



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Refrigeradores moleculares

Autor:

David Gracia Alcalde

Directores:

Giulia Lorusso

Marco Evangelisti

FACULTAD DE CIENCIAS

2020

Índice

1. Introducción y objetivos	1
2. Desarrollo termometría	2
2.1. Pulverización catódica	3
2.2. Fabricación del termómetro	5
2.3. Caracterización: Medida de la resistencia	6
2.4. Calibración	9
3. Efecto magnetocalórico (EMC)	10
4. Formiato de Gadolinio	12
5. Medida directa del EMC	14
5.1. Medida experimental	15
5.2. Corrección de las medidas	18
6. Isentrópicas y diagramas de fase del Formiato de Gadolinio	21
7. Conclusiones	24
Bibliografía	25

1. Introducción y objetivos

En la actualidad se ha producido un enorme desarrollo en cuanto a dispositivos en el tamaño micrométrico. Se espera que estas nuevas tecnologías puedan ser usadas en el ámbito de la criogenia, como microchips capaces de refrigerar sistemas que requieran de temperaturas cercanas al cero absoluto, por ejemplo, en detectores de Rayos X o en computación cuántica. El interés para encontrar nuevas formas de refrigeración ha aumentado bastante en los últimos años, debido al encarecimiento del ^3He y ^4He lo que hace necesarias nuevas alternativas. Una de las alternativas para ello es la refrigeración con moléculas magnéticas, que pueden presentar efectos magnetocalóricos muy grandes en el rango de bajas temperaturas, con algunas ventajas como ser solubles en disolventes comunes y poder ser depositadas o crecidas directamente sobre superficies o poder funcionar a gravedad cero, una propiedad muy interesante que hace que sean unos buenos candidatos para refrigerar detectores de telescopios espaciales.

El desarrollo de refrigeradores moleculares en chip es un objetivo ambicioso de largo plazo, que requiere la realización de muchos pasos previos. Por ejemplo, por un lado es necesario fabricar los sensores donde integrar el material refrigerante, por otro lado, es importante investigar sistemas moleculares candidatos para funcionar como refrigerantes. En este trabajo mis dos objetivos específicos serán:

- Contribuir al desarrollo de los microchips, ocupándome de la fabricación de un termómetro resistivo de alta resolución para bajas temperaturas.
- Estudiar del orden magnético y las propiedades magnetocalóricas en el rango de bajas temperaturas para el Formiato de Gadolinio $\text{Gd}(\text{OOCH})_3$, un ejemplo de material magnético de base molecular que podría utilizarse como refrigerante.

En la primera parte del trabajo explicaré el desarrollo del termómetro resistivo, que forma parte de un calorímetro fabricado con litografía óptica. El material escogido para este termómetro es el Nitruro de Niobio NbN_x , depositado en forma de lámina delgada por el método de pulverización catódica.

Después continuaré con el estudio del Formiato de Gadolinio $\text{Gd}(\text{OOCH})_3$ en su forma monocristalina, un material refrigerante de base molecular que presenta un efecto magnetocalórico muy grande en el rango de bajas temperaturas. El efecto magnetocalórico es la variación de temperatura y entropía magnética que resulta de una variación del campo aplicado. En general, cuando se aplica un campo magnético, los espines del material se alinean con este y, en condiciones adiabáticas, la temperatura aumenta. Si el proceso es a la inversa, de manera que se quita un campo de forma que los espines se desordenen, la temperatura disminuye, este proceso se conoce como desimación adiabática. Esto admite excepciones determinadas por las interacciones y anisotropías magnéticas presentes en el material investigado. Dichas excepciones son el objeto del estudio sobre el Formiato de Gadolinio.

Para ello utilicé medidas directas del efecto magnetocalórico en el monocristal de Formiato de Gadolinio tomadas con los calorímetros anteriores, viendo la variación de temperatura en función del campo aplicado en tiempo real. Esto permite poder estudiar su orden magnético en la región de bajas temperaturas y construir su diagrama de fase.

Para poder obtener esta información fue necesario corregir las medidas tomadas teniendo en cuenta la falta de adiabaticidad del sistema, en particular, corregí la disipación de calor que se

produce hacia el baño térmico desde la muestra para así poder construir el diagrama de fases en el plano (B, T) correctamente, que es el que da información sobre el orden y comportamiento magnético del cristal.

Otro aspecto importante es que el Formiato de Gadolinio presenta un eje fácil de anisotropía magnética, haciendo que su respuesta ante un campo dependa de la orientación relativa del cristal frente a él. Es por esto que utilicé medidas tomadas para campos tanto paralelos como perpendiculares a dicho eje, para poder estudiar su diagrama de fases en ambos casos.

2. Desarrollo termometría

En esta Sección describiré el desarrollo del termómetro resistivo de Nitruro de Niobio (NbN_x) depositado sobre un microchip de Silicio. Cada uno de estos microchips es el sustrato para el material refrigerante de base molecular, funcionando además como sensor térmico de alta sensibilidad, de forma que se pueda utilizar para medir el efecto refrigerante del material colocado sobre él.

En Figura 1 se enseña la foto de uno de estos microchips, realizado por litografía óptica siguiendo un proceso similar a [1]. El dispositivo consta de dos elementos resistivos. El primero, con forma rectangular, es el termómetro y se utiliza para medir la temperatura, una vez que esté calibrada su respuesta resistiva. El segundo, con forma de serpentín, es el calentador. Este último se utiliza en medidas de calor específico para introducir de manera controlada un impulso de calor al sistema por efecto Joule ($P = RI^2$).

Este sistema de dos resistencias está litografiado sobre una membrana de Silicio suspendida mediante ocho puentes del mismo material, en los que están los contactos para aplicar corriente y medir las resistencias del termómetro y del calentador por el método de cuatro puntas. Esto permite aislar térmicamente al sistema, ya que al medir en condiciones de alto vacío es solo a través de los puentes por donde el sistema está en contacto con el baño térmico e intercambia calor. Conociendo la conductividad térmica de los puentes es posible cuantificar y corregir las pérdidas de calor debidas a la falta de adiabaticidad del sistema.

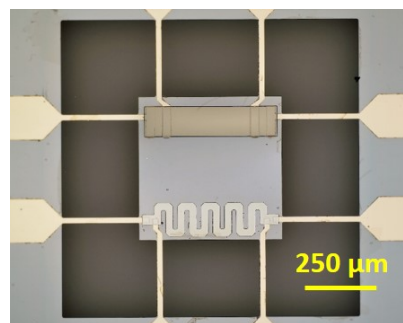


Figura 1: Foto de un calorímetro en chip con base de Si. En la parte central, la membrana, de $5 \mu\text{m}$ de espesor, con el termómetro de NbN_x y el calentador de CuNi . La membrana está suspendida a través de ocho puentes de Silicio recubiertos por contactos eléctricos de NbTi/Au .

La elección de los materiales es muy importante para la funcionalidad del sensor. El dispositivo está basado en Silicio, un material que es buen conductor térmico, que presenta un calor específico bajo y que es fácil de procesar. Los contactos son de una capa de 100nm de Niobio Titanio (NbTi), material superconductor a baja temperatura ($T_c = 8.9\text{K}$ y $B_c = 15\text{T}$) y que están

recubiertos por 15nm de Oro (Au) para protegerlos de oxidación. El calentador es una película de 150nm de CuNi (constantán), que tiene la propiedad de no variar apenas su resistencia por debajo de los 20K de forma que siempre disipe el mismo calor en ese rango de temperaturas.

Finalmente, para la fabricación del termómetro resistivo se necesita un material cuya resistencia crezca de forma abrupta en el rango de temperaturas que se quiere trabajar para conseguir una buena resolución, a su vez, tampoco es deseable que la resistencia neta alcanzada conforme baja la temperatura sea excesiva, ya que en ese caso la disipación de calor por efecto Joule ($P = RI^2$) produce un aumento significativo de la temperatura que puede falsear la medida. En este caso el material elegido es el Nitruro de Niobio (NbN_x), aunque existen otros materiales con un propósito similar como AuGe [2] o NbSi [3]. La respuesta de resistencia del Nitruro de Niobio varía notablemente con la concentración x del Nitrógeno. Para $x < 0.6$ el material se comporta como un superconductor con temperatura crítica T_c que varía en función del contenido de N. Valores típicos son de $T_c < 15K$. Para $x > 0.6$, el material se comporta como un aislante de Mott, caracterizado por una transición aislante-metal a una temperatura que depende del contenido de Nitrógeno en la película [4].

Para los calorímetros anteriores mi trabajo ha consistido en el desarrollo del termómetro para estos sensores en chip. En concreto, me he ocupado de la fabricación de películas delgadas de NbN_x por pulverización catódica y su estudio sistemático a través de medidas de resistencia. El objetivo es encontrar los parámetros de deposición óptimos para que el material fabricado tenga una respuesta $R - T$ adecuada para funcionar como termómetro de bajas temperaturas en los microchips. Lo importante es la tendencia de la resistencia R en función de la temperatura T y no la magnitud absoluta de forma muy precisa, ya que se puede modificar si se varían las dimensiones de la muestra ($R = \rho \frac{L}{\sigma}$) donde L es la longitud de la muestra y σ su sección. La dependencia térmica la llevará la resistividad $\rho = \rho(T)$ que es en lo que me fijé en este caso, el factor geométrico multiplicativo será lo que termine dando el valor de resistencia absoluto que tenga la muestra.

Por tanto, el objetivo fue conseguir una muestra que no se volviese superconductora y que tuviese una respuesta creciente al descender la temperatura, lo suficientemente abrupta como para conseguir una buena resolución pero sin que se alcanzasen valores totales muy altos, superiores a $10^5 \Omega$ para la temperatura de 2K, que por disipación de calor pudiesen afectar a la medida introduciendo errores.

