

ФОНОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ШОТТКИ-ПОДОБНЫХ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОЗБУЖДЕНИЙ ПАРАМАГНИТНОЙ ПРИРОДЫ В КРИСТАЛЛАХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ГРАНАТОВ

А. В. Таранов^{a}, Е. Н. Хазанов^{a**}, Е. В. Чарная^b*

*^a Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова Российской академии наук
125009, Москва, Россия*

*^b Санкт-Петербургский государственный университет
199034, Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 16 июля 2020 г.,
после переработки 20 августа 2020 г.
Принята к публикации 30 августа 2020 г.

Рассмотрены особенности взаимодействия слабонеравновесных фононов с низкоэнергетическими возбуждениями парамагнитной природы редкоземельных ионов иттриевого ряда в структуре твердых растворов редкоземельных гранатов в области гелиевых температур. Экспериментально исследовано взаимодействие неравновесных фононов с низкоэнергетическими возбуждениями Ho^{3+} и Tb^{3+} , обусловленными локальными электрическими полями кристаллической решетки. В ряду крамерсовых ионов, когда природа низкоэнергетических возбуждений обусловлена снятием вырождения основного уровня парамагнитного иона за счет локальных магнитных полей соседних ионов, взаимодействие в системе неравновесных фононов с низкоэнергетическими возбуждениями наблюдалось практически только в Er-содержащих твердых растворах и отсутствовало в структурах, содержащих редкоземельные ионы Gd^{3+} , Dy^{3+} , и Yb^{3+} . Показано, что в модели двухуровневых систем эффективность взаимодействия и транспортные характеристики фононов тепловых частот зависят от типа редкоземельного иона, энергии и спектральных особенностей двухуровневых систем, моментов электронов на $4f$ -оболочке, спин-решеточной релаксации.

DOI: 10.31857/S0044451021010090

1. ВВЕДЕНИЕ

Наличие ионов редкоземельных (РЗ) металлов в структуре твердых диэлектриков определяет широкое разнообразие физических свойств материалов и методов их исследования. При низких температурах это прежде всего возможность формирования магнитоупорядоченных фаз [1], создание различных состояний, индуцированных внешним магнитным полем [2–4], возникновение шоттки-подобных возбуждений, определяющих характер низкотемпературных термодинамических и кинетических характеристик фононов тепловых частот [5]. Базовыми методами исследования особенностей РЗ-ионов в структуре различных материалов являются методы ЭПР

и ЯМР [6, 7]. Анализ транспортных характеристик фононов в области гелиевых температур позволяет исследовать природу низкоэнергетических колебательных состояний, вклад различных механизмов в рассеяние фононов тепловых частот [8], а также установить связь кинетических характеристик фононов в условиях нестационарного процесса их распространения с данными стационарных низкотемпературных измерений теплоемкости [5].

Разнообразие свойств парамагнитных ионов обусловлено электронной структурой внутренней $4f$ -оболочки и обладает определенной регулярностью в зависимости от степени ее заполнения [6]. Кристаллическое поле частично или полностью снимает вырождение основного уровня магнитного иона, расщепляя каждый терм на мультиплет штарковских уровней. Динамические электрические поля могут возбуждать переходы между штарковскими уровнями, что лежит в основе созда-

* E-mail: taranov@cplire.ru

** E-mail: khazanov@cplire.ru

ния лазерных сред в широком диапазоне энергий [9]. Большие значения магнитокалорического момента материалов, содержащих примеси парамагнитных ионов, позволяет использовать их в магнитных рефрижераторах [10, 11].

Если суммарный механический момент электрона обусловлен только суммарным спиновым моментом парамагнитного иона, а вклад орбитального момента отсутствует, то при этом возможно лишь слабое взаимодействие как со статическими (слабое штарковское расщепление), так и динамическими (слабая связь с колебаниями решетки, медленная спин-решеточная релаксация) электрическими полями. Энергия штарковских уровней, как правило, превышает десятки и сотни градусов Кельвина. Расщепление крамерсовых дублетов в нулевом магнитном поле составляет не более 13 К. Именно крамерсовы ионы, а также штарковские уровни с энергией менее 10 К в основном и определяют особенности термодинамических и кинетических характеристик фононов в области гелиевых температур.

Цель работы состоит в анализе особенностей термодинамических и транспортных характеристик фононов тепловых частот в области гелиевых температур в твердых растворах диэлектриков с примесями редкоземельных металлов иттриевого ряда.

В работе использован термин «шоттки-подобные возбуждения», поскольку, в отличие от классической аномалии Шоттки в нулевом магнитном поле, природа исследуемых в работе низкоэнергетических возбуждений обусловлена наличием локальных магнитных полей ближайших парамагнитных ионов, которые приводят к расщеплению крамерсового дублета.

2. МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе приведены результаты экспериментального исследования транспортных характеристик неравновесных фононов (НФ) и теплоемкости $C(T)$ в области гелиевых температур в монокристаллах твердых растворов $Y_{3-x}Re_xAl_5O_{12}$ (YAG:Re), где Re = Er, Gd, Ho, Dy, Tb; $Tm_{3-x}Er_xAl_5O_{12}$ (TmAG:Er); $Gd_3Ga_5O_{12}$ (GGG) и GGG:Er.

Измерения теплоемкости $C(T)$ в образцах проводились с помощью комплекса для измерения физических свойств PPMS-9+Ever Cool-II фирмы Quantum Design в интервале температур 1.9–220 К.

