

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Лезова Ирина Евгеньевна

**Теплоемкость и магнитокалорические свойства ряда  
редкоземельных гранатов, алюминатов и пентафосфатов**

Научная специальность

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физ. – мат. наук, профессор  
Чарная Елена Владимировна

Санкт-Петербург — 2024

## Оглавление

	Стр.
Введение . . . . .	4
<b>Глава 1. Литературный обзор . . . . .</b>	<b>14</b>
1.1 Теплоемкость твердых тел . . . . .	14
1.2 Магнитная энтропия . . . . .	20
1.3 Методика измерений . . . . .	21
1.4 Особенности структуры и физических свойств пентафосфатов . . . . .	25
1.5 Теплоемкость и магнитные свойства редкоземельных гранатов и алюминатов . . . . .	34
<b>Глава 2. Теплоемкость галлий-гадолиниевого граната <math>Gd_3Ga_5O_{12}</math> (<math>GGG</math>) и кристалла <math>GGG</math> с примесью эрбия (<math>GGG: Er</math>) . . . . .</b>	<b>43</b>
2.1 Образцы и эксперимент . . . . .	43
2.2 Теплоемкость гранатов в различных магнитных полях . . . . .	43
2.3 Магнитная энтропия . . . . .	49
2.4 Выводы по главе 2 . . . . .	51
<b>Глава 3. Теплоемкость смешанных иттрий-диспрозиевых алюминиевых гранатов . . . . .</b>	<b>52</b>
3.1 Образцы и эксперимент . . . . .	52
3.2 Теплоёмкость в нулевом поле . . . . .	52
3.3 Теплоемкость в магнитном поле . . . . .	58
3.4 Магнитная энтропия . . . . .	62
3.5 Выводы по главе 3 . . . . .	63
<b>Глава 4. Измерение теплоемкости в монокристаллах и стеклах ряда редкоземельных пентафосфатов (<math>NdP_5O_{14}</math>, <math>GdP_5O_{14}</math>, <math>YbP_5O_{14}</math>, <math>SmP_5O_{14}</math>, <math>CeP_5O_{14}</math>) . . . . .</b>	<b>65</b>
4.1 Теплоемкость в нулевом магнитном поле . . . . .	65
4.2 Теплоемкость пентафосфатов в магнитном поле . . . . .	71
4.3 Магнитная энтропия . . . . .	74
4.4 Выводы по главе 4 . . . . .	75

<b>Глава 5. Теплоемкость твердых растворов алюминатов</b>	
$(Y_{1-x}Er_xAlO_3)$ . . . . .	77
5.1 Образцы для исследований . . . . .	77
5.2 Теплоёмкость в нулевом поле . . . . .	77
5.3 Теплоемкость алюминатов в магнитном поле . . . . .	82
5.4 Магнитная энтропия . . . . .	84
5.5 Выводы по главе 5 . . . . .	86
<b>Заключение</b> . . . . .	87
<b>Список литературы</b> . . . . .	89

## Введение

Создание лазеров явилось значительным шагом в развитии фундаментальной и прикладной науки. Перспективность их использования сосредоточила внимание исследователей на проблемах, связанных с разработкой и созданием новых материалов, которые могут быть задействованы для создания новых лазеров, отвечающих заданным характеристикам. Твердотельные лазеры, обладающие высокой выходной мощностью, как в непрерывном, так и в импульсном режиме генерации нуждаются в том, чтобы материал активной среды обладал высокими спектрально-люминесцентными характеристиками, а также имел высокую прочность и теплопроводность.

Известно, что перовскиты, пентафосфаты, алюминаты [1; 2], бораты [3; 4], гранаты [5; 6] и простые оксиды [7; 8] редкоземельных элементов (*РЗЭ*) обладают хорошими сцинтилляционными свойствами, высокой термостойкостью, большой твердостью и высоким значением показателя преломления. К примеру, благодаря данным свойствам алюминаты *РЗЭ* применяются в оптическом приборостроении и полупроводниковой технике [9]. Большой интерес представляет применение редкоземельных элементов для получения соединений со структурой граната или перовскита, которые являются основой для получения высокопрочной керамики и пьезоматериалов, люминофоров и полупроводников, активного материала в оптических квантовых генераторах [10].

Среди множества различных типов материалов можно также выделить стеклянные среды, которые имеют ряд преимуществ по сравнению с кристаллами [11]. Первое – это относительная простота получения стекол с заданными оптическими характеристиками и возможность изготовления на их основе активных элементов разных форм и размеров. Второе – это возможность получения материалов с улучшенными оптическими свойствами путем добавления в состав стекла различных редкоземельных ионов [12].

Важной особенностью всех рассмотренных выше материалов, как кристаллических, так и стеклянных, является проявление магнитокалорического эффекта (*МКЭ*). После приложения и последующего выключения внешнего магнитного поля, действующего на образец, происходит его охлаждение. Данный эффект является основой для разработки системы магнитного охлаждения.

Первоначально *МКЭ* использовался в основном для достижения температуры ниже 1 К. Позднее были открыты материалы, в которых *МКЭ* наблюдается вблизи комнатной температуры, что привело к активному исследованию магнитного охлаждения как альтернативы традиционному охлаждению на сжиженном газе. Результаты показали, что магнитное охлаждение имеет ряд преимуществ перед его традиционной реализацией особенно при комнатной температуре. Следует также упомянуть о его высокой энергоэффективности [13].

Процесс охлаждения можно рассматривать как процесс уменьшения энтропии. Поскольку энтропия (или степень беспорядка) системы при постоянном объеме или постоянном давлении уменьшается с понижением температуры, охлаждение в среде может наблюдаться при любом процессе, который приводит к уменьшению энтропии среды. Например, сжижение газов достигается за счет изотермического уменьшения энтропии путем уменьшения объема  $V_1$  при температуре  $T_1$  до меньшего объема  $V_2$ . При этом при контакте с холодным резервуаром выделяется тепло. После чего происходит адиабатическое или изоэнтропическое расширение, которое приводит к охлаждению газа до температуры ниже  $T_1$  [14].

В процессе магнитного охлаждения система неупорядоченных магнитных диполей, связанных с конкретным ионом в конкретной среде, составляет систему, аналогичную описанной выше. При приложении магнитного поля происходит ориентация диполей по полю, что приводит к уменьшению энтропии системы. В процессе могут быть задействованы как электронные диполи (электронное охлаждение за счет электронных спинов), так и ядерные (ядерное охлаждение за счет ядерных спинов) в зависимости от требуемой конечной температуры. Для температур, превышающих несколько милликельвинов, используют электронное охлаждение, в то время как для температуры ниже милликельвина применяют ядерное охлаждение. Если впоследствии отключить приложенное поле, то произойдет разупорядочение диполей, приводящее к охлаждению контактирующей с рефрижератором среды [13].

Первые модели электронного охлаждения были предложены Дебаем [15] в 1926 году и Джиоком [16] в 1927 году. Первую экспериментальную установку продемонстрировали Де Хаас, Вирсма и Крамерс [17], Джиок и Макдугалл [16] в 1933 году, а также Курти и Саймон [18] в 1934 году [19; 20]. В 1933 году были реализованы первый магнитный рефрижератор. Рабочим веществом была

выбрана соль гадолиния  $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ , что позволило Д. Мак-Дугаллу и У. Джиоку опуститься до температуры в 0,25 К [16].

Система ядерного охлаждения впервые была реализована только в 1956 году, когда Курти с коллегами смогли осуществить охлаждение от 12 милликельвинов до 20 микрокельвинов за счет размагничивания ядерных спинов [18].

Возвращаясь к проблеме поиска материала активной лазерной среды с заданными оптическими и тепловыми характеристиками, стоит отметить, что наиболее перспективными в данной области являются соединения с добавлением РЗЭ, в частности, гранаты и пентафосфаты.

Динамические электрические поля могут возбуждать переходы между штарковскими уровнями. Данный эффект лежит в основе создания лазерных сред в широком диапазоне энергий [21]. Кроме того, сильный магнитокалорический эффект в кристаллических материалах и стеклах, которые содержат примеси парамагнитных ионов, позволяет использовать их в магнитных рефрижераторах [22; 23].

Анализ литературы показал, что в настоящее время термодинамические свойства и поведение алюминатов, гранатов и пентафосфатов в низкотемпературной области при приложении внешних магнитных полей изучены недостаточно. Исследование магнитокалорического эффекта позволит расширить области практического применения данных материалов.

**Целью** данной диссертационной работы является исследование влияния вида редкоземельных ионов и степени легирования на теплоемкость монокристаллов гранатов, алюминатов и пентафосфатов, а также стекол пентафосфатов во внешних магнитных полях. В рамках настоящей работы были проведены исследования серии иттрий-диспрозиевых алюминиевых гранатов  $Y_{3-x}Dy_xAl_5O_{12}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ), кристаллов и стекол пентафосфатов с общей формулой  $AP_5O_{14}$ , где  $A = Nd, Gd, Sm, Ce$ , и серии алюминатов с общей формулой  $Y_{1-x}Er_xAlO_3$  ( $x = 0; 0,07; 0,1; 0,15; 0,2; 0,45$ ), а также было проведено изучение кристалла галлий-гадолиниевого граната  $Gd_3Ga_5O_{12}$ , легированного эрбием ( $GGG:Er$ ), в сравнении с нелегированным гранатом ( $GGG$ ).

В рамках работы были решены следующие **задачи**:

1. Провести измерения и сравнительный анализ величины теплоемкости в кристаллах галлий-гадолиниевого граната ( $GGG$ ), галлий-гадолиниевого граната, легированного эрбием ( $GGG:Er$ ), серии гранатов  $Y_{3-x}Dy_xAl_5O_{12}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ), ряда пентафосфатов  $AP_5O_{14}$ , где

$A = Nd, Gd, Sm, Ce$ , и серии кристаллов алюминатов  $Y_{1-x}Er_xAlO_3$  ( $x = 0; 0,07; 0,1; 0,15; 0,2; 0,45$ ) в нулевом магнитном поле. Провести обработку полученных данных и интерпретировать экспериментальные температурные зависимости теплоемкости в рамках существующих теоретических моделей.

2. Исследовать влияние магнитного поля на теплоемкость галлий-гадолиниевого граната ( $GGG$ ), галлий-гадолиниевого граната, легированного эрбием ( $GGG : Er$ ), серии гранатов  $Y_{3-x}Dy_xAl_5O_{12}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ), ряда пентафосфатов  $AP_5O_{14}$ , где  $A = Nd, Gd, Sm, Ce$ , и серии алюминатов  $Y_{1-x}Er_xAlO_3$  ( $x = 0; 0,07; 0,1; 0,15; 0,2; 0,45$ ). Выявить особенности влияния магнитного поля на теплоемкость.
3. Провести вычисление магнитной энтропии легированного эрбием кристалла галлий-гадолиниевого граната ( $GGG:Er$ ) в сравнении с чистым гранатом ( $GGG$ ), серии гранатов  $Y_{3-x}Dy_xAl_5O_{12}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ), монокристаллов и стекол пентафосфатов  $AP_5O_{14}$ , где  $A = Nd, Gd, Sm, Ce, Yb$ , и серии алюминатов  $Y_{1-x}Er_xAlO_3$  ( $x = 0; 0,07; 0,1; 0,15; 0,2; 0,45$ ).
4. Оценить возможность применения исследованных гранатов, пентафосфатов и алюминатов в магнитных рефрижераторах.
5. Определить величину g-фактора для серии гранатов  $Y_{3-x}Dy_xAl_5O_{12}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ), в монокристаллах и стеклах пентафосфатов  $AP_5O_{14}$ , где  $A = Nd, Gd, Sm, Ce, Yb$ , и для алюминатов  $Y_{1-x}Er_xAlO_3$  ( $x = 0; 0,07; 0,1; 0,15; 0,2; 0,45$ ) из полученных экспериментальных данных для величины теплоемкости в магнитном поле.

Для решения поставленных задач необходимо проведение следующих экспериментов с использованием релаксационного калориметра системы *PPMS-9+Evercool II Quantum Design* в широком диапазоне температур от 1,9 К при приложении магнитных полей до 9 Тл:

1. Измерение температурных зависимостей теплоемкости гранатов галлий-гадолиниевого граната ( $GGG$ ), галлий-гадолиниевого граната, легированного эрбием ( $GGG:Er$ ), серии гранатов  $Y_{3-x}Dy_xAl_5O_{12}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ).
2. Измерение температурных зависимостей теплоемкости в монокристаллах и стеклах пентафосфатов  $AP_5O_{14}$ , где  $A = Nd, Gd, Sm, Ce, Yb$ .
3. Измерение температурных зависимостей теплоемкости алюминатов  $Y_{1-x}Er_xAlO_3$  ( $x = 0; 0,07; 0,1; 0,15; 0,2; 0,45$ ).

**Научная и практическая значимость.** На основе полученных экспериментальных данных и их обработки в рамках современных теорий можно сделать выводы об особенностях теплоемкости и структуры легированных редкоземельными металлами гранатов, монокристаллов и стекол пентафосфатов, а также кристаллов алюминатов. Особое внимание в представленной работе было уделено анализу низкотемпературной области зависимости теплоемкости для рассматриваемых кристаллов. Исследования проводились в широком диапазоне приложенных магнитных полей, что позволило сделать выводы о его влиянии на теплоемкость исследованных кристаллов.

Полученные в работе данные могут найти применение при разработке различных приборов и элементов для широкой области прикладной физики и техники, в которой используются исследованные материалы. Полученные результаты о влиянии состава и вида парамагнитных ионов на теплоемкость открывают возможность дизайна систем с прогнозируемыми свойствами.

Исследования, проведенные в рамках работы, показали, что гранаты, пентафосфаты и алюминаты могут применяться при создании адиабатических магнитных рефрижераторов. Это способствует расширению набора материалов для использования в магнитных рефрижераторах.

#### **Научная новизна:**

1. Впервые подробно изучены особенности теплоемкости монокристаллов галлий-гадолиниевого граната, легированного эрбием ( $GGG:Er$ ), и серии гранатов  $Y_{3-x}Dy_xAl_5O_{12}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) в температурном диапазоне 1,9 – 220 К и диапазоне 1,9 – 80 К соответственно.
2. Впервые проведены экспериментальные исследования теплоемкости смешанных монокристаллов алюминатов с общей формулой  $Y_{1-x}Er_xAlO_3$  ( $x = 0; 0,07; 0,1; 0,15; 0,2; 0,45$ ) в температурном диапазоне 1,9 – 100 К.
3. Впервые получены экспериментальные температурные зависимости теплоемкости в монокристаллах и стеклах пентафосфатов  $AP_5O_{14}$ , где  $A = Nd, Gd, Sm, Ce, Yb$ , в температурном диапазоне 1,9 – 100 К.
4. Показано, что полученные температурные зависимости теплоемкости в нулевом магнитном поле для всех исследованных материалов описываются в рамках теорий Дебая и Эйнштейна и многоуровневой модели Шоттки.



5. Впервые исследовано влияние магнитного поля на величину теплоемкости для всех рассматриваемых образцов.
6. Представленные результаты продемонстрировали потенциальные возможности магнитокалориметрии для изучения порядка замещения в кристаллических растворах.
7. По полученным данным были рассчитаны энтропия и магнитный вклад в энтропию. Продемонстрировано наличие магнитокалорического эффекта, показана возможность использования исследованных материалов с парамагнитными ионами в магнитных рефрижераторах. Показано, что максимальный магнитокалорический эффект наблюдается в смешанных гранатах с диспрозием.
8. Определена величина  $g$ -фактора для серии гранатов  $Y_{3-x}Dy_xAl_5O_{12}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ), в монокристаллах и стеклах пентафосфатов  $AP_5O_{14}$ , где  $A = Nd, Gd, Sm, Ce, Yb$ , и для серии алюминатов  $Y_{1-x}Er_xAlO_3$  ( $x = 0,07; 0,1; 0,15; 0,2; 0,45$ ) из полученных экспериментальных данных для теплоемкости в магнитном поле.

**Достоверность** полученных результатов обеспечена применением в проведенных исследованиях современной приборной базы и согласованностью этих результатов с уже имеющимися в научной литературе.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались и обсуждались на двух конференциях - Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020», 10 - 27 ноября 2020 г., МГУ, г. Москва, Россия; Двадцать шестая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных (ВНКСФ-26), 10 - 14 марта 2022 года Республика Башкортостан, г. Уфа, Россия.

**Личный вклад.** Основная часть работы выполнена автором самостоятельно. Она включает в себя непосредственное получение экспериментальных данных, отработку методики измерения и интерпретации полученных результатов.

Полученные результаты исследований величины теплоемкости, рассмотренные в данной диссертации, опубликованы в научных статьях и трудах конференций. Подготовка к публикации результатов проведенных экспериментов выполнялась совместно с соавторами. Рассмотренные в диссертации цели, задачи, методы, и выводы трактовались совместно с научным руководителем, Е. В. Чарной, которая осуществляла общее руководство работой и постанов-

ку задач. Соавторы публикаций А.С. Бугаев, Е.Н. Хазанов и А.В. Таранов участвовали в интерпретации и анализе полученных данных для теплоемкости. Соавторы публикаций Е.Н. Хазанов, А.В. Таранов и Е.И. Саламатов изучали кинетику фононов методом тепловых импульсов.

Работа выполнена на оборудовании ресурсного центра «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники» Научного парка СПбГУ.

