

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Scuola di Scienze
Dipartimento di Fisica e Astronomia
Corso di Laurea in Fisica

Studio dell'effetto magnetocalorico e delle sue moderne applicazioni

Relatore:
Prof. Enrico Campari

Presentata da:
Bertasi Leonardo

Anno Accademico 2022/2023

*Forse la cosa più importante che ho imparato in questi anni è che il tempo scorre
inesorabilmente per tutti trascinandosi dietro ricordi, sogni e affetti.
Di quanto chi ti è vicino cambi e i pilastri che ti sorreggono possano sbriciolarsi sotto di te.
Dedico questi anni di fatiche a mia nonna Marisa, il "boss", che mi ha dato così tanto nei suoi
pochi gesti, in silenzio.*

*Ringrazio mio zio Marco per avermi insegnato che è la vita può essere un casino, ma
incazzarsi con il mondo non porta niente.*

*Ringrazio la mia famiglia per avermi sostenuto in molti modi: mia Mamma per la sua forza e
fragilità, mio Padre per la sua fiducia e Miriam per esserci sempre stata.*

Ringrazio la nonna Getta per la sua grinta e sensibilità e Marchito per la sua sincerità.

*Ringrazio tutti i parenti, dagli Zanetti ai Bertasi, per essermi stati vicino per ridere e per
piangere.*

Ringrazio Chiara per la serenità e i sorrisi dolci che mi hai sempre donato.

*Infine ringrazio gli amici veri anche se ci si vede poco: alcuni momenti contano più di anni di
chiacchiere.*

Spero di esserci e di esserci stato quando contava.

*Con affetto,
Leo*

Grazie a dio non mi sono mai accontentato,
meglio un uomo tormentato che addormentato.
Nitro

Abstract

L'articolo presenta i fenomeni fisici relativi all'effetto magnetocalorico partendo dalle proprietà elementari alla base del magnetismo e delle trasformazioni termodinamiche. In particolare ci si sofferma sulle teorie alla base del ferromagnetismo da cui deriva il fenomeno.

In seguito al preambolo iniziale si prosegue introducendo l'effetto magnetocalorico: essenzialmente è una conseguenza della transizione di fase magnetica di un materiale in grado di trasformare la variazione di entropia interna in calore. I parametri fondamentali per descrivere il fenomeno sono la $\Delta S_M(T, \Delta B)$ e la $\Delta T_{ad}(T, \Delta B)$: la prima esprime quanto l'entropia magnetica è cambiata nel processo di magnetizzazione liberando/assorbendo energia, mentre la seconda rappresenta la variazione adiabatica di temperatura.

La transizione avviene solitamente in prossimità di punti critici della temperatura come la temperatura di Curie T_C . Nei casi in cui avviene una transizione di fase di primo ordine (discontinua) si osservano effetti magnetocalorici tipicamente più intensi come nel caso del *FeRh* che presenta $\Delta S_M^{max} = 22.5 \frac{J}{Kkg}$. Altri materiali invece presentano un effetto peculiare detto "*Giant Magnetocaloric Effect*": la transizione discontinua non comporta solo un riorientamento dei momenti magnetici ma anche una variazione di struttura magnetocristallina. Uno di questi è il *MnCoGeB_{0.02}* che è molto promettente, infatti presenta una $\Delta S_{Tot}^{max} = 53.3 \frac{J}{Kkg}$ a $T_C = 287K$.

Infine si analizzano alcune applicazioni tecnologiche di questo fenomeno nel campo industriale e medico. In particolare viene approfondita la refrigerazione magnetica a temperatura ambiente per moderne tecniche di raffreddamento e climatizzazione

L'articolo si pone l'obiettivo di divulgare al pubblico le conoscenze scientifiche dell'argomento tramite la creazione della pagina di Wikipedia "*Effetto Magnetocalorico*".

Indice

1	Introduzione	4
1.1	Grandezze Termodinamiche	4
1.1.1	Principi e Trasformazioni	5
1.1.2	Potenziali Termodinamici	6
1.2	Proprietà Magnetiche	7
1.2.1	Magnetizzazione	8
1.3	Classificazione Proprietà Magnetiche	9
1.3.1	Ferromagnetismo	9
2	Effetto Magnetocalorico	12
2.1	Scoperta e Primi Esperimenti	13
2.2	Fenomeni Magnetotermici	14
2.3	Equazioni di Fenomeni Magnetocalorici	15
2.4	Ordine della Transizione di Fase	17
2.5	Curve Caratteristiche Entropia-Temperatura	19
2.6	Parametri Magnetocalorici Essenziali	20
2.7	Giant MCE	21
3	Ricerca di Nuovi Materiali	22
3.1	Limiti Teorici e Pratici	23
3.1.1	Limite superiore transizione di second ordine	23
3.1.2	Limite superiore transizione di primo ordine	24
3.2	Materiali e Leghe Innovative	25
3.3	Materiali del GMCE	27
4	Applicazioni Tecnologiche	30
4.1	Refrigerazione Magnetica	30
4.1.1	Nuove Frontiere e Implicazioni Ambientali	32
4.2	Tecnologie Mediche	32

1 Introduzione

Per descrivere l'effetto magnetocalorico è necessario prima definire le proprietà termodinamiche dei materiali magnetici che si presenteranno. In questo capitolo iniziale si introducono tutte le molteplici grandezze e parametri fondamentali per la discussione dei fenomeni magnetotermici: questi sono un insieme di fenomeni fisici che manifestano effetti termodinamici indotti da campi magnetici o elettromagnetici.

In generale le grandezze fisiche si possono dividere in due tipologie in base alla limitatezza della proprietà: sono dette intensive se localizzate ed estensive se globali. Le grandezze estensive come pressione, intensità di campo (ad es. magnetico) sono spesso le prime ad essere studiate per riuscire a descrivere il sistema nel complesso. Quelle intensive sono come la temperatura e quindi possono variare anche di molto all'interno di un corpo materiale.

Un'ulteriore categorizzazione importante è data dalla distinzione tra proprietà di natura interna o indotta da fattori esterni, si dicono intrinseche le prime e estrinseche le seconde. Sono i parametri intrinseci che tipicamente risultano determinanti come la composizione chimica, la struttura cristallina oppure l'orientazione degli spin e dei momenti magnetici elementari.

Vi è quindi un vasto mondo dietro lo studio dell'effetto magnetocalorico e dei materiali che lo manifestano. Si incontrano lunghezze, energie e tempi macroscopici fino ad arrivare a dimensioni di molti ordini inferiori. Questo è spiegato dal fatto che l'origine dell'effetto magnetocalorico deriva da proprietà magnetiche di origine quantistica come la dinamica degli spin fino ad arrivare a fenomeni termici dei corpi solidi.

1.1 Grandezze Termodinamiche

I fenomeni termodinamici sono una branca della fisica molto ampia e con radici molto antiche che ha introdotto molte quantità fisiche fondamentali. La prima grandezza da introdurre per discutere di fenomeni termici è la Temperatura T ¹: la prima definizione è la quantità di "caldo" o "freddo" di un sistema in equilibrio termico (vedere Principio Zero 1.1.1). La definizione in termini assoluti arriva solo con l'introduzione del Termometro a gas a perfetto: la Temperatura Assoluta T viene definita come il valore macroscopico espresso in gradi Kelvin che descrive l'agitazione delle particelle interne di un materiale. La scala Kelvin è detta assoluta in quanto lo zero Kelvin in meccanica classica corrisponde all'assenza di agitazione delle particelle del materiale. Questa considerazione

¹M. Villa, *Fisica Generale: Meccanica e Termodinamica*, Capitoli 12-14.

fisica è stata accettata solo nell'800 quando la teoria cinetica dei gas venne pienamente accettata e da allora anche le altre fasi della materia furono viste come un insieme di molecole. Un'altra grandezza rilevante è la Pressione p che indica la forza agente sulle superfici di un sistema in modo isotropo. La temperatura può essere sia intensiva che estensiva a seconda dell'utilizzo scelto, mentre la pressione è tipicamente definita globalmente. Analogamente alla pressione il Volume V è una grandezza estensiva che indica lo spazio tridimensionale occupato da un corpo. L'energia interna dei sistemi termodinamici è indicata con U , mentre altre forme di energia come Lavoro e Calore con L (o W) e Q . L rappresenta l'energia in termini meccanici e dinamici mentre Q indica l'energia termica da considerare macroscopicamente. Un corpo materiale può accumulare calore internamente a seconda della natura dei legami molecolari e si è definita una grandezza per descrivere questo effetto: la capacità termica C_p .

1.1.1 Principi e Trasformazioni

A questo punto abbiamo le definizioni basilari per descrivere fenomeni termodinamici. Le leggi fondamentali della Termodinamica sono tre e sono talmente rilevanti da essere stati elevati a Principi. Il Principio Zero è principalmente una considerazione di natura empirica: "Due corpi in equilibrio termico con un terzo corpo sono anche in equilibrio tra loro". Il Primo e Secondo Principio è possibile esprimerli in forma di equazioni nel caso di trasformazioni quasi-statiche la cui definizione è di passare da uno stato iniziale e uno stato finale stabili tralasciando gli stati intermedi.

$$\delta Q = dU + \delta L \quad (1)$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad \Delta S_U \geq 0 \quad (2)$$

La grandezza S è detta entropia ed è definita come una misura di quanto, durante una trasformazione, il sistema si è "allontanto" energeticamente da una configurazione in equilibrio stabile iniziale (per raggiungere una nuova configurazione). Sebbene possa essere intesa intuitivamente come una misura del *disordine* non è una definizione del tutto corretta. La definizione più semplice concettualmente è quella di Entropia di Informazione: l'entropia descrive la perdita di conoscenza su un dato sistema nel corso delle sue trasformazioni. Per ulteriori spiegazioni è necessario entrare nell'ambito della Meccanica Statistica, ma in questo articolo è sufficiente quanto già detto.

Ora è possibile discutere le trasformazioni in cui avvengono i fenomeni termici.

- Isoterma: il processo avviene a temperatura costante.
- Isocora: il processo avviene a volume costante.
- Isobara: il processo avviene a pressione costante.
- Adiabatica: il processo avviene senza scambi di calore con l'esterno e quindi ad entropia costante.

E' importante sottolineare che un processo è detto reversibile quando è possibile tornare alla configurazione di partenza senza aver modificato l'entropia. I processi adiabatici sono tipicamente reversibili, tuttavia è impensabile riprodurre un esperimento reale puramente reversibile in quanto non è possibile eliminare gli attriti del tutto. Per questo si dice che i processi reali sono sempre irreversibili e l'entropia aumenta sempre dopo una trasformazione.

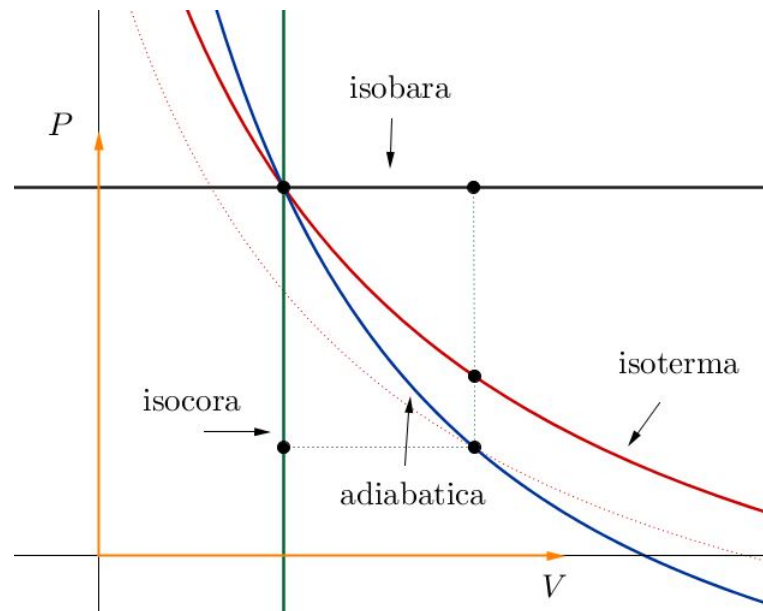


Figura 1: Il grafico mostra le 4 categorie di trasformazioni termodinamiche: isocora(verde), isoterma(rosso), isobara (nera) e adiabatica (blu). In giallo sono evidenziati gli assi cartesiani.

