohou) a vydrží pracovat dlouhou dobu bez zásahu člověka, začaly se využívat ke chlazení detektorů elektromagnetického záření na vesmírných sondách.

Jaderná demagnetizace [7, 8]

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, 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 μ K.

Jaderné refrigerátory se využívají zejména při studiu supratekutých fází ^3He a jaderného magnetizmu. Při jaderné demagnetizaci je možné ochladit jádra mědi na spinovou teplotu několika mikrokkelvinů. V roce 1999 A. S. Oja a O. V. Lounasmaa dosáhli teploty jader mědi 250 pK, což je zatím nejnižší dosažená teplota. Při tomto experimentu byl chladicí látkou monokrystal rhodia.

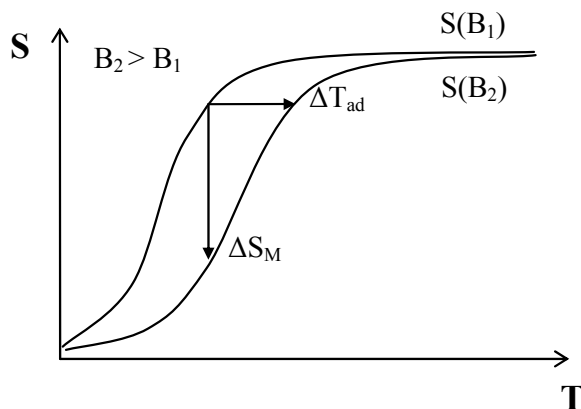
2. Magnetické chlazení v oblasti pokojových teplot

Magnetické chlazení se vyvíjí jako nový způsob ekologického chlazení v oblasti pokojových teplot. Zatím bylo testováno jen několik magnetických refrigerátorů, a než se s nimi setkáme v podobě chladniček, bude potřeba překonat několik technických překážek. Výhodou magnetických refrigerátorů je tichý chod a nehrozí zde únik látek ohrožujících životní prostředí. Podle [11, 12, 17] je velkou výhodou termodynamická účinnost magnetických refrigerátorů, jelikož je srovnatelná nebo dokonce vyšší než u klasických chladicích zařízení, která fungují na bázi vypařování chladiva.

Magnetokalorický jev [9, 10]

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

Magnetokalorický jev (MCE) můžeme pozorovat u magnetického materiálu jako změnu teploty ΔT_{ad} při změně magnetického pole za adiabatických podmínek nebo jako izotermickou změnu entropie ΔS_M při změně magnetického pole (obr. 4). Tyto veličiny ΔT_{ad} a ΔS_M jsou přímým projevem závislosti entropie magnetického materiálu na teplotě a na magnetickém poli. MCE je nejvýraznější v okolí teploty magnetického fázového přechodu.



Obr. 4. S-T diagram demonstrující magnetokalorický jev. Křivky znázorňují závislost celkové entropie pevné látky na teplotě v různých magnetických polích.

Entropie 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 . Můžeme předpokládat, že celý chladicí cyklus probíhá za konstantního tlaku. Magnetická entropie S_M závisí na teplotě a na magnetickém poli, zatímco S_L a S_E většinou nezávisí na magnetickém poli a jsou pouze funkcí teploty

$$S(T, H) = S_M(T, H) + S_L(T) + S_E(T). \quad (10)$$

Parametry ΔT_{ad} a ΔS_M charakterizují velikost magnetokalorického jevu a jsou spojeny s magnetizací M , tepelnou kapacitou C měřenou za konstantního tlaku, intenzitou magnetického pole a teplotou prostřednictvím jednoho z Maxwellových vztahů

$$\left(\frac{\partial S(T, H)}{\partial H} \right)_T = \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H, \quad (11)$$

z čehož po integraci dostaneme pro izotermický–izobarický proces

$$\Delta S_M(T, H) = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right) dH. \quad (12)$$

Úpravou rovnice (12) dostaneme výraz pro ΔT_{ad} charakterizující magnetokalorický jev

$$\Delta T_{\text{ad}}(T, H) = - \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{T}{C(T, H)} \right)_H \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH. \quad (13)$$

Magnetokalorický jev můžeme měřit přímo nebo je možné jej vyhodnotit nepřímo z měření magnetizace a tepelné kapacity.

