

A-2-13

Л. К И Р Е Н С К И Й.

С.И. 12/21

МАГНИТО-ТЕРМИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ПРИ ВРАЩЕНИИ
ФЕРРОМАГНИТНОГО МОНОКРИСТАЛЛА В МАГНИТНОМ
ПОЛЕ.

Диссертация на соискание
ученой степени кандидата-физико-
математических наук.

Научный руководитель профессор Н.С. АКУЛОВ.

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕРМОДИНАМИКИ НАМАГНИЧЕНИЯ.

Процесс намагничения всякого вещества, а в особенности ферромагнитного, сопровождается целым рядом явлений, заключающихся, например, в изменении размеров и формы тел, в изменении электропроводности, термоэлектродвижущей силы, в изменении температуры при условии адиабатности процесса и так далее.

Не вдаваясь в чрезвычайно сложную и поныне не совсем ясную молекулярную картину происходящих явлений, можно пользуясь чисто термодинамическими рассуждениями получить ряд выводов относительно процессов происходящих при намагничении и описать их рядом термодинамических соотношений, с помощью нескольких, удобно определяемых на опыте коэффициентов.

Как хорошо известно, система с одной фазой и одной компонентой, в отсутствии поля сил, термодинамически полностью охарактеризована, если заданы какие-либо две из величин E, T, S, p, V являющиеся функциями состояния.

Здесь E - внутренняя энергия системы,

T - ее температура

S - энтропия

p - давление

V - объем

Знания двух из указанных выше функций бывает достаточно вследствие того, что указанные функции состояния не независимы, а связаны между собой известными термодинамическими соотношениями, которые можно получить различным образом.

Наиболее простой и общий метод, получения этих соотношений, состоит в введении ряда новых термодинамических функций состояния, каждая из которых соответствует определенно выбранной паре независимых переменных из числа их указанных выше.

Обычно за такие функции принимаются:

- \mathcal{E} - "внутренняя энергия" системы, соответствующая независимым переменным S и V .
- F - "свободная энергия" соответствующая переменным T и V .
- \mathcal{G} - "термодинамический потенциал", соответствующий переменным T и P .
- W - "полная теплота" соответствующая переменным S и P .

Так как дифференциалы этих функций суть полные дифференциалы, то из них легко получаются соотношения типа

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad |1|$$

Причем, если одна из перечисленных функций известна, то другие легко могут быть получены и выражены через нее.

В самом деле, пусть например, известна свободная энергия системы $F(T, V)$. Тогда внутренняя энергия

$$\mathcal{E} = F + TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -T^2 \left[\frac{\partial \left(\frac{F}{T}\right)}{\partial T}\right]_V \quad |2|$$

Это обстоятельство чрезвычайно важно, так как если одна из перечисленных функций известна, например, определена экспериментально или известна из молекулярно-статистического рассмотрения, то выражения для энергии, энтропии и т.д. могут быть выведены автоматически, как это

указывалось выше.

В случае-же наличия поля сил, например, в случае изотропной системы, помещенной в магнитное поле, состояние системы будет также определяться еще и величинами H и J где H -напряженность магнитного поля, J -интенсивность намагничения системы, т.е. магнитный момент единицы объема.

Так как H и J связаны между собой функциональной зависимостью, то наложение магнитного поля на систему, с термодинамической точки зрения, соответствует переходу к системе с тремя степенями свободы вместо двух.

Основное термодинамическое уравнение в этом случае, как известно принимает следующий вид:

$$d\mathcal{E} = TdS - pdV + HdJ \quad |3/$$

Из соотношения |3/ видно, что "внутренняя энергия" системы \mathcal{E} теперь является функцией трех независимых переменных S, V, J .

Следуя Стонеру |1/ можно ввести еще ряд термодинамических функций состояния, каждая из которых будет соответствовать определенно выбранной тройке независимых переменных.

Однако, для большинства явлений сопровождающих намагничение тел / за исключением специально стрижционных / можно пренебречь изменением внутренней энергии тел, происходящей вследствие изменения объема и поэтому основное термодинамическое уравнение может быть написано в следующем виде:

$$d\mathcal{E} = TdS + HdJ \quad |4/$$

Кроме внутренней энергии, соответствующей, как это

видно из соотношения /4/ независимым переменным S и J можно еще ввести функции

$\mathcal{E}' = \mathcal{E} - HJ$	соответствующую	переменным	S и H
$F = \mathcal{E} - TS$	"	"	T и J
$F' = \mathcal{E}' - TS$	"	"	T и H

В самом деле, взяв дифференциалы от указанных функций и используя соотношение /4/, очевидно можно получить

$$\begin{aligned} d\mathcal{E} &= TdS + HdJ \\ d\mathcal{E}' &= TdS - JdH \\ dF &= -SdT - HdJ \\ dF' &= -SdT - JdH \end{aligned}$$

Из полученных соотношений между дифференциалами, при помощи известного в термодинамике метода перекрестного дифференцирования, вытекает следующая группа равенств:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_J &= \left(\frac{\partial T}{\partial J}\right)_S, & \left(\frac{\partial J}{\partial S}\right)_H &= -\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S, \\ \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_J &= -\left(\frac{\partial S}{\partial J}\right)_T, & \left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_H &= \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T \end{aligned} \quad /5/$$

Эти соотношения могут быть использованы для описания целого ряда явлений. В частности из второго соотношения группы равенств /5/, вытекает хорошо известное соотношение, описывающее магнито-калорический эффект, т.е. обратимое изменение температуры при адиабатном намагничении. В самом деле:

$$\left(\frac{\partial J}{\partial S}\right)_H = -\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S \quad /6/$$

$$\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_H \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_H = - \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S \quad \text{и т.к.} \quad \partial S = \frac{\partial Q}{T}, \text{ то}$$

$$\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_H \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_H = - \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S$$

и так как в случае адиабатности процесса S постоянно, то

$$\frac{dT}{dH} = - \frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_H$$

откуда

$$\Delta T = - \frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_H \Delta H$$

/7/

Это хорошо известное термодинамическое соотношение было получено впервые Вейссом и Пикаром ^{/2/} и ими же проверено экспериментально. Исследование магнито-калорического эффекта на никеле было проведено Вейссом и Форрером ^{/3/} и также оказалось в количественном согласии с выражением /7/.

Как видно из соотношения /7/ максимального изменения температуры при адиабатном намагничении следует ожидать вблизи точки Кюри, где как величина T так и $\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_H$ имеют как известно максимальные значения. И действительно по данным Вейсса и Форрера в поле порядка 10^4 эрстед вблизи точки Кюри изменение температуры достигает $1,25^\circ \text{C}$, тогда как в области комнатных температур оно сравнительно невелико и составляет по данным тех же авторов, величину $2,5 \cdot 10^{-2} \text{C}$.

П. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ.

При выводе соотношения для магнитокалорического эффекта, предполагалось, что система подверженная действию магнитного поля изотропна, т.е. что интенсивность намагничивания является одной и той же функцией напряженности магнитного поля, в любом направлении относительно кристаллографических осей.

Как хорошо теперь известно, такое положение неверно. Ферромагнитные монокристаллы обладают резко выраженной анизотропией магнитных свойств, причем величина энергии ферромагнитного монокристалла может быть вычислена из общего закона анизотропии Акулова^[4], из которого вытекает, что энергия единицы объема ферромагнетика имеющего кубическую решетку описывается следующим соотношением:

$$U = U_0 + 2K \sum s_i^2 s_j^2 + F \left\{ \frac{3}{2} \lambda_{100} \left[\sum s_i^2 v_i^2 - \frac{1}{3} \right] + 3 \lambda_{111} \sum s_i s_j v_i v_j \right\} \quad (8)$$

Здесь U_0 - некоторая аддитивная постоянная

K - константа энергетической анизотропии

F - величина упругой деформирующей силы.

λ_{100} и λ_{111} максимальные значения для величины магнитострикции, при намагничении вдоль соответствующих осей,

s_i и s_j - косинусы углов, между направлением результирующего спина кристалла и одной из его тетрагональных осей,

v_i и v_j - косинусы углов между направлением деформирующей силы F и тетрагональной осью кристалла.

