

Вращательный магнитокалорический эффект в алюмоборате $TbAl_3(BO_3)_4$

М.И. Пащенко, В.А. Бедарев, Д.Н. Меренков, А.Н. Блудов,
В.А. Пащенко, С.Л. Гнатченко

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Науки, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: bedarev@ilt.kharkov.ua*

T. Zajarniuk and A. Szewczyk

Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Warsaw, Poland

В.Л. Темеров

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения РАН, г. Красноярск, 660036, Россия

Статья поступила в редакцию 4 ноября 2016 г., опубликована онлайн 24 марта 2017 г.

На основании результатов измерений полевых зависимостей намагниченности и температурной зависимости теплоемкости предсказан вращательный магнитокалорический эффект в кристалле $TbAl_3(BO_3)_4$. Моделирование эффекта проведено в рамках квазидублетного приближения. Определены изменения энтропии кристалла при постоянной температуре и изменения его температуры в адиабатических условиях. Дана оценка хладоемкости кристалла. Показано, что тербиевый алюмоборат может быть перспективным материалом для магнитного охлаждения.

На підставі результатів вимірів польових залежностей намагніченості та температурної залежності теплоємності передбачено обертальний магнитокалоричний ефект у кристалі $TbAl_3(BO_3)_4$. Моделювання ефекту проведено у рамках квазідублетного наближення. Визначено зміни ентропії кристала при постійній температурі та зміни його температури в адиабатичних умовах. Надано оцінку хладоемності кристала. Показано, що алюмоборат тербію може бути перспективним матеріалом для магнітного охолодження.

PACS: 75.30.Sg Магнитокалорический эффект, магнитное охлаждение;
75.30.Gw Магнитная анизотропия;
65.40.Ba Теплоемкость;
65.40.gd Энтропия.

Ключевые слова: вращательный магнитокалорический эффект, энтропия, теплоемкость, намагниченность, хладоемкость.

Введение

Магнитокалорический эффект (МКЭ) заключается в изменении температуры магнитного материала при его намагничивании или размагничивании в адиабатических условиях. В сильно анизотропных кристаллах может наблюдаться значительный вращательный МКЭ, при котором охлаждение образца происходит вследствие его размагничивания при повороте кристалла от оси легкого к оси трудного намагничивания в постоянном внешнем поле [1,2].

Основанное на вращательном магнитокалорическом эффекте в твердых телах магнитное охлаждение характеризуется высокой эффективностью, что обуславливает актуальность поиска и исследования новых материалов с хорошими магнитокалорическими характеристиками.

В течение последних лет проводились интенсивные исследования тригональных редкоземельных алюмоборатов, обладающих нелинейными оптическими свойствами и демонстрирующих магнитоэлектрические и электрооптические эффекты [3–5]. Однако магнитокалорический эффект в этих веществах ранее не изучал

ся. Известно, что кристаллы редкоземельных алюмоборатов остаются парамагнетиками вплоть до температуры около 1 К. Некоторые из них обладают сильной магнитной анизотропией, что делает перспективным исследование вращательного магнитокалорического эффекта в этих соединениях.

В настоящей работе обсуждается возможность использования редкоземельного алюмобората $TbAl_3(BO_3)_4$ в качестве хладагента в процессе, основанном на вращательном магнитокалорическом эффекте [1,2].

Спектроскопические и резонансные исследования этого кристалла показали, что основным состоянием иона Tb^{3+} является квазидублет, расщепленный кристаллическим полем на величину $\sim 0,9 \text{ см}^{-1}$ [6,7]. Нижний возбужденный уровень имеет энергию около 200 см^{-1} [6]. Следствием этого является изинговское поведение иона Tb^{3+} в $TbAl_3(BO_3)_4$ в магнитном поле [4,8]. Таким образом, тербиевый алюмоборат — сильно анизотропный магнитный материал. Кроме того, он сохраняет парамагнитное состояние вплоть до 0,68 К [7]. Вследствие этого $TbAl_3(BO_3)_4$, подобно соединениям $KEr(MoO_4)_2$ или $HoMn_2O_5$ [1,2], может быть перспективным хладагентом при использовании вращательного магнитокалорического эффекта.