**Публикации.** Основные результаты по теме диссертации изложены в 4 печатных работах в журналах, включенных в систему цитирования *Scopus* и *Web of Science*:

1. Lezova, I.E. Heat Capacity of Erbium-Doped Gallium-Gadolinium Garnet / I.E. Lezova, E.V. Shevchenko, E.V. Charnaya, E.N. Khazanov, A.V. Taranov // *Physics of the Solid State*. – 2018. – Vol.60. – №10. – P.1948-1952.
2. Lezova, I.E. Calorimetry of  $Dy_xY_{3-x}Al_5O_{12}$  garnet solid solutions in magnetic field / I.E. Lezova, E.V. Charnaya, E.V. Shevchenko, E.N. Khazanov, A.V. Taranov // *Journal of Applied Physics*. – 2020. – Vol.128. – №22. – P. 225101.
3. Lezova, I.E. Low-Temperature Heat Capacity and Phonon Kinetics in Some Rare-Earth Pentaphosphate Single Crystals and Glasses / I.E. Lezova, E.I. Salamatov, A.V. Taranov, E.N. Khazanov, E.V. Charnaya, E. V. Shevchenko // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 2019. – Vol.129. – №5. – P. 849-854.
4. Lezova, I.E. Kinetic Characteristics of Phonons and the Structural Heterogeneities of the Monoaluminate  $Y_{1-x}Er_xAlO_3$  Solid Solutions / I.E. Lezova, O.V. Karban', A.V. Taranov, E.N. Khazanov, E.V. Charnaya // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 2020. – Vol.130. – №1. – P. 76-81.

**Структура диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, основных результатов диссертации, списка публикаций автора по теме диссертации и списка цитируемой литературы.

В первой главе рассмотрены теоретические модели теплоемкости твердых тел Дебая и Эйнштейна, а также аномалия Шоттки, которые понадобятся для описания теплоемкости исследуемых в рамках данной работы образцов. Часть главы посвящена понятию магнитной энтропии, которая необходима для

оценки магнитокалорического эффекта. Рассмотрена методика измерения величины теплоемкости. В конце первой главы представлен обзор научных работ, посвященных исследованию тепловых и магнитных свойств пентафосфатов, алюминатов и гранатов с содержанием редкоземельных элементов.

Вторая глава посвящена изучению теплоемкости гранатов  $GGG$  и  $GGG$  с примесью эрбия ( $GGG : Er$ ). В первой части главы представлены полученные экспериментально температурные зависимости теплоемкости в нулевом магнитном поле. Произведено их описание в рамках моделей Дебая, Эйнштейна и Шоттки. Во второй части главы приведены и описаны полученные температурные зависимости теплоемкости в магнитных полях до 9 Тл. Третья часть посвящена вычислениям магнитного вклада в энтропию.

Третья глава посвящена изучению теплоемкости смешанных монокристаллов гранатов с общей формулой  $Dy_xY_{3-x}Al_5O_{12}$  ( $x = 0; 0,15; 0,50; 1,00; 1,50, 2,25; 3,00$ ). В первой части представлены результаты измерений, проводимых в отсутствие приложенного к образцам магнитного поля. Во второй части главы приведены и описаны полученные температурные зависимости теплоемкости в магнитных полях до 9 Тл. Аналогично результатам главы 2 был выполнен расчет различных вкладов в теплоемкость. Построение зависимостей величины теплоемкости в магнитных полях позволили рассчитать g-фактор для ионов диспрозия в гранатах. Третья часть главы посвящена вычислениям магнитного вклада в энтропию. В конце главы обсуждается природа аномалий теплоемкости в магнитном поле, связанных с особенностями структуры смешанных гранатов.

В главе 4 приведены результаты измерения теплоемкости в монокристаллах и стеклах ряда редкоземельных пентафосфатов ( $NdP_5O_{14}$ ,  $GdP_5O_{14}$ ,  $YbP_5O_{14}$ ,  $SmP_5O_{14}$ ,  $CeP_5O_{14}$ ). Рассмотрены особенности низкотемпературной теплоемкости в монокристаллах и стеклах редкоземельных пентафосфатов. Измерения были проведены в отсутствие приложенного к образцам магнитного поля и в полях до 9 Тл. На основании полученных экспериментальных данных была вычислена величина g-фактора, а также величины энтропии и магнитной энтропии в монокристаллах и стеклах ряда редкоземельных пентафосфатов.

В главе 5 приведены результаты измерения теплоемкости в монокристаллах алюминатов с общей формулой  $Y_{1-x}Er_xAlO_3$  ( $x = 0; 0,07; 0,1; 0,15; 0,2; 0,45$ ). Измерения проводились в температурном диапазоне от 1,9 до 80 К в отсутствие приложенного к образцам магнитного поля и в полях до 6 Тл. На основании

полученных экспериментальных данных была вычислена величина  $g$  - фактора для алюминатов с эрбием и величины энтропии и магнитной энтропии в монокристаллах алюминатов.

В Заключении перечислены основные результаты данной работы. В конце приведен список основных публикаций по теме диссертации и список цитируемой литературы.

### Основные научные результаты:

1. Проведены измерения значений теплоемкости кристаллических материалов и пентафосфатных стекол в широком интервале температур при приложении постоянных магнитных полей, эти данные изложены в работах: [87] (стр.1948 – 1952), [97] (стр. 225101-1 – 225101-8), [111] (стр. 849 – 854), [118] (стр. 76 – 81).
2. Температурная зависимость теплоемкости чистого и легированного эрбием кристаллов галлий-гадолиниевого граната в диапазоне от 1,9 до 40 К может быть аппроксимирована суммой вкладов аномалий Шоттки, связанных с присутствием ионов гадолиния и эрбия, а также вкладов Дебая и Эйнштейна. Величины расщепления основного спинового мультиплета гадолиния имеют значения, на порядок выше их теоретических оценок. Введение ионов эрбия в решетку граната приводит к увеличению магнитокалорического эффекта (см. [87] стр.1948 – 1952).
3. Для кристаллов  $Dy_xY_{3-x}Al_5O_{12}$  с  $x$  от 0 до 3 при нулевом внешнем магнитном поле в диапазоне температур от 1,9 до 40 К величина теплоемкости может быть описана суммой вклада Дебая и вклада аномалий Шоттки. В серии смешанных диспрозий-иттриевых гранатов максимальный магнитокалорический эффект наблюдается для образца  $Dy_{2,25}Y_{0,75}Al_5O_{12}$ . Исследование граната  $Dy_1Y_2Al_5O_{12}$  при приложении различных магнитных полей показали, что измерения теплоемкости могут быть использованы для получения информации о кластеризации в твердых растворах (см. [97] стр. 225101).
4. Показано, что теплоемкость пентафосфатного стекла  $GdP_5O_{14}$  в области низких температур значительно превышает теплоемкость монокристалла соответствующего состава, что объясняется вкладом в теплоемкость двухуровневых систем (см. [111] стр. 849 – 854).

5. Показано, что теплоемкость алюминатов  $Y_{1-x}Er_xAlO_3$  при  $x$  от 0 до 0,45 в диапазоне температур от 1,9 до 7 К определяются аномалиями Шоттки и вкладом Дебая (см. [118] стр. 76 – 81).

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Значения величины теплоемкости исследованных кристаллических материалов и пентафосфатных стекол измеренные в интервале температур от 1,9 до 220 К и в магнитных полях до 9 Тл.
2. Температурная зависимость теплоемкости чистого и легированного эрбием кристаллов  $GGG$  в диапазоне от 1,9 до 40 К может быть аппроксимирована суммой вкладов аномалий Шоттки, связанных с присутствием ионов гадолиния и эрбия, а также вкладов Дебая и Эйнштейна. Величины расщепления основного спинового мультиплета гадолиния имеют значения, на порядок выше их теоретических оценок.
3. Для твердых кристаллических растворов  $Dy_xY_{3-x}Al_5O_{12}$  и  $Y_{1-x}Er_xAlO_3$ , а также кристаллов пентафосфатов величина теплоемкости при нулевом внешнем магнитном поле в диапазоне температур от 1,9 до 40 К может быть описана суммой фононного (дебаевского) вклада и вклада аномалий Шоттки. Для расчета вклада аномалий Шоттки дополнительно необходимо учитывать расщепление основного Крамерсового дублета магнитными полями, создаваемыми соседними ионами.
4. Исследования граната  $Dy_1Y_2Al_5O_{12}$  при приложении различных магнитных полей показали, что измерения теплоемкости могут быть использованы для получения информации о кластеризации в твердых растворах.
5. Теплоемкость пентафосфатного стекла  $GdP_5O_{14}$  в области низких температур значительно превышает теплоемкость монокристалла соответствующего состава за счет вклада в теплоемкость двухуровневых систем.
6. Рассчитанные значения магнитной энтропии показывают возможность применения исследуемых материалов в магнитных рефрижераторах.

## Глава 1. Литературный обзор

В настоящей главе проведен краткий обзор по теме диссертационной работы.

В первой части главы рассмотрены теоретические модели теплоемкости твердых тел Дебая и Эйнштейна, а также аномалия Шоттки, которые будут использованы в дальнейшем для описания теплоемкости исследуемых в рамках данной работы образцов. Вторая часть посвящена понятию магнитной энтропии, необходимому для оценки магнитокалорического эффекта. Третья часть посвящена методике измерений теплоемкости образцов. Четвертая и пятая части представляют собой обзор научных работ, посвященных исследованию тепловых и магнитных свойств пентафосфатов, гранатов и алюминатов с содержанием редкоземельных элементов.

### 1.1 Теплоемкость твердых тел

Теплоемкость  $C(T)$  – измеряемая физическая величина, определяемая как количество теплоты  $\Delta Q$ , которое необходимо подвести к системе, чтобы её температура возросла на один градус. Считается, что понятие «теплоемкость» впервые было введено Джозефом Блэком в 1760 [24].

Таким образом, если сообщенное системе количество теплоты составляет  $\delta Q$ , а повышение температуры равно  $dT$ , удельная теплоемкость может быть выражена следующим образом:

$$C_{x,y,\dots} = \lim_{dT \rightarrow 0} \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_{x,y,\dots} \quad (1.1)$$

где  $x, y, \dots$ , величины, такие как давление, объем, магнитное поле и т. д., которые остаются постоянными во время измерения. В большинстве случаев удельная теплоемкость зависит от температуры системы и способа ее нагрева.

Выделяют две основные теплоемкости -  $C_v$  и  $C_p$ . Первая относится к процессам, протекающим при постоянном объеме, а вторая - при постоянном давлении. Эти теплоемкости записываются как:

$$C_p = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p \quad (1.2)$$

$$C_v = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_v \quad (1.3)$$

С помощью термодинамических отношений можно вывести следующее выражение:

$$C_p - C_v = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (1.4)$$

Для твердых тел удобно рассматривать данную разность как функцию коэффициента термического расширения  $\alpha_T$  и коэффициента изотермического сжатия  $\chi$

$$C_p - C_v = \frac{9\alpha_T^2}{\chi} VT \quad (1.5)$$

Для большинства твердых тел разница теплоемкостей мала и составляет около 5% (при комнатной температуре), и при понижении температуры она быстро уменьшается.

Теплоёмкость тела пропорциональна количеству вещества, содержащегося в нём. Количество вещества можно определять массой или количеством молей, поэтому выделяют понятия удельной теплоёмкости  $c_v$  и  $c_p$  (теплоёмкость единицы массы тела) и молярной теплоёмкости  $C_v$  и  $C_p$  (теплоёмкость одного моля вещества).

Единицы измерения  $c_v$  и  $c_p$  – Дж/кг·К,  $C_v$  и  $C_p$  – Дж/Моль · К.

Теплоемкость определяется различными внутренними процессами системы, поэтому при анализе теплоемкости твердых тел необходимо учитывать вклады различной природы. Выделяют следующие вклады: решеточный, магнитный, электронный.

В самом первом приближении, можно представить, что каждый атом кристаллической решетки является трехмерным гармоническим осциллятором, средняя энергия которого равняется  $kT$ . Тогда средняя энергия каждого атома составит  $3kT$ , где  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура. Для одного моля вещества средняя внутренняя энергия будет определяться следующим образом:

$$U = 3N_A kT = 3RT \quad (1.6)$$

где  $N_A$  – постоянная Авогадро,  $R$  – универсальная газовая постоянная. Таким образом, для молярной теплоемкости получается:

$$C = \partial U / \partial T = 3R \quad (1.7)$$

Данное соотношение было получено эмпирически Дюлонгом и Пти для твердых тел при температуре близкой к комнатной. Многочисленные исследования показали, что при высоких температурах и при температуре сильно ниже комнатной данный закон не выполняется [25].

В соответствии с экспериментальными данными теплоемкость при приближении к абсолютному нулю стремится к нулю. Для описания данного поведения теплоемкости при низких температурах Эйнштейн предложил теорию, в которой твердое тело рассматривалось как  $N$  независимых осцилляторов, колеблющихся с одинаковой частотой  $\nu$  [26]. Применяв распределение Планка для нахождения средней энергии линейного осциллятора, Эйнштейн получил формулу для теплоемкости системы с  $3N$  степенями свободы.

$$C_V = 3R \frac{\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 e^{\frac{\theta_E}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta_E}{T}} - 1\right)^2} \quad (1.8)$$

где  $\theta_E$  – характеристическая температура Эйнштейна, равная  $h\nu/k$ .

Таким образом при  $T \gg \theta_E$  зависимость теплоемкости в модели Эйнштейна стремится к закону Дюлонга и Пти. При  $T \ll \theta_E$  модель предсказывает поведение теплоемкости вида  $C \sim e^{-\frac{\theta_E}{T}}$ . Однако эксперименты показывали, что при низких температурах теплоемкость пропорциональна кубу температуры  $C \sim T^3$ , что не укладывалось в модель Эйнштейна.

Для поиска низкотемпературной зависимости теплоемкости Дебай [15], Борн и Карман [27] независимо друг от друга рассмотрели задачу о теплоемкости взаимодействующих друг с другом  $N$  осцилляторов с  $3N$  степенями свободы.

Дебай полагал, что система атомов – это сплошная изотропная среда (упругий континуум). Для подобной системы связанных осцилляторов внутренняя энергия, обусловленная колебаниями ионов за счет теплового движения, определяется функцией плотности фононных состояний (фононным спектром)



$g(\nu) = \frac{\partial n}{\partial \nu}$  которая в дебаевском приближении является квадратичной функцией частоты. Для молярной теплоемкости при постоянном объеме Дебаем было получено следующее выражение:

$$C_D = 9R \left( \frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (1.9)$$

где  $R$  – газовая постоянная,  $\theta$  – температура Дебая,  $x_D = \theta/T$ . Таким образом, при низких температурах теплоемкость изменяется пропорционально третьей степени температуры, а при высоких температурах теплоемкость при постоянном объеме приближается к значениям Дюлонга и Пти.

Таким образом, решеточный вклад в теплоемкость можно описать комбинацией вкладов Дебая и Эйнштейна, в которой акустические моды будут хорошо описываться моделью Дебая, а оптические колебания – моделью Эйнштейна [28; 29; 30]. Моделью Эйнштейна могут также описываться некоторые локальные колебания. Однако и такой общей модели, объединяющей теории Дебая и Эйнштейна, для описания поведения теплоёмкости некоторых соединений оказалось недостаточно.

При низких температурах может наблюдаться рост теплоемкости, вызванный аномалией, которую называют аномалией Шоттки [31]. Данное отклонение возникает из-за расщепления энергетических уровней редкоземельных ионов в кристаллическом поле на Штарковские подуровни [32]. При изменении температуры меняется заселенность уровней, что в свою очередь влияет на характер теплоемкости.

Для численного описания находят статистическую сумму системы энергетических уровней с учетом степени вырождения [33]. Для этого сначала рассматривается система двух уровней с энергиями  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$ , где  $\varepsilon_1$  – нулевая энергия основного уровня. Разница энергетических уровней (в кельвинах) определяться как:

$$\Delta_1 = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/k \quad (1.10)$$

Статистическая сумма с учетом вырождения записывается в следующем виде:

$$Z = g_0 + g_1 e^{-\frac{\Delta_1}{T}} \quad (1.11)$$

где  $g_0$  – вырождение уровня  $\varepsilon_1$ ,  $g_1$  – вырождение уровня  $\varepsilon_2$ . Тогда согласно выражению для полной внутренней энергии, энергия двухуровневой системы равна:

$$U = (kT)^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \quad (1.12)$$

В результате, после дифференцирования и умножения на постоянную Авогадро выражения 1.12 получается выражения для молярной теплоемкости Шоттки в случае двухуровневой системы:

$$C_S = R \left( \frac{\Delta}{T} \right)^2 \frac{g_0/g_1 \cdot e^{-\frac{\Delta_1}{T}}}{\left( 1 + g_0/g_1 \cdot e^{-\frac{\Delta_1}{T}} \right)^2} \quad (1.13)$$

Температурная зависимость аномалии Шоттки представляет собой асимметричный пик, при этом большую роль играет соотношение степеней вырождения уровней (рисунок 1.1).