2.1. Pulverización catódica

Como se ha dicho anteriormente, la deposición de las películas de NbN_x sobre un sustrato, que en este caso fue de Silicio, se ha realizado con la técnica de pulverización catódica (Sputtering). Esta técnica permite la deposición de películas delgadas de diferentes materiales. Su principio físico consiste en el bombardeo de un blanco con partículas energéticas, de forma que los átomos arrancados se depositen en un sustrato.

En el interior de una cámara de alto vacío con un gas inerte a baja presión (Ar) se sitúa el blanco, que actúa como cátodo. Por la acción de un campo eléctrico algunos electrones que pueda haber en la cámara se dirigen hacia el ánodo, de forma que si estos tienen suficiente energía al colisionar con el Ar puedan generar un par $Ar^+ e^-$. Los iones de Argón cargados positivamente se dirigen hacia en cátodo en el que está el blanco, de forma que estos impactos arranquen átomos del material si se consigue superar la energía que los mantiene en la superficie.

Finalmente, los átomos eyectados se depositan en los alrededores en forma de capa. Además, si hay un magnetrón en el interior de la cámara se confina el plasma y se mejora la eficiencia del proceso [5].

En la Figura 2 aparece este proceso de forma esquemática, sin la presencia del magnetrón.

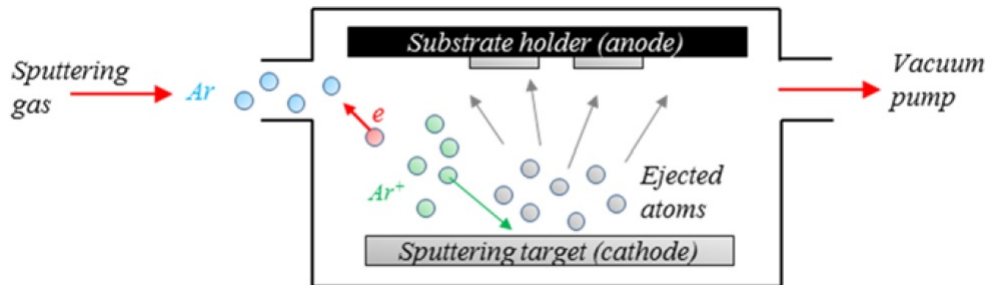


Figura 2: Proceso de pulverización catódica de forma esquemática [6].

Para depositar por pulverización catódica materiales compuestos, como por ejemplo Óxidos y Nitruros, se pueden utilizar blancos elementales con gases reactivos (Oxígeno y Nitrógeno). En mi caso, para fabricar NbN_x he utilizado un blanco de Nb y gas Nitrógeno, además del Argón. Existe una correlación entre los parámetros de la deposición y las proporciones de Nb y N en la muestra [7] lo que permite controlar la resistencia del material, aunque en este caso no me interesó en conocer las proporciones de cada elemento en la muestra si no únicamente variarlas para modificar su respuesta $R - T$.

Otro factor importante es de qué forma se genera el campo eléctrico que ioniza los átomos de Ar. Para el NbN_x se ha utilizado una fuente en DC pulsada. La ventaja respecto a una fuente continua (DC) es que puede evitar la aparición de arcos, que suelen producirse durante la deposición si el material que se quiere fabricar es aislante (especialmente si se parte de blancos aislantes), óxido o semiconductor de alta resistividad. Otra opción que soluciona este problema es utilizar una fuente en alterna (AC) pero con el uso de una fuente en DC pulsada se consigue un ratio de deposición más alto [5]. Los parámetros de la fuente pulsada DC que se pueden controlar son: la potencia, es decir, la intensidad y el voltaje, y la frecuencia de los pulsos.

Así, a partir de ir variando el flujo de Nitrógeno, la potencia y la frecuencia de la fuente es posible modificar la estequiometría en la que se encuentran el Nitrógeno y el Niobio en la deposición final de NbN_x y con ello su conductividad eléctrica, hasta conseguir la respuesta en función de la temperatura óptima. Además, a partir del tiempo de deposición y del espesor medido se puede calcular el ritmo de deposición, que también cambia al variar estos parámetros y que hay que tener en cuenta a la hora de realizar la deposición final de espesor concreto, de unos 250-300nm.

El equipo de pulverización catódica del laboratorio, descrito con detalle en [6], consta de la fuente de alimentación, una cámara principal junto a una precámara, para poder introducir las muestras sin alterar demasiado el vacío en la cámara principal, el sistema de vacío y los circuitos con los gases. El sistema de vacío tiene dos bombas, una rotatoria y una turbo capaz de alcanzar las condiciones de alto vacío, con una presión de base del orden de 10^{-7} mBar, aunque al introducir los gases la presión sube hasta unos 10^{-3} mBar. Los circuitos con los diferentes gases

se controlan mediante un programa informático.

2.2. Fabricación del termómetro

Como se ha visto más arriba, es posible modificar las propiedades de la muestra variando tres parámetros:

- Flujo de Nitrógeno.
- Potencia de la fuente.
- Frecuencia de la fuente.

Subir la frecuencia o el flujo de Nitrógeno o bajar la potencia tienen el efecto de aumentar el porcentaje de N en el material y por tanto de aumentar la respuesta resistiva de la muestra haciendo que se vuelva más abrupta. Por el contrario, bajar frecuencia o flujo o subir la potencia tienen el efecto de disminuir la respuesta.

Se ha empleado el mismo flujo de gas de Ar en todas las deposiciones, $\Phi_{Ar} = 8 \frac{ml}{min}$, y se ha medido el espesor con un perfilómetro, para determinar el ritmo de crecimiento.

Como primer paso, utilicé los parámetros de deposición que se utilizaron previamente con el mismo equipo para producir termómetros de NbN_x (parámetros de la muestra NbN180220₁ en la Tabla 1). Además, para comprobar la reproducibilidad del proceso, realicé otras dos muestras, NbN180220₂ y NbN190220₁, usando los mismos parámetros. Cabe destacar que conseguir la reproducibilidad es complicado para muestras hechas muy separadas en el tiempo, ya que pequeños cambios en las condiciones, como variaciones de presión, la presencia de partículas de otros materiales crecidos con el mismo equipo o el estado de uso del blanco, afectan mucho al resultado final, aunque sí sirvieron como punto de partida para poder desde él ir ajustando los parámetros finales.

Nombre	Φ_{N_2} (ml/min)	P W	Frecuencia (kHz)	Tiempo (min)	Espesor (nm)
NbN180220 ₁	5	90	60	15	136
NbN180220 ₂	5	90	60	15	80
NbN190220 ₁	5	90	60	17	90

Tabla 1: Parámetros de deposición para las muestras de NbN_x iniciales.

La medida de estas tres muestras, que aquí no se enseñan, dio como resultado una transición superconductor para todas ellas, a una temperatura de unos 3K. En los dos últimos casos sí que se ve repetibilidad, sin embargo, en la primera el espesor es muy diferente, probablemente debido a que era necesario que se limpiara el blanco tras haber estado tiempo sin ser utilizado al tratarse de la primera muestra de todas.

Por tanto, es necesario hacer algunos ajustes. Dejé la potencia constante a 90W para los siguientes pruebas, lo que supone una diferencia de potencial de unos 330V entre los electrodos, y modifiqué los parámetros de dos formas distintas:

- Flujo de Nitrógeno constante aumentando la frecuencia de la fuente.
- Frecuencia de la fuente constante aumentando el flujo de Nitrógeno.

Las muestras más representativas realizadas para cada uno de estos dos casos las he recogido en las Tablas 2 y 3.

Nombre	Φ_{N_2} (ml/min)	P (W)	Frecuencia (kHz)	Tiempo (min)	Espesor (nm)
NbN190220 ₁	5	90	60	17	90
NbN190220 ₂	5	90	70	15	80
NbN190220 ₃	5	90	80	17	85

Tabla 2: Parámetros de deposición para las muestras de NbN_x modificando la frecuencia de la fuente.

Nombre	Φ_{N_2} (ml/min)	P (W)	Frecuencia (kHz)	Tiempo (min)	Espesor (nm)
NbN190220 ₃	5	90	80	17	85
NbN200220 ₁	5.5	90	80	22	107
NbN200220 ₂	6	90	80	20	98
NbN200220 ₃	6.5	90	80	20	92
NbN210220 ₁	6.25	90	80	20	92

Tabla 3: Parámetros de deposición para las muestras de NbN_x modificando el flujo de Nitrógeno.

Una vez está ya la deposición de la película de NbN_x sobre el sustrato de Silicio se puede pasar a caracterizar la muestra para comprobar si cumple la respuesta resistiva buscada.

2.3. Caracterización: Medida de la resistencia

Para caracterizar las capas delgadas de NbN_x llevé a cabo medidas de resistencia eléctrica, utilizando un equipo comercial del Servicio de Medidas Físicas de la Universidad de Zaragoza, denominado Physical Properties Measurements System (PPMS). Para realizar las medidas, me ocupé previamente de montar y contactar las muestras a un portamuestras, como en la foto de Figura 3. En concreto, los sustratos con los depósitos de NbN_x están cortados con punta de diamante y fijados al portamuestras con GE-varnish, una resina para aplicaciones criogénicas. Cada muestra está contactada por cuatro hilos de Aluminio hechos con un equipo de micro-soldadura ultrasónica. En esta configuración de medida (método de cuatro puntas), la resistencia medida es únicamente la de muestra y no hay contribución de los hilos. La película de NbN_x y el sustrato de Si se comportan como 2 resistencias en paralelo, sin embargo, la resistencia medida es solo la de la película de NbN_x, ya que el sustrato de Si tiene una resistencia mucho mayor y no circula corriente por él.

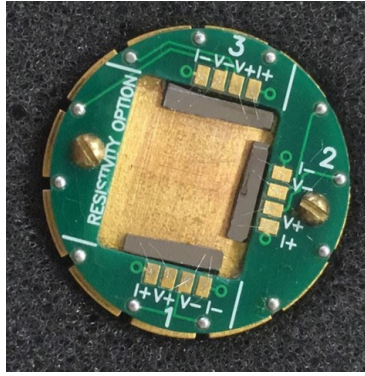


Figura 3: Imagen de tres muestras de NbN_x soldadas al portamuestras mediante cuatro contactos hechos con soldadura ultrasónica.