Как правило, расчет термодинамических параметров кристалла требует большого количества экспериментальных данных, полученных, в частности, из измерений намагниченности [4,9,10]. В работе [7] для описания магнитных и тепловых свойств кристалла $TbAl_3(BO_3)_4$ предложена феноменологическая теория, которая учитывает только основное квазидублетное состояние иона Tb^{3+} . Использование данной теории для расчета термодинамических параметров алюмобората тербия может существенно сократить количество необходимых экспериментальных данных.

Таким образом, цель представленной работы — изучение и моделирование вращательного магнитокалорического эффекта в алюмоборате тербия.

Эксперимент

Образец $TbAl_3(BO_3)_4$ представлял собой плоскопараллельную монокристаллическую пластину с линейными размерами $1,5 \times 1,5$ мм и толщиной 0,1 мм. Тригональная ось c — ось легкого намагничивания кристалла — перпендикулярна плоскости пластины.

Магнитометрические исследования проводились с помощью SQUID магнитометра MPMS-XL5 Quantum Design. Теплоемкость образца измеряли релаксационным методом на установке Physical Property Measurement System (PPMS) фирмы Quantum Design.

Основными характеристиками магнитокалорического эффекта при повороте образца в постоянном магнитном поле являются: 1) изменение энтропии кристалла при постоянной температуре; 2) изменение тем-

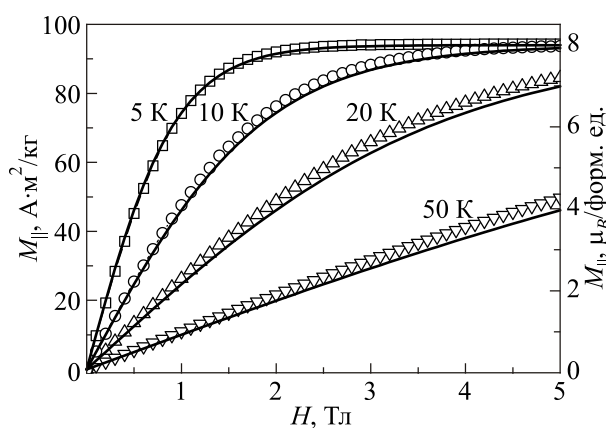


Рис. 1. Полевые зависимости намагниченности кристалла $TbAl_3(BO_3)_4$, измеренные в магнитном поле $\mathbf{H} \parallel c$ при различных температурах. Сплошные линии — расчет по формуле (2).

пературы кристалла в адиабатических условиях. Для оценки изменения энтропии $TbAl_3(BO_3)_4$ при постоянной температуре полевые зависимости намагниченности кристалла измеряли при двух ориентациях магнитного поля: вдоль оси легкого намагничивания c и перпендикулярно ей.

Из полевых зависимостей намагниченности, представленных на рис. 1, следует, во-первых, что при $\mathbf{H} \parallel c$ и $T = 5 \text{ К}$ намагниченность почти достигает насыщения в полях $\sim 2,5$ Тл. Величина намагниченности M_{\parallel} при этом составляет около $94 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ ($\approx 8 \mu_B/\text{форм. ед.}$). При повышении температуры насыщение намагниченности достигается в более высоких полях. В случае же ориентации магнитного поля перпендикулярно оси c (рис. 2) величина намагниченности существенно меньше, чем при $\mathbf{H} \parallel c$, и почти не зависит от температуры. Эта намагниченность имеет ван-флековское происхождение, т.е. обусловлена примешиванием возбужденных состояний иона Tb^{3+} к основному во внешнем магнитном поле [8].

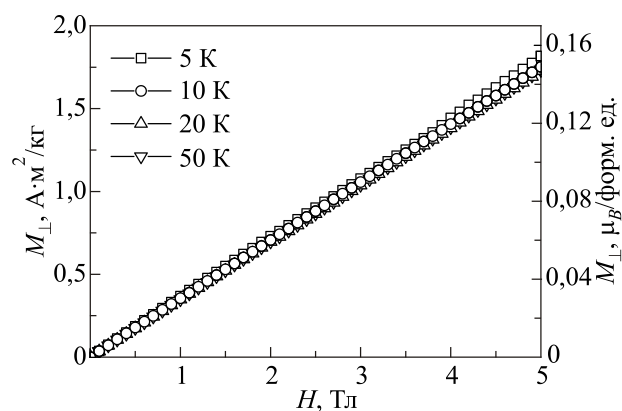


Рис. 2. Полевые зависимости намагниченности кристалла $TbAl_3(BO_3)_4$, измеренные в магнитном поле $\mathbf{H} \perp c$ при различных температурах.

