

La refrigeració magnètica. Els materials més idonis

X. Bohigas* i J. Tejada†

Introducció. La refrigeració magnètica

La manera més corrent que tenim de refredar és a base d'un sistema refrigerant de gas, com el que utilitza la nevera domèstica, el furgó frigorífic que transporta aliments frescos, l'aparell d'aire condicionat i molts d'altres.

També podem refredar un sistema introduint-lo en un bany que conté un líquid més fred que no pas el cos que volem refredar. Això ho saben bé els pagesos quan, a l'estiu, posen les síndries a refredar submergides dins de l'aigua del pou. Aquest és també el sistema utilitzat en els restaurants per refredar ampolles de vi blanc. L'ampolla es posa dins d'una galleda plena de gel i aigua; d'aquesta manera el bany fred que envolta l'ampolla va refredant lentament el vi. No hem de pensar que aquest mètode de refrigeració mitjançant un bany tèrmic està reservat únicament a utilitzacions casolanes, al contrari, és el sistema habitual de refredament en dispositius que treballen a molt baixa temperatura. El líquid refrigerant, en lloc de ser aigua amb glaçons, és nitrogen líquid amb la qual cosa es poden assolir temperatures al voltant dels 80 K (193°C sota zero). Per assolir temperatures de l'ordre dels 3 K (270°C sota zero) s'utilitza heli líquid. Les mesures magnètiques que presentem al final d'aquest article s'han realitzat amb un magnetòmetre d'interferència quàntica superconductora (SQUID), que justament utilitza com a sistema refrigerant un bany d'heli líquid amb el qual es pot aconseguir 1,8 K de temperatura.

La refrigeració basada en un bany tèrmic té l'avantatge que permet mantenir la temperatura molt estable durant un temps relativament llarg, condició imprescindible en determinats treballs científics. Té l'inconvenient, però, de l'elevat preu del líquid refrigerant, conseqüència del procés industrial de líquidació del gas corresponent, més que no pas de la matèria primera utilitzada (aire en el cas del nitrogen líquid, per exemple). Tinguem en compte que el líquid es va evaporant contínuament i que, evidentment, es perd, la qual cosa fa que es necessiti un pressupost de manteniment molt elevat. Per aquesta raó només s'usa en aquells casos en

què no es pot fer servir un altre sistema refrigerant.

La manera més habitual de refredar és la utilització d'un refrigerador de gas, com la nevera. Esquemàticament, el seu funcionament consisteix a absorbir calor d'una font freda (és l'interior de la nostra nevera) i transportar aquesta calor fins a una font calenta, on serà dissipada cap a l'exterior. Per realitzar tot aquest procés necessitem una aportació energètica (per aquesta raó tenim la nevera connectada a la xarxa elèctrica, que permet fer funcionar la bomba) i un agent que absorbeix la calor de la font freda i la cedeix a la font calenta. Aquest agent, en la majoria dels aparells de refrigeració, és un compost orgànic en forma de gas anomenat popularment CFC (compostos clorofluorocarbonats). L'inconvenient principal de la refrigeració de gas és la utilització dels CFC com a material refrigerant. És conegut per tothom el seu alt poder contaminant; són uns dels principals destructors de la capa d'ozó, protectora de la radiació ultraviolada que arriba a la Terra.

Una possible alternativa a la refrigeració convencional de gas és la refrigeració magnètica. La substitució dels refrigeradors de gas per refrigeradors magnètics permetria evitar la utilització dels CFC, amb els avantatges ecològics i medioambientals que això representaria.

La idea fonamental de la refrigeració magnètica és la següent: en aplicar un camp magnètic a un material magnètic, els spins magnètics d'aquest tendeixen a alinear-se amb el camp, i s'arriba a un estat més ordenat, per tant d'entropia menor. Si els processos de magnetització i desmagnetització produïts en el material per la variació del camp magnètic es realitzen adiabàticament, la variació d'entropia que pateix el sistema magnètic produirà una variació de temperatura del material que es podrà utilitzar en un cicle refrigerant. Aquesta variació de temperatura s'anomena *efecte magnetocalòric*.