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

Z nepřímého měření můžeme vyhodnotit oba parametry ΔT_{ad} a ΔS_M (z měření tepelné kapacity) nebo pouze ΔS_M (z měření magnetizace). Magnetizaci měříme v závislosti na teplotě v různých magnetických polích a po numerické integraci podle rovnice (12) získáme parametr ΔS_M . Tepelnou kapacitu měříme v závislosti na teplotě v různých magnetických polích $C(T)_H$. Z naměřených hodnot lze vypočítat entropii a další výpočet parametrů ΔT_{ad} a ΔS_M je snadný (obr. 4) [9].

Materiály s magnetokalorickým jevem

Magnetokalorický jev byl pozorován u celé řady materiálů, ale ne všechny materiály se hodí k magnetickému chlazení. Vhodný materiál by měl splňovat následující podmínky:

- Co největší magnetokalorický efekt při co nejmenší změně magnetického pole.
- Curieova teplota by měla být v oblasti teplot, kde má probíhat chlazení. Tím je zaručena maximální velikost magnetokalorického jevu v průběhu celého chladicího cyklu.
- Co největší celkový moment hybnosti J iontu a velký Landeův g -faktor u feromagnetického materiálu, což jsou rozhodující parametry pro velikost MCE.
- Vratný magnetokalorický jev spojený s co nejmenší (až nulovou) hysterezí magnetokalorického jevu.
- Malá měrná tepelná kapacita a velká tepelná vodivost, což zajistí výraznou změnu teploty a snadnou výměnu tepla s teplotnosnou látkou.
- Velký elektrický odpor, aby v průběhu magnetizace a demagnetizace nevznikal výrazný ohřev způsobený vířivými proudy.
- Snadná příprava materiálu a jeho dobrá opracovatelnost.
- Dlouhodobá stálost materiálu, zejména při cyklování v magnetickém poli.
- Nízká výrobní cena. Do ceny materiálu by měla být započítána nejen cena výchozích surovin, ale i náklady na výrobu a na zpracování.

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

Aby v průběhu magnetického chladicího cyklu docházelo k co nejeftektivnějšímu 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 mezi 100 a 300 μm nebo fólie silné 100 až 300 μm uložené v pouzdře. Další možnosti jsou drátky podobné tloušťky.

Mezi nejvýznamnější magnetika s Curieovou teplotou v oblasti pokojových teplot patří tyto materiály: Gd, $\text{Gd}_5(\text{Si}, \text{Ge})_4$, $\text{MnFe}(\text{P}, \text{As})$, $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ a oxidy manganu $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$. Jejich základní vlastnosti jsou zaznamenány v tabulce 2.

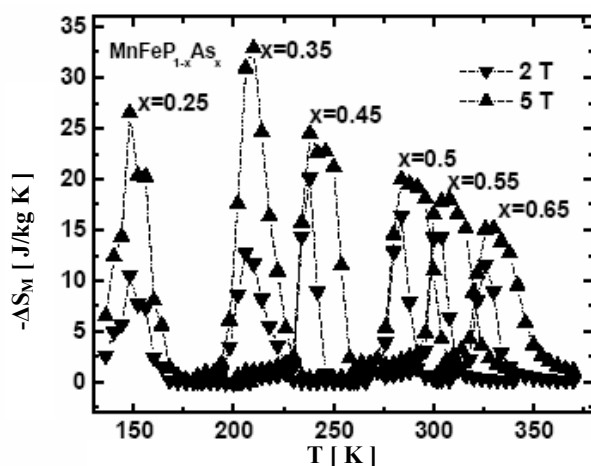
Prototypem materiálu vhodného k magnetickému chlazení je gadolinium (Gd). Materiál prochází při Curieově teplotě $T_C = 294 \text{ K}$ ($21 \text{ }^\circ\text{C}$) fázovým přechodem druhého druhu z paramagnetického do feromagnetického stavu. Magnetokalorický jev je

Tab. 2. Materiály vhodné k chlazení v oblasti pokojových teplot.