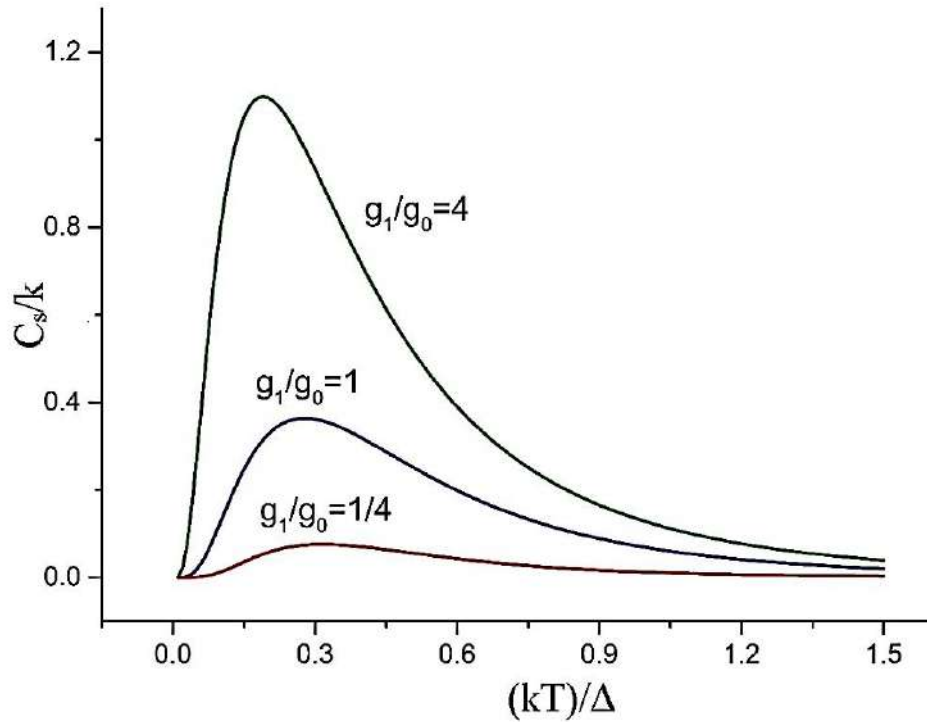


Рисунок 1.1 — Иллюстрация аномалии Шоттки двухуровневой системы с разностью энергий  $\Delta$  при различных соотношениях степеней вырождения.

Таким образом, для простой двухуровневой системы при  $T \ll \Delta$  молярная теплоемкость имеет экспоненциальный характер:

$$C_S \sim R \left( \frac{\Delta}{T} \right)^2 e^{-\frac{\Delta_1}{T}} \quad (1.14)$$

Для высоких температур  $T \gg \Delta$ , зависимость  $C_S(T)$  имеет вид  $C_S \sim T^{-2}$ . Рассмотрим теплоемкость Шоттки для многоуровневой системы. Если рассматривать систему из  $n$ -энергетических уровней с энергиями  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_n$ , где  $\varepsilon_1$  – энергия основного уровня, то разница энергий  $\varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots, \varepsilon_n$  относительно основного уровня  $\varepsilon_1$  в общем виде запишется как:

$$\Delta_i = (\varepsilon_{i+1} - \varepsilon_1)/k \quad (1.15)$$

где  $i = 0, 1, 2, \dots, (n - 1)$ . Пусть  $g_i$  – степень вырождения  $\varepsilon_{(i+1)}$  уровня. Статистическая сумма для такой системы будет равна:

$$Z = \sum_{i=1}^{n-1} g_i e^{-\frac{\Delta_i}{T}} \quad (1.16)$$

Тогда молярная теплоемкость равняется:

$$C_S = R \frac{\partial}{\partial T} \left( T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right) \quad (1.17)$$

После всех преобразований получается следующее выражение для теплоемкости Шоттки в случае многоуровневой системы:

$$C_S = \frac{nR}{T^2} \left[ \frac{\sum_{i=1}^{n-1} \Delta_i^2 g_i e^{-\frac{\Delta_i}{T}}}{g_0 + \sum_{i=1}^{n-1} g_i e^{-\frac{\Delta_i}{T}}} - \left( \frac{\sum_{i=1}^{n-1} \Delta_i g_i e^{-\frac{\Delta_i}{T}}}{g_0 + \sum_{i=1}^{n-1} g_i e^{-\frac{\Delta_i}{T}}} \right)^2 \right] \quad (1.18)$$

Как известно, при приложении к системе Штарковских уровней магнитного поля наблюдается эффект Зеемана. Происходит снятие вырождения для вырожденных уровней и смещение невырожденных уровней, что в свою очередь приводит к смещению максимума вклада Шоттки с ростом температуры, сам максимум становится менее выраженным. Смещение аномалии Шоттки при магнитном воздействии приводит к зависимости теплоемкости от приложенного магнитного поля. Так для непроводящих кристаллов с примесями парамагнитных ионов при низких температурах вклад Шоттки доминирует над решеточным вкладом, что может приводить к сильному магнитокалорическому эффекту (МКЭ) [34; 35].

## 1.2 Магнитная энтропия

Магнитокалорическим эффектом (МКЭ) называют выделение или поглощение тепла веществом, которое проявляется как повышение или понижение температуры при изменениях внешнего магнитного поля в адиабатических условиях [36].

Изменения магнитной энтропии и МКЭ могут быть определены путем анализа температурных зависимостей теплоемкости для различных магнитных полей [14]. Полная энтропия вещества в магнитном поле  $S(T, H)$  может быть вычислена следующим образом:

$$S(T, H) = \int_0^T \frac{C(T, H)}{T} dT + S_0 \quad (1.19)$$

где  $S_0$  – энтропия при  $T = 0$  K и  $C_0(T)$  – теплоемкость при текущей температуре  $T$ ,  $H$  – величина приложенного магнитного поля [40].

В работе [37] авторы предложили следующее уравнение для вычисления энтропии из экспериментальных данных по теплоемкости:

$$S(T, H) = \frac{1}{2} \left\{ C(T_1, H) + \sum_{i=1}^{n-1} \left( \frac{C(T_i, H)}{T_i} + \frac{C(T_{i+1}, H)}{T_{i+1}} \right) (T_{i+1} - T_i) \right\} \quad (1.20)$$

где  $n$  – это общее число измеренных точек теплоемкости в диапазоне температур  $T_1 - T$ ,  $C(T_i, H)$  – теплоемкость образца при температуре  $T_i$  в магнитном поле  $H$ ,  $C(T_1, H)$  – это вклад в энтропию при температурах ниже  $T_1$ , полученный из температурных зависимостей полной энтропии в нулевом и конечном магнитных полях  $S(0, T)$  и  $S(H, T)$ , соответственно.

Из экспериментальных данных для теплоемкости в магнитных полях и в нулевом поле магнитный вклад в энтропию может быть вычислен следующим образом:

$$\Delta S = S(T) - S(T_0) = \int_{T_0}^T \left( \frac{C(T)}{T} \right) dt \quad (1.21)$$

Если положить, что  $\Delta S_0(T)$  и  $C_0(T)$  – это изменение энтропии и теплоемкость в нулевом магнитном поле, а  $\Delta S_H(T)$  и  $C_H(T)$  – изменение энтропии

и теплоемкость в магнитном поле  $H$ , тогда выражение для магнитного вклада в энтропию будет рассчитываться как разница энтропий в поле  $H$  и в нулевом поле

$$\Delta S_m(T) = \Delta S_H(T) - \Delta S_0(T) \quad (1.22)$$

Для дальнейших вычислений будут использоваться формулы 1.21, 1.22 для расчета энтропии и магнитной энтропии из экспериментальных данных по теплоемкости.

### 1.3 Методика измерений

Измерения теплоемкости образцов проводились на системе для измерения физических свойств материалов *PPMS-9 + Evercool II* производства *Quantum Design* (США) в Ресурсном центре «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники» Научного парка СПбГУ.

Система *PPMS* является сложной системой для измерения физических величин. Она оснащена криостатом с магнитом до 9 Тл и набором электроники, позволяющим поддерживать в процессе измерений температуру от 1,9 до 400 К и контролировать магнитное поле. К данному стандартному модулю можно устанавливать различные дополнительные опционные модули, которые позволяют проводить измерения различных величин (сопротивление, теплоемкость, теплопроводность, магнитная восприимчивость и т.д.), а также расширить диапазон рабочих температур [38].

Для исследуемых образцов использовалась опция *Heat Capacity (HC)* *Quantum Design*, которая позволяет проводить измерение теплоемкости. В данной работе использовался релаксационный микрокалориметр [39] на стандартной калориметрической ячейке опции *(HC)* (рисунок 1.2).

При проведении экспериментов анализ релаксационных кривых и вычисления теплоемкости проводились с помощью программного обеспечения *MultiVu* в автоматическом режиме по модели *Two-tau model*<sup>™</sup> (*Quantum Design*) [38]. Последующий анализ экспериментальных данных производился с помощью ПО *Mathcad* и *OriginPRO*.



Рисунок 1.2 — Изображение стандартной калориметрической ячейки опции *Heat Capacity*.

При проведении исследований использовались следующие рабочие диапазоны: для температуры – от 1,9 до 220 К, для магнитного поля – от 0 до 9 Тл. Стандартная относительная погрешность измерений не превышала 5% [40].

Для проведения измерений образец предварительно монтируется на платформе измерительной ячейки. Измерительная ячейка имеет встроенный в платформу термометр (см. рисунок 1.3) *Cernox Lake Shore Cryotronics*, который требует выполнения предварительной калибровки в рабочих магнитных полях для выявления зависимости сопротивления от магнитного поля [41]. Также предварительно для каждого образца необходимо производить измерение аппаратной функции (*addenda*) для ее дальнейшего учета при измерениях теплоемкости образца. (см. рисунок 1.3).

При проведении исследований для фиксации образца использовалась стандартная для низкотемпературных измерений вакуумная смазка *Apiezon N*. Данная смазка имеет собственные аномалии теплоемкости при температурах выше 220 К [42], что и определило выбор верхней границы рабочего температурного диапазона. Зависимости теплоемкости ячейки и смазки от величины магнитного поля отсутствовали. Для изучаемых образцов в качестве аппаратной функцией использовалась теплоемкость измерительной ячейки

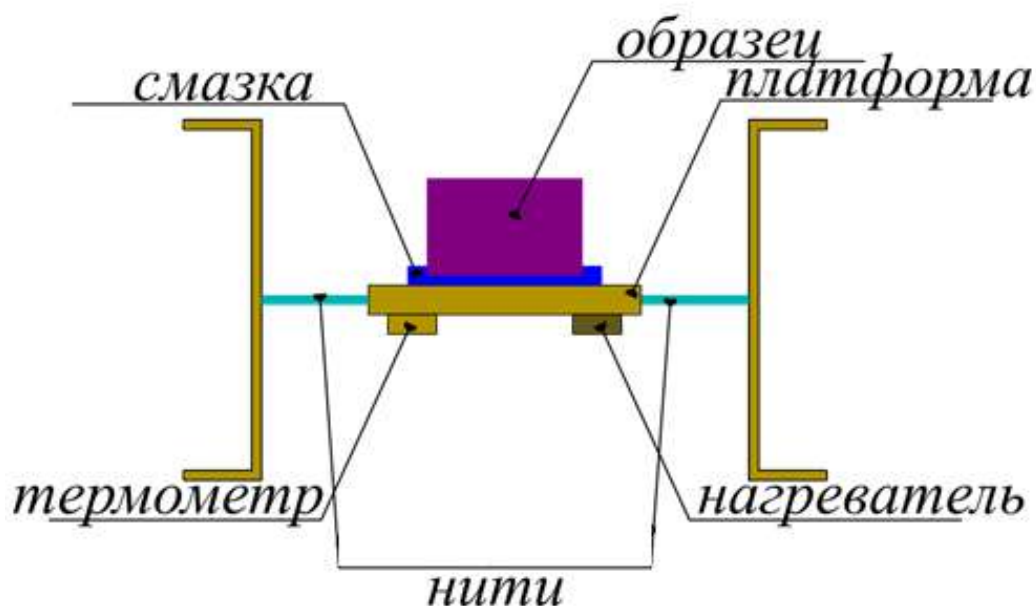


Рисунок 1.3 — Схематичное изображение измерительной ячейки теплоемкости с установленным образцом. Восемь тонких теплопроводящих проводов подвешивают платформу для образцов в середине ячейки, через которые подключен термометр и нагреватель. Образец удерживается на площадке за счет смазки. Смазка также обеспечивает тепловой контакт образца с площадкой и «сглаживает» неровности прилегающей грани образца.

(наибольший вклад в которую вносила платформа ячейки) с нанесенной смазкой *Apiezon N* (объем порядка  $1 \text{ мм}^3$ ).

После проведения предварительных измерений (без образца) исследуемый образец монтируется на платформу. При этом важно следить, чтобы в процессе монтажа количество смазки на платформе не изменилось, в противном случае величина аппаратной функции может измениться. Далее ячейка с образцом помещается в камеру прибора, заполненную гелием, и производится создание вакуума порядка  $10^{-5}$  торр. При измерениях в магнитных полях поле прикладывалось перпендикулярно плоскости платформы, коллинеарно кристаллографическим плоскостям исследованных кристаллов, направления которых предварительно определялись с помощью рентгенофазового анализа.

В процессе измерений сначала производится выравнивание температуры образца и криостата. Затем на нагреватель, который прикреплён к платформе ячейки, подаётся импульс тока (импульс нагрева), после чего записывается отклик термометра как функция времени.

Если считать, что на контакте образца с платформой тепловые потери отсутствуют, то зависимость температуры от времени определяется простым уравнением теплового баланса:

$$C_{tot} \frac{dT_p}{dt} = K_W(T_p - T_b) + P(t) \quad (1.23)$$

здесь  $C_{tot}$  – полная теплоёмкость платформы с образцом,  $T_p$  – температура платформы,  $K_W$  – полное тепловое сопротивление проводов, на которых подвешена платформа,  $T_b$  – температура криостата,  $P(t)$  – подаваемая мощность как функция времени.

При неидеальном тепловом контакте образца и платформы температура образца  $T_S$  и платформы  $T_p$  во время прохождения импульса могут отличаться и тепловой баланс описывается уже парой уравнений:

$$C_S \frac{dT_S}{dt} = K_g(T_p - T_b) \quad (1.24)$$

$$C_p \frac{dT_p}{dt} = K_g(T_p - T_b) - K_W(T_p - T_b) + P(t) \quad (1.25)$$

здесь  $K_g$  – коэффициент теплопроводности между образцом и смазкой. На нагреватель подаются прямоугольные импульсы мощностью  $P(t)$ , длительность и амплитуда которых известны. На рисунке (1.4) предоставлена типичная кривая отклика. Процесс нагревания и охлаждения платформы и образца аналогичен зарядке и разрядке конденсатора в  $RC$ -контуре при прохождении через него прямоугольного импульса тока.

В случае идеального теплового контакта, зависимость температуры платформы от времени представляет собой экспоненциальную зависимость:

$$T(t) = \begin{cases} T_{on}(t) = \frac{P_0 \tau (1 - e^{-t/\tau})}{C_{tot}} + T_b; & (0 \leq t \leq t_0) \\ T_{off}(t) = \frac{P_0 \tau (1 - e^{-t/\tau}) e^{-(t-t_0)/\tau}}{C_{tot}} + T_b; & (t > t_0). \end{cases} \quad (1.26)$$

в области нагрева и охлаждения соответственно, где постоянная времени  $\tau = C_{tot}/K_W$ . Таким образом, аппроксимируя экспериментальные кривые релаксации, можно определить температурную зависимость постоянной времени. Для случая неидеального контакта решение имеет более сложный вид, появляются два характерных времени установления равновесия  $\tau_1$  (между платформой и образцом) и  $\tau_2$  (между платформой и криостатом). Далее, найдя



зависимость сопротивления теплового контакта от температуры и зависимость теплоёмкости платформы от температуры, можно найти теплоёмкость образца [43].

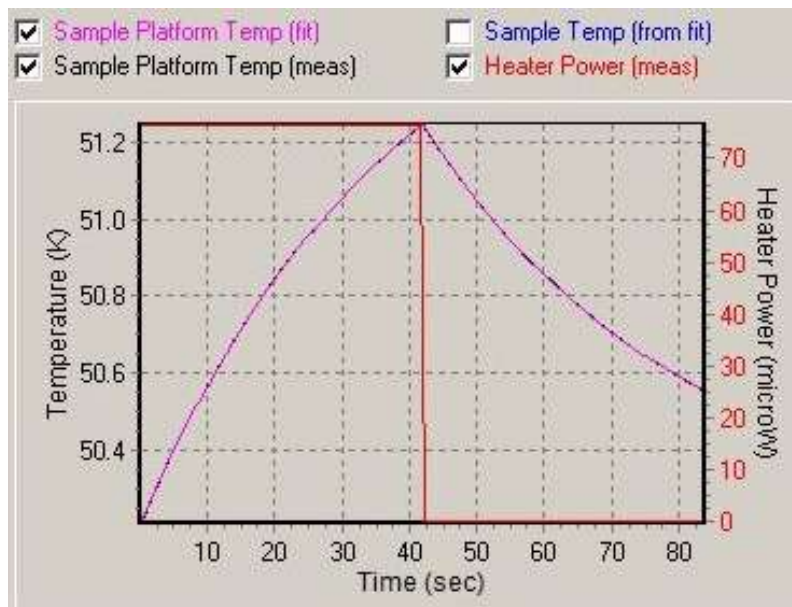


Рисунок 1.4 — Пример кривой отклика термометра при измерении теплоёмкости релаксационным методом [38].

#### 1.4 Особенности структуры и физических свойств пентафосфатов

С момента своего создания лазеры, в частности твердотельные, представляют огромный интерес как с научной, так и с практической точки зрения. Благодаря развитию микроэлектроники удалось значительно уменьшить размер и вес их электронных узлов, в связи с чем появилась возможность создавать портативные электрооптические приборы для различных приложений. К таким устройствам следует отнести лазерные дальнометры и нивелиры, устройства для анализа состава окружающей среды, медицинские диагностические приборы. Реализация этих технологий по мере развития и совершенствования микроэлектроники вызвала острую необходимость в создании миниатюрных лазерных источников излучения на основе полупроводниковых лазеров и твердотельных лазеров с накачкой лазерными диодами. Для решения данной задачи стали активно проводиться исследования физических свойств активных сред лазер-

ных источников излучения и поиск оптимальных функциональных материалов [21; 44].

С начала развития лазерной электротехники было отмечено, что наиболее целесообразным является использование в качестве активной среды вещества с примесями редкоземельных ионов [21]. В случае малогабаритных твердотельных лазеров наибольший интерес представляли кристаллы или стёкла, легированные редкоземельными ионами ( $Nd^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ ,  $Sm^{2+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Tm^{2+}$ ). Основной проблемой при подборе активаторного иона является то, что для повышения коэффициента усиления необходимо увеличение концентрации активных частиц, что ведет к концентрационному тушению люминесценции.