Методика исследования кинетических характеристик фононов состоит в нагреве коротким импуль-

сом тока ($t < 100$ нс) пленки металла (Au) на одном из торцов и регистрации сигнала широкополосным сверхпроводящим болометром на основе пленки Sn на противоположной грани исследуемого образца. Размер образцов в направлении распространения теплового импульса менялся от 0.1 до 1 см. Исследования проводились в температурном диапазоне 2.2–3.8 К. Образцы в процессе измерения были полностью погружены в жидкий гелий, что обеспечивало эффективный теплоотвод от пленки инжектора и малую инерционность болометра. Превышение температуры T_h инжектора фононов над температурой T_0 термостата было таково, что $\Delta T = T_h - T_0 \ll T_0$, т. е. фононы являются слабонеравновесными, а исследуемый образец имеет температуру термостата. Выделяемая в пленке инжектора мощность в импульсе не превышала 0.1 Вт/мм². При степени легирования образцов более 5% НФ распространялись, как правило, в режиме диффузии. В общем случае, при наличии нескольких механизмов рассеяния НФ, измеряемой величиной является $t_m(T)$ — время регистрации болометром максимума сигнала $S(t)$. Регистрируемые болометром сигналы измерялись в пределах линейного участка характеристики болометра. При упругом рассеянии регистрируемые сигналы хорошо описывались решением нестационарного уравнения диффузии

$$\Delta T(t) \propto t^{-1/2} \exp\left(-\frac{L^2}{4D_0(T)t}\right) \quad (1)$$

(«плоский» источник), где ΔT — разность температуры, регистрируемой болометром, и температуры термостата, L — длина образца в направлении распространения НФ, D_0 — коэффициент диффузии. При этом время $t_{m0}(T)$ прихода максимума диффузионного сигнала в случае только упругого рассеяния однозначно связано с коэффициентом диффузии:

$$t_{m0}(T) = \frac{L^2}{2D_0(T)},$$

где $D_0 = v^2\tau_0(\omega)/3$, v — средняя по поляризации скорость звука, $\tau_0(\omega) \propto T^{-4}$ — время упругого рассеяния НФ. Данный подход позволяет исследовать температурные зависимости кинетических характеристик в режиме диффузии, изменяя температуру термостата. В области гелиевых температур ($T_0 < 4$ К) неупругие фонон-фононные взаимодействия, обусловленные ангармонизмом кристаллической решетки, в сравнительно коротких образцах маловероятны. Экспериментальные измерения [12] и теоретические оценки дают значение примерно 10^{-2} с. Поэтому эффективность

рассеяния НФ в условиях эксперимента определялась в основном упругим рассеянием фононов, связанным с взаимозамещением РЗ-ионов на додекаэдрических *s*-позициях кристаллической решетки твердого раствора [13] и наличием низкоэнергетических возбуждений. Температурный интервал измерений был ограничен снизу λ -точкой гелия, а сверху — температурой сверхпроводящей пленки болометра. Особенности эксперимента, связанные с увеличением температуры инжектора (увеличением энергии НФ) и с формированием особенностей транспорта в результате комбинации эффективного упругого рассеяния и неупругого рассеяния, обусловленного ангармонизмом кристаллической решетки, рассмотрены в работе [14]. Незначительный нагрев инжектора фононов ($\Delta T = 0.1\text{--}0.2$ К), малое время наблюдения (размер образцов) и высокая концентрация РЗ-ионов в данной работе имели целью исключить фонон-фононные взаимодействия, обусловленные ангармонизмом, чтобы проанализировать только взаимодействия НФ с двухуровневой системой (ДУС).

Наличие в исследуемом диапазоне температур низкоэнергетических шоттки-подобных возбуждений может давать свой вклад в рассеяние фононов теплового импульса. Длина l_R и время τ_R пробега фононов в режиме диффузии относительно неупругого взаимодействия с низкоэнергетическими возбуждениями рассмотрены в работе [15] и могут быть оценены из выражения $l_R \approx v\sqrt{\tau_0(\omega)\tau_R(\omega)}$ [16] или аналогичного

$$l_R \approx \sqrt{D_0(\omega)\tau_R(\omega)}. \quad (2)$$

Данный процесс означает, что фонон частоты ω , пройдя расстояние l_R , может многократно упруго рассеяться, прежде чем провзаимодействует с ДУС. При этом если $t_{m0}/\tau_R \gg 1$, то транспорт НФ будет преимущественно определяться их взаимодействием с ДУС, в противном случае — преимущественно упругим рассеянием. При $t_{m0}/\tau_R \sim 1$ в относительно длинном образце регистрируемый сигнал позволяет наблюдать особенность, связанную с взаимодействием НФ с ДУС на фоне упругого рассеяния фононов дефектами структуры. Пример подобного наблюдения представлен на рис. 1, когда зарегистрированные болометром сигналы $S(t)$ для разных температур в образце $Y_{2.7}Tb_{0.3}Al_5O_{12}$ ($L = 1$ см, энергия низколежащего уровня $\Delta = 5.76$ К) обусловлены только упругим взаимодействием, $t_{m0}(T) < 4 \cdot 10^{-5}$ с. На задних фронтах регистрируемых сигналов, изображенных на вставке, на зависимости $S(t) \propto t^{-1/2}$, характерной для режи-

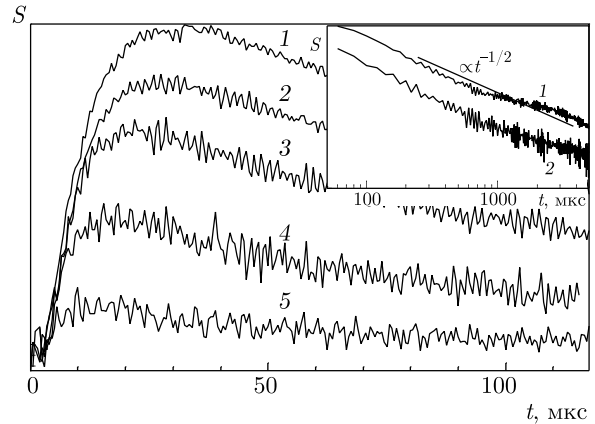


Рис. 1. Сигналы НФ в образце $Y_{2.7}Tb_{0.3}Al_5O_{12}$ ($L = 1$ см): $T = 3.8$ К (1); 3.6 К (2); 3.4 К (3); 3 К (4); 2.7 К (5). Вставка — задние фронты в двойном логарифмическом масштабе из работы [8]: $T = 3.8$ К (1) и $T = 3$ К (2)