Magnetikum	T_C [K]	ΔT_{ad} [K]	$-\Delta S_M$ [J/kg · K]	ΔB [T]
Gd	294	3	2,8	1
$Gd_5(Si,Ge)_4$	130–290	3	3,6	1
MnFe(P,As)	280–330	2,9	6	1
$La(Fe,Si)_{13}Hy$	200–330	2,8	4	1
$La_{1-x}Na_xMnO_3$	110–330	1,9	3	1

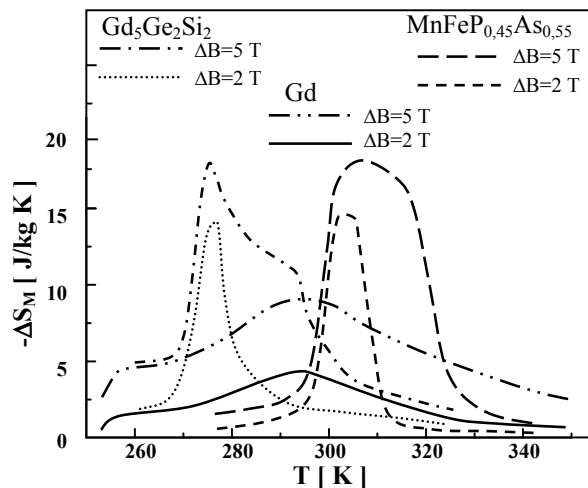
vratný a dosahuje $\Delta T_{ad} = 3$ K a $-\Delta S_M = 2,8$ J/kg · K při změně magnetického pole $0 \rightarrow 1$ T. Výrazný MCE vykazuje pouze velmi čisté Gd. U komerčně dodávaného Gd je MCE výrazně nižší. Vyvíjejí se však nové metody čištění kovů, a tak bude možné získat velmi čisté gadolinium ve větším množství. Tento materiál je velmi vhodný pro použití v magnetických chladicích zaobírajících se velmi nízkými teplotami. Materiál je snadno opracovatelný, vykazuje dobrou tepelnou vodivost (jde o kov) a malý elektrický odpor. Nevýhodou je snadná oxidace tohoto materiálu [11].

V roce 1997 byla v Ames laboratory v USA objevena sloučenina $Gd_5Ge_2Si_2$ s tzv. gigantickým magnetokalorickým jevem. Sloučeniny $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ procházejí při Curieově teplotě magnetickým fázovým přechodem prvního druhu a zároveň krystalografickým fázovým přechodem. Curieovu teplotu je možné měnit od 30 K do 290 K v závislosti na obsahu Si a Ge ve sloučenině. Magnetokalorický jev je vratný a je výraznější než u Gd (obr. 6). Při přípravě tohoto materiálu je opět nutné použít čisté Gd, aby nedošlo ke zmenšení magnetokalorického jevu [10].



Obr. 5. Magnetokalorický jev u sloučenin typu $MnFeP_{1-x}As_x$ [14].

Druhou významnou skupinu tvoří sloučeniny typu $MnFeP_{1-x}As_x$, které projevují gigantický magnetokalorický jev srovnatelný s jevem u $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$. Na obr. 5 je vidět, jak lze přidáním As do sloučeniny měnit teplotu fázového přechodu. Bohužel,



Obr. 6. Magnetokalorický jev u nevhodnějších materiálů k magnetickému chlazení [13].

u většiny materiálů dochází k mírnému zmenšování magnetokalorického jevu s rostoucí Curieovou teplotou [12, 13, 14].

Magnetické sloučeniny $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}H_y$ vykazují výrazný magnetokalorický jev. Teplota fázového přechodu druhého druhu závisí na obsahu Fe a Si (od 50 K do 340 K). Přidáním vodíku lze zvýšit Curieovu teplotu, ale je velmi obtížné do sloučeniny přidat přesné množství vodíku, aby Curieova teplota měla zvolenou hodnotu [10, 11, 12, 15].

Oxidy manganů typu $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ projevují menší magnetokalorický jev, než jaký byl pozorován u Gd, ale mají několik kladných vlastností [11]. Přidáváním La a dalších příměsí (Y, Sr, Pb, K nebo Na) lze zvyšovat Curieovu teplotu (magnetický fázový přechod prvního druhu) přibližně od 90 K do 380 K a lze také výrazně ovlivňovat velikost magnetokalorického jevu. Velkou výhodou je jejich nízká cena a chemická stabilita.

