

На правах рукописи

Арефьев Игорь Михайлович

**МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ
ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ МАГНЕТИКОВ**

02.00.04 – физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Иваново – 2009

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук
Институте химии растворов РАН

Научный руководитель:

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник

Королев Виктор Васильевич

Официальные оппоненты:

член-корреспондент РАН,
доктор химических наук, профессор

Алымов Михаил Иванович

доктор химических наук, профессор

Гиричев Георгий Васильевич

Ведущая организация:

Ивановский государственный энергетический университет им. В. И. Ленина

Защита состоится 14 мая 2009 г. в 10 часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 002.106.01 при Учреждении Российской академии наук Институте химии растворов РАН, 153045, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Учреждения Российской академии наук Института химии растворов РАН.

Автореферат разослан ___ апреля 2009 г.

Ученый секретарь совета по защите
докторских и кандидатских диссертаций



Антина Е. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Магнитокалорический эффект (МКЭ) – магнитотепловое явление, возникающее при воздействии магнитного поля на вещество, обладающее магнитными свойствами. При наложении на магнетик магнитного поля также происходит изменение теплоемкости – важнейшего параметра, необходимого для расчета многих термодинамических величин, в частности, для расчета изменения магнитной энтропии. Данные по изменению магнитной энтропии позволяют делать вывод о магнитном упорядочении магнитоактивных веществ. Актуальность изучения магнитокалорического эффекта и теплоемкости магнетиков в магнитных полях состоит в следующем. Во-первых, экспериментальное исследование магнитокалорического эффекта в комплексе с исследованием теплоемкости магнитного материала позволяет получить дополнительные сведения о природе магнитного упорядоченного состояния, а также взаимосвязи магнитных и тепловых характеристик. Во-вторых, интерес к изучению магнитокалорического эффекта связан с возможностью получения информации о магнитных фазовых переходах в магнитных материалах, поскольку наибольших значений величина МКЭ достигает в области фазовых переходов. В-третьих, экспериментальные данные по МКЭ и теплоемкости позволяют рассчитать изменение магнитной энтропии, изменение энтальпии и изменение удельной намагниченности магнетика при наложении магнитного поля, что дополняет сведения о поведении магнетика в магнитных полях. И, наконец, существенным фактором, стимулирующим исследование магнитокалорического эффекта, является возможность практического применения МКЭ. Так, обратимое изменение температуры, т.е. магнитокалорический эффект, используется для достижения сверхнизких температур при адиабатическом размагничивании. Кроме того, используя магнитокалорический эффект, можно создать магнитные холодильные устройства, в которых магнитный материал использовался бы в качестве рабочего тела вместо газа, а процесс намагничивания – размагничивания использовался бы вместо процесса сжатия – расширения газа. Это позволяет отказаться от использования экологически небезопасных хладагентов, добиться существенного снижения потребляемой холодильными устройствами электрической энергии и значительно увеличить КПД. Таким образом, экспериментальное исследование магнитокалорического эффекта и теплоемкости имеет важное фундаментальное и практическое значение.

Работа выполнена в соответствии с утвержденным планом научных исследований Учреждения Российской академии наук Института химии растворов РАН по теме: «Синтез и свойства нового класса жидких и твердых ферромагнитных наносистем с низкой температурой Кюри и аномально-высоким магнитокалорическим эффектом» (номер госрегистрации: 0120.0 602026). На различных этапах работа была поддержана грантами РФФИ (03-03-32996, 08-03-00532а) и программой Президиума РАН «Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и наноматериалов» (0002-251/П-08/128-134/030603-455).

Цель работы. Цель диссертационной работы – экспериментальное исследование калориметрическим методом магнитокалорического эффекта и теплоемкости магнетиков в температурном диапазоне $298 \div 353$ К и в магнитных полях от 0 до 1 Тл; выявление основных закономерностей изменения МКЭ и теплоемкости в области фазовых переходов; выявление различий магнитотепловых свойств магнетика (на примере магнетита), находящегося в наносостоянии и в микрогетерогенном

состоянии; расчет на основе экспериментальных данных по МКЭ и теплоемкости изменения магнитной энтропии и изменения энтальпии магнетиков в магнитных полях, а также изменения удельной намагниченности магнетика (на примере никеля); интерпретация экспериментальных и расчетных данных.

Достижение поставленной цели предусматривает решение следующих задач:

- синтез следующих объектов исследования: магнетит (Fe_3O_4), маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), феррит гадолиния ($\text{GdFeO}_3\cdot\text{FeO}$);
- проведение элементного анализа с целью уточнения брутто-формул синтезированных в работе веществ;
- проведение дисперсионного анализа с целью нахождения функций распределения частиц по размерам и среднего размера частиц;
- определение калориметрическим методом магнитокалорического эффекта и теплоемкости магнетита, маггемита, гематита, феррита гадолиния, никеля, а также магнетитовых магнитных жидкостей на основе трансформаторного масла и полиэтилсилоксановых жидкостей ПЭС-5 и ПЭС-В-2, расчет на основе экспериментальных данных изменения магнитной энтропии и изменения энтальпии магнетиков в магнитных полях, а также изменения удельной намагниченности.

Научная новизна. Для экспериментального исследования магнитокалорического эффекта и теплоемкости магнетиков в температурном диапазоне $298 \div 353$ К и в магнитных полях $0 \div 1$ Тл в работе впервые был использован калориметрический метод. Для выявления различий магнитотепловых свойств магнетика, находящегося в наносостоянии и в микрогетерогенном состоянии, впервые использовались магнетитовые магнитные жидкости на разных основах. В работе впервые было установлено, что

- для наноразмерного стабилизированного магнетита в магнитных жидкостях величина магнитокалорического эффекта превышает величину МКЭ магнетита в микрогетерогенном состоянии;
- наноразмерный магнетит в магнитных жидкостях в температурном диапазоне $336 \div 340$ К претерпевает магнитный фазовый переход «порядок-порядок»;
- теплоемкость наноразмерного магнетита в магнитных жидкостях в нулевом поле превышает теплоемкость магнетита в микрогетерогенном состоянии;
- нестабилизированный высокодисперсный магнетит в ходе окислительного процесса переходит в гематит;
- теплоемкость магнетика сильно зависит от величины магнитного поля.

Вклад автора. Экспериментальные исследования выполнены автором работы. Обсуждение результатов и расчеты проведены автором при участии соавторов публикаций и научного руководителя.

Практическая значимость. Полученные в работе экспериментальные данные позволяют сделать вывод о различии магнитотепловых свойств магнетиков в наносостоянии и в микрогетерогенном состоянии. Используя экспериментальные данные по магнитокалорическому эффекту и удельной теплоемкости в магнитных полях, можно рассчитать основные термодинамические свойства магнитных материалов, что позволяет в полной мере изучить поведение магнитного материала в магнитных полях и сделать вывод о взаимосвязи магнитных и тепловых характеристик.

