

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет електроніки та інформаційних технологій

Кафедра електроніки, загальної та прикладної фізики

Кваліфікаційна робота магістра

**ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ СПОЛУК МОЛІБДЕНУ І
РІДКОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ ЯК МАГНІТНИХ ІЗОЛЯТОРІВ**

Магістрант гр. ЕПм-81н

А.І. Фролов

Науковий керівник,
к.ф.-м.н., доцент

О.П. Ткач

Науковий консультант
від Університету П.Й. Шафарика
д. філософії, доцент

В. Ткач

Завідувач кафедри ЕЗПФ,
д.ф.-м.н., професор

І.Ю. Проценко

Суми – 2020

РЕФЕРАТ

Мета кваліфікаційної роботи магістра полягала у вивченні зміни температурної залежності теплових характеристик молібденових сполук на основі рідкоземельного йону Gd^{3+} в зовнішньому магнітному полі.

Під час виконання роботи використовували такі прилади, як “Quantum Design PPMS”, ЕПР-спектрометр “Bruker ELEXSYS E500” та мікроскоп вторинних електронів “TESCAN Mira-3”. Для апроксимацій, опрацювання графіків та виконання математичних симуляцій використовувалося наступне програмне забезпечення: OriginPro та MATLAB з модулем EasySpin.

У результаті проведення наукових досліджень установлено, що досліджуваний зразок $CsGd(MoO_4)_2$ має магнітні анізотропні властивості, температурну залежність теплопровідності від зовнішнього магнітного поля, що повністю описується теоремою Дебая для теплопровідності твердого тіла. Як результат був зроблений висновок про можливість використання даного зразка для досліджень зміни теплових властивостей магнітних ізоляторів на основі рідкоземельного йону Gd^{3+} . Результати роботи представлені на конференціях «Фізика, електроніка, електротехніка ФЕЕ :: 2020», 17th Czech and Slovak Conference on Magnetism.

Робота викладена на 32 сторінках, зокрема, містить 19 рисунків, 2 таблиці, список використаних джерел із 26 найменувань.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: НАМАГНІЧЕНІСТЬ, ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ, ФОНОНИ, ТЕПЛОЄМНІСТЬ, ТЕОРЕМА ДЕБАЯ, МАГНІТНА АНІЗОТРОПІЯ, Gd^{3+}

Зміст

ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1 ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ СПОЛУК МОЛБДЕНУ І РІДКОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ ЯК МАГНІТНИХ ІЗОЛЯТОРІВ	6
1.1 Кристалічна ґратка та перша зона Бріллюена	6
1.2 Модель Дебая для теплоємності твердого тіла	8
1.3 Процеси розсіювання фононів у кристалічному зразку	11
1.4 Магнітна підсистема CsGd(MoO ₄) ₂	13
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	16
2.1 Дослідження електронного парамагнітного резонансу	16
2.2 Вимірювання теплопровідності	18
2.3 Калібрування системи PPMS за допомогою зразку Ni.....	18
РОЗДІЛ 3 ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕПЛОЄМНОСТІ ТА ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ ЗРАЗКІВ НА ОСНОВІ Gd³⁺	22
3.1 Теплопровідність CsGd(MoO ₄) ₂	22
3.2 Аналіз ЕПР спектрів	24
3.3 Теплоємність CsGd(MoO ₄) ₂	26
3.4 Вплив зовнішнього магнітного поля на теплопровідність	28
ВИСНОВКИ	29
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	30

ВСТУП

Магніто-ізоляторні системи, що базуються на рідкоземельних іонах типу Gd^{3+} , набули своєї популярності ще на початку XXI століття. Однією із можливих сфер використання матеріалів даного типу є магнітне охолодження при дуже низьких температурах [1]. Деякі властивості іонів Gd^{3+} , а саме розщеплення електронних рівнів, відбувається при температурі близькій до 1 К, що приводить до зміни поведінки таких залежностей, як теплопровідність та теплоємність від температури у зовнішньому магнітному полі.

Інше можливе застосування даного іону є використання його як квантовий біт (кубіт) у квантових процесорах [2]. Для цього необхідно досконально знати його електронну структуру та поведінку у різних випадках та під впливом зовнішніх чинників.

Результати наукової праці сфокусовані на вивченні магнітної підсистеми кристалічного матеріалу на основі рідкоземельного іону Gd^{3+} , а саме – $CsGd(MoO_4)_2$. Основною ціллю вивчення стала магнітна підсистема даного матеріалу, але була досліджена і підсистема кристалічної ґратки та її вклад в теплоємність зразка. Зразок має шарову склоподібну структуру та дещо жовтуватий відтінок. Деякі характеристики, як параметри кристалічної решітки та методи отримання зразку вже були досліджені та описані у роботі [3].

Всі дослідження проводилися при температурах близьких до 1 К при наявності (до 8 Тл) та відсутності зовнішнього магнітного поля. Основними параметрами для вимірювання були питома теплоємність та теплопровідність зразка. Отримані результати були порівняні з раніше отриманими даними у роботах [4], [5] та [3]. Температурна залежність питомої теплоємності була пояснена за допомогою теорії Дебая про теплоємність твердого тіла та процесами розсіювання: перекидування (Umklapp) та фонон-фононної взаємодії.

Результати роботи представлені на конференціях «Фізика, електроніка, електротехніка ФEE :: 2020», 17th Czech and Slovak Conference on Magnetism.

РОЗДІЛ 1 ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ СПОЛУК МОЛІБДЕНУ І РІДКОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ ЯК МАГНІТНИХ ІЗОЛЯТОРІВ

1.1 Кристалічна ґратка та перша зона Бріллюена

Кристалічна структура складається являє собою періодичну систему. Зважаючи на позицію атомів (вузлів) в ґратці, їх можна розділити на різні види та типи – решітки Браве [6]. Атоми в ґратці можуть рухатися як еластичні хвилі через наявність еластичних зв'язків між вузлами [7]. Еластичні хвилі описуються двома найважливішими величинами – частотою ω і хвильовим вектором q . Для зразку можна навести найпростішу ситуацію: нехай існує елементарна кристалічна комірка, що складається з одного атома; в даному випадку поведінка хвильового вектора описується однією поздовжньою і двома поперечними модами, дані моди називаються акустичними. Схематична ілюстрація поведінки хвильового вектора в моноатомній решітці зображена на рис. 1.1.

Кристалічний матеріал з невеликою кількістю атомних площин може бути описаний як система з двома атомами в елементарній комірці. Кожен атом має власну масу і тому система поділяється на площини з масою M і m відповідно. Прикладом такої моделі в даній дослідницькій роботі виступає кристалічна структура $\text{CsGd}(\text{MoO}_4)_2$, що зображена в схематичному вигляді на рис. 1.2 (а). Три акустичні (одна поздовжня і дві поперечні) та $3p - 3 = 3$ оптичні моди представлені в даній системі [5].

Відмінність між акустичними і оптичними модами зображена на рис. 1.2 (б). Два типи атомів в елементарній комірці осцилюють в протифазі один до одного в оптичній моді, а в акустичній – навпаки в фазі.