1.1.2 Potenziali Termodinamici

Al fine di studiare le condizioni di equilibrio, punti critici e discontinuità si sono introdotti i seguenti potenziali:

$$F = U - TS$$

$$H = U + pV$$

$$G = H - TS = F + pV$$

I differenziali dei potenziali permettono di avere informazioni durante i processi e transizioni di fase. In particolare è la variazione di entropia di Gibbs in una trasformazione a indicare se una trasformazione può avvenire spontaneamente o solo se forzata. Infatti l'energia di Gibbs è spontaneo che diminuisca poichè l'entropia compare con un segno meno all'interno della sua definizione. Dato che nei processi reali l'entropia tende sempre a crescere allora l'energia libera di Gibbs tende a minimizzarsi per raggiungere un equilibrio.

1.2 Proprietà Magnetiche

Le proprietà magnetiche dei materiali sono descritte a livello atomico dal modello di nucleo ed elettrone come spira circolare percorsa da corrente.

In questo modo si ricava $\mu_L = -\frac{e}{2m}L$ (notazione vettoriale sottintesa). Questo viene definito come il momento magnetico di momento angolare e infatti è possibile ricavare un'equazione analoga anche per lo spin. Da ulteriori e fondamentali considerazioni di tipo quantistico sappiamo che il momento angolare e lo spin sono quantizzati, inoltre possiamo fissare un sistema in cui l'unica componente non nulla è quella lungo l'asse z (per convenzione). La quantizzazione del momento magnetico ci descrive un mondo in cui solo certi valori sono permessi, sia positivi che negativi, per cui in sistemi di N atomi è evidente che possano avvenire fenomeni di annullamento reciproco.

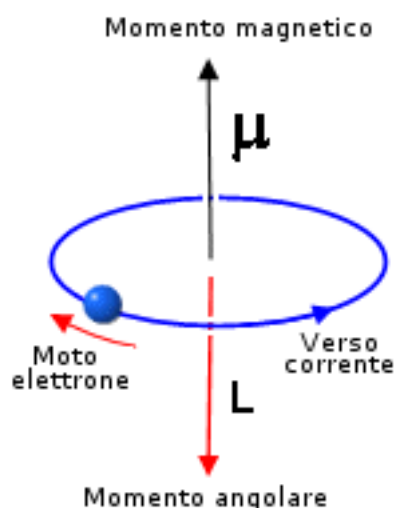


Figura 2: Il modello di atomo come spira percorsa da corrente determina il momento magnetico atomico μ .

1.2.1 Magnetizzazione

La magnetizzazione è un'importante grandezza fisica che descrive la proprietà di un corpo macroscopico di avere un momento magnetico che deriva dalla somma dei singoli momenti microscopici. Infatti la magnetizzazione è descritta dall'equazione $M = \sum_i^N \frac{m_i}{V} = \frac{N \langle m \rangle}{V}$ dove gli m_i sono i μ delle particelle microscopiche. Se si considera il campo magnetico riscaldato nel vuoto cioè $H = \frac{B}{\mu_0}$ vediamo che dimensionalmente è uguale da cui le seguenti importanti relazioni:

$$B = \mu_0(H + M)$$

$$B = \mu_0 \mu_r H$$

$$M = \chi H$$

$$\chi = \mu_r - 1$$

La χ rappresenta la Suscettibilità Magnetica e μ_r la costante di permeabilità relativa del mezzo.

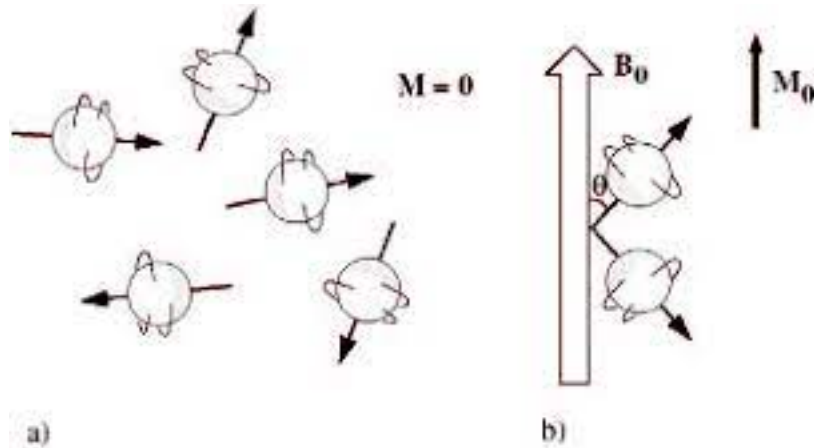


Figura 3: La presenza del campo magnetico esterno in certi materiali provoca un parziale o totale ridirezionamento dei momenti magnetici elementari.

L'interpretazione fisica della magnetizzazione è più profonda e riguarda quindi l'effetto del corpo materiale sul campo elettromagnetico e viceversa. In particolare rappresenta l'effetto di polarizzazione dei momenti magnetici elementari delle particelle nella direzione del campo magnetico esterno. Questo fenomeno di ridirezionamento può talvolta perdurare anche una volta che B_e è spento. Ciò che rimane è un campo magnetico riscaldato presente all'interno dell'oggetto stesso: M .

1.3 Classificazione Proprietà Magnetiche

Per distinguere le diverse tipologia di materiali si considera la loro Suscettibilità:

- Diamagnetismo: $\chi \approx -10^{-5}$ Il materiale respinge le linee di campo magnetico che non passano all'interno. Avviene una debole magnetizzazione in verso opposto a H.
- Paramagnetismo: $\chi \approx +10^{-5}$ Il materiale ha una debole magnetizzazione temporanea in presenza di campo magnetico esterno.
- Ferromagnetismo: $\chi \gg 0$ Il materiale è attraversato da linee di campo che allinea parallelamente i momenti. Si innesca un processo di magnetizzazione anche permanente.
- Antiferromagnetismo: $\chi \approx 0$ Il materiale presenta i momenti magnetici allineati in modo antiparallelo e questo blocca ogni possibile magnetizzazione.

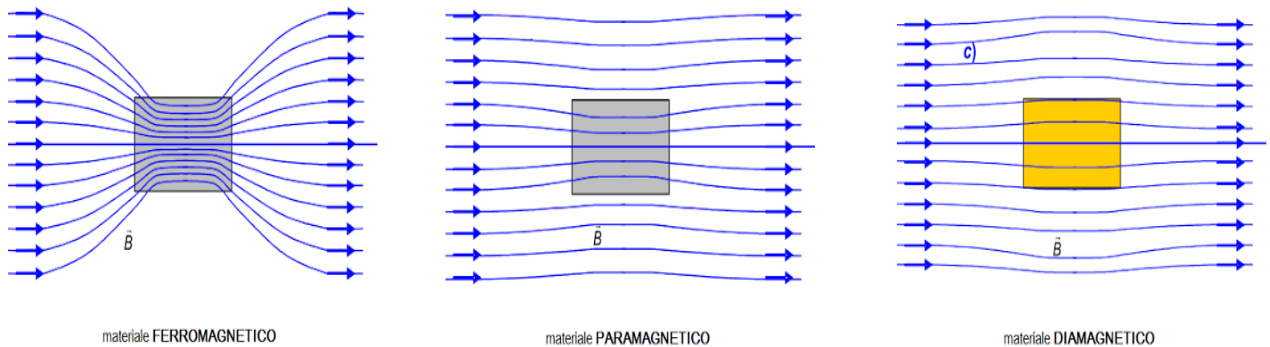


Figura 4: *Classificazione dei materiali con proprietà magnetiche in base alla suscettibilità magnetica, la grandezza che esprime quanto un materiale si magnetizzi facilmente.*

1.3.1 Ferromagnetismo

Il fenomeno di maggior rilevanza tra quelli elencati nel paragrafo precedente è il ferromagnetismo che è il fenomeno fisico alla base dell'effetto magnetocalorico. Il riscaldamento è una risposta del materiale al fenomeno di magnetizzazione che è massima nel caso di proprietà ferromagnetiche. Sebbene la formulazione di un modello completo di interazione tra atomi o molecole di un materiale ferromagnetico sia ancora un problema aperto, sono presenti due modelli approssimati: Modello di Weiss e Modello di Ising.

Entrambi i modelli si basano su un calcolo approssimato dell' Hamiltoniana del sistema che permette poi di ottenere l'Hamiltoniana di Heisenberg:²

$$H = H_1 + H_2 + V(1, 2) \quad (3)$$

Questa Hamiltoniana prende in considerazione un sistema di due elettroni di due atomi diversi. L'equazione usa implicitamente un'approssimazione (simile a quella di Born-Oppenheimer nelle molecole) in cui vengono trascurati i potenziali Nucleo 1 ed Elettrone 2 e viceversa e l'interazione dei nuclei. Risultano quindi due Hamiltoniane elettroniche e il potenziale repulsivo reciproco. Si può pensare al sistema come un due elettroni molto distanti dai nuclei ma vicini tra loro.

Essendo un sistema essenzialmente fermionico l'autofunzione totale deve rispettare il Principio di Pauli.

Dalla sovrapposizione delle funzioni d'onda orbitali si ottengono delle funzioni d'onda del tipo

$$\Phi = \phi_1(r_1)\phi_2(r_2) \pm \phi_1(r_2)\phi_2(r_1)$$

Per lo spin si applica il Teorema di Somma dei Momenti Angolari e otteniamo tre stati di tripletto (χ simmetrica e $S = 1$) e uno di singoletto (χ antisimmetrica e $S = 0$).

Il Teorema Spin-Statistica impone due possibili combinazioni con autofunzione totale antisimmetrica:

$$\Psi_1 = \phi_A\chi_S \quad \Psi_2 = \phi_S\chi_A \quad (4)$$

A questo punto posso procedere con il calcolo dell'Hamiltoniana:

Notazione: // si riferisce alla somma dei termini dei potenziali coulombiani.

$$H\Psi = \int dr_1 dr_2 \Psi^* \left[\left(-\hbar^2 \frac{\nabla^2}{2m} - \hbar^2 \frac{\nabla^2}{2m} \right) + \left(+ \frac{e^2}{|r_1 - R_1|} + \frac{e^2}{|r_2 - R_2|} - \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} \right) \right] \Psi \quad (5)$$

$$K = \int dr_1 dr_2 [|\phi_1(r_1)|^2 (//) |\phi_2(r_2)|^2 + \phi_1(r_2)|^2 (//) |\phi_2(r_1)|^2] \quad (6)$$

$$J = \int dr_1 dr_2 [\pm \phi_1(r_1)^* \phi_1(r_2) (//) \phi_2(r_1)^* \phi_2(r_2) \pm \phi_1(r_2)^* \phi_1(r_1) (//) \phi_2(r_2)^* \phi_2(r_1)] \quad (7)$$

$$E = E_0 + K \pm J \quad (8)$$

²Wikipedia, *Ferromagnetismo*.

Si considera l'Hamiltoniana come somma di tre termini: E_0 è l'Energia nel minimo, K è l'Integrale Coulombiano e J è l'Integrale di Scambio. Il termine E_0 è un termine ricavabile applicando la Teoria Perturbativa indipendente dal tempo e rappresenta l'autovalore dell'Hamiltoniana imperturbata.

La soluzione dipende da un termine costante e da $\pm J$ in quanto se esso è positivo allora si ha energia minima con $S = 1$ e viceversa se è negativo con $S = 0$. Pertanto da questo momento è necessario considerare l'autofunzione di Spin: la scelta \pm è dettata dalla scelta tra le due autofunzioni totali Ψ_A e Ψ_S e quindi tra χ_S e χ_A . Vi è una dipendenza evidente tra l'Hamiltoniana e lo Spin quindi Heisenberg decise di esprimere questo termine così:

$$H_H = -2J s_1 \cdot s_2 \quad (9)$$

$$H_H = - \sum_{ab} J_{ab} s_a \cdot s_b \quad (10)$$

Questo termine è appunto l'Hamiltoniana di Heisenberg.