ма классической диффузии (1), отражено появление особенности, обусловленной взаимодействием НФ с ДУС на временах больше 10^{-3} с. В отсутствие упругого рассеяния, в условиях баллистического распространения, наблюдение данного взаимодействия было бы затруднено в относительно коротких образцах $L < 1$ см.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 2 приведены температурные зависимости $C(T)$ для ряда концентраций твердых растворов монокристаллов $YAG:Re$ ($Re = Er, Gd, Ho, Dy$), $TmAG:Er$ [10], GGG и $GGG:Er$. Видно, что в низкотемпературной части диапазона характер зависимостей $C(T) \propto T^{-2}$ отражает вклад в суммарную теплоемкость шоттки-подобных возбуждений на фоне первых возбужденных штарковских уровней ионов Er^{3+} [10], Dy^{3+} , Gd^{3+} , Tm^{3+} [11] и Ho^{3+} [10]. Ионы Er^{3+} , Dy^{3+} , Gd^{3+} имеют кramerсову природу, что при отсутствии внешнего магнитного поля может приводить к снятию вырождения основного уровня иона за счет локальных магнитных полей ближайших соседей.

Для некрамерсова иона Ho^{3+} в YAG наличие низколежащего штарковского уровня с энергией $\Delta \approx 5.7$ К было определено в работе [10]. В модели ДУС вклад данного низкоэнергетического возбуждения в суммарную теплоемкость в исследуемом диапазоне температур (в предположении, что выше лежащие уровни не вносят значительного вклада) можно описать выражением

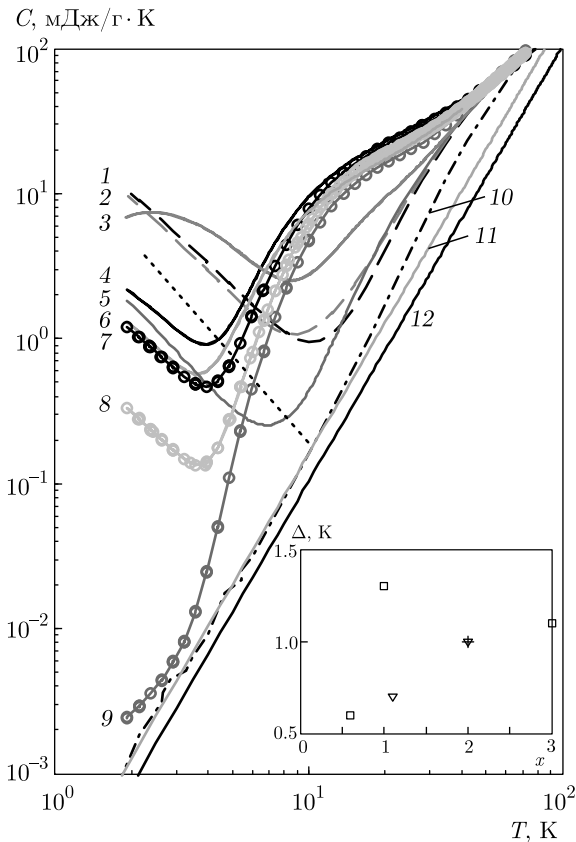


Рис. 2. (В цвете онлайн) Температурные зависимости теплоемкости для ряда составов твердых растворов: GGG (1); GGG : Er5 % (2); $Y_{1.5}Ho_{1.5}Al_5O_{12}$ (3); $Er_3Al_5O_{12}$ (4); $Y_2Dy_1Al_5O_{12}$ (5); $Y_2Er_1Al_5O_{12}$ (6); $Tm_1Er_2Al_5O_{12}$ (7); $Tm_2Er_1Al_5O_{12}$ (8); $Tm_3Al_5O_{12}$ (9); $Y_3Al_5O_{12}$ (10); оценки фононного (дебаевского) вклада в теплоемкость для $Er_1Y_2Al_5O_{12}$ (11) и $Er_3Al_5O_{12}$ (12). Пунктирная прямая — зависимость $C(T) \propto T^{-2}$. Вставка — зависимость энергии расщепления крамерсова дублета Δ основного уровня иона Er^{3+} в различных матрицах РЗ-гранатов [10,11]: YAG (\square); TmAG (∇); HoAG ($+$)

$$C(T) = R \frac{(\Delta/T)^2 e^{-\Delta/T}}{(1 + e^{-\Delta/T})^2}, \quad (3)$$

где R — газовая постоянная. Для образца $Y_{1.5}Ho_{1.5}Al_5O_{12}$ максимум приведенной на рис. 2 зависимости $C(T)$ находится при $T_{max} = 0.417\Delta = 2.4$ К.

Для крамерсовых ионов все не так однозначно. Энергия ДУС зависит от концентрации твердого раствора. На вставке к рис. 2 приведена концентрационная зависимость энергии расщепления Δ основного уровня иона Er^{3+} в YAG, HoAG [10] и TmAG [11] в нулевом внешнем магнитном поле. В работе [17] при понижении температуры в диапазоне 93 мК–8 К в образце $Y_2Er_1Al_5O_{12}$ широкий, ха-

рактерный для крамерсова расщепления, максимум теплоемкости наблюдался при $T_{max} = 266 \pm 30$ мК.

