

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
“ВЫСШАЯ ШКОЛА ЭКОНОМИКИ”»

Факультет физики

**МАГНЕТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ДИПОЛЬНОМ
МАГНЕТИКЕ LiGdF_4**

Выпускная квалификационная работа
по направлению подготовки 03.03.02 Физика
образовательная программа «Физика»
студента группы БФ3192

Сухановой Виталии Игоревны

Научный руководитель к.ф.-м.н. с.н.с. ИФП РАН
Сосин Сергей Сергеевич

Москва 2023

Аннотация

Данная дипломная работа посвящена исследованию магнетокалорического эффекта в дипольном магнетике LiGdF_4 с магнитными ионами гадолиния. Эта магнитная система характеризуется наличием трех основных конкурирующих взаимодействий: дипольного, обменного и одноионной анизотропии, причем все они оказываются примерно одного порядка величины (~ 1 К). Это говорит о возможном наличии скрытой магнитной фрустрации в системе, которая приводит к отсутствию магнитного упорядочения как минимум вплоть до температуры 300 – 400 мК. В связи с этим, LiGdF_4 представляется перспективным материалом для магнитного охлаждения из-за большой величины объемной энтропии, обусловленной высокой концентрацией ионов гадолиния. Более того, недавние эксперименты показали существенную анизотропию магнитных свойств в LiGdF_4 , а именно известно, что при приложении поля вдоль одной из осей монокристалла система ведет себя практически как идеальный парамагнетик. Целью исследования является сравнение магнетокалорического эффекта в выращенном впервые монокристаллическом образце LiGdF_4 с известными литературными данными, полученными на порошковых образцах.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ	4
2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	7
3. МЕТОДЫ	14
3.1. Методики изучения МКЭ	14
3.2. Экспериментальная установка	17
4. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА	22
5. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	30
6. БЛАГОДАРНОСТИ	31
7. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	32

1. Введение

Магнетокалорический эффект (МКЭ) – это процесс охлаждения или нагревания вещества под действием приложенного магнитного поля. Эффект был открыт в 1926 году П.Дебаем на парамагнитных солях [1]. Изучение МКЭ является важным как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Фундаментальное значение обусловлено возможностью исследовать фазовые состояния систем, в частности, определять наличие фазовых переходов. Прикладное значение связано с поиском систем для эффективного магнитного охлаждения.

Одним из ключевых способов исследования МКЭ является метод адиабатического размагничивания (АДР). Известно, что для идеального парамагнетика энтропия является функцией H/T . Следовательно, адиабатическое уменьшение магнитного поля приводит к пропорциональному уменьшению температуры вплоть до нуля. Таким образом, идеальный парамагнетик может размагнититься до нуля температур.

Изменение энтропии при изотермическом размагничивании зависит от концентрации магнитных ионов и их спинового числа, чем они выше, тем больше охлаждающая способность такой системы. Но с увеличением концентрации и спина магнитных ионов растет взаимодействие между ними (например, дипольное взаимодействие), что, в свою очередь, приводит к «вымерзанию» энтропии и подавлению МКЭ.

Следовательно, ведётся поиск магнитных систем, которые вели бы себя как парамагнетик, имея при этом высокую концентрацию магнитных ионов.

Первым кандидатом для этого выступают магнитные системы с геометрической фрустрацией обменного взаимодействия, например, системы на решетках граната и пироклора [2]. В таких соединениях благодаря особой пространственной геометрии обменных связей присутствует макроскопическое вырождение магнитного основного состояния, которое

сохраняется до температур много меньше обменного взаимодействия. Этому вырождению соответствует макроскопическая часть энтропии системы, которая подавляется при насыщении магнитным полем. По этой причине скорость охлаждения $(\partial T / \partial H)_S$ сильно фрустрированных магнетиков в некоторых диапазонах полей и температур может превышать скорость охлаждения идеального парамагнетика T/H [3].

Другой разновидностью фрустрации является конкуренция между разными типами магнитных взаимодействий: дипольного, обменного, анизотропии. Примером такой системы служит LiGdF_4 , в котором предположительно возникает существенная компенсация этих взаимодействий, что приводит, как и в случае с геометрически фрустрированными магнетиками, к задержке магнитного упорядочения (известно, что система не упорядочивается по крайней мере вплоть до 400 мК [4]–[6]). В сочетании с высокой концентрацией магнитных ионов Gd^{3+} и большим спином ($S = 7/2, L = 0$) это служит предпосылкой для усиленного МКЭ, который наблюдался на порошковых образцах [4].

Последние исследования на монокристаллических образцах показали, что магнитные свойства LiGdF_4 сильно анизотропны, причем при приложении поля вдоль одного из направлений (тетрагональной легкой оси c монокристалла) система ведет себя практически как идеальный парамагнетик [7]. В этом случае ожидается дополнительное усиление МКЭ.

Целью данной дипломной работы является экспериментальное подтверждение этого эффекта на базе метода адиабатического размагничивания. Получены зависимости температуры от магнитного поля $H||c$, и достигнут предел адиабатического охлаждения (~ 250 мК). Для количественной оценки МКЭ также получены зависимости теплоемкости от температуры в различных магнитных полях, что дало возможность определить изменение энтропии и хладопроизводительность изотермического процесса размагничивания при разных температурах.

Оказалось, что величина эффекта действительно существенно (до 30%) превышает МКЭ, измеренный на порошковых образцах.

2. Литературный обзор

Исследование магнетокалорического эффекта при низких температурах является актуальной задачей, и, как следствие, было обнаружено большое разнообразие магнитных материалов, проявляющих подобные свойства при температурах жидкого ${}^4\text{He}$ и ниже.

Одним из основных методов исследования МКЭ является АДР. Диаграмма энтропии на рис.1 позволяет легко понять процесс магнитного охлаждения. Мы приводим парамагнетик (например, парамагнитную соль) в контакт с резервуаром предварительного охлаждения до начальной температуры T_i . Затем прикладываем магнитное поле H для выполнения изотермического намагничивания при T_i от $H = 0$ до H_i . Во время этого процесса тепло намагничивания должно поглощаться резервуаром. Следующим шагом является тепловая изоляция парамагнитной соли от окружающей среды, которая затем позволяет провести адиабатическое размагничивание путем уменьшения внешнего поля от его начального значения H_i до конечного поля H_f . Соответственно температура должна снизиться до значения T_f [1].

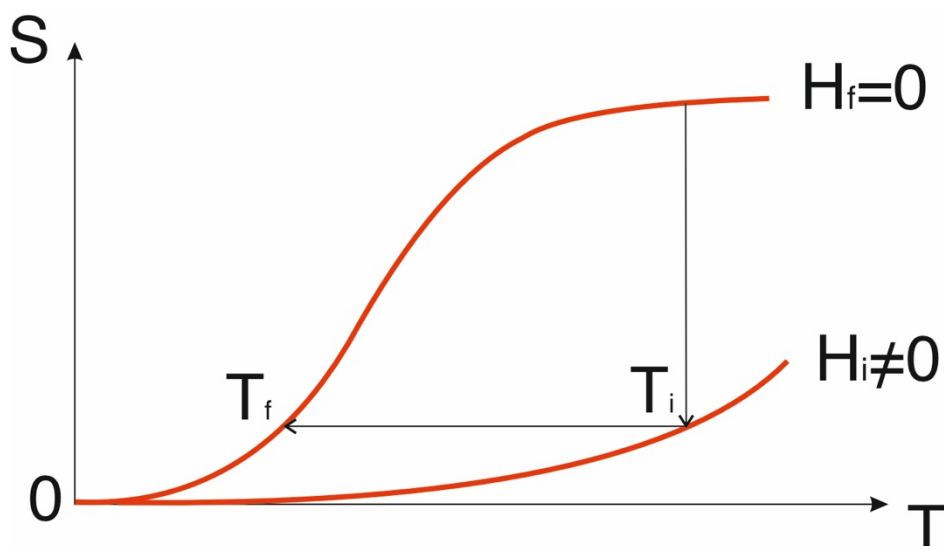


Рис. 1. Диаграмма процессов магнитного охлаждения.

При температурах, представляющих интерес для наших экспериментов по АДР, магнитная часть энтропии всегда велика по сравнению со всеми другими вкладками (например, фононным), которыми мы будем пренебрегать.

Полная энтропия S_m спиновой системы определяется выражением:

$$S_m = Nk_B \ln(2S + 1),$$

где N – число спинов, k_B – постоянная Больцмана, S – полный спин.