La seconda equazione è la sua generalizzazione nel caso di numerosi elettroni e quindi valida all'interno dei materiali magnetici.

- Modello di Weiss: Si propone di spiegare il ferromagnetismo utilizzando la generalizzazione di H_H nell'approssimazione di campo medio. Da questa posso calcolare un'Hamiltoniana dipendente dalla Magnetizzazione.

$$H_M = s(r) g_0 \mu_B B - \sum J(r - r') s(r) \cdot s(r') \quad (11)$$

$$= m(r) \left(B - \frac{\sum_{ab} J_{ab} N}{(g_0 \mu_B)^2 V} M \right) \quad (12)$$

Questo modello permette di calcolare anche la temperatura di Curie con buona approssimazione.

- Modello di Ising: Il modello considera il reticolo cristallino dei solidi magnetici come un insieme discreto di variabili che possono assumere i valori $+1$ o -1 .

Ciascun nodo rappresenta un atomo il cui momento magnetico elementare è allineato in una direzione e verso positivo ($+1$) o negativo (-1).

I nodi S_i interagiscono a coppie: l'energia ha un dato valore quando i due nodi di una coppia sono uguali e un altro quando sono diversi.

L'energia del reticolo è descritta dall'Hamiltoniana:

$$H = - \sum_{ij} J_{ij} s_i \cdot s_j - B \sum_i S_i \quad (13)$$

Una possibile applicazione di questo modello, valido nel caso in cui i momenti sono tutti allineati sullo stesso piano, sono i Vetri di Spin.

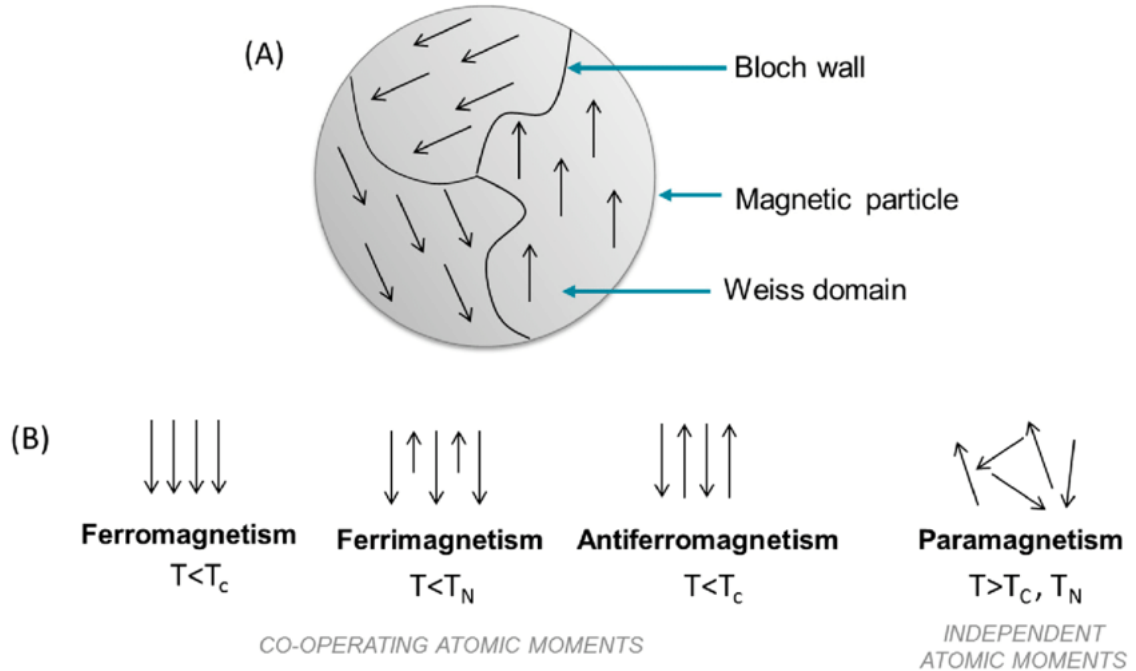


Figura 5: Nella teoria di Weiss si considerano dei gruppi di momenti magnetici detti Domini di Weiss in cui i momenti sono allineati.

2 Effetto Magnetocalorico

Nel precedente capitolo si è già menzionato brevemente le caratteristiche fondamentali dell'effetto magnetocalorico detto anche MCE. Il termine stesso deriva dalle due parole *Magnes* e *Calor* rispettivamente greca e latina che esprimono intuitivamente il fenomeno: il campo magnetico interagisce in un qualche modo con l'energia termica (calore) di un corpo.

Parafrasando è la variazione di temperatura ottenuta per effetto di calore generato internamente in presenza di un campo magnetico variabile che produce l'effetto magnetocalorico.

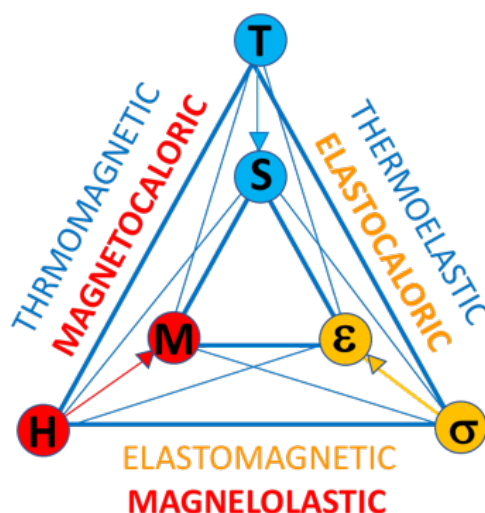


Figura 6: Lo schema triangolare mostra l'interconnessione delle proprietà meccaniche, termodinamiche e magnetiche dei materiali.

2.1 Scoperta e Primi Esperimenti

Sebbene solo negli ultimi anni si sia cominciato a pensare a nuove tecnologie che nel loro funzionamento impieghino questo fenomeno i primi esperimenti che misero in luce l' MCE sono di fine '800.

E. Warburg nel 1881 fu il primo a riportare un effetto di riscaldamento del ferro in presenza di campo magnetico. Per un ferromagnete elementare si ha un'intensità bassa infatti si può avere 0.5° - 2° di variazione di temperatura a seconda dell'intensità del campo magnetico (nell'ordine dei Tesla).³

La comprensione fisica di questo fenomeno arrivò solo anni dopo e nel primo '900 venne utilizzata per raggiungere temperature molto prossime allo zero assoluto.⁴ Notarono che a temperature molto basse l'effetto si applicava anche a materiali paramagnetici.

Nelgi anni '20 P. Deybye e W. F. Giaque ipotizzarono che si potessero raggiungere temperature inferiori al grado Kelvin.

Nel 1933 Giaque and MacDougall verificarono queste tesi utilizzando l'elio liquido per raffreddare un paramagnete in campo magnetico e poi si annulla il campo per raggiungere temperature ancora minori.

³Magnetocaloric Effect, an overview.

⁴Wikipedia, Magnetic refrigeration.

2.2 Fenomeni Magnetotermici

Fino ad ora ci siamo sempre limitati ad osservare i fattori termici del fenomeno ma è necessario esplorare appieno il significato termodinamico del processo.

Il fenomeno descritto ad inizio capitolo può essere reinterpretato in chiave termodinamica come una variazione dell'entropia magnetica del corpo in seguito alla variazione del campo magnetico esterno. Questo processo viene chiamato *Magnetizzazione Adiabatica* quando la temperatura cresce, al contrario se decresce in seguito alla diminuzione del campo magnetico *Demagnetizzazione Adiabatica*. Infatti l'entropia può essere suddivisa grossomodo in tre categorie: entropia termodinamica, di struttura/reticolo e magnetica.

Per modifica dell'entropia magnetica si intende il fenomeno di riorientamento dei momenti magnetici elementari e quindi una trasformazione del reticolo magnetocristallino e delle sue proprietà. Quando il materiale interagisce con il campo esterno avviene il suddetto processo che **diminuisce** l'entropia magnetica in quanto avviene un allineamento dei momenti al campo, similmente a quanto accade nella magnetizzazione di una paramagnete o ferromagnete.

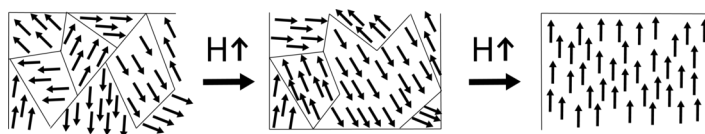


Figura 7: La configurazione in cui i momenti magnetici dei domini di weiss sono orientati casualmente è "poco stabile" (maggiore disordine). La configurazione con i momenti magnetici allineati ha entropia minore perché più stabile.

Il fenomeno oltre a dipendere dall'intensità del campo magnetico ed altri parametri estensivi è fondamentale che il materiale sia prossimo ad una transizione di fase del materiale al fine di massimizzare la variazione di entropia. Questo avviene nei paramagneti quando la temperatura del corpo tende allo zero assoluto, invece nei ferromagneti (a temperatura ambiente) si ha una forte transizione quando ci si avvicina alla Temperatura di Curie T_C .

Di fatto la T_C rappresenta il passaggio da un materiale con caratteristiche paramagnetiche a ferromagnetiche o viceversa: si passa quindi da una situazione in cui l'agitazione termica prevale sull'ordinamento dei momenti ad una in cui i momenti tendono a mantenere l'orientamento spaziale (oppure il contrario). A questo punto risulta immediato interpretare la riduzione dell'entropia magnetica come un minor disordine degli spin e dei momenti che comporta un'aumento dell'anisotropia magnetica del corpo.

Rimane quindi la domanda su come queste trasformazioni dello stato interno del materiale diventino delle manifestazioni estrinseche come l'innalzamento della temperatura o diminuzione nel caso di demagnetizzazione. Dai principi termodinamici descritti nel paragrafo 1.1 ci si aspetta che un qualunque processo fisico reale aumenti l'entropia di un sistema pertanto nel caso dell'MCE se diminuisce l'entropia magnetica avviene invece un aumento dell'entropia termica tale da rendere l'entropia totale sempre positiva.

La variazione dell'entropia termodinamica si traduce in energia termica e quindi in una variazione di temperatura. Si è quindi ricondotti alla definizione iniziale dell'effetto magnetocalorico.

Un'importante analogia può essere un processo di compressione adiabatica di un gas in cui l'entropia e il calore aumenta e quindi anche il "disordine" delle molecole, tuttavia in un ciclo di compressione-dilatazione reversibile l'entropia rimane costante per trasformazioni adiabatiche.

2.3 Equazioni di Fenomeni Magnetocalorici

A questo punto è necessario andare a definire le grandezze utilizzate nel processo sopra descritto. La variazione di entropia magnetica ΔS_M provocato da un campo magnetico B (da cui H) provoca un effetto magnetocalorico che risulta in aumento adiabatico della temperatura ΔT_{ad} .

$$\Delta B = B_f - B_i$$

$$\Delta S_M(T, \Delta B) = S(T, B)_{B=B_f} - S(T, B)_{B=B_i}$$

$$\Delta T_{ad}(T, \Delta B) = T(S, B)_{B=B_f} - T(S, B)_{B=B_i}$$

Le definizioni precedenti identificano le grandezze fondamentali del sistema, ma sono necessarie altre considerazioni per poterle ricavare. In quanto si vuole ricavare una variazione di entropia sapendo la variazione di campo magnetico a temperatura costante. Viceversa la variazione adiabatica di temperatura varia con la variazione del campo magnetico ad entropia costante.