Апробация работы. Основные результаты настоящей работы были представлены и доложены на V и VI Региональной студенческой научной конференции «Фундаментальные науки – специалисту нового века» (Иваново, 2004,

2006 гг.); XV и XVI Международной конференции по химической термодинамике в России (Москва, 2005 г.; Суздаль, 2007 г.); III Международной конференции «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики» (Иваново, 2006 г.); 12-й и 13-й Международной конференции по магнитным жидкостям (Плёт, 2006, 2008 гг.); IV и V Международной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Нанокристаллизация. Биокристаллизация» (Иваново, 2006, 2008 гг.); I, II и III Региональной конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения) (Иваново, 2006, 2007, 2008 гг.).

Публикации. Материалы диссертации изложены в 7 статьях в журналах, включенных в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК Российской Федерации для опубликования основных научных результатов диссертации на соискание ученой степени кандидата наук, а также в 12 тезисах докладов на конференциях различного уровня.

Объем и структура диссертации. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы (156 источников) и приложения. Диссертация изложена на 133 страницах, содержит 61 рисунок и 11 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность проблемы, определены цели и задачи работы, изложены научная новизна и практическая значимость.

В главе I (Обзор литературы) рассмотрены особенности магнетизма магнетиков, в том числе находящихся в наносостоянии; даны представления о магнитных фазовых переходах. Отдельный раздел первой главы посвящен магнитотепловым свойствам магнетиков. В нем рассмотрено понятие магнитокалорического эффекта и термодинамика МКЭ; проанализирована связь магнитокалорического эффекта с магнитной энтропией и теплоемкостью; рассмотрены закономерности изменения МКЭ и магнитной энтропии в области фазовых переходов. Отдельное внимание уделено особенностям магнитокалорического эффекта в оксидах и суперпарамагнитных (нано) системах. В последнем разделе обзора литературы обобщаются экспериментальные методы (прямые и косвенные) определения магнитокалорического эффекта, а также теплоемкости магнетиков.

В главе II (Экспериментальная часть) дано обоснование выбора объектов исследования и методов исследования; рассмотрены основные свойства и синтез объектов исследования, а также методики проведения элементного и дисперсионного анализа. Во второй главе приведено описание калориметрической установки для определения магнитокалорического эффекта и теплоемкости магнетиков в магнитных полях $0 \div 1$ Тл, в температурном диапазоне $298 \div 353$ К (рис. 1, 2). Калориметрическая установка представляет собой автоматизированный калориметр с изотермической оболочкой. Цифровая информация об изменении температуры в калориметрической ячейке передается в ПК для дальнейшей обработки. Калориметрическая ячейка при проведении эксперимента помещалась в стеклянную термостатируемую рубашку, находящуюся в межполюсном зазоре электромагнита. В экспериментальной части также рассмотрены методика проведения эксперимента, обработка результатов эксперимента и анализ погрешностей определяемых величин. Погрешность при экспериментальном определении магнитокалорического эффекта составляет не более 1 %, а при экспериментальном определении удельной теплоемкости – не более 1.5 %.

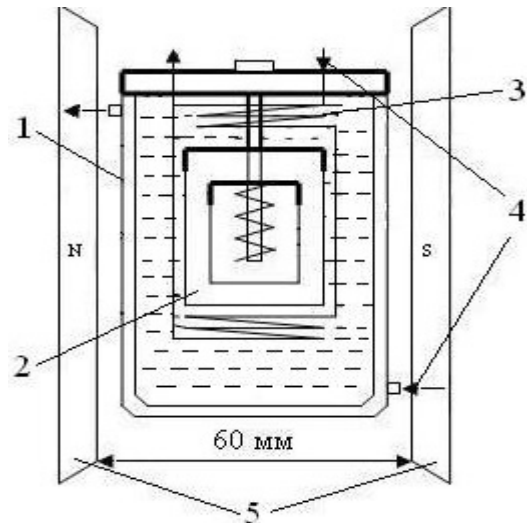
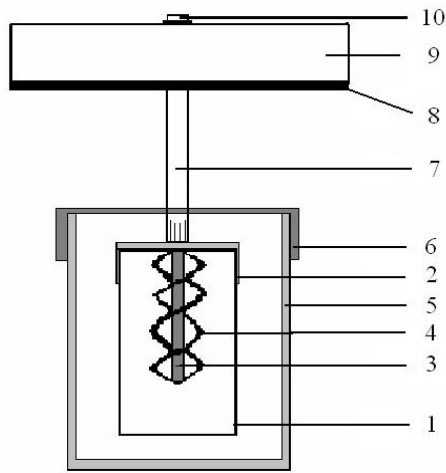


Рис. 1. Схема калориметрической ячейки: 1 – калориметрический стакан; 2 – крышка калориметрического стакана; 3 – чехол с терморезистором; 4 – чехол с калибровочным нагревателем; 5 – стеклянная термостатируемая внешний стакан изотермической оболочки; 6 – крышка внешнего стакана; 7 – втулка; 8 – силиконовая прокладка; 9 – крышка со штекерным разъемом; 10 – полюса электромагнита.

Рис. 2. Схема калориметрической установки для исследования МКЭ и теплоемкости при различных температурах и магнитных полях: 1 – термостатируемая рубашка; 2 – калориметрическая ячейка; 3 – теплообменник; 4 – термостатирующая жидкость; 5 – штекерный разъем.

В главе III (Обсуждение результатов) анализируются результаты, полученные в работе.

Результаты элементного и дисперсионного анализа

Элементный анализ методом атомно-абсорбционной спектроскопии, проведенный с целью уточнения брутто-формулы синтезированного феррита гадолиния, показал, что эмпирическая формула феррита гадолиния, при синтезе которого количество молей Fe^{3+} наполовину заменяется эквивалентным количеством молей Gd^{3+} , будет следующей: $\text{Gd}_{0,99}\text{Fe}_{0,99}\text{O}_3\text{Fe}_{0,99}\text{O}$ (стехиометрическая формула GdFeO_3FeO). Элементный анализ методом атомно-абсорбционной спектроскопии для магнетита не проводился. При соблюдении условий синтеза, описанных в работах [Elmore W. C. // Phys. Rev. 1938. V. 54. P. 309-310; Griбанov N. M., Bibik E. E., Buzunov O. V., Naumov V. N. // J. Magn. Magn. Mater. 1990. V. 85. P. 7-10], получается магнетит Fe_3O_4 со структурой обращенной шпинели и с соотношением $\text{Fe(III)/Fe(II)} = 2/1$. Бихроматометрическое титрование показало, что, действительно, соотношение $\text{Fe(III)/Fe(II)} = 2/1$. Таким образом, брутто-формула магнетита – FeOFe_2O_3 .

Дисперсионный анализ показал, что средний размер частиц наибольших фракций магнетита, никеля, феррита гадолиния, маггемита и гематита в водных суспензиях составляет около 1 мкм, 6 мкм, 12 мкм, 30 мкм и 30 мкм, соответственно. Все системы являются полидисперсными, что в случае с водными суспензиями магнетита и феррита гадолиния связано с процессом агрегации, протекающим в водных суспензиях после синтеза и отмывки.