В дальнейшем будем рассматривать ферромагнитный монокристалл, лишенный упругих напряжений. В этом случае свободная энергия единицы его объема очевидно может быть вы-

числена из следующего соотношения:

$$U_A = 2K \sum_{ij} s_i^2 s_j^2 \quad /9/$$

Вследствие такой анизотропии, даже недеформированного кристалла, функциональная связь между напряженностью магнитного поля и интенсивностью намагничения не может быть одной и той же для различных кристаллографических направлений. Таким образом, термодинамическое уравнение /3/, приводящее к Вейссовскому магнито-калорическому эффекту, описывает в термически изолированной системе-температурное изменение, происходящее за счет изменения энергии парапроцесса, связанной с изменением абсолютной величины результирующего спина кристалла.

Вследствие магнитной анизотропии кристаллов, можно также ожидать магнито-термический эффект, возникающий в результате изменения величины свободной энергии ферромагнетика, при вращении результирующего спина кристалла, относительно его осей.

В дальнейшем мы будем полагать, что внешнее магнитное поле достаточно сильно, так что направление результирующего спина кристалла практически совпадает с направлением напряженности магнитного поля.

Основное термодинамическое уравнение с учетом естественной энергетической анизотропии примет очевидно следующий вид:

$$d\mathcal{E} = TdS + HdJ + \Phi dK \quad /10/$$

где Φ - есть биквадратичный множитель при K в уравнении /9/

Если мы будем вращать ферромагнитный кристалл в постоянном и сильном магнитном поле, то несмотря на анизотропию

кристалла величина dJ будет равна нулю, т.к. в области магнитного насыщения за второй точкой анизотропии величина магнитного момента единицы объема ферромагнетика не зависит от направления результирующего спина кристалла относительно кристаллографических осей. Поэтому основное термодинамическое уравнение, в этом случае, принимает следующий вид:

$$d\varepsilon = TdS + \varphi dK \quad /11/$$

Введем новую термодинамическую функцию

$$\psi = \varepsilon - K\varphi \quad /12/$$

откуда

$$d\psi = TdS - Kd\varphi \quad /13/$$

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial S}\right)_\varphi = T \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial\psi}{\partial\varphi}\right)_S = -K$$

и следовательно

$$\left(\frac{\partial T}{\partial\varphi}\right)_S = -\left(\frac{\partial K}{\partial S}\right)_\varphi \quad /14/$$

Если процесс адиабатный, то энтропия постоянна и поэтому

$\left(\frac{\partial T}{\partial\varphi}\right)_S = \frac{dT}{d\varphi}$ кроме того т.к. $\partial S = \frac{c\partial T}{T}$ то подставив это выражение в формулу /14/ получаем:

$$\frac{dT}{d\varphi} = -\frac{T}{c} \left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_\varphi \quad /15/$$

откуда адиабатное изменение температуры, при изменении величины φ , т.е. термический эффект при повороте кристалла в постоянном магнитном поле, выразится следующим соотношением:

$$\Delta T = - \frac{T}{c} \frac{dK}{dT} \Delta \phi \quad /15/$$

Из выражения /15/ следует, что при повороте монокристалла в магнитном поле, т.е. при изменении направления вектора результирующего спина в ферромагнитном кристалле относительно его осей, мы будем наблюдать либо нагревание либо охлаждение ферромагнетика, в зависимости от знака $\Delta \phi$, т.е. в зависимости от того "поднимается" ли результирующий спин кристалла на "энергетический горб" или наоборот, "падает" с горба в "энергетическую яму".

Из приведенного соотношения также видно, что при адиабатном намагничении вдоль направления отличного от направления оси легкого намагничения, изменение температуры ферромагнетика будет происходить не только за счет энергии парапроцесса, но также и за счет энергии процесса вращения. Это температурное изменение образца может быть подсчитано по формуле /15/.

Однако это изменение в обычных условиях, а тем более при температурах близких к точке Кюри, где Вейссов магнитокалорический эффект наиболее заметен, сравнительно не велико. При температуре 300°K расчет дает для температурного изменения происходящего в никеле вследствие "поднятия" результирующего спина кристалла на "энергетический горб" величину порядка $2 \cdot 10^{-3}^{\circ}\text{C}$, тогда как магнитокалорический эффект наблюдаемый Вейссом и Форрером при той же температуре для никеля составляет в поле 10000 эрстед

x/ Это соотношение впервые было получено Акуловым и Гейликманом / не опубликовано /.

величину, равную $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ } ^\circ\text{C}$, как уже указывалось выше.

Таким образом, тепловой эффект соответствующий повороту спина и его "поднятию" на энергетический горб, при обычных температурах, более чем в 10 раз меньше Вейссовского магнитокалорического эффекта.

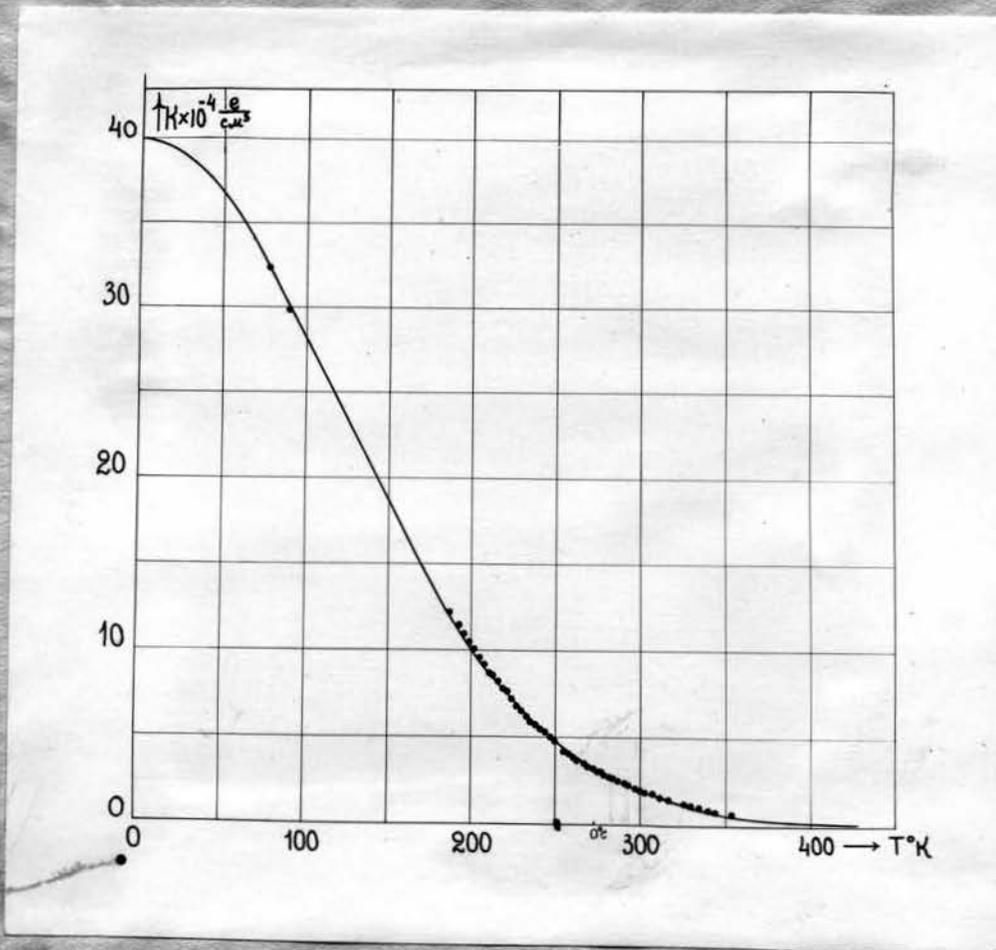
При исследовании термических эффектов при намагничении на поликристаллических образцах, это соотношение еще более увеличивается в пользу Вейссовского магнито-калорического эффекта, т.к. в этом случае вследствие равновероятного распределения кристаллов, относительно поля, различными кристаллографическими направлениями, величина $\Delta\phi$ в уравнении /I5/ будет меньше, чем $\Delta\phi$ при изменении ориентации поля в кристалле из направления /I00/ в направление /III/. Поэтому становится понятным почему целый ряд исследователей [5, 6, 7] не могли обнаружить магнито-термического эффекта, описываемого уравнением /I5/.