Magnety [19]

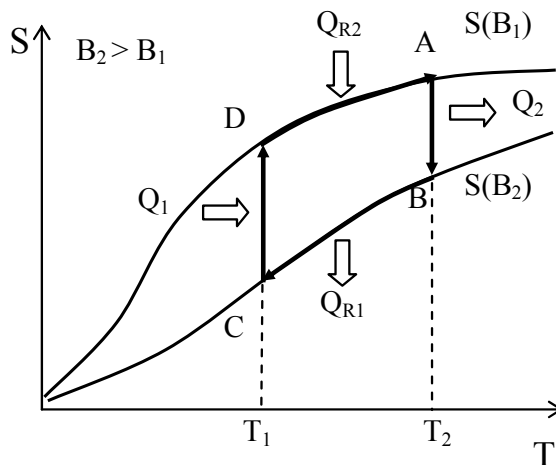
S vývojem magnetického chlazení souvisí i vývoj zdrojů magnetického pole. Silná magnetická pole lze vytvořit pomocí supravodivých solenoidů, které jsou uloženy v nádobě s kapalným heliem o teplotě 4,2 K. Supravodivé magnety se používají ke chlazení v oblasti kryogenních teplot, kde není problém s použitím kapalného helia. Používat tyto magnety k chlazení v oblasti pokojových teplot by bylo značně nepraktické a drahé. Byly hledány způsoby, jak pomocí permanentních magnetů získat magnetické pole o co nejvyšší intenzitě. Mezi materiály s vysokým magnetickým sycením patří sloučeniny $NdFeB$ (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. Nejlepší permanentní magnety vytvoří magnetické pole okolo 2,2 T v mezere 1,25 cm (obr. 10). Takové pole už je dostatečné

silné na to, aby měl magnetický refrigerator s permanentním magnetem dobrý chladicí výkon.

Magnetické chladicí cykly [11]

V oblasti nízkých teplot se používá 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.



Obr. 7. Magnetický Ericssonův cyklus s regenerátorem.

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.

Jako příklad magnetického chladicího cyklu s regenerátorem je na obr. 7 zakreslen magnetický Ericssonův cyklus (již jako ustálený cyklický děj). V průběhu izotermické magnetizace ($A \rightarrow B$) se uvolní teplo Q_2 , které je z magnetika odvedeno do okolí. Ve druhém kroku ($B \rightarrow C$) je z magnetika odvedeno teplo Q_{R1} a toto teplo je akumulováno v regenerátoru, magnetikum se ochlazuje na teplotu T_1 . Ve třetím kroku ($C \rightarrow D$) probíhá izotermická magnetizace a magnetikum je schopno absorbovat teplo z vychlazovaného prostoru. V posledním kroku ($D \rightarrow A$) je teplo Q_{R2} převedeno z regenerátoru do magnetika a magnetikum se ohřívá na teplotu T_2 .

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 nějaká látka tvořící s vodou nemrznoucí směs. 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.

Předpokládejme, že magnetikum je v rovnováze s teplým tepelným výměníkem o teplotě T_2 ($\sim 24^\circ\text{C}$) a s chladným tepelným výměníkem o teplotě T_1 ($\sim 5^\circ\text{C}$), tedy v magnetiku už je teplotní gradient. Cyklus s AMR se skládá ze 4 kroků:

- (a) adiabatické magnetizace — každá část magnetika se ohřeje o ΔT_a ;
- (b) ochlazení za konstantního magnetického pole — kapalina z chladného tepelného výměníku protéká magnetikem a magnetizační teplo odnáší do teplého tepelného výměníku;
- (c) adiabatická demagnetizace — každá část magnetika se ochladí o ΔT_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. Zde je kapalina schopna absorbovat teplo.

Každá část magnetika prochází samostatným chladicím cyklem, celé magnetikum tvoří kaskádu cyklů, přičemž každý probíhá v jiném teplotním intervalu. Díky kaskádnímu uspořádání je získaný rozdíl teplot o mnoho větší, než poskytuje ΔT_{ad} v magnetokalorickém jevu. Pokud je do pouzdra uloženo více druhů materiálů s magnetokalorickým jevem, může se tak zvětšit chladicí rozsah refrigerátoru. Cyklus s aktivním magnetickým regenerátorem není analogický cyklickému ději s plynem a je velmi těžké jej zakreslit pomocí T-S diagramu.