Энтропия идеального парамагнетика зависит только от отношения H/T :

$$S_m = f\left(\frac{H}{T}\right),$$

где H – магнитное поле, T – температура, тогда если

$$S_m = const \Rightarrow \frac{H}{T} = const$$

Метод адиабатического размагничивания – исторически самый первый метод получения температур ниже 1 К, который на сегодняшний день не распространен в криогенике и заменен таким способом охлаждения, как растворение ^3He в ^4He (криостат растворения). Причиной этому служит непрерывность процесса охлаждения с помощью растворения ^3He в ^4He , в то время как магнитное охлаждение – как правило однократный процесс. Однако среди достоинств данного метода можно назвать его относительную технологическую простоту, дешевизну и независимость от гравитации [8], [9].

Достижение низких температур является актуальной практической задачей. Парамагнитное вещество наиболее подходит для достижения этих целей, так как при низких температурах магнитная часть энтропии в нем сохраняет значительную величину. Например, широко известно ядерное размагничивание, с помощью которого можно получить температуры порядка микрокельвин. Но у ядер магнитный момент в 2000 раз ниже, чем у электронов (то есть дипольное взаимодействие мало). Система с электронными спинами характеризуется тем, что при высокой концентрации магнитных ионов взаимодействие между ними неизбежно увеличится, что, в

свою очередь, приводит к «вымерзанию» энтропии. Если сделать разбавленный парамагнетик, то есть разнести магнитные моменты далеко друг от друга, тогда в нем уменьшится плотность энтропии. Поэтому нужно найти систему, которую можно сделать концентрированной, но она не «замерзнет».

Экспериментальные и теоретические исследования последних лет показали, что существует класс систем, называемый фрустрированными магнетиками, которые, несмотря на сильное взаимодействие между спинами, остаются неупорядоченными и обладают конечной энтропией при температурах значительно ниже температуры Кюри-Вейсса, то есть эффективной меры взаимодействий в системе. Такое свойство предполагает использование фрустрированных магнетиков в качестве потенциальных кандидатов для магнитного охлаждения [3].

Подробное теоретическое рассмотрение магнетиков с сильной геометрической фрустрацией представлено в статье [3]. В статье исследуются классические гейзенберговские антиферромагнетики с видами решеток типа кагоме и пирохлор (рис.2). Отличительной чертой геометрически фрустрированных магнетиков является макроскопическое вырождение основного состояния в нулевом поле. В приложенном магнитном поле вырождение сохраняется вплоть до поля насыщения H_{sat} . Преобразование из единственного основного состояния при $H > H_{sat}$ в бесконечно вырожденное основное состояние при $H < H_{sat}$ сопровождается конденсацией макроскопического числа мод с нулевой энергией, чем и обусловлен усиленный магнетокалорический эффект.

На рис. 2 изображены кривые размагничивания для трех видов антиферромагнетиков, полученные методом моделирования Монте-Карло. Во время размагничивания нефрустрированный кубический антиферромагнетик имеет наименьшее относительное изменение температуры и начинает нагреваться ниже перехода в антиферромагнитное упорядоченное состояние. Адиабатическое понижение температуры для

фрустрированных магнетиков намного больше, причем наибольший эффект демонстрирует антиферромагнетик с решеткой пирохлора. Отметим, что температура пирохлорного антиферромагнетика падает более чем в десять раз при уменьшении поля от $H_i = 1.5H_{sat}$ до $H_f = 0.8H_{sat}$. Для достижения аналогичного охлаждения с парамагнитной солью магнитное поле должно быть уменьшено по крайней мере в десять раз.

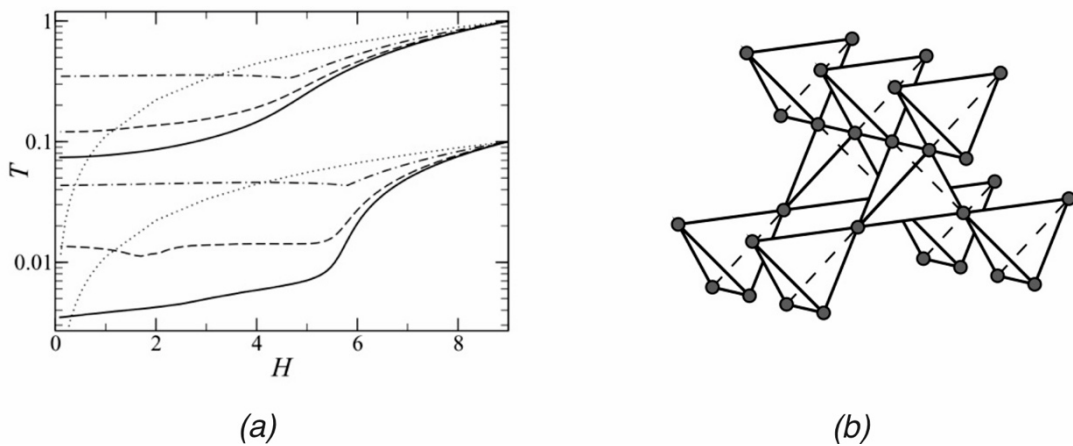


Рис. 2. (a) - Изменение температуры при адиабатическом размагничивании пирохлора (сплошная линия), граната (штриховая линия) и кубического нефрустрированного антиферромагнетика (штрихпунктирная линия). Пунктирные линии показывают размагничивание идеального парамагнетика ($T/H = const$). Поля и температуры даны в единицах константы обменного взаимодействия J . Кривые получены с помощью моделирования методом Монте-Карло [3]; (b) - Пример магнитной системы с сильной фрустрацией: решетка пирохлора [3].

Магнетокалорический эффект в геометрически фрустрированном магнетике $Gd_2Ti_2O_7$ (GTO) с решеткой пирохлора рассматривается в статье [10] и сравнивается с гадолиний-галлиевым гранатом (GGG). В обоих соединениях присутствует макроскопическое вырождение основного состояния, с которым связано наличие в спектре возбуждений локальных мод с нулевой энергией. Таким образом, МКЭ в GTO и GGG схож, но соответствует разным диапазонам температур. Авторы статьи предполагают, что эти два

соединения могут быть использованы совместно в двухступенчатом АД-рефрижераторе, эффективно охлаждающем от $\sim 10\text{K} - 100\text{mK}$.

На рис. 3 видно, что в некоторых диапазонах полей и температур фрустрированные магнетики демонстрируют выигрыш в смысле изотермического высвобождения энтропии по сравнению с обычными парамагнетиками. Если размагнитить пирохлор при температуре 2 К от 8 Тл до 5 Тл, то он продемонстрирует большое изменение энтропии, в то время как при размагничивании парамагнетика в том же диапазоне полей и температур изменение энтропии окажется ничтожным, так как он остается насыщенным при таких магнитных полях.

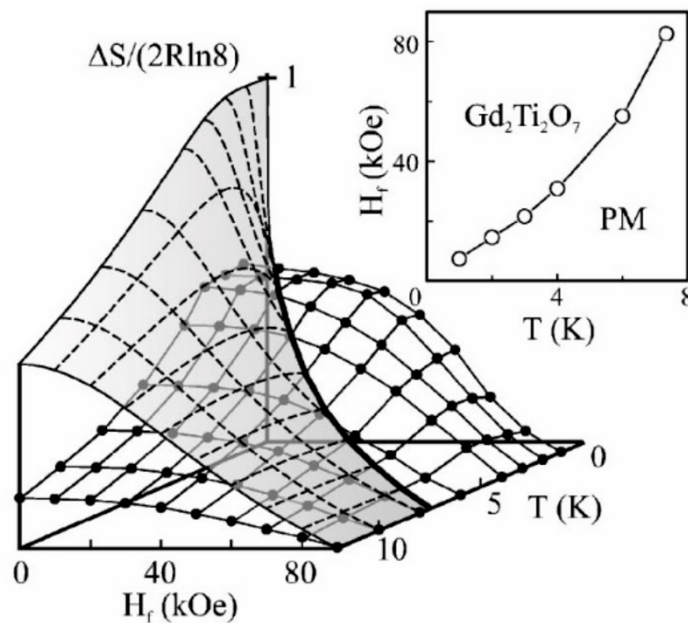
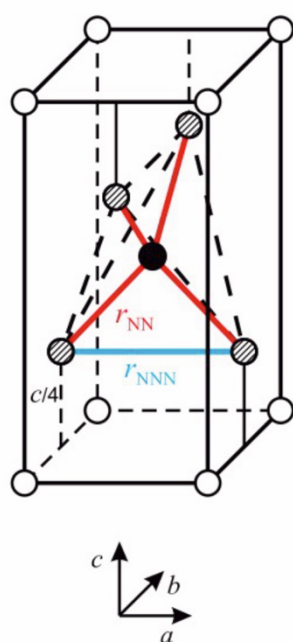