В области низких температур, порядка температуры жидкого воздуха, численное соотношение между величинами Вейссовского магнито-калорического эффекта и магнито-калорического эффекта, описываемого формулой /I5/, существенно меняется.

В этом случае расчет Вейссовского магнито-калорического эффекта дает в поле 6000 эрстед температурное изменение порядка $10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}$.

Изменение же температуры, при изменении направления результирующего спина ферромагнетика относительно осей кристалла, как это следует из соотношения /I5/, пропорционально $\frac{dK}{dT}$ скорости изменения константы анизотропии с изменением температуры.

Проведенные Н.Л. Брюхатовым совместно с автором ^{8/} температурные исследования константы энергетической анизотропии никеля дают, в области низких температур, чрезвычайно резко выраженную зависимость, как это видно из рис. I.



Р и с. I.

экспериментальная кривая $K = K_0 e^{-aT^2}$ для никеля.

В той же работе была также установлена эмпирическая формула, выражающая зависимость константы анизотропии как никеля, так и железа от температуры, именно:

$$K = K_0 e^{-aT^2}$$

где K_0 - константа энергетической анизотропии при абсолютном нуле, равная $40 \cdot 10^4 \text{ e/cm}^3$ для никеля $26,3 \cdot 10^4 \text{ e/cm}^3$ для железа.

a - некоторый коэффициент, равный $0,000034 \text{ град}^{-2}$ для никеля и $0,000003$ для железа,

T - абсолютная температура.

Исследования температурной зависимости константы энергетической анизотропии железа, были проведены в области низких температур автором настоящей работы^{9/}, в области высоких температур Поташевым^{10/}, Титовым^{11/}, Пити^{12/}; Хонда, Масумото и Ширакава^{13/}.

Из выражения /16/ следует, что

$$\frac{dK}{dT} = -2aK_0 T e^{-aT^2} \quad /17/$$

и ожидаемое изменение температуры, даваемое соотношением /15/ принимает следующий вид:

$$\Delta T = \frac{2T^2}{c} a K_0 e^{-aT^2} \Delta \Phi \quad /18/$$

Максимальное значение $\Delta \Phi$ т.е. $\Delta \Phi_{\text{max}} = 0,66$ тогда

$\Delta T_{\text{max}} = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ oc}$, т.е. почти в пять раз больше Вейссовского магнито-калорического эффекта^{х/}.

Целью настоящего исследования является экспериментальное обнаружение изменения температуры при повороте монокристалла никеля в постоянном и сильном магнитном поле.

х/ Величина теплоемкости заимствована из таблиц

Landolt-Börnstein. Phys. chem. Tabellen III herausg. 22/2.

Ш. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Г. Объекты исследования и их ориентировка относительно поля.

Работа с ферромагнитными монокристаллами представляет значительные трудности, связанные как с получением монокристаллов, так и с исследованием их свойств.

Размеры никелевых монокристаллов обычно бывают крайне невелики, так что удается вырезать лишь небольшие иголки, причем исследование каких-либо свойств, по различным кристаллографическим направлениям, проводится, как правило, на различных образцах.

В последнее время, Н.Л. Брюхатову удалось получить довольно крупные монокристаллы никеля в высокочастотной печи путем медленного охлаждения из расплава.

Размеры кристаллов оказались достаточными, для изготовления относительно крупных монокристаллических шаров с диаметрами 6,76 мм и 8,49 мм. Эти монокристаллические шары и являлись объектами исследования в настоящей работе.

Также значительные трудности представляет собою ориентировка монокристалла в магнитном поле желательным образом.

Экспериментальные трудности в этой области были в большой мере разрешены в работе Брюхатова и автора при исследовании температурной зависимости константы энергетической анизотропии монокристаллов никеля.

Направления осей легкого намагничивания в монокристаллическом шаре определялись в магнитном поле с помощью Карданова подвеса.



Р и с. 2.

Монокристаллический шар в Кардановом подвесе.

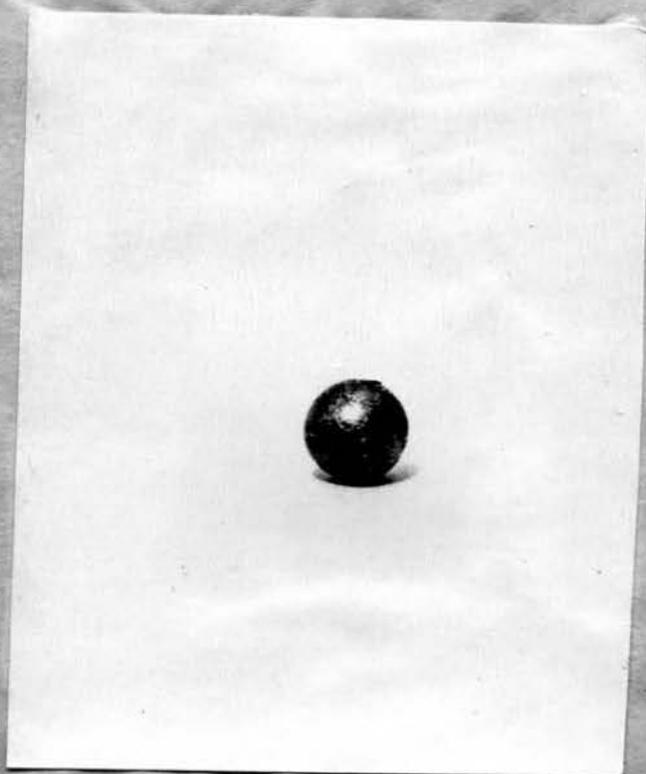
Укрепленный в кардановом подвесе монокристаллический шар помещался между полюсами электромагнита, в одном из полюсов которого был просверлен тонкий канал.

Внутри канала мог свободно перемещаться латунный стержень, конец которого был заострен и на острие наносилось небольшое количество эмалевой краски.

При включении магнитного поля монокристаллический шар устанавливался таким образом, что одна из осей легкого намагничивания совпадала с направлением поля.

Место выхода этой оси отмечалось на поверхности шарика точкой, простым подведением остря. Далее монокристаллический шарик выводился из положения равновесия и затем вновь устанавливался по полю другой осью легкого намагничения.

Таким образом на поверхность шарика оказалось возможным нанести все восемь точек, представляющих собой выходы осей легкого намагничения из монокристалльного никелевого шара и расположенных, как это легко представить, в вершинах вписанного в шар куба. Размеченный таким образом монокристаллический шар представлен на рис./3/



Р и с . 3

Размеченный монокристаллический шар.

Закрепление уже размеченного монокристаллического шара в приборе, с помощью которого проводилось исследование магнито-термического эффекта при повороте образца в магнитном поле, осуществлялось с помощью специального электромагнитного станка, с несколькими сердечниками, могущими поочередно вставляться в катушку электромагнита.

На конце каждого сердечника вырезывалось углубление, глубина которого могла быть различной, в зависимости от того, какой плоскостью должен быть ориентирован монокристалл по отношению к магнитному полю, при проведении исследования.

При этом глубина погружения монокристаллического шара в углублении какого-либо сердечника электромагнитного станка всегда была такой, что несколько точек, представляющих собою, как это было указано выше, выходы главных диагоналей вписанного в шар куба, как раз ложились на острые концы вершины углубления. При закреплении монокристаллического шара таким образом, чтобы при повороте его в магнитном поле вектор напряженности магнитного поля скользил в плоскости /110/ очевидно требовалась такая выемка на конце сердечника электромагнитного станка, чтобы можно было "утопить" как раз половину шарика, и чтобы, следовательно, острые края вершины углубления в сердечнике совпадали бы с четырьмя точками, нанесенными на поверхность шара и лежащим на его экваториальной линии.

После того, как шарик установился в углублении сердечника указанным образом, в катушку электромагнитного станка включался ток и монокристалл прочно удерживался в углублении уже будучи ориентирован указанной плоскостью.

К расположенному таким образом шарiku, снизу, вращением

винта А /рис.4 /, Подводился пистон В с выемкой, на которую наносилось небольшое количество тальковой замазки, приготовленной на жидком стекле. После того как пистон был вплотную подведен к шару и после того как тальковая замазка затвердела, прочно прикрепив монокристаллический шар к пистону, цепь катушки электромагнитного станка выключалась и таким образом монокристалл оказывался посаженным в пистон желательным образом. Укрепленный таким образом в пистон монокристаллический шар представлен на рисунке /4/



Р и с. 4.