Il riferimento in questo caso sono sempre le equazioni di Maxwell, da esse è possibile esprimere dS e dT in funzione di dB . Imponendo per semplicità $B_i = 0$ si possono ricavare le due **equazioni fondamentali dell'effetto magnetocalorico**:

$$\Delta S_M(T, \Delta B) = \int_{B_i}^{B_f} \frac{\partial M}{\partial T} dB \quad (14)$$

$$\Delta T_{ad}(T, \Delta B) = - \int_{B_i}^{B_f} \frac{T}{C_p(T, B)} \cdot \frac{\partial M}{\partial T} dB \quad (15)$$

Nell'equazioni precedenti si introduce una grandezza termodinamica che nel fenomeno in considerazione diventa un parametro cruciale, ovvero la capacità termica del materiale $C_p(T, B)$.

Si può notare nella equazione una dipendenza evidente dalla derivata della magnetizzazione rispetto la temperatura: un materiale che per proprietà intrinseche massimizza $|\frac{\partial M}{\partial T}|$ avrà una grande variazione di entropia totale. Nella seconda equazione è presente anche una dipendenza lineare dalla temperatura iniziale del materiale e dalla sua capacità termica.

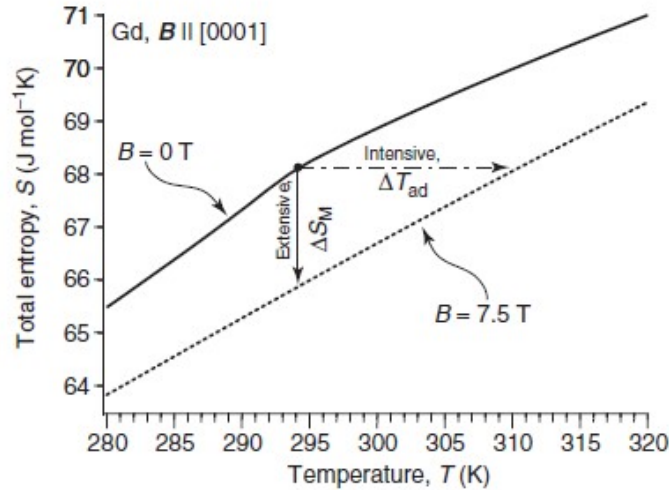


Figura 8: Il grafico si riferisce alla misurazione delle grandezze di un campione di Gadolinio e mostra che l'entropia totale del Gd in prossimità di T_C 294K con un campo magnetico da 0 a 7.5 T. I dati considerano un cristallo singolo ultrapuro con campo magnetico diretto lungo verticale del cristallo.

Qual è il valore di temperatura che massimizza proprio la derivata della magnetizzazione? Per comuni ferromagneti la scelta ricade sulla temperatura di Curie, ovvero quando avviene la transizione di fase magnetocristallina da paramagnete a ferromagnete. Analogamente un paramagnete comune tende a ferromagnete quando la temperatura cala verso lo zero assoluto, per questo verso lo zero si massimizza la $|\frac{\partial M}{\partial T}|$.

Queste equazioni tuttavia *non riescono a spiegare che in presenza di discontinuità di transizione di fase di primo ordine*: può succedere che la $|\frac{\partial M}{\partial T}|$ tenda ad infinito e non esista in quel punto. Tuttavia sappiamo che la transizione avviene comunque: la spiegazione di questo fatto arriva dai potenziali termodinamici del sistema e da alcune considerazioni sperimentali.

La conferma della discontinuità è data dal potenziale di Gibbs che a T_C ha derivate parziali $\frac{\partial G}{\partial T}$ e $\frac{\partial G}{\partial B}$ discontinue. Da questo risulta che il modulo della magnetizzazione possa subire delle variazioni discontinue indipendentemente dalla temperatura (T, P costanti). Allo stesso modo la capacità termica mostra una discontinuità di tipo asintotico tendendo ad infinito ed annullando ΔT_{ad} .

$$\frac{\partial G}{\partial T}|_{T_C} = \frac{\partial H}{\partial T} - S|_{T_C} - T \frac{\partial S}{\partial T}|_{T_C} \qquad \frac{\partial H}{\partial T} = \frac{\partial Q}{\partial T} = C_p \qquad (16)$$

Per quanto mostrato nell'equazione (16) se C_p e $\frac{\partial S}{\partial T}|_{T_C}$ tendono all'infinito anche G potenziale di Gibbs incontra una singolarità ($\frac{\partial G}{\partial T}|_{T_C}$ infinita).

In teoria questo è quanto avviene ma a livello sperimentale è *possibile misurare* i valori di ΔS e ΔT poichè le curve di magnetizzazione hanno un range di valori entro i quali i parametri variano velocemente ma sono comunque finiti. Quindi per un range di gradi kelvin molto ristretto e intorno al punto di discontinuità il calcolo è possibile.

2.4 Ordine della Transizione di Fase

Adesso sono state introdotte tutte le grandezze e variabili per definire gli ordini di transizione di fase:

- **Transizione al Primo Ordine:** Le transizioni del primo ordine in termodinamica classica si riscontrano quando si incontra un punto critico (tipicamente legato al calore latente). In questi casi il sistema libera o assorbe una quantità di energia ben definita. Durante dei cambiamenti di stato spesso avviene che non tutto il materiale si trasforma all'unisono e quindi avvengono dei momenti in cui le due fasi coesistono.

Analogamente può avvenire per le transizioni di fase magnetica: i momenti magnetici ancora in fase paramagnetica vengono forzati ad allinearsi parallelamente dal campo magnetico esterno. Tuttavia quando si raggiungono alcuni punti critici si possono avere dei "salti" nella Magnetizzazione, ovvero dei fenomeni di discontinuità, in cui tutta la fase paramagnetica rimanente divente ferromagnetica.

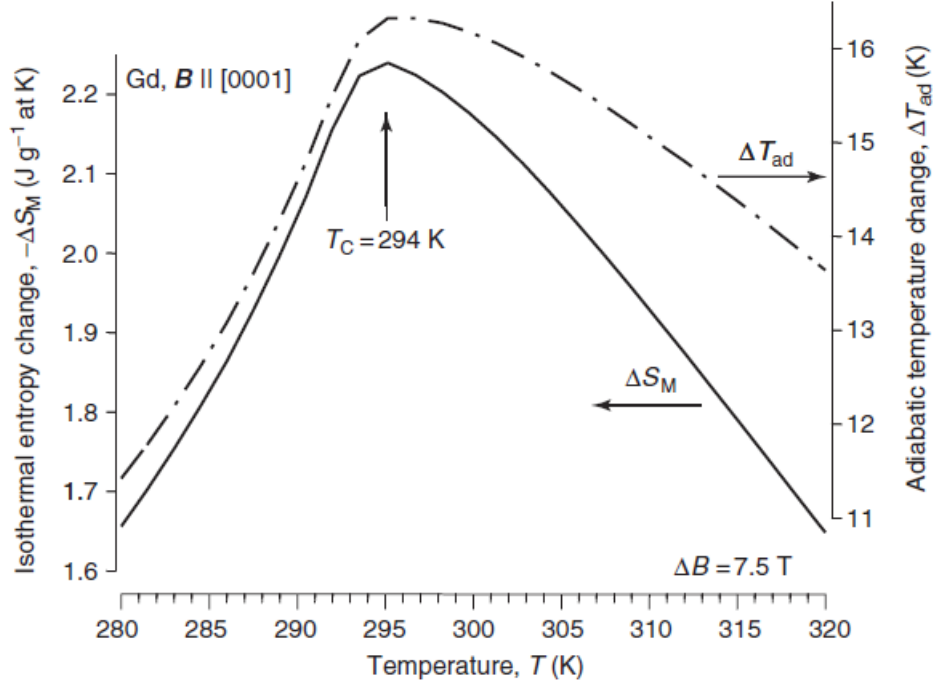


Figura 9: Il grafico considera solo l'entropia magnetica e la variazione adiabatica di temperatura data una certa temperatura iniziale. Campo magnetico diretto lungo la verticale del cristallo in campione.

- Transizione al Secondo Ordine: Le transizioni del second ordine sono continue, ovvero queste non presentano dei "salti" delle quantità delle fasi durante il processo di transizione. La fase precedente si trasforma gradualmente in quella successiva in prossimità di dati valori dei parametri termodinamici T , p ecc. Anche la transizione superfluida è di questo tipo.

Per i materiali che presentano delle transizioni di fase discontinui si è sviluppata un'approssimazione che sfrutta le proprietà dei potenziali termodinamici. Infatti utilizzando l'Equazione di Clausius-Clapeyron possiamo approssimare la variazione di entropia magnetica alla variazione di entropia totale.

$$\left. \frac{dB}{dT} \right|_{eq} = \left. \frac{\Delta S}{\Delta M} \right|_T \quad (17)$$

$$\implies \Delta S_M \approx \Delta S \quad (18)$$

Questo è possibile in quanto la derivata a sinistra dell'equazione (17) è in condizioni di equilibrio termodinamico e perciò la variazione delle energie libere di Gibbs delle due fasi sono uguali $dG_1 = dG_2$.

Se vale la condizione che B_f è sufficientemente intenso da permettere la transizione di fase (premessa spesso sottointesa) allora l'approssimazione è applicabile. In sostanza deve essere ben definito il diagramma di fase B-T del materiale

che permette di verificare queste condizioni.

La ricerca attualmente si concentra proprio su materiali che mostrino grandi variazioni di entropia e temperatura adiabatica in prossimità di transizione di fase discontinue al primo ordine in quanto risultano molto efficienti.

2.5 Curve Caratteristiche Entropia-Temperatura

Come è possibile notare nella Figura 9 sia ΔS_M che ΔT_{ad} sono fortemente dipendenti dalla temperatura e hanno il loro massimo intorno alla temperatura di Curie. Si nota quindi un picco deciso che viene detto "caret-like" cioè a puntatore. Per alcuni materiali spesso leghe invece si possono avere più picchi di intensità simile che vengono detti "table-like" cioè a tavolo. Considerando che a volta le curve S-T possono essere anomale si può riassumere così il quadro:

- Curve "caret-like": un materiale di questo tipo presenta un unico picco in corrispondenza di T_C o di un altro valore di transizione di fase. Ad esempio in Figura 10 per il $Gd_5Si_{2.5}Ge_{1.5}$ a 312K avviene una transizione di fase al secondo ordine che lo rende un forte ferromagnete.
- Curve "table-like": in presenza di due picchi relativamente vicini l'effetto magnetocalorico diventa quasi costante per i valori di temperatura tra di essi. $Gd_{0.54}Er_{0.46}AlNi$ presenta due transizioni ravvicinate a temperatura molto bassa (14K e 35K) questo poiché un miscuglio di due composti simili da cui le due diverse transizioni di fase magnetica.
- Curve anomale: i materiali che presentano questi tipi di picchi è perché hanno tante transizioni di fase più o meno evidenti oppure a modifiche della struttura magnetocristallina (ultimo grafico 10). Queste trasformazioni ravvicinate provocano un comportamento anomalo di $\frac{\partial M}{\partial T}$ e $\frac{T}{C(T,B)}$. Transizioni anomale possono avvenire anche a causa di forti campi elettrici interni al materiale o per effetti magnetoelastici.

Durante l'analisi dei grafici visti in precedenza è possibile notare quanto le proprietà intrinseche influenzino l'effetto magnetocalorico a partire proprio dalla composizione chimica. Come nel caso di curve "table-like" si possono creare leghe miste per aggiustare le curve a proprio piacimento. L'analisi delle curve permette anche di notare che la ripidità delle curve rimane quasi inalterata al variare del parametro ΔB , ad eccezione dell'ultimo grafico.