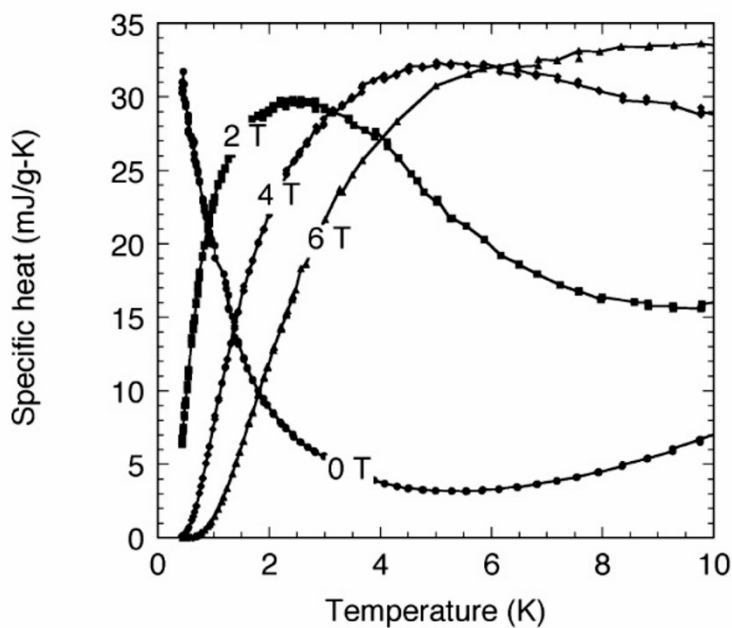
Рис. 3. Изменение энтропии $Gd_2Ti_2O_7$ при изотермическом размагничивании от $H_i = 90$ кЭ до H_f при различных температурах. Штриховыми линиями показаны изменения энтропии идеального парамагнетика $S = 7/2$ в тех же условиях. На вставке представлена критическая линия пересечения двух поверхностей [10].

В данной работе обсуждается еще одна возможность усиления МКЭ в концентрированном магнетике – за счет компенсации основных магнитных взаимодействий на примере магнетика $LiGdF_4$. В этой системе имеется три

основных магнитных взаимодействия: дипольное, обменное и относительно слабая одноионная анизотропия, характерная для ионов в s-состоянии. LiGdF_4 обладает кристаллической структурой типа шеелита (CaWO_4) с пространственной группой $I4/a$ (C_{4h}^6) и точечной симметрией S_4 на каждом редкоземельном узле. Тетрагональная элементарная ячейка, изображенная на рис. 5 (а), содержит четыре формульных единицы и имеет следующие параметры: $a = 5.219$, $c = 10.97 \text{ \AA}$ [11]. Соответствующая решетка Бравэ является объёмно-центрированной с базисом, состоящим из двух редкоземельных ионов. Каждый редкоземельный узел окружён четырьмя ближайшими соседями, расположенными на расстоянии $r_{\text{NN}} = \sqrt{(a/2)^2 + (c/4)^2} \approx 3.79 \text{ \AA}$, и четырьмя следующими соседями, которые лежат в (aa)- плоскости на расстоянии $r_{\text{NNN}} = a$.



(a)



(b)

Рис. 4. (а) - Тетрагональная элементарная ячейка LiGdF_4 (показаны только позиции ионов Gd^{3+}), заштрихованные круги соответствуют четырем ближайшим соседям, образующим тетраэдр вокруг центрального (черного) узла (ребра тетраэдра показаны штриховыми линиями) [7]; (b) - Удельная теплоемкость поликристаллического образца LiGdF_4 в зависимости от температуры в разных магнитных полях [4].

LiGdF_4 обладает относительно высокой плотностью магнитных моментов (примерно $1.34 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$), сравнимую с другими гадолиний-содержащими соединениями GGG (примерно $1.26 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$) и GTO (примерно $1.52 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$). При этом у всех этих соединений плотность энтропии (примерно $0.4 \text{ Дж/К} \cdot \text{ см}^3$) оказывается существенно больше, чем у других известных хладагентов [9].

На рис.5 (b) показаны температурные зависимости удельной теплоемкости порошкового образца LiGdF_4 в диапазоне 0.5 К до 10 К, измеренных в магнитных полях до 6 Тл. Кривая для 0 Тл ясно показывает, что пиков удельной теплоемкости для диапазона температур измерения не наблюдается, что подразумевает что температура магнитного упорядочения будет ниже 0.5К.

Сочетание двух факторов, большой плотности энтропии и отсутствия упорядочения вплоть до как минимум 500 мК, делает этот материал перспективным для магнитного охлаждения, что было показано на порошковых образцах [4].

Однако недавние исследования показали, что магнитные свойства LiGdF_4 являются сильно анизотропными [5]. В частности, была обнаружена сильная анизотропия температуры Кюри-Вейсса, в одной из ориентаций поля $H||c$ она близка к нулю, что говорит о том, что система ведет себя почти как парамагнетик. Это было также подтверждено точным измерением констант магнитных взаимодействий на основе электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) монокристаллических диамагнитно разбавленных образцов LiGdF_4 . Расчеты температур Кюри-Вейсса также показали, что все магнитные взаимодействия при направлении поля вдоль оси c в точности скомпенсированы. Таким образом, это направление магнитного поля является особенно перспективным с целью магнитного охлаждения, и измерению МКЭ вдоль этого направления и посвящена данная работа.

3. Методы

3.1. Методики изучения МКЭ

Существует несколько способов измерения величины МКЭ:

- 1) Измерение зависимостей намагниченности от температуры $M(T)$ в постоянном поле с некоторым шагом по полю. Дифференцируя эти зависимости и используя соотношение Максвелла

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

можно получить зависимости производной $(\partial S_m / \partial H)_T$ от поля при различных фиксированных температурах. Изменение энтропии при изотермическом размагничивании можно вычислить, численно интегрируя эти зависимости.

- 2) Измерение зависимости теплоемкости от температуры в разных полях. Значение абсолютной величины энтропии для разных значений полей можно получить при помощи интегрирования:

$$S_m = \int_0^T \left(\frac{C}{T}\right)_H dT$$

Получив зависимости $S_m(T)$ в разных полях, можно опять вычислить изменения энтропии в процессе размагничивания при различных постоянных температурах.

- 3) Сначала измеряем адиабаты $T(H)$, затем, совмещая эти данные и данные по теплоемкости в сильном поле, также можно получить изменение энтропии при размагничивании при постоянной температуре. Именно такой эксперимент проделан в текущей работе. Данная методика схематически изображена на рис.7

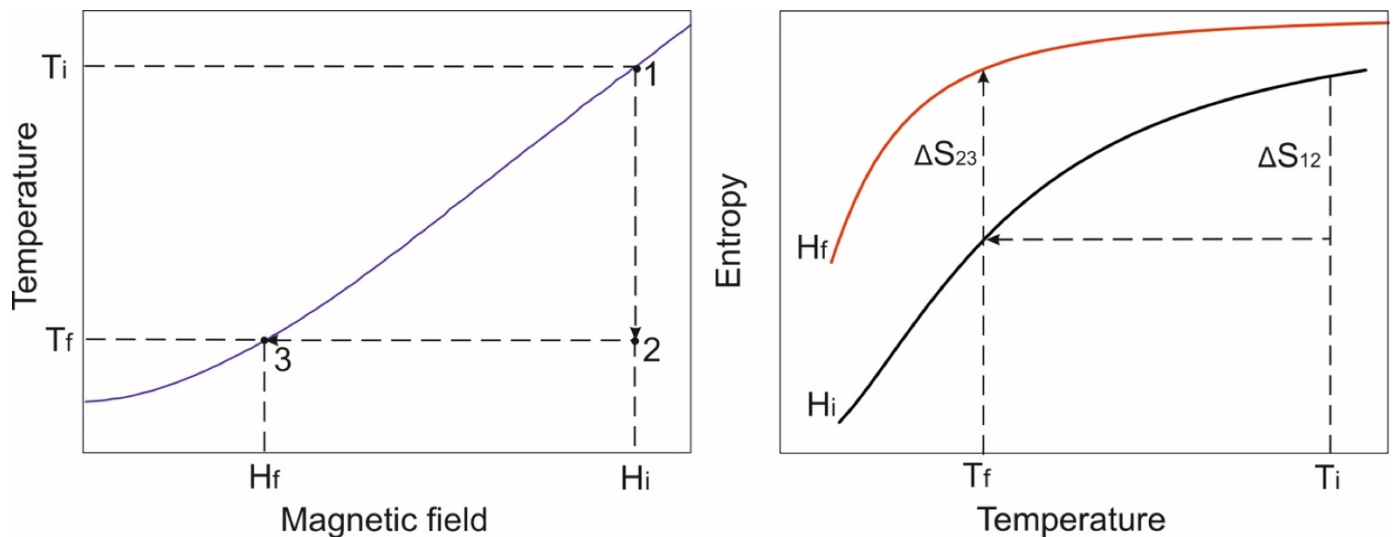


Рис. 7. Схематическое изображение измерения МКЭ способом 3.