La refrigeració magnètica és una tècnica desenvolupada per primera vegada el 1933 per W. F. Giauque i D. P. MacDougall, amb la qual s'aconsegueixen temperatures de l'ordre del milikelvin. L'aparell original era un instrument de desmagnetització adiabàtica on es refredava una sal paramagnètica a molt baixa temperatura mitjançant la variació d'un camp magnètic. L'efecte magnetocalòric de sals paramagnètiques es pot incorporar a cicles refrigerants i d'aquesta manera aconseguir temperatures molt baixes dins d'un recipient tancat. Aquest mètode s'ha mantingut com una tècnica

* X. Bohigas (Barcelona, 1953) és doctor en Física per la Universitat de Barcelona (1994) i actualment és professor titular a la Universitat Politècnica de Catalunya.

† J. Tejada (Castejón, 1948) és doctor en Física per la Universitat de Barcelona (1975) i actualment és catedràtic de Matèria Condensada a la Universitat de Barcelona.

refrigerant, però utilitzable exclusivament a baixes temperatures. Des de fa uns anys hi ha interès a utilitzar la refrigeració magnètica a alta temperatura amb l'objectiu d'eliminar la presència dels clorofluorocarbonats en els sistemes refrigerants. El gran canvi d'entropia inherent en els fenòmens d'ordenació magnètica, així com la reversibilitat dels processos d'ordenació i desordenació fan que la refrigeració magnètica es pugui utilitzar com a tècnica refrigerant a alta temperatura. Tinguem en compte que la refrigeració magnètica, segons s'ha deduït a partir de models teòrics, és competitiva amb la refrigeració de gas; es pot obtenir un canvi d'entropia entre 40 i 200 vegades més gran amb refrigerants magnètics que amb refrigerants de gas.

Els materials magnètics

Els materials, des del punt de vista de les seves propietats magnètiques, es classifiquen habitualment en: diamagnètics, paramagnètics i ferromagnètics. Per a les aplicacions basades en l'efecte magnetocalòric són interessants els materials paramagnètics i ferromagnètics exclusivament.

Sabem que qualsevol material està constituït per un conjunt molt gran d'àtoms o molècules. Alhora els àtoms estan formats per nuclis i electrons. Els electrons tenen un moment angular orbital (que és degut al moviment de l'electró al voltant del nucli) i un moment angular de spin. Podem associar a cada electró un moment magnètic que està relacionat amb el moment angular total electrònic, que és la suma del component orbital més el component de spin.

Segons com estigui constituït l'àtom (nombre atòmic, configuració electrònica, etc.), pot ser que cada àtom tingui un moment magnètic permanent o no (en aquest cas la suma vectorial de tots els moments magnètics elementals creats per tots els electrons que formen part de l'àtom és nul·la). En el cas que els àtoms que constitueixen un material tinguin moment magnètic nul, direm que té un comportament diamagnètic; si el moment magnètic no és nul, direm que el material té un comportament paramagnètic. Des del punt de vista magnètic podem considerar els àtoms dels materials paramagnètics com un petit imant, amb el seu pol nord i el seu pol sud, igual com una brúixola. La magnitud que caracteritza el comportament magnètic d'un material és la magnetització, definida com el valor mitjà del moment magnètic per unitat de volum, o de massa, del material. En un quilogram d'un material magnètic la magnetització és la suma vectorial de tots els moments magnètics que conté.

En un material paramagnètic, en absència de camp magnètic extern, tots els moments magnètics atòmics (els petits imants atòmics) estan orientats en totes les direccions possibles, estan desordenats. Aquest desordre està afavorit per l'agitació tèrmica que fa oscil·lar

contínuament cada un dels imants atòmics. Així, des del punt de vista macroscòpic, el material no presentarà una magnetització neta. Evidentment, si tots els imants atòmics idèntics estan orientats en totes les direccions possibles, la seva suma vectorial serà nul·la. I el material tindrà una magnetització igual a zero.

Si sotmetem el nostre material paramagnètic a l'acció d'un camp magnètic feble, la interacció entre aquest camp magnètic aplicat i els moments magnètics atòmics tendirà a orientar-los en la direcció del camp, de la mateixa manera que la brúixola deixada girar lliurement s'orienta en la direcció del camp magnètic terrestre. Si no tinguéssim en compte l'agitació tèrmica, l'alineació dels imants atòmics seria completa, tots els moments magnètics estarien orientats en la mateixa direcció del camp. En aquesta situació el material tindria el valor més gran possible de la magnetització. L'agitació tèrmica és la responsable que l'alineació dels moments magnètics atòmics no sigui completa. Quan retirem el camp magnètic aplicat, la magnetització anirà evolucionant en el temps de manera que la situació tornarà a ser la mateixa del principi; els moments magnètics estaran perfectament desordenats gràcies a l'agitació tèrmica.