Las Figuras 4 y 5 muestran las medidas de resistencia agrupadas según el parámetro modificado para las dos variaciones de parámetros mencionadas anteriormente en las Tablas 2 y 3, para ver como este va afectando a la respuesta resistiva y poder determinar qué valores son los más idóneos o saber por dónde continuar si es necesario hacer más pruebas.

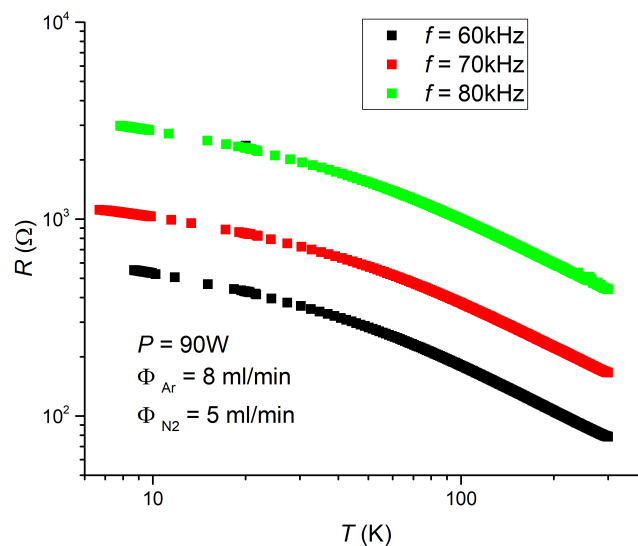


Figura 4: Valor de la resistencia en función de la temperatura para las muestras en las que se ha variado la frecuencia de la fuente (Tabla 2).

En la Figura 4, se ve como al modificar la frecuencia la dependencia térmica apenas varía. Las medidas se han tomado hasta unos 10K, temperatura suficiente como para comprobar que la resistencia comienza a curvase de forma que con total seguridad la muestra se vuelve superconductora a baja temperatura, algo no deseable. La diferencia de valor que aparece entre ellas es debida al factor geométrico multiplicativo que hace variar las resistencias según su forma, sin tener importancia a la hora de la dependencia térmica.

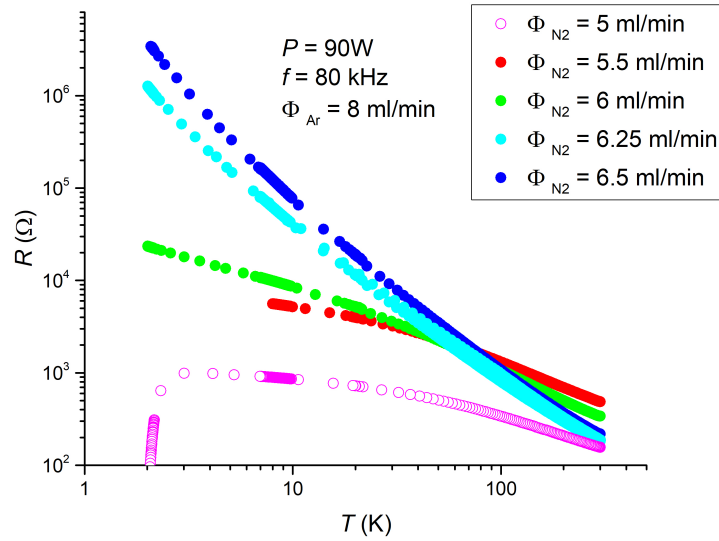


Figura 5: Valor de la resistencia en función de la temperatura para las muestras en las que se ha variado el flujo de Nitrógeno (Tabla 3).

En Figura 5, se puede apreciar que variando el flujo de Nitrógeno la variabilidad de la resistencia es mucho más grande. Para los tres flujos más bajos ($\Phi_{N_2} = 5 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$, $5.25 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$ y $6 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$) la tendencia indica una transición superconductora, con temperatura de transición que disminuye aumentando el flujo. Contrariamente, para los casos de $\Phi_{N_2} = 6.25 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$ y $6.5 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$ el material se vuelve aislante con $R \gg 10^5 \Omega$ a 2K, es decir, una resistencia demasiado grande para ser medida a bajas temperatura sin efectos importantes de disipación de calor. Al no poderse variar el flujo con precisión mayor de $0.25 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$, para refinar la respuesta resistiva de las capas de NbN_x se puede jugar con el último parámetro de deposición, la potencia de la fuente.

Otra serie de muestras de NbN_x fue fabricada fijando los parámetros de frecuencia (80kHz) y flujo de Nitrógeno ($\Phi_{N_2} = 6.25 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$), y variando la potencia. No he podido realizar directamente esta serie, debido al estado de alerta sanitaria por el COVID-19, pero he contribuido a la selección de los parámetros. En Figura 6 se representa la respuesta obtenida con $P = 100W$ hasta $T = 0.4K$. Teniendo en cuenta los factores geométricos de la película medida ($L = 4.15\text{mm}$, $\sigma = 2.2\text{mm} \times 100\text{nm}$) y del termómetro real ($L = 450\mu\text{m}$, $\sigma = 100\mu\text{m} \times 300\text{nm}$), se puede estimar que, replicando la deposición de este material, los microchips tendrían una resistencia alrededor de $10^5 \Omega$ a 2K y de 2-3M Ω a 0.4K, lo cual que permitiría medir con alta resolución la temperatura en el rango de interés.

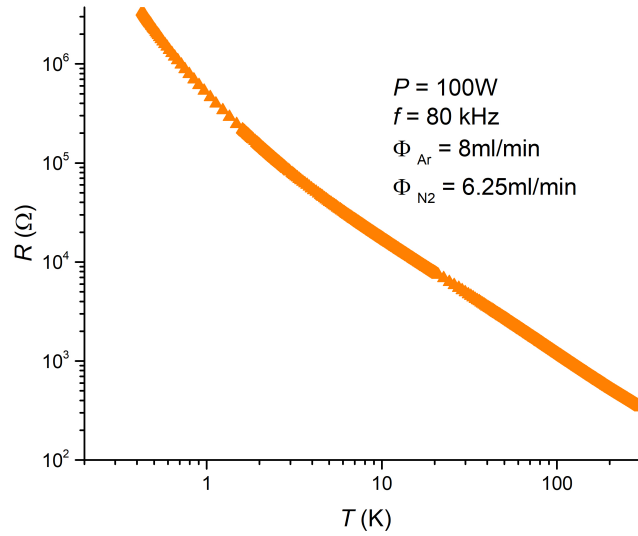


Figura 6: Valor de la resistencia en función de la temperatura para la muestra de NbN_x que tiene la respuesta óptima.

2.4. Calibración

A continuación, describiré la calibración del termómetro de NbN_x litografiado sobre el microchip usado para las medidas directas de efecto magnetocalórico, descritas en la Sección 5. Este termómetro ha sido realizado previamente a este trabajo, de modo similar al llevado a cabo en 2.3. Para calibrar el termómetro, utilicé medidas de su resistencia en función de la temperatura desde $T = 10\text{K}$ a $T = 0.3\text{K}$. Los datos resultantes de la calibración, extrapolados hasta 0.1K , están dibujados en Figura 7 como $T - R$, en escala logarítmica por ambos ejes. Se nota que la dependencia en escala logarítmica es lineal, por tanto, se puede ajustar la respuesta de la temperatura como:

$$\log(T) = A \log(R) + B \quad (1)$$

Donde A y B son los parámetros de ajuste, obteniendo $A = -0.7927$ y $B = 4.3169$. Luego, usando las propiedades logarítmicas, se puede obtener la función $T(R)$:

$$T = B' R^A \quad (2)$$

donde $B' = 10^B$. Esta función aparece representada como línea sólida en Figura 7, junto con los datos experimentales.

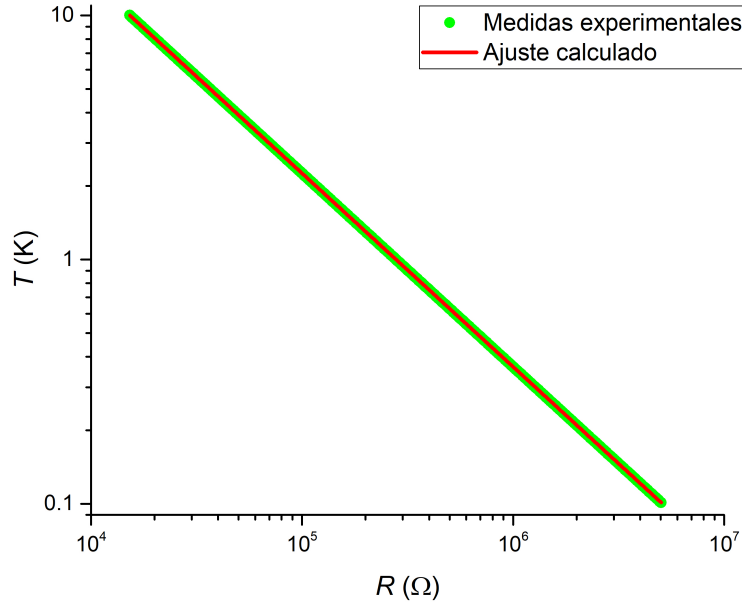


Figura 7: Comparación entre las medidas experimentales y la recta de calibración (2) para temperaturas entre 0.1K y 10K.

Usando la ecuación (2) es posible obtener la temperatura local en la membrana del chip, donde se coloca la muestra, a partir de la medida de resistencia del termómetro.

3. Efecto magnetocalórico (EMC)

El efecto magnetocalórico es la variación de temperatura y la entropía magnética causada por una modificación del campo magnético externo.

Este efecto se puede calcular de forma indirecta a partir de medidas de calor específico C y magnetización M o determinar mediante medidas directas en las que, por ejemplo, se mide la variación de temperatura en función del campo. En este caso lo que voy a utilizar son medidas directas para construir el diagrama de fases del Formiato de Gadolinio en el plano (B, T) .