Магнитогранулометрический метод определения размера малых магнитных частиц показал, что размер частиц магнетита в магнитных жидкостях на основе

трансформаторного масла, ПЭС-5 и ПЭС-В-2 варьируется в диапазоне $8 \div 12$ нм, а средний размер составляет около 10 нм. Таким образом, все исследуемые в работе магнитные жидкости представляют собой ультрамикрорегетерогенные системы.

Магнитокалорический эффект и удельная теплоемкость маггемита и гематита в водных суспензиях

МКЭ для маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) положителен во всем диапазоне магнитных полей и нелинейно возрастает при увеличении магнитного поля (рис. 3). Такое поведение МКЭ связано с наличием у маггемита ферромагнитных свойств (при наложении магнитного поля в адиабатических условиях маггемит будет нагреваться). При увеличении температуры магнитокалорический эффект для маггемита уменьшается (рис. 4). Поскольку МКЭ зависит от удельной теплоемкости (уравнение 1), такое уменьшение МКЭ с ростом температуры можно связать с увеличением теплоемкости.

$$\Delta T = -\frac{T}{C_{H,p}} \cdot \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} \cdot \Delta H, \quad (1)$$

где ΔT – изменение температуры магнетика при наложении магнитного поля $\Delta H = H_2 - H_1$ ($H_1 = 0$) – магнитокалорический эффект; $C_{H,p}$ – удельная теплоемкость магнетика при постоянном поле и давлении; $(\partial M/\partial T)_{H,p}$ – производная удельной намагниченности по температуре при постоянном поле и давлении; T – температура.

МКЭ для антиферромагнитного гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) имеет отрицательные значения во всем диапазоне магнитных полей (при наложении магнитного поля в адиабатических условиях гематит будет охлаждаться) и нелинейно возрастает по абсолютной величине при увеличении магнитного поля (рис. 3). С ростом температуры происходит увеличение МКЭ для гематита по абсолютной величине (рис. 4), что связано, по-видимому, с магнитной природой гематита.

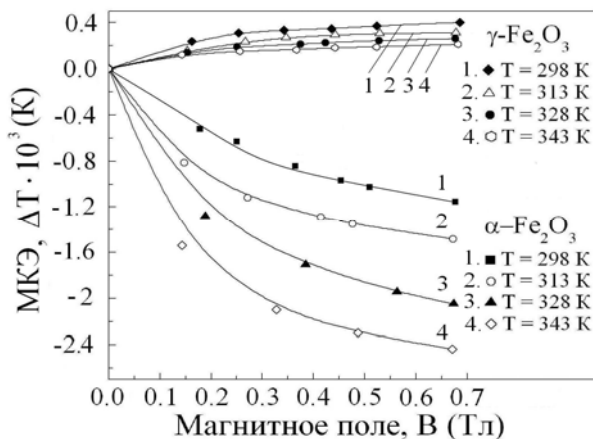


Рис. 3. Зависимости МКЭ маггемита и гематита в водных суспензиях от величины индукции магнитного поля при температурах: 1 – 298 К; 2 – 313 К; 3 – 328 К; 4 – 343 К.

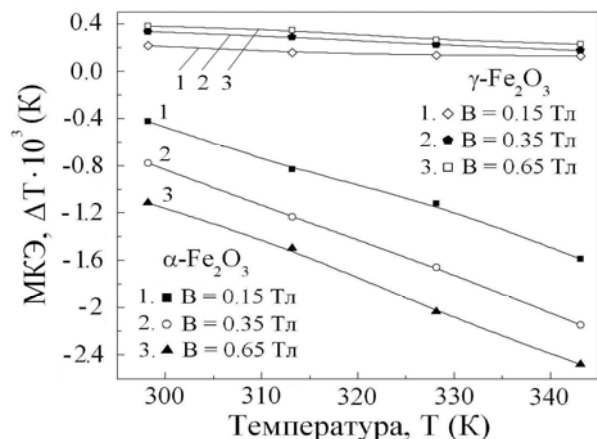


Рис. 4. Зависимости МКЭ маггемита и гематита в водных суспензиях от температуры в магнитных полях: 1 – 0.15 Тл; 2 – 0.35 Тл; 3 – 0.65 Тл.

Удельная теплоемкость и маггемита, и гематита сильно зависит от величины магнитного поля (рис. 5). Для маггемита зависимости $C_p(B)$ имеют максимумы в районе $0.3 \div 0.4$ Тл. В сильных магнитных полях удельная теплоемкость становится ниже удельной теплоемкости в нулевом поле. Уменьшение удельной теплоемкости

магнетита в магнитных полях $B > 0.4$ Тл можно объяснить уменьшением магнитной составляющей теплоемкости вследствие магнитного упорядочения системы.

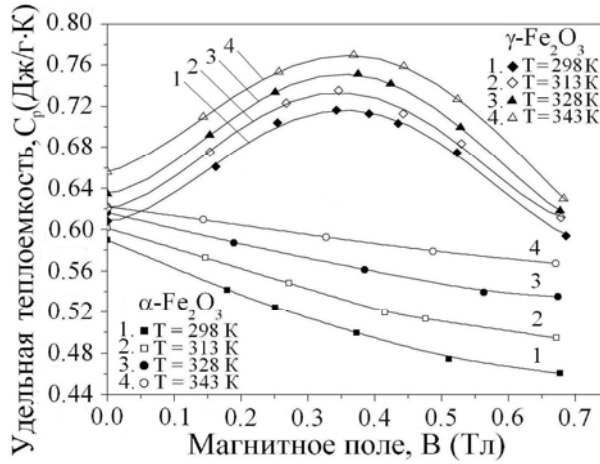


Рис. 5. Зависимости удельной теплоемкости магнетита и гематита от величины индукции магнитного поля при температурах: 1 – 298 К; 2 – 313 К; 3 – 328 К; 4 – 343 К.

Магнитокалорический эффект и удельная теплоемкость магнетита в водной суспензии

Полевые зависимости МКЭ и удельной теплоемкости магнетита (ферритмагнетика) аналогичны соответствующим зависимостям для ферритмагнитного магнетита (см. рис. 3, 5). Однако при температурах $T > \sim 330$ К обнаружена смена знака МКЭ (рис. 6). Нестабилизированный ПАВом магнетит в водной суспензии окисляется и переходит в оксид железа (III) – Fe_2O_3 .

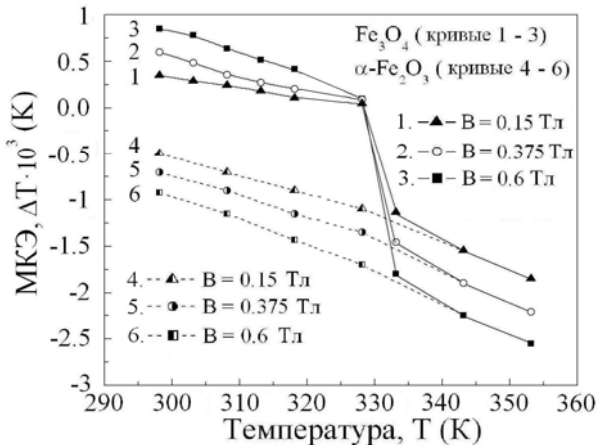


Рис. 6. Зависимости МКЭ магнетита и гематита в водной суспензии от температуры в магнитных полях: 1 – 0.15 Тл; 2 – 0.375 Тл; 3 – 0.6 Тл; 4 – 0.15 Тл; 5 – 0.375 Тл; 6 – 0.6 Тл.