Рассмотрим три точки на плоскости (T, H) , две из которых лежат на кривой адиабатического размагничивания (левая панель рис.7). Тогда ΔS_{12} – изменение энтропии при $H = H_i, T_i \rightarrow T_f$, ΔS_{23} – искомое изменение энтропии при $T = T_f, H_i \rightarrow H_f$, и из условия адиабатичности $\Delta S_{12} = -\Delta S_{23}$. Величину ΔS_{12} можно также получить из зависимости $S_m(T)$, измеренной в сильном поле H_i , а величина ΔS_{23} представляет собой искомое изменение энтропии при изотермическом размагничивании $H_i \rightarrow H_f$ при $T = T_f$ (правая панель рис.7).

В результате можно сравнить данные, полученные двумя последними методами. Прямое адиабатическое размагничивание также позволяет найти предел охлаждения системы.

В настоящей работе, в основном, используется второй и третий способы, но у нас есть возможность совместить эти результаты с данными по намагниченности [13].

В дальнейшем полученные кривые $S(T)$ можно аппроксимировать с помощью теоретических формул для идеального парамагнетика.

Предполагая, что магнитные моменты полностью независимы и не взаимодействуют друг с другом, рассмотрим ансамбль N спинов $S = 7/2$. Введем безразмерный параметр:

$$x = \frac{g\mu_B SH}{k_B T},$$

где $g = 2$ - g -фактор Ланде для свободного электрона, μ_B - магнетон Бора.

Свободная энергия ансамбля определяется соотношением:

$$\mathcal{F} = -Nk_B T \ln Z, \quad Z = \sum_{m=-S}^S e^{\frac{mx}{S}} = \frac{\sinh\left(\frac{2S+1}{2S}x\right)}{\sinh\left(\frac{x}{2S}\right)}.$$

Намагниченность системы рассчитывается термодинамическим усреднением по всем m проекциям:

$$M = \frac{Ng\mu_B}{Z} \sum_{m=-S}^S m e^{\frac{mx}{S}} = Ng\mu_B S B_S(x),$$

где

$$B_S(x) = \frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{2S+1}{2S}x\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{x}{2S}\right) -$$

функция Бриллюэна для одного спина $S = 7/2$. Таким образом, энергия системы равна $\mathcal{E} = -MH$. Затем, используя основное термодинамическое соотношение $\mathcal{F} = \mathcal{E} - TS$, можно получить следующее выражение для энтропии:

$$S = Nk_B [\ln Z - x B_S(x)] \quad (1)$$

Криостат ^4He состоит из азотной и гелиевой ванн, помещенных внутри вакуумного объема. Гелиевая ванна окружена медным экраном, находящимся в тепловом контакте с азотной ванной, который защищает ее от внешнего излучения. Внутри находится сверхпроводящий соленоид. Экспериментальная ячейка находится внутри вакуумной рубашки, подвешенной на трубке из нержавеющей стали, внутри которой проведены 6 витых пар из манганинового провода диаметром 0.15 мм длиной 240 см. Для защиты внутреннего объема вакуумной рубашки от внешнего излучения служит система из 11 медных тепловых экранов, термализованных на стенку трубки (последний на уровне $T = 4.2$ К). Медные экраны также использовались для термализации пропущенных через них проводов. Вставка помещалась в обратный дьюар, опускаемый в гелий основной ванны, находящийся при температуре 4.2 К. Обратный дьюар также наполнялся жидким гелием, температура которого варьировалась от 1.5 до 4.2 К путем откачки его паров. Перед началом эксперимента объем вакуумной рубашки наполнялся теплообменным газом (гелием) под давлением 10 – 15 мбар. На дне рубашки был установлен угольный сорбционный насос для создания высокого вакуума (до 10 – 6 мбар) внутри объема. Насос был оборудован нагревателем, что позволяло периодически выпускать теплообменный газ в ходе эксперимента для приведения температуры образца в равновесие с температурой гелия в обратном дьюаре.

Образец был подвешен на тонких капроновых нитях (диаметром 10 – 15 мкм) к латунному кольцу, укрепленному на тонких столбиках из нержавеющей стали (см. рис.6). К образцу с помощью вакуумной смазки типа Arizon был прикреплен резистивный термометр на основе оксида рутения RuO_2 , к которому подведены два тонких (30 мкм) константановых провода. Сопротивление каждого провода при комнатной температуре было равно 32 Ом, сопротивление при низких температурах определялось по таблице из справочника [12] и вычиталось из результатов измерений полного сопротивления RuO_2 +2 провода. На основном фланце ячейки, на котором

размещалась распаечная колодка и крепились нержавеющие столбики (рис.6), был размещен еще один RuO_2 -термометр, используемый для контроля температуры основной ячейки (за исключением образца).

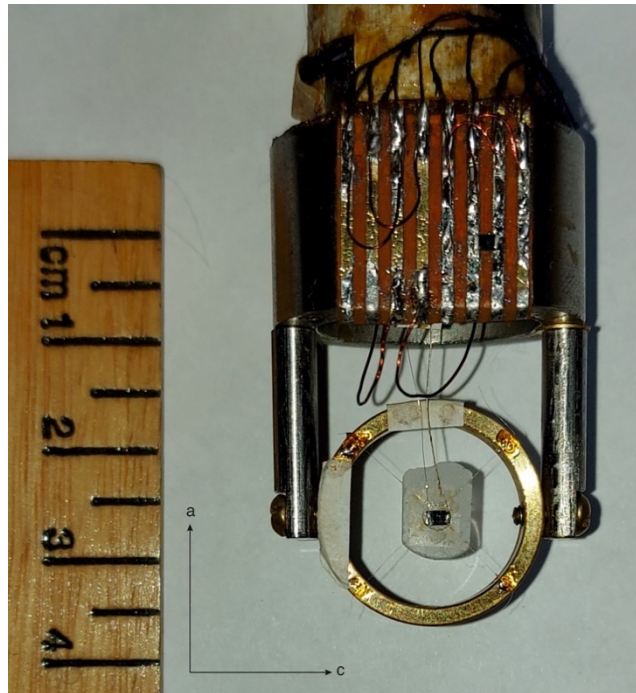


Рис. 6. Место крепления образца.

Измерения проводились в магнитном поле H величиной до 30 кЭ, приложенном вдоль оси c в плоскости пластины, что позволяло исключить влияние размагничивающего поля. Измерения проводились со скоростью развертки 2 – 10 А/мин ($\approx 1 – 5$ кЭ/мин).

Магнетокалорический эффект в $LiGdF_4$ непосредственно исследовался путем измерения температуры образца в адиабатическом режиме в зависимости от магнитного поля. Для подключения приборов к компьютеру и сбора данных использовалась программа LabView.

Далее приведены некоторые оценки различных путей теплопритоков в системе при $T = 4.2$ К.