El nombre de moments magnètics alineats amb el camp serà més gran a mesura que sigui més intens el camp magnètic aplicat. Així, en un material paramagnètic es comprova que la magnetització és proporcional al camp magnètic aplicat.

Pel que hem dit de l'agitació tèrmica, la temperatura serà un factor que produirà una disminució de la magnetització d'un material paramagnètic. La situació que hem comentat més amunt, en què tots els moments magnètics estan alineats amb el camp magnètic, només s'aconsegueix quan la contribució tèrmica sigui molt petita; això només és possible a prop del zero absolut de temperatura. Així, es pot veure que la magnetització d'un material paramagnètic és inversament proporcional a la seva temperatura. A la figura 1 hi ha representats els valors obtinguts experimentalment de la magnetització d'un material paramagnètic en funció de la temperatura. Aquesta corba, característica dels materials que tenen un comportament paramagnètic, és la representació de la llei de Curie.

En els materials ferromagnètics la situació és una mica més complicada. Existeix una interacció entre els distints àtoms que fa orientar els moments magnètics atòmics dels àtoms veïns en la direcció paral·lela al seu propi moment magnètic. D'aquesta manera es formen regions dins del material on en cada una d'elles tots els imants atòmics estan orientats en la mateixa direcció, però que és diferent a la direcció dels moments magnètics d'una regió veïna.

En absència de camp magnètic aplicat, la magnetització de cada una de les regions esmentades (*dominis* s'anomenen) tindrà una direcció i un valor diferent per

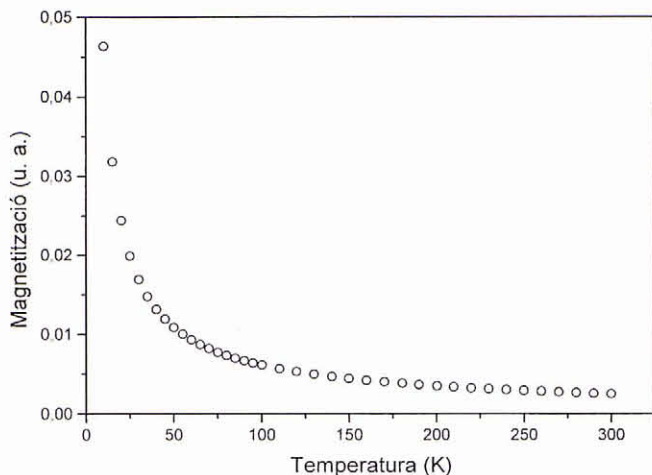


Figura 1: Corba de la magnetització en funció de la temperatura típica d'un material paramagnètic, sota l'acció d'un camp magnètic aplicat molt feble. La magnetització varia molt ràpidament a baixes temperatures, mentre que aquesta variació és molt petita per a temperatures superiors a 20 K. Les dades corresponen a una mostra de $\text{Na}_{0,4}\text{Yb}_{0,6}\text{F}_{2,2}$ sota l'acció d'un camp magnètic de 0,1 T

a cada domini. Així pot ser que, des del punt de vista macroscòpic, la magnetització total del material sigui nul·la.

En aplicar un camp magnètic sobre un material ferromagnètic, com el que acabem de descriure, creixen aquells dominis magnètics que tenen la magnetització en la mateixa direcció del camp aplicat. Aquest augment de volum dels dominis fa que la magnetització del material, des del punt de vista macroscòpic, sigui diferent de zero. En retirar el camp magnètic aplicat, el moviment de les parets dels dominis queda frenat per la interacció amb els dominis veïns i no recuperem la distribució de dominis de la situació inicial. El material quedarà amb una magnetització romanent i direm que s'ha magnetitzat. Aquest és el procés que segueix, per exemple, un tros de ferro per convertir-se en un imant permanent.