Частота осциляцій ω може бути отримана з рівняння 1.1:

$$\omega^2 = \frac{2}{M} \sum_{p>0} C_p (1 - \cos pKa), \quad (1.1)$$

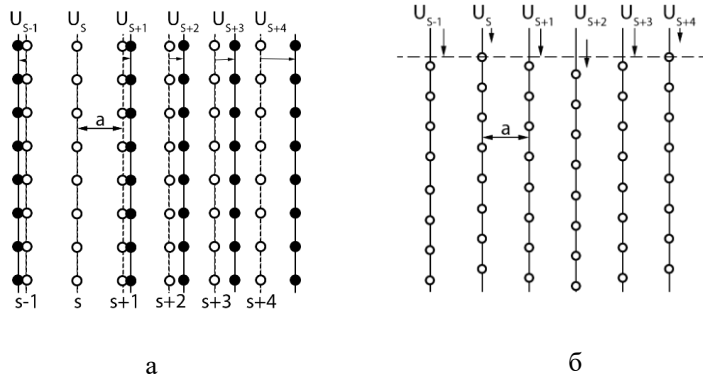


Рис. 1.1. Схематичне зображення еластичних хвиль в моноатомній решітці при поздовжньому (а) та поперечному (б) напрямку хвильового вектора. Величина U відповідає зміщенню атомної площини s , а величина a – відстані між цими площинами

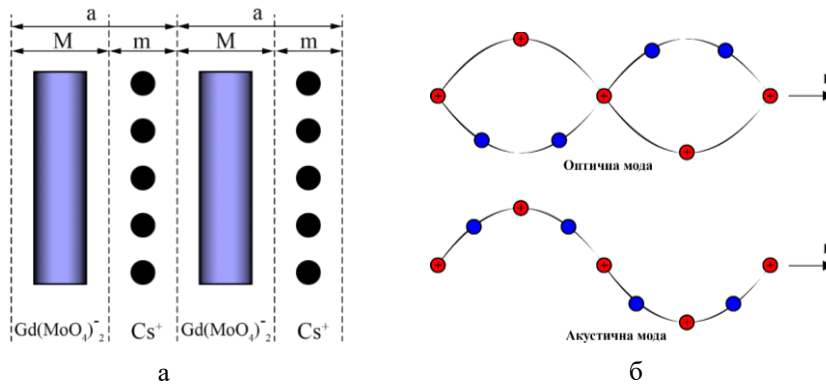


Рис. 1.2. Схематичне зображення кристалічної структури $\text{CsGd}(\text{MoO}_4)_2$ (а) як приклад двохатомної структури з параметром решітки a та атомами різних мас (M та m). Поперечна оптична та акустична моди в ідентичній системі з двома атомами (б)

де a – параметр решітки, K – хвильовий вектор, M – маса атома, а параметр C_p представляє силову константу. Дисперсійна залежність даного рівняння представлена на рис. 1.3.

Відношення зміщення атомної площини U для двохатомної системи представлена в вигляді експоненціальної функції $\frac{u_{s+1}}{u_s} = \frac{ue^{i(s+1)qa}}{ue^{isqa}} = e^{iqa}$ [8], де U_s представляє зміщення U атомної площини s . Дана функція набуває істотного значення лише коли аргумент qa знаходиться в діапазоні $-\frac{\pi}{a} \leq q \leq \frac{\pi}{a}$. Хвильовий вектор q досягає лише дискретних значень, тому що кристал – дискретний об'єкт. Але за границями першої зони Бріллюена дана величина не має фізичного змісту; в такому випадку значення $G = \frac{2\pi}{a}$ вводиться лише для того, аби означити хвильовий вектор в першій зоні Бріллюена, де G – вектор оберненої решітки [9].

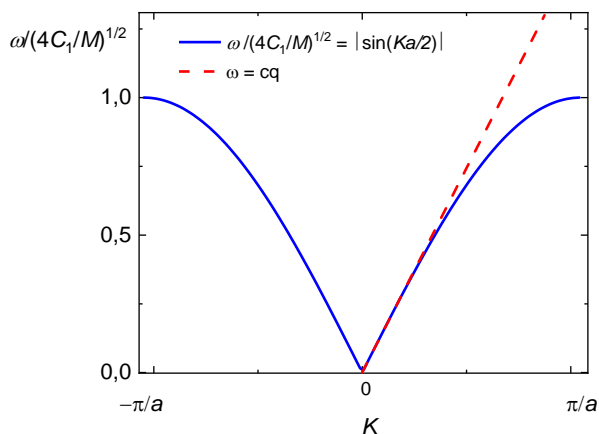


Рис. 1.3. Залежність частоти осциляцій ω від хвильового вектора K за рівнянням 1.1 коли $\pi/a < K < -\pi/a$

1.2 Модель Дебая для теплоємності твердого тіла

Дебаївське наближення ґрунтується на припущенні, що $\omega = cq$, де c – швидкість звуку в твердому тілі, хвильовий вектор q може досягти максимальних значень q_{Deb} , а також на тому, що існує мінімальна довжина хвилі $\lambda = 2a$ і

максимальна частота $\omega_{Deb} = cq_{Deb}$ (Дебаївська частота) для даного тіла, тому що $q = \frac{2\pi}{\lambda}$ [10].

Частота коливань завжди квантується, як і хвильовий вектор. За теорією Дебая число вібраційних мод рівняється N , що відповідає числу атомів у кристалі. Квазічастинкою (квантом) коливального, або теплового, руху називається фонон, енергія якого описується поняттям $\hbar\omega$ і хвильовим вектором q . Коливання ширяться твердим тілом у вигляді еластичної хвилі, яка в свою чергу описується рівнянням $u(r, t) = u_0 e^{i(\omega t + qr)}$. Енергія коливання описується поняттям «амплітуда осциляцій»:

$$u_0 = \sqrt{2 \frac{(n + \frac{1}{2}) \hbar}{\rho V \omega}} \quad (1.2)$$

де ρ – густина твердого тіла, V – об'єм тіла, а n представляє розподіл Бозе-Ейнштейна $n(\omega) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}$. Енергія коливання вібраційного мода для квантового числа n дорівнює $E = (n + \frac{1}{2}) \hbar\omega$ [9].

Теорема Дебая здатна описати теплову залежність фононної теплопровідності твердого тіла. За даною теорією теплоємність описується законом T^3 при низьких температурах, а при високих – прямує до значення $3R$, де R – універсальна газова стала. Верхня межа теплопровідності відповідає значенню Дюлонга-Пті [11].

Повна енергія системи за Дебаївським наближенням (коли фононні коливання лежать в діапазоні $\omega \in <0, \omega_{Deb}>$) дорівнює:

$$U = \int d\omega D(\omega) n(\omega) \hbar\omega = \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{V \omega^2}{2\pi^2 v^3} \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}, \quad (1.3)$$

де $D(\omega)$ – густина станів, що розраховується як

$$D(\omega) = \frac{V\omega^2}{2\pi^2v^3}, \quad (1.4).$$

де V – об'єм тіла, а v – швидкість звука в ньому. Фоновна теплоємність за Дебаївським наближенням дорівнює:

$$C^ph = \frac{k_B}{2\pi^2v} \left(\frac{k_B}{\hbar}\right)^3 T^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^{xT} \tau(\omega, T)}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (1.5)$$

де N – число атомів, Θ_D – температура Дебая, k_B – стала Больцмана $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$.

Температура Дебая розраховується за відношенням $\Theta_D = \frac{\hbar v}{k_B} \left(\frac{6\pi^2 N}{V}\right)^{\frac{1}{3}}$ [6]. За рівнянням (1.5) можливо побудувати залежність фоновної теплоємності від температури тіла. Дана крива зображена на рис. 1.4.

В своїх дослідженнях Дебай описує теорію транспорту тепла Q твердим тілом як градієнт dT/dx :

$$Q = K \frac{dT}{dx}, \quad (1.6)$$

де K – коефіцієнт теплопровідності за кінетичною теорією газів [8].