ОБЩЕСТВЕННАЯ БИБЛИОТЕКА
МГУ
НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
Ит. № 90.

Несколько хорошо может быть проведена таким образом ориентировка монокристаллического шара любым образом, показывают кривые моментов, снятые для комнатных температур в плоскостях $/100/$ и $/110/$ на структурном динамометре Акулова и Брюхатова ^{13/} и представленные на рисунках $/5/$ и $/6/$.

Как видно из рисунков $/5/$ и $/6/$ экспериментальные точки исключительно хорошо ложатся на теоретические кривые, и таким образом с помощью описанного выше метода погрешность за счет ориентировки монокристаллического шара практически может быть сведена к нулю.

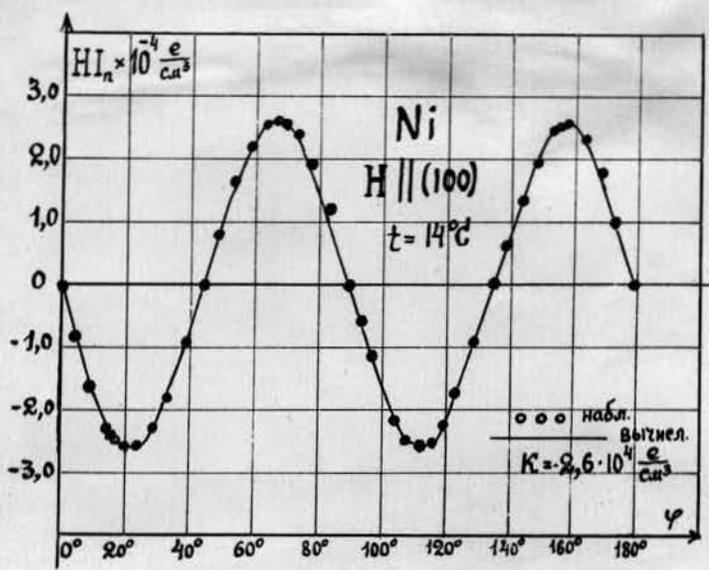
2. Прибор для исследования температурного эффекта

при вращении образца в магнитном поле.

Для исследования ожидаемого магнито-термического эффекта при повороте монокристаллического шара в постоянном и сильном магнитном поле, был сконструирован специальный прибор, схематический разрез которого представлен на рисунке $/7/$.

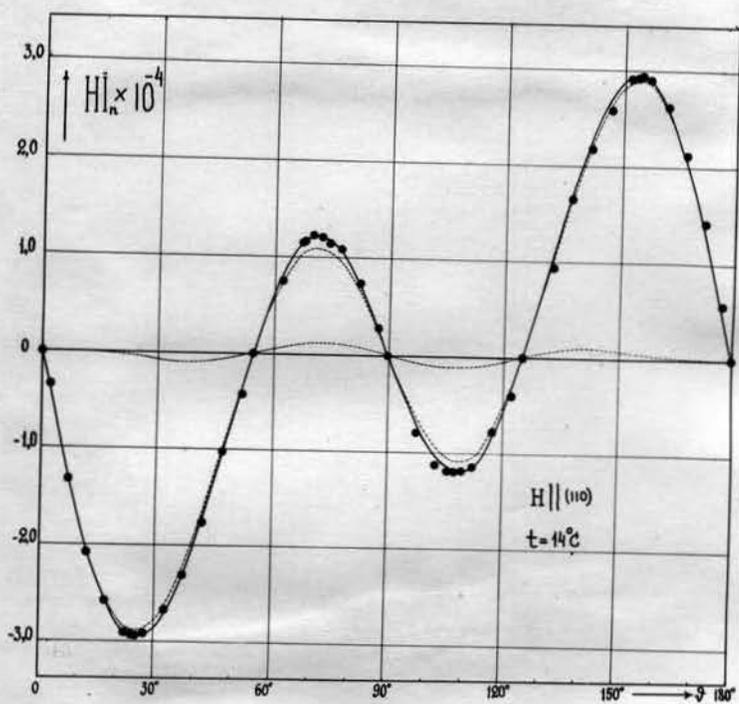
Как видно из рисунка $/7/$, прибор был устроен следующим образом.

Тонкая фарфоровая трубка "а" оканчивалась эбонитовым патроном "h", плотно насаженным на фарфоровую трубку и удерживающимся на ней силами трения. В эбонитовый патрон вставлялся пистон "m", изготовленный также из эбонита. В углублении пистона находился монокристаллический шар "k" укрепленный с помощью тальковой замазки и ориентированный таким образом, что нормаль к плоскости $/110/$ совпадала с осью пистона.



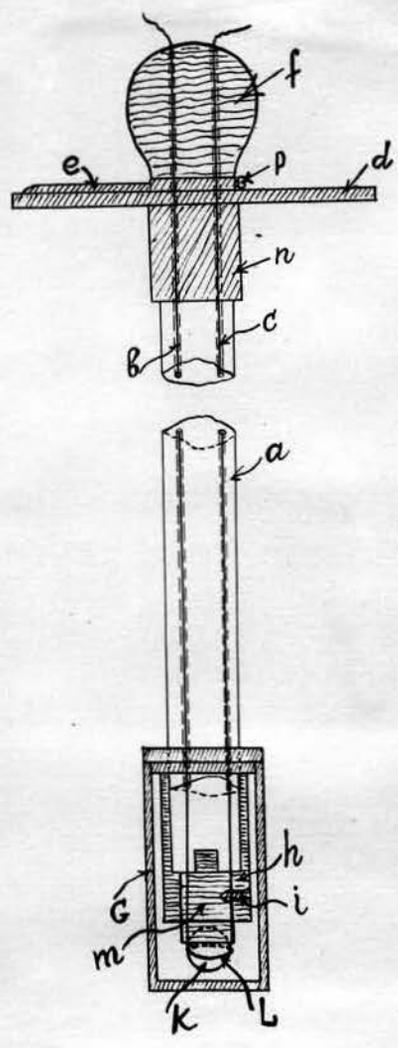
Р и с . 5

Кривая моментов для монокристалла никеля в плоскости /100/



Р и с . 6.

Кривая моментов для монокристалла никеля в плоскости /110/



Р и с . 7 .

Схематический разрез прибора для определения магнито-термического эффекта, связанного с вращением ферромагнетика в магнитном поле.

Пистон "m" укреплялся внутри патрона "h" с помощью стопорного винта "i".

Другой конец фарфоровой трубки "a" прочно закреплялся внутри эбонитовой головки "f" с помощью зажимного винта не представленного на рисунке. Эбонитовая головка устанавливалась на эбонитовый лимб "d", который прочно укреплялся на металлической оправе "n", внутри которой проходила фарфоровая трубка, причем последняя могла свободно вращаться около своей оси симметрично, внутри указанной металлической оправы.

Лимб был снабжен делениями, разбивающими круг на градусы.

К эбонитовой головке f при помощи зажимного винта "p" прикреплялся указатель "e" таким образом, чтобы направление указателя "e" совпадало с направлением кристаллографической оси /100/.

Направление поля относительно кристаллографических осей монокристаллического шара можно было менять простым поворотом головки "f". Внутри фарфоровой трубки проходили два тонких канала - канал "b", по которому подводились провода для дифференциальной термопары, измеряющей изменение температуры при повороте образца в магнитном поле, и канал "c" для термопары медь-константан, служащей для контроля температуры исследуемого образца.

Однако, после ряда наблюдений было твердо установлено, что после полуторачасового пребывания в термостате образец принимает требуемую температуру, которая остается стабильной по крайней мере в пределах показаний термопары медь-константан.

Поэтому в дальнейшем эта термопара была отключена и канал "С" залит парафином.

Эбонитовый патрон "И" с пистоном "М" и монокристаллическим шариком "К" заключался в металлический кожух G.