В работе [5] было показано, что при распространении НФ в образцах твердых растворов YAG : Re с различной концентрацией низкоэнергетических возбуждений мерой эффективности взаимодействия НФ с ДУС различной природы помимо времени регистрации максимума сигнала $t_m(T)$ являются длина l_R и время τ_R свободного пробега НФ при взаимодействии с ДУС. При этом если в условиях эксперимента $t_{m0}/\tau_R \gg 1$, то $t_m(L) \propto L$, а $\tau_R \propto T^{-5}/n$ (n — концентрация РЗ-ионов). Линейная зависимость $t_m(L) \propto L$ свидетельствует о наличии неупругого процесса во взаимодействии НФ с ДУС [15]. Характер транспорта НФ при этом может быть подобен режиму квазидиффузии [16], когда на фоне интенсивного упругого рассеяния НФ в режиме диффузии при увеличении температуры (энергии) фононов становятся возможны неупругие процессы распада фононов за счет ангармонизма кристаллической решетки. В этом случае зависимость $t_m(L)$ также близка к линейной [14].

На рис. 3 приведены нормированные на размер образца температурные зависимости $t_m(T)/L$. В исследуемом диапазоне температур зависимости $t_m(T) \propto T^{-2}$ отражают зависимости $C(T)$ (см. рис. 2). Из сопоставления характера температурных зависимостей на рис. 2 и 3 можно предположить, что в области гелиевых температур рассеяние НФ также определяется наличием низкоэнергетических возбуждений.

В работе [18] было получено выражение для эффективного времени регистрации максимума сигнала, которое отражает связь кинетических характеристик с данными теплоемкости при условиях $C_{ils} \gg C_{ph}$ в образцах того же состава:

$$\frac{t_m(T)}{t_{m0}} \propto \frac{C_{ils}(T)}{C_{ph}(T)}, \quad (4)$$

где C_{ils} — теплоемкость, связанная с ДУС, C_{ph} — фононная (дебаевская) теплоемкость. Значение t_{m0} однозначно связано со временем упругого рассеяния, хорошо поддается расчету согласно работе [13] и, как будет показано ниже на рис. 8, может быть определено для любой концентрации примеси замещения. Единственной оценочной величиной в выражении (3) является $C_{ph}(T)$. При низких температурах

$$C_{ph}(T) = \frac{12\pi^4}{5} NR \left(\frac{T}{T_D} \right)^3, \quad (5)$$

где $N = 20$ — число атомов в формульной единице, T_D — температура Дебая.

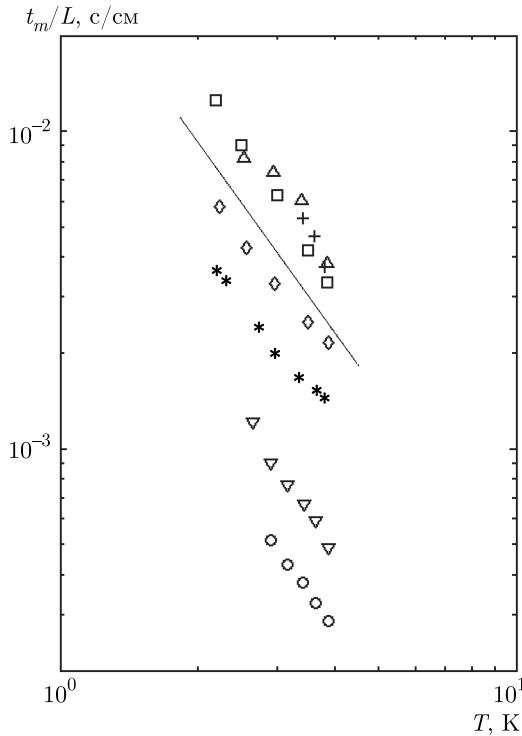


Рис. 3. Температурные зависимости $t_m(T)$, нормированные на длину L образца, в ряде Er- и Ho-содержащих монокристаллов твердых растворов алюмогранатов: $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $L = 0.22$ см (\square); $\text{Y}_2\text{ErAl}_5\text{O}_{12}$, $L = 0.25$ см (*); $\text{Tm}_2\text{ErAl}_5\text{O}_{12}$, $L = 0.39$ см (\circ); $\text{TmEr}_2\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $L = 0.39$ см (∇); $\text{Y}_{1.5}\text{Er}_{1.5}\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $L = 0.6$ см (\diamond); $\text{Y}_{1.5}\text{Ho}_{1.5}\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $L = 0.3$ см (Δ); $\text{Y}_{2.5}\text{Tb}_{0.5}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (+). Прямая линия — зависимость $t_m \propto T^{-2}$

Выражение (4) отражает связь кинетических и термодинамических характеристик независимых измерений. Так, для приведенных на рис. 3 образцов Er-содержащих твердых растворов YAG:Er и TmAG:Er при $T = 3$ К отношения правой и левой частей этого выражения лежат в интервале 1–2.5. Близость к равенству правой и левой частей в выражении (4) для сравнительно коротких образцов может означать, что в условиях эксперимента — нестационарного процесса распространения теплового импульса — возможно установление равновесия в системе НФ–ДУС в образце определенной длины. Определение конкретных условий возникновения равновесия в системе НФ–ДУС в условиях нестационарного процесса требует дополнительных исследований и в данный момент не рассматривается. Выражение (4) не содержит напрямую значений кинетических характеристик величин τ_R и l_R , которые отражают особенности взаимодействия НФ с ДУС, обусловленные природой конкретного пара-