За последние 35 лет наиболее распространенными активаторными ионами остаются ионы неодима. Первые микролазеры на основе высококонцентрированных неодимовых кристаллов  $NdP_5O_{14}$ ,  $LiNdP_4O_{12}$ , и  $NdAl_3(BO_3)_4$  были разработаны еще в 1970-е годы [45]. Благодаря кристаллической структуре в данных соединениях концентрационное гашение при высоких концентрациях неодима не наблюдалось, что позволило достичь больших коэффициентов усиления [44].

Для создания микроразмерных твердотельных лазеров необходимы кристаллы с высокими концентрациями активных частиц  $\sim 10^{21} - 10^{22} \text{ см}^{-3}$  [46]. В случае иттрий-алюминиевого граната  $Y_3Al_5O_{12}$  с примесью неодима ( $Nd:YAG$ ) при увеличении концентрации неодима свыше  $10^{19} \text{ см}^{-3}$  наблюдается резкое падение вероятности излучательных переходов  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_j$ , увеличение порога генерации и сильное падение КПД. Данная проблема привела к необходимости найти такие кристаллы, у которых напряженность кристаллического электрического поля минимальна в узлах решетки, где находятся ионы неодима. При этом максимальная частота колебаний кристаллической решетки должна быть достаточно малой, чтобы исключить возможность появления резонанса электронных переходов. Исследования показали, что для уменьшения штарковского расщепления мультиплетов  ${}^4I_j$ , ионы неодима в кристаллической решетке должны быть окружены ионами кислорода. Такого рода структура характерна для фосфатных, боратных, вольфраматных и других групп. Было также отмечено, что в таких кристаллах штарковское расщепление существенно меньше, чем в кристаллах  $YAG$ .

Среди кристаллов, узлы кристаллической решетки которых могут содержать активный ион неодима, наиболее подходящими являются низкосимметричные структуры, в которых максимальная энергия фононов мала. Именно такие кристаллы являются наиболее перспективными при создании микро-размерных лазеров, в частности большой интерес представляет пентафосфат неодима  $NdP_5O_{14}$ .

Редкоземельные пентафосфаты хорошо известны как «чистые» или стехиометрические активные лазерные материалы.

Стоит отметить, что исследования кристаллической структуры для монокристаллических редкоземельных пентафосфатов, проведенные разными авторами вначале не согласовывались друг с другом. В 1969 году Жольмес [47] пришел к выводу, что  $LaP_5O_{14}$  имеет орторомбическую решетку (группа симметрии кристаллической решетки  $P_{nc2}$  или  $P_{ncm}$ ). В 1970 Багье-Бойше и его коллеги [48] изучили ряд элементов от лантана до лютеция и показали, что эти элементы образуют соединения с тремя различными типами кристаллической структуры. Первый тип от лантана до тербия ( $La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$  и  $Tb$ ) оказался моноклинным с группой симметрии кристаллической решетки  $P_{21/a}$ . Вторым типом элементов ( $Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ ) также был моноклинным с пространственной группой  $C_c$  или  $C_{2/c}$ . Третья группа ( $Dy, Ho, Er$ ) имела ромбические ячейки и отвечала группе симметрии  $P_{c21/m}$  или  $P_{cmn}$ .

Даниэльмейер и Вебер [49] также изучили  $NdP_5O_{14}$  и обнаружили, что данный пентафосфат имеет ромбическую кристаллическую структуру. Альбранд и его коллегами [50] была найдена псевдоорторомбическая структура (пространственная группа  $P_{21/c}$ ) для  $NdP_5O_{14}$ . Этот последний результат согласуется с выводами, сделанными Даниэльмейер и Вебер [49], но не согласуется с выводами Багье-Бёэль [48]. Альбранд и коллегами было сделано предположение, что  $NdP_5O_{14}$  может быть выращен в различных структурных модификациях, которые определяются температурой роста кристалла, что и объясняет несогласованность данных для  $NdP_5O_{14}$ .

В работе [51] были представлены результаты исследования электронного парамагнитного резонанса для образцов пентафосфатов  $GdP_5O_{14}$  и  $EuP_5O_{14}$ . Было показано, что пентафосфат гадолиния имеет сильно анизотропную структуру, при этом наблюдаемая ширина линий не позволяет детально проанализировать локальную симметрию гадолиния. Авторами работы были

рассчитаны параметры спинового гамильтониана и вычислены  $g$  - факторы при  $T = 300$  К:  $g_x = g_y = g_z = 1,995 \pm 0,005$ .

Кроме перспективности применения пентафосфатов в лазерной электротехнике существуют и другие области применения данных материалов. В целом, пентафосфаты наиболее востребованы для производства флуоресцентных ламп, плазменных панелей, люминесцентных материалов и т. д. [49; 52; 53].

Помимо различных оптических свойств, редкоземельные метафосфатные соединения проявляют интересные магнитные свойства. В работе [54] было проведено измерение магнитной восприимчивости монокристалла  $GdP_5O_{14}$  с помощью СКВИД – магнетометра в поле 1 Тл. На рисунке 1.5 представлена температурная зависимость молярной магнитной восприимчивости и ее обратной величины.

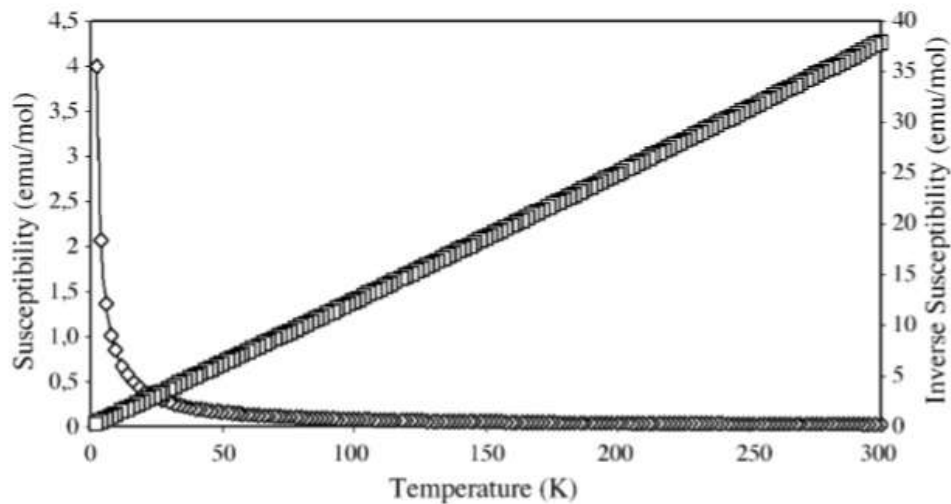


Рисунок 1.5 — Магнитная восприимчивость и ее обратная величина для  $GdP_5O_{14}$  как функция температуры [54].

Как видно из результатов представленных в [54], изменение обратной восприимчивости для данного материала подчиняется закону Кюри. Было установлено, что для  $GdP_5O_{14}$  характерно парамагнитное поведение в диапазоне температур от 2 до 300 К.

В работе [52], были проведены измерения магнитной восприимчивости и намагниченности от температуры для серии пентафосфатов  $RP_5O_{14}$  ( $R = Nd, Sm, Gd$ ). Данные результаты представлены на рисунках 1.6, 1.7.

Измерения магнитной восприимчивости проводились в диапазоне температур от 5 до 350 К при 1 Тл с использованием СКВИД-магнетометра *Quansum*

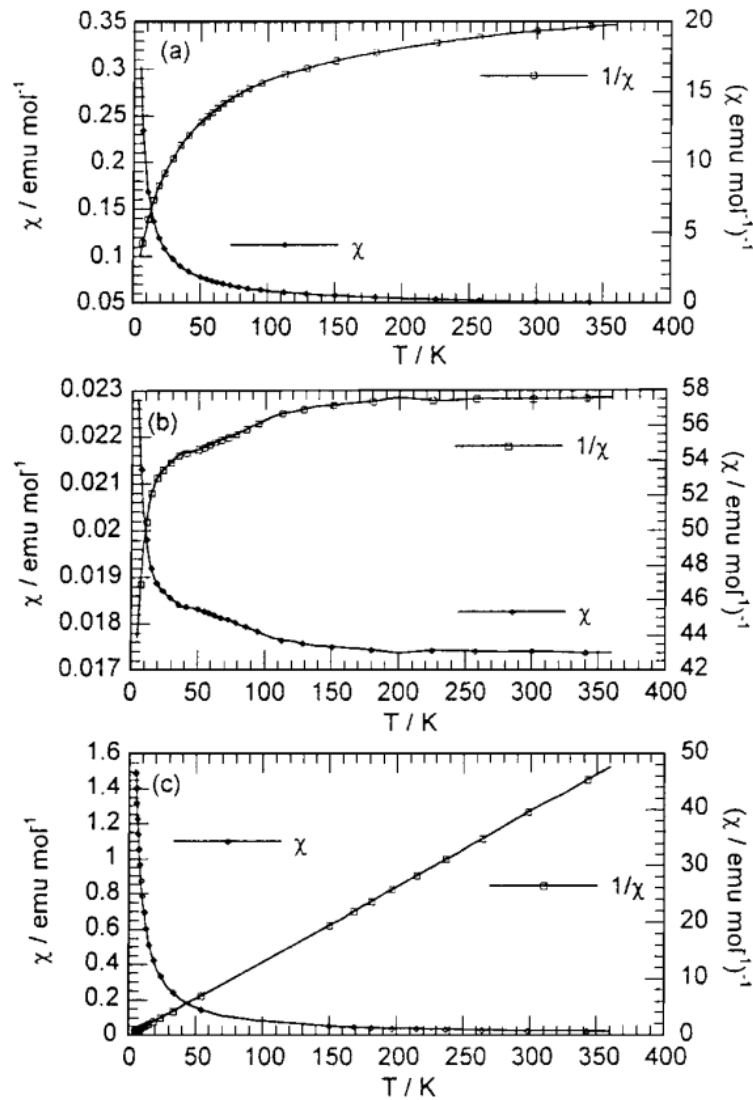


Рисунок 1.6 — Магнитная восприимчивость и обратная магнитная восприимчивость в зависимости от температуры для (a)  $NdP_5O_{14}$ , (b)  $SmP_5O_{14}$ , (c)  $GdP_5O_{14}$  [52].

*Design MPMS 5.* Эксперименты по измерению полевой зависимости намагниченности проводились в *VSM* режиме при приложении магнитного поля до 6 Тл при постоянной температуре 2 К. Авторы отмечают, что все исследованные соединения являются парамагнитными.

Как отмечалось ранее, помимо использования кристаллических веществ, большим потенциалом обладают стеклянные среды, имеющие ряд преимуществ по сравнению с кристаллами.

Согласно [55], для стекол характерны две основные температурные аномалии, которые универсальны для всех представителей аморфного типа. Во-первых, стекла имеют большую величину теплоемкости по сравнению с дебаевской, как правило, данная особенность проявляется в виде пика на темпе-

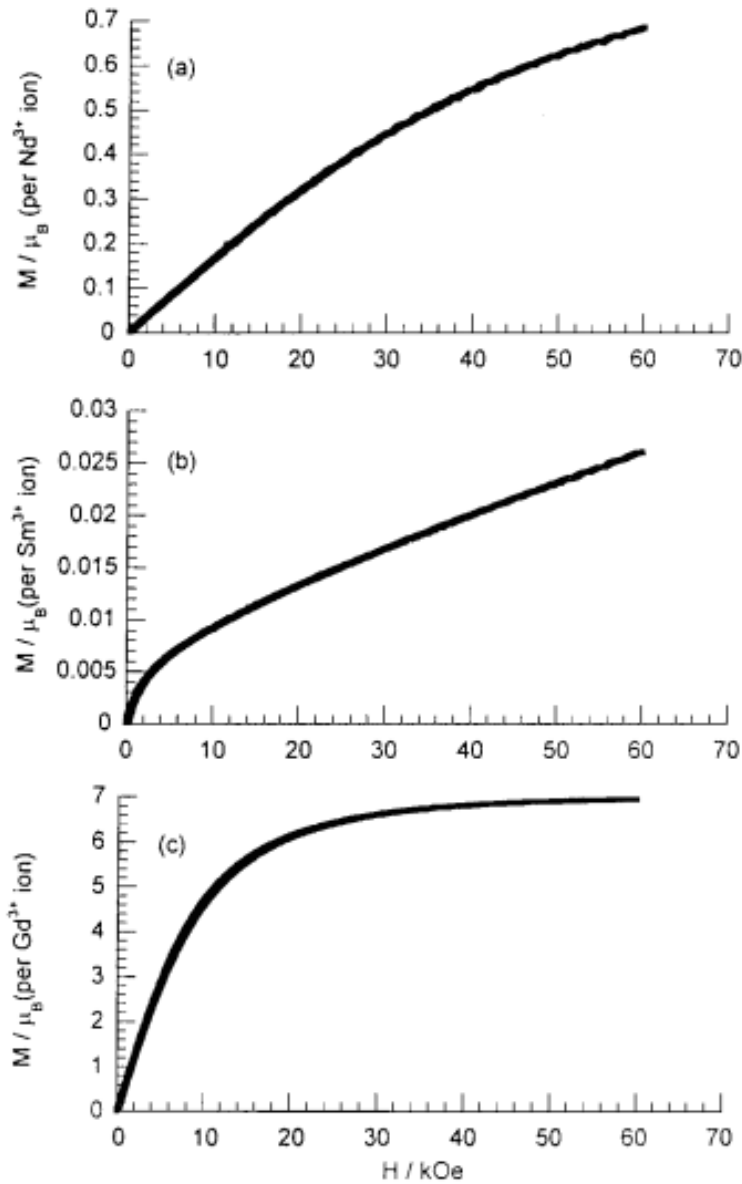


Рисунок 1.7 — Зависимость намагниченности от величины магнитного поля при  $T = 2\text{K}$  для (a)  $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ , (b)  $\text{SmP}_5\text{O}_{14}$ , (c)  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  [52].

ратурной зависимости  $C/T^3$ . Вторая аномалия – выход на плато температурной зависимости теплопроводности  $\lambda(T)$  при  $T < 10\text{K}$  [56]

Для объяснения аномального поведения теплофизических свойств аморфного состояния были разработаны различные феноменологические модели. Данные модели для описания используют ряд низкоэнергетических элементарных возбуждений: двухуровневые системы (ДУС) [12; 57] отвечающие за свойства при  $T < 1\text{K}$ , релаксационные системы (РС) [58] и низкочастотные квазилокальные колебательные моды (НЧМ) [59], которые отвечают за формирование плато при  $T < 10\text{K}$ .

В работе [60] была определена величина теплоемкости для твердых спиртов, существующих как в кристаллическом, так и в аморфном состоянии. В аморфном состоянии начало широкого бозонного пика наблюдается при  $T \approx 3$  К, в кристаллическом – при  $T > 10$  К. Для кристаллических структур это связано, по мнению авторов, с «размораживанием» фононов узких оптических мод, вклад в теплоемкость от которых можно описать, как вклад от эйнштейновских осцилляторов, подобные результаты наблюдались в работе [56]. Полученные авторами результаты представлены на рисунке 1.8. Из рисунка можно видеть, что пик температурной зависимости теплоемкости в представлении  $C/T^3$  в аморфных структурах сдвинут в область более низких температур, по сравнению с монокристаллами.

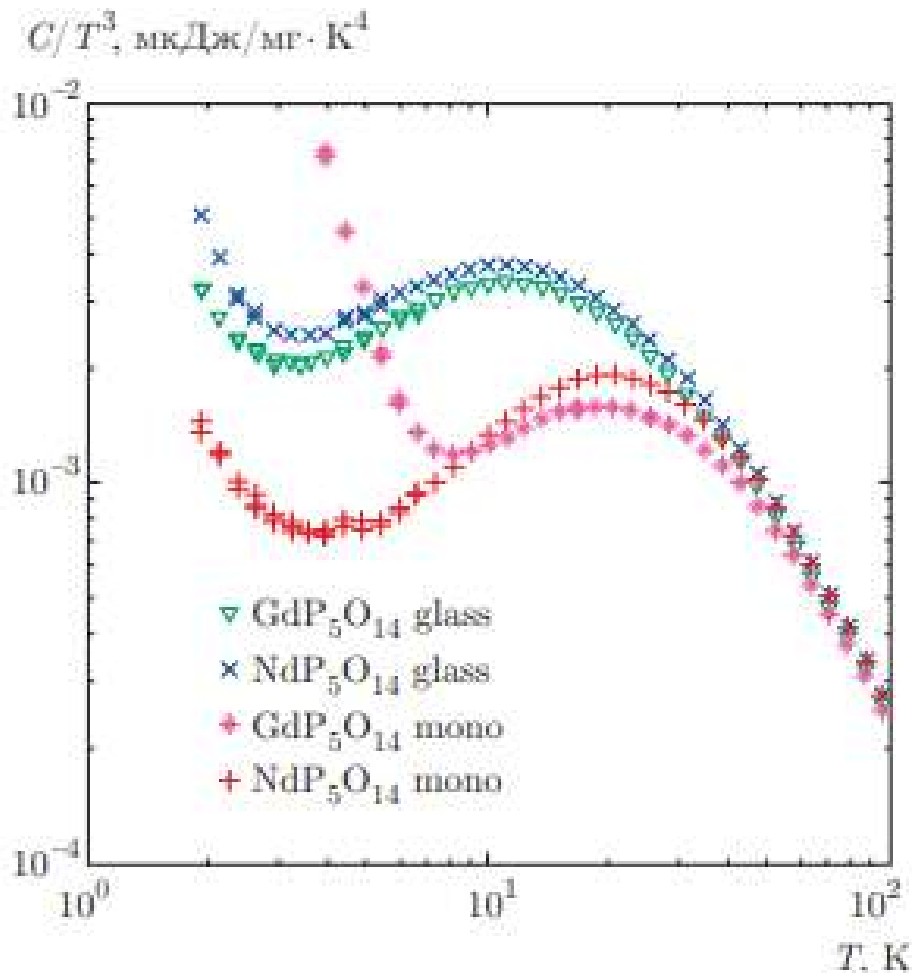


Рисунок 1.8 — Температурные зависимости теплоемкости монокристаллов (mono) пентафосфатов и стекол (glass) аналогичного состава [56].