Comenzaré desarrollando el formalismo del efecto magnetocalórico, para poder ver de qué cantidades depende dicho efecto y qué es lo que se busca en un material magnetocalórico para que pueda ser útil.

Si se considera un sistema magnético en el que las dos variables con las que se va a trabajar son la temperatura T y el campo B , utilizando el formalismo entrópico en forma diferencial, se obtiene:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_B dT + \left(\frac{\partial S}{\partial B} \right)_T dB. \quad (3)$$

A partir de la definición de calor específico para un sistema que intercambia calor a campo constante

$$C_B = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_B = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_B, \quad (4)$$

se puede escribir,

$$dS = \frac{C_B}{T} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial B} \right)_T dB. \quad (5)$$

Con este resultado se puede calcular la entropía del sistema a campo fijo ($dB = 0$), a partir del calor específico en función de la temperatura donde $S(T = 0)$ es 0:

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_B(T')}{T'} dT'. \quad (6)$$

Puede haber dos tipos de procesos: isoterma ($dT = 0$) y adiabático ($dS = 0$), que detallaré a continuación.

Proceso isoterma

En este caso, imponiendo la condición $dT = 0$, la ecuación (5) permite calcular la variación de entropía magnética ΔS_M en función de la magnetización, utilizando la relación de Maxwell $(\frac{\partial S}{\partial B})_T = (\frac{\partial M}{\partial T})_B$:

$$\Delta S_M = \int_{B_i}^{B_f} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B dB. \quad (7)$$

Es interesante notar que, si se calcula con la expresión (6) la diferencia entre dos entropías para dos campos diferentes y a una misma temperatura, el resultado deberá coincidir con el obtenido con esta última expresión (7), lo que da dos formas de calcular diferencias de entropía, una mediante el calor específico y otra mediante la magnetización.

Proceso adiabático

Imponiendo en la ecuación (5) la condición $dS = 0$, se obtiene:

$$dT = -\frac{T}{C_B} \left(\frac{\partial S}{\partial B} \right)_T dB, \quad (8)$$

que permite calcular la variación de temperatura a partir del calor específico y de la magnetización, utilizando la misma relación de Maxwell que en el caso anterior:

$$\Delta T_{ad} = - \int_{B_i}^{B_f} \left(\frac{T}{C_B} \right) \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B dB. \quad (9)$$

En la ecuación (9), al ser T y C_B siempre positivos y teniendo en cuenta que $(\frac{\partial M}{\partial T})_B < 0$, ya que un incremento de la temperatura a un campo fijo tenderá a reducir la magnetización (salvo que haya alguna anomalía), se llega a:

- $dB < 0 \Rightarrow \Delta T_{ad} < 0$.
- $dB > 0 \Rightarrow \Delta T_{ad} > 0$.

Es decir, en un proceso adiabático si se varía el campo de forma que este aumente entonces la temperatura deberá aumentar y a la inversa, variar el campo haciendo que este decrezca hará disminuir la temperatura.

En un buen refrigerante se busca que las cantidades ΔS_M y ΔT_{ad} sean elevadas en el rango de temperaturas en el que se quiere trabajar, ya que el calor extraído en un ciclo se corresponde con el área encerrada en él en el plano (T, S) :

$$Q = \int T(S) dS. \quad (10)$$

Es por esta razón que para poder trabajar con un material magnético es necesario que su temperatura de orden no esté muy por encima respecto a la que se quiere trabajar, ya que si es muy inferior respecto a dicha temperatura, el material se habrá ordenado completamente y la variación de entropía debida a la acción de un campo será muy pequeña, por lo que el calor extraído Q será prácticamente 0. En el caso del Formiato de Gadolinio, aunque se utilice por debajo de su temperatura de orden 0.7K [8], al ser la transición gradual sí va a servir hasta temperaturas muy bajas.

En este trabajo me he interesado en ver qué ocurre en los procesos adiabáticos a partir de medidas directas, que son las que van a permitir construir el diagrama de fases del Formiato de Gadolinio en el plano (B, T) .

4. Formiato de Gadolinio

El material refrigerante que he estudiado es el Formiato de Gadolinio $\text{Gd}(\text{OOCH})_3$, un tipo de MOF (Metal-Organic Frameworks), materiales cristalinos formados por un agregado metálico unido a través de ligandos orgánicos. En este caso el metal es el Gadolinio y los ligando los grupos Formiato. Los iones de Gd^{3+} tienen una configuración electrónica en la que su nivel de valencia se encuentra semilleno $[\text{Xe}] 4f^7$ y presentan un estado fundamental (Reglas de Hund) con $L = 0$ y $s = \frac{7}{2}$ de forma que su momento angular total J coincide con el espín s .

El Formiato de Gadolinio cristaliza en estructura hexagonal, grupo espacial R3m con parámetros de red $a = 10.4583 \text{ \AA}$ y $c = 3.9869 \text{ \AA}$. Hay 3 iones Gadolinio equivalentes según las correspondientes reglas de simetría. En un monocristal de este material molecular, los iones Gd^{3+} forman cadenas a lo largo del eje c , siendo además este material anisótropo respecto a esta dirección bajo la aplicación de un campo externo. La Figura 8 muestra la estructura del cristal respecto a este eje.

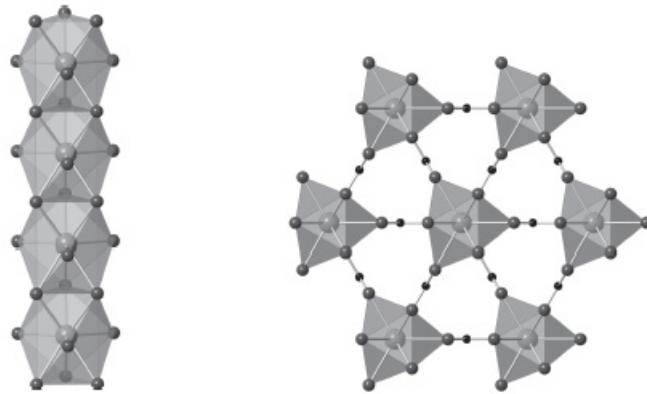


Figura 8: Estructura cristalina del Formiato de Gadolinio respecto la dirección c del cristal [8], a la izquierda vista de forma paralela y a la derecha vista de forma perpendicular.

El interés en el estudio de este material se debe a que tiene un efecto magnetocalórico muy grande en el rango de bajas temperaturas, ya que presenta un muy buen compromiso entre una densidad magnética alta y una temperatura de orden relativamente baja. Bajando la temperatura a $T_c = 0.7\text{K}$, hay una transición de fase a un estado ordenado ferrimagnético [8] [9]. Por encima de dicha temperatura, el Formiato de Gadolinio es paramagnético. Gracias a que

su temperatura de orden es tan baja, es un buen material refrigerante hasta temperaturas muy bajas.

Evidencias de la transición anterior se muestran en la Figura 9, donde aparecen medidas de calor específico C en función de la temperatura T para varios campos para una muestra en polvo. También se muestran medidas para un monocristal de su magnetización M en función del campo magnético aplicado B para dos direcciones respecto al eje c (paralela, B_{\parallel} , y perpendicular, B_{\perp}).

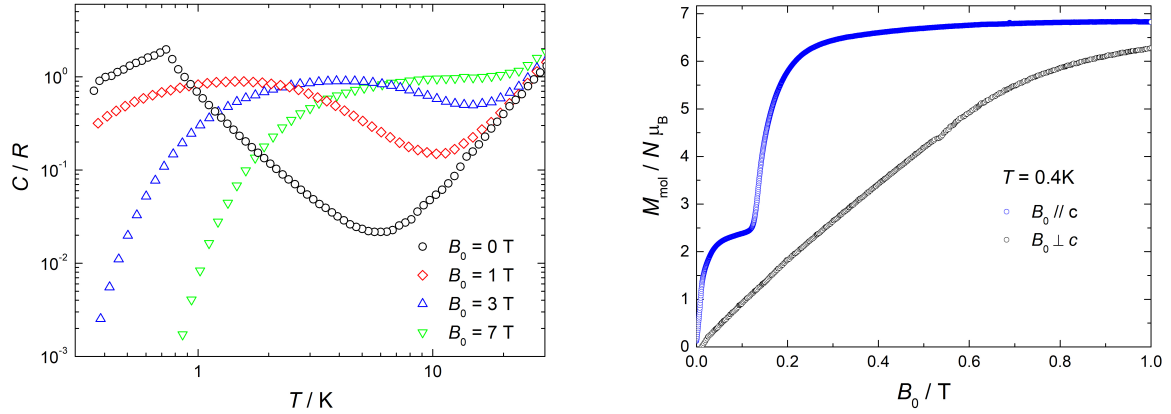


Figura 9: Medidas de calor específico para una muestra en polvo [8] (izquierda) y magnetización en un monocristal [9] (derecha) que indican una transición a un orden ferrimagnético a una temperatura de 0.7K.

Las medidas de calor específico muestran que una transición de fase tiene lugar a $T_c = 0.7\text{K}$ y que dicha transición es magnética, ya que depende significativamente del campo aplicado (Figura 9, izquierda). La estructura magnética del $\text{Gd}(\text{OOCH})_3$ consiste en cadenas ferromagnéticas, con los espines orientados paralelos al eje c . Sin embargo, el acoplo entre las cadenas no es ferromagnético. De cada tres cadenas vecinas, dos resultan orientadas paralelas entre sí, mientras que la tercera es orientada en la dirección contraria, dando lugar a un orden ferrimagnético. Las medidas de magnetización en monocristal por debajo de T_c reflejan dicho orden (Figura 9, derecha). Aumentando el campo en la dirección paralela al eje c , la magnetización sube hasta llegar en B_{\parallel} aproximadamente 0.1T a un escalón cuya altura corresponde justamente a un tercio del valor de saturación, como es de esperar debido al orden ferrimagnético. El escalón acaba cuando tiene lugar un proceso de *spin – flip*, es decir, B_{\parallel} vuelca 180 grados las cadenas ferromagnéticas inicialmente ordenadas en la dirección contraria al campo.