Теплопроводность 2х константановых проводов $\kappa_{\text{конст}}$ диаметром 30 мкм и длиной 42 мм и 4х капроновых нитей $\kappa_{\text{капр}}$ диаметром 15 мкм и длиной 0,5 см (считая удельные теплопроводности константана и капрона равными $8 \cdot 10^{-3}$ и $1.5 \cdot 10^{-4}$ Вт/см \cdot К, соответственно):

$$\kappa_{\text{конст}} = 3 \cdot 10^{-8} \frac{\text{Вт}}{\text{К}}$$

$$\kappa_{\text{капр}} \approx 2 \cdot 10^{-9} \frac{\text{Вт}}{\text{К}}$$

Еще один источник паразитного теплопритока – это тепло, выделяемое при измерении сопротивления термометра на образце. Для уменьшения этого теплопритока используется переменное напряжение. Подключаем к сопротивлению термометра последовательно большое балластное сопротивление, и измеряем маленькое переменное напряжение на термометре с высокой точностью с помощью фазочувствительного детектора Lock-In. С помощью такого метода измерения сопротивления термометра на образце удастся понизить рассеиваемую мощность на несколько порядков. Оценим мощность, рассеиваемая при измерении сопротивления термометра на образце с помощью Lock-In:

$$P_{\text{Lock-In}} = \left(\frac{U}{(R_1 + r + r_0)} \right)^2 r \approx 0.5 \text{ нВт},$$

где $U = 4$ мВ – измерительное напряжение Lock-In,

$R_1 = 8.86$ кОм – балластное сопротивление,

$r \approx 3$ кОм – максимальное сопротивление RuO_2 -термометра на образце при низких температурах,

$r_0 = 90$ Ом – сопротивление 2х подводющих проводов (включенное в цепь при данном методе измерения), измеренное с хорошей точностью путем сравнения контрольных результатов 2х контактного и 4х контактного измерений при помощи мультиметра Keithley.

При измерении сопротивления RuO_2 -термометра при помощи мультиметра Keithley на шкале 1 МОм (измерительный ток 10 мкА) выделяемая мощность оказывается на три порядка больше: $P_{\text{Keith}} \approx 0.3$ мкВт, что для наших целей абсолютно неприемлемо.

Таким образом, мы оценили все теплопритоки, которые в сумме не превышают 10^{-7} Вт. Учитывая, что теплоемкость нашего образца при различных T и H варьируется в диапазоне $1 \div 5$ мДж/К, изменением его

температуры в ходе эксперимента за счет паразитных теплопритоков можно пренебречь.

4. Результаты эксперимента

Монокристалл LiGdF_4 был выращен методом Бриджмена-Стокбаргера и предоставлен нам группой Казанского Федерального Университета в составе С.В. Кораблевой, О.А. Морозова и И.В. Романовой. Направления кристаллографических осей в выращенных монокристаллах точно определялись по рентгеновским Лауэ-диффрактограммам. Исследуемый образец был вырезан из исходного монокристалла в форме тонкой пластины (размером $6 \times 8 \times 0.4 \text{ мм}^3$, массой примерно 135 мг), содержащей кристаллографическую плоскость (ac). Образец расположен таким образом, чтобы магнитное поле (направленное вертикально вдоль оси прибора) было приложено в плоскости пластины.

Для достижения поставленной цели, используя экспериментальную установку, которая описана выше, мы начали эксперимент по адиабатическому размагничиванию. Чтобы удостовериться в том, что наш образец достаточно теплоизолирован, мы провели контрольные измерения при увеличении и уменьшении магнитного поля. На рис.8 приведена зависимость температуры от магнитного поля при развертке вверх - синяя кривая и при развертке вниз – красная кривая. Как видно, температура изменяется в широком диапазоне, но при этом проходы в одну и в другую стороны совпадают. Полностью отсутствует гистерезис, следовательно, в процессе измерения температуры не уходит и не приходит никакого паразитного тепла.

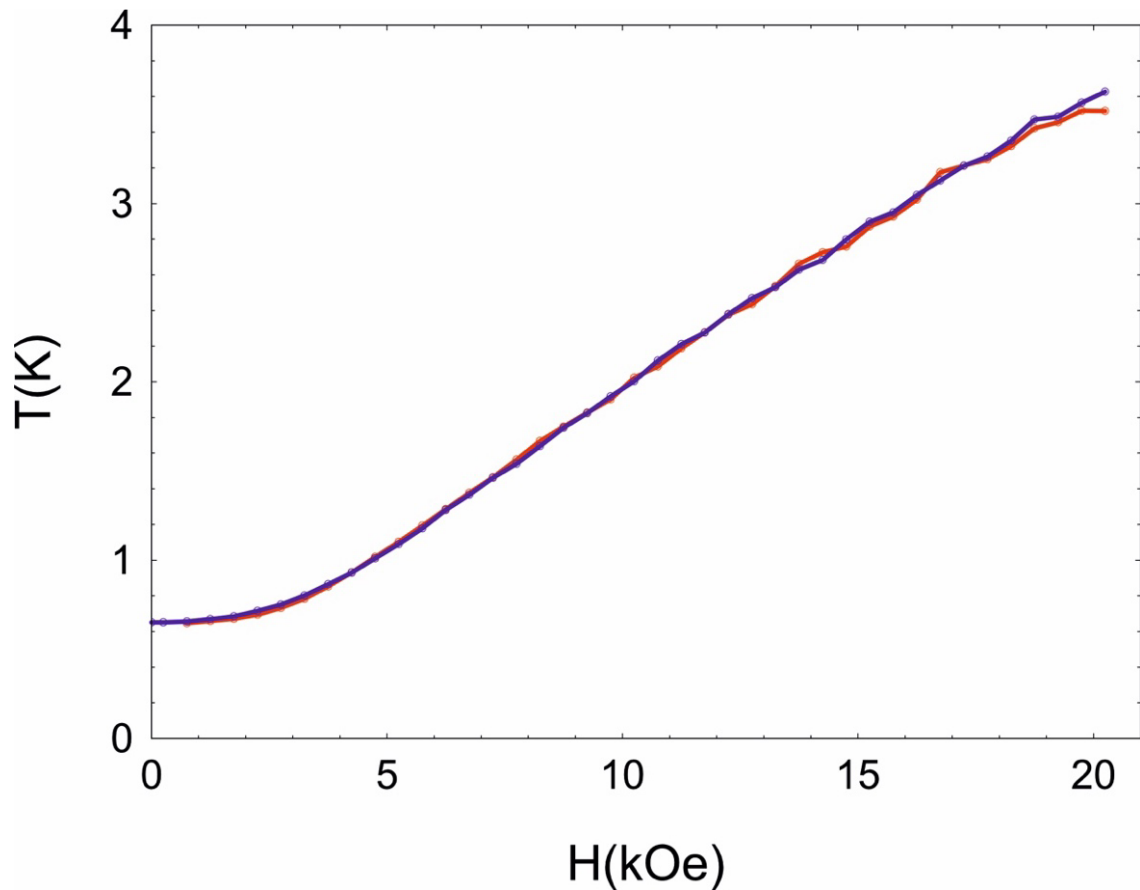


Рис. 8. Сравнение кривых намагничивания и размагничивания (проверка адиабатичности).

Итак, мы добились хорошей теплоизоляции образца, и можно начинать основные измерения. При помощи сорбционного насоса устанавливаем начальную температуру и с разных стартовых температур размагничиваем. На рис.9 изображен набор кривых $T(H)$ при развертке магнитного поля вверх (синим) и вниз (красным). На рис.9 приведены также штрихпунктирные линии размагничивания идеального парамагнетика. Мы видим, что, если размагничивание начинается от достаточно низких температур ($T \leq 4 K$, когда можно пренебречь фоновым вкладом в теплоемкость), экспериментальные кривые близки к зависимостям для идеального парамагнетика. Существенное отклонение от закона $T/H = const$ начинается при понижении температуры до $\leq 0.5 K$, что свидетельствует о возникновении в системе ближнего порядка.