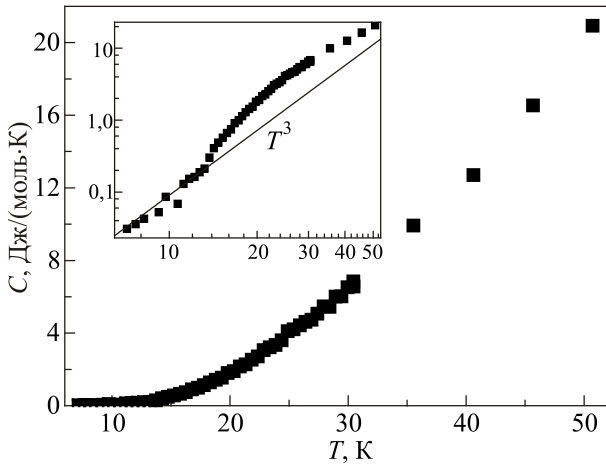


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости кристалла TbAl₃(BO₃)₄, измеренная в отсутствие внешнего магнитного поля. На вставке представлена эта же зависимость в логарифмическом масштабе. Сплошная линия — зависимость вида $C = \beta T^3$.

Оценку изменения температуры образца при адиабатическом размагничивании кристалла проводили по температурной зависимости теплоемкости алюмобората тербия в интервале температур 6–50 К (см. рис. 3), измеренной в отсутствие магнитного поля. Построенная с использованием логарифмических шкал (на вставке рис. 3), эта температурная зависимость теплоемкости в интервале 6–13,5 К может быть представлена в виде βT^3 , где β — коэффициент пропорциональности. Это свидетельствует о том, что в данном интервале температур фоновый вклад в теплоемкость является определяющим. При температурах выше 13,5 К происходит отклонение от кубической зависимости, которое может быть связано с вкладом в теплоемкость возбужденных состояний иона Tb³⁺.

Обсуждение результатов

Изменение энтропии ΔS при изменении внешнего магнитного поля ΔH от 0 до H' и постоянной температуре T определяется хорошо известным выражением [9]:

$$\Delta S(T, \Delta H)_{\Delta H} = \int_0^{H'} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH, \quad (1)$$

где M — намагниченность образца.

Поскольку кристалл TbAl₃(BO₃)₄ является изинговским магнетиком, его намагниченность при низких температурах в магнитном поле $\mathbf{H} \parallel c$ без учета расщепления основного квазидублета кристаллическим полем будет определяться следующим выражением [11]:

$$M(H) = M_{\parallel} \operatorname{th} \left(\frac{g\mu_B H}{2kT} \right), \quad (2)$$

где g — эффективный g -фактор основного квазидублета иона Tb³⁺, который составляет ~ 16 [7], μ_B — магнетон Бора, k — константа Больцмана, $M_{\parallel} = 94 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$. Формула (2) достаточно хорошо описывает экспериментальные полевые зависимости намагниченности, представленные на рис. 1.

После подстановки выражения (2) в (1) изменение энтропии ΔS_{\parallel} во внешнем магнитном поле вдоль оси c приобретает вид

$$\begin{aligned} \Delta S_{\parallel}(T, \Delta H)_{\Delta H} &= \int_0^{H'} \left(\frac{\partial (M_{\parallel} \operatorname{th} (g\mu_B H / 2kT))}{\partial T} \right)_H dH = \\ &= \int_0^{H'} - \frac{M_{\parallel} g\mu_B H}{2kT^2 \operatorname{ch}^2 (g\mu_B H / 2kT)} dH = \\ &= M_{\parallel} \left[\frac{2k}{g\mu_B} \ln \left| \operatorname{ch} \left(\frac{g\mu_B H'}{2kT} \right) \right| - \frac{H'}{T} \operatorname{th} \left(\frac{g\mu_B H'}{2kT} \right) \right]. \quad (3) \end{aligned}$$

Рассчитанные по формуле (3) зависимости изотермического изменения энтропии от конечного поля H' представлены на рис. 4. Максимальное значение $H' = 5 \text{ Тл}$.

Таким образом, повышение магнитного поля приводит к увеличению значения $-\Delta S_{\parallel}$. При понижении температуры величина изменения энтропии стремится к максимальному пределу, который не зависит от величины магнитного поля.