Cabe destacar que el tipo de ordenamiento es determinado solo y exclusivamente por la interacción dipolo-dipolo entre los espines del Gd^{3+} , ya que las interacciones de Canje dentro y entre las cadenas resultan despreciables [9]. El valor de la temperatura de orden depende también de la anisotropía magnética debida al campo cristalino que actúa de la misma manera en cada ion Gd^{3+} . La anisotropía es uniaxial con dirección privilegiada paralela al eje c del cristal. La altura de la barrera de anisotropía es 0.9K, comparable a la energía de la fase ordenada resultante de la interacción dipolar, también favorece el ordenamiento de los espines a lo largo del eje c .

Esta dirección privilegiada en torno a la cual se alinean los dominios ferrimagnéticos hace que el material tenga una respuesta al aplicar un campo diferente según como esté orientado con respecto al eje c del cristal. En particular, estudié como evoluciona la temperatura de transición T_c entre las fases paramagnética y ferrimagnética, aplicando el campo en paralelo y perpendicular

a dicha dirección. Para este estudio, utilicé medidas directas del efecto magnetocalórico, ya que son una forma rápida de poder construir un diagrama de fases en el plano (B, T) a partir de curvas isentrópicas.

5. Medida directa del EMC

Las medidas directas se realizaron en un monocristal de Formiato de Gadolinio de masa alrededor de $50\mu\text{g}$ y montado en un nanocalorímetro, cuyo termómetro ha sido calibrado como se ha descrito en la Sección 2. El monocristal tiene forma de prisma a base hexagonal, coherentemente con su estructura. El chip fue montado, a su vez, en un portamuestras de material cerámico, compatible con el PPMS y que minimiza efectos de corrientes parásitas.

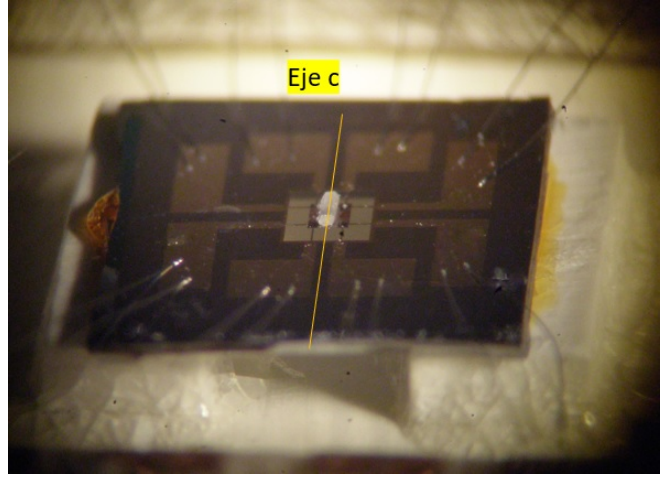


Figura 10: Monocristal de Formiato de Gadolinio colocado sobre el calorímetro.

Con las medidas directas se pretende ver el cambio de temperatura en la muestra que produce una variación del campo y así obtener las curvas isentrópicas que permiten obtener el diagrama de fase del material en el plano (B, T) , pero en práctica no es posible observar un proceso adiabático. Las medidas experimentales se tomaron en condiciones de alto vacío, lo que permite aproximar que las pérdidas de calor entre la muestra y el baño térmico son solamente a través de los ocho puentes que sujetan la membrana. Realicé cálculos a posteriori para poder corregir esta no idealidad y construir correctamente el diagrama de fase.

A la hora de tomar las medidas se midió una temperatura T en la muestra, sin embargo, debido a estas pérdidas, la temperatura medida no es la que se hubiese alcanzado en condiciones adiabáticas T_{ad} , que se necesita para obtener una curva isentrópica.

Utilicé un modelo sencillo para realizar esta corrección de disipación de calor con el baño térmico y así poder hallar T_{ad} . Partiendo de la Ley de Fourier:

$$\vec{J}_Q = -\kappa \vec{\nabla} T, \quad (11)$$

que relaciona el flujo de calor \vec{J}_Q $\left(\frac{dQ}{d\sigma dt}\right)$, es decir, el calor por unidad de área y tiempo, con el gradiente de temperaturas por medio de la conductividad térmica κ . Aproximando esta expresión suponiendo que los puentes de sección σ son muy cortos y de longitud L , con uno de sus extremos a la temperatura del baño térmico T_i (que será la temperatura inicial antes de aplicar un campo) y el otro a la temperatura de la muestra T , de tal forma que solo fluye el calor en la coordenada

longitudinal, se puede escribir:

$$\frac{dQ}{dt} = \kappa\sigma \frac{(T_i - T)}{L}. \quad (12)$$

A partir de $dQ = TdS$ y definir la conductancia térmica total $k = 8\frac{\kappa\sigma}{L}$ (hay ocho puentes), es posible conocer la variación de entropía que suponen la disipación de calor con el baño térmico en un ciclo de imanación o desimanación a través de los ocho puentes que sostienen la membrana, comenzando a medir en un tiempo t_i :

$$\Delta S = \int_{t_i}^t \frac{k(T_i - T)}{T} dt. \quad (13)$$

La conductancia térmica k se ha medido previamente y depende de la temperatura T de la forma $k = AT^{1.88}$, donde A será aproximadamente $2 \cdot 10^{-8} \text{JK}^{-2.88} \text{s}^{-1}$ para la suma de los ocho puentes, cada uno de ellos con $L = 250\mu\text{m}$ y $\sigma = 30\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$.

A partir de la expresión anterior calculé numéricamente la temperatura que en condiciones adiabáticas el sistema habría alcanzado, ya que tengo también la expresión:

$$\Delta S = \int_{T_{ad}}^T \frac{C}{T'} dT'. \quad (14)$$

A partir de la igualdad entre las expresiones (13) y (14), calculé T_{ad} de forma numérica con un programa escrito en lenguaje C (Anexo) para obtener finalmente las curvas del plano (B, T) , donde dicha T corresponde a la T_{ad} corregida por la falta de condiciones adiabáticas en el experimento.

5.1. Medida experimental

Las temperaturas se obtienen a partir de medidas de resistencia del termómetro resistivo calibrado previamente a campo magnético nulo. Por este motivo hay que tener en cuenta que se van a medir a campos magnéticos no nulos mientras que la recta de calibración del termómetro resistivo fue medida a campo cero, por lo que es necesario corregir la magnetorresistencia. A partir de medidas previas de magnetorresistencia, si los campos no son muy intensos, se puede aproximar a una magnetorresistencia lineal con el campo, por lo que realicé una interpolación lineal y solo necesité calcular cual era la variación de resistencia por unidad de campo.

Se tomó medida de varios ciclos de imanación y desimanación de la muestra partiendo desde diferentes temperaturas para el baño térmico T_i (temperatura inicial de la medida) y llegando a diferentes campos B_f orientados tanto de forma perpendicular como paralela al eje c de dicho cristal.

Un ejemplo de medida directa es el que aparece en la Figura 11.

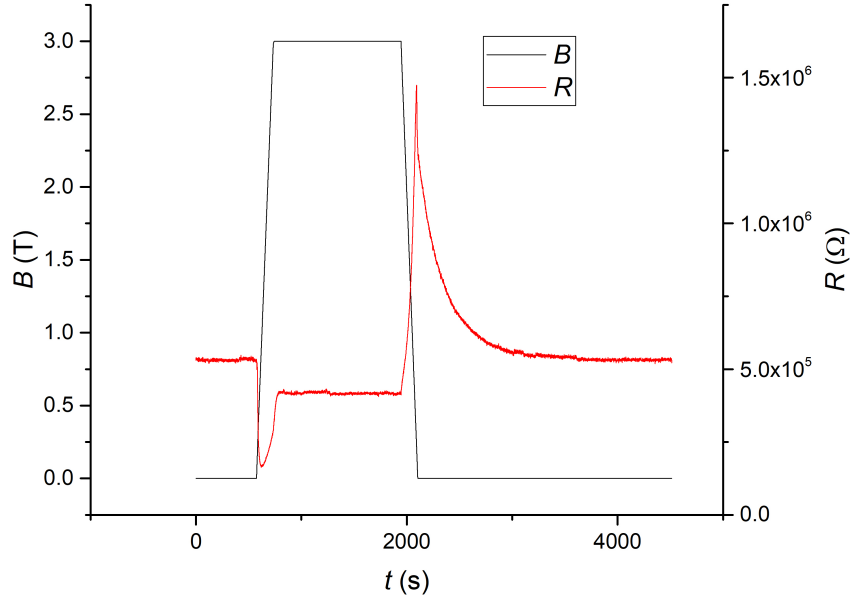


Figura 11: Medidas directas con $T_i = 0.6\text{K}$ y campo paralelo hasta 3T donde lo que se mide es la resistencia y campo en función del tiempo.

Al hacer una medida directa, una vez aplicado un campo que llega hasta B_f y volver el sistema a la temperatura del baño, la resistencia medida R_{B_f} no es la misma que al inicio R_i , aunque la temperatura del baño sí tiene que ser la misma. Midiendo esta diferencia de resistencia $\Delta R = R_i - R_{B_f}$ y la variación de campo $\Delta B = B_f$ se puede calcular cuanto varía la resistencia por unidad de campo $K = \frac{R_i - R_{B_f}}{B_f}$ por lo que para obtener la resistencia que se hubiese medido sin presencia de campo R para un campo aplicado B arbitrario:

$$R = R_B + KB. \quad (15)$$

En el caso particular anterior que aparece en la Figura 11, $K = \frac{R_i - R_{B_f}}{B_f} = 40.33 \frac{\text{k}\Omega}{\text{T}}$.