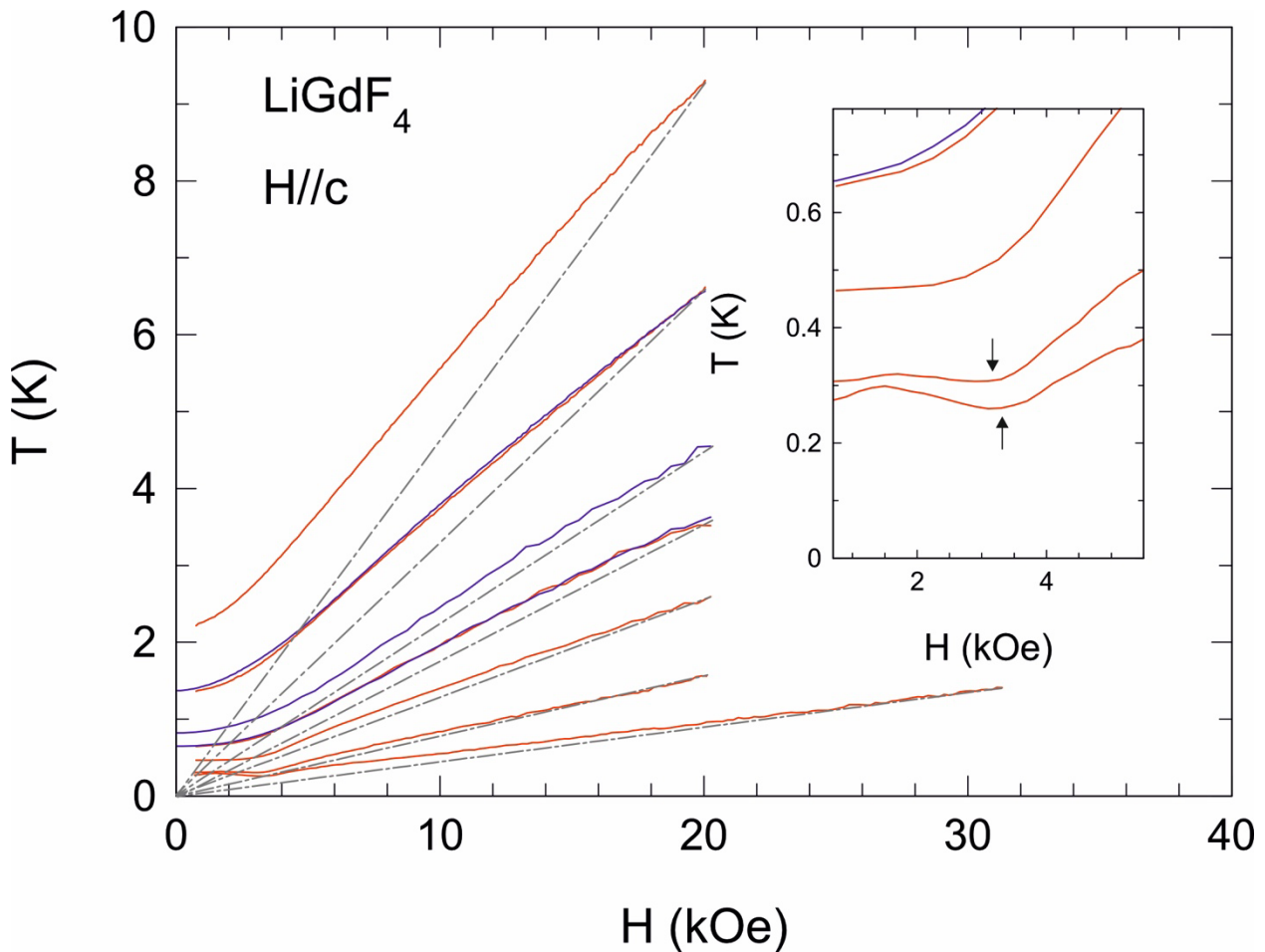


Рис. 9. Зависимости температуры образца при различных магнитных полях. Синими кривыми показаны результаты при развертке магнитного поля вверх, красными - вниз. Штрихпунктирными линиями показано, как размагничивался бы идеальный парамагнетик. На вставке изображены низкотемпературные кривые, стрелочками указаны пределы охлаждения.

При размагничивании от максимально низкой температуры, полученной откачкой паров ${}^4\text{He}$ (≈ 1.5 К), был достигнут предел охлаждения, который составляет $T_{\min} \approx 265$ мК. На вставке к рис.9 изображены низкотемпературные кривые, на которых можно увидеть особенности, показанные стрелочками. Эти особенности предположительно связаны с тем, что в этом диапазоне температур, система близка к упорядочению (согласно неопубликованным данным [14], температура антиферромагнитного упорядочения составляет около 250 мК). Переход в упорядоченную фазу много ниже температуры характерных энергий взаимодействий в системе свидетельствует о том, что система действительно является

фрустрированной, и все основные магнитные взаимодействия компенсируют друг друга.

Следующим шагом в изучении МКЭ в LiGdF_4 была обработка данных по теплоемкости, полученных в Физическом институте им. П.Н. Лебедева Российской академии наук сотрудниками С.Гаврилкиным и А.Цветковым на установке PPMS Quantum Design со вставкой ^3He при температурах от 0.4 K – 10 K .

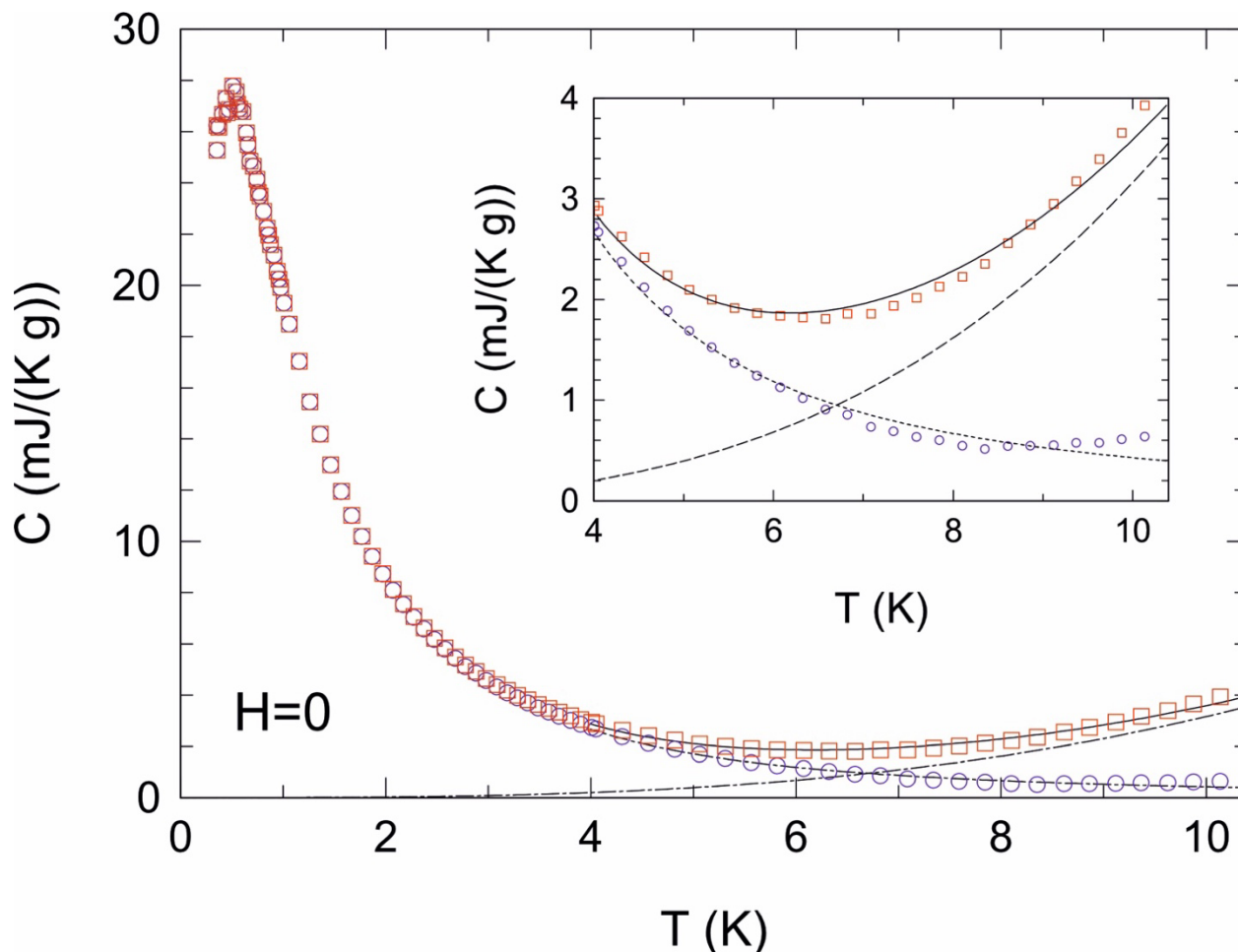


Рис. 10. Температурная зависимость теплоемкости в нулевом магнитном поле. На вставке более детально изображена аппроксимация кривой теплоемкости: квадраты – исходная теплоемкость, кружки – магнитная часть теплоемкости с вычтенным фононным вкладом, сплошной линией показана подгонка кривой с учетом магнитного и фононного вклада в теплоемкость, штриховой линией – вклад решетки и пунктирной линией – вклад магнитной подсистемы в теплоемкость.