Общий вид прибора представлен на рисунке /8/. Термически изолированная таким образом система помещалась в сосуд джара, наполненный жидким азотом и вносилась в магнитное поле, как это видно из рисунка /9/

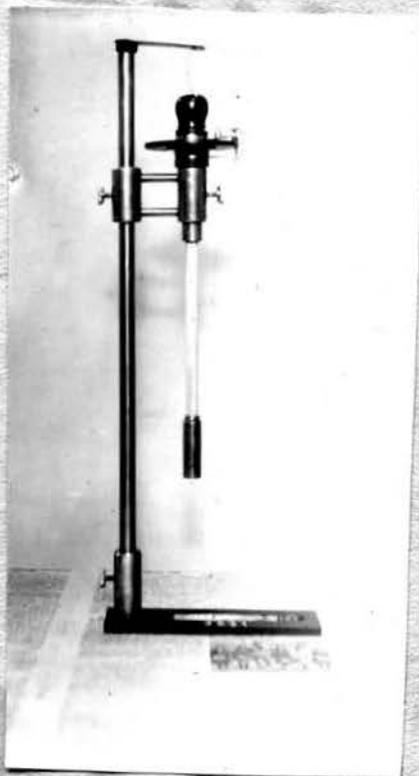


Рис 8.

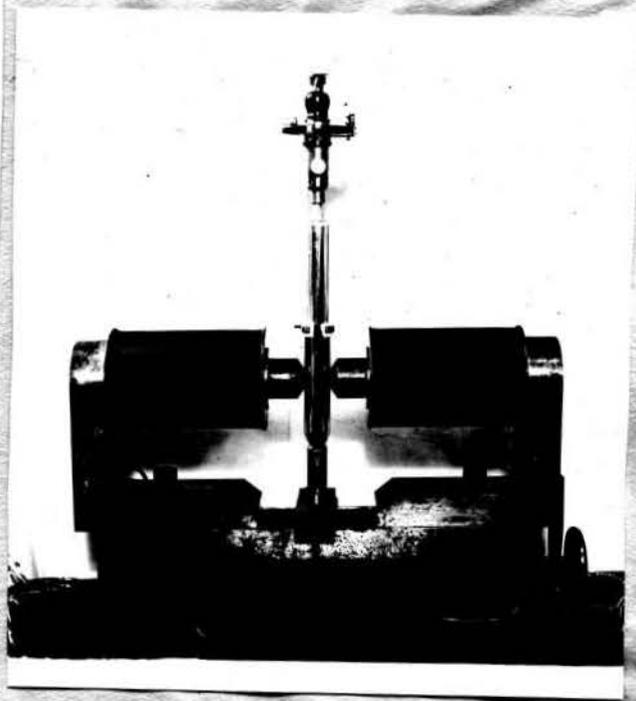


Рис 9.

3. Намагничивающее приспособление, термопара и ее измерительная цепь.

В качестве намагничивающего приспособления употреблялся большой электромагнит Румкорфа, с помощью которого

удавалось получить на межполюсном расстоянии в 3,9 см. напряженность поля 6000 эрстед. Что касается термопары, то так как величина исследуемого эффекта чрезвычайно мала, порядка 10^{-30} С, то для проведения исследования очевидно требовалась термопара, обладающая чрезвычайно высокой термоэлектродвижущей способностью.

В самом деле, если величина ожидаемого эффекта порядка 10^{-30} С, то при чувствительности гальванометра порядка 10^{-7} вольт, для обнаружения температурного изменения образца, требовалась термопара обладающая в исследуемой области температур, термоэлектродвижущей способностью по крайней мере порядка $10^{-4} \frac{\text{volt}}{\text{градус}}$.

Этому условию отвечают термопары составленные из сплава висмута с сурьмой и меди ^{x/}.

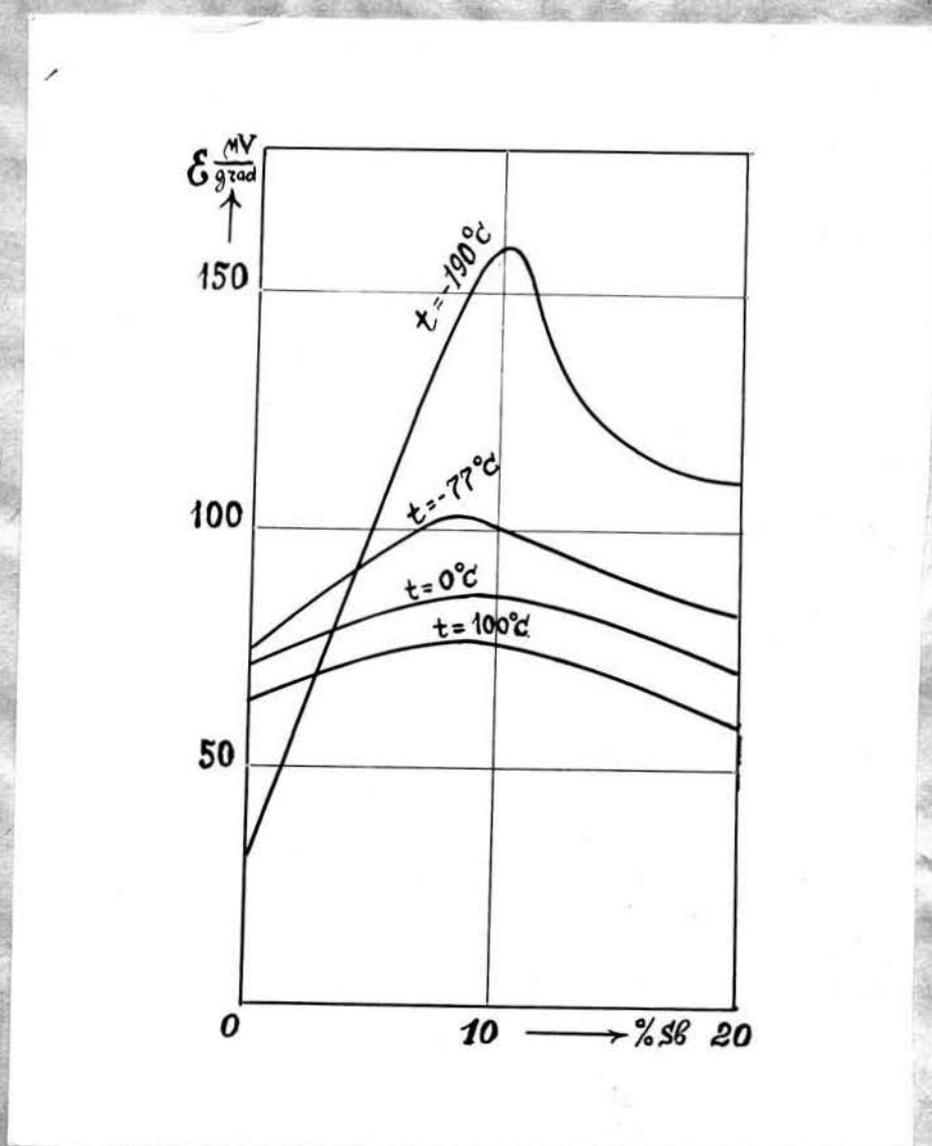
Ниже на рис./10/ приведены кривые, выражающие абсолютные величины термоэлектродвижущих способностей сплава висмута с сурьмой относительно меди, вычерченные по табличным данным, для различных температур в функции состава сплава.

Как видно из приведенных кривых, наибольшая термоэлектродвижущая способность сплава относительно меди соответствует составу: сурьмы 10%, висмута 90%, и лежит как раз в той области температур, где проведение исследования является наиболее желательным.

Однако, при исследовании магнито-термического эффекта с помощью термопары, указанного выше состава встретился

x/ По данным большой технической энциклопедии.

ряд значительных трудностей.



Р и с .10.

Термоэлектродвижущая способность сплава висмута с сурьмой относительно меди, для различных температур в функции состава.

Во-первых, следует отметить чрезвычайную хрупкость сплава, вследствие чего как изготовление проволочек для термопары, так и работа вызвала целый ряд затруднений. Проволочки изготовлялись обычным методом изготовления

проволочек из легкоплавкого металла. Для этого небольшой кусок сплава, указанного выше состава, помещался в стеклянную трубку и затем трубка сильно разогревалась в месте нахождения сплава и когда стекло становилось достаточно мягким, а сплав находился в расплавленном состоянии, нагретая часть стеклянной трубки вытягивалась в капилляр, который автоматически оказывался заполненным сплавом.