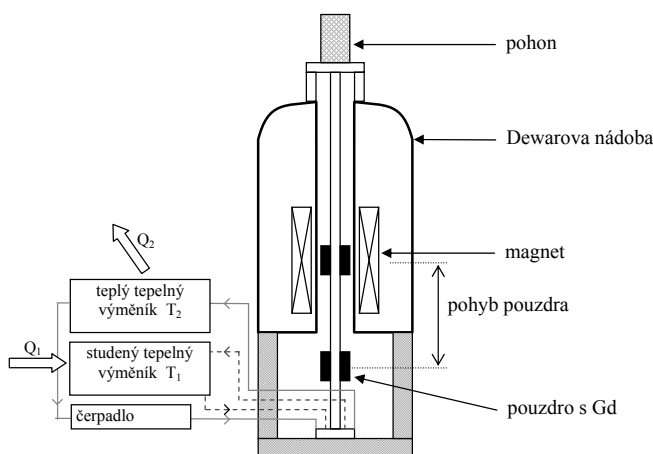
Magnetické refrigerátory

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

Úplně první magnetický refrigerátor, který pracoval v oblasti pokojových teplot, navrhl v roce 1975 G. V. Brown [16] v NASA v USA. Plátky gadolinia byly použity v magnetickém Ericssonově cyklu s regenerátorem tvořeným směsí vody (80 %) a alkoholu (20 %). Po 50 cyklech dosáhli ochlazení z teploty 46°C na teplotu -1°C s použitím 7 T supravodivého magnetu. Bohužel chladicí výkon tohoto refrigerátoru nebyl příliš velký.

Magnetický refrigerátor se supravodivým magnetem

První magnetický refrigerátor (obr. 8) s dostatečným chladicím výkonem pracující v oblasti pokojových teplot představila v roce 1998 americká společnost Ames Laboratory ve spolupráci se společností Astronautics [17]. Magnetický refrigerátor se supravodivým 5 T magnetem poskytoval 600 W chladicího výkonu při ochlazení o 15 K a změně intenzity magnetického pole $5\text{ T} \rightarrow 0$. Pracovním médiem zde bylo velmi čisté gadolinium a jako teplotnosné médium byla použita voda. Refrigerátor využívá cyklus s aktivním magnetickým regenerátorem.



Obr. 8. Schéma magnetického refrigerátoru se supravodivým magnetem [17].

Gadolinium (dvakrát 1,5 kg) v podobě malých kuliček s průměrem mezi 150 a 300 μm 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 (jde 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

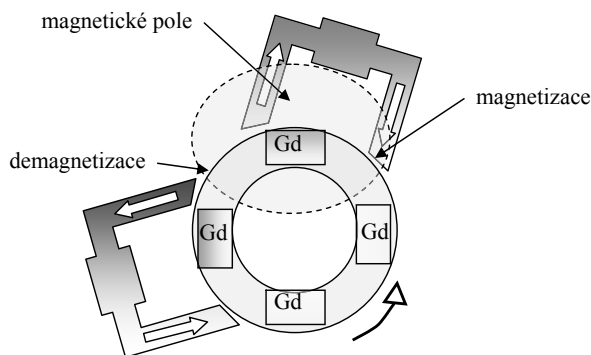
teplo Q_1 a opět protéká magnetikem, které je v procesu magnetizace, a zde voda ještě absorbuje teplo Q_2 .

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.

Magnetický refrigerátor s permanentním magnetem z USA [11, 18]

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

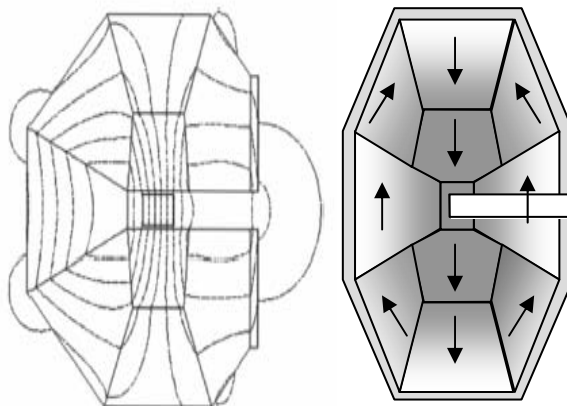
Schéma magnetického refrigerátoru je na obr. 9. Permanentní magnet je vyroben ze sloučeniny $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ a vytváří magnetické pole o indukci 2,4 T. Chladicím médiem zde bylo práškové gadolinium uložené ve čtyřech pouzdrech. Pouzdra s Gd na otáčejícím se kotouči procházejí mezerou v magnetu, kde dochází k magnetizaci a demagnetizaci gadolinia. Kotouč se otáčí s frekvencí 0,25 Hz. Nemrznoucí směs na bázi vody 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.