En un material ferromagnètic, la dependència entre la magnetització i el camp magnètic aplicat, a més de no ser lineal, també depèn de la història magnètica prèvia del material. La corba definida per aquestes dues magnituds —magnetització i camp magnètic— és l'anomenat *cicle d'histeresi*.

La dependència de la magnetització d'un material ferromagnètic en funció de la temperatura és més complexa que no pas en els materials paramagnètics. Ara, a més de l'agitació tèrmica hem de tenir en compte la interacció entre moments magnètics dins d'un domini. A una temperatura de zero graus kelvin la magnetització pren el seu valor màxim i va disminuint molt lentament

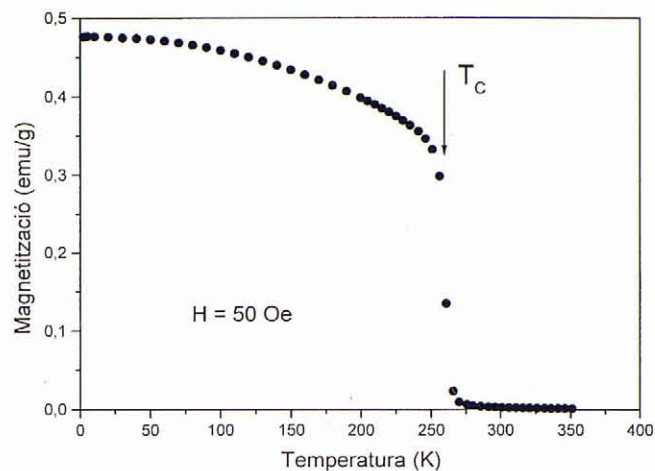


Figura 2: Corba de la magnetització en funció de la temperatura típica d'un material ferromagnètic. A una temperatura per sota de T_c , el material té comportament ferromagnètic; per sobre de T_c , el material té comportament paramagnètic. T_c indica la temperatura de Curie. Les dades corresponen a una mostra de $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_x$ sota l'acció d'un camp magnètic de 0,1 T

a mesura que augmentem la temperatura. Aquesta disminució és molt ràpida a prop d'una determinada temperatura, anomenada *temperatura de Curie*. Si seguim escalfant per sobre d'aquesta temperatura, el material perd les propietats ferromagnètiques per esdevenir un material paramagnètic.

Si escalfem un imant per sobre de la seva temperatura de Curie deixa de funcionar com un imant.

A la figura 2 hem representat el comportament de la magnetització en funció de la temperatura per a un material ferromagnètic. T_c indica la temperatura de Curie que és una propietat característica del material. A una temperatura per sota T_c , el material té comportament ferromagnètic (existeixen dominis, té histeresi, etc.); per sobre de T_c , el material té comportament paramagnètic (la magnetització és inversament proporcional a la temperatura i directament proporcional al camp magnètic aplicat).

L'efecte magnetocalòric. Fonaments

Com hem dit, darrerament ha crescut l'interès per trobar refrigerants magnètics que puguin treballar a temperatura ambient, amb l'objectiu de substituir els dispositius refrigerants convencionals de gas i evitar, d'aquesta manera, l'emissió dels CFC a l'atmosfera.

Fonamentalment, podem considerar dos tipus de refrigerants magnètics tal com veurem a continuació. Primer, els paramagnètics, els quals són operatius a baixa temperatura, per sota 15 K; han estat els materi-

als utilitzats habitualment en la refrigeració magnètica adiabàtica amb la qual s'obtenen temperatures de l'ordre del mK. I segon, els ferromagnètics que presenten un gran efecte magnetocalòric a la seva temperatura de Curie; per tant, són operatius només a alta temperatura.

D'acord amb la termodinàmica clàssica, el canvi total de l'energia interna d'un sistema (dU) que és degut a l'acció d'un treball (dW) realitzat sobre el sistema s'expressa per

$$dU = dQ - dW \quad (1)$$

on dQ és la variació de calor soferta pel sistema. Aquesta darrera expressió es pot reescriure tenint en compte les expressions que prenen dQ i dW per a un sistema magnètic:

$$\begin{cases} dQ = TdS \\ dW = -HdM \end{cases} \quad (2)$$

on dS i dM són les variacions d'entropia i de magnetització, respectivament. Per a un procés en què el camp magnètic s'aplica de manera que el canvi es realitzi adiabàticament (imposant $dS = 0$) podem obtenir la variació de temperatura del procés. Utilitzant la relació de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H = \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T \quad (3)$$

obtidrem l'equació de la variació de temperatura deguda a una variació adiabàtica del camp magnètic aplicat al nostre material

$$dT = -\frac{T}{c_H} \cdot \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH. \quad (4)$$

on c_H és la calor específica del material amb camp constant.