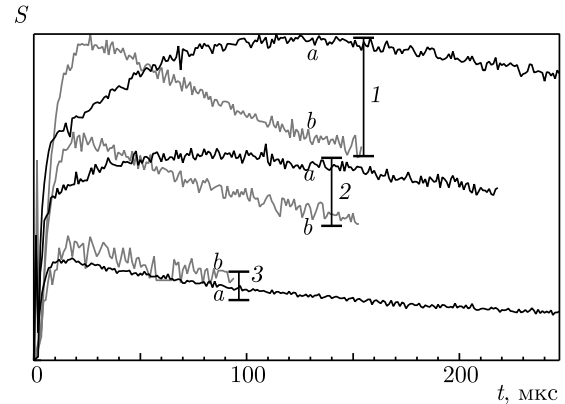


Рис. 4. (В цвете онлайн) Сигналы НФ в образцах $\text{Y}_{2.8}\text{Er}_{0.2}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (a), $\text{Y}_{2.8}\text{Lu}_{0.2}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (b) при $T = 3.83$ К (1), 3.43 К (2), 2.91 К (3)

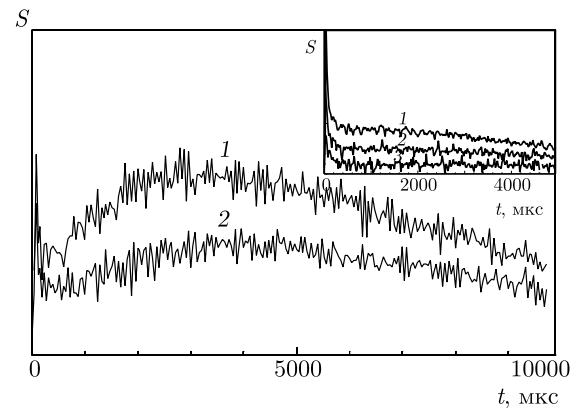


Рис. 5. Сигналы НФ в образцах $\text{Y}_{2.5}\text{Tb}_{0.5}\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $L = 0.75$ см при $T = 3.8$ К (1), 3.6 К (2) из работы [8]. На вставке — то же для $L = 0.6$ см и $T = 3.8$ К (1), 3.6 К (2), 3.0 К (3)

магнитного иона в структуре твердого раствора. Ниже приведены примеры независимой оценки значений l_R и τ_R в ряде твердых растворов РЗ-гранатов.

На рис. 4 приведены регистрируемые болометром сигналы в образцах $\text{Y}_{2.8}\text{Er}_{0.2}\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Y}_{2.8}\text{Lu}_{0.2}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ одной геометрии ($L = 0.68$ см) и концентрации [19]. Незначительное различие масс РЗ-ионов в YAG:Re означает один и тот же уровень упругого рассеяния НФ, а следовательно, и значений $D_0(T)$. Совпадение временных зависимостей сигнала в образцах YAG:Er_{0.2} и YAG:Lu_{0.2} при $T = 2.91$ К позволяет определить значения $l_R = 0.68$ см и $\tau_R = 10^{-5}$ с; согласно выражению (2) имеем $l_R \approx \sqrt{D_0\tau_R}$.

Оценка величин l_R и τ_R при $T = 3$ К в образце $\text{Y}_{2.5}\text{Tb}_{0.5}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (штарковский уровень иона Tb^{3+} в

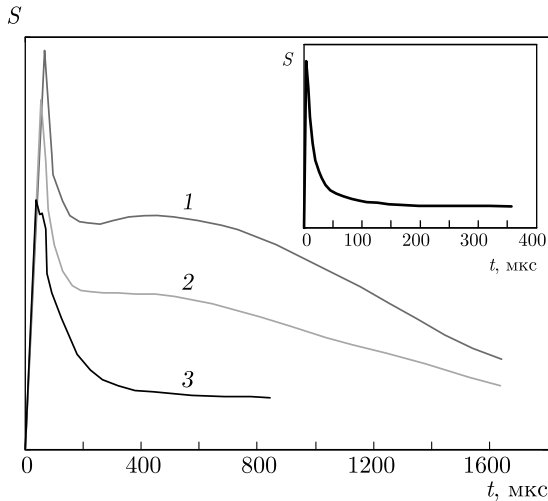


Рис. 6. (В цвете онлайн) Сигналы НФ в образцах GGG:Er5%, $L = 0.4$ см: 1 — $T = 3.8$ К; 2 — $T = 3.4$ К; 3 — $T = 2.93$ К. Вставка — образец $L = 0.2$ см, $T = 3.0$ К

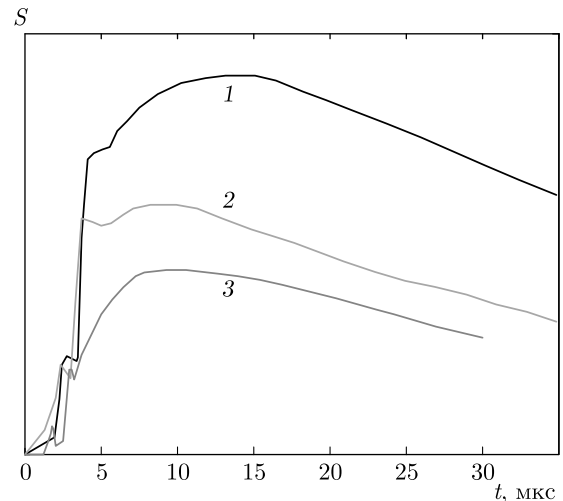


Рис. 7. (В цвете онлайн) Сигналы НФ в беспримесных образцах YAG и GGG, $L = 1$ см: 1 — GGG, $T = 3.8$ К; 2 — GGG, $T = 3.4$ К; 3 — YAG, $T = 3.4$ К

YAG, $\Delta = 5.76$ К [20]) выполнена на основании результатов, приведенных на рис. 5, когда в отличие от данных, представленных на рис. 1, при увеличении концентрации Tb^{3+} взаимодействие НФ с ДУС становится определяющим и основная часть энергии НФ сосредоточена в системе ДУС. Оценка проведена по пропаданию сигнала, связанного с рассеянием на ДУС, при последовательном уменьшении размера образца до 0.6 см; получена величина $\tau_R = 2.4 \cdot 10^{-5}$ с. При этом в образце $Y_{2.5}Er_{0.5}Al_5O_{12}$ при $T = 3$ К значение $\tau_R = 4 \cdot 10^{-6}$ с и, согласно зависимости $\tau_R \propto T^{-5}$, меньше в 6 раз. Это же справедливо и по отношению к составу $Y_{1.5}Ho_{1.5}Al_5O_{12}$ с близким значением нижнего штарковского уровня $\Delta \approx 5.7$ К. Подобную активность ион Er^{3+} проявляет и в других твердотельных матрицах: иттриевых моноалюминатах [21], катион-вакансионных гранатах, структурах флюорита [22].