Исходя из возможного применения кристалла TbAl₃(BO₃)₄ как хладагента в холодильных установках, использующих принцип адиабатического размагничивания, а также для сравнения с другими подобными кристаллами, следует найти его хладоемкость RC (refrigerant capacity). Данная характеристика определяет эффективность хладагента, т.е. количество теплоты,

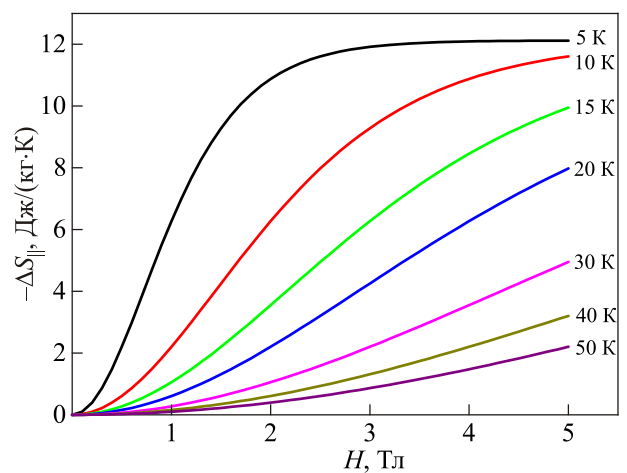


Рис. 4. Изотермическое изменение энтропии $-\Delta S_{\parallel}$ кристалла TbAl₃(BO₃)₄ в магнитном поле, направленном вдоль оси c . Знак минус указывает на понижение энтропии при намагничивании.

которое он может поглотить, и рассчитывается по следующей формуле [9]:

$$RC = \int_{T_{\text{cold}}}^{T_{\text{hot}}} \Delta S_{\parallel}(T, \Delta H) dT. \quad (4)$$

Значения T_{cold} и T_{hot} определяют рабочий интервал температур хладагента. При расчете RC значение T_{cold} полагалось равным 2 К [1]. T_{hot} зависит от величины магнитного поля и определяется как температура, при которой величина $-\Delta S_{\parallel}(T, \Delta H)$ достигает половины своего максимального значения. Для определения T_{hot} зависимость на рис. 4 перестроена в координатах $-\Delta S(T)$ для различных значений внешнего магнитного поля (рис. 5).

Полевая зависимость RC, полученная в результате расчета по формуле (4), представлена на рис. 6.

В магнитном поле 5 Тл величина хладоемкости достигает 221 Дж/кг. Для сравнения, в таком же поле в кристалле $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ хладоемкость составляет около 253 Дж/кг [1], а в кристаллах HoMn_2O_5 и Ho_2CoGa_3 — 210 и 287 Дж/кг соответственно [2].

При повороте образца во внешнем постоянном магнитном поле H' от оси легкого намагничивания к оси трудного намагничивания изменение энтропии равно $-\Delta S_{\text{rot}}(T, H') = \Delta S_{\parallel}(T, \Delta H) - \Delta S_{\perp}(T, \Delta H)$ [1]. Поскольку намагниченность в поле $\mathbf{H} \perp c$ весьма мала по сравнению с M_{\parallel} и почти не зависит от температуры (рис. 2), изменениями энтропии $\Delta S_{\perp}(T, \Delta H)$ при намагничивании в этом направлении можно пренебречь. Таким образом, рис. 4 и 5 иллюстрируют изменение энтропии также и при указанном повороте кристалла в соответствующих постоянных внешних полях (однако ΔS_{rot} имеет положительное значение, поскольку при таком повороте происходит размагничивание кристалла и его энтропия возрастает). Соответственно, по той же причине рис. 6 является иллюстрацией изменения хладоемкости

емкости исследуемого кристалла при его повороте от легкой оси к трудной в зависимости от величины приложенного постоянного внешнего поля. Отметим, что максимальная расчетная величина ΔS_{rot} кристалла $\text{TbAl}_3(\text{BO}_3)_4$ в магнитном поле 5 Тл составляет около 12 Дж/(кг·К) и близка к соответствующему значению 13 Дж/(кг·К) для кристалла $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ [1].