Esto permite obtener las resistencias sin tener en cuenta la contribución magnética. La corrección de magnetorresistencia de la Figura 11 se recoge en la Figura 12.

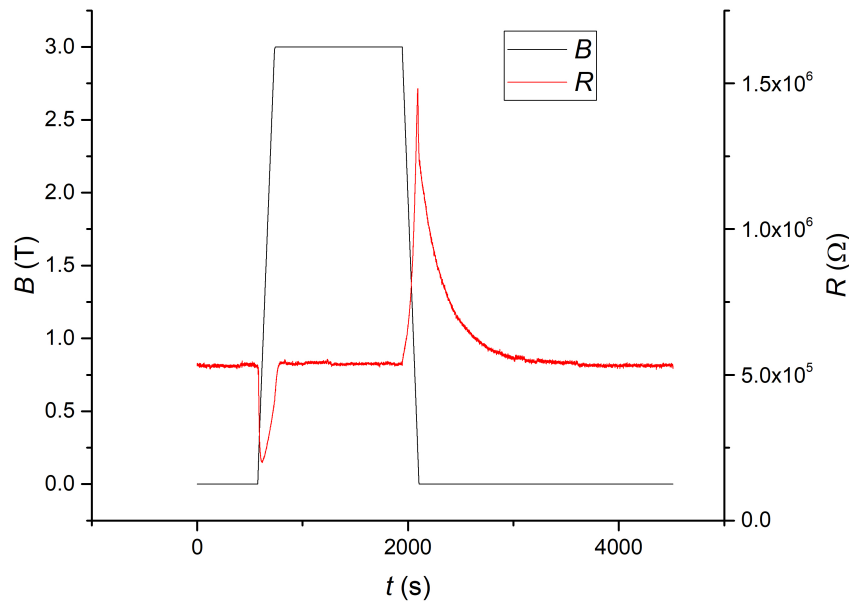


Figura 12: Medidas directas con $T_i = 0.6\text{K}$ y campo paralelo hasta 3T donde la magnetorresistencia está corregida.

Ahora las resistencias se igualan en el momento que el sistema está en equilibrio térmico. A continuación, convertí dichas resistencias en temperaturas usando la calibración obtenida para el termómetro con la expresión (2). Las medidas convertidas se muestran en la Figura 13.

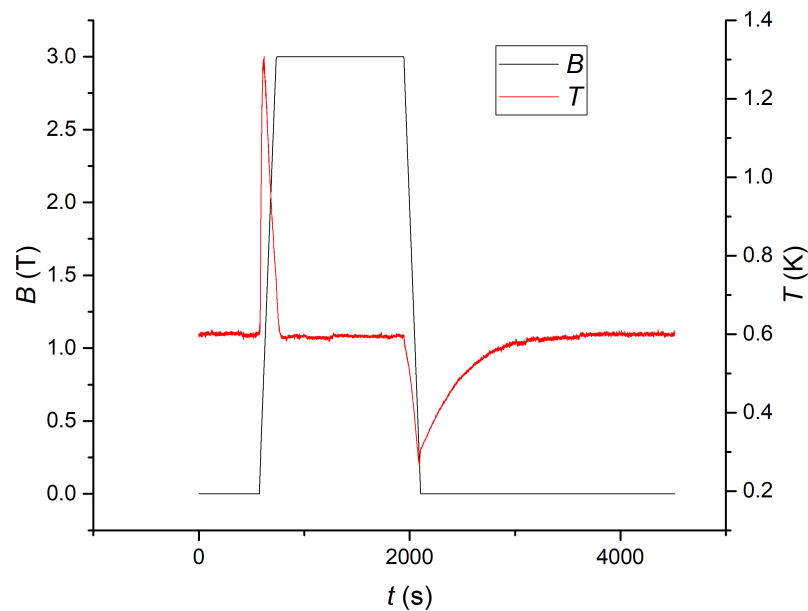


Figura 13: Medidas directas con $T_i = 0.6\text{K}$ y campo paralelo hasta 3T donde ya se ha convertido las resistencias en temperaturas.

Según la Figura 13, cuando el campo aplicado sobre la muestra sube, esta comienza a calen-

tarse a la vez que va cediendo calor al baño térmico, y una vez el campo se hace constante, la muestra ya se relaja hasta la temperatura inicial. Si el campo disminuye la muestra se enfría, mientras esta vez es el baño el que cede calor y, de nuevo, una vez el campo se vuelve constante la muestra vuelve a su temperatura inicial. A priori el comportamiento es el que se esperaría observar.

A continuación me fijaré más detenidamente, al corregir la disipación de calor con el baño térmico, en los procesos de imanación y desimanación por separado, para ver qué anomalías pueden presentar respecto a lo descrito anteriormente y que darán cuenta de que se está produciendo la transición de fase entre los órdenes ferrimagnético y paramagnético en el material, tanto para los casos de campo aplicado paralelo como perpendicular al eje c del cristal.

5.2. Corrección de las medidas

Tras corregir la magnetorresistencia del termómetro y convertir a temperaturas, apliqué la igualdad de las expresiones (13) y (14) anteriores para obtener las temperaturas que se hubiesen alcanzado en condiciones adiabáticas T_{ad} mediante el programa informático que escribí (Anexo). Las T_{ad} permiten construir los diagramas de fase en el plano (B, T) .

Mostraré primero unos ejemplos de correcciones, tanto para campo perpendicular como paralelo, para ciclos de imanación y desimanación. Las correcciones para campo perpendicular aparecen en las Figuras 14 y 15.

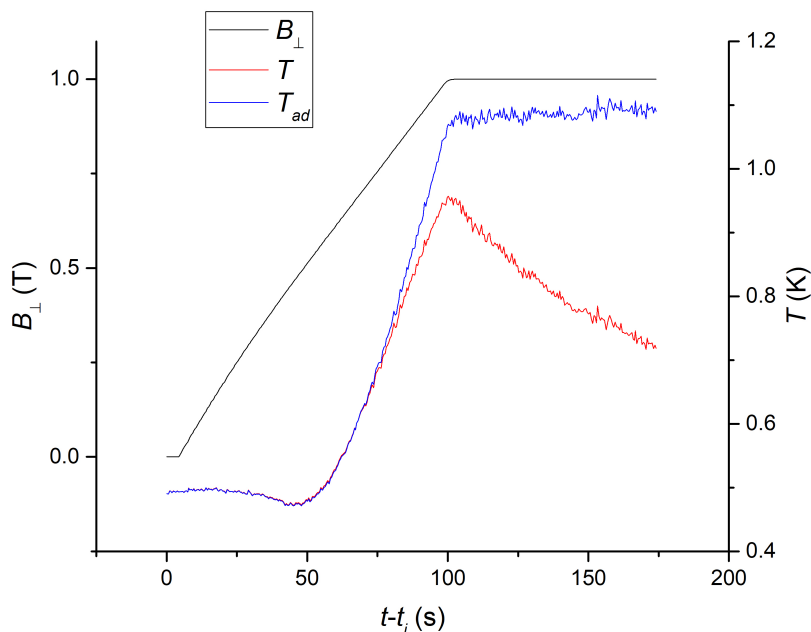


Figura 14: Corrección del proceso de imanación para $T_i = 0.5\text{K}$ y campo perpendicular de hasta 1T.

Al haber corregido las pérdidas de calor a través de los puentes la temperatura final que alcanza la muestra en condiciones adiabáticas está más alejada del baño que la medida experimentalmente y una vez el campo se hace constante la temperatura no varía.

Se ve como la temperatura de la muestra casi no varía hasta alcanzar unos 0.5T, debido a

que al partir por debajo de la temperatura de orden de 0.7K el cristal se encuentra en el estado ferrimagnético. Por tanto, es necesario que el campo destruya dicho orden antes de dar lugar al aumento de temperatura, propio del estado paramagnético.

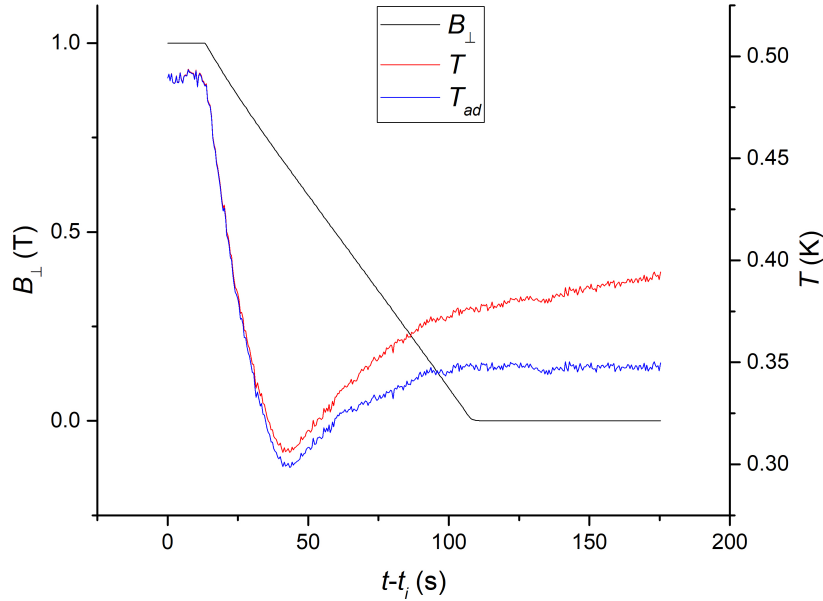


Figura 15: Corrección del proceso de desimanación para $T_i = 0.5\text{K}$ y campo perpendicular de 1T.

En el caso de la desimanación, la muestra reacciona de forma instantánea a la variación del campo ya que parte de una fase paramagnética, ocurriendo en este caso un ligero aumento de la temperatura cuando el campo está por debajo de un cierto umbral. Esto es debido a que, al reducir el campo, ocurre comportamiento inverso del caso anterior, y es que por debajo de este umbral la muestra transiciona a la fase ferrimagnética en torno a los 0.5T, lo que provoca un efecto magnetocalórico inverso.