Obr. 9. Magnetický refrigerátor s permanentním magnetem [11].

Permanentní magnet [19]

Pro magnetický refrigerátor byl zkonstruován speciální permanentní magnet. Segmenty z $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ byly uspořádány tak, že v mezeře o šířce 1,25 cm vzniklo magnetické pole 2,4 T. Na obr. 10 jsou znázorněny jednotlivé segmenty se zakresleným směrem magnetizace a s magnetickými siločárami. Segmenty jsou obklopeny pláštěm z magneticky měkkého materiálu. Díky plášti dochází k lepšímu uzavření magnetických siločar.

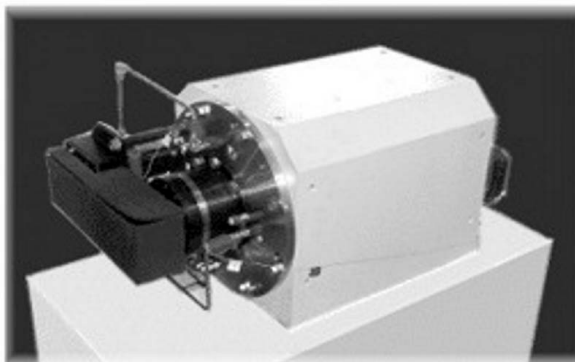


Obr. 10. Permanentní magnet se znázorněnými siločárami a směrem magnetizace v jednotlivých segmentech [19].

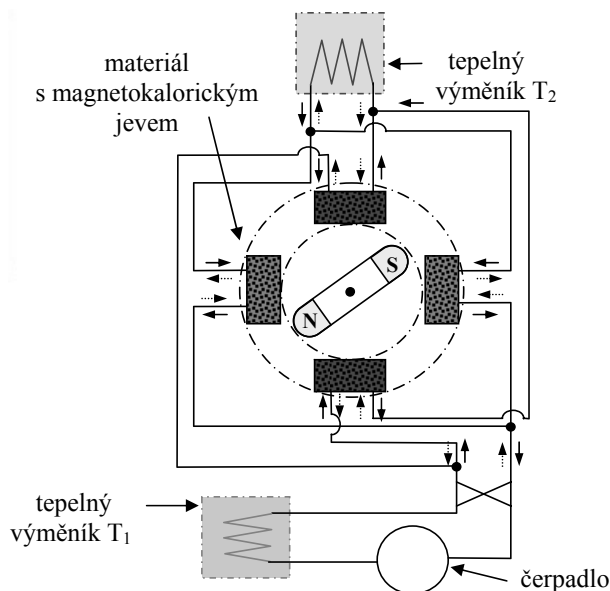
Magnetický refrigerátor s permanentním magnetem z Japonska

Společnost Chubu Electric Power spolu se společností Toshiba v roce 2000 představily další typ magnetického refrigerátoru [20] pracujícího v oblasti pokojových teplot. Hlavním cílem nového zařízení bylo zvýšení efektivity a optimalizace magnetického pole permanentního magnetu. Nově navržené zařízení je již velmi vhodné k použití i v komerční sféře.

Zařízení pracuje v rozmezí teplot od 20°C do 0°C . Magnetické pole o velikosti $0,6\text{ T}$ je vytvářeno permanentním magnetem. Pracovním 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°C . Celé zařízení dosahuje 40 W chladicího výkonu. Novější



Obr. 11. Magnetický refrigerátor od společnosti Chubu Electric Power/Toshiba [20].



Obr. 12. Schéma magnetického refrigerátoru od společnosti Chubu Electric Power/Toshiba [20].

zařízení z roku 2003 (obr. 11) s magnetickým polem o intenzitě 0,76 T poskytuje chladicí výkon 60 W. Na obr. 12 je znázorněno schéma tohoto refrigerátoru.

Závěr

Adiabatická demagnetizace paramagnetických solí vznikla jako metoda dosahování nízkých teplot. Největší rozmach prožívala v 40. a 50. letech 20. století. V 60. letech 20. století byly magnetické refrigerátory pracující na principu adiabatické demagnetizace nahrazeny rozpouštěcími refrigerátory. V současné době probíhá nový rozvoj metody adiabatické demagnetizace. Podařilo se zkonstruovat několik vícestupňových magnetických refrigerátorů, které poskytují kontinuální chlazení v teplotní úrovni nižší než 20 K. Jejich provoz je velmi nenáročný a takovéto refrigerátory jsou například vhodné ke chlazení detektorů elektromagnetického záření na vesmírných sondách.