Величина вращательного МКЭ $-\Delta T_{\text{rot}}$ определяется как разность между температурой образца T_0 до его поворота от легкой оси к трудной в адиабатических условиях и температурой после поворота. Однако необходимо отметить, что в сильно анизотропном парамагнетике $\text{TbAl}_3(\text{BO}_3)_4$ такой поворот — полный аналог понижения магнитного поля $\mathbf{H} \parallel c$ до нуля. Таким образом, температуру кристалла после поворота можно рассчитать с помощью выражения [9]

$$dT = -\frac{T(dM/dT)_{P,H}}{C_{P,H}} dH, \quad (5)$$

где $C_{P,H}$ — теплоемкость в магнитном поле при постоянном давлении.

Необходимо учесть, что во внешнем магнитном поле в удельную теплоемкость $C_{P,H}$ вносит вклад как фонный механизм (соответствующую ему часть теплоемкости обозначим C_p), так и магнитный механизм с вкладом C_m .

В интервале температур 6–13,5 К вклад C_p можно представить как βT^3 , где $\beta = 9 \cdot 10^{-5}$ Дж/(моль·К)⁴ (по наклону прямой на вставке к рис. 3). При более высоких температурах имеется существенный вклад в теплоемкость от электронных возбужденных состояний иона Tb^{3+} . Поэтому приведенный ниже простой расчет ограничен областью температур до 13,5 К.

Магнитный вклад C_m в теплоемкость кристалла $\text{TbAl}_3(\text{BO}_3)_4$, согласно [7], можно выразить следующим образом:

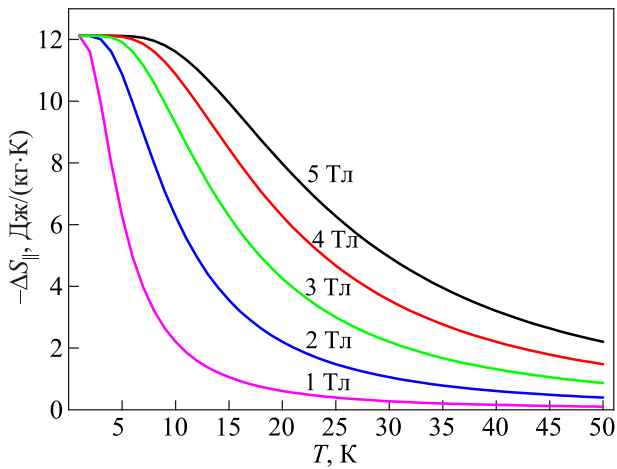


Рис. 5. Зависимость изменения энтропии $-\Delta S_{\parallel}$ кристалла $\text{TbAl}_3(\text{BO}_3)_4$ от температуры образца в магнитном поле $\mathbf{H} \parallel c$ от 1 до 5 Тл.

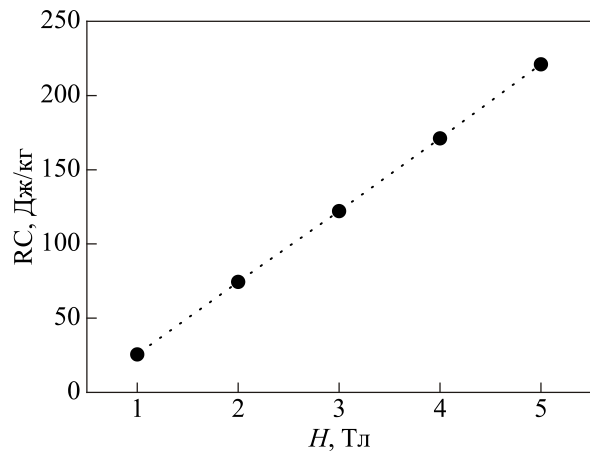


Рис. 6. Полевая зависимость хладоемкости кристалла $\text{TbAl}_3(\text{BO}_3)_4$.

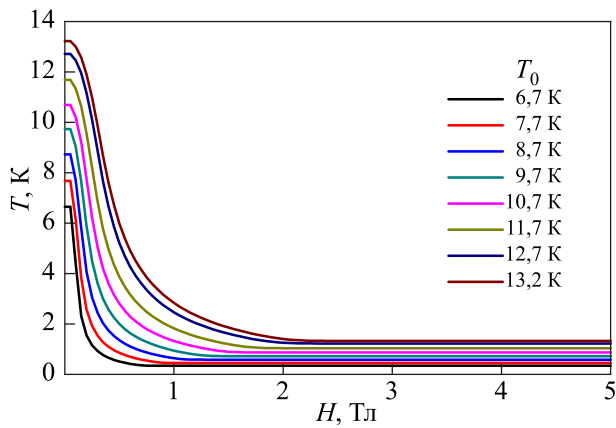


Рис. 7. (Онлайн в цвете) Изменение температуры кристалла TbAl₃(BO₃)₄ при его повороте от легкой оси к трудной в постоянном магнитном поле H при адиабатических условиях. Исходная температура T_0 ограничена областью, где теплоемкость кристалла определяется фононным вкладом.