В работе [61] с помощью дифференциального сканирующего калориметра измерялась теплоемкость  $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$  и  $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$  в диапазоне температур

385–440 К. Результаты показали нестандартное поведение теплоемкости, температурная зависимость которой в данном диапазоне не была монотонной, а имела гребнеобразный вид (рисунок 1.9). На данном участке для обоих соединений можно было выделить два пика. Данное поведение авторы соотнесли с деформационными эффектами, возникающими из-за сегнетоэластической природы рассматриваемых материалов.

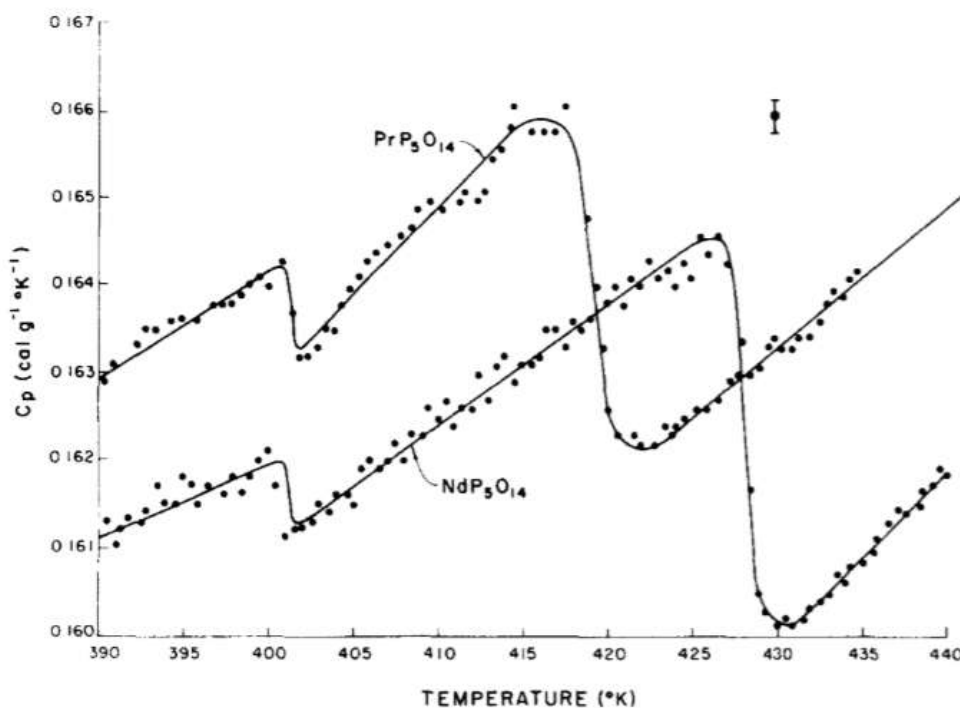


Рисунок 1.9 — Удельная теплоемкость  $NdP_5O_{14}$  и  $PrP_5O_{14}$  при сегнетоэластических фазовых переходах [61].

По результатам исследований авторами были определены температуры сегнетоэластического фазового перехода, для  $NdP_5O_{14}$  и  $PrP_5O_{14}$ , они составили 426,5 К и 416,5 К, соответственно. Пики температурной зависимости теплоемкости находились вблизи температур фазовых переходов.

Кроме уникальных тепловых свойств, аморфные материалы также обладают интересными магнитными особенностями, вследствие чего исследования магнитных стекол представляют как фундаментальный интерес, так и имеют широкое потенциальное применение в лазерной и оптоэлектронной технике. В целом, легирующая примесь редкоземельного элемента, включенная в стеклянную матрицу, обеспечивает структуру электронных энергетических уровней, необходимую для нелинейных оптических устройств.

Стоит отметить, что для понимания и использования магнитных и магнитооптических свойств редкоземельных метафосфатных образцов необходимо



иметь представление о локальной структуре материалов, так как окружение редкоземельных ионов связано с оптическим поглощением и флуоресценцией. В работе [62] по данным рентгеноструктурного анализа были определены константы элементарной ячейки пентафосфата церия. Авторы отмечают, что такое соединение кристаллизуется в моноклинной системе со следующими параметрами ячейки:  $a = 8,80(2) \text{ \AA}$ ;  $b = 9,07(10) \text{ \AA}$ ;  $c = 13,11(12) \text{ \AA}$ . По полученным ИК-спектрам и спектрам комбинационного рассеяния был проведен анализ структурной среды атомов.

В работе [63] было проанализировано влияние высокого давления и низкой температуры на спектры флуоресценции стекла состава  $(Sm_2O_3)_{0,248}(P_2O_5)_{0,752}$  и кристаллического  $SmP_5O_{14}$ . Было выявлено, что спектр флуоресценции самария в кристалле содержит пять групп хорошо разделенных полос. Количество линий в каждой полосе указывало на кубическую локальную симметрию. Также было обнаружено, что при уменьшении температуры кристалла ниже 12 К некоторые из линий флуоресценции на коротких длинах волн в каждой полосе исчезают. Авторы предположили, что это происходит из-за уменьшения населенности более высоких уровней энергии.

Подводя итог, можно отметить, что несмотря на широкую распространенность и интерес к пентафосфатам, представители данных соединений до сих пор мало изучены. На сегодняшний день накопилось достаточно много информации по структуре редкоземельных пентафосфатов. Есть также некоторые данные о магнитных свойствах данных материалов. Однако исследований поведения теплоемкости пентафосфатов, как для кристаллов, так и для аморфных форм, проводилось крайне мало. Данные о влиянии на величину теплоемкости магнитных полей для таких соединений в литературе отсутствуют, что послужило весомым аргументом в пользу проведения комплексных исследований теплоемкости представителей редкоземельных пентафосфатов кристаллической и аморфной форм в различных магнитных полях.

## 1.5 Теплоемкость и магнитные свойства редкоземельных гранатов и алюминатов

Алюминиевые гранаты, легированные различными редкоземельными ионами, с общей химической формулой  $RE_3Al_5O_{12}$  (где  $RE$  — редкоземельные ионы) находят широкое применение в лазерной технике и в качестве люминофоров [21]. В последние годы большое внимание уделяется установлению возможностей применения данных материалов в других прикладных технических областях, например, для низкотемпературных магнитных рефрижераторов. Наиболее распространенными методами в изучении данного класса соединений являются оптические и рентгеновские исследования. Нельзя не отметить, что изучение термодинамических свойств ранее проводилось лишь поверхностно для ограниченного числа гранатов, несмотря на то, что данные исследования имеют выраженный практический интерес [37].

Среди исследованных гранатов редкоземельных элементов, как отмечалось ранее, одним из наиболее изученных соединений на сегодняшний день является  $Y_3Al_5O_{12}$  ( $YAG$ ).

$YAG$  представляет собой материал с кубической кристаллической структурой, обладающий высокой химической стабильностью и превосходными оптическими и термомеханическими свойствами. Данный материал является оптически гомогенным, его термическое расширение изотропно. Результаты многочисленных исследований показали перспективность использования данных материалов в различных приложениях, в частности, его используют в твердотельных лазерах, в качестве люминесцентных материалов и сцинтилляторов [21; 64]. Относительно высокая фононная энергия иттриево-алюминиевых гранатов позволяет использовать их как матрицу-носитель для различных редкоземельных металлов, что позволяет получать материалы с улучшенными оптическими свойствами.

Иттриево-алюминиевые гранаты, легированные переходными металлами или лантаноидными элементами, активно применяются в качестве материалов для твердотельных лазеров, в люминесцентных системах [64]. Данные соединения обладают хорошими оптическими и термическими свойствами и являются перспективным для применения в мощных светодиодных устройствах [65; 66; 67].

Для  $YAG$ , в составе которых присутствует трехвалентный ионный диспрозий  $Dy^{3+}$  [68], можно выделить две наиболее перспективные области применения. Первая – это возможность использования в качестве альтернативного материала в оптических усилителях в оптоволоконных линиях передачи вместо  $YAG$  с празеодимом. Второе перспективное направление – это применение в твердотельных лазерах, работающих в видимом спектральном диапазоне [69]. В частности,  $YAG$ , легированный  $Dy$ , при возбуждении ультрафиолетовым светом излучает синий (470-500 нм) и желтый (570-600 нм) свет, что делает его потенциальным люминофором белого света.

В работе [70] была получена зависимость теплоёмкости чистого и легированного иттрием диспрозий-алюминиевого граната, вблизи температуры Нееля  $T_N$ . Выраженного влияния легирования иттрия обнаружено в диспрозий-алюминиевом гранате не было. Однако авторы работы обнаружили, что пик теплоемкости необычно округлен, что может маскировать тонкие эффекты легирования. Авторы считают, что округление пика связано с малым размером частиц иттрия.

В работе [71] авторы использовали  $YAG$  с 30% замещением ионов  $Y$  ионами  $Er$  для охлаждения рентгеновских детекторов. На рисунке 1.10 представлены температурные зависимости теплоемкости исследованных гранатов в диапазонах магнитных полей нуля до 8 Тл.

Полученные результаты показали, что в отсутствии постоянного магнитного поля ( $B = 0$ ) на температурной зависимости теплоемкости исследованного граната наблюдается максимум в области 266 мК (рисунок 1.10 а). Природа данного поведения была связана с наличием локального магнитного поля, формируемого соседними атомами, в связи с чем на температурной зависимости теплоемкости проявляется размытый пик, обусловленный вкладом Шоттки от расщепленного Крамерсова дуплета основного состояния мультиплета  $^4I_{15/2}$ . В диапазоне магнитных полей от 0,5 – 8 Тл температурные зависимости теплоемкости характеризовались одним основным пиком (рисунок 1.10 б). Полученные авторами зависимости были описаны суммой двух вкладов: решеточным и вкладом Шоттки от расщепленного внешним магнитным полем Крамерсова дуплета. Положение максимума теплоемкости  $T_{max}$  было пропорционально величине приложенного к образцу магнитного поля, что соответствует эффекту Зеемана.

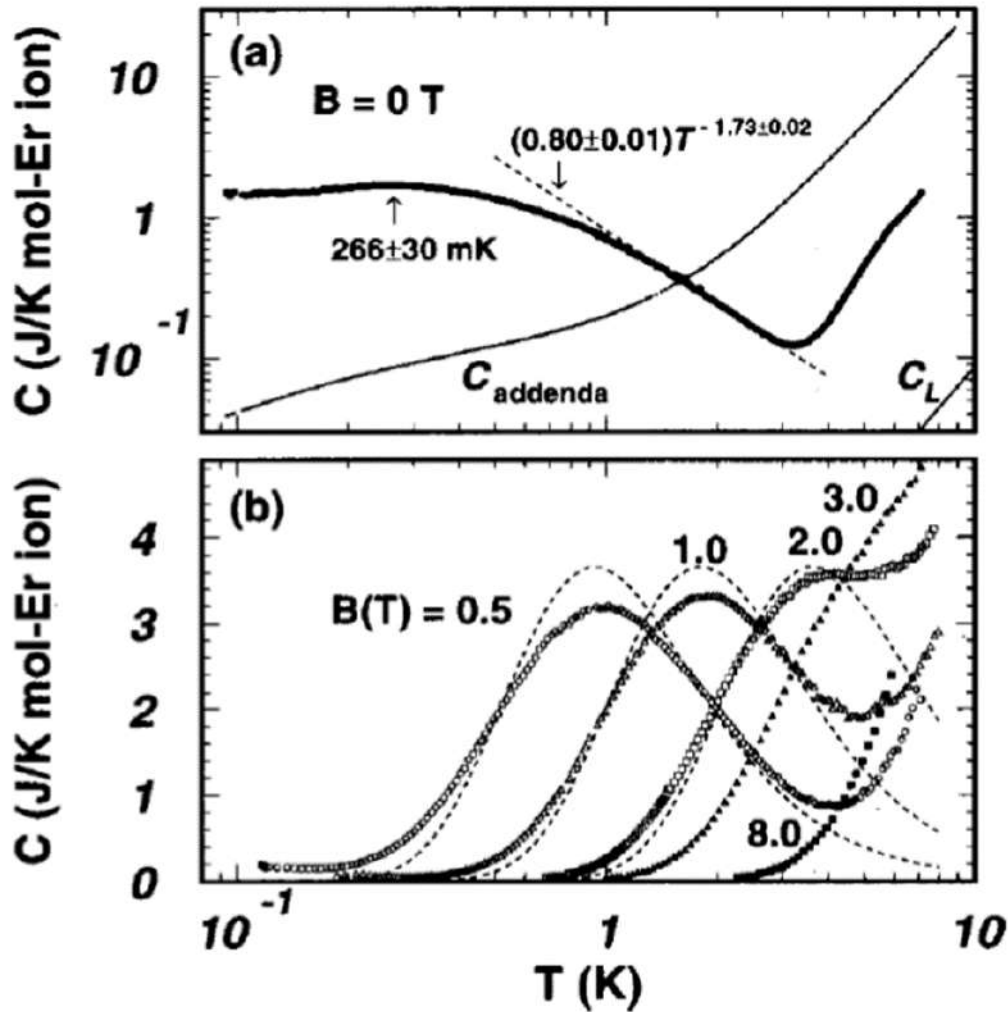


Рисунок 1.10 — Температурная зависимость теплоемкости в смешанном иттрий-эрбиевом гранате. (а) Теплоемкость при нулевом магнитном поле,  $C_L$  - фононный вклад,  $C_{\text{addenda}}$  - аппаратная функция теплоемкости, которая вычтена из данных. (б) Теплоемкость в магнитных полях от 0,5 до 8,0 Тл. Пунктирные линии - сумма вклада Шоттки и решеточной теплоемкости [71].

Температурные зависимости теплоемкости граната  $Y_3Al_5O_{12}$  без дополнительных примесей исследовались в работе [72] (Рисунок 1.11). Как видно из графика, теплоемкость плавно возрастает от 0 до 420 К без аномалий. Экспериментальные данные в области температур выше 20 К авторы аппроксимировали функцией  $C_p = \alpha T^3$  и получили  $\alpha = 0,219 \times 10^{-3}$  ДжК/Моль. Также было отмечено, что  $YAG$  без примесей обладает диамагнитными свойствами [73].

$YAG$ , легированный ионами эрбия и неодима, может быть применен для создания низкотемпературного охладителя, работающего с использованием явления адиабатического размагничивания [73; 74].

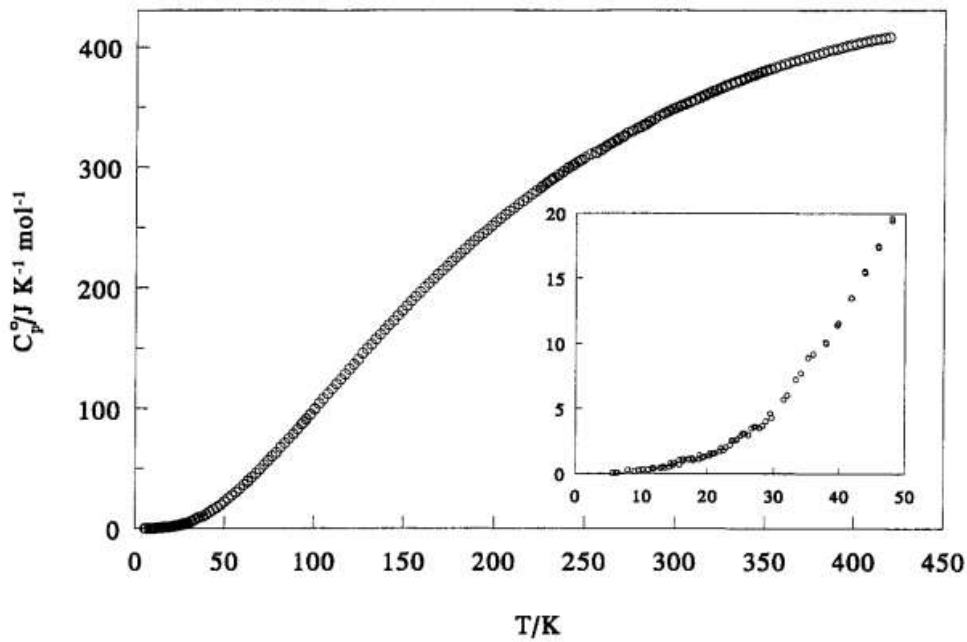


Рисунок 1.11 — Экспериментальная кривая теплоемкости для  $Y_3Al_5O_{12}$  без примесей [72].

В работе [22] приведены экспериментальные зависимости теплоемкости в нулевом магнитном поле, а также экспериментальные зависимости при различных значениях магнитного поля от 0 до 9 Тл для эрбий-иттриевых гранатов с формулой  $Er_xY_{3-x}Al_5O_{12}$  (где  $x = 0; 0,6; 1,1; 3$ ) данные зависимости представлены на рисунке 1.12. В кристаллах, содержащих эрбий ( $x = 0,6; 1,1; 3$ ) в низкотемпературной области ( $T < 5$  К) наблюдалось увеличение теплоемкости с понижением температуры.