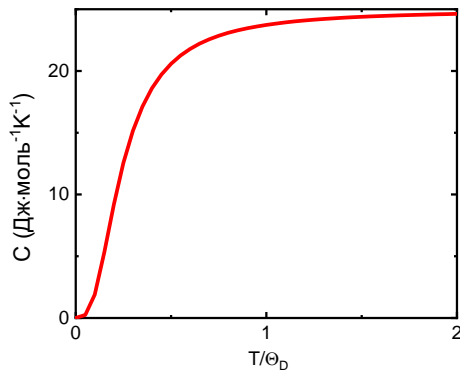


Рис. 1.4. Питова теплоємність твердого тіла в залежності від T/Θ_D за Дебаївською моделлю теплоємності твердого тіла

$$K = \frac{1}{3} C v l, \quad (1.7)$$

де C – питома теплоємність матеріалу, v – середня швидкість квазічастинки (в нашому випадку – фонон; швидкість звуку), а l – це довжина вільного пробігу квазічастинки. В досліджуваному зразку $\text{CsGd}(\text{MoO}_4)_2$ довжиною l виступає товщина кристалічного шару, що буде доведено та пояснено в ході проведення експериментів. Кількість фононів зростає з підвищенням температури ведучи до конкретного максимуму, а довжина вільного пробігу l – навпаки, зменшується. Для температури $T > \Theta_D$ вона є пропорційна $l \sim 1/T$.

Теплоємність C твердого тіла при високих температурах $T > 300^\circ\text{K}$ майже постійна, тоді як теплопровідність K пропорційна до $1/T$. Низькотемпературна межа $T \rightarrow 0^\circ\text{K}$ обумовлена низьким числом зіткнень через малу густину фононів і збільшення їхньої довжини вільного пробігу $l \rightarrow \infty$ (для ідеального нескінченного кристалу). Для реального кристалу $l \rightarrow L$ через найменшу відстань в кристалі (L – товщина кристалічного шару, відстань між дефектами тощо).

Враховуючи все вищесказане можна зробити наступні висновки:

- теплопровідність ідеального нескінченного кристалу можна описати лише фонон-фононним розсіюванням;
- в ідеальному кристалі, що має кінцеві розміри, теплопровідність може описуватися процесами розсіювання на межах цього кристалу;
- в реальному кристалі для опису теплопровідності використовується поняття неідеальності (дефектів) кристалічної ґратки.

Модель Дебая з врахуванням усіх можливих процесів розсіювання в кристалічному тілі дає з високою точністю результат значення теплопровідності.

1.3 Процеси розсіювання фононів у кристалічному зразку

В рівнянні (1.5) функція $\tau(\omega, T)$ описує повний час релаксації системи, враховуючи як магнітні і фононні, так і кристалічні процеси розсіювання в

залежності від температури. В загальному вигляді її можна записати як $\frac{1}{\tau} = \sum_i \frac{1}{\tau_i}$, де τ_i – час релаксації відповідної складової. Враховуючи, що в нашій системі $\text{CsGd}(\text{MoO}_4)_2$ присутні конкретні види процесів розсіювання [4], то повний вигляд даного виразу буде записаний як (1.8) [12]:

$$\tau^{-1} = \tau_{bd}^{-1} + \tau_{pt}^{-1} + \tau_{um}^{-1} + \tau_{res}^{-1} \quad (1.8)$$

де τ_{bd} , τ_{pt} , τ_{um} і τ_{res} відповідають інтерфейсному часу релаксації, часу релаксації точкових дефектів, процесу перекиду (Umklapp process) та магнітного збудження відповідно.

Високотемпературні трифононні процеси розсіювання можуть бути описані виразом $K_1 + K_2 = K_3 + G$, де K – хвильовий вектор, а G – вектор зворотної решітки [8]. Всі вектори мають знаходитися в першій зоні Бріллюена, в інакшому випадку вони мають бути трансформовані до таких за участі вектора G . Подібний процес при $G = 0$ (рис. 1.5, а) називається нормальним процесом (N-process) і

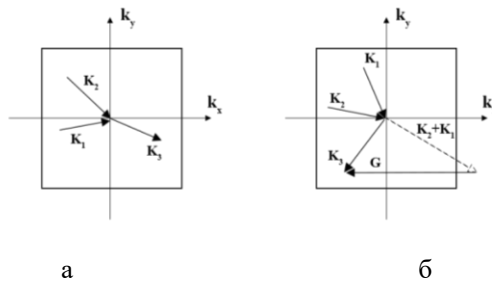


Рис. 1.5. Трифононні процеси розсіювання: а – нормальний процес, б – процес «перекидування»

спостерігається лише в монокристалічних решітках матеріалів високої якості. У випадку коли $G \neq 0$ (рис. 1.5, б) відбувається, так званий, процес перекиду (U-process) і описується як:

$$\tau_{um}^{-1} = UT\omega^3 e^{-\frac{\Theta_D}{uT}}, \quad (1.9, a)$$

або

$$\tau_{um}^{-1} = UT\omega^2 e^{-\frac{\theta_D}{uT}}, \quad (1.9, б)$$

де U та u – параметри «регулювання», які можна визначити лише шляхом апроксимацій.

1.4 Магнітна підсистема $\text{CsGd}(\text{MoO}_4)_2$

Магнітна підсистема магнітних ізоляторів складається з окремих іонів, що утворюють кристалічну решітку. В залежності від типу іону, відстані та симетрії лігандів (або адентів) магнітні властивості матеріалу можуть дуже сильно відрізнятися.

В нашому випадку магнітна система базується на рідкоземельних матеріалах, що характеризуються слабкими диполь-дипольними взаємодіями. Система, що вивчається в даній науковій роботі, $\text{CsGd}(\text{MoO}_4)_2$, відноситься до сімейства $\text{MRe}(\text{MoO}_4)_2$ (M^+ – іон лужного металу, Re^{3+} – рідкоземельний іон), в якому анізотропія окремого йону має більший вплив на магнітну складову, а ніж диполь-дипольна.

Властивості окремого йону можуть бути описані за допомогою теорії кристалічного електричного поля, повна енергія якого описується наступним Гамільтоніаном:

$$\hat{H} = \hat{H}_{kin} + \hat{H}_{ee} + \hat{H}_{soc} + \hat{H}_{CEF}, \quad (1.10)$$

де \hat{H}_{kin} , \hat{H}_{ee} , \hat{H}_{soc} і \hat{H}_{CEF} представляють кінетичну енергію, електрон-електронну взаємодію, спин-орбітальну взаємодію і кристалічне поле, відповідно.

На параметр \hat{H}_{CEF} і магнітні властивості матеріалу впливають ліганди, які оточують іони. В залежності від величини параметру \hat{H}_{CEF} кристалічне поле поділяється на такі типи: сильне ($\hat{H}_{CEF} > \hat{H}_{ee} > \hat{H}_{soc}$), що є характерним для $4d$ та $5d$

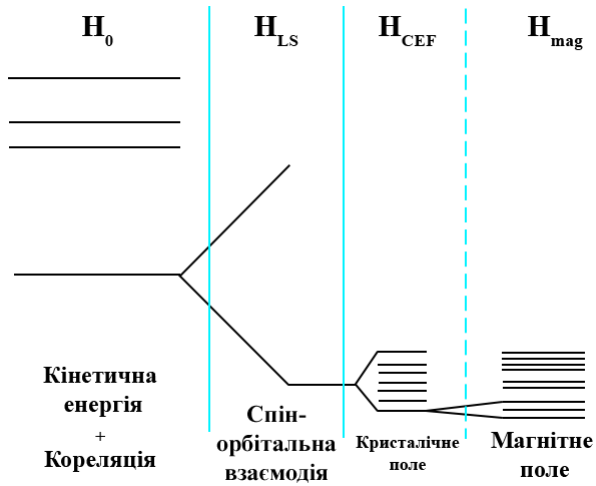


Рис. 1.6. Схематичний вигляд щеплення електронних енергетичних рівнів у випадку слабого кристалічного поля (H_{CEF}).