Таким образом вытягивались проволочка из сплава, содержащего, как уже указывалось выше, 10% сурьмы и 90% висмута. Диаметр проволочек был различный от 0,1 мм до 0,5 мм, при исследовании употреблялись проволоки диаметром поперечного сечения в 0,3 мм.

Так как проволочка, изготовленная из указанного сплава чрезвычайно хрупка, то освобождать всю ее из стеклянного кожуха было бы нецелесообразно. Поэтому от стекла освобождался с помощью плавиковой кислоты только один конец проволочки, к другому же концу припаивалась тонкая медная проволочка, являющаяся одним из волосков звонкового шнура. Проволочка из сплава висмута с сурьмой сгибалась в виде кольца с небольшим разрывом, и концом, освобожденным от стекла, припаивалась к монокристаллическому шару, сплавом того же состава, что и состав проволочки. Общая длина проволочки из сплава висмута с сурьмой, составляла 25 мм. Другая тонкая медная проволочка непосредственно припаивалась к шару небольшим количеством олова.

Кольцо из сплава, составляющее, как это следует из описания, некоторый виток, устанавливалось таким образом, чтобы нормаль к площади кольца и направление вектора напряженности магнитного поля, составляли по возможности

угол в 90° для погашения баллистического отброса. Действительно, при проведении исследования, максимальный баллистический отброс не превышал 10-12 мм.

Обе медные проволочки, одна из которых, как указывалось выше, припаявалась к шару, а другая к свободному концу проволочки из сплава висмута с сурьмой, спаивались с остальными волосками звонкового шнура, проходили через канал "8" в фарфоровой трубке и непосредственно приключались к гальванометру.

Далее, в процессе работы, выяснилось, что термоэлектродвижущая сила термопары указанного выше состава, довольно сильно зависит от напряженности магнитного поля. Поэтому, если только оба спая термопары находятся не при одной и той же температуре, возникающий эффект Томсона-Нернста даже при разности температур порядка $0,1^\circ\text{C}$ может перекрыть ожидаемый эффект.

Поэтому, представляло значительную трудность так расположить спая термопары, чтобы явление Зеебека свести к нулю. Это осуществлялось чисто экспериментально, путем большого количества паяк, пока явление Зеебека действительно не было сведено к нулю.

Измерения проводились с помощью гальванометра "Гартман и Браун", чувствительностью $\frac{\text{мм}}{\text{м}} 3,75 \cdot 10^{-8}\text{A}$, с внутренним сопротивлением 1Ω с периодом собственных свободных колебаний $T = 10,26$ секунд.

4. Рассмотрение побочных явлений, могущих сказаться на результатах измерений.

При исследовании магнито-термического эффекта при вращении никелевого монокристаллического шара в магнитном поле,

на результаты измерений могли сказаться два фактора, могущие изменить тепловое состояние кристалла.

Во-первых, это выделение тепла вследствие потерь на гистерезис и во-вторых, тепловые действия индукционных токов Фуко, возникающих при вращении металла в магнитном поле.

Что касается термических явлений вследствие гистерезиса то как показал Акулов^{I4/}, потери на гистерезис в сильных вращающихся полях обращаются в нуль. Действительно, исследования Брюхатова и Баскакова^{I5/}, проведенные на монокристаллическом никелевом шаре, показали, что в полях насыщения потери на гистерезис во вращающихся полях равны нулю.

Что касается выделения тепла вследствие токов Фуко, то их величина должна зависеть от быстроты поворота монокристаллического шара в магнитном поле. Поэтому при исследовании магнито-термического эффекта измерения проводились при различной скорости поворота головки прибора f . Несмотря на то, что время поворота варьировалось от десятых долей секунды до полминуты, показание гальванометра, фиксирующего температурное изменение образца не зависело от быстроты поворота; более того, при повороте монокристаллического шара в исходное положение, восстанавливалось начальное показание гальванометра, что при наличии токов Фуко, вызывающих заметное нагревание образца не могло бы иметь места, вследствие необратимости выделяемого в этом случае тепла.

Таким образом при дальнейшем исследовании можно было твердо считать, что указанные выше факторы не играют существенной роли.

5. Процесс и результаты измерений.

Процесс измерения происходил следующим образом.

Монокристаллический шар намагничивался в поле 5500-6000 эрстед в направлении тригональной оси кристалла /оси легкого намагничивания никеля/. Затем в том же поле вращением головки \int производился поворот кристалла на некоторый угол относительно начального положения. Температурное изменение монокристаллического шара давало термоэлектрический ток, который и обнаруживался с помощью описанного выше зеркального гальванометра.

Проведенные измерения показали, что величина магнито-термического эффекта определенная экспериментально по порядку совпадает с численной величиной, вычисленной по формуле /15/.

Точных же числовых значений, для исследуемого эффекта на монокристаллических образцах, получить едва-ли возможно, вследствие необычайно малых размеров монокристаллов. Поэтому, вследствие тепловой инерции спаев термопары, на прогрев которых требовалось все же некоторое время и вследствие теплоотдачи, полное температурное изменение, произошедшее во время поворота монокристаллического образца в магнитном поле вполне понятно, не могло быть зафиксировано.

Приведенные рассуждения подтверждаются тем фактом, что на кристалле большего объема, можно было зафиксировать и большее температурное изменение, что и видно из нижеприведенных таблиц.

Т а б л и ц а 1.

Кристалл №1. объем кристалла 0,163 см³
 исходное положение кристалла в магнитном поле $\psi = 55^\circ$

Угол между полем и осью /100/ после поворота ψ	$\Delta T \cdot 10^3$	ψ	$\Delta T \cdot 10^3$
0	1,8	187	1,5
10	1,5	197	1,1
20	1,1	207	1,1
30	0,8	217	0,20
55	0,0	237	0,0
85	0,4	-20	1,3
119	0,00	-40	0,2
138	0,6	-55	0,0
158	1,5	-79	0,4
168	1,7		

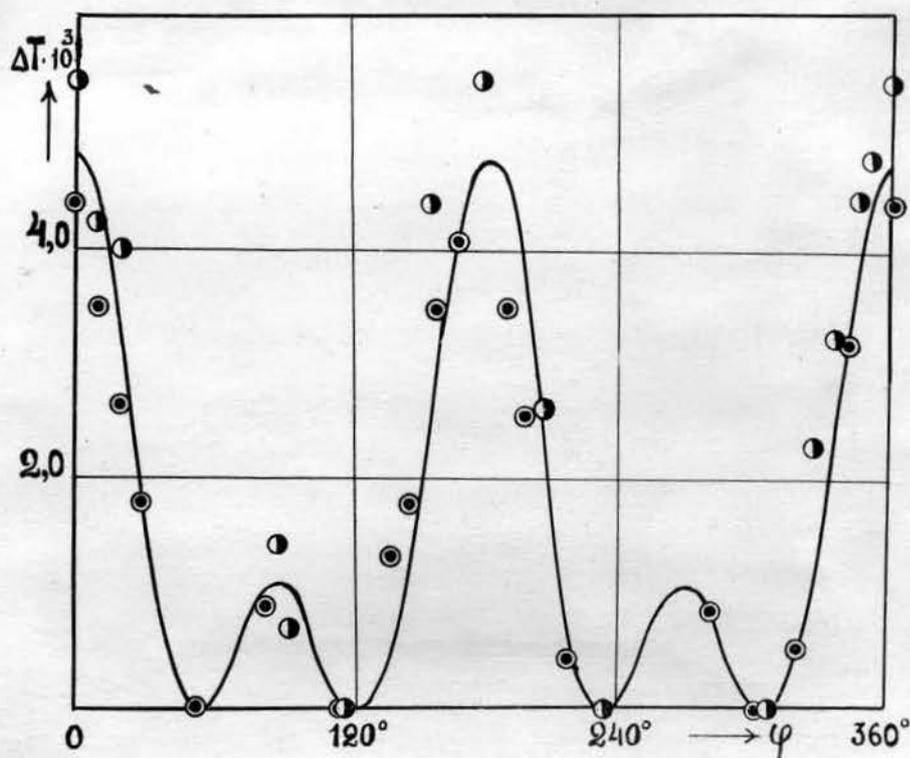
Т а б л и ц а 2.