Величину теплоемкости авторы работы аппроксимировали суммой вкладов Дебая, Эйнштейна и Шоттки [22; 75]. Было отмечено, что вклад Шоттки доминирует при низких температурах для всех гранатов с магнитными ионами. Магнитные поля до 9 смещали аномалии Шоттки к высокой температуре. Из полученных экспериментальных зависимостей теплоемкости гранатов авторы работы рассчитали энтропию и выделили магнитный вклад в энтропию [22; 76]. Авторы отмечают присутствие существенного магнитокалорического эффекта в гранате  $Er_{1,1}Y_{1,9}Al_5O_{12}$ , что позволяет в будущем использовать данный материал в низкотемпературных магнитных рефрижераторах при работе в режиме адиабатического размагничивания.

В диапазоне температур ниже 20 К обычно используются термодинамический цикл Карно и парамагнитные материалы. Определенный успех был

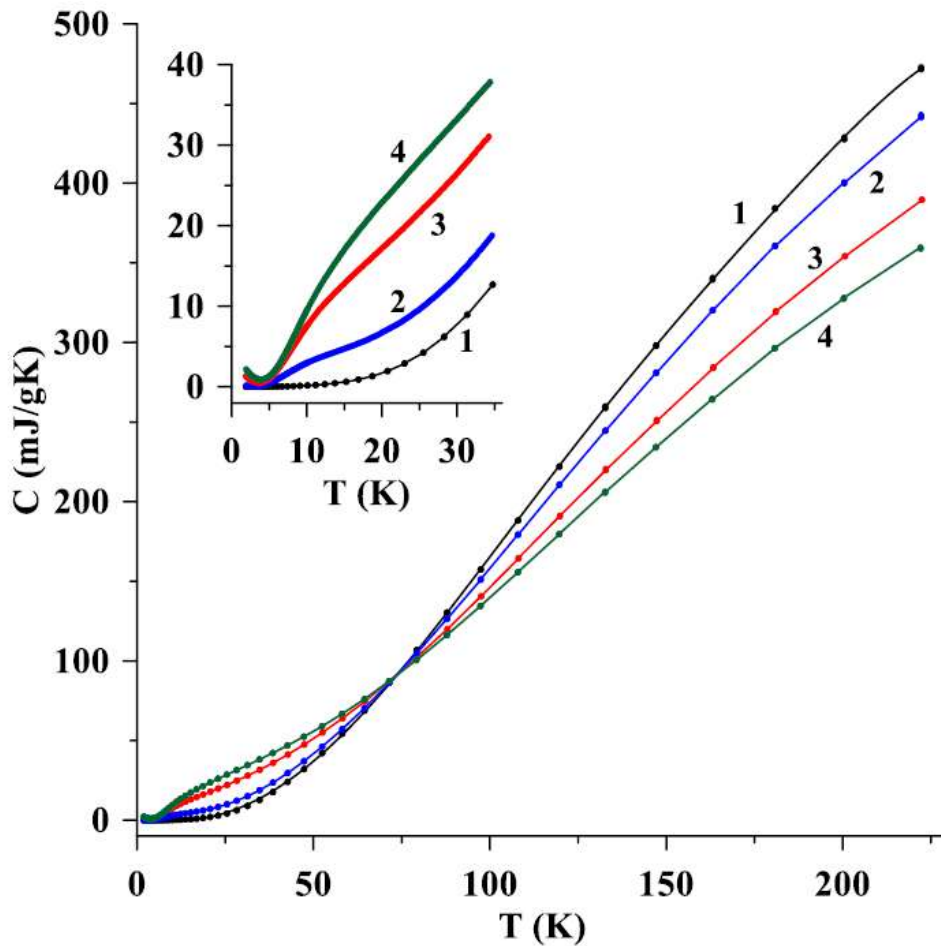


Рисунок 1.12 — Температурные зависимости теплоемкости гранатов  $Er_xY_{3-x}Al_5O_{12}$  в нулевом магнитном поле. Цифры 1, 2, 3, 4 на рисунке обозначают зависимости для  $x=0; 0,6; 1,1; 3$  соответственно. На вставке представлена величина теплоемкости в интервале от 1,9 до 32 К [22].

достигнут с использованием галлий-гадолиниевого граната и диспрозий-алюминиевого граната [77].

Галлий-гадолиниевые гранаты  $Gd_3Ga_5O_{12}$  ( $GGG$ ) относятся к наиболее известным и широко используемым редкоземельным гранатам [21]. В основном, монокристаллы  $GGG$  применяются в качестве оптических и магнитооптических элементов, подложек и в ювелирной промышленности. Кристаллы  $GGG$ , как и кристаллы  $YAG$ , были предложены в качестве материалов для магнитных рефрижераторов, основанных на магнитокалорическом эффекте [78] благодаря значительной величине магнитной энтропии.

Первые детальные исследования низкотемпературных свойств  $GGG$  в магнитном поле были проведены группой профессора Шиффер [79]. В ходе экспериментов были получены низкотемпературные зависимости теплоемкости в различных магнитных полях (Рисунок 1.13). Авторами было отмечено нали-

чие широкого пика в области температур ниже 1 К. Было установлено, что при фазовом переходе из антиферромагнитного состояния в парамагнитное происходит резкий скачок величины теплоемкости при температуре перехода 0,375 К в поле 1 Тл. Вдали области фазового перехода данный скачок не наблюдался.

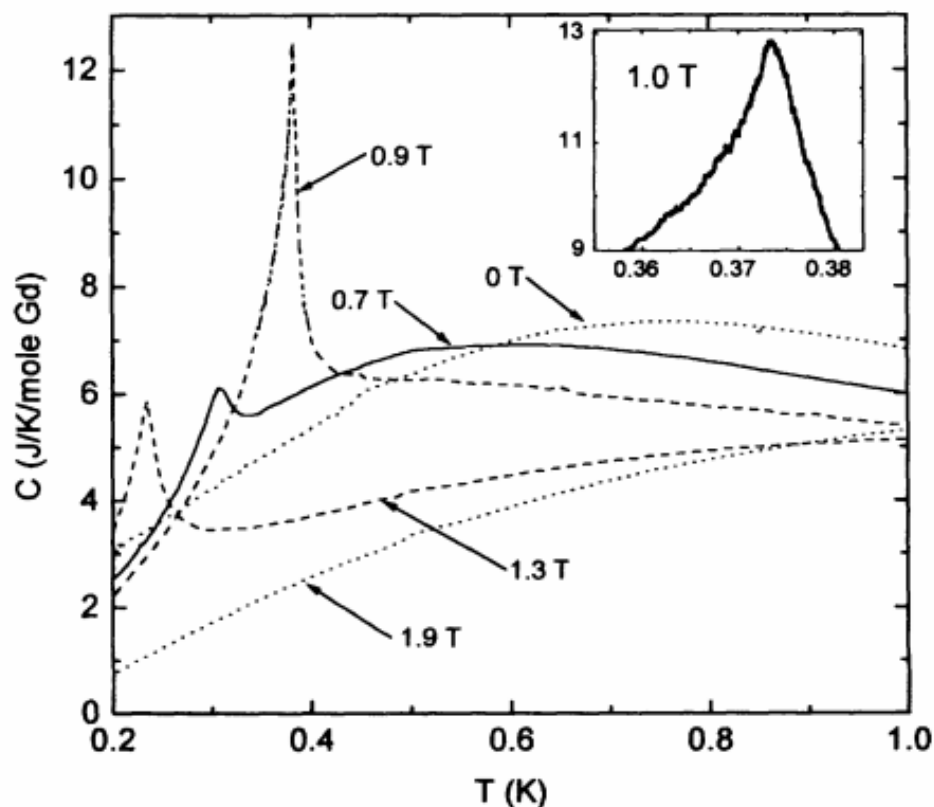


Рисунок 1.13 — Удельная теплоемкость  $GGG$  при нескольких магнитных полях. Вставка показывает критическое поведение при 1 Т [79].

Позднее С.Р. Дансигер и коллеги провели аналогичные исследования величины теплоёмкости в  $GGG$  [80]. Полученные зависимости повторяли результаты группы профессора Шиффер. В нулевом поле также наблюдался широкий пик (рисунок 1.14). При этом в магнитных полях 0,9 и 1,0 Тл, как и ранее, наблюдались характерные пики. Для анализа теплоемкости в нулевом магнитном поле авторами был предложен анализ температурной зависимости не  $C$ , а  $C/T$ . Результаты показали наличие дополнительного пика в области 0,37 К.

Дальнейшие исследования величины теплоемкости  $GGG$ , которые проводились в более широком температурном диапазоне (до 30 К), также показали наличие пика [81]. Авторы работы отмечают, что удельная теплота  $C$  для  $GGG$

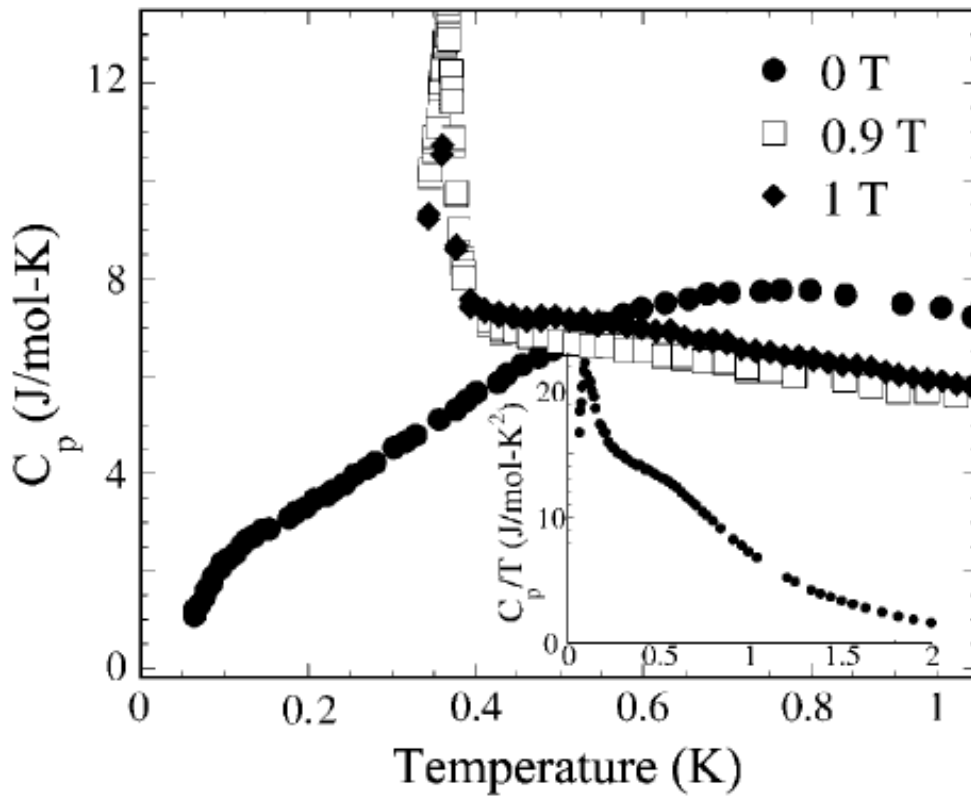


Рисунок 1.14 — Удельная теплоемкость  $GdGa_3$  как функция температуры в магнитных полях 0, 0,9 и 1 Тл. На вставке показана температурная зависимость  $C_p/T$  в нулевом поле [80].

при 0 Тл показывает резкое увеличение при температуре ниже 5 К, но никакого пика, связанного с магнитным упорядочением, не наблюдается вплоть до 0,9 К. После 10 К теплоемкость при 0 Тл возрастает с ростом температуры (рисунок 1.15).

В ряде более поздних работ было показано, что различные варианты замещения в решетке  $GdGa_3$  как ионов гадолиния, так и ионов галлия, могут приводить к некоторому усилению магнитокалорического эффекта [81; 82; 83]. В работе [82] показано, что изменение магнитной энтропии  $Gd_3Ga_5O_{12}$  увеличивается путем замены иона  $Gd^{3+}$  на ион  $Dy^{3+}$  для магнитных полей больше  $2T$  в диапазоне от 0,5 до 5 К. Авторы объясняют это тем, что для иона  $Dy^{3+}$  характерно сильное анизотропное магнитное взаимодействие.

В работе [84] авторы, используя метод самосогласованного поля, выявили, что ортоалюминаты (перовскиты)  $RAIO_3$  превосходят гранаты  $RAI_5O_{12}$  по охлаждающей способности во всем диапазоне магнитных полей от 10 до 50  $kOe$ . Данное явление объясняется как большей концентрацией  $RE$  ионов, так и большим магнитным моментом.



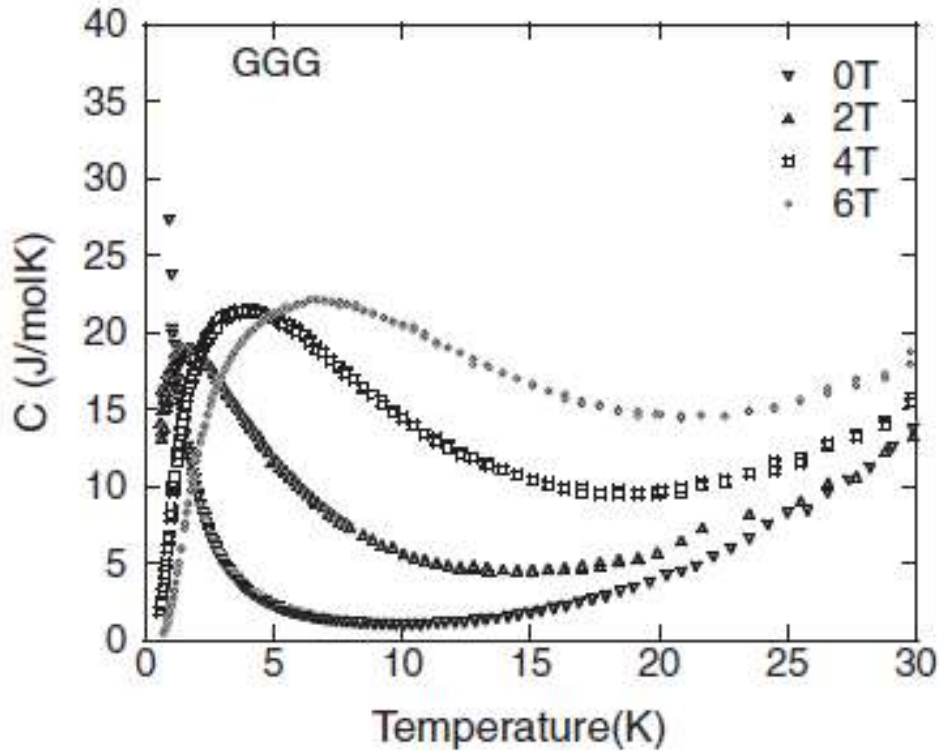


Рисунок 1.15 — Теплоемкость  $GGG$  в полях 0; 2; 4 и 6 Т [81].

В работе [85] методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) были исследованы монокристаллы  $YAlO_3$ , легированные  $Ce^{3+}$  и содержащие также другие микроэлементы, такие как  $Er^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ . Измерения ЭПР проводились при 9,204 на стандартном ЭПР-спектрометре в интервале температур от 4 до 77. Полученные спектры хорошо описываются спиновым гамильтонианом ромбической симметрии:

$$H = S \cdot gB + S \cdot A \cdot J$$

где  $S = 1/2$  – эффективный спин,  $J$  – ядерный спин,  $B$  – магнитное поле.

Основные значения  $g$ -тензоров определялись из анализа угловых зависимостей спектров ЭПР. Для значения среднего  $g$ -фактора, авторы получили значение:  $\langle g \rangle = (g_x + g_y + g_z)/3 = 6,61$ , что вполне согласуется со значением  $g$ -фактора, полученного для крамерсовского дублета  $\Gamma_7$  ионов  $Er^{3+}$  в кубическом кристаллическом поле, которое составляет 6,8 [86].

В заключение данного обзора можно отметить, что из исследованных алюминатов редкоземельных элементов алюминат эрбия ( $ErAlO_3$ ) является одним из наиболее изученных соединений и для этого соединения многие авторы отмечают наличие магнитокалорического эффекта. Также различными научными

лабораториями проводились исследования теплопроводности, рассчитывались величины  $g$  - фактора методом ЭПР. Однако, несмотря на популярность данного соединения и изученность некоторых его свойств, подробное исследование теплоемкости, в том числе моделирование и исследования вкладов различной природы, а также влияние магнитных полей на поведение теплоемкости ранее не проводилось.

## Глава 2. Теплоемкость галлий-гадолиниевого граната $Gd_3Ga_5O_{12}$ ( $GGG$ ) и кристалла $GGG$ с примесью эрбия ( $GGG:Er$ )

В настоящей главе приводятся результаты экспериментальных исследований теплоемкости кристаллов  $GGG$  и  $GGG$  с примесью эрбия ( $GGG:Er$ ) в диапазоне температур от 1,9 до 40 К и магнитных полях от 0 до 9 Тл. Представлена теоретическая интерпретация полученных результатов. На основании данных экспериментальных результатов произведен расчет энтропии и определен магнитный вклад в энтропию. Отметим, что измерения теплоемкости кристаллов  $GGG$ , легированных эрбием, ранее не проводились [87].

### 2.1 Образцы и эксперимент

Чистый и легированный эрбием монокристаллы  $GGG$  были выращены методом горизонтальной направленной кристаллизации в молибденовом контейнере. Концентрация эрбия в легированном кристалле составляла 5 at.% от количества гадолиния в стехиометрическом  $GGG$ . Образцы для исследования теплоемкости были вырезаны из средних частей буль. Они имели вид пластин, ориентированных перпендикулярно кубической оси кристаллов, с толщиной около 0,3 мм и поперечным сечением около 20 мм<sup>2</sup>.