Las correcciones para campo paralelo aparecen en las Figuras 16 y 17.

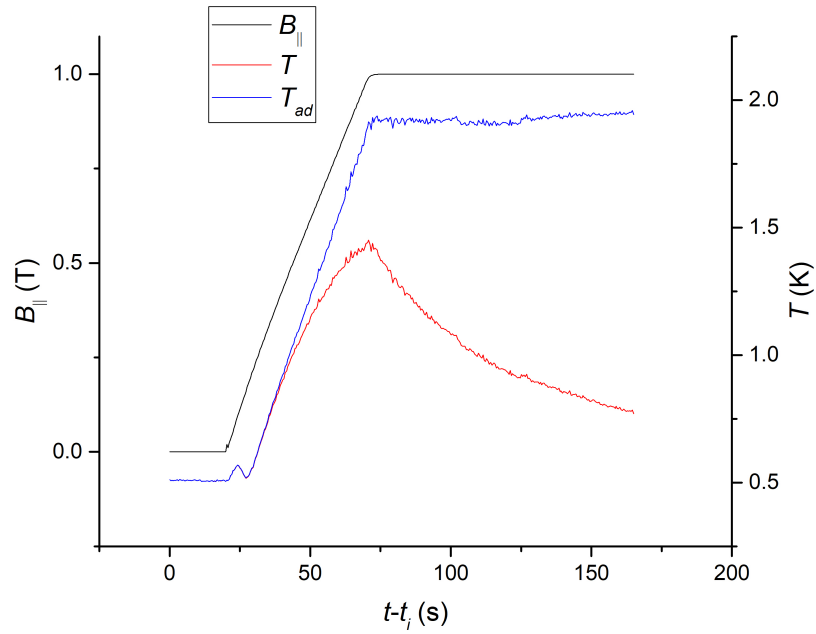


Figura 16: Corrección del proceso de imanación para $T_i = 0.5\text{K}$ y campo paralelo de hasta 1T.

Para este caso de campo paralelo al eje c de nuevo la muestra parte de la fase ferrimagnética pero ahora la muestra comienza a reaccionar antes, alrededor de unos 0.2T, momento en el cual se rompe el orden ferrimagnético en torno al eje c , de forma que se pasa al orden paramagnético y el cristal comienza a calentarse.

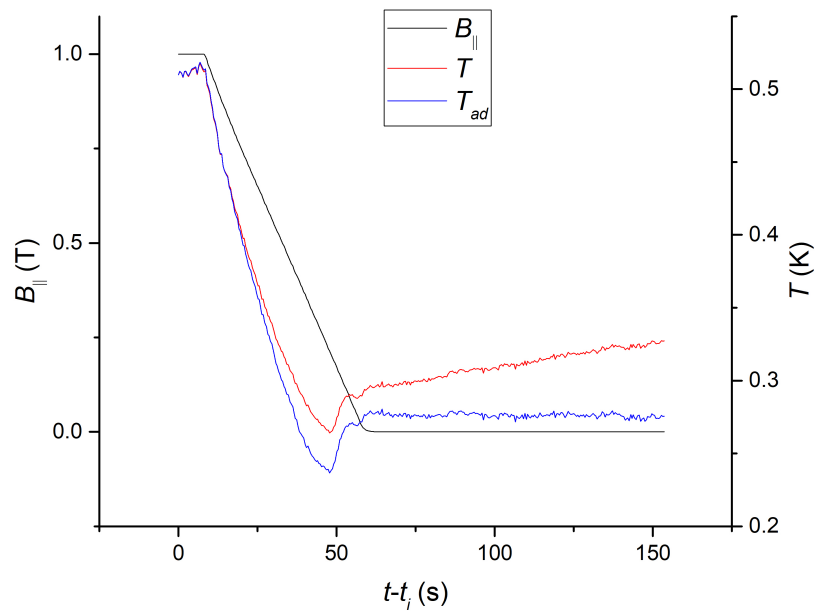


Figura 17: Corrección del proceso de desimanación para $T_i = 0.5\text{K}$ y campo paralelo de hasta 1T.

En el caso del proceso de desimanación, la muestra reacciona de forma instantánea en cuanto

comienza a disminuir el campo por estar en la fase paramagnética. Cuando llega a unos 0.2T, vuelve a la fase ferrimagnética apareciendo de nuevo un efecto magnetocalórico inverso.

Se comprueba en estas medidas como el comportamiento del cristal es bien distinto al aplicar los campos de forma paralela o perpendicular. En el caso perpendicular se atraviesa la transición para un campo de unos 0.5T, mientras que aplicando un campo paralelo la transición se encuentra a unos 0.2T, ambos para $T_i = 0.5K$.

Mostraré ahora los diagramas de fase para ver la evolución de los campos B_c necesarios para romper el orden ferrimagnético en función de la temperatura de la que parta el sistema o, lo que es lo mismo, para qué temperatura T_c se produce la transición en función del campo aplicado. Dicha temperatura evolucionará de forma muy distinta según la dirección en la que esté aplicado el campo con respecto al eje c .

6. Isentrópicas y diagramas de fase del Formiato de Gadolinio

A continuación, mostraré las curvas isentrópicas de las medidas directas que he corregido con el programa (Anexo) para campo aplicado tanto de forma paralela como perpendicular al eje de anisotropía. A partir de los mínimos de dichas curvas, obtengo los diagramas de fase correspondientes. Las curvas isentrópicas y el diagrama de fase para campo perpendicular aparecen en la Figura 18, mientras que las curvas isentrópicas y el diagrama de fase para campo paralelo aparecen en la Figura 19.

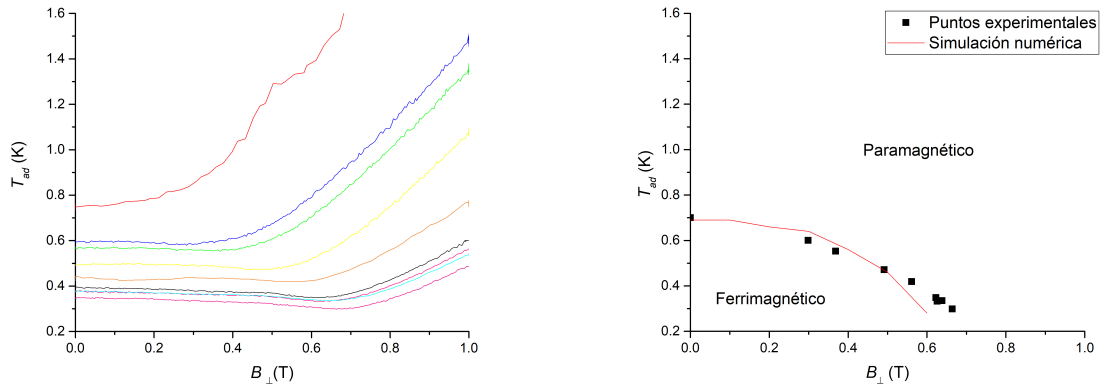


Figura 18: Curvas isentrópicas (izquierda) y diagrama de fase (derecha) para campo perpendicular del Formiato de Gadolinio. La línea continua de la figura a la derecha fue obtenida numéricamente.

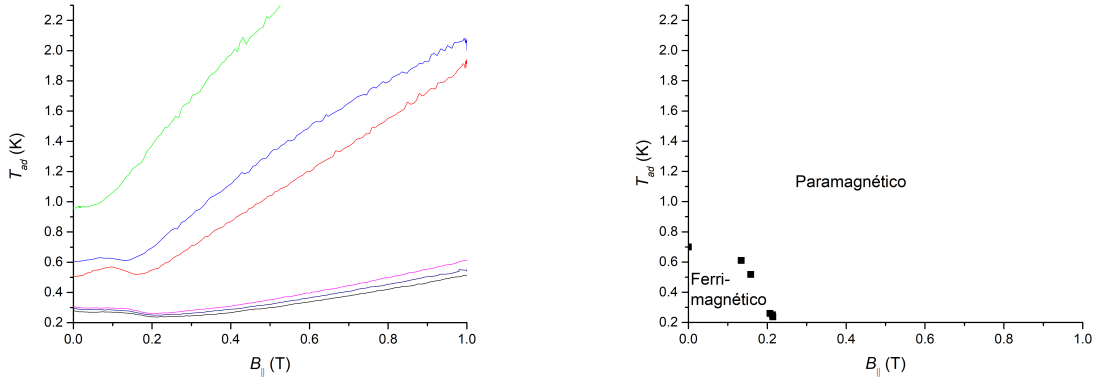


Figura 19: Curvas isentrópicas (izquierda) y diagrama de fase (derecha) para campo paralelo del Formiato de Gadolinio.

Para ambas direcciones del campo aplicado, se observa un comportamiento que, solo en apariencia, es cualitativamente similar. Para altos campos aplicados, la temperatura adiabática disminuye al disminuir el campo B , sea este B_{\perp} o B_{\parallel} , hasta llegar a un mínimo en el punto crítico (B_c, T_c) . Para $B < B_c$, la curva isentrópica es casi constante en temperatura. Sin embargo, los valores críticos difieren muy significativamente entre las dos direcciones del campo aplicado. Comparando los dos diagramas de fase, T_c comienza siendo igual a 0.7K a campo cero en ambos casos, como ya se sabía de antemano [8], para después ser muy diferente, llegando a cero para campos de aproximadamente 0.2T en el caso de ser aplicados de forma paralela, mientras que aplicándolos de modo perpendicular son necesarios campos de hasta 0.9T, decayendo de una forma más lenta que en el caso anterior.