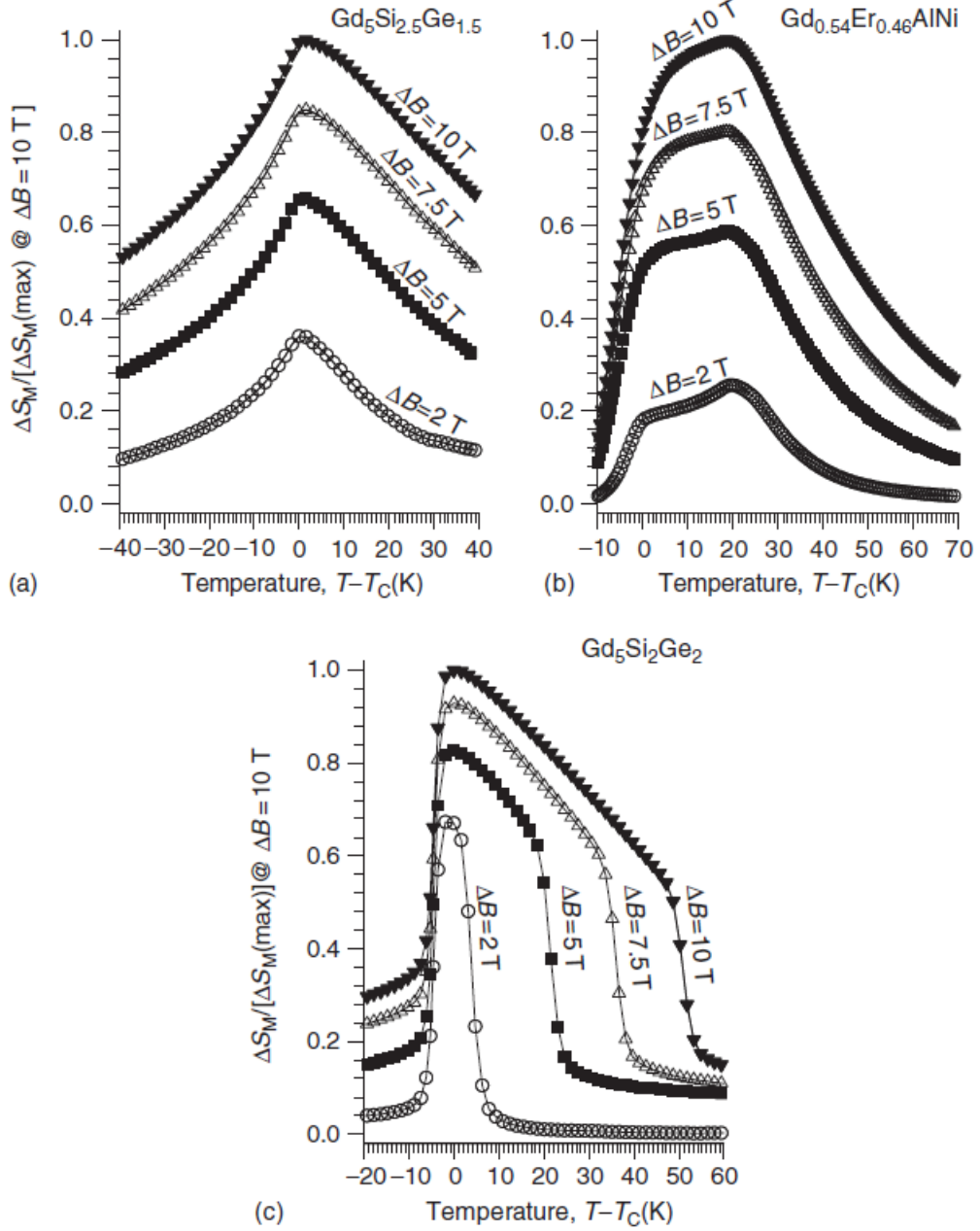


Figura 10: Il grafico mostra l'entropia magnetica in dipendenza con la distanza relativa dalla T_C di ciascun materiale. Le curve sono parametrizzate in base al campo magnetico. Le temperature di curie e le variazioni di entropie massime per $Gd_5Si_{2.5}Ge_{1.5}$, $Gd_{0.54}Er_{0.46}AlNi$ e $Gd_5Si_2Ge_2$ sono rispettivamente $T_C = 312$ K, sia a 14.5 K che 35 K e 273 K, poi $\Delta S_{M(max)} = 1.57$ J/g, 0.63 J/g e 2.61 J/g con $\Delta B = 10$ T.

2.6 Parametri Magnetocalorici Essenziali

A questo punto si può introdurre la derivata $\left| \frac{d(\Delta T_{ad})}{d(\Delta B)} \right|$ che misura una grandezza importantissima a livello pratico nella ricerca tecnologica: di quanto cambia la ΔT_{ad} del nostro sistema a seconda del campo esterno B_f (con $B_i = 0$). Questo rappresenta un parametro fondamentale per i materiali tecnologici che devono

essere efficiente anche a bassi campi magnetici.

Nello studio dell'Università dell'Iowa, laboratori di Ames,⁵ si evidenzia che il Gadolinio elementare presenta la massima ΔT_{ad} si trova per un campo di 1 Tesla. Si tratta di un valore di campo magnetico raggiungibile anche con magneti permanenti attuali, senza il bisogno di superconduttori.

Il $|\frac{d(\Delta T_{ad})}{d(\Delta B)}|$ ha valore massimo di $3 K/T^{-1}$ con $B_f = 1T$ e vicino a T_C . In generale l'effetto dell'MCE può variare da decimi a diversi K/T^{-1} .

A questo punto si può definire la *RCP* ("relative cooling power") che si calcola anche graficamente come l'ampiezza della curva a metà della massima altezza (metodo FWHM).

- $\frac{\partial M(T, \Delta B)}{\partial T}$: la derivata della magnetizzazione è fondamentale per calcolare ΔT e ΔS come visto nel paragrafo 2.3.
- $|\frac{d(\Delta T_{ad})}{d(\Delta B)}|$: la derivata della ΔT_{ad} mostra gli effetti di forti o deboli campi magnetici sulla ΔT_{ad} . Grazie ad esso è possibile valutare i giusti magneti da utilizzare.
- $\frac{\partial T_C(\Delta B)}{\partial H}$: la derivata della T_C è importante perchè se per ottimizzare il processo bisogna sempre assicurarsi di essere il più vicino possibile al punto critico.
- $RCP (\Delta S \cdot \Delta T)_{\frac{1}{2}}$: l'RCP rappresenta l'efficacia in termini di refrigerazione del materiale considerato. La grandezza viene definita come il prodotto della variazione di entropia (metà del massimo) per il range di temperature che comprende.

2.7 Giant MCE

La maggior parte dei materiali conseguentemente a raffreddamenti verso lo zero Kelvin subisce una transizione al second ordine da paramagnete a ferromagnete oppure da paramagnete ad antiferromagnete con una curva a puntatore ("caret-like").

A volte però avviene che l'abbassamento di temperatura riesce a rendere i momenti magnetici orientati unidirezionalmente tramite una transizione discontinua al primo ordine molto rapida. Tipicamente quest'ultimo processo è associato anche ad una trasformazione del reticolo quindi avviene una trasformazione della struttura magnetocristallina.

⁵Pecharsky e Gschneidner(Jr.), «Magnetocaloric Effect».

Il $Gd_5Si_2Ge_2$ è del tipo sopra descritto e presenta una $|\frac{\partial M}{\partial T}|$ relativamente elevato come è possibile notare in Figura 10c. Si verifica quindi un fenomeno in cui l'effetto magnetocalorico è molto pronunciato a causa della $\frac{\partial M(T, \Delta B)}{\partial T}$ molto ripida: ci si riferisce a questo effetto come "Giant MCE" (GMCE).

Un'altra osservazione possibile è che ad alti campi magnetici la curva decresce più lentamente rispetto al fenomeno classico quando si aumenta la temperatura dal punto critico. Tuttavia il fenomeno ha un crollo dopo un certo valore e quindi è limitato ad un range di temperature più ristretto rispetto a quello classico. La spiegazione per questo elevato effetto magnetocalorico (sia per ΔT_{ad} e ΔS_M) è da ricercarsi nella variazione di struttura magnetocristallina che comporta un termine aggiuntivo di entropia. Quest'ultimo è calcolato come la variazione di entropia tra le due strutture di magnetizzazione bassa (LF) e alta (HF).

$$\Delta S_{st} = \pm(S_{HF} - S_{LF}) \quad (19)$$

$$\Delta S_M(T, \Delta B) = \int_{B_i}^{B_f} \frac{\partial M(T, B)}{\partial T} dB + \Delta S_{st} \quad (20)$$

E' importante notare come il termine di entropia di struttura sia indipendente dal campo magnetico se esso è sufficientemente intenso.

Anche nell'effetto magnetocalorico classico c'è questo fattore di struttura ma è trascurabile in quanto le trasformazioni sono tipicamente minime. Nei materiali in cui avviene invece una grande trasformazione magnetocristallina si ipotizza che più della metà della variazione di entropia si dato dal termine di struttura. Risulta evidente quindi che se si vuole massimizzare l'MCE uno dei modi possibili è selezionare materiali in grado di avere un cambiamento anche di struttura. E' necessario tuttavia ricordare che il campo magnetico deve essere relativamente molto intenso.

3 Ricerca di Nuovi Materiali

Lo studio dell'effetto magnetocalorico in tempi recenti è riuscito a spiegare quasi la totalità delle caratteristiche del fenomeno pertanto si è cercato di superare la limitatezza di certi materiali e delle relative proprietà magnetocristalline. Non a caso durante tutto l'articolo i parametri intensivi dei materiali sono sempre stati considerati fondamentali per la rappresentazione corretta dell'MCE.

Tuttavia prima di discutere alcuni materiali utilizzati nella moderna ricer-

ca e tecnologia bisogna considerare che nell'atto pratico ci sono alcuni limiti sperimentali e teorici da tenere a mente.

3.1 Limiti Teorici e Pratici

Un materiale che possiede proprietà magnetotermiche non sempre però ha le caratteristiche giuste per essere considerato un valido materiale magnetocalorico. Per ovvi motivi la prima grandezza che viene considerata è la ΔT_{ad} vicino ad un punto di transizione di fase magnetica. Se per un campo magnetico di intensità $\Delta B = 1T$ (sempre fissato $B_i = 0$) la variazione adiabatica di temperatura non è di almeno $1 K$ allora l'effetto magnetocalorico del materiale è quasi privo di ogni utilità pratica. Pertanto si fissa questo valore come limite inferiore dal punto di vista sperimentale.

Per quanto riguarda invece limiti superiori: i fisici si sono sempre posti l'obiettivo di calcolare i valori di picco delle curve dell'MCE in quanto vengono usati come fattori di scala per i grafici (vedi sezione 2.5). Ma questi rappresentavano i valori massimi $\Delta S_M^{(max)}$ e $\Delta T_{ad}^{(max)}$ raggiungibili da quello specifico materiale. Ad un certo punto si è cominciato a considerare la possibilità di un limite superiore assoluto.

3.1.1 Limite superiore transizione di second ordine

La soluzione è stata trovata da un team di ricerca guidato da V.I. Zverev che nell'approssimazione di un range di temperature ristretto attorno a T_C hanno trovato il valore di $\Delta T_{ad}^{(limit)}$.⁶ Questa approssimazione è tale da rendere $\frac{\partial M}{\partial T}$ costante in quel range. Per i materiali che hanno una transizione di fase continua è una condizione sufficiente per calcolare la variazione adiabatica di temperatura.

$$\Delta H = \frac{\Delta B}{\mu_0} \quad (21)$$

$$\Delta T_{ad}^{(limit)}(T, \Delta B) = \frac{M_{sat} T \Delta H}{C_p} \quad (22)$$

Si ottiene quindi un valore limite dell'effetto magnetocalorico fissati il campo magnetico e la temperatura iniziale.

Il calcolo approssimato della ΔT_{ad} è derivato dallo sviluppo di $\frac{\partial T_C}{\partial H}$.

⁶Sandeman, «Magnetocaloric materials: The search for new systems».