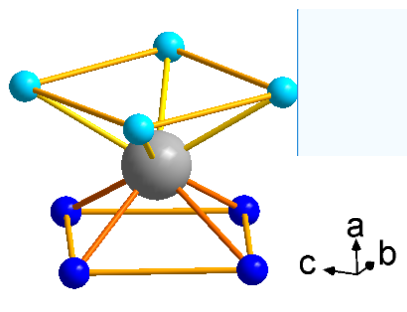


Рис. 1.7. Схематичний вигляд іону Gd^{3+} (сірий) оточеного вісьмома атомами кисню O^{2-} (блакитні та сині)

Добавлено примечание ([R1]): Зменшити а, в, с – 14 шрифт

електронних систем; середнє ($\hat{H}_{ee} > \hat{H}_{CEF} > \hat{H}_{soc}$), що проявляється у випадку $3d$ металів; слабке ($\hat{H}_{ee} > \hat{H}_{soc} > \hat{H}_{CEF}$), що відповідає випадку, описаному в даній роботі. Схематичний вигляд розщеплення енергетичних рівнів у випадку слабого кристалічного поля зображений на рис. 1.6.

Враховуючи все вище сказане, Гамільтоніан магнітної системи, що базується на іоні рідкоземельного металу, буде мати наступний вигляд:

$$\hat{H} = \hat{H}_{free} + \hat{H}_{CEF} + \hat{H}_{DD} + \hat{H}_{Zeeman}, \quad (1.11)$$

де \hat{H}_{DD} представляє диполь-дипольну взаємодію, а \hat{H}_{Zeeman} проявляється лише у випадку зовнішнього магнітного поля.

Ефект кристалічного поля може бути описаний як $H_{CEF} = \sum_{k,q} B_k^q \hat{O}_k^q(S)$, де B_k^q представляє параметри кристалічного поля, а O_k^q – еквівалентні оператори [5].

Досліджувана система $\text{CsGd}(\text{MoO}_4)_2$ складається з одного іону Gd^{3+} оточеного 8-ма атомами кисню O^{2-} , що формують дещо вироджену антипризму (рис. 1.7).

Основний стан Gd^{3+} відповідає ізотропному і становить ${}^8S_{7/2}$ ($L = 0, S = 7/2, g_J = 2$) [10]. При високих температурах магнітна компонента даної системи може бути описана даним Гамільтоніаном: $H = H_{CEF} + g_J \mu_B S B$, де S та μ_B відповідають спіну та магнетону Бора відповідно. Система має парамагнітні властивості, і тому параметром \hat{H}_{DD} можна знехтувати. Остання частина Гамільтоніану, а саме \hat{H}_{Zeeman} описує ефект Зеемана [13], при якому відбувається розщеплення вироджених квантово-механічних станів.

РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1 Дослідження електронного парамагнітного резонансу

Вимірювання електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) було реалізовано за допомогою X-Band ЕПР-спектрометра ELEXIS II E500 (рис. 2.1). Даний прилад працює на фіксованій частоті магнітного поля 9,4 ГГц, в температурному діапазоні від 300 до 1,8 °К і магнітному полі до 1 Тл. Даний ЕПР-спектрометр встановлений в Університеті ім. Павла Йозефа Шафарика в м. Кошице, Словаччина.

Вимірювання проводилися при температурі $T \approx 2$ °К в магнітному полі $B = 1$ Тл. Кутову залежність ЕПР сигналу було отримано за допомогою гоніометра. Тонка пластина досліджуваного зразка була зафіксована на поверхні кварцового резонатора за допомогою клею “Ariezon N”.

Базові принципи вимірювання ЕПР сигналу можна описати за допомогою системи зі спіном $S = 1/2$ розміщеної в магнітному полі $B \parallel z$. Спінова складова даної системи може бути записана за допомогою Гамільтоніану $H = \frac{g\mu_B}{\hbar} S^z B^z$, де z – це вісь квантизації. Вона має два ступені свободи, з чого випливає, що спіновий момент обертається навколо осі z в двох протилежних напрямках: $E_{1,2} = \pm g\mu_B B^z \frac{1}{2}$ [14]. Частота цього обертання називається Ларморовою частотою $\omega_L = \frac{g\mu_B B}{\hbar} = -\gamma B$, де $\gamma = M/L$ – магнітомеханічне співвідношення. Схематичний вигляд такої прецесії при $S = 1/2$ зображений на рис. 2.2. Різниця енергій $\Delta E = E_2 - E_1$ залежить від g -фактору і змінюється в залежності від зовнішнього магнітного поля. Перехід між E_1 та E_2 відбувається шляхом прикладення електромагнітної енергії рівної виразу $\Delta E = h\nu$, що називається резонансним станом, де ν – це частота, згенерована ЕПР спектрометром, а h – стала Планка.

Процес заселення положень $N_{1/2}$ і $N_{-1/2}$ в станах $M_s = 1/2$ та $M_s = -1/2$ може бути описаний так званім коефіцієнтом заселення $N_{1/2}/N_{-1/2} = e^{-\Delta E/kT}$ (якщо $N = N_{1/2} + N_{-1/2}$) в статичному зовнішньому полі B . Коли електромагнітна енергія

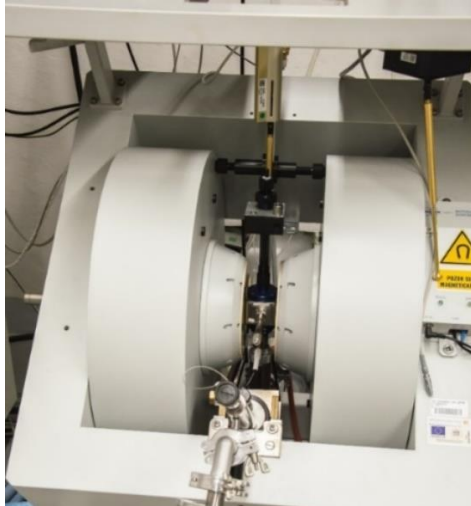


Рис. 2.1. Зовнішній вигляд ЕПР спектрометра ELEXIS II E500

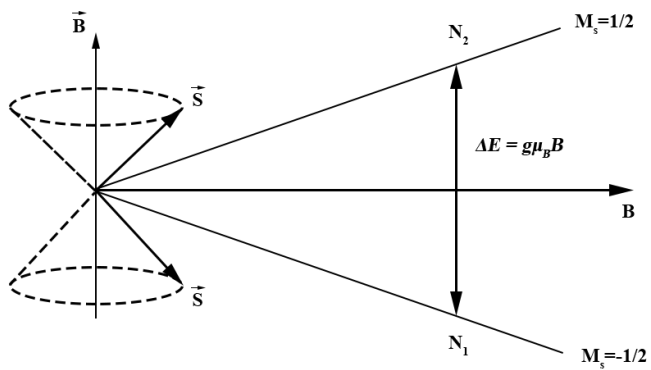


Рис. 2.2. Схематичний вигляд спінової прецесії в системі $S = 1/2$ при зовнішньому магнітному полі B (ліва частина) та розщеплення енергетичних рівнів у зовнішньому полі (права частина)

абсорбується цей коефіцієнт змінюється. Через спін-решіткову взаємодію відбувається процес магнітної релаксації, що приводить до переходу магнітного іону до основного стану. Тоді енергія ΔE переноситься до кристалічної ґратки.

2.2 Вимірювання теплопровідності

Вимірювання теплопровідності зразка $\text{CsGd}(\text{MoO}_4)_2$ проводилося на Система приладі вимірювання фізичних властивостей (Physical Property Measurement System (PPMS)). Для цього було використано так звану опцію теплового транспорту (англ. – Thermal Transport Option, або ТТО). ТТО дозволяє проводити вимірювання в діапазоні від 1,9 до 390 °К. Залежність теплопровідності від температури може бути отримана 2-ма методами: стаціонарним (steady-state) та безперервним (continuous). Обидва методи працюють на тій же експериментальній установці: при наявності двох термометрів та одного нагрівача. Термометри «*CERNOX 1050*», що були використані в даному досліді, мають електричний опір близько 80 Ом при кімнатній температурі. При низьких температурах (близько 1,8 К) опір збільшується на декілька порядків і приблизно дорівнює 10 кОм. Опір нагрівача залишається постійним на всьому інтервалі температур і становить 2 кОм.