### 2.2 Теплоемкость гранатов в различных магнитных полях

Температурные зависимости теплоемкости в различных магнитных полях показаны на рисунке 2.1 для кристаллов  $GGG:Er$  (а) и чистого  $GGG$  (б). Можно отметить необычное поведение величины теплоемкости в области низких температур и максимум, по форме характерный для аномалии Шоттки.

Результаты исследований показали, что для кристаллов  $GGG:Er$  и чистого  $GGG$  на величину теплоемкости оказывает заметное влияние магнитное поле в температурном диапазоне до 80 К. В численном анализе теплоемкости

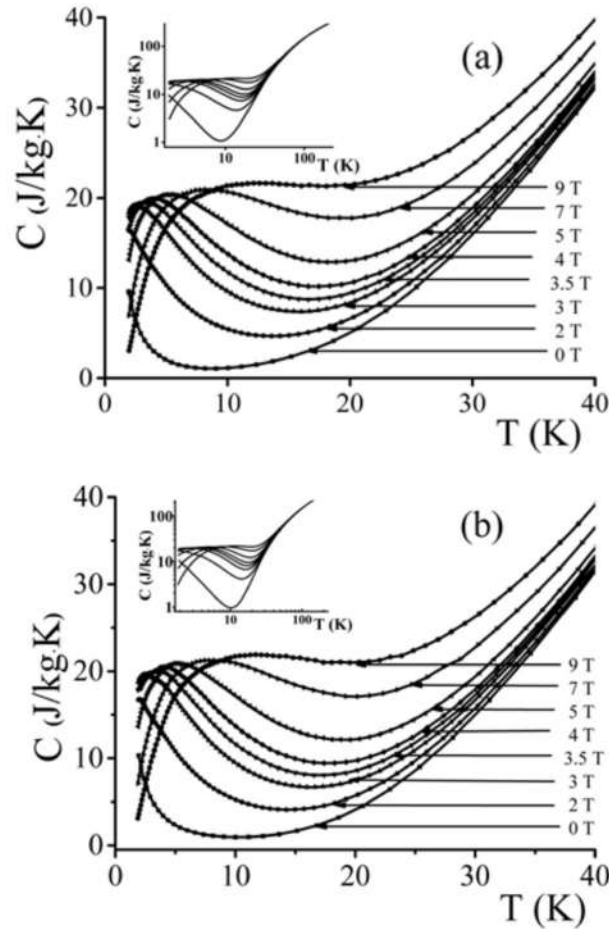


Рисунок 2.1 — Температурные зависимости теплоемкости для  $GGG:Er$  (a) и  $GGG$  (b) ниже 40 К в различных магнитных полях, указанных на рисунке. На вставках показана теплоемкость в тех же магнитных полях во всем температурном диапазоне от 1,9 до 220 К в двойном логарифмическом масштабе.

диэлектрических кристаллов с парамагнитными ионами были учтены несколько вкладов, а именно: вклады Дебая, Эйнштейна, и аномалии Шоттки [31]. При этом благодаря влиянию ионов  $Gd^{3+}$  и  $Er^{3+}$  [88] при температурах до 30 К в температурной зависимости теплоемкости преобладает аномалия Шоттки. Увеличение магнитного поля изменяет вид аномалий Шоттки из-за сдвига и расщепления энергетических уровней ионов в кристаллическом поле. Выше 30 К преобладает решеточный (фононный) вклад [31].

При температурах ниже температуры плавления в галлий-гадолиниевых гранатах структурные фазовые переходы не происходят. Можно отметить необычность вида магнитной фазовой диаграммы кристаллов  $GGG$ . Формирование дальнего антиферромагнитного порядка происходит только в присутствии внешних магнитных полей, принадлежащих определенному диапазону

[79; 89; 90]. Но только при температурах значительно ниже 1,9 К возникают магнитные особенности, поэтому они не влияют на измерения теплоемкости, которые были проведены в данной работе. Следовательно, описать температурные зависимости теплоемкости можно с помощью суммы вкладов Дебая, Эйнштейна и Шоттки.

Для учета дебаевского вклада используется выражение:

$$C_D(T) = 3r_D R \left( \frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{\theta/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (2.1)$$

где  $r_D$  – число колебательных мод, интерпретируемых в рамках модели Дебая,  $R$  – газовая постоянная,  $\theta$  – температура Дебая.

Вклад Эйнштейна, рассчитанный на моль вещества, представлен в виде:

$$C_E(T) = 3r_E R \left( \frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2} \quad (2.2)$$

где  $\theta_E$  – температура Эйнштейна и  $r_E$  – число колебательных мод, рассматриваемых в рамках этой модели.

Наличие аномалий Шоттки имеет связь с уровнями Штарка парамагнитных ионов в кристаллическом поле. Вклад Шоттки согласно [31] имеет вид:

$$C_S = \frac{nR}{T^2} \left[ \frac{\sum \Delta_i^2 g_i e^{-\Delta_i/T}}{g_0 + \sum g_i e^{-\Delta_i/T}} - \left( \frac{\sum \Delta_i g_i e^{-\Delta_i/T}}{g_0 + \sum g_i e^{-\Delta_i/T}} \right)^2 \right] \quad (2.3)$$

где  $n$  – число парамагнитных ионов определенного вида в молекулярной формуле,  $\Delta_i$  – разность энергий между основным и возбужденным уровнем с номером  $i$  выраженная в градусах кельвина,  $g_0$  и  $g_i$  – степень вырождения основного и возбужденного состояний,  $i = 1$  соответствует нижнему возбужденному уровню.

Структура уровней ионов  $Gd^{3+}$  необходима для того, чтобы проанализировать вклад Шоттки в теплоемкость чистого кристалла  $GGG$ . В соответствии с работой [91]  $^8S_{7/2}$  – нижний спиновый мультиплет. Разница между энергетическим уровнем основного мультиплета и остальными составляет более  $30000 \text{ см}^{-1}$ . Происходит слабое взаимодействие нижнего мультиплета с кристаллическим полем. Исходя из теоретических оценок [91] происходит расщепление восьмикратно вырожденного нижнего состояния на четыре крамерсовских дублета с энергиями  $0; 0,3, 0,5$  и  $0,6 \text{ см}^{-1}$  (соответственно  $0; 0,43; 0,72$  и  $0,86 \text{ К}$ ).

В статье [88] представлены экспериментально определенные энергетические уровни низколежащих состояний трехвалентного эрбия в галлий-гадолиниевом гранате. Было выявлено, что происходит расщепление основного мультиплета  $^4I_{15/2}$  на восемь крамерсовских дублетов. Четыре нижних дублета обладают энергиями 0, 31, 44 и 63  $\text{см}^{-1}$  (0; 44,6; 63,3 и 90,6 К), остальные уровни находятся при температурах выше 380 К. Заметим, что у трех нижних возбужденных дублетов значения энергии близки к крамерсовским состояниям эрбия в гранатах  $Y_3Sc_2Ga_3O_{12}$  [92] и  $Y_3Al_5O_{12}$  [93]. Несмотря на это, в последних работах отмечается необходимость предположения дополнительного расщепления нижнего крамерсовского дублета иона  $Er^{3+}$  магнитными полями от соседних ионов [71; 22] для численной интерпретации экспериментально полученных величин теплоемкости в смешанных алюмо-эрбиевых гранатах. Величина дополнительного расщепления на два синглета составила порядка 1 К.

Рассмотрим температурную зависимость теплоемкости исследуемых кристаллов  $GGG$ . Определим величину полной теплоемкости  $C_{th}(T)$ , представленной в виде суммы вклада Дебая, двух вкладов Эйнштейна и вкладов Шоттки от парамагнитных ионов:

$$C_{th}(T) = \alpha_D C'_D(T) + \alpha_{E_1} C'_{E_1}(T) + \alpha_{E_2} C'_{E_2}(T) + \sum C_S(T) \quad (2.4)$$

При подгонке полной теплоемкости к экспериментальным величинам, будем ограничиваться температурами, лежащими в диапазоне 1,9 – 40 К, в котором использование всего двух вкладов Эйнштейна обосновано. В случаях чистого и легированного эрбием гранатов температура Дебая была равна 500 К [94; 95]. Для расчета вклада Эйнштейна использовались подгоночные параметры, такие как: температуры  $\theta_{E_1}$  и  $\theta_{E_2}$  и коэффициенты  $r_D$ ,  $r_{E_1}$ ,  $r_{E_2}$ . Для чистого кристалла  $GGG$  был учтен вклад Шоттки от ионов гадолиния. Подгоночными параметрами являлись разности энергий  $\Delta_i$  ( $i=1, 2, 3$ ) между возбужденными и основным крамерсовскими дублетами. Для легированного граната учитывался вклад ионов эрбия. Было выявлено слабое влияние дополнительного расщепления нижнего крамерсовского дублета на качество подгонки, ввиду наличия локальных полей. По этой причине была равна 1 К, так же, как и в работе [22]. Энергии остальных крамерсовских дублетов были равны значениям, определенным в [88].

Результаты аппроксимации представлены на рисунке 2.2. На рисунке изображены отдельные вклады в теплоемкость и их сумма. Из рисунка 2.2 (а, б)

следует, что при низких температурах теплоемкость можно полностью определить с помощью аномалий Шоттки. Значения всех подгоночных параметров приведены в таблице 1.

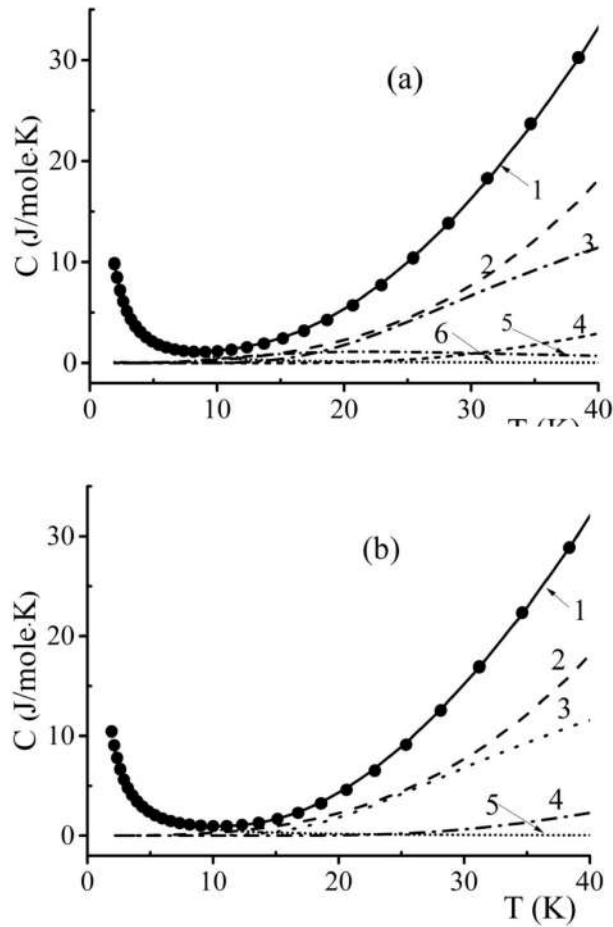


Рисунок 2.2 — Аппроксимация теплоемкости в кристаллах  $GGG:Er$  (a) и  $GGG$  (b) ниже 40 К. Кружки – экспериментальные данные. Сплошные линии (1) показывают полную рассчитанную теплоемкость; (2) – вклад Дебая; (3,4) – вклады Эйнштейна; (5) и (6) – аномалии Шоттки, индуцированные ионами  $Gd$  и  $Er$  соответственно.

Следует подчеркнуть, что рассчитанные величины расщепления основного мультиплета трехвалентных ионов гадолиния почти на порядок превышают теоретические оценки. Можно предположить, что в расщеплении играют значительную роль магнитные поля от соседних парамагнитных ионов гадолиния, как было показано в случае алюмо-эрбиевых гранатов [71; 22]. Из таблицы 1 видно, что легирование эрбием приводит к слабым изменениям подгоночных параметров для теплоемкости, однако даже при низкой концентрации эрбия вклад Шоттки, обусловленный наличием эрбия, является заметным.

Таблица 1 — Подгоночные коэффициенты  $r_D$ ,  $r_{E_1}$ ,  $r_{E_2}$  из соотношений (2.1 и 2.2), температуры Эйнштейна  $\theta_{E_1}$  и  $\theta_{E_2}$ , расщепления основного мультиплета ионов гадолиния на крамерсовские дублеты  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$ ,  $\Delta_3$

Образец	$r_D$	$\theta_{E_1}(K)$	$r_{E_1}$	$\theta_{E_2}(K)$	$r_{E_2}$	$\Delta_1(K)$	$\Delta_2(K)$	$\Delta_3(K)$
GGG	54,6	126	3	230	2,4	1,5	2,4	4,4
GGG:Er	54,6	127	3	210	2,4	1,5	2,4	4,2

Приложение внешнего магнитного поля вызывает расщепление крамерсовских дублетов, которое должно быть пропорционально полю. В результате рост теплоемкости с понижением температуры становится сначала более выраженным, а затем на кривых теплоемкости появляются максимумы, которые сдвигаются в сторону высоких температур с дальнейшим возрастанием поля. Зависимости положения максимумов теплоемкости от поля для легированного и нелегированного кристаллов *GGG* показаны на рисунке 2.3. Величина расщепления может быть рассчитана по формуле:

$$\Delta_m = \hbar g \mu_B B \quad (2.5)$$

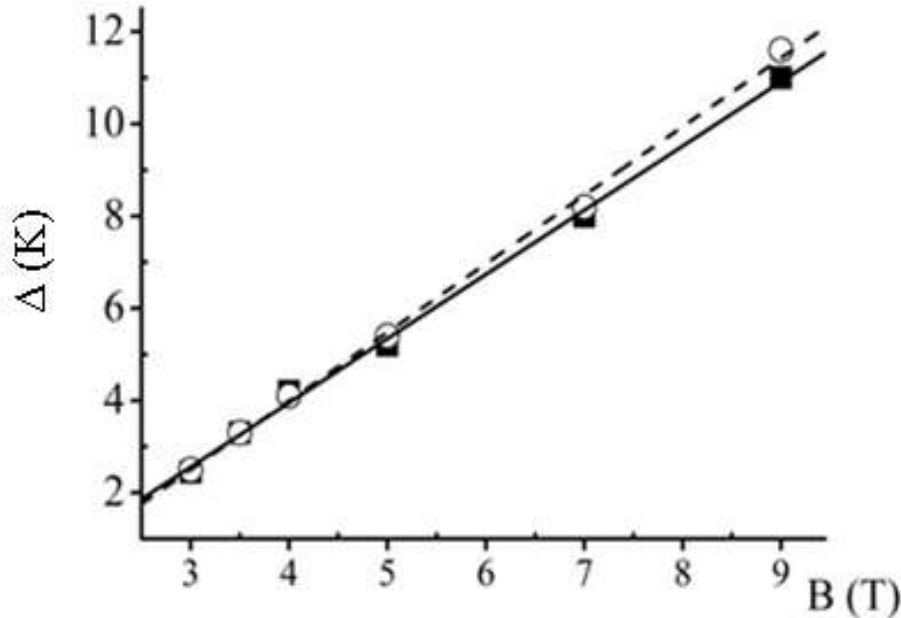


Рисунок 2.3 — Зависимости температуры максимумов теплоемкости  $\Delta$  от магнитного поля для кристаллов *GGG:Er* (открытые символы) и *GGG* (заполненные символы). Прямые линии показывают линейные аппроксимации.



Как и ожидалось, сдвиг максимума теплоемкости приблизительно линейно зависит от приложенного поля. Построение данных зависимостей позволило рассчитать  $g$  - фактор для исследованных образцов. Однако величины сдвига немного превышают оценки, сделанные с учетом значения  $g$  - фактора для ионов гадолиния, соответствующего нижнему спиновому мультиплету ( $g = 2$ ), а также данным электронного парамагнитного резонанса в чистом  $GGG$  [96]. Полученные значения приведены в таблице 2.

Таблица 2 — Величина  $g$ -фактора для кристаллов  $GGG:Er$  и  $GGG$

Образец	$GGG : Er$	$GGG$
$g$ -фактор	2,8	2,5

### 2.3 Магнитная энтропия

Проведенные измерения теплоемкости во внешних магнитных полях позволяют рассчитать изменение энтропии и магнитной энтропии от 1,9 К до некоторой температуры  $T$ . Данные экспериментальные зависимости показаны на рисунке 2.4 (а). В том случае, когда вклад в энтропию ниже 1,9 К оказывается незначительным, расчет изменения энтропии дает хорошее приближение для оценки, как полной энтропии, так и полной магнитной энтропии при  $T > 1,9$  К. Однако в чистом и легированном кристаллах  $GGG$  рост теплоемкости при понижении температуры ниже 10 К в нулевом и слабых магнитных полях указывает на значительную роль низкотемпературного вклада в энтропию. Поэтому для оценки увеличения энтропии в интервале от 0 до 1,9 К можно использовать теоретические зависимости, полученные выше, хотя такие оценки и не включают вклады короткодействующих и дальнедействующих магнитных корреляций.

Результаты расчета температурных зависимостей энтропии до 8 К представлены на рисунке 2.4 (а). Энтропия в нулевом поле рассчитывалась по формуле 1.20. Аналогичным образом находилась энтропия  $S_B(T)$  в поле  $B$ . Магнитный вклад в энтропию рассчитывался как разница энтропий в поле и в

отсутствие поля (формула 1.22). Магнитная энтропия для трех полей показана на рисунке 2.4 (b).