Для гематита обнаружено уменьшение удельной теплоемкости с увеличением величины магнитного поля во всем диапазоне полей (рис. 5). Подобное уменьшение удельной теплоемкости гематита можно также связать с упорядочением, происходящим в системе при наложении магнитного поля. Различие в поведении зависимостей $C_p(B)$ для магнетита и гематита, по-видимому, объясняется природой ферритмагнитного и антиферромагнитного материалов. При увеличении температуры удельная теплоемкость магнетита и гематита увеличивается (рис. 5; кривые 1 (298 К) → 2 (313 К) → 3 (328 К) → 4 (343 К)).

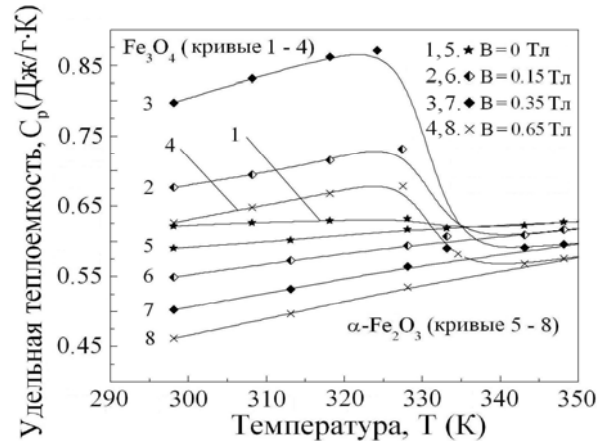


Рис. 7. Зависимости удельной теплоемкости магнетита и гематита от температуры в магнитных полях: 1 – 0 Тл; 2 – 0.15 Тл; 3 – 0.35 Тл; 4 – 0.65 Тл; 5 – 0 Тл; 6 – 0.15 Тл; 7 – 0.35 Тл; 8 – 0.65 Тл.

Поскольку в процессе окисления магнетита происходит смена знака МКЭ, был сделан вывод о том, что магнетит переходит в антиферромагнитный гематит – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (полевые и температурные зависимости МКЭ аналогичны зависимостям,

представленным на рисунках 3, 4). На температурной зависимости удельной теплоемкости магнетита вследствие перехода в гематит наблюдается излом (рис. 7).

Магнитокалорический эффект и удельная теплоемкость магнетита в магнитных жидкостях

МКЭ магнетита в магнитной жидкости на основе ПЭС-5 нелинейно увеличивается с увеличением величины магнитного поля, что обнаружено и для магнетита в водной суспензии. Однако, поскольку стабилизированный ПАВом магнетит в магнитной жидкости не окисляется, перехода в гематит не наблюдается.

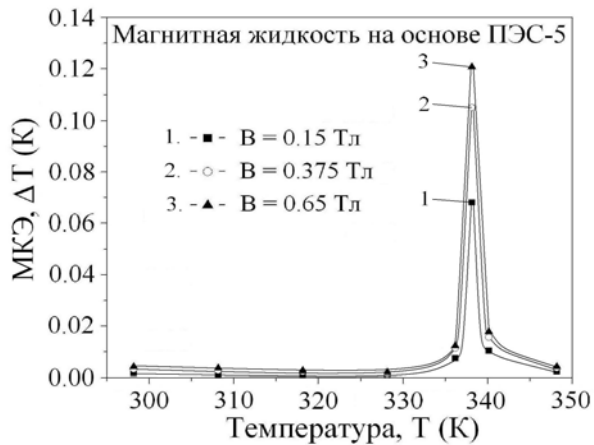


Рис. 8. Зависимости МКЭ магнетита в магнитной жидкости на основе ПЭС-5 от температуры в магнитных полях: 1 – 0.15 Тл; 2 – 0.375 Тл; 3 – 0.65 Тл.

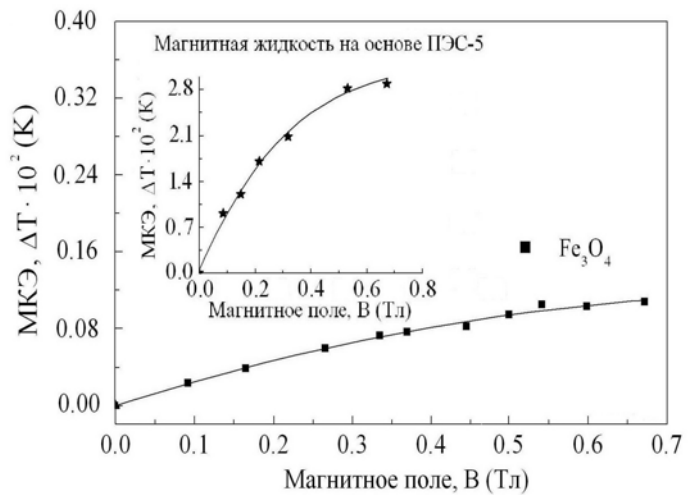


Рис. 9. Зависимости МКЭ магнетита в водной суспензии и магнетита (вставка) в магнитной жидкости на основе ПЭС-5 от величины индукции магнитного поля при температуре 298 К.

На зависимостях $\Delta T(T)$ для наноразмерного магнетита в магнитной жидкости на основе ПЭС-5 обнаружен максимум при температуре $T \sim 338$ К (рис. 8). Подобный максимум МКЭ, величина которого увеличивается при увеличении поля, обнаружен впервые. По-видимому, подобное поведение МКЭ наноразмерного магнетита в магнитной жидкости связано с магнитным фазовым переходом «порядок-порядок» в структуре магнетита. В ферритах, к которым относится магнетит, по сравнению с ферромагнетиками наблюдается обилие различных фазовых переходов. Помимо фазового перехода «порядок-беспорядок» в точках Кюри (для магнетита $T_C = 858$ К) в них возникают переходы магнитный «порядок-порядок». При определенных температурах в ферритах происходит изменение знака первой константы магнитной анизотропии, что приводит к переориентации вектора спонтанной намагниченности в кристалле из одного направления легкого намагничивания в другое. Этому переходу сопутствует резкое изменение физических свойств. По-видимому, в наноразмерном магнетите при температуре $T \sim 338$ К происходит как раз магнитный фазовый переход типа «порядок-порядок».