В залежності від типу та форми досліджуваного зразка обирається тип кріплення. Якщо зразок має невеликі розміри (відносно висоти до діаметра) застосовують двопластинні кріплення, в яких нагрівач та перший термометр (T_{hot}) об'єднані спільною площею, як показано на рис. 2.3 (а). У випадку коли геометрія зразка дозволяє встановити окремі контакт для кожного з кріплень, то для нагрівача та термометрів використовуються окремі провідники (рис. 2.3, б).

2.3 Калібрування системи PPMS за допомогою зразку Ni

Першим кроком при проведенні експериментів з вимірювання питомої теплоємності та теплопровідності зразків у системі PPMS є процес калібрування. При калібруванні даної системи використовуються зразки Ni (рис. 2.4), що мають

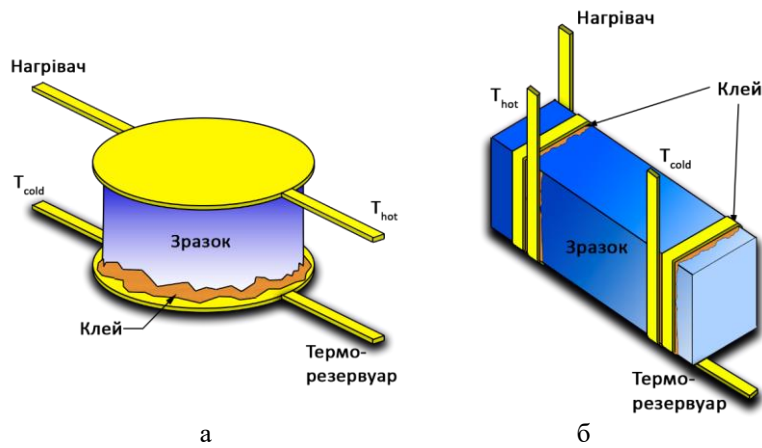


Рис. 2.3. Типи ТТО кріплень для зразків, що мають різну форму:
а – двопластинне кріплення; б – чотириконтактне кріплення

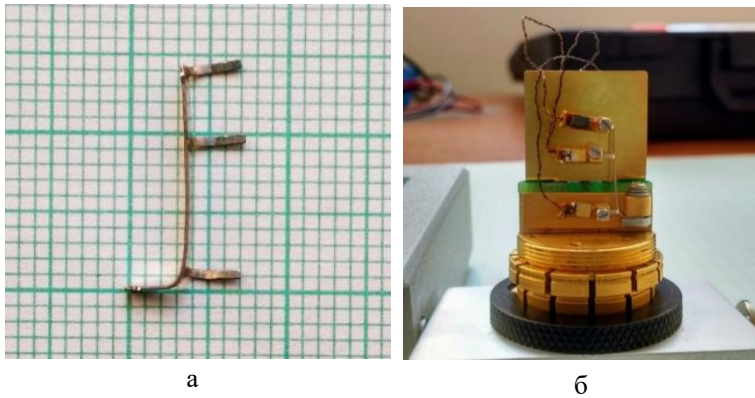
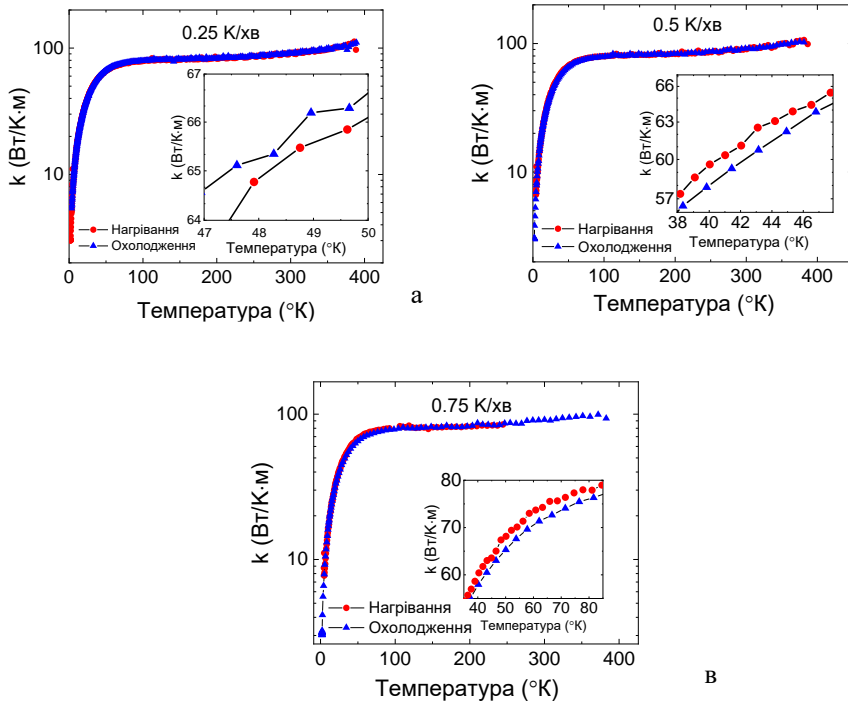


Рис. 2.4. Еталонні зразки Ni: а – у порівнянні з міліметровим папером;
б – закріплений та підготований до поміщення у PPMS



б

Рис. 2.5. Температурна залежність теплопровідності зразку Ni при швидкості нагрівання/охолодження в 0,25 К/хв (а), 0,5 К/хв (б) та 0,75 К/хв (в)

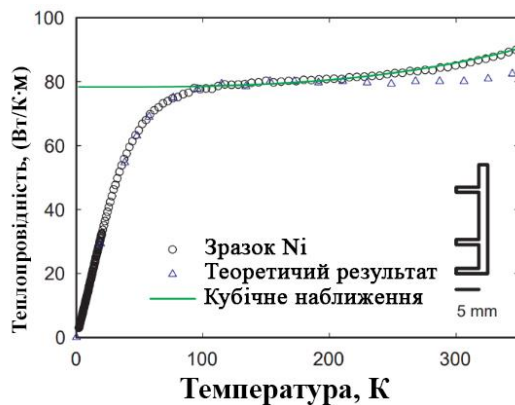


Рис. 2.6. Теплова залежність теплопровідності зразку Ni взятої з джерела [15]

заздалегідь відомі та виміряні виробником параметри і використовуються у вигляді еталону.

Процес калібрування полягає у наступному. Зразок Ni закріплюється у тому ж устаткуванні, що й експериментальний зразок та розміщується у вимірювальний простір PPMS. Після закріплення устаткування починається вимірювання теплоємності зразку. Процес складається з двох етапів – охолодження та нагрівання. Зразок охолоджується за допомогою рідкого азоту до температури 1 К, після чого одразу ж починається процес нагрівання. Дослід проводиться декілька разів при різних швидкостях охолодження/нагрівання. В нашому випадку було проведено 3 вимірювання при швидкостях 0,25 К/хв, 0,5 К/хв та 0,75 К/хв. Отримані криві залежності представлені на рис. 2.5 (а-в).

З отриманих графіків можна побачити чітке зростання теплопровідності зразків в інтервалі 1-100 К. У третьому випадку на другому інтервалі помітно невеликі шуми, що може бути пов'язане з зовнішніми шумами та неточністю термометрів. Також причиною такої поведінки могло стати зміщення від початкового положення дротів, що з'єднують термометри з устаткуванням через низьку температуру.

Для підтвердження правильності калібрування устаткування було використано дані з теплоємності виміряної розробниками обладнання (рис. 2.6).

З отриманих даних можна зробити висновок, що обладнання відкаліброване та готове до проведення експериментів. Наступним кроком буде вимірювання теплоємності кристалічних зразків $\text{CsGd}(\text{MoO}_4)_2$.