Od 80. let 20. století bylo objeveno několik nových materiálů s výrazným magnetokalorickým jevem. Tyto materiály jsou vhodné jako chladiva v magnetických refrigerátorech operujících v oblasti pokojových teplot. Magnetické refrigerátory se vyvíjejí jako nový způsob ekologicky šetrného chlazení. Vykazují dobrou termodynamickou účinnost a nepoužívají nebezpečné látky. Vývoj magnetických refrigerátorů stále pokračuje a plánuje se jejich využití v každodenním životě.*)

*) Na MFF UK je připravováno zařízení k demonstraci magnetického chlazení v pokojových teplotách, které bude tvořit jednu z úloh fyzikálního praktika. Práce je podporována grantem UK č. 219/2005–B–FYZ a Výzkumným záměrem č. 0021620834.

L i t e r a t u r a

- [1] JÁNOŠ, Š.: *Fyzika nízkých teplôt*. Alfa, Bratislava 1980, 180–194.
- [2] POBELL, F.: *Matter and Methods at low Temperatures*. Springer, Berlin 1992, 148–186.
- [3] ROTTER, M.: *Fyzikální základy a technika nízkoteplotního experimentu*. SPN, Praha 1982, 143–155.
- [4] BROMILEY, P. A.: *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>
- [5] KASHANI, A., HELVENSTEIJN, B. P. M., MCCORMACK, F. J., SPIVAK, A. L.: *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
- [6] KASHANI, A., HELVENSTEIJN, B. P. M., MCCORMACK, F. J.: *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
- [7] ODEHNAL, M.: *Supravodivost a jiné kvantové jevy*. Academia, Praha 1992, 73–87.
- [8] LOUNASMAA, O. V.: *Towards to absolute zero*.
<http://boojum.hut.fi/research/magnetism/zero.html>
- [9] PECHARSKY, V. K., GSCHNEIDER, K. A. JR.: *Some common misconceptions concerning magnetic refrigerant materials*. J. Appl. Phys. 90, 9 (2001), 4614.
- [10] PECHARSKY, V. K., GSCHNEIDER, K. A. JR.: *Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration*. JMMM 200 (1999) 44–56.
- [11] YU, B. F., GAO, Q., ZHANG, B., MENG, X. Z., CHEN, Z.: *Review on research of room temperature magnetic refrigeration*. Int. J. Refr. 26 (2003), 622–636.
- [12] GSCHNEIDER, K. A. JR., PECHARSKY, V. K.: *Magnetic refrigeration materials (invited)*. J. Appl. Phys. 85 (1999), 5365.
- [13] TEGUS, O., BRÜCK, E., BUSCHOW, K. H. J., DE BOER, F. R.: *Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications*. Nature 415 (2002), 150.
- [14] BRÜCK, E., TEGUS, O., ZHANG, L., LI, X. W., DE BOER, F. R., BUSCHOW, K. H. J.: *Magnetic refrigeration near room temperature with Fe₂P-based compounds*. J. Alloys Comp. 383 (2004), 32.
- [15] FUJITA, A., FUJIEDA, S., HASEGAWA, Y., FUKAMICHI, K.: *Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetocaloric effects in La(Fe_xSi_{1-x})₁₃ compounds and their hydrides*. Phys. Rev. B 67 (2003), 104416.
- [16] BROWN, G. V.: *Magnetic heat pumping near room temperature*. J. Appl. Phys. 47, 8 (1976), 3673.
- [17] ZIMM, C., JASTRAB, A., STERNBERG, A., PECHARSKY, V. K., GSCHNEIDER, K. A. JR., OSBORNE, M., ANDERSON, I.: *Description and performance of a near-room temperature magnetic refrigerator*. Adv. Cryo. Eng. 43 (1998), 1759–1766.
- [18] WEISS, P.: *Magnetic refrigerator gets down and homey*.
<http://www.sciencenews.org/20020105/fob2.asp>
- [19] LEE, S. J., KENKEL, J. M., PECHARSKY, V. K., JILES, D. C.: *Permanent magnet array for the magnetic refrigerator*. J. Appl. Phys. 91, 10 (2002), 8894–8896.
- [20] http://www.Jarn.co.jp/News/2003_Q2/30520_Chubu_Magnet_cool.html