$$C_m = \frac{(g\mu_B H)^2}{4kT^2 \text{ch}^2(g\mu_B H/2kT)}. \quad (6)$$

Используя температурную зависимость теплоемкости (рис. 3), пересчитанную на один ион, а также выражение (6) для C_m и выражение (2) для намагниченности, можно преобразовать формулу (5):

$$\frac{dT}{dH} = -\frac{T [M_{||} g\mu_B H / 2kT^2 \text{ch}^2(g\mu_B H/2kT)]}{\beta T^3 + [(g\mu_B H)^2 / 4kT^2 \text{ch}^2(g\mu_B H/2kT)]}. \quad (7)$$

Из формулы (7) теперь можно оценить, насколько уменьшается температура кристалла TbAl₃(BO₃)₄ при размагничивании, а значит, и при его повороте от легкой оси к трудной в постоянном внешнем поле H . На расчетной зависимости $T(H)$, представленной на рис. 7, исходной температуре кристалла T_0 соответствуют значения T при $H = 0$. Повышение величины постоянного поля (до $\approx 0,5$ – 2 Тл) вначале приводит к резкому уменьшению конечной (после поворота) температуры. В более высоких полях значение конечной температуры почти не изменяется.

Установив разность исходной и конечной температур, можно численно рассчитать зависимость вращательного МКЭ $-\Delta T_{\text{rot}}$ от величины постоянного внешнего поля для различных значений T_0 (рис. 8).

Расчет показал, что с повышением T_0 вращательный МКЭ увеличивается и при $T_0 = 13,2$ К составляет около 12 К в магнитном поле ≈ 2 Тл. Также следует отметить, что при гигантском МКЭ в кристалле KEr(MoO₄)₂ [1] значение $-\Delta T_{\text{rot}}$ составляло около 9 К при $T_0 = 11,5$ К и достигалось в магнитном поле 5 Тл, тогда как в алюмоборате тербия при той же T_0 значение $-\Delta T_{\text{rot}}$ около 10 К соответствует гораздо меньшему магнитному полю $\sim 1,5$ Тл.

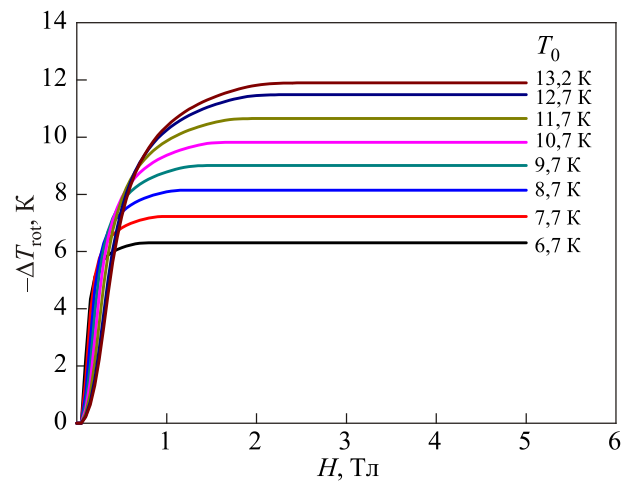


Рис. 8. Вращательный МКЭ в кристалле TbAl₃(BO₃)₄ в зависимости от величины приложенного постоянного магнитного поля.

Заключение

На основании экспериментальных полевых зависимостей намагниченности и температурной зависимости теплоемкости исследован магнитокалорический эффект в кристалле TbAl₃(BO₃)₄. В рамках квазидублетного приближения рассчитано изменение энтропии, вызванное поворотом кристалла TbAl₃(BO₃)₄ от оси легкого намагничивания к оси трудного намагничивания в постоянном магнитном поле при постоянной температуре. Максимальное значение изменения энтропии 12,12 Дж/(моль·К) достигалось при 5 К во внешнем поле 5 Тл. В соответствии с полученными значениями энтропии рассчитана полевая зависимость хладоемкости, которая достигала 221 Дж/кг при 5 Тл. Проведена оценка вращательного магнитокалорического эффекта в различных магнитных полях при разных температурах. Максимальный эффект около 12 К достигается в магнитном поле ≈ 2 Тл при начальной температуре образца 13,2 К. Это показывает, что алюмоборат тербия может быть перспективным материалом для магнитного охлаждения в области низких температур.