Выше на рис. 2 приведены температурные зависимости $C(T)$ в беспримесном GGG и образце GGG:Er5%. В обоих случаях наблюдается значительный вклад в суммарную теплоемкость низкоэнергетических возбуждений в области гелиевых температур.

В GGG:Er5% помимо крамерсова расщепления основного уровня мультиплет $^4I_{15/2}$ иона Er^{3+} расщепляется на 8 крамерсовых дублетов, из которых 4 нижних имеют энергии 0, 44.6, 63.3 и 90.6 К [23]. Данные значения энергий находятся за пределами доступного в эксперименте диапазона энергий фононов. На рис. 6 приведены регистрируемые болометром сигналы в образце GGG:Er5%, $L = 0.4$ см, а

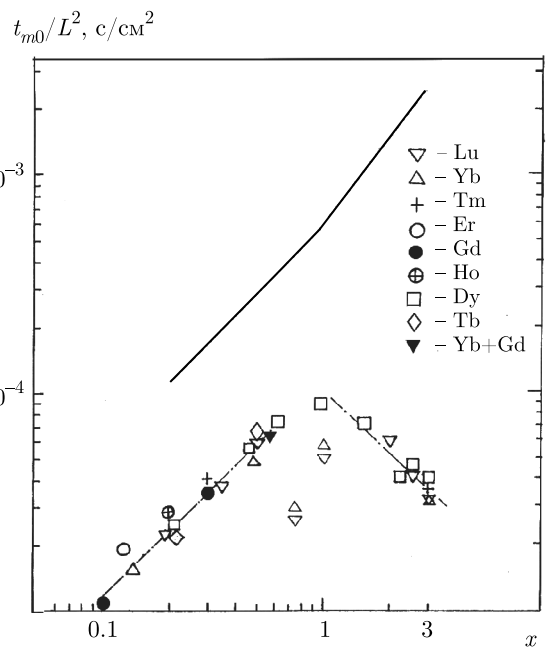


Рис. 8. Концентрационные зависимости нормированного на L^2 времени упругого рассеяния НФ ($T = 3.4$ К) в твердых растворах YAG:Re. Сплошная линия — зависимость $t_m(x)/L^2$ в YAG:Er

также для образца $L = 0.2$ см при $T = 3$ К (на вставке), когда взаимодействием НФ с ДУС уже можно пренебречь. При этом оценка $\tau_R = 1.6 \cdot 10^{-6}$ с на порядок меньше, чем в YAG:Er для близкого по составу $Y_{2.8}Er_{0.2}Al_5O_{12}$.

На рис. 7 представлены сигналы НФ в беспримесных образцах $L = 1$ см матриц GGG и YAG. Ха-

рактически сигналов в обоих случаях (время регистрации диффузионного максимума сравнимо с временем баллистического сигнала) обусловлен упругим рассеянием НФ на нестехиометрических дефектах, позициях замещения $Ga \leftrightarrow Gd$ в GGG (менее 8%) и $Al \leftrightarrow Y$ в YAG (менее 4%) в октаэдрическом окружении кислорода [24]. Таким образом, взаимодействие НФ с низкоэнергетическими возбуждениями в GGG полностью отсутствует, в отличие от данных по теплоемкости (см. рис. 2). Низкоэнергетические возбуждения в GGG, обусловленные спиновым мультиплетом $^8S_{7/2}$ иона Gd^{3+} (0, 1.5, 2.4 и 4.4 К), были определены из данных по теплоемкости в работе [21] и находятся в пределах исследуемого в работе диапазона температур. Отсутствие взаимодействия их с тепловыми импульсами фононов в условиях эксперимента наблюдалось также в монокристаллах YAG:Gd, о чем свидетельствуют данные на рис. 8, где при $T = 3.4$ К на нормированной на L^2 зависимости $t_{m0}(x)$ приведены результаты только упругого рассеяния НФ в образцах ряда твердых растворов YAG:Re. То же необходимо отметить и для образцов $Y_{2.4}Yb_{0.4}Gd_{0.2}Al_5O_{12}$, содержащих крэмеровский ион Yb^{3+} , для которого отсутствует расщепление основного уровня в нулевом внешнем магнитном поле и в других матрицах [25].

Отсутствие взаимодействия НФ с низкоэнергетическими возбуждениями в Gd-содержащих твердых растворах в данном случае связано с заполненной ровно наполовину $4f$ -оболочкой крэмеровского иона Gd^{3+} ; при этом орбитальная часть момента равна нулю. Именно модуляцией орбитального движения электронов фононами обусловлено взаимодействие с ДУС. Однако данное свойство иона Gd^{3+} , ограничивающее связь колебаний решетки со спинами, не проявилось в аналогичных экспериментах в стекле пентафосфата гадолиния [25].