Величины МКЭ наноразмерного магнетита в магнитной жидкости на порядок превышают величины МКЭ магнетита, находящегося в микрогетерогенном состоянии, в водной суспензии (рис. 9). Этот факт можно объяснить степенью дисперсности магнетита в магнитной жидкости и в водной суспензии. В ряде работ [Kokorin V. V., Minkov A. V., Osipenko I. A. // Fiz. Met. Metalloved. 1984. V. 57. P. 197-

199; McMichael R. D., Shull R. D., Swartzendruber L. J., Bennett L. H. // J. Magn. Mater. 1992. V. 111. P. 29] показано, что МКЭ магнитных материалов в наносоостоянии (суперпарамагнетиков) превышает МКЭ тех же материалов в макросостоянии. В работе [Shao Y., Zhang J., Lai J. K. L., Shek C. H. // J. Appl. Phys. 1996. V. 80. P. 76] увеличение МКЭ суперпарамагнетика по сравнению с МКЭ того же материала в макросостоянии объясняется наличием большого количества поверхностных атомов, находящихся в беспорядке, у материала в наносоостоянии.

Характер зависимостей $C_p(B)$ для наноразмерного магнетита в магнитной жидкости на основе ПЭС-5 аналогичен характеру зависимостей $C_p(B)$ для магнетита в микрогетерогенном состоянии в водной суспензии (рис. 10).

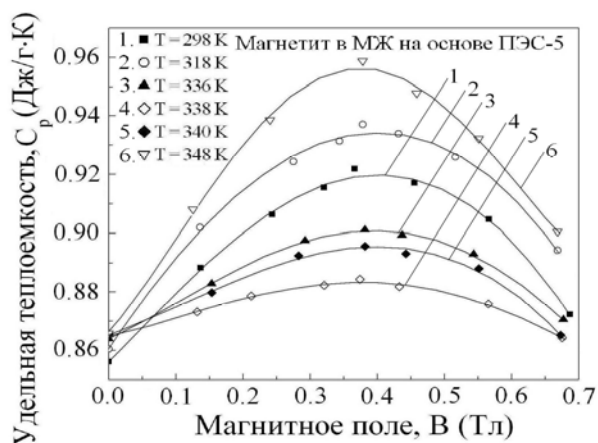


Рис. 10. Зависимости удельной теплоемкости наноразмерного магнетита в магнитной жидкости на основе ПЭС-5 от величины индукции магнитного поля при температурах: 1 – 298 К; 2 – 318 К; 3 – 336 К; 4 – 338 К; 5 – 340 К; 6 – 348 К.

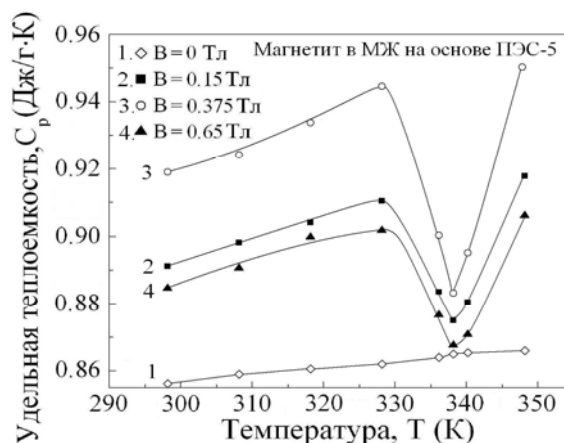


Рис. 11. Зависимости удельной теплоемкости наноразмерного магнетита в магнитной жидкости на основе ПЭС-5 от температуры в магнитных полях: 1 – 0 Тл; 2 – 0.15 Тл; 3 – 0.375 Тл; 4 – 0.65 Тл.

Однако, для наноразмерного магнетита в области фазового перехода удельная теплоемкость слабо зависит от величины магнитного поля (рис. 10; кривые при температурах $T = 336, 338, 340$ К). На зависимостях $C_p(T)$ для наноразмерного магнетита в температурном диапазоне $318 \div 348$ К наблюдаются максимумы и минимумы (рис. 11). Наличие максимумов и минимумов на зависимостях $C_p(T)$, также как и наличие максимума МКЭ, указывает на существование магнитного фазового перехода в наноразмерном магнетите.

Закономерности изменения магнитокалорического эффекта и удельной теплоемкости магнетита в магнитных жидкостях на основе трансформаторного масла и ПЭС-В-2 при изменении магнитного поля и температуры такие же, что и для магнетита в магнитной жидкости на основе ПЭС-5.

При сравнении удельной теплоемкости наноразмерного магнетита в магнитных жидкостях и удельной теплоемкости магнетита в микрогетерогенном состоянии в водной суспензии было обнаружено, что удельная теплоемкость наноразмерного магнетита превышает удельную теплоемкость магнетита в микрогетерогенном состоянии приблизительно на треть (рис. 12). По-видимому, подобное увеличение теплоемкости при переходе материала из микрогетерогенного состояния в наносоостояние можно связать с суперпарамагнетизмом наноматериала.

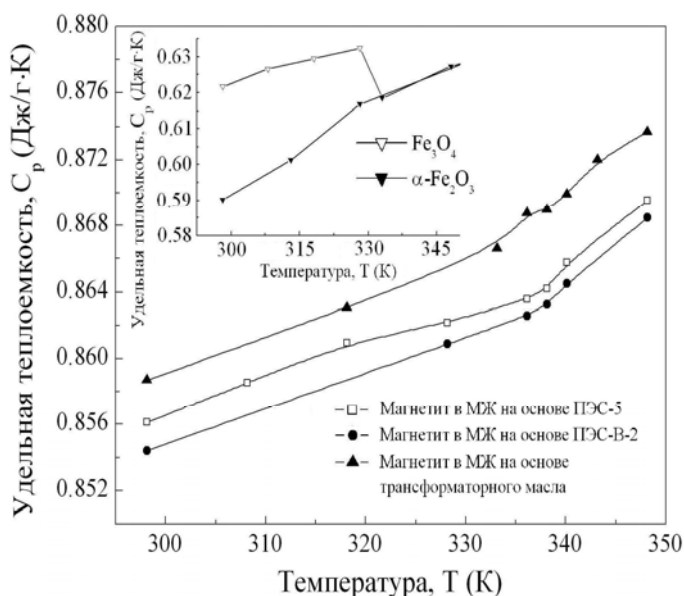


Рис. 12. Зависимости удельной теплоемкости наноразмерного магнетита в магнитных жидкостях на разных основах и магнетита и гематита в водных суспензиях (вставка) от температуры в магнитном поле $B = 0$ Тл.

Магнитокалорический эффект и удельная теплоемкость высокодисперсного никеля в водной суспензии; удельная намагниченность никеля

Зависимости МКЭ и удельной теплоемкости никеля (ферромагнетика) в водной суспензии от величины магнитного поля и температуры, а также закономерности изменения МКЭ и удельной теплоемкости, аналогичны таковым для маггемита и магнетита и приводятся в диссертации. Таким образом, можно сделать вывод о том, что для ферримангнетиков и ферромагнетиков закономерности изменения МКЭ и удельной теплоемкости имеют аналогичный характер.