D'altra banda, de la relació de Maxwell, podem obtenir la variació d'entropia deguda a un canvi H del camp magnètic:

$$\Delta S_H = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH. \quad (5)$$

La variació d'entropia magnètica produïda en un material per l'aplicació d'un canvi de camp magnètic de forma adiabàtica implica una variació en la mateixa quantitat de l'entropia de la xarxa no magnètica. Integrant l'expressió (4) obtindrem la variació de temperatura produïda en el procés de magnetització (o de desmagnetització). Per a petits intervals de temperatura aquesta integral la podem aproximar a

$$\Delta T = \frac{T}{c_H} \cdot \Delta S_H \quad (6)$$

Així doncs, per estudiar la capacitat d'un material per ser utilitzat com a refrigerant magnètic, ho podem fer tant determinant la variació de temperatura produïda en variar el camp magnètic, com pel canvi

entròpic associat a aquesta variació de camp, ja que aquestes dues variacions estan íntimament relacionades per l'expressió (6).

Mitjançant les equacions (4) i (5) veiem que el canvi d'entropia i la variació de temperatura associada, produïts en un material que se sotmet a un canvi de camp magnètic, depenen de la derivada de la magnetització respecte a la temperatura. Això vol dir que en els punts on la corba $M(T)$ té un pendent molt pronunciat, el canvi entròpic, a aquesta temperatura, serà molt gran. Si volem obtenir canvis entròpics grans haurérem d'utilitzar, com a refrigerant magnètic, un material que presenti, a la temperatura de treball, una variació gran de la magnetització en funció de la temperatura. Per aconseguir-ho, segons el que hem dit més amunt, tenim dues possibilitats. La primera és utilitzar materials paramagnètics a molt baixa temperatura, tal com es dedueix de la corba $M(T)$ de la figura 1, on veiem que a petites variacions de temperatura corresponen grans variacions de la magnetització del material paramagnètic. Els dispositius basats en la refrigeració magnètica adiabàtica treballen en un rang de temperatures per sota dels 15 K, la qual cosa fa que sigui molt adequat utilitzar materials d'aquestes característiques. D'altra banda queda clar que els materials paramagnètics només seran operatius a molt baixa temperatura, ja que per sobre dels 20 K la variació de la magnetització en funció de la temperatura és molt petita, i presentarien, en sotmetre'ls a una variació de camp magnètic, un canvi entròpic extraordinàriament petit.

Una altra possibilitat, per obtenir un canvi entròpic gran, és utilitzar materials ferromagnètics a prop de la seva temperatura de transició, ja que tal com es veu a la figura 2 la magnetització varia molt al voltant de la temperatura de Curie. L'aprofitament del gran canvi entròpic associat a la transició ferromagnètica-paramagnètica d'un material estarà restringit pels valors de la temperatura de Curie del material. El ferro té una temperatura de Curie al voltant de 1000 K, i això fa que un dispositiu basat en la refrigeració magnètica que utilitzi el ferro com a material magnètic sigui molt poc útil a aquesta temperatura; seria més senzill refrigerar amb un circuit d'aigua. La refrigeració magnètica pot ser interessant en un rang de temperatures entre els 20 K i la temperatura ambient, on els sistemes de refrigeració són de manteniment car i de certa complexitat tecnològica. La dificultat principal és trobar el material adequat; és a dir, un material que transiti a la temperatura de treball que volem fer funcionar el nostre dispositiu. Remarquem que els materials ferromagnètics són útils com a refrigerants magnètics únicament al voltant de la seva temperatura de transició. Per a temperatures menors que T_c , tal com veiem a la figura 2, la magnetització varia molt poc i el canvi entròpic associat seria

massa petit. Per la mateixa raó no és adequat utilitzar un material d'aquestes característiques a una temperatura molt més gran que la seva temperatura de Curie.