На рис.10 приведена температурная зависимость теплоемкости, измеренная в нулевом поле, которая состоит из двух вкладов: при низкой температуре доминирует магнитный вклад, при высокой температуре возникает

решеточный вклад. Разделение этих вкладов производится следующим образом: при высокой температуре магнитный вклад $C_m \sim 1/T^2$, а фононный вклад $C_{ph} \sim T^3$. Мы подгоняем нашу высокотемпературную часть суммой этих двух функций с коэффициентами a, b : $C/T = a/T^2 + bT^3$, которые являются подгоночными параметрами, а затем вычитаем решеточный вклад (штриховая линия). После вычитания фононного вклада, который одинаков при измерениях во всех полях, получаем магнитную часть теплоемкости, зависимости которой от температуры для разных полей представлены на рис.11 (верхняя панель). На зависимости, измеренной в нулевом поле, видна особенность в виде размытого максимума при температуре ≈ 500 мК, которая свидетельствует о возникновении в системе ближних корреляций. Следует обратить внимание, что существенное отклонение кривых адиабатического размагничивания от парамагнитного закона также начинается приблизительно в этом диапазоне температур. Зависимости $C_m(H)$ в конечных полях демонстрируют максимумы, смещающиеся с ростом поля в сторону больших температур, что соответствует увеличению расщепления спиновых подуровней.

Далее мы интегрируем полученные кривые теплоемкости. Так как мы знаем, что абсолютное значение энтропии в нулевом поле при высоких температурах ($\ln 8$), можем кривую энтропии в нулевом поле изобразить на графике $S_m(T)$ (рис.11 нижняя панель). Здесь сплошными линиями показаны аппроксимации для идеального парамагнетика по формуле (1), в которых поле является подгоночным параметром a . Подгоночные параметры $a = 3.3, 10.6, 32.4, 21.8$ для полей $H = 0, 10, 20, 30$ кЭ, соответственно. Следует отметить, что для подгонки кривой, соответствующей нулевому полю, пришлось использовать подгоночный параметр $a \approx 3.3$ кЭ. Все остальные поля оказались близки к номинальным ($a = 10.6, 32.4, 21.8$ кЭ для полей $H = 10, 20, 30$ кЭ соответственно), что говорит о слабости молекулярных полей.

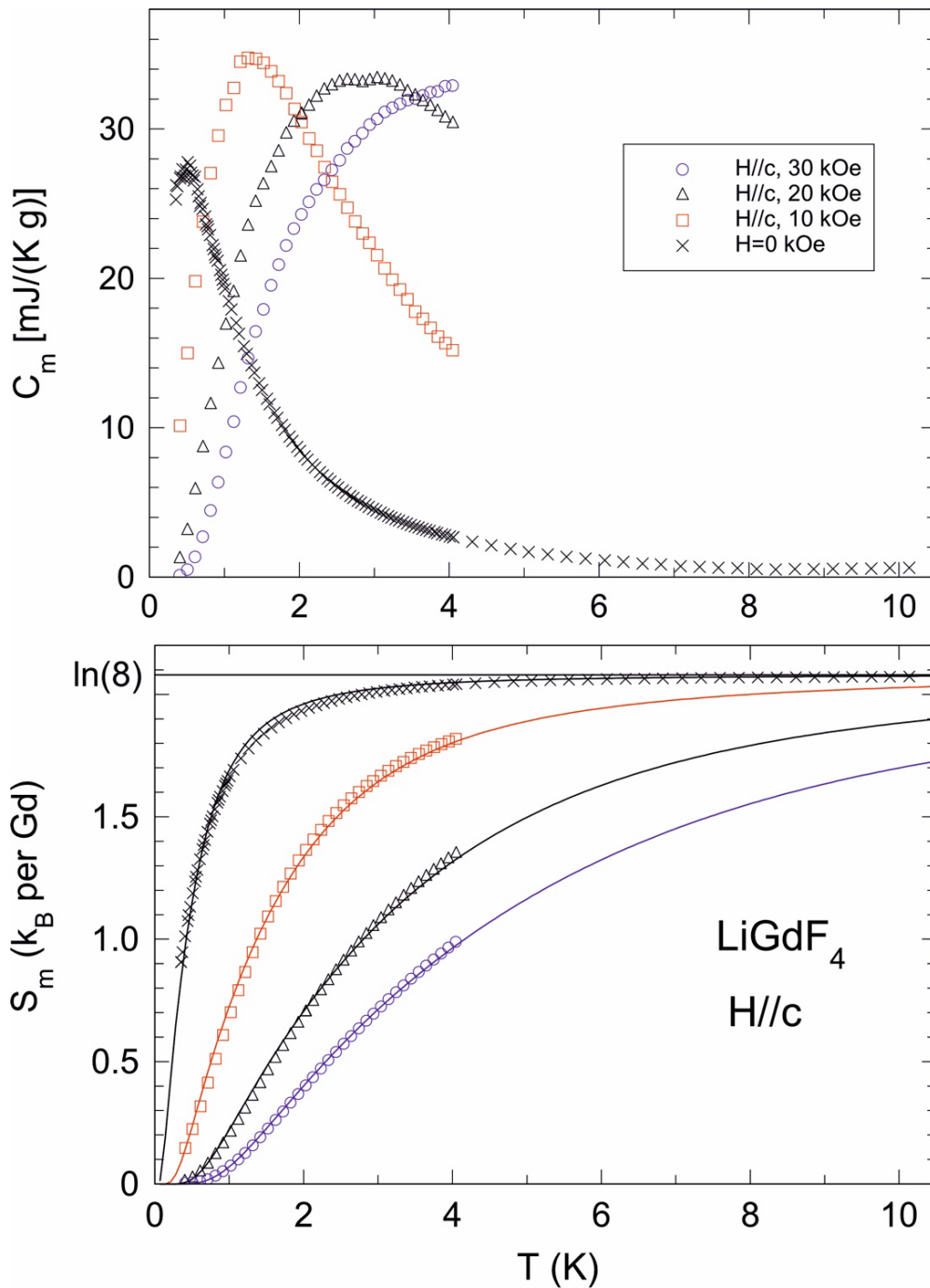


Рис. 11. Верхний график – температурные зависимости магнитной теплоемкости при различных значениях полей. Нижний график – температурные зависимости магнитной части энтропии в разных магнитных полях; сплошными линиями показаны теоретические аппроксимации для идеального парамагнетика по формуле (1).

Как обсуждалось ранее, конечной целью является определение изменения энтропии при изотермическом размагничивании, что может быть достигнуто различными способами. На рис.12 открытыми символами показаны результаты разности кривых энтропии в нулевом поле и в конечных полях

(способ 2). Для сравнения показаны результаты совместной обработки зависимостей $T(H)$ и зависимости энтропии в сильном поле $H = 30$ кЭ способом 3 (символы с крестиками). Как видно, результаты, полученные обоими методами, хорошо соответствуют друг другу, особенно для размагничивания от слабого поля 10 кЭ. Также для сравнения на графике сплошными символами приведены данные, полученные из измерения намагниченности [13] по способу 1. Также на рис.12 штрихпунктирной линией приведены аналогичные результаты для размагничивания от поля 2 Тл порошкового образца из работы [4].