На рис. 9 наряду с данными для плавленого кварца из работы [26] приведены температурные зависимости $t_m(T)$ в ряде стекол пентафосфатов на основе парамагнитных ионов Ce-ряда ReP_5O_{14} ($Re = Ce, Sm, Gd$). Для стекол и стеклоподобных материалов, например, сегнетоэлектриков-релаксоров, в области температур, предшествующей «плато» в теплопроводности имеем $t_m(T) \propto T^n$, где $n > 4$. Для плавленого кварца $t_m(T) \propto T^5$ [26]. На рис. 9 при близких абсолютных значениях t_m для плавленого кварца, SmP_5O_{14} и CeP_5O_{14} при понижении температуры в образцах пентафосфата наблюдается слабый вклад в рассеяние НФ, обусловленный взаимодействием с низкоэнергетическими возбуждениями. При этом для иона

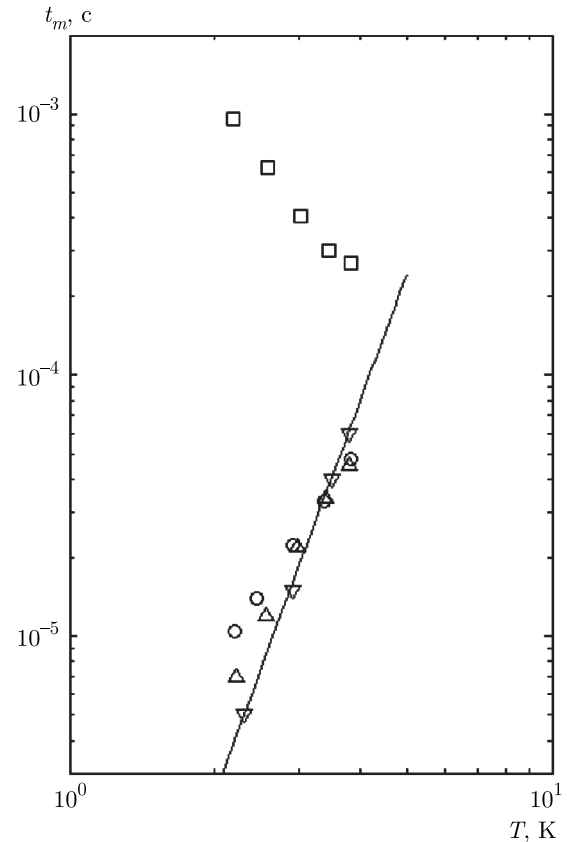


Рис. 9. Температурные зависимости времени прихода максимума сигнала НФ в ряде стекол РЗ-пентафосфатов и в плавленом кварце: SmP_5O_{14} (○); GdP_5O_{14} (□); CeP_5O_{14} (Δ); SiO_2 (∇). Прямая линия — зависимость $t_m \propto T^5$

Gd^{3+} характер зависимости подобен наблюдаемым в Er-содержащих монокристаллах твердых растворов YAG.

Для крэмеровского иона Dy^{3+} в YAG зависимость $C(T)$ на рис. 2 приведена только для образца $Y_2Dy_1Al_5O_{12}$ с энергией расщепления основного состояния $\Delta = 1.6$ К. При этом следующий дублет отделен от основного более чем на 80 К и, так же как в предыдущих случаях, находится за пределами области частот НФ, инжектируемых в исследуемый образец.

До настоящего момента мы ограничивались при обсуждении экспериментальных результатов сравнительным анализом длины и времени взаимодействия (захвата) НФ с ДУС парамагнитной природы, оставляя за рамками обсуждения спин-решеточную релаксацию, которая ответственна за обмен с термостатом. Это может быть допустимо только в том случае, когда время спин-решеточной релаксации сравнимо или больше характерного времени экспе-

римента. Если для крамерсовых ионов Er^{3+} , Tb^{3+} [27] и Gd^{3+} [28] при средней температуре измерений транспортных характеристик фононов, $T = 3 \text{ K}$, время спин-решеточной релаксации больше 10^{-3} с , то для иона Dy^{3+} , по данным работ [27, 29], оно составляет 10^{-9} – 10^{-7} с , что намного меньше τ_0 и τ_R . Столь быстрая релаксация затрудняет возможность накопления и дополнительной задержки НФ в исследуемом образце. Этот результат для иона Dy^{3+} в YAG нашел свое отражение среди данных рис. 8, где результаты для всего ряда концентраций YAG:Dy лежат на зависимости, характеризующей упругое рассеяние НФ. Однако процесс взаимодействия НФ с ДУС неупругий, что в условиях эксперимента может приводить к трансформации инжектируемого в образец фононного спектра. Факт малого времени спин-решеточной релаксации (менее τ_0) может исключить возможность наблюдать эффект упорядочения в структуре YAG:Dy при концентрации Dy 25%, «замывая» наблюдаемую для YAG:Re (Lu, Yb) особенность [30, 31]. Судя по результатам, представленным на рис. 8, в условиях эксперимента крамерсов ион Yb^{3+} в структуре YAG также проявляет только упругое рассеяние.

Таким образом, температурные зависимости теплоемкости $C(T)$ и транспортные характеристики фононов тепловых частот в твердых растворах РЗ-гранатов в области гелиевых температур в значительной мере определяются наличием шоттки-подобных низкоэнергетических возбуждений. При этом практически для всех парамагнитных ионов Y-ряда — Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} (кроме Tm^{3+} , Lu^{3+} и Yb^{3+}) — значения низкотемпературной теплоемкости в нулевом внешнем магнитном поле на 2–3 порядка величины превышают значение фононной (дебаевской) теплоемкости. В то же время эффективность взаимодействия НФ с низкоэнергетическими возбуждениями в модели ДУС помимо концентрации твердого раствора зависит от типа конкретного РЗ-иона, значений и распределения ДУС по энергии, величины составляющей механического момента иона, времени спин-решеточной релаксации. Так, для крамерсова иона Gd^{3+} в монокристаллах твердых растворов YAG:Gd и галлий-гадолиниевом гранате GGG взаимодействие НФ с низкоэнергетическими возбуждениями отсутствует, не наблюдается оно и для всего состава твердых растворов YAG:Dy. Это означает, что рассеяние НФ определяется только упругим рассеянием на позициях замещения $\text{Y} \leftrightarrow \text{Gd}$ и $\text{Y} \leftrightarrow \text{Dy}$. В случае иона Gd^{3+} факт отсутствия взаимодействия в системе НФ–ДУС можно