Així doncs, el millor material per ser utilitzat com a refrigerant magnètic a temperatura ambient és aquell que tingui un moment magnètic gran, que s'orienti fàcilment amb el camp magnètic aplicat i que la seva temperatura de transició estigui a prop de la temperatura ambient.

La manera d'avaluar l'eficàcia d'un material per ser utilitzat com a refrigerant magnètic és mesurar la variació de temperatura produïda quan el material magnètic se sotmet a una variació brusca de camp magnètic. Com que aquesta variació de temperatura està relacionada amb el canvi entròpic associat, segons l'equació (6), també podem fer l'avaluació del material a partir de la determinació del canvi entròpic generat en variar el camp magnètic aplicat. Destaquem que aquest canvi entròpic, segons es veu a l'equació (5), depèn, tret de la temperatura, de magnituds exclusivament magnètiques. Això permet determinar experimentalment el canvi entròpic produït per una variació del camp magnètic aplicat sobre un material a partir de mesures magnètiques exclusivament.

L'equació (5) ens relaciona la variació d'entropia magnètica ΔS_H del sistema en aplicar un camp magnètic H en funció de la magnetització (M) i de la temperatura (T). Aquesta expressió (5) representa l'àrea inclosa entre dues isoterms $M(H)_T$ i els valors mínim ($H = 0$) i màxim ($H = H_{\max}$) del camp magnètic aplicat, dividida per la diferència de temperatures de les isoterms.

Podem determinar aquest canvi entròpic a partir de mesures experimentals mitjançant l'aproximació numèrica de l'equació (5):

$$\Delta S = \sum \frac{1}{T_{i+1}} - T_i [M(T_{i+1}, H) - M(T_i, H)]_H \cdot dH \quad (7)$$

on $M(T_i, H)$ és la magnetització mesurada a la temperatura T_i sota l'acció d'un camp magnètic H . D'aquesta manera podem mesurar el canvi entròpic que té lloc en un sistema on s'aplica un camp magnètic, sense calorimetria. Aquest mètode, basat en la mesura de magnituds magnètiques exclusivament, és una manera ràpida i segura de fer una prospecció dels materials candidats per ser utilitzats com a refrigerants magnètics.

Resultats experimentals

A continuació presentem alguns dels resultats obtinguts en estudiar l'efecte magnetocalòric de diversos materials amb estructura de perovskita. La perovskita és un mineral de fórmula CaTiO_3 . Per substitució del Ti pel Fe, Mn o Co obtenim altres òxids tipus perovskita amb unes propietats físiques molt interessants. Des del punt de vista magnètic el fet més destacable és que, variant

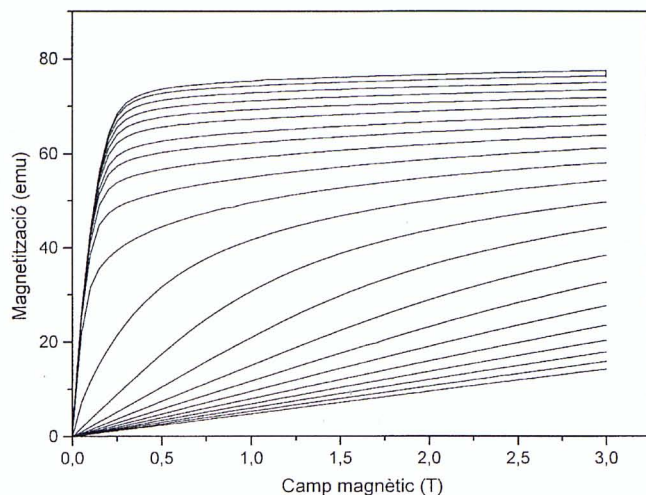


Figura 3: Corbes isoterms de la magnetització en funció del camp magnètic aplicat obtingudes amb una mostra de $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_x$. Cada corba correspon a una temperatura

els elements que substitueixen el Ca i el Ti, tenim una família de materials amb valors de la temperatura de Curie compresos entre la temperatura de l'heli líquid i la temperatura ambient. Això els fa especialment interessants per ser utilitzats com a materials refrigerants magnètics.

Les mesures de la magnetització en funció del camp magnètic aplicat s'han realitzat en un magnetòmetre tipus SQUID.