РОЗДІЛ 3 ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕПЛОЄМНОСТІ ТА ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ ЗРАЗКІВ НА ОСНОВІ Gd^{3+}

3.1 Теплопровідність $CsGd(MoO_4)_2$

Використаний в даній науковій роботі зразок $CsGd(MoO_4)_2$ був виготовлений в фізико-технічному інституті низьких температур ім. Б. І. Веркіна НАН України, м. Харків. Даний кристал відноситься до матеріалів просторової групи $R_{cm}(D_{2h}^3)$ з 2-ма складовими кристалічної решітки. Параметри кристалічної решітки наступні: $a = 0,925$ нм, $b = 0,507$ нм і $c = 0,805$ нм [3].

Даний матеріал характеризується шаруватою структурою та слабкою електростатичною взаємодією між площинами bc . Окремі площини складаються з шарів $Gd^{3+}[MoO_4]^{2-}$, що розділені між собою іонами Cs^+ . Мінімальна дистанція між іонами Gd^{3+} знаходиться у напрямку вісі c і становить $c/2$.

Для початку вимірювання до програмного забезпечення обладнання необхідно додати геометричні параметри зразку (рис. 3.1), а саме: площу перерізу S , повну площу поверхні A та відстань між закріпленими термометрами D . Ці параметри є представлені у табл. 3.1. Вимірювання теплопровідності проводилося включаючи низькотемпературне вимірювання в діапазоні температур 0,1-3 К. Отримані результати вимірювання представлені у вигляді температурної залежності теплопровідності на рис. 3.2.

Вимірювання проводилося в інтервалі температур від 0,1 до 61 К. Отримані величини при першому вимірюванні були незадовільними, оскільки в діапазоні температур приблизно від 6 до 10 К були помітний високий рівень шуму. Саме тому було прийняте рішення відкинути дані в даному діапазоні, встановити інший термометр та провести повторне вимірювання величини. Отримані дані з вимірювання новим термометром зображені на рис. 3.2 (а). Теплопровідність має максимум близько 10 °К, що відповідає очікуваному максимуму згідно з теорією. Поведінка теплопровідності при низьких температурах може бути описана за законом T^3 .

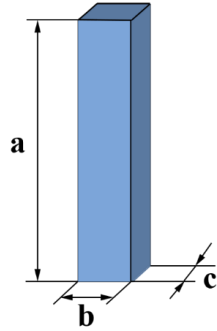


Рис. 3.1. Геометричні параметри $\text{CsGd}(\text{MoO}_4)_2$ та їх позначення у схематичному вигляді

Таблиця 3.1

Геометричні параметри зразку $\text{CsGd}(\text{MoO}_4)_2$

Параметр	a , мм	b , мм	c , мм	A , мм^2	S , мм^2	D , мм
Значення	14,61	3,45	1,19	143,79	4,11	5,16

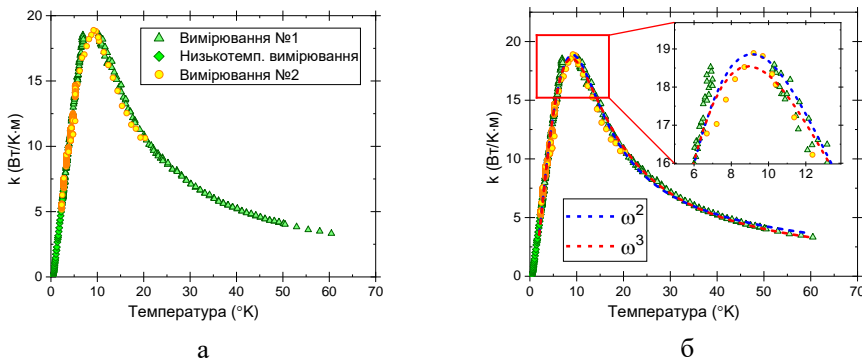


Рис. 3.2. Температурна залежність теплопровідності зразку $\text{CsGd}(\text{MoO}_4)_2$ (а) та результати апроксимацій при різних значеннях степені ω в рівнянні Умкларр-процесу розсіювання (б)

Таблиця 3.2

Результати апроксимацій отриманих даних за рівнянням 1.5.

	P, c^3	$U, c^2 \cdot K^{-1}$	u	l, m
ω^2	$8.68 \cdot 10^{-42}$	$3.70 \cdot 10^{-17}$	4.3946	$2.41 \cdot 10^{-5}$
ω^3	$8.50 \cdot 10^{-42}$	$1.51 \cdot 10^{-29}$	5	$2.25 \cdot 10^{-5}$

Задля отримання величини середньої довжини вільного пробігу фононів була проведена апроксимація з використанням ПЗ MatLab® та рівняння 1.5. Результати апроксимації зображені на рис. 3.2 (б) та в таблиці 3.2.

За отриманими даними можна дійти висновку, що слід очікувати середню довжину вільного пробігу фононів таку, що приблизно рівна 20 мкм. Дана величина є на порядок менша за найменший геометричний параметр зразку (~1 мм), що вказує на наявність іншого фактора розсіювання фононів на геометричних складових.

3.2 Аналіз ЕПР спектрів

Вимірювання ЕПР спектру зразка $CsGd(MoO_4)_2$ проводилося за допомогою спектрометра «Bruker ELEXSYS E500» X-Band типу при температурі $T = 1,95$ К. Схематичний вигляд положення зразку відносно магнітного поля зображений на рис. 3.3. Результатом даного вимірювання стала кутова залежність ЕПР сигналу від зовнішнього магнітного поля B , що зображена на рис. 3.4.

З отриманих залежностей прослідковується зміщення піків до сильнішого поля зі зміною кута. При куті в 60° було помітно максимальну кількість піків, а саме – 3 (близько 350, 650 та 920 мТл). Нажаль обраний діапазон (0–1000 мТл) не дає в повній мірі оцінити кутову залежність при високих полях. Згідно даних отриманих в [7] в даному зразку слід очікувати найбільших піків ЕПР сигналу при полях близько 1,5 – 2,0 Тл при куті 90° ($B \parallel c$). В цілому, отриманий результат відповідає очікуванням згідно раніше проведених досліджень та описаних теорій в [7].

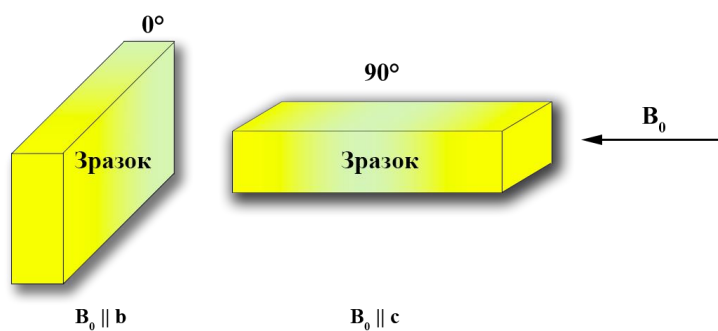


Рис. 3.3. Геометрія зразка $\text{CsGd}(\text{MoO}_4)_2$ в установці в магнітному полі B_0 ЕПР спектрометра під час вимірювання ЕПР спектру

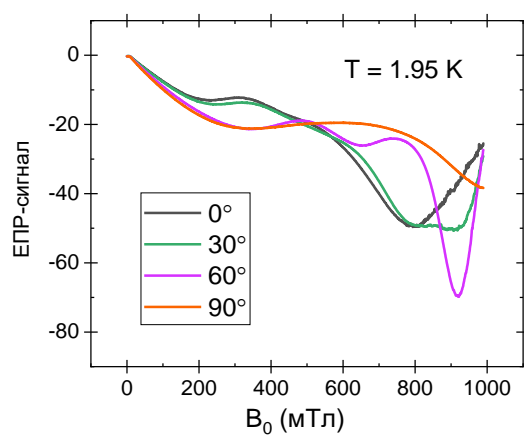


Рис. 3.4. Кутова залежність ЕПР сигналу кристалічного зразку $\text{CsGd}(\text{MoO}_4)_2$ від зовнішнього магнітного поля B_0

3.3 Теплоємність CsGd(MoO₄)₂

В даному розділі планується проведення експерименту з вимірювання теплоємності зразку CsGd(MoO₄)₂ за допомогою вже згаданого обладнання PPMS. Вимірювання проводилося в температурному діапазоні від 2 до 100 К.