Авторы выражают благодарность А.И. Кривчикову за ценные советы при обсуждении результатов и подготовке статьи к публикации.

Работа частично поддержана грантом РФФИ № 15-42-0486 p_сибирь_a.

Исследования теплоемкости частично поддержаны European Union, grant No. POIG.01.03.01-00-058/08.

1. V. Tkáč, A. Orendáčová, E. Čížmár, M. Orendáč, A. Feher, and A.G. Anders, *Phys. Rev. B* **92**, 024406 (2015).
2. M. Balli, S. Jandl, P. Fournier, and M.M. Gospodinov, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 232402 (2014).

3. А.М. Калашникова, В.В. Павлов, Р.В. Писарев, Л.Н. Безматерных, М. Бауер, Т. Расинг, *Письма в ЖЭТФ* **80**, 339 (2004) [*JETP Lett.* **80**, 293 (2004)].
4. K.-C. Liang, R.P. Chaudhury, B. Lorenz, Y.Y. Sun, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim, V.L. Temerov, and C.W. Chu, *J. Phys. Conf. Ser.* **400**, 032046(2012).
5. M.I. Pashchenko, V.A. Bedarev, D.N. Merenkov, S.L. Gnatchenko, L.N. Bezmaternykh, A.L. Sukhachev, and V.L. Temerov, *Appl. Opt.* **55**, B11 (2016).
6. I. Couwenberg, K. Binnemans, and H. de Leebeeck, *J. Alloys Compd.* **274**, 157 (1998).
7. В.А. Бедарев, М.И. Пащенко, М.И. Кобец, К.Г. Дергачев, Е.Н. Хацько, С.Л. Гнатченко, А.А. Звягин, Т. Zajarniuk, A. Szewczyk, M.U. Gutowska, Л.Н. Безматерных, В.Л. Темеров, *ФНТ* **41**, 687 (2015) [*Low Temp. Phys.* **41**, 534 (2015)].
8. А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, Г.П. Воробьев, А.П. Пятаков, А.К. Звездин, А.А. Мухин, В.Ю. Иванов, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим, В.Л. Темеров, *Известия РАН. Серия Физическая* **78**, 165 (2014) [*Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **78**, 97 (2014)].
9. K.A. Gschneider, V.K. Pecharsky, and A.O. Tsokol, *Rep. Prog. Phys.* **68**, 1479 (2005).
10. L.C. Wang, L. Cui, Q.Y. Dong, Z.J. Mo, Z.Y. Xu, F.X. Hu, J.R. Sun, and B.G. Shen, *J. Appl. Phys.* **115**, 233913 (2014).
11. А.К. Звездин, Г.П. Воробьев, А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, А.П. Пятаков, Л.Н. Безматерных, А.В. Кувардин, Е.А. Попова, *Письма в ЖЭТФ* **83**, 600 (2006) [*JETP Lett.* **83**, 509 (2006)].

Rotational magnetocaloric effect in the TbAl₃(BO₃)₄

M.I. Pashchenko, V.A. Bedarev, D.M. Merenkov,
O.M. Bludov, V.O. Pashchenko, S.L. Gnatchenko,
T. Zajarniuk, A. Szewczyk, L.N. Bezmaternykh,
and V.L. Temerov

Rotational magnetocaloric effect in TbAl₃(BO₃)₄ single crystal was predicted by using measurements of the field dependences of magnetization and the temperature dependence of heat capacity. This effect has been modeled within the quasidoublet approximation. The isothermal entropy changes, refrigerant capacity and adiabatic temperature changes were estimated. It was shown that the terbium aluminum borate may be a promising material for magnetic refrigeration.

PACS: 75.30.Sg Magnetocaloric effect, magnetic cooling;
75.30.Gw Magnetic anisotropy;
65.40.Ba Heat capacity;
65.40.gd Entropy.

Keywords: rotating magnetocaloric effect, entropy, heat capacity, magnetization, refrigerant capacity.