A partir de les corbes de la magnetització en funció de la temperatura es calcula, mitjançant l'expressió (7), la variació d'entropia produïda en aplicar un camp magnètic a una mostra. A la figura 3 presentem les corbes isoterms $M(H)$ corresponents a una mostra de $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_x$; les corbes corresponents a les altres mostres són similars. A la figura 4 hem representat el canvi entròpic calculat (ΔS_H) en funció de la temperatura de la mostra. Destaquem que, a la temperatura T_c de transició de fase magnètica de la mostra (igual a 255 K en aquets cas), s'aprecia un màxim molt pronunciat de la corba $\Delta S_h(T)$.

El millor candidat per ser usat com a refrigerant magnètic a temperatura ambient és el gadolini, perquè té un moment magnètic gran i sobretot perquè la seva temperatura de Curie, igual a 293 K, està localitzada en el rang de la temperatura ambient. A partir de les mesures de la magnetització en funció de la temperatura es pot determinar el canvi entròpic que correspon a un quilogram de gadolini, quan el sotmetem a una determinada variació de camp magnètic. A la figura 5 es poden veure els resultats obtinguts corresponents a una variació de camp magnètic d'un tesla.

El valor del canvi entròpic obtingut en la mostra

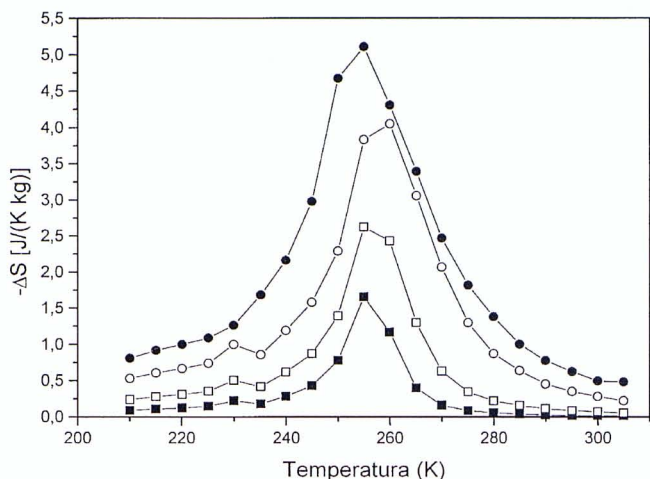


Figura 4: Canvi entròpic en funció de la temperatura associat a una variació de camp magnètic de 0,5 T (■), 1,0 T (□), 2,0 T (○) i 3,0 T (●), per a una mostra de $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_x$

$\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_x$ amb estructura de perovskita és de 2,65 J/K·kg, amb una variació de camp magnètic d'1,0 T i de 5,15 J/K·kg, amb una variació de camp magnètic de 3,0 T, valor superior a l'obtingut en una mostra de gadolini pur, si bé a una temperatura lleugerament menor, tal com s'aprecia comparant els resultats presentats a les figures 4 i 5.

La figura 2 correspon a la corba de la magnetització en funció de la temperatura del material que estem comentant. Queda clar que a una temperatura de 255 K hi ha una transició de fase magnètica; per sobre dels 255 K la mostra té comportament paramagnètic i per sota dels 255 K la mostra té comportament ferromagnètic.

Fixem-nos que la temperatura amb què s'obté el màxim del canvi entròpic és de 255 K, valor que coincideix amb la temperatura de transició del material, tal com es pot veure comparant la figura 2 i la figura 4. Això és degut, segons hem dit anteriorment, al fet que la derivada de la magnetització de la mostra respecte a la temperatura presenta en aquest punt un màxim, la qual cosa fa que $\Delta S_H(T)$ també sigui màxim a la temperatura de Curie. Vegeu, a més, l'equació (5).