Зважаючи на те, що CsGd(MoO₄)₂ – магнітний ізолятор, його теплоємність описується лише двома складовими – магнітною та фононною. Складова, що залежить від теплоємності решітки наближається до значення bT^3 , а отже поведінка теплоємності на ділянці 10-100 К може бути апроксимована за допомогою даного виразу. Результати вимірювання та крива наближення (зелена) зображені на рис. 3.5. Залежність bT^3 була отримана шляхом підбору та ПЗ OriginPro®. Низькотемпературна залежність була виміряна за процесом, описаним у [16].

Отримані дані з вимірювання теплоємності та теплопровідності, описаної в розділі 3.1, можуть бути використані для розрахунку довжини вільного пробігу фононів за формулою 1.7. За швидкість фононів була взята швидкість звуку в кристалі, що становить $v = 2130$ м/с. Отримані розрахунки представлені на рис. 3.5 б.

З отриманих даних можна дійти висновку, що величина вільного пробігу при низьких температурах ($T \sim 5$ К) вказує на товщину окремого шару зразку CsGd(MoO₄)₂, оскільки при даній температурі розсіювання фононів відбувається лише на границях цих шарів. Для підтвердження даної теорії було проведено дослідження структури зразку за допомогою мікроскопу вторинних електронів SEM «TESCAN Mira-III», що встановлений в університеті ім. Павла Йозефа Шафарика в м. Кошице, Словаччина. Отримані зображення представлені на рис. 3.6.

З отриманих рисунків можна зробити висновки, що розрахована довжина вільного пробігу фононів у зразку CsGd(MoO₄)₂ лежить в діапазоні від 10 до 20 мкм та підтверджується отриманими зображеннями та розрахунками, отриманими в ході апроксимацій.

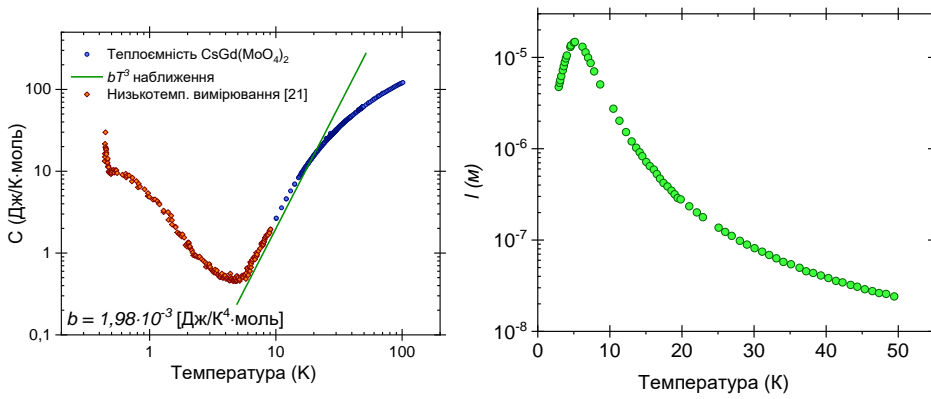


Рис. 3.5. Експериментальна залежність теплоємності зразку $\text{CsGd}(\text{MoO}_4)_2$ від температури (блакитне коло) та низькотемпературна залежність теплоємності (помаранчевий ромб) взятої з джерела [16] (а) та розрахунок температурної залежності довжини вільного пробігу фононів з отриманих величин теплоємності та теплопровідності зразку $\text{CsGd}(\text{MoO}_4)_2$ за кінетичною теорією газів (1.7) (б)

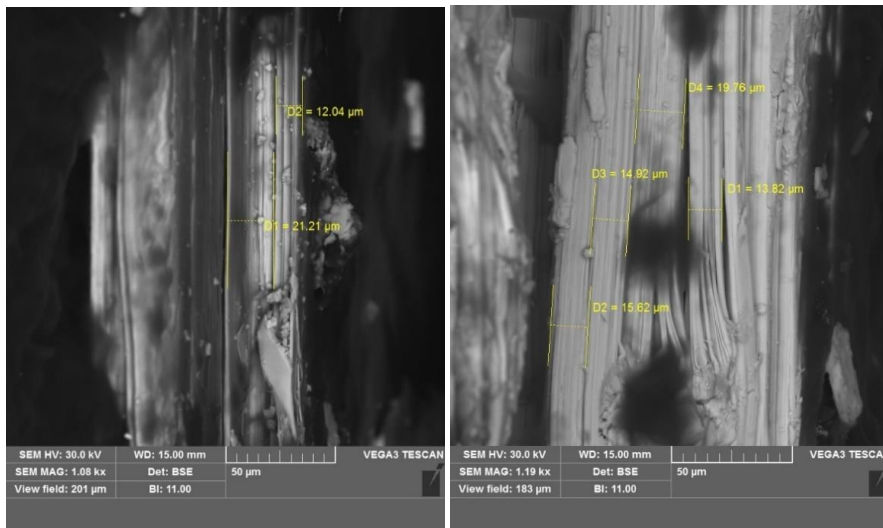


Рис. 3.6. Зображення зразку $\text{CsGd}(\text{MoO}_4)_2$ отримане за допомогою мікроскопу вторинних електронів. Жовті позначки вказують на товщину зображених шарів

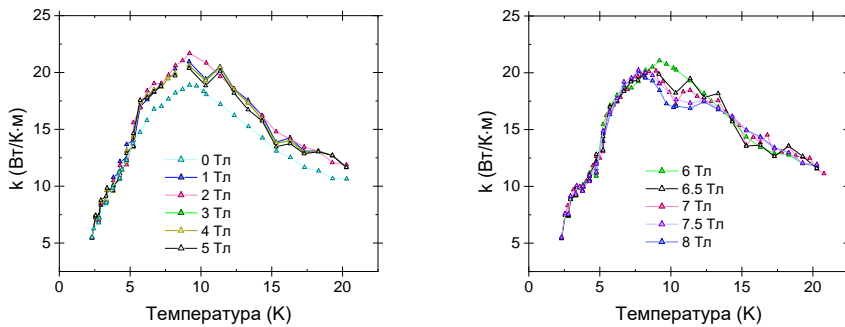


Рис. 3.7. Залежність теплопровідності зразку $\text{CsGd}(\text{MoO}_4)_2$ від температури при різних константних величинах магнітного поля

3.4 Вплив зовнішнього магнітного поля на теплопровідність

Теплопровідність зразку $\text{CsGd}(\text{MoO}_4)_2$ була виміряна в діапазоні температур від 2 до 20 К. Вимірювання проводилося за допомогою обладнання PPMS та в магнітному полі від 0 до 8 Тл включно. Отримані результати представлені на рис. 3.7.

З отриманих залежностей можна сказати, що вимірювання теплопровідності $\text{CsGd}(\text{MoO}_4)_2$ в зовнішньому магнітному полі виявило чітко виражену аномалію в зміні теплопровідності зразка при магнітному полі 8 Тл близько 10 К. Це можна пояснити переходами між електронними енергетичними рівнями [17], оскільки при зменшенні магнітного поля аномалія має здатність поступово згладжуватися і, при відсутності поля, повністю зникає.