Кристалл № 2. Объем кристалла 0,32 см³
 исходное положение кристалла в магнитном поле $\psi = 55^\circ$

ψ	$\Delta T \cdot 10^3$	ψ	$\Delta T \cdot 10^3$	ψ	$\Delta T \cdot 10^3$
0,	2,3	95	0,3	- 15	1,9
10	2,8				
20	1,7	125	0,0	- 25	1,4
55	0,0	155	1,9	- 35	1,0
75	0,7	178	2,3		
90	0,6	-10	2,0	- 55	0,0

Как уже указывалось выше максимальная величина температурного изменения, вычисленная по формуле /15/ составляет величину $4,81 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}$.

Поэтому для сравнения характера температурного изменения в функции угла поворота кристалла в магнитном поле, нами введен некоторый поправочный коэффициент, равный 2,4 и компенсирующий теплоотдачу образца. На рисунке /II/, сплошной линией представлена теоретическая кривая, вычисленная из уравнения /15/ на которую довольно хорошо ложатся экспериментальные точки. Из сравнения теоретической кривой с



Р и с . 11.

- - кристалл № 1.
- - кристалл № 2.

экспериментальными данными видно, ~~что зависимость магнитотермического эффекта от угла поворота монокристалла в магнитном поле совпадает с характером зависимости, даваемой формулой /15/.~~ что общий характер зависимости магнито-термического эффекта от угла поворота, наблюдаемый в настоящей работе, совпадает с характером зависимости, даваемым формулой /15/.

IV. НЕКОТОРЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ.

Таким образом в результате проведенного исследования, экспериментально установлено наличие магнито-термического эффекта, возникающего в результате адиабатного поворота монокристалла в магнитном поле.

К сожалению экспериментальные возможности ограничивались областью температур 77°K .

Представляет значительный интерес рассмотреть температурное изменение никелевого монокристалла в области еще более низких температур.

В области низких температур общая формула, выражающая зависимость константы энергетической анизотропии от температуры

$$K = K_0 e^{-aT^2}$$

очевидно принимает следующий вид:

$$K = K_0 (1 - aT^2) \quad /19/$$

Тогда температурное изменения в изоэнтропической системе, связанное с изменением энергии вращения результирующего спина кристалла относительно его осей, согласно соотно-

шению /18/ выразится формулой:

$$\Delta T = \frac{2aT^2K_0}{C} \Delta \phi \quad /20/$$

Теплоемкость "C" является, как известно, функцией температуры. Если следовать Дебаю, то величина атомной теплоемкости может быть вычислена из формулы:

$$C_A = 44,938 \cdot 3R \cdot \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \quad /21/$$

где θ - характеристическая температура, равная для никеля 375.

Теплоемкость на единицу объема следовательно будет:

$$C = \frac{44,938 \cdot 3R}{58,69} \left(\frac{T}{375}\right)^3$$

или

$$C = 55,2 T^3 \frac{\text{эрг}}{\text{см}^3 \cdot \text{град}} \quad /22/$$

*а по формуле Дебаю
C = 8,8 (2/3) T^3*

Таким образом температурное изменение, при повороте ферромагнитного монокристалла в магнитном поле, будет:

$$\Delta T = \frac{2aK_0}{55,2T} \Delta \phi \quad /23/$$

Подставляя значения "a" и "K₀" - получим:

$$\Delta T \approx 0,5 \frac{\Delta \phi}{T} \quad /24/$$

Т.к. максимальное значение $\Delta \phi_{\text{max}} = 0,66$, то максимальное изменение температуры:

$$\Delta T_{\text{max}} \approx \frac{0,33}{T} \quad /25/$$

Как видно из соотношения /25/, с уменьшением температуры растет величина магнито-термического эффекта, связанного с изменением энергии "вращения" спина.

Надо заметить, что подобное температурное изменение может быть связано с достаточно большим изменением тепловой энергии системы, так как образцами могут быть не только никелевые монокристаллы, но и большие массы сильно провальцованного никеля.

Опыты *Анцубова и Брюхатова*¹³⁾ для никеля, и ~~_____~~¹⁾ для железа, дают в плоскости вальцовки, энергетическую диаграмму, подобную энергетической диаграмме монокристалла никеля в плоскости /100/.

На рисунке /12/ представлена кривая магнито-термического эффекта, вычисленная по формуле /25/ в интервале температур от 2° до 20° абс. Для температуры 77° К взято вычисленное прежде значение $4,81 \cdot 10^{-3}$.

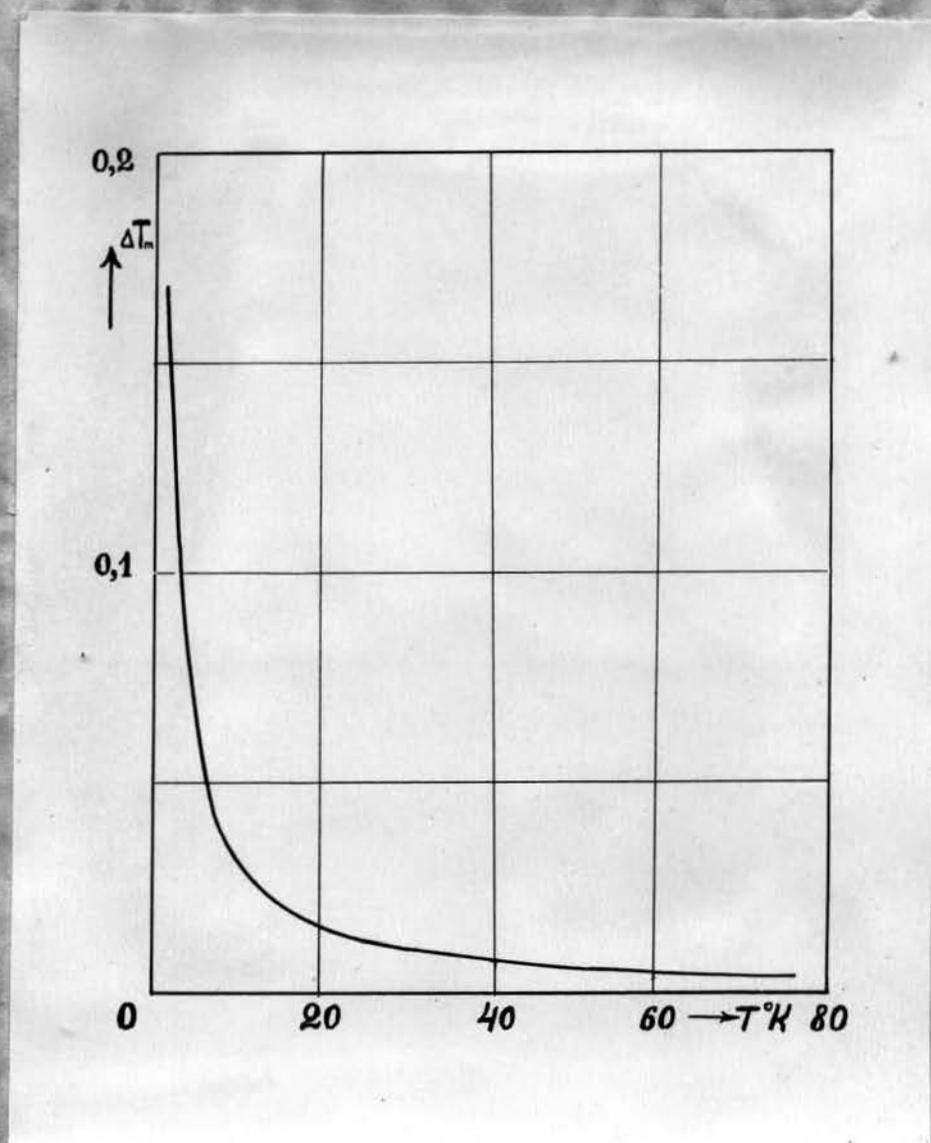
Проведенное исследование, как уже было указано выше относится к случаю недеформированного монокристалла, обладающего естественной анизотропией.

Представляет интерес рассмотреть также явление, связанное с магнитной энергией упругой деформации кристалла.

Для простоты рассуждений, отвлекаясь как от Вейссовского магнито-калорического эффекта, связанного с изменением энергии парапроцесса, так и от рассмотренного выше магнито-термического эффекта, связанного с энергией вращения спина.

Тогда на основании уравнения /8/, основное термодинамическое уравнение примет следующий вид:

$$d\mathcal{E} = TdS + Fd\lambda. \quad |26|$$



Р и с. 12.