A partir de les corbes $M(H)$ obtingudes amb els altres materials estudiats amb composicions similars i amb estructura de perovskita s'han determinat els corresponents canvis entròpics deguts a una variació de camp magnètic aplicat. Les corbes $\Delta S(T)$ obtingudes són similars a les obtingudes amb la mostra $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_x$ que acabem de comentar, si bé la temperatura on es localitza el màxim d'entropia se situa en el rang de temperatures comprès entre 20 K i 270 K. El fet que les temperatures de transició d'aquests materials i, per tant, les temperatures on el canvi entròpic presenta un màxim,

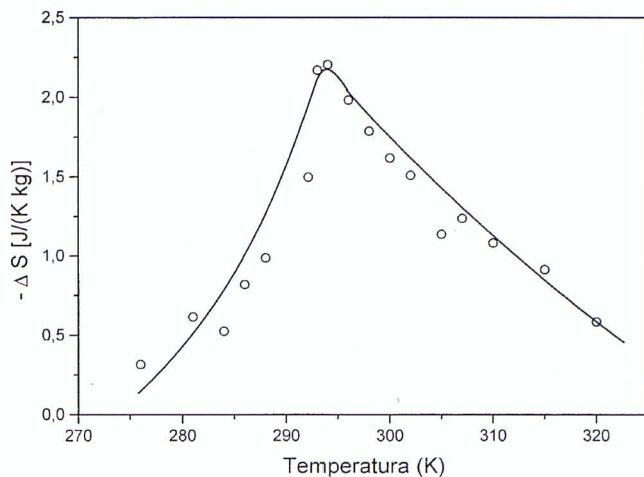


Figura 5: Canvi entròpic en funció de la temperatura associat a una variació de camp magnètic d'1,0 T, per a una mostra de gadolini

estiguin escalades en un ampli rang de temperatures, ens obre la possibilitat de disposar d'una família de materials que permeten de ser utilitzats com a refrigerants magnètics actius en un ampli rang de temperatures.

Conclusions

La refrigeració magnètica és una alternativa a la refrigeració convencional de gas. Presenta uns avantatges importants; en destaquem la possibilitat d'obtenir canvis entròpics més grans i la no-utilització dels CFC com a materials refrigerants, cosa que elimina un agent altament contaminant del medi ambient.

El problema principal, fins al moment actual, en la utilització generalitzada de la refrigeració magnètica era trobar un material que presentés un canvi entròpic important en aplicar un camp magnètic a prop de la temperatura de treball del dispositiu refrigerant. Per solucionar aquest problema, els diferents dispositius refrigerants proposats fins ara havien de treballar amb camp magnètic molt intens, més de 10 T, amb la dificultat tecnològica i econòmica que això representa.

Creiem que els materials amb estructura de perovskita tenen les característiques adequades per ser utilitzats com a material actiu d'un dispositiu refrigerant. Presenten un canvi entròpic elevat provocat per una variació de camp magnètic feble, menor de 3 T. A més, la temperatura en què el canvi entròpic té un valor màxim està escalada en un ampli rang de temperatures, i podem usar la refrigeració magnètica a temperatures molt diverses. Afegim que aquests materials tenen un preu de fabricació molt baix i que no tenen un efecte contaminant com els materials refrigerants convencionals.

Tot plegat fa que aquests materials permetin fer operatius els dispositius refrigerants magnètics i que siguin una alternativa competitiva i seriosa a la refrigeració de gas. Apuntem finalment algunes de les possibles aplicacions de la refrigeració magnètica com són aparells d'aire condicionat, aparells per liquidar gasos, dispositius refrigerants miniaturitzats (per transportar petits objectes que necessiten ser transportats o emmagatzemats a me-

nor temperatura que l'ambient, com per exemple medicaments o d'altres), congeladors i molts altres dispositius que incorporin un sistema refrigerant.

Agraïments

Aquest treball s'ha realitzat amb el suport econòmic de les empreses ENHER i Carbuos Metálicos.

Referències

SHULL, R. D., *IEEE Trans. Mag.*, **29**, 2614 (1993).

BARCLAY, J. A., *J. All. and Comp.*, **207/208**, 355 (1994).

ZHANG, X. X.; TEJADA, J.; XIN, Y.; SUN, J. F.; WONG, K. W.; BOHIGAS, X., *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 3596 (1996).

1, PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER Jr., K. A., *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 4494 (1997).

BOHIGAS, X.; TEJADA, J.; BARCO, E. del; ZHANG, X. X.; SALES, M., *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 390 (1998).

BOHIGAS, X.; MOLINS, E.; TEJADA, J.; ZHANG, X. X., *Magnetic refrigerant device*, patent d'invenió pendent d'aprovació.

BOHIGAS, X.; TEJADA, J.; ZHANG, X. X., *Procediment per al refredament i liquidació d'heli i d'altres gasos*, patent d'invenió pendent d'aprovació.