По экспериментальным данным по МКЭ и удельной теплоемкости, используя уравнение 2, были рассчитаны значения удельной намагниченности никеля в температурном диапазоне $298 \div 338$ К.

$$M(T) = M(298) - \int_{298}^T \frac{C_{H,p} \cdot \Delta T}{T \cdot \Delta H} dT \quad (2)$$

На рисунке 13 представлены значения удельной намагниченности никеля в температурном диапазоне $298 \div 338$ К, а также литературные данные по удельной намагниченности никеля в магнитном поле 0.5 Тл [Бодряков В. Ю., Баикатов А. Н. // Журнал технической физики. 2007. Т. 77. Вып. 3. С. 23-29].

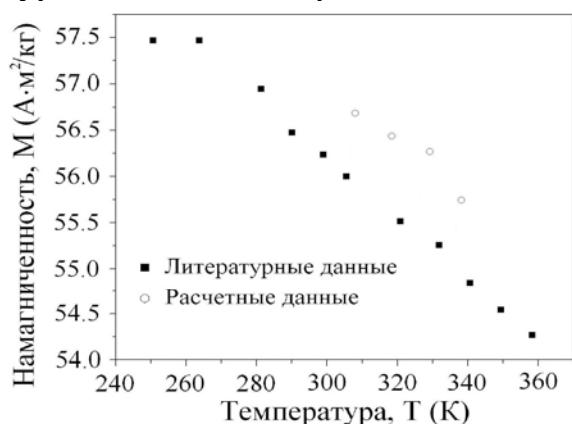


Рис. 13. Значения удельной намагниченности никеля при температурах из диапазона $298 - 338$ К в магнитном поле 0.5 Тл.

Расчетные данные по удельной намагниченности никеля и литературные данные согласуются между собой (разница между рассчитанными и литературными значениями удельной намагниченности не превышает 2%). Таким образом, используя уравнение 1, можно рассчитать изменение намагниченности с ростом температуры, зная температурные зависимости МКЭ и теплоемкости, а также абсолютное значение удельной намагниченности при температуре T_2 , если значение удельной намагниченности при температуре T_1 известно.

Магнитокалорический эффект и удельная теплоемкость феррита гадолиния в водной суспензии; изменение магнитной энтропии и изменение энтальпии феррита гадолиния

В данной работе была предпринята попытка получить методом химической конденсации феррит гадолиния ($GdFeO_3 \cdot FeO$) с фазовым переходом второго рода в области комнатных температур (в поликристаллическом гадолинии фазовый переход II рода происходит при температуре Кюри ~ 292 К), а затем исследовать поведение МКЭ и теплоемкости в области фазового перехода второго рода.

МКЭ феррита гадолиния типа $GdFeO_3 \cdot FeO$ положителен и увеличивается с увеличением магнитного поля (рис. 14). Зависимости МКЭ от температуры имеют экстремальный характер (рис. 15). Максимум МКЭ наблюдается при температуре $T \sim 298$ К (с ростом поля максимум увеличивается). Такое поведение МКЭ указывает на существование в синтезированном феррите гадолиния типа $GdFeO_3 \cdot FeO$ фазового перехода второго рода ферромагнетик – парамагнетик при температуре Кюри 298 К.

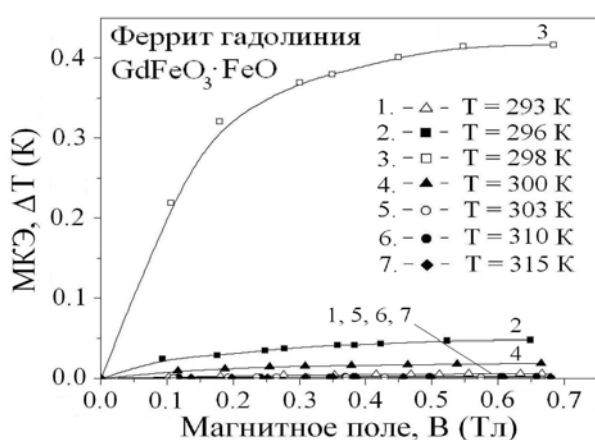


Рис. 14. Зависимости МКЭ феррита гадолиния в водной суспензии от величины индукции магнитного поля при температурах: 1 – 293 К; 2 – 296 К; 3 – 298 К; 4 – 300 К; 5 – 303 К; 6 – 310 К; 7 – 315 К.

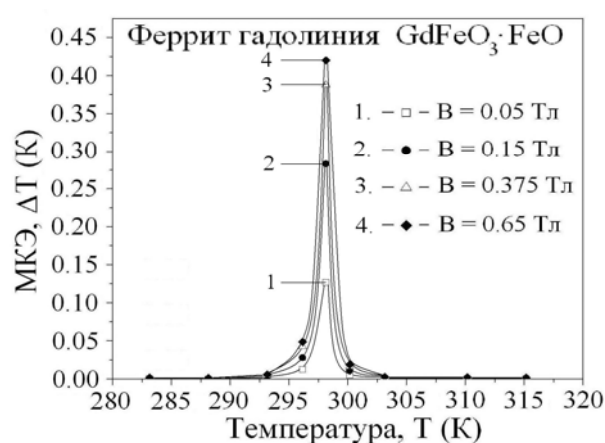


Рис. 15. Зависимости МКЭ феррита гадолиния в водной суспензии от температуры в магнитных полях: 1 – 0.05 Тл; 2 – 0.15 Тл; 3 – 0.375 Тл; 4 – 0.65 Тл.

Характер зависимостей удельной теплоемкости феррита гадолиния от величины магнитного поля (рис. 16) и температуры (рис. 17), также как и характер зависимостей МКЭ, указывает на существование в феррите гадолиния типа $GdFeO_3 \cdot FeO$ фазового перехода. Так, в области фазового перехода удельная теплоемкость феррита гадолиния слабо зависит от поля (рис. 16; кривые при температурах 296 и 298 К). Кроме того, как можно видеть из рисунка 17, на температурных зависимостях удельной теплоемкости в области фазового перехода наблюдаются максимумы и минимумы.

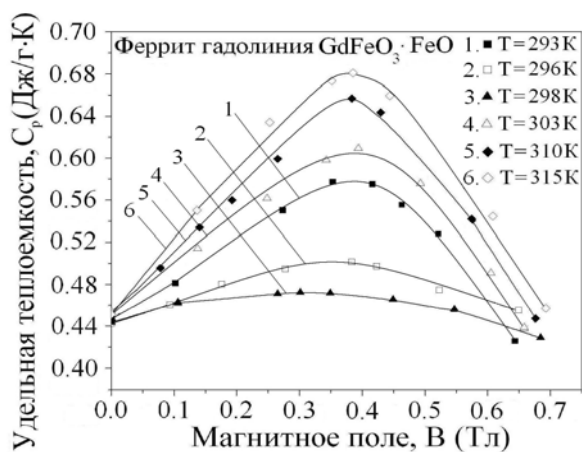


Рис. 16. Зависимости удельной теплоемкости феррита гадолиния от величины индукции магнитного поля при температурах: 1 – 293 К; 2 – 296 К; 3 – 298 К; 4 – 303 К; 5 – 310 К; 6 – 315 К.