3.1.2 Limite superiore transizione di primo ordine

L'equazione 22 del valore limite vale anche per transizione al primo ordine ma la discontinuità a T_C rende la derivata della magnetizzazione infinita localmente, pertanto devono valere altre condizioni per $\frac{\partial T_C}{\partial H}$. Nello specifico si usa la regola di somma dei fenomeni magnetotermici:

$$\int_0^\infty \Delta S(T, \Delta B) dT = M_{sat} \Delta H \quad (23)$$

Il parametro $\frac{\partial T_C}{\partial H}$ determina due diversi scenari per il materiale: nel caso in cui sia relativamente piccolo allora ΔT_{ad} è pari a ΔT_w ovvero il range di temperature in cui avviene la variazione di entropia durante la transizione discontinua.

$$\Delta T_w = \frac{\partial T_C}{\partial H} \cdot \Delta H \quad (24)$$

Se il valore del parametro è grande allora vi è una dipendenza diretta di ΔT_{ad} da ΔS e C_p . Inoltre dipende da $\frac{\partial T_C}{\partial H}^{-1}$ e quindi riprendendo l'equazione 15 nell'approssimazione di derivata della magnetizzazione costante si ottiene:

$$\Delta T_{ad}^{(max)} = \frac{T \Delta S^{(max)}}{C_p} = \frac{T M_{sat} \Delta H}{C_p \frac{\partial T_C}{\partial H} \Delta H} = \frac{T M_{sat}}{C_p \frac{\partial T_C}{\partial H}} \quad (25)$$

$$\Delta T_{ad}^{(max)} = \frac{\partial T_C}{\partial H} \cdot \Delta H \longrightarrow \frac{\partial T_C}{\partial H} = \left(\frac{T M_{sat}}{C_p \Delta H} \right)^{\frac{1}{2}} = \eta \quad (26)$$

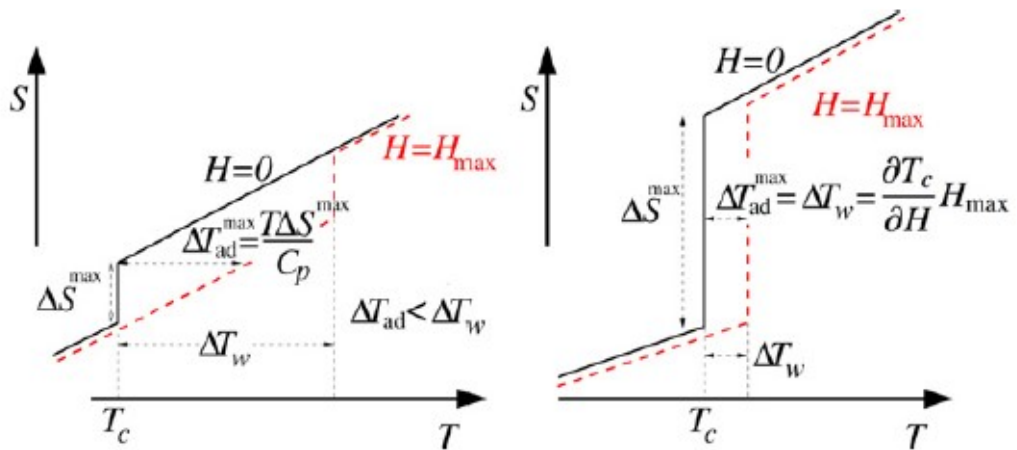


Figura 11: I grafici in figura mostrano le variazioni massime di ΔS_M e ΔT_{ad} in una transizione di primo ordine ideale in cui avviene un "salto" nell'entropia. Il grafico di sinistra mostra il caso in cui $\frac{\partial T_C}{\partial H}$ è grande e quello di destra il caso in cui sia piccola.

Il parametro η è la derivata della temperatura di Curie nella condizione in cui la massima variazione adiabatica di temperatura è quella che intercorre tra le due rette della variazione di entropia con ΔH fissato.

La stessa riflessione sui limiti superiori può essere riproposta per il potere di raffreddamento (RCP) = $|\Delta S^{(max)} \Delta T_{ad}^{(max)}|$

$$\frac{\partial T_C}{\partial H} < \eta \longrightarrow |\Delta S^{(max)} \Delta T_{ad}^{(max)}| = |\Delta S^{(max)}| |\Delta T_w| = M_{sat} \Delta H$$

$$\frac{\partial T_C}{\partial H} > \eta \longrightarrow |\Delta S^{(max)} \Delta T_{ad}^{(max)}| = \frac{T \Delta S_{(max)}^2}{C_p} = \frac{T M_{sat}}{C_p \left(\frac{\partial T_C}{\partial H}\right)^2}$$

3.2 Materiali e Leghe Innovative

Fino ad ora si è data priorità alle proprietà generali dell'MCE senza soffermarsi troppo sui materiali. A questo punto è necessario approfondire quell'insieme di caratteristiche intrinseche che determinano grandemente i risultati ottenuti. D'altronde lo studio dell'effetto magnetocalorico rientra proprio nelle Scienze dei Materiali.

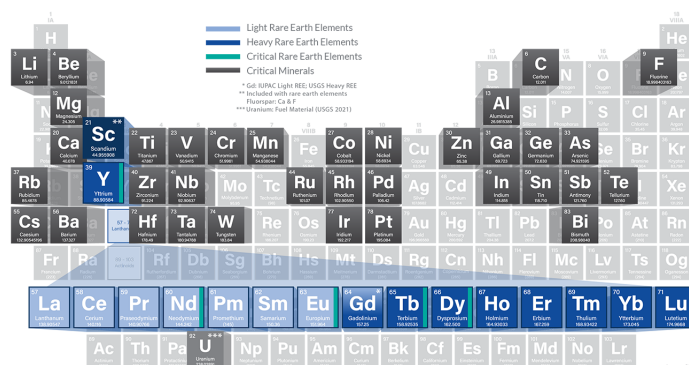


Figura 12: Il grafico mostra elementi fondamentali per la ricerca nella scienza dei materiali. In blu chiaro e blu scuro i REE divisi in "leggeri" e "pesanti" (per lo più lantanidi). In grigio le gli elementi più facilmente reperibili ma comunque critici per la moderna tecnologia.

Oltre alle importanti caratteristiche considerate negli scorsi capitoli nell'atto pratico bisogna considerare anche altri parametrici precedentemente trascurabili. Per citarne alcuni conduttività termica, malleabilità e resistenza alla corrosione. Questi parametri sono in grado di influenzare la suscettibilità strutturale del materiale e quindi di conseguenza le proprietà magnetotermiche e magnetocristalline.

In precedenza i fenomeni magnetotermici sono stati analizzati su un materiale campione come il Gadolinio ovvero un solido elementare appartenente alle REE ("Rare Earth Elements").

I solidi di questo genere mostrano proprietà magnetiche buone e talvolta particolari: il Disprosio (*Dy*) che possiede due transizioni di fase, a 90K e 180K, e a seconda del campo magnetico esterno può mostrare transizioni continue o discontinue. La peculiarità del comportamento di questo materiale è che si configura in modo antiferromagnetico a 180K e poi ferromagneticamente 90K per $B < 2T$, tuttavia per $B = 5T$ diventa subito ferromagnetico a 180K con una transizione altamente entropica (come si può notare in Figura 13).

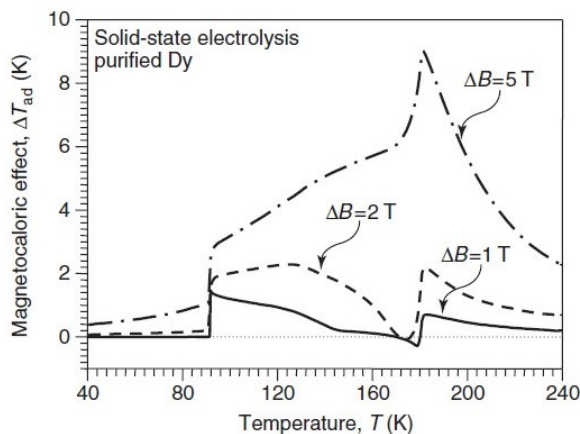


Figura 13: Il grafico in figura mostra la curva di variazione adiabatica di temperatura del Disprosio parametrizzato dal campo magnetico.

In seguito alla presentazione del Gadolionio si sono analizzate alcune sue leghe (vedi paragrafo 2.5) in particolare il $Gd_5Si_{2.5}Ge_{1.5}$, $Gd_{0.54}Er_{0.46}AlNi$ e $Gd_5Si_2Ge_2$. In generale le leghe con $(REE)_2Si_{4-x}Ge_x$ mostrano proprietà magnetotermici rilevanti. Ecco alcuni materiali compositi⁷ di interesse per l'effetto magnetocalorico:

- *MnAs*: La lega manganese-arsenico è un metallo che sebbene abbia una transizione di fase magnetica molto pronunciata, sotto i 2.5 Tesla non mostra una grande ΔT_{ad} .
- *LaCa_xMnO₃* e *LaAg_xMnO₃*: I materiali di questo gruppo hanno caratteristiche simili alle leghe arsenico-manganese
- *La(FeCo)S* e *La(FeSi/Mn)H*: I materiali contenenti cobalto hanno delle variazioni di entropia magnetica molto limitata a causa di transizioni di fase al second ordine. Mentre quelli idrogenati possiedono dei cicli di isteresi più ridotti, una transizione di primo ordine e una buona $\Delta S_m^{(max)}$ e $\Delta T_{ad}^{(max)}$.
- *MnFe(P,Ge)*: Analogamente ai composti *La(FeSi/Mn)H* le leghe di ferro-manganese hanno caratteristiche buone nella media.

⁷Sandeman, «Magnetocaloric materials: The search for new systems».

- *FeRh*: La lega ferro-rubidio è un materiale molto performante che mostra una transizione di primo ordine e infatti troviamo i valori teorici e sperimentali nel Grafico 14 in alto e verso destra.

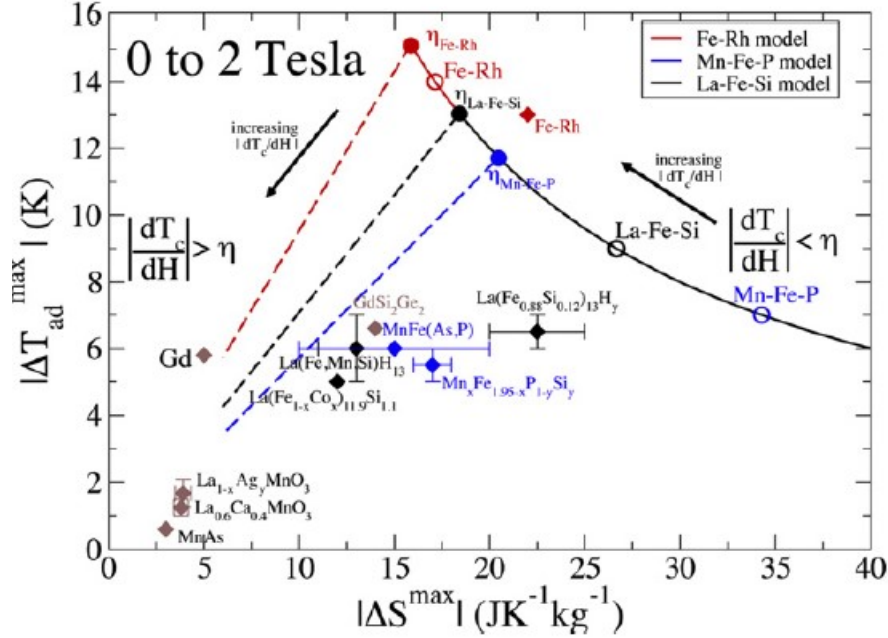


Figura 14: Il grafico racchiude un insieme di valori di $\Delta T_{ad}^{(max)}$ e $\Delta S_m^{(max)}$ con $\Delta B = 2T$: i punti a rombo sono i valori sperimentali e talvolta con le barre d'errore, i cerchi pieni mostrano i valori teorici limite per $|\frac{\partial T_C}{\partial H}| = \eta$, mentre i cerchi vuoti sono i limiti teorici a $|\frac{\partial T_C}{\partial H}| < \eta$. Le linee tratteggiate sono invece un limite superiore per i valori sperimentali per $|\frac{\partial T_C}{\partial H}| > \eta$, mentre la curva nera è il limite superiore per $|\frac{\partial T_C}{\partial H}| < \eta$.