ВИСНОВКИ

В даній кваліфікаційній роботі магістра було проведене дослідження процесів транспорту тепла в магнітних ізоляторах зразку $\text{CsGd}(\text{MoO}_4)_2$.

1. Для опису транспорту тепла використовувалася теорія Дебая для теплоємності твердого тіла. Отримані експериментальні дані узгоджуються з теоремою Дебая про теплопровідність твердого тіла (зважаючи на можливі похибки при вимірюванні та розрахунках) та описуються за допомогою процесів розсіювання – перекидування (Umklapp) та фонон-фононного розсіювання.

2. Експериментальні дослідження теплопровідності були проведені у діапазоні температур 2 – 60 К. З використанням отриманих даних був проведений процес апроксимації, використовуючи рівняння фононної теплопровідності за теоремою Дебая, що дало змогу розрахувати середню довжину вільного пробігу фононів у кристалі ($l \sim 2 \cdot 10^{-5}$ м). Отримана величина була підтверджена за допомогою вторинної електронної мікроскопії.

3. Були отримані кутові залежності ЕПР сигналу при температурі $T = 1,95$ К від зовнішнього магнітного поля величиною до 1 Тл та кутах 0° , 30° , 60° та 90° відносно орієнтації зразка, аналіз яких показав наявність магнітної анізотропії в кристалічному зразку $\text{CsGd}(\text{MoO}_4)_2$.

4. Було проведене вимірювання теплопровідності зразку $\text{CsGd}(\text{MoO}_4)_2$ в зовнішньому магнітному полі від 0 до 8 Тл включно. Отримані результати показали наявність аномалії при температурі близькій до 10 К, що пояснюється процесами переходу між електронними енергетичними рівнями, оскільки при зменшенні поля її прояв зменшується.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Chen, Y. C., Qin, L., Meng, Z. S., Yang, D. F., Wu, C., Fu, Z., Prokleška, J. Study of a magnetic-cooling material $\text{Gd}(\text{OH})\text{CO}_3$ // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2014. – 2, 25. – P. 9851-9858.
2. Tejada, J., Chudnovsky, E. M., Del Barco, E., Hernandez, J. M., & Spiller, T. P. Magnetic qubits as hardware for quantum computers // *Nanotechnology*. – 2001. – 12, 2. – P. 181.
3. Клевцова Р. Ф., Винокуров В. А., Клевцов П. В. Кристаллическая структура и термическая стабильность цезийпразеоимового молибдата $\text{CsPr}(\text{MoO}_4)_2$ // *Кристаллография*. – 1972. – Т. 17. – №. 2. – С. 284-288.
4. Tkáč, V., Orendáčová, A., Tarasenko, R., Čižmár, E., Orendáč, M., Tibenská, K., Feher, A. Multiple-timescale relaxation dynamics in $\text{CsGd}(\text{MoO}_4)_2$ — a dipolar magnet with a highly anisotropic layered crystal structure // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2013. – V. 25. – P. 50-506001.
5. Tkáč, V., Orendáčová, A., Tarasenko, R., Orendáč, M., & Feher, A. Impact of the crystal electric field on magnetocaloric properties of $\text{CsGd}(\text{MoO}_4)_2$ // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – 729. – С. 323-330.
6. Шевлякова, Г. В., Королевич, Л. М., Борисов, О. В. Математична модель міжвузлового аспекту просторової кристалічної решітки // *Електроніка та Зв'язок*. – 2015. – 20, 5. – С. 6-14.
7. Tkáč, V., Orendáčová, A., Tarasenko, R., Čižmár, E., Orendáč, M., Tibenská, K., Feher, A. Multiple-timescale relaxation dynamics in $\text{CsGd}(\text{MoO}_4)_2$ — a dipolar magnet with a highly anisotropic layered crystal structure // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2013. – V.25 (50), P. 506001.
8. Kittel, C., McEuen, P. *Introduction to solid state physics*. – New York: Wiley, 1996, pp. – 680 с.
9. Пінкевич І. П., Сугаков В. Й. *Теорія твердого тіла*. — Київ: ВПЦ "Київський університет", 2006. – 333 с.

10. Kirby B. J. Micro-and nanoscale fluid mechanics: transport in microfluidic devices. – Cambridge university press, 2010, pp. – P. 505.
11. Опейда, Й.; Швайка, О. Глосарій термінів з хімії. Донецьк: «Вебер», 2008.
12. Бібик, В. В., Гричановська, Т. М., Однодворець, Л. В., Шумакова, Н. І. Фізика твердого тіла. – Суми: СумДУ, 2009, – 200 с.
13. Андреев, В. В. Физика атомного ядра и элементарных частиц. – Гомель, 2005, – с. 8.
14. Lederová, L., Orendáčová, A., Chovan, J., Strečka, J., Verkholyak, T., Tarasenko, R., Orendáč, M. Realization of a spin-1/2 spatially anisotropic square lattice in a quasi-two-dimensional quantum antiferromagnet $\text{Cu(en)(H}_2\text{O)}_2\text{SO}_4$ // Physical Review B. – 2017. – 95, 5. – P. 054436.
15. Quantum Design. Thermal Transport Option User's Manual: Physical Property Measurement System. – 2002. – P. 77.
16. Stefányi, P., Feher, A., Orendáčová, A., Anders, E. E., & Zvyagin, A. I. Magnetic phase transition in layered $\text{CsGd(MoO}_4)_2$ // Journal of magnetism and magnetic materials. – 2005. – 73(1). – P. 129-130.
17. Zhao, W., Huang, Y. S., Lin, Z. B., Wei, B., Wang, F. W., Xu, M., Zhou, W. W. Spectra and energy levels of a layered $\text{Yb}^{3+}:\text{CsGd(MoO}_4)_2$ crystal with perfect cleavage: a candidate for microchip lasers // RSC Advances. – 2015. – 5(44), – P. 34730-34736.
18. Loeb, L. B. The kinetic theory of gases. – Courier Corporation, 2004, – P. 663.
19. Hofmann, M., Lorenz, T., Uhrig, G. S., Kierspel, H., Zabara, O., Freimuth, A., Ueda, Y. Strong damping of phononic heat current by magnetic excitations in $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$. // Physical review letters. – 2001. – 87, 4. – P. 47202.
20. Abragam, A., Bleaney, B. Electron paramagnetic resonance of transition ions. – OUP Oxford, 2012. – P. 899.
21. Quantum Design, Physical Property Measurement System: Heat Capacity Option User's Manual. – 2004. – T. 6325. – P. 126.
22. Miklowitz, J. The theory of elastic waves and waveguides. – Elsevier, 2012.

23. Magnetic and magnetocaloric properties of Gd_2MoO_6 . V. Tkáč, R. Tarasenko, E. Tothonová, M. Hegedüs, Z. Dankova, M. Holub, M. Baláž, M. Matik, A. Frolov, M. Orendáč. 17th Czech and Slovak Conference on Magnetism. – Pavol Jozef Šafárik University in Košice. – 2019. – P. 34.
24. Shi, P., Xia, Z., Molochev, M. S., & Atuchin, V. V. Crystal chemistry and luminescence properties of red-emitting $CsGd_{1-x}Eu_x(MoO_4)_2$ solid-solution phosphors // Dalton Transactions. – 2015. – 43(25). – P. 9669-9676.
25. Santos, T. H., Grilo, J. P., Loureiro, F. J., Fagg, D. P., Fonseca, F. C., & Macedo, D. A. Structure, densification and electrical properties of Gd^{3+} and Cu^{2+} co-doped ceria solid electrolytes for SOFC applications: Effects of Gd_2O_3 content // Ceramics International. – 2018. – 44, 3. – P. 2745-2751.
26. Фролов А.І. Вплив магнітної підсистеми на транспорт тепла в магнітних ізоляторах// Матеріали науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка ФЕМ :: 2020». – Суми: Сумський державний університет, Суми, 2020. – С. 108.