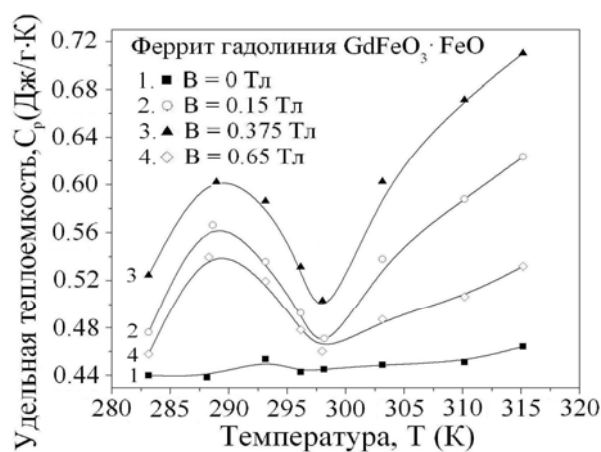


Рис. 17. Зависимости удельной теплоемкости феррита гадолиния от температуры в магнитных полях: 1 – 0 Тл; 2 – 0.15 Тл; 3 – 0.375 Тл; 4 – 0.65 Тл.

Используя экспериментальные данные по МКЭ и удельной теплоемкости феррита гадолиния, в работе по уравнениям 3 и 4 было рассчитано изменение магнитной энтропии.

$$\Delta C_M = C_p(H) - C_p(0), \quad (3)$$

где ΔC_M – изменение магнитной части теплоемкости при изменении поля $\Delta H = H_2 - H_1$ ($H_1 = 0$).

$$\Delta S_M = -\frac{\Delta C_M \cdot \Delta T}{T} \quad (4)$$

Из уравнения 4 следует, что изменение магнитной энтропии ΔS_M при изменении магнитного поля и температуры зависит от величин МКЭ ΔT и изменения магнитной части теплоемкости ΔC_M , а также от характера зависимости ΔT и ΔC_M от магнитного поля и температуры. Из рисунка 18 видно, что зависимость ΔS_M феррита гадолиния от величины магнитного поля в области фазового перехода имеет экстремальное поведение. Такое поведение можно объяснить экстремальной зависимостью ΔC_M от величины магнитного поля (эти зависимости аналогичны зависимостям, представленным на рис. 16). Зависимости изменения магнитной энтропии феррита гадолиния от температуры имеют ярко выраженный максимум в области фазового перехода (рис. 19). Из рисунка 20 видно, что в поле $H = 0.65$ Тл величина ΔS_M ниже, чем в поле $H = 0.375$ Тл. По-видимому, такое поведение ΔS_M связано с большим влиянием на изменение магнитной энтропии величины ΔC_M в области магнитных полей, в которых наблюдается максимум теплоемкости на полевой зависимости.

Сравнивая подъем температуры в результате магнитокалорического эффекта и Джоулево тепло калибровочного нагревателя (с учетом поправок на теплообмен в калориметрическом опыте), можно рассчитать изменение энтальпии магнетика при наложении магнитного поля. В работе было рассчитано изменение энтальпии феррита гадолиния в магнитных полях $0 \div 1$ Тл. Полевые и температурные зависимости изменения энтальпии феррита гадолиния аналогичны полевым и температурным зависимостям МКЭ (рис. 14, 15) и приводятся в диссертации. На всех изотермах значения изменения энтальпии увеличиваются с увеличением индукции магнитного

поля. Температурные зависимости имеют максимум при температуре максимума МКЭ (~298 К). Величина максимума увеличивается с увеличением магнитного поля и достигает величины ~40 Дж/моль.

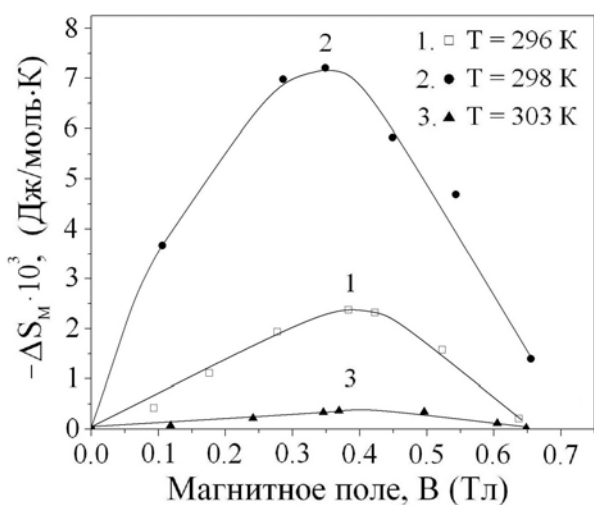


Рис. 18. Зависимости изменения магнитной энтропии феррита гадолиния от величины индукции магнитного поля в области фазового перехода II рода: 1 – 296 К; 2 – 298 К; 3 – 303 К.

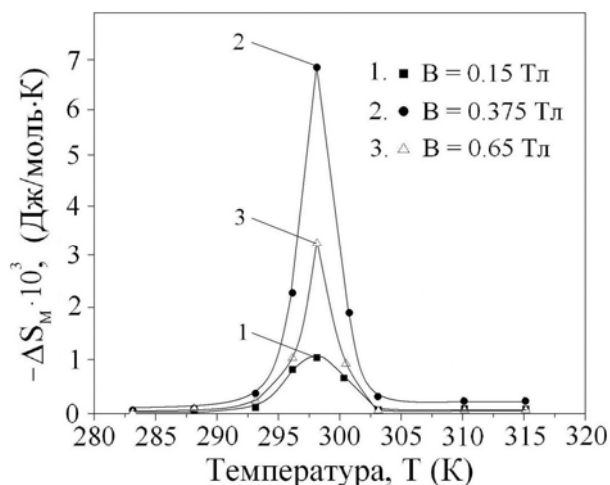


Рис. 19. Зависимости изменения магнитной энтропии феррита гадолиния от температуры в магнитных полях: 1 – 0.15 Тл; 2 – 0.375 Тл; 3 – 0.65 Тл.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. Сконструирована и изготовлена установка для калориметрического измерения магнитокалорического эффекта (МКЭ) и теплоемкости магнетиков в магнитных полях от 0 до 1 Тл, в температурном диапазоне $298 \div 353$ К.
2. Синтезированы следующие объекты исследования: магнетит (Fe_3O_4), маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), феррит гадолиния (GdFeO_3FeO); проведен элементный анализ с целью уточнения брутто-формулы синтезированных в работе веществ, а также дисперсионный анализ с целью нахождения функций распределения частиц по размерам и среднего размера частиц.
3. Калориметрическим методом определены магнитокалорический эффект и теплоемкость высокодисперсных частиц магнетита, маггемита, гематита, феррита гадолиния, никеля, а также магнетитовых магнитных жидкостей на основе трансформаторного масла и полиэтилсилоксановых жидкостей ПЭС-5 и ПЭС-В-2 в магнитных полях $0 \div 1$ Тл и при температурах $298 \div 353$ К; на основе экспериментальных данных рассчитаны изменение магнитной энтропии и изменение энтальпии магнетиков в магнитных полях, а также изменение удельной намагниченности.
4. Установлено, что для наноразмерного стабилизированного магнетита в магнитных жидкостях величина магнитокалорического эффекта превышает величину МКЭ магнетита в микрогетерогенном состоянии. Впервые установлено, что наноразмерный магнетит в магнитных жидкостях в температурном диапазоне $336 \div 340$ К претерпевает магнитный фазовый переход «порядок-порядок», тогда как нестабилизированный высокодисперсный магнетит в ходе окислительного процесса переходит в антиферромагнитный гематит.