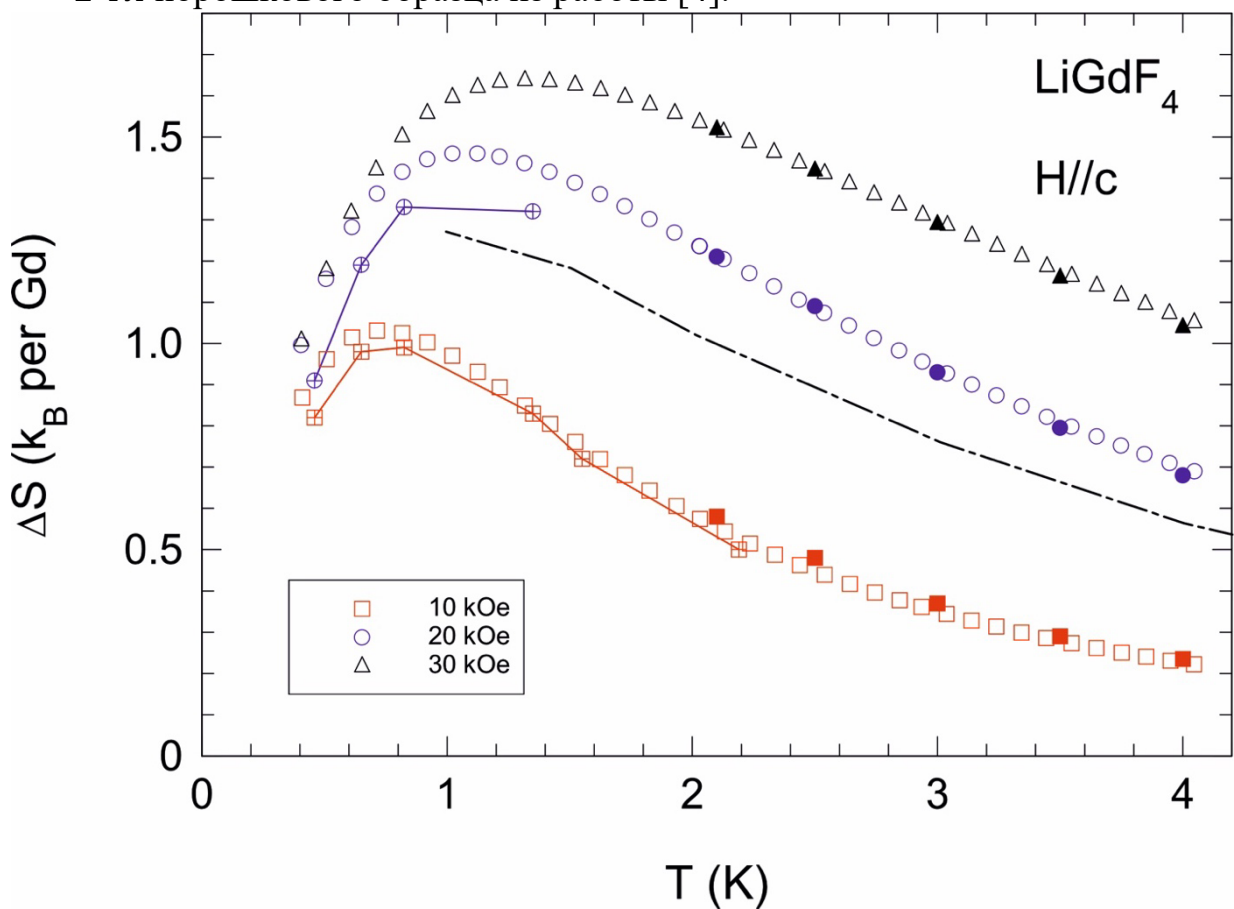


Рис. 12. Верхний график - зависимости изменения магнитной части энтропии за счет изотермического размагничивания от различных полей H_i (10, 20, 30 кЭ) до нуля при различных температурах. Открытыми символами показаны данные при интегрировании теплоемкости, закрытыми символами изображены данные по намагниченности [13], круги и квадраты с крестиками – данные, полученные из анализа кривых размагничивания и намагничивания. Штрихпунктирной линией изображена кривая, полученная на порошковом образце из статьи [4] для поля 2 Тл.

Важно отметить, что в направлении поля вдоль оси c у нас, как и ожидалось, есть существенное преимущество по сравнению с порошковым образцом. При размагничивании (особенно в области температур ~ 1 К) имеется примерно 20% отличие от порошкового образца. Данные по намагниченности хорошо ложатся на кривые, способом 2. А точки, полученные из кривых $T(H)$ (способ 3) также неплохо описывают получившиеся кривые изменения энтропии, особенно в слабом поле 10 кЭ.

5. Основные результаты и выводы

В заключение необходимо отметить, что в процессе данной дипломной работы были достигнуты следующие основные результаты:

- 1) Создана экспериментальная ячейка для адиабатического размагничивания образца. Достигнуты условия, при которых паразитные теплопритоки являются пренебрежимо малыми и не влияют на температуру образца в ходе эксперимента.
- 2) Наблюдалось существенное охлаждение образца при адиабатическом размагничивании от различных начальных условий. В диапазоне $0.5 \text{ K} \leq T \leq 4 \text{ K}$ процесс размагничивания оказался близок к идеальному парамагнетику.
- 3) Был достигнут предел охлаждения $T \approx 265 \text{ мК}$, связанный с переходом системы в упорядоченное состояние. Также на низкотемпературных кривых размагничивания наблюдаются особенности (немонотонность), что предположительно связано с особенностью фазовой диаграммы этого соединения [14].
- 4) Исследованы зависимости теплоемкости образца от температуры, измеренные в различных полях $H || c$, из которых определены соответствующие абсолютные значения энтропии.
- 5) Различными методами получены зависимости изменения энтропии при изотермическом размагничивании в широком диапазоне температур и полей. Сравнение с порошковым образцом демонстрирует существенное преимущество размагничивания монокристалла в поле, приложенном вдоль его легкой оси.

6. Благодарности

Выражаю глубокую признательность своему научному руководителю С.С.Сосину за ценные советы и помощь в работе.

Хочу выразить благодарность за предоставленные для исследования монокристаллические образцы С.В. Кораблевой, О.А. Морозову и И.В. Романовой (Казанский Федеральный Университет).

Также выражаю благодарность за предоставление данных по теплоемкости С.Гаврилкину, А.Цветкову (Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской академии наук).

Хочу сказать огромное спасибо за техническую помощь в изготовлении деталей установки В.Е. Трофимову.

7. Список литературы

- [1] F. Pobell, *Matter and methods at low temperatures*. Springer, 2007.
- [2] J. S. Gardner, M. J. P. Gingras, and J. E. Greedan, “Magnetic pyrochlore oxides,” *Rev Mod Phys*, vol. 82, no. 1, pp. 53–107, Jan. 2010, doi: 10.1103/RevModPhys.82.53.
- [3] M. E. Zhitomirsky, “Enhanced magnetocaloric effect in frustrated magnets,” *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 67, no. 10, p. 7, 2003, doi: 10.1103/PhysRevB.67.104421.
- [4] T. Numazawa, K. Kamiya, P. Shirron, M. Dipirro, and K. Matsumoto, “Magnetocaloric effect of polycrystal GdLiF₄ for adiabatic magnetic refrigeration,” in *AIP Conference Proceedings*, 2006, pp. 1579–1580. doi: 10.1063/1.2355309.
- [5] P. Babkevich *et al.*, “Neutron spectroscopic study of crystal-field excitations and the effect of the crystal field on dipolar magnetism in LiR F₄ (R=Gd, Ho, Er, Tm, and Yb),” *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 92, no. 14, Oct. 2015, doi: 10.1103/PhysRevB.92.144422.
- [6] P. Wikus, E. Canavan, S. Trowbridge Heine, K. Matsumoto, and T. Numazawa, “Magnetocaloric Materials and the Optimization of Cooling Power Density.” [Online]. Available: <https://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=20150022190>
- [7] S. S. Sosin *et al.*, “Microscopic spin Hamiltonian for a dipolar-Heisenberg magnet LiGdF₄ from EPR measurements,” Oct. 2022, [Online]. Available: <http://arxiv.org/abs/2210.09725>
- [8] О. В. Лоунасмаа, “Принципы и методы получения температур ниже 1К,” 1977.
- [9] Y. Tokiwa, S. Bachus, K. Kavita, A. Jesche, A. A. Tsirlin, and P. Gegenwart, “Frustrated magnet for adiabatic demagnetization cooling to milli-Kelvin temperatures,” *Commun Mater*, vol. 2, no. 1, Dec. 2021, doi: 10.1038/s43246-021-00142-1.

- [10] S. S. Sosin *et al.*, “Magnetocaloric effect in pyrochlore antiferromagnet $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$,” *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 71, no. 9, Mar. 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.71.094413.
- [11] A. H. Cooke, D. A. Jones, F. A. Silva, and M. R. Wells, “Ferromagnetism in lithium holmium fluoride-LiHoF₄: I. Magnetic measurements,” 1975.
[Online]. Available: <http://iopscience.iop.org/0022-3719/8/23/021>
- [12] М.П. Малков, “Справочник по физико-техническим основам криогеники,” *Москва: Энергоатомиздат*, 1985.
- [13] Будет опубликовано
- [14] Будет опубликовано