I materiali in elenco sono presentati solo attraverso alcune delle loro proprietà e pertanto non necessariamente la lega di ferro-rubidio è sempre migliore di altre, dipende dal range di temperature richieste e dalle curve entropia-temperatura. Il parametro η di ogni materiale indica quando varia la T_C in corrispondenza di $\Delta T_{ad}^{(max)}$, quindi di fatto η sposta il punto di transizione e anche i valori massimi. Il materiale tuttavia può presentare valori sperimentali diversi per la derivata di T_C , per questo anche i valori massimi dipendono dal valore sperimentale.

3.3 Materiali del GMCE

Nello studio di Gschneidner, Mudryk e Pecharsky del 2012⁸ è approfondita la natura del fenomeno del "Giant Magnetocaloric Effect" in nuovi materiali che

⁸Jr., Jr. e Pecharsky, «On the nature of the magnetocaloric effect of the first-order magnetostructural transition».

si è scoperto mostrare questo fenomeno. Infatti è stato riscontrato solo in pochissime leghe con specifici rapporti molecolari: nel $Gd_5Si_{2.5}Ge_{1.5}$ per quanto simile al $Gd_5Si_2Ge_2$ non mostra il GMCE anzi presenta una transizione di fase continua.

La domanda che sorge spontanea è "Quali sono le caratteristiche tali per cui un fenomeno di MCE diventa GMCE?". La condizione è sull'entropia di struttura: essa deve essere tale che si verifichi una variazione di almeno l' 1 per cento del volume in prossimità di T_C . Si è imposta questa condizione per lo stesso motivo del limite minimo per l'MCE, ovvero il fenomeno al di sotto di quella soglia è quasi trascurabile.

Ulteriori studi sulla famiglia di composti $Gd_5(Si_{4-x}Ge_x)$ hanno mostrato che anche una variazione minima nei rapporti della composizione chimica può determinare proprietà totalmente diverse: per un valore di $x=1.91$ si ottiene un materiale che a 301K mostra una transizione di fase paramagnetica ortomonoclinica⁹ e un'altra da paramagnete a ferromagnete a 292K. In questa particolare situazione è possibile analizzare il fenomeno nella sua interezza e calcolare sia ΔS_m che ΔS_{st} (vedi 2.7).

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_m + \Delta S_{st} \quad (27)$$

Dallo studio della 1^a transizione è possibile calcolare la ΔS_m (che è pari a $\Delta S_{tot}^{(1)}$), dalla seconda l'entropia di struttura ΔS_{st} per differenza.

L'unico modo per distinguerle, quindi, è avere una doppia transizione primo-secondo ordine del materiale. Tuttavia però il $Gd_5(Si_{2.09}Ge_{1.91})$ è il solo dei materiali conosciuti che mostra questa doppia transizione¹⁵.

L' "escamotage" per calcolare l'entropia di struttura di $Gd_5(Si_2Ge_2)$ è calcolare il ΔS_m da $Gd_5Si_{2.5}Ge_{1.5}$ che ha stessa composizione chimica ma diversi rapporti nelle molecole.

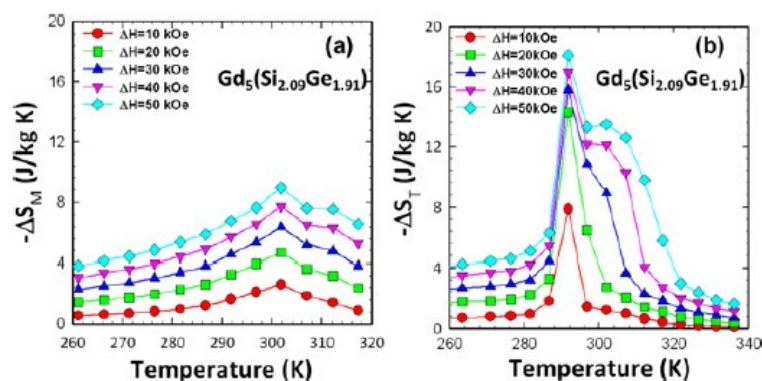


Figura 15: Il grafico mostra i valori sperimentali di ΔS_m e ΔS_{st} di $Gd_5(Si_{2.09}Ge_{1.91})$

⁹Wikipedia, *Sistema cristallino*.

Altri materiali che mostrano il GMCE sono composti come il $(La_{0.8-y}Ca_{0.2})MnO_3$, $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$, $La(Fe_{11.5}Si_{1.5})H_y$ con $(0.1 \leq y \leq 0.3)$. Da particolare rilevanza è la famiglia dei composti di Heusler del Ni_2MnGa ¹⁰ nota già per proprietà magnetoelastiche e a memoria di forma.

Anche $MnCoGeB_x$ è una famiglia di composti molto promettente. Per valori di $x= 0, 0.05$ i materiali subiscono delle transizioni di fase di second ordine, mentre per $x = 0.02, 0.03$ avvengono delle transizioni discontinue. Le relative T_C per x crescente sono 345K, 287K, 275K, 260K. Il "Giant" MCE si riscontra per un campo magnetico di circa 5 T (50 kOe). Infatti un campo al di sotto dei 2T non è sufficiente a mostrare il fenomeno e solo verso i 5T la transizione di struttura magnetocristallina è completa. I $MnCoGeB_x$ ($x=0.02$ e 0.03) sono molto interessanti in quando mostrano un GMCE molto largo ed intenso: quasi il doppio di quanto misurato per $Gd_5(Si_2Ge_2)$. Questi fatti sono supportati dai dati ottenuti nello studio di Trung e co.¹¹ I valori da loro misurati sono riportati nella tabella in Figura 16.

B content x	Field change (kOe)	$-\Delta S_T^a$ (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	$-\Delta S_T^b$ (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	$-\Delta S_M^c$ (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	ΔS_{st} (J kg ⁻¹ K ⁻¹)
0.02	20	20.0	22.5	2.5	20.0
0.02	50	47.3	53.3	3.4	49.9
0.03	20	16.0	19.1	2.5	16.6
0.03	50	37.7	45.0	3.4	41.6

Figura 16: La Tabella mostra i valori di variazione di entropia totale, magnetica e di struttura di $MnCoGeB_x$ parametrizzati in base alla quantità di Boro (x) e il ΔH in kOe.

Nella suddetta ricerca si è osservato un materiale con elevatissime proprietà magnetotermiche: la variazione di entropia di struttura è quasi il quadruplo più intensa. Di fondamentale rilevanza per il GMCE, però, è un'altra osservazione ovvero che la variazione di volume relativa $\Delta V/V$ è pari a quasi il 4 per cento. Anche qua si riscontra un fattore 4 tra il valore di $MnCoGeB_x$ e gli altri materiali del GMCE. A questo punto è possibile constatare una proporzionalità diretta tra la variazione relativa volumetrica e la variazione di entropia di struttura. A supporto di questa tesi si è anche studiato un materiale poco performante come il $DyCo_2$ e vicino alla sua T_C ha mostrato un entropia di struttura di $4.5 \frac{J}{kgK}$ (in media). Considerando che la $\Delta V/V$ è pari a 0.18 per cento anche per effetti magnetocalorici di minor intensità si riscontra una dipendenza funzionale tra le due suddette grandezze. In questo caso il fattore di tra le entropie è di circa 10 mentre tra le variazioni volumetriche è circa 20.

¹⁰Ghahfarokhi et al., «Martensite-enabled magnetic flexibility: The effects of post-growth treatments in magnetic-shape-memory Heusler thin films».

¹¹Trung et al., «Giant magnetocaloric effects by tailoring the phase transitions».

4 Applicazioni Tecnologiche

In seguito si approfondiscono alcuni dei nuovi ambiti di utilizzo dei materiali magnetotermici e in generale dell' MCE.

4.1 Refrigerazione Magnetica

La più applicazione conosciuta è la refrigerazione magnetica ovvero un processo ciclico di magnetizzazione e demagnetizzazione adiabatica di un materiale magnetocalorico immerso in un sistema da raffreddare. Nello specifico la maggior parte dei dispositivi meccanici si basano su dei sistemi formati da un estremo caldo (HHEX), uno freddo (CHEX), un fluido di trasmissione termica e al suo interno il solido magnetocalorico. Il raffreddamento avviene grazie all'applicazione ciclica di un campo magnetico nel centro del sistema, ovvero dove risiede il suddetto materiale. Nel paragrafo 2.1 abbiamo già citato i primi utilizzi dell'effetto magnetocalorico per raggiungere temperature ultra basse (vicino allo zero assoluto). Il primo esperimento a temperature vicino alla temperatura ambiente risale al 1976 ad opera di G. V. Brown.

Brown riuscì a realizzare un macchinario contenente Gadolinio in grado di generare una differenza di temperatura di 47 gradi tra di due estremi (319K-272K) con l' applicazione ciclica di un campo magnetico di 7 Tesla (da 0 a 7 e viceversa). Nel processo la ΔT_{ad} ovviamente varia in base alla temperatura di partenza, infatti nel processo si calcolarono circa 13K al HHEX e 11K al CHEX con un picco di 16K a 294K (T_C di Gd).

Il processo è denominato "Active Magnetic Refrigeration" oppure "AMR cycle". Le fasi del processo sono tipicamente quattro (visibili in Figura 17):

1. La fase iniziale è quella in cui il fluido si trova per lo più nell'estremo freddo (oppure quello che lo diventerà). Intanto il magnete procede a magnetizzare gradualmente il materiale magnetocalorico reso permeabile grazie ai pori. Il materiale per l'MCE tende a riscaldarsi di un ΔT_{ad} (meno i fattori dissipativi) e quindi viene raffreddato dal fluido (che a sua volta si riscalda).
2. La seconda fase prevede che il fluido riscaldato venga mandato nell'estremo "caldo" e lì rilascia calore aumentando la temperatura. Il magnete rimane fissato sul nucleo poroso per questo periodo.
3. La terza fase prevede la graduale demagnetizzazione (adiabatica) del materiale magnetocalorico che crolla di temperatura fino a valori al di sotto di quella che aveva all'inizio del ciclo.

4. La quarta fase consiste nel passaggio del fluido caldo nel nucleo poroso che viene raffreddato fino a temperature minori di quella iniziale. Infine ritorna al CHEX e lo raffredda ulteriormente. Il processo di trasmissione del calore crea le rette tra i due terminali: il nucleo avrà una temperatura che cresce linearmente.

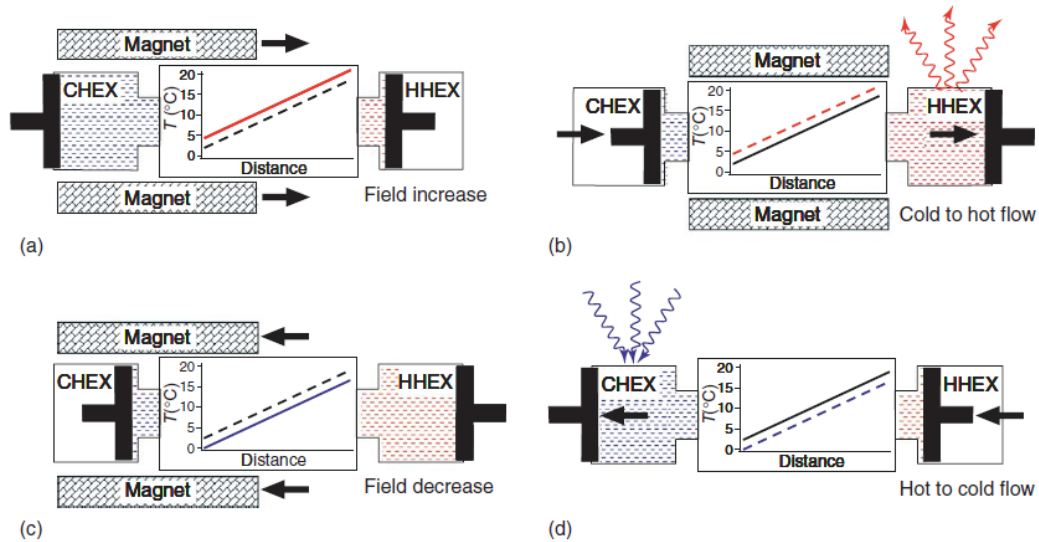


Figura 17: Il processo in figura rappresenta il ciclo "AMR" nelle sue fasi. Le linee tratteggiate e in grassetto rappresentano le funzioni temperatura del nucleo poroso in relazione con la distanza.