5. В синтезированном феррите гадолиния типа $GdFeO_3 \cdot FeO$ при $T \sim 298$ К обнаружен фазовый переход второго рода ферромагнетик – парамагнетик. Таким образом, точка Кюри для феррита гадолиния типа $GdFeO_3 \cdot FeO$ близка к точке Кюри поликристаллического гадолиния ($T_C(Gd) = 292$ К).
6. Установлено, что теплоемкость наноразмерного магнетита в магнитных жидкостях в нулевом поле превышает теплоемкость магнетита в микрогетерогенном состоянии на 30 %.
7. Установлено, что теплоемкость магнетиков сильно зависит от величины магнитного поля. Для всех исследованных в работе веществ, кроме антиферромагнитного гематита, обнаружена экстремальная зависимость теплоемкости от величины магнитного поля с максимумом в районе $0.3 \div 0.4$ Тл. Уменьшение теплоемкости магнетиков в магнитных полях $B > 0.4$ Тл можно объяснить уменьшением магнитной составляющей теплоемкости вследствие магнитного упорядочения системы. Для антиферромагнитного гематита во всем диапазоне магнитных полей теплоемкость монотонно уменьшается.
8. На температурных зависимостях теплоемкости в области фазовых переходов наблюдаются максимумы и минимумы. Кроме того, установлено, что при температурах, близких к температурам фазовых переходов, теплоемкость слабо зависит от магнитного поля.
9. Расчет изменения удельной намагниченности магнетика на примере никеля показал, что, используя основное уравнение магнитокалорического эффекта, связывающее магнитокалорический эффект, теплоемкость и производную намагниченности по температуре, можно рассчитать изменение намагниченности магнетика с ростом температуры, зная температурные зависимости МКЭ и теплоемкости.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В РАБОТАХ:

1. *Королев В. В., Романов А. С., Арефьев И. М.* Микрокалориметр для изучения магнитокалорического эффекта и теплоемкости в магнитных полях // Журнал физической химии. 2006. Т. 80. № 2. С. 380-382.
2. *Королев В. В., Романов А. С., Арефьев И. М.* Магнитокалорический эффект и теплоемкость ферромагнитных наносистем. Магнитные жидкости и суспензии на основе магнетита // Журнал физической химии. 2006. Т. 80. № 3. С. 548-551.
3. *Королев В. В., Арефьев И. М., Рамазанова А. Г.* Магнитокалорический эффект и теплоемкость ферромагнитных наносистем. Высокодисперсный магнетит // Журнал физической химии. 2007. Т. 81. № 6. С. 1085-1088.
4. *Королев В. В., Арефьев И. М., Рамазанова А. Г.* Магнитокалорический эффект и теплоемкость ферромагнитных наносистем. Термодинамика магнитной жидкости // Журнал физической химии. 2007. Т. 81. № 10. С. 1876-1879.
5. *Королев В. В., Арефьев И. М., Рамазанова А. Г.* Магнитокалорический эффект и теплоемкость водной суспензии феррита гадолиния // Журнал «Российские нанотехнологии». 2007. Т. 2. № 1. С. 59-62.
6. *Korolev V. V., Arefyev I. M., Ramazanova A. G.* The magnetocaloric effect of superfine magnets // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2008. V. 92. N 3. P. 691-695.
7. *Korolev V. V., Arefyev I. M., Blinov A. V.* Heat capacity of superfine oxides of iron under applied magnetic fields // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2008. V. 92. N 3. P. 697-700.

8. *Арефьев И. М.* Экспериментальное исследование магнитокалорического эффекта и теплоемкости ферритмагнитных наносистем // Тезисы докладов V Региональной студенческой научной конференции «Фундаментальные науки – специалисту нового века». Иваново. 27-29 апреля. 2004. С. 6.
9. *Романов А. С., Королев В. В., Арефьев И. М.* Магнитокалорический эффект и теплоемкость ферритмагнитных наносистем // Тезисы докладов XV Международной конференции по химической термодинамике в России. Москва. 27 июня-2 июля. 2005. С. 188.
10. *Арефьев И. М.* Экспериментальное исследование ферритмагнитных наносистем // Тезисы докладов VI Региональной студенческой научной конференции «Фундаментальные науки – специалисту нового века». Иваново. 25-27 апреля. 2006. С. 11.
11. *Арефьев И. М., Королев В. В., Рамазанова А. Г.* Магнитокалорический эффект и теплоемкость водных и этанольных суспензий высокодисперсного магнетита // Тезисы докладов III Международной конференции «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики». Иваново. 13-16 июня. 2006. С. 90.
12. *Арефьев И. М., Королев В. В., Рамазанова А. Г., Блинов А. В.* Магнитокалорический эффект водных и этанольных суспензий магнетита // Тезисы докладов 12-й Международной конференции по магнитным жидкостям. Плёс. 30 августа-2 сентября. 2006. С.164-169.
13. *Арефьев И. М., Королев В. В., Рамазанова А. Г., Блинов А. В.* Экспериментальное исследование магнитокалорического эффекта и теплоемкости магнитных жидкостей // Тезисы докладов IV Международной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Нанокристаллизация. Биокристаллизация». Иваново. 19-22 сентября. 2006. С. 62.
14. *Арефьев И. М., Королев В. В., Рамазанова А. Г.* Экспериментальное исследование ферритмагнитных наносистем // Тезисы докладов I Региональной конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения). Иваново. 14-16 ноября. 2006. С. 30.
15. *Arefyev I. M., Korolev V. V.* The magnetocaloric effect of superfine magnets // XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2007). Suzdal. 2007. P. 358.
16. *Арефьев И. М., Королев В. В., Рамазанова А. Г.* Магнитокалорический эффект и теплоемкость высокодисперсных магнетиков // Тезисы докладов II Региональной конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения). Иваново. 13-16 ноября. 2007. С. 21.
17. *Королев В. В., Арефьев И. М.* Магнитотепловые свойства высокодисперсных магнетиков // Тезисы докладов 13-й Международной конференции по нанодисперсным магнитным жидкостям. Плёс. 9-12 сентября. 2008. С. 256-262.
18. *Арефьев И. М., Королев В. В.* Сравнительная характеристика магнитотепловых свойств высокодисперсного никеля и высокоспинового комплекса марганца с тетрапиррольным лигандом // Тезисы докладов V Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация для нанотехнологий, техники и медицины». Иваново. 23-26 сентября. 2008. С. 106.
19. *Арефьев И. М., Королев В. В.* Магнитотепловые свойства высокодисперсного никеля // Тезисы докладов III Региональной конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения). Иваново. 18-21 ноября. 2008. С. 13.