где $d\lambda$ - есть дифференциал выражения:

$$\lambda = \frac{3}{2} \lambda_{100} \left(\sum s_i^2 v_i^2 - \frac{1}{3} \right) + 3 \lambda_{III} \sum s_i s_j v_i v_j$$

Физический смысл величин, входящих в это выражение указан в формуле /8/.

Введем новую термодинамическую функцию

$$\eta = \varepsilon - F\lambda$$

/27/

$$d\eta = TdS - \lambda dF$$

/28/

Что приводит к соотношению:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial F}\right)_S = -\left(\frac{\partial \lambda}{\partial S}\right)_F \quad /29/$$

т.к. $\partial S = \frac{c \partial T}{T}$, то в случае изоэнтропического процесса уравнение /29/ примет следующий вид:

$$\frac{dT}{dF} = -\frac{T}{c} \left(\frac{\partial \lambda}{\partial T}\right)_F \quad /30/$$

откуда изменение температуры, связанное с изменением магнитной энергии упругой деформации, при адиабатном увеличении нагрузки, может быть представлено в следующем виде:

$$\Delta T = -\frac{T}{c} \left(\frac{\partial \lambda}{\partial T}\right)_F \Delta F \quad /31/$$

или в развернутом виде:

$$\Delta T = -\frac{T}{c} \left(\frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{3}{2} \lambda_{100} \left\{ \sum s_i^2 v_i^2 - \frac{1}{3} \right\} + 3 \lambda_{111} \sum s_i s_j v_i v_j \right] \right)_F \Delta F \quad /32/$$

Т.к. множитель, зависящий от углов, не изменяется с изменением температуры, то

$$\Delta T = -\frac{T}{c} \left\{ \frac{3}{2} \left[\sum s_i^2 v_i^2 - \frac{1}{3} \right] \left(\frac{\partial \lambda_{100}}{\partial T}\right)_F + 3 \sum s_i s_j v_i v_j \left(\frac{\partial \lambda_{111}}{\partial T}\right)_F \right\} \Delta F \quad /33/$$

Это температурное изменение, связанное с изменением величины магнитной энергии упругой деформации, весьма трудно обнаружить простой вариацией силы F т.к. в этом случае будет накладываться обычный термический эффект, связанный с обратимой деформацией тел.

Тем не менее, явление может быть обнаружено в чистом виде, не сколько обходным путем.

В самом деле, для никелевого поликристаллического образца в случае сильных упругих напряжений величина магнитострикции описывается соотношением:

$$\lambda = \lambda_{\infty} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \alpha - \frac{1}{2} \right) \quad /34/$$

где λ_{∞} - величина магнитострикции при насыщении, α - угол между направлением результирующего спина кристалла, совпадающим с направлением поля и направлением силы F .

Следовательно:

$$\Delta T = -\frac{T}{c} \left(\frac{\partial \lambda_{\infty}}{\partial T} \right)_F \Delta F \left(\frac{3}{2} \cos^2 \alpha - \frac{1}{2} \right) \quad /35/$$

Пусть величина ΔF - постоянна и равна F . Тогда, очевидно, изменение температуры может происходить за счет изменения угла α / Угол между F и H /

$$\Delta T = -\frac{T}{c} \left(\frac{\partial \lambda_{\infty}}{\partial T} \right)_F F \Delta Z \quad /36/$$

где

$$Z = \frac{3}{2} \cos^2 \alpha - \frac{1}{2}$$

Очевидно

$$\Delta Z_{\max} = Z_{\alpha=0} - Z_{\alpha=\frac{\pi}{2}} = \frac{3}{2}$$

Поэтому максимальное изменение температуры, связанное с поворотом в магнитном поле деформированного образца будет:

$$\Delta T_{\max} = -\frac{3T}{2c} \left(\frac{\partial \lambda_{\infty}}{\partial T} \right)_F F \quad /37/$$

В достаточно широком интервале температур, зависимость магнитострикции от температуры описывается формулой Акулова ^{17/}

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty_0} \left(1 - \frac{T}{\theta}\right) \quad /38/$$

где λ_{∞_0} - магнитострикция в поле насыщения при абсолютном нуле. θ - точка Кюри.

Тогда очевидно /37/ принимает следующий вид:

$$\Delta T_{\max} = \frac{3}{2} \frac{T}{c} \frac{\lambda_{\infty_0}}{\theta} F \quad /39/$$

Подставив значения величин входящих в /39/, получим для обычных температур

$$\Delta T_{\max} \sim 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Представляет интерес экспериментальное обнаружение этого третьего магнито-термического эффекта

После того, как были проведены основные измерения в настоящем исследовании, появилась статья Вонсовского ^{18/} в которой рассматривается вопрос теплоемкости анизотропии для кобальта. В этой работе, Вонсовский определяет величину теплоемкости анизотропии в 10% по отношению к обычной теплоемкости. Измерения проведенные в настоящей работе дают для теплоемкости анизотропии никеля величину порядка 1% по отношению к обычной теплоемкости.

Расхождение очевидно можно объяснить как сильно выраженной магнитной анизотропией кобальта, так и, возможно, более резкой температурной зависимостью ее константы анизотропии.

У. И Т О Г И

1. Обнаружено, что при адиабатном повороте никелевого монокристалла в магнитном поле наблюдается температурное изменение, отличное от Вейссовского магнито-калорического эффекта, связанного с изменением энергии парапроцесса.

2. Экспериментально показано, что как по порядку величины, так и по характеру изменения в зависимости от угла поворота обнаруженный магнито-термический эффект может быть описан термодинамическим соотношением /15/

3. Математическая экстраполяция в область еще более низких температур показывает, что при температурах близких к абсолютному нулю может наступить значительное изменение температуры, связанное с энергией вращения спина.

4. Показано термодинамически, что на основе общего закона анизотропии Акулова, можно ожидать наличие магнито-термического эффекта ферромагнетике, связанного с изменением магнитной энергии упругой деформации.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить благодарность проф. Н. С. АКУЛОВУ под руководством которого была проведена настоящая работа.

Выражаю также благодарность доценту Н. Л. БРЮХАТОВУ, любезно представившему полученные им монокристаллические образцы для проведения настоящего исследования.

Л И Т Е Р А Т У Р А .

- 1/ E. Stoner. *Phyl. mag.* vol 19. 565. 1935.
- 2/ P. Weiss et A. Piccard. *comptes rendus* t 166. 1918 p 352.
- 3/ P. Weiss et R. Forrer. *comptes rendus* t 178, 1924 p 1347.
- 4/ Н. АКУЛОВ. Монография "Ферромагнетизм"
- 5/ A. Townsend. *Phys. Rev.* 47. (1935) 306.
- 6/ W. Ellwood. *Phys. Rev.* 36 (1930) 1066
- 7/ Toshihiko. Okamura *Sci. Rep.* 24. (1936) 445.
- 8/ Н. Л. БРЮХАТОВ и Л. В. КИРЕНСКИЙ - *Ж.Э.Т.Ф.* т. 8, стр. 198
вып. 2-й 1938.
- 9/ Л. КИРЕНСКИЙ - *Ж.Э.Т.Ф.* т. 7, стр. 879, вып. 7, 1937.
- 10/ ПОТАШЕВ - Дипломная работа
- 11/ R. Picty. *Phys. Rev.* 50. 1173. 1936.
- 12/ K. Honda, H. Masumoto and J. Shinakawa
Sci. Rep. Toh. Imp. Univ. XXIV. 391. 1935
- 13/ Н. АКУЛОВ и Н. БРЮХАТОВ - *Ж.Э.Т.Ф.* т. 3, стр. 59, вып. I
1933
N. Akulov and N. Brukhator. *ann. d. Phys.* 12. 741. 1932.
- 14/ Н. АКУЛОВ - Ученые записки МГУ, вып. 2, стр. 137 1934
- 15/ А. БАСИКАКОВ и Н. БРЮХАТОВ - / в печати /
- 16/ Debye. *Ann. d. Phys.* 39. 287. 1912.
- 17/ см 4/
- 18/ С. ВОНСОВСКИЙ - *Ж.Э.Т.Ф.* т. 8, стр. 1104, пп. 10-11 1938.