El comportamiento de los iones magnéticos en $\text{Gd}(\text{OOCH})_3$ se puede explicar con un Hamiltoniano que tenga en cuenta la interacción dipolo-dipolo entre los espines y la interacción con el campo cristalino, a las que hay que añadir la contribución del efecto Zeeman al aplicar un campo B . En primera aproximación, cada ion Gd^{3+} es tratado con un espín clásico \vec{s} . El campo \vec{B} puede ser tanto paralelo como perpendicular al eje cristalográfico c , en la dirección z en coordenadas cartesianas. Por tanto, el Hamiltoniano:

$$\mathcal{H} = \frac{\mu_0 g^2 \mu_B^2}{4\pi} \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}^3} (\vec{s}_i \vec{s}_j - 3(\vec{s}_i \hat{r}_{ij})(\vec{s}_j \hat{r}_{ij})) - K \sum_i \cos^2 \theta_i - g \mu_B \vec{B} \sum_i \vec{s}_i, \quad (16)$$

donde la suma del termino dipolar se extiende sobre todo los espines \vec{s}_i y \vec{s}_j , r_{ij} es la distancia vectorial entre los espines \vec{s}_i y \vec{s}_j , K es una constante de anisotropía magnética (cuyo valor es 0.9K [9]), θ_i el ángulo que \vec{s}_i forma con el eje z , g es el factor giromagnético y μ_B el magnetón de Bohr.

Para campos y temperaturas suficientemente altas, dicho Hamiltoniano se simplificaría al caso ideal paramagnético en el que sólo contribuiría el efecto Zeeman, despreciando las otras dos contribuciones al ser muy pequeñas. En dicho caso, la probabilidad de ocupación para un campo B y una temperatura T dada es:

$$P = \frac{1}{Z} e^{\frac{g \mu_B s B \cos \theta}{k_B T}}, \quad (17)$$

donde Z es la función de partición. Así, partiendo de un punto del plano (B_1, T_1) si el sistema evoluciona a otro punto (B_2, T_2) sin variación de entropía, entonces se debe cumplir que la

probabilidad de ocupación de los electrones no varíe:

$$\frac{1}{Z} e^{\frac{g\mu_B s B_1 \cos\theta}{k_B T_1}} = \frac{1}{Z} e^{\frac{g\mu_B s B_2 \cos\theta}{k_B T_2}}. \quad (18)$$

A partir de la igualdad entre los exponentes, se llega a que la relación que debe tener la temperatura y el campo es:

$$T \propto B \quad (19)$$

Así, para un material paramagnético, a medida que se va reduciendo el campo, la temperatura disminuye linealmente en condiciones de adiabaticidad, hasta llegar al cero absoluto una vez que desaparece el campo por completo. Esto explica el comportamiento del $\text{Gd}(\text{OOCH})_3$ para campos y temperaturas altas. Sin embargo, conforme se reduce temperatura y campo lo suficiente, aparece en los datos experimentales una anomalía con respecto a este comportamiento, ya que el resto de términos del Hamiltoniano dejan de ser despreciables. Para un campo aplicado suficientemente intenso, mayor a menor temperatura, se destruye el orden magnético y los espines acaban alineándose por efecto Zeeman según la dirección del campo aplicado, sea esta perpendicular o paralela al eje c .

Cabe recordar que la estructura magnética del $\text{Gd}(\text{OOCH})_3$ es ferrimagnética, formada por cadenas ferromagnéticas con espines orientados paralelos al eje c , con $\frac{1}{3}$ hacia $+z$ y $\frac{2}{3}$ hacia $-z$ o, equivalentemente, $\frac{2}{3}$ hacia $+z$ y $\frac{1}{3}$ hacia $-z$.

Bajo la acción de un campo B_{\perp} , tiene lugar una rotación gradual y continua de los espines al aumentar el campo, pasando del estado ferrimagnético al paramagnético respectivamente. La línea continua en el diagrama de fase de la Figura 18, que describe muy satisfactoriamente el comportamiento experimental, es el resultado de un calculo Monte Carlo clásico basado en el Hamiltoniano de la ecuación (16), según un trabajo en fase de elaboración [9]. Aunque yo no haya participado en la elaboración de este calculo, sí que mis datos experimentales han sido útiles para verificar la validez del modelo adoptado. Más allá de dicho modelo, cabe mencionar que la anisotropía magnética del ion Gd^{3+} adquiere más relevancia para temperaturas cuanto más cercanas al cero absoluto y, por tanto, la aproximación clásica del espín acaba dejando de ser válida. En dichas circunstancias, la transición de fase sería causada principalmente por fluctuaciones de naturaleza cuántica debidas al acción del campo perpendicular. El comportamiento sería entonces muy similar al encontrado en cadenas ferromagnéticas de alta anisotropía, como es el caso del LiHoF_4 [11].

Bajo la acción de un campo B_{\parallel} , la situación es fundamentalmente distinta. Al aumentar el campo hasta un valor crítico, tiene lugar una reorientación de los espines, lo que implica que la estructura magnética pasa de la configuración ferrimagnética a tener todas las cadenas ferromagnéticas orientadas hacia la dirección del campo aplicado. El diagrama de fases obtenido de las medidas experimentales es el típico de un antiferromagneto (y, de manera equivalente, de un ferrimagneto) con relativamente alta anisotropía. Los puntos en el diagrama de fases denotan, por tanto, el volcado abrupto de los espines (*spin - flip*). Cabe mencionar que cálculos Monte Carlo para campo cero indican que la diferencia de energía dipolar entre el estado fundamental ferrimagnético y el estado ferromagnético en z solo asciende hasta unos 0.1K o menos dependiendo de la forma del cristal [9]. De ahí que se necesitan campos B_{\parallel} relativamente pequeños para dar lugar a la transición.

7. Conclusiones

Para finalizar, resumiré los resultados para los dos objetivos que se pretendían conseguir en este trabajo.

El primero de ellos era desarrollar un termómetro resistivo de tamaño micrométrico, que pudiera ser integrado en el futuro en un sensor para medidas de bajas temperaturas con alta resolución. Preparé por pulverización catódica algunas series de muestras de NbN_x , variando selectivamente dos parámetros de deposición de la película: la frecuencia de la fuente DC pulsada, usada para alimentar el magnetrón, y el flujo de Nitrógeno reactivo. Además, medí sistemáticamente las resistencias en función de la temperatura de los materiales fabricados, para, en paralelo, refinar las condiciones de deposición. Debido al estado de alarma por COVID-19, no pude realizar la fabricación de las películas variando el tercer parámetro de deposición, es decir, la potencia de la fuente DC pulsada. Sin embargo, cabe destacar que una respuesta $R - T$ ideal ha sido alcanzada a partir de la búsqueda de parámetros que he llevado a cabo. Además, me ocupé de la calibración de un termómetro de NbN_x realizado anteriormente, siguiendo el mismo método, depositado en el microchip que utilicé para realizar las medidas directas del efecto magnetocalórico en un monocristal de Formiato de Gadolinio.

El segundo objetivo era el estudio del orden magnético y las propiedades magnetocalóricas en el rango de bajas temperaturas para un ejemplo de material magnético de base molecular que podría utilizarse como refrigerante, en particular, he estudiado el Formiato de Gadolinio en forma monocristalina. En este caso sí se pudieron tomar bastantes medidas antes del cierre de los laboratorios, para las que corregí la disipación de calor utilizando un programa que escribí para poder representar las isentrópicas en el plano (B, T) y así construir e interpretar sus diagramas de fase según dos orientaciones del campo aplicado. Este estudio me permitió identificar las fases ferrimagnética y paramagnética, así como una marcada anisotropía magnética, presentes en el Formiato de Gadolinio.

A partir de este punto, gracias a que el Formiato de Gadolinio es soluble y puede cristalizar si se deposita disuelto, es posible crecer cristales de este material sobre un sustrato. De esta forma una posible forma de continuar con este trabajo sería comprobar el efecto refrigerante que pueden tener estos cristales a la hora de enfriar un sustrato como, por ejemplo, de Silicio para ver cual puede llegar a ser su eficacia.

Referencias

- [1] Fominaya, F., Fournier, T., Gandit, P., and Chaussy, J. (1997). Nanocalorimeter for high resolution measurements of low temperature heat capacities of thin films and single crystals. *Review of scientific instruments*, 68(11), 4191-4195.
- [2] Fon, W. C., Schwab, K. C., Worlock, J. M., and Roukes, M. L. (2005). Nanoscale, phonon-coupled calorimetry with sub-attojoule/Kelvin resolution. *Nano letters*, 5(10), 1968-1971.
- [3] Queen, D. R., and Hellman, F. (2009). Thin film nanocalorimeter for heat capacity measurements of 30 nm films. *Review of Scientific Instruments*, 80(6), 063901.
- [4] Nguyen, T., Tavakoli, A., Triqueneaux, S., Swami, R., Ruhtinas, A., Gradel, J., ... and Gilbert, M. (2019). Niobium nitride thin films for very low temperature resistive thermometry. *Journal of Low Temperature Physics*, 197(5-6), 348-356.
- [5] Kelly, P. J., and Arnell, R. D. (2000). Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum*, 56(3), 159-172.
- [6] Capítulo Experimental Techniques and Procedures de la tesis doctoral, "Growth and optimization of thin films based on iridium oxide for spintronics", de Eduardo Arias (tesis depositada).
- [7] Cabanel, R., Chaussy, J., Geneste, J., Mazuer, J., and Villegier, J. C. (1990). Correlations between sputtering parameters, composition and resistivity of granular NbN films. *Thin solid films*, 185(1), 145-158.
- [8] Lorusso, G., Sharples, J. W., Palacios, E., Roubeau, O., Brechin, E. K., Sessoli, R., ... and Evangelisti, M. (2013). A dense metal-organic framework for enhanced magnetic refrigeration. *Advanced materials*, 25(33), 4653-4656.
- [9] Trabajo en proceso.
- [10] Sharples, J. W., Collison, D., McInnes, E. J., Schnack, J., Palacios, E., and Evangelisti, M. (2014). Quantum signatures of a molecular nanomagnet in direct magnetocaloric measurements. *Nature communications*, 5, 5321.
- [11] Bitko, D., Rosenbaum, T. F., and Aeppli, G. (1996). Quantum critical behavior for a model magnet. *Physical review letters*, 77(5), 940.