Al fine di chiarire ulteriormente il meccanismo del ciclo "AMR" si presenta un video esplicativo il seguente link <https://www.magnotherm.com/assets/amr-demo.mp4>. La simulazione video rappresenta un moderno utilizzo della refrigerazione magnetica e un dispositivo realizzato negli ultimi anni dalla startup tedesca *MagnoThermTM*.

E' possibile fare delle ulteriori osservazioni sul processo soprattutto per gli aspetti pratici: infatti sebbene ci siano un fenomeno di dissipazione all'interno del dispositivo le singole particelle del nucleo poroso possono avere delle variazioni di temperatura che eccedono il ΔT_{ad} . Tuttavia questo fenomeno non implica che tutte le particelle raggiunga ogni temperatura possibile nel range effettivo, anzi nel materiale si dividono pressoché in strati con diverse temperature. Questa divisione in strati può semplificare notevolmente alcuni problemi pratici.

I parametri fondamentali di un dispositivo che sfrutta il ciclo "AMR" sono le proprietà magnetotermiche del nucleo poroso, l'intensità dei magneti, le caratteristiche del fluido di trasmissione e la frequenza del ciclo.

4.1.1 Nuove Frontiere e Implicazioni Ambientali

I margini di miglioramento dei dispositivi di refrigerazione magnetica sono possibili su quasi ogni grandezza intrinseca discussa in precedenza. I nuovi sistemi possono apportare cambiamenti su ogni scala di grandezza: dagli effetti quantitativi degli relativi atomi alla forma del solido, dalla geometria molecolare alla microstruttura cristallina. Inoltre si può migliorare il funzionamento del fluido di trasmissione e diminuire le dissipazioni: ad esempio cercare di limitare effetti viscosi del flusso poiché generano entropia meccanica (e quindi dissipazione). Il confronto con altri dispositivi refrigeranti è sempre molto complesso per questo Rowe nei suoi studi¹² ha introdotto l' Efficienza "Exergetica": questa grandezza viene definita come l'energia disponibile per il raffreddamento del sistema. Il raffreddamento "exergetico" dipende sostanzialmente dal range di temperature effettive raggiunte nel processo. Un altro indicatore è l' RCP ("Reversible cooling power") che denota l'efficacia di un materiale magneto calorico nel ciclo "AMR".

Come mai i dispositivi a refrigerazione magnetica sono così importanti? Perché negli ultimi decenni sono aumentati notevolmente gli studi a riguardo? La richiesta di questa tecnologia nasce delle *criticità causate dal cambiamento climatico*.

La continua ricerca di diminuire le emissioni di gas serra e altri composti inquinanti ha sollevato una nuova richiesta di tecnologie più efficienti e "green". Questo connubio risulta particolarmente complesso per numerosissime ragioni come, ad esempio, la richiesta di materiali performanti ma facili da reperire (problema tipico dei magneti permanenti). In particolare i frigoriferi e condizionatori attuali sfruttano un sistema a compressione di gas che risulta meno efficiente: di recente la *MagnoThermTM* ha dichiarato che la sua tecnologia è il 40 per cento più efficiente di un frigorifero convenzionale.¹³ Altre tecnologie connesse al mondo della termoregolazione di ambienti sia in ambito industriale e/o commerciale che domestico come la climatizzazione e pompe di calore.

4.2 Tecnologie Mediche

La ricerca in fisica da secoli sviluppa le teorie che ampliano la conoscenza umana in molti altri ambiti più vicini alla vita quotidiana e spesso la collaborazione in campo medico è stata molto utile per lo sviluppo di cure e metodi di analisi in precedenza impensabili.

¹²Rowe, «Configuration and performance analysis of magnetic refrigerators».

¹³MagnoTherm, *Technology of Magnetocaloric Effect*.

Nello studio di Zverev e colleghi¹⁴ si indicano due possibili utilizzi dell'effetto magnetocalorico in ambito medico:

- *Somministrazione localizzata di medicinali*: in molti casi di operazioni chirurgiche, sia prima che dopo, è necessaria una somministrazione di farmaci in regioni specifiche del corpo umano. Limitando l'applicazione del medicinale ad una zona specifica si ottengono risultati migliori ed una minor invasività. Gli studi in merito si focalizzano sulla creazione di rivestimenti (di pillole o per tessuti) in grado di rilasciare il farmaco solo in presenza di un campo magnetico esterno che ne regola anche il dosaggio. Per ora si sono sviluppati solo alcuni approcci teorici al caso.
- *Ipertermia per trattamenti tumorali*: In alcuni recenti studi dell'università di Zurigo si è studiata la possibilità di utilizzare microparticelle di materiali magnetocalorici al fine di "bruciare" dall'interno il tumore. Il metodo consiste nell'iniezione localizzata delle particelle all'interno del tessuto tumorale, dopodiché si procede con l'applicazione di un campo magnetico che surriscalda le particelle (le mette in forte agitazione) tanto da innalzare la temperatura del tessuto al di sopra dei 42° Celsius. Per un ottimale neutralizzazione delle cellule neoplastiche si devono tuttavia raggiungere i 46°. Questo metodo può essere abbinato ad altri trattamenti antitumorali ma risulta comunque meno invasivo e tossico di molte tecniche come radioterapia, chemioterapia ecc.

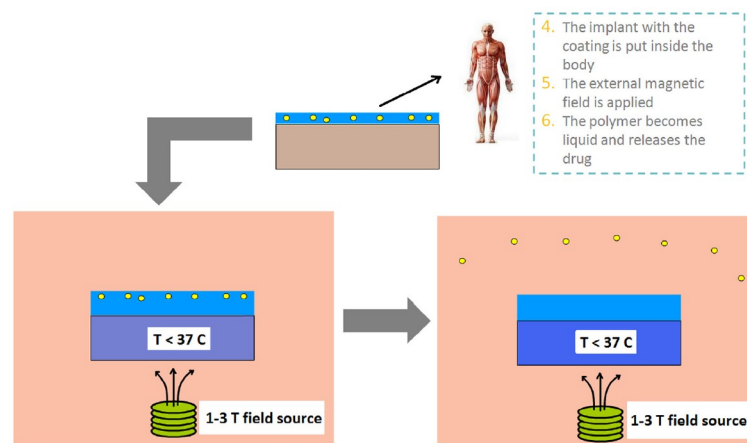


Figura 18: Rappresentazione schematica del funzionamento di un farmaco con rivestimento in materiale magnetocalorico e del suo funzionamento. Il campo magnetico scalda le particelle magnetocaloriche, rompe il rivestimento e rilascia il farmaco.

¹⁴Tishin et al., «A review and new perspectives for the magnetocaloric effect: New materials and local heating and cooling inside the human body».

Conclusione

Dopo aver analizzato il fenomeno dell'effetto magnetocalorico nei suoi vari aspetti è possibile evidenziare gli aspetti da ottimizzare nell'ambito della ricerca dei materiali. Innanzitutto bisogna definire lo scopo dei dispositivi che si vogliono sviluppare, da esso dipenderanno anche le caratteristiche richieste.

Per ottimizzare la refrigerazione magnetica a temperatura ambiente è necessario trovare un materiale con la T_C in un range di temperature tra 250K e 350K e una ΔT_{ad} medio superiore ai 10K (meglio se maggiore). Nel corso dell'articolo si sono evidenziati alcuni materiali molto promettenti come il

$FeRh$ che possiede ottime ΔS_M^{max} e ΔT_{ad}^{max} e il $MnCoGeB_{0.02-0.03}$ che presenta un enorme GMCE. Un altro ambito per la refrigerazione magnetica è il raffreddamento di materiali paramagnetici verso lo 0K come per l'idrogeno liquido. Questo potrebbe semplificarne notevolmente il trasporto. In questo caso però servirebbe un range di temperature tra i 300K e i 20K. Per ambiti medici invece è da privilegiare la rapidità e affidabilità di risposta anche a bassi campi magnetici $B = 1 - 2$ T. In generale per risparmiare energia conviene usare campi magnetici di quell'ordine, tipicamente raggiungibili con magneti permanenti. Nel caso del trattamento Ipertermico è importante massimizzare anche la ΔS_M .

Ulteriori considerazioni si lasciano a studi più approfonditi.

Riferimenti bibliografici

Ghahfarokhi et al.: Martensite-enabled magnetic flexibility: The effects of post-growth treatments in magnetic-shape-memory Heusler thin films ;heus'mat;

Milad Takhsha Ghahfarokhi et al. «Martensite-enabled magnetic flexibility: The effects of post-growth treatments in magnetic-shape-memory Heusler thin films». In: 187 (2020). DOI: 10.1016/J.ACTAMAT.2020.01.049.

Jr. et al.: On the nature of the magnetocaloric effect of the first-order magneto-structural transition ;igmce;

Karl A. Gschneidner Jr., Yaroslav Mudryk Jr. e Vitalij K. Pecharsky. «On the nature of the magnetocaloric effect of the first-order magnetostructural transition». In: 67.6 (2012). DOI: 10.1016/J.SCRIPTAMAT.2011.12.042.

M. Villa: Fisica Generale: Meccanica e Termodinamica ;lib'villa;

S. Focardi e I. Massa e A. Uguzzoni e M. Villa. *Fisica Generale: Meccanica e Termodinamica*. A cura di Casa Editrice Ambrosiana. 2014.

Magnetocaloric Effect, an overview. ;magnetocaloric;

Magnetocaloric Effect, an overview. 2023. URL: <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/magnetocaloric-effect>.

MagnoTherm: Technology of Magnetocaloric Effect ;magnotherm;

MagnoTherm. *Technology of Magnetocaloric Effect*. URL: <https://www.magnotherm.com/technology/>.

Pecharsky et al.: Magnetocaloric Effect ;mce'base;

V K Pecharsky e K A Gschneidner(Jr.) «Magnetocaloric Effect». In: *Scripta Materialia* (2005).

Rowe: Configuration and performance analysis of magnetic refrigerators ;refrowe;

Andrew Rowe. «Configuration and performance analysis of magnetic refrigerators». In: 34.1 (2011). DOI: 10.1016/J.IJREFRIG.2010.08.014.

Sandeman: Magnetocaloric materials: The search for new systems ;new'mat;

Karl G. Sandeman. «Magnetocaloric materials: The search for new systems». In: 67 (6). DOI: 10.1016/J.SCRIPTAMAT.2012.02.045.

Tishin et al.: A review and new perspectives for the magnetocaloric effect: New materials and local heating and cooling inside the human body ;medapp'Zverev;

A.M. Tishin et al. «A review and new perspectives for the magnetocaloric effect: New materials and local heating and cooling inside the human body». In: 68 (2016). DOI: 10.1016/J.IJREFRIG.2016.04.020.

Trung et al.: Giant magnetocaloric effects by tailoring the phase transitions

;tru'gmcej

N.T. Trung et al. «Giant magnetocaloric effects by tailoring the phase transitions». In: 96.17 (2010). DOI: 10.1063/1.3399773.

Wikipedia: Ferromagnetismo

;ferromagj

Wikipedia. *Ferromagnetismo*. 2023. URL: <https://it.wikipedia.org/w/index.php?title=Ferromagnetismo&oldid=133453560>.

Wikipedia: Magnetic refrigeration

;ref magj

Wikipedia. *Magnetic refrigeration*. 2023. URL: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Magnetic_refrigeration&oldid=1183282713.

Wikipedia: Sistema cristallino

;sis' cristj

Wikipedia. *Sistema cristallino*. URL: https://it.wikipedia.org/w/index.php?title=Sistema_cristallino&oldid=134508683.