объяснить нулевой спин-орбитальной составляющей магнитного момента иона. Для крамерсова иона Dy^{3+} спин-орбитальный момент не равен нулю, однако значения спин-решеточной релаксации, согласно различным источникам, на 2–3 порядка величины меньше времени упругого рассеяния НФ. В случае иона Yb^{3+} малое значение эффективного магнитного момента иона не приводит к заметному снятию вырождения основного уровня в нулевом внешнем магнитном поле и, как следствие, для составов YAG:Gd и YAG:Gd,Yb на рис. 8 наблюдается только упругое рассеяние НФ. По этой же причине отсутствует вклад иона Yb^{3+} в низкотемпературную теплоемкость в нулевом внешнем магнитном поле в монокристалле пентафосфата $\text{YbP}_5\text{O}_{14}$ [25]. Для иона Er^{3+} наблюдается эффективное взаимодействие НФ–ДУС. Для некрамерсовых ионов Ho^{3+} и Tb^{3+} природа ДУС — низколежащие штарковские уровни с энергией $\Delta \approx 6 \text{ K}$ относительно основного уровня иона. Высокая эффективность (меньшие значения τ_R при взаимодействии НФ с ДУС) для иона Er^{3+} , в отличие от Ho^{3+} и Tb^{3+} , при близких значениях магнитного момента обусловлена широким распределением значений энергии ДУС по спектру, что характерно для крамерсовой природы иона, когда локальное магнитное поле на позиции иона определяется разноудаленными соседями Er.

Финансирование. Работа выполнена в рамках Государственного задания при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-07-00191).

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Nagata, H. Sasaki, K. Suzuki et al., J. Phys. Chem. Sol. **62**, 1123 (2001).
2. K. Kamazawa, D. Louca, R. Morinaga et al., Phys. Rev. B **78**, 064412 (2008).
3. Е. В. Шевченко, Е. В. Чарная, Е. Н. Хазанов и др., ФТТ **59**, 717 (2017).
4. E. V. Shevchenko, E. V. Charnaya, M. K. Lee et al., Phys. Lett. A **381**, 330 (2017).
5. Е. И. Саламатов, А. В. Таранов, Е. Н. Хазанов и др., ЖЭТФ **154**, 826 (2018).
6. А. Абрагам, Б. Блيني *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*, т. 1, Мир, Москва (1972).

7. В. М. Микушев, Е. В. Чарная, *Ядерный магнитный резонанс в твердом теле*, Изд-во Санкт-Петербургского ун-та (1995).
8. Е. Н. Хазанов, А. В. Таранов, Е. В. Шевченко и др., *ЖЭТФ* **148**, 56 (2015).
9. А. А. Каминский, *Лазерные кристаллы*, Наука, Москва (1975).
10. E. V. Shevchenko, E. V. Charnaya, E. N. Khazanov et al., *J. Alloys Comp.* **717**, 183 (2017).
11. Е. В. Чарная, Е. В. Шевченко, Е. Н. Хазанов и др., *Радиотехника и электр.* **64**, 819 (2019).
12. С. Н. Иванов, А. Г. Козорезов, А. В. Таранов и др., *ЖЭТФ* **100**, 1591 (1991).
13. S. N. Ivanov, E. N. Khazanov, T. Paszkiewicz et al., *Z. Phys. B* **99**, 535 (1996).
14. С. Н. Иванов, Е. Н. Хазанов, *ЖЭТФ* **88**, 294 (1985).
15. И. Б. Левинсон, *Письма в ЖЭТФ* **37**, 157 (1983).
16. Д. В. Казаковцев, И. Б. Левинсон, *Письма в ЖЭТФ* **27**, 194 (1978).
17. A. Kushino, Y. Aoki, N. Y. Yamasaki et al., *J. Appl. Phys.* **90**, 5812 (2001).
18. Е. И. Саламатов, *ФТТ* **44**, 5, 935 (2002).
19. S. N. Ivanov, E. N. Khazanov, A. G. Kozorezov et al., *Phys. Lett. A* **159**, 279 (1991).
20. G. A. Slack and D. W. Oliver, *Phys. Rev. B* **4**, 592 (1971).
21. И. Е. Лезова, О. В. Карбань, А. В. Таранов и др., *ЖЭТФ* **157**, 90 (2020).
22. С. Н. Иванов, А. Г. Козорезов, Е. Н. Хазанов и др., *ЖЭТФ* **100**, 1591 (1991).
23. J. B. Gruber, D. K. Sardar, B. Zandi et al., *J. Appl. Phys.* **93**, 3137 (2003).
24. Ю. И. Воронько, А. А. Соболев, *Труды ФИАН* **98**, 41 (1977).
25. И. Е. Лезова, Е. И. Саламатов, А. В. Таранов и др., *ЖЭТФ* **156**, 918 (2019).
26. Е. И. Саламатов, А. В. Таранов, Е. Н. Хазанов, *ЖЭТФ* **148**, 308 (2015).
27. G. H. Larson and C. D. Jeffries, *Phys. Rev. B* **141**, 461 (1966).
28. V. A. Atsarkin, V. V. Demidov, G. A. Vasneva et al., *Phys. Rev. B* **61**, R14944(R) (2000).
29. J. C. Gill, *Proc. Phys. Soc.* **82**, 1066 (1963).
30. С. Н. Иванов, Е. Н. Хазанов, А. В. Таранов, *Письма в ЖЭТФ* **40**, 20 (1984).
31. P. Y. Efitsenko, E. N. Hazanov, S. N. Ivanov et al., *Phys. Lett. A* **147**, 135 (1990).