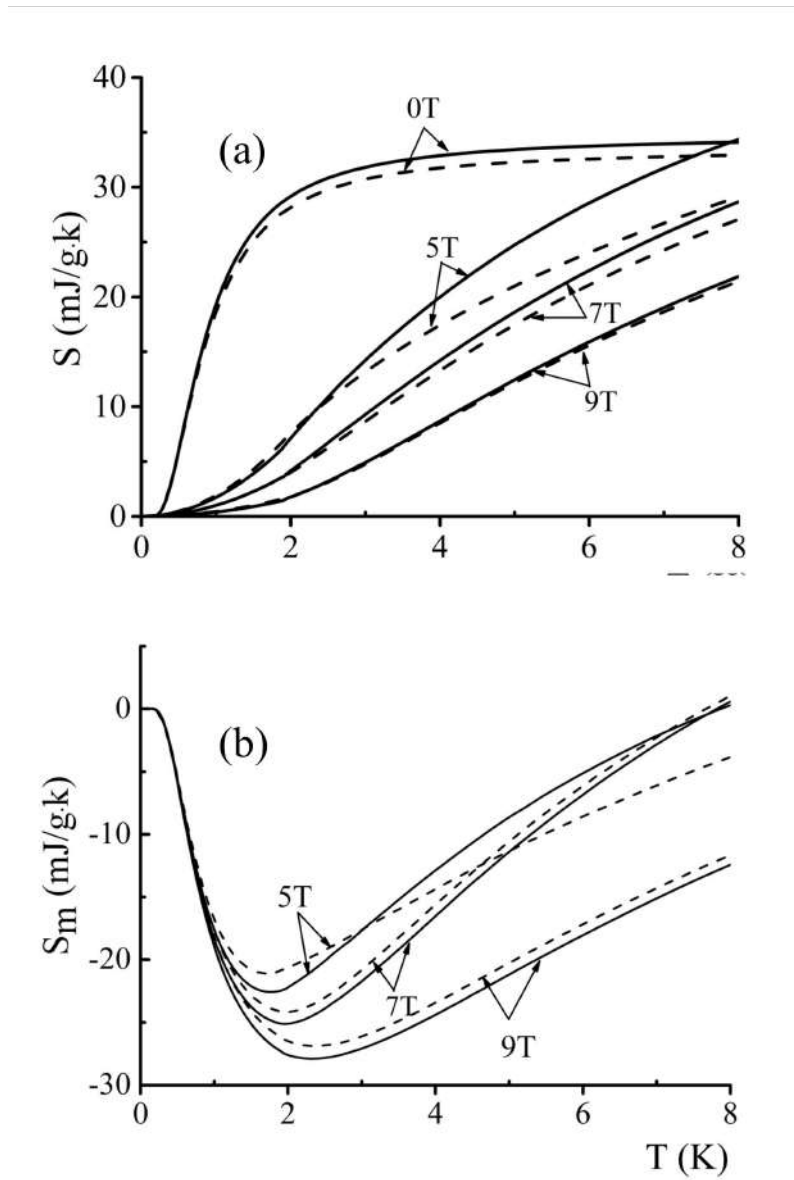


Рисунок 2.4 — Результаты расчета температурных зависимостей энтропии до 8 К для кристаллов  $GGG:Er$  (штриховые линии) и  $GGG$  (сплошные линии) при магнитных полях, указанных на рисунке (a); Рассчитанная магнитная энтропия для кристаллов  $GGG:Er$  (штриховые линии) и  $GGG$  (сплошные линии) при магнитных полях, указанных на рисунке (b).

Видно, что слабое легирование эрбием приводит к изменениям энтропии, сравнимым с влиянием значительного замещения галлия алюминием [96]. Отметим, что в диапазоне от 0 до 8 К магнитная энтропия отрицательна в чистом и легированном  $GGG$ . При этом легирование эрбием наиболее существенно сказывается на величине магнитной энтропии для полей около 5 Тл.

## 2.4 Выводы по главе 2

В данной главе была исследована величина теплоемкости кристаллов  $GGG:Er$  и чистого  $GGG$ . Результаты измерения величины теплоемкости показали следующее:

- в диапазоне от 1,9 до 40 К температурная зависимость теплоемкости, полученная из эксперимента для чистого и легированного эрбием кристаллов  $GGG$  представляется в виде суммы вкладов аномалий Шоттки, а также вкладов Дебая и Эйнштейна. Наличие аномалии Шоттки связано с присутствием ионов гадолиния и эрбия в составе  $GGG$ .
- расщепления основного спинового мультиплета гадолиния имеют величины, на порядок выше теоретических оценок.
- рассчитана энтропия и магнитная энтропия с использованием проведенного анализа теплоемкости.

В рамках работы следует отметить, что легированные эрбием кристаллы  $GGG$  могут быть предложены в качестве материалов для магнитных рефрижераторов благодаря большей величине магнитной энтропии.

### Глава 3. Теплоемкость смешанных иттрий-диспрозиевых алюминиевых гранатов

В настоящей главе приведены результаты экспериментальных исследований теплоемкости смешанных монокристаллов гранатов с общей формулой  $Dy_xY_{3-x}Al_5O_{12}$  ( $x = 0; 0,15; 0,50; 1,00; 1,50, 2,25; 3,00$ ). Измерения проводились в температурном диапазоне от 1,9 до 80 К в отсутствие приложенного к образцам магнитного поля и в полях до 6 Тл. Аналогично результатам главы 2 был выполнен расчет различных вкладов в теплоемкость в отсутствие внешнего магнитного поля. На основании полученных экспериментальных данных были вычислены величины энтропии и магнитной энтропии иттрий-диспрозиевых алюминиевых гранатов. Обсуждается природа аномалий теплоемкости в магнитном поле, связанных с особенностями структуры смешанных гранатов [97].

#### 3.1 Образцы и эксперимент

Смешанные монокристаллы граната  $Dy_xY_{3-x}Al_5O_{12}$  (DAG) выращивались с помощью вертикальной направленной кристаллизации в молибденовом тигле методом Бриджмена [98]. Для измерения теплоемкости из выращенных буль были вырезаны пластины, ориентированные перпендикулярно кристаллической оси  $|111|$ . Толщина пластин составляла  $\approx 0,3$  мм, площадь поверхности  $\approx 4$  мм<sup>2</sup>. При проведении измерений теплоемкости магнитное поле прикладывалось перпендикулярно поверхностям пластины.

#### 3.2 Теплоёмкость в нулевом поле

На рисунке 3.1 представлены экспериментальные зависимости теплоемкости серии образцов  $Dy_xY_{3-x}Al_5O_{12}$  в нулевом магнитном поле: в двойном логарифмическом масштабе в температурном диапазоне от 1,9 до 80 К и в линейном масштабе при температурах ниже 30 К.

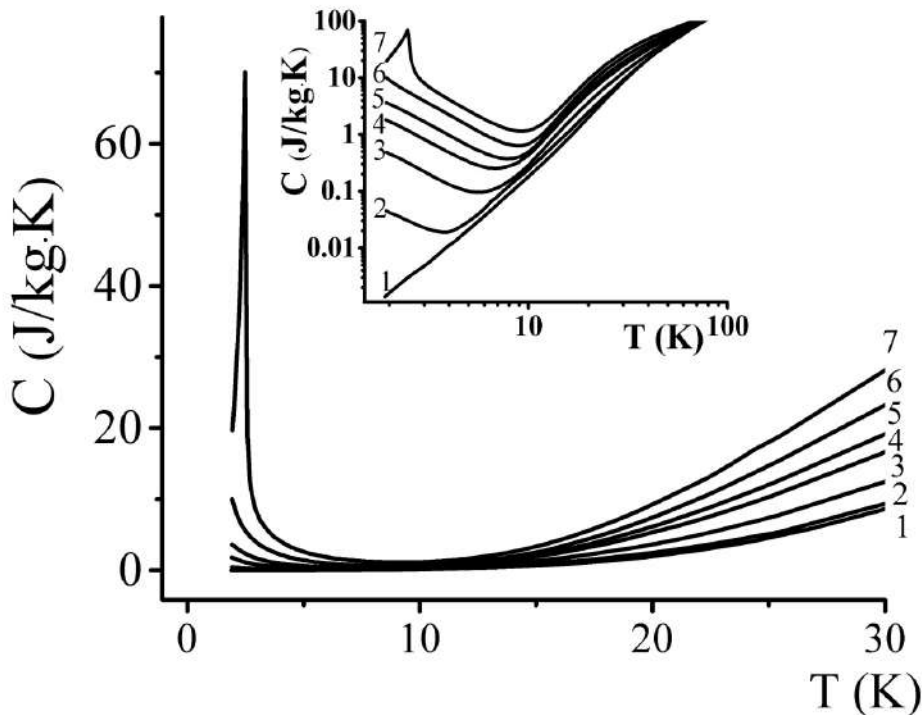


Рисунок 3.1 — Температурные зависимости теплоемкости для  $Dy_xY_{3-x}Al_5O_{12}$  ниже 30 К в нулевом магнитном поле с различной концентрацией иттрия. Цифрам 1, 2, 3, 4, 5, 6 на рисунке отвечают концентрации диспрозия  $x = 0; 0,15; 0,50; 1,00; 1,50; 2,25; 3,00$  соответственно. На вставке показана теплоемкость во всем температурном диапазоне от 1,9 до 80 К в двойном логарифмическом масштабе.

Как можно видеть из рисунка 3.1, для всех образцов кроме  $Y_3Al_5O_{12}$  наблюдается ярко выраженный рост теплоемкости при температурах ниже 10 К, при этом с увеличением концентрации иттрия низкотемпературный вклад в теплоемкость растет. Характерные для подобных соединений антиферромагнитные аномалии теплоемкости  $\lambda$ -типа наблюдались лишь в монокристалле  $Dy_3Al_5O_{12}$ . Для данного соединения пик на температурной зависимости теплоемкости отвечает температуре 2,48 К, что хорошо согласуется с температурой антиферромагнитного фазового перехода, полученной в работах [99; 100]. Для смешанных гранатов аномалия, связанная с антиферромагнитным переходом, не наблюдается в исследуемом диапазоне. Можно предположить, что переход находится ниже температурного предела измерений, то есть ниже 1,9 К.

Как отмечалось ранее в главах 1 и 2, величина теплоемкости монокристаллов с парамагнитными ионами может быть описана как совокупность

фононного вклада и аномалий Шоттки. Теплоемкость иттрий-алюминиевого граната, в решетке которого нет магнитных ионов ( $x = 0$ ), полностью обусловлена фононным вкладом, который при достаточно низкой температуре можно описать с помощью модели Дебая. Анализ экспериментальных данных позволяет оценить температуру Дебая путем аппроксимации температурной зависимости теплоемкости для  $YAG$  с использованием обычного соотношения для молярного дебаевского вклада. Аппроксимация при температурах до 15 К позволила определить температуру Дебая для иттрий-алюминиевого граната, равную 730 К (см. формулу 2.1). Температура Дебая для диспрозий-алюминиевого граната составляла около 500 К [99].

Многие физические свойства смешанных редкоземельных алюминиевых гранатов хорошо описываются законом Вегарда [101], поэтому можно предположить, что температура Дебая для смешанных диспрозий-иттриевых гранатов изменяется линейно в зависимости от состава граната. Таким образом, зная температуры для чистых алюминиевых гранатов, можно оценить температуры и для диспрозий-иттриевых гранатов. Рассчитанные значения температур Дебая приведены в таблице 3. Полученные значения необходимы для дальнейшего вычисления подгоночных параметров величины теплоемкости.

Таблица 3 — Температуры Дебая исследуемых образцов

Образец	$\theta$ , (К)
$Y_3Al_5O_{12}$	730
$Dy_{0,15}Y_{2,85}Al_5O_{12}$	719
$Dy_{0,5}Y_{2,5}Al_5O_{12}$	692
$Dy_1Y_2Al_5O_{12}$	653
$Dy_{1,5}Y_{1,5}Al_5O_{12}$	615
$Dy_{2,25}Y_{0,75}Al_5O_{12}$	556
$Dy_3Al_5O_{12}$	500

Появление ионов диспрозия в решетке граната приводит к аномалиям Шоттки в теплоемкости. Для расчета вклада Шоттки воспользуемся формулой 1.14, где  $\Delta$  - магнитное расщепление основного дублета. Аналогично ранее

описанному галлий-гадолиниевому гранату  $Gd_3Ga_5O_{12}$ , легированному эрбием, в нулевом магнитном поле проводим полный расчет теплоемкости.

Уровни энергии ионов трехвалентного диспрозия в  $DAG$  и в некоторых смешанных иттрий-диспрозиевых гранатах представлены в работах [102; 103; 104]. Основной мультиплет  ${}^6H_{15/2}$  расщеплен кристаллическим полем на восемь крамерсовых дублетов. Энергии возбужденных дублетов слабо меняются с концентрацией  $Dy$ . Первый и второй возбужденные дублеты были зафиксированы при 101 К и около 168 К относительно основного дублета в монокристаллах  $DAG$ . В разбавленных  $Dy:YAG$  и  $YAG$ , допированных 5 и 10%  $Dy$ , соответствующие щели составляли 87 и 146 К, 88 и 145 К, 82 и 141 К соответственно. Более высокие дублеты (выше 200 К) незначительно заселяются при низких температурах и не могут заметно повлиять на величину теплоемкости. Поскольку самый нижний возбужденный дублет отделен более чем на 80 К от основного дублета, он и более высокие дублеты не могут отвечать за сильное увеличение теплоемкости, показанное на рисунке 3.1 при температурах ниже 8 К. Увеличение теплоемкости с понижением температуры ранее также сообщалось для эрбий-иттриевых гранатов [22; 71]. Ионы эрбия  $Er^{3+}$  в решетке граната имеют дважды вырожденные уровни, а расстояние между основным и первым возбужденным дублетами составляет 32 К. Таким образом, штарковское расщепление вырожденных уровней в кристаллическом поле не вызывает низкотемпературного повышения теплоемкости в эрбиевых, а также и в диспрозиевых гранатах. Для объяснения аномального поведения теплоемкости в эрбиевых-иттриевых гранатах в работах [22; 71] было высказано предположение, что основной крамерсовый дублет расщепляется локальными магнитными полями, вызванными соседними магнитными ионами. Расстояние между двумя синглетами может быть порядка 1 К. В этом случае увеличение теплоемкости также описывается формулой 1.4.

В главе 2 часть 2.1 обсуждались результаты исследования гранатов, легированных эрбием. При дальнейшем анализе полученных результатов был использован аналогичный подход. Температурная зависимость теплоемкости в нулевом поле для всех исследованных диспрозий-иттриевых гранатов при температурах ниже 15 К аппроксимировалась суммой вкладов Дебая и Шоттки. Параметрами аппроксимации для такой обработки данных служат расщепление основного дублета  $\Delta$  и разность между низшими энергетическими уровнями и первым возбужденным крамерсовым дублетом  $\Delta_1$ . На рисунке 3.2 (a – f)

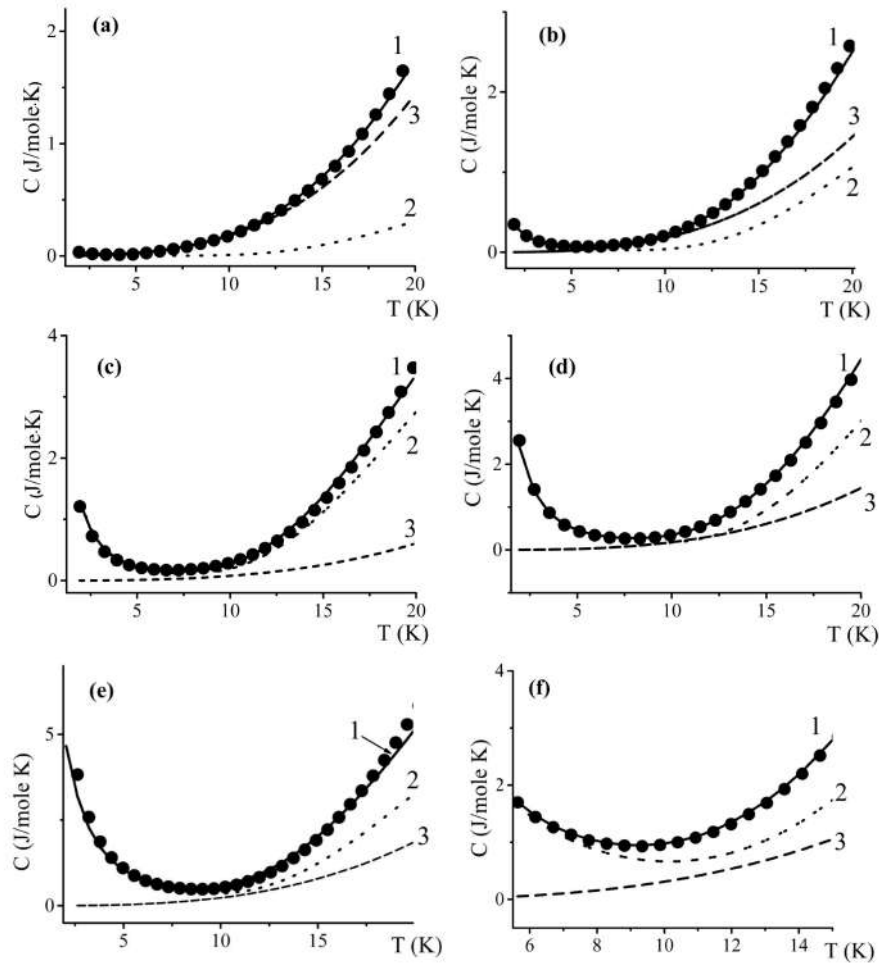


Рисунок 3.2 — Аппроксимация теплоемкости в кристалле  $Dy_xY_{3-x}Al_5O_{12}$  (где  $x = 0,15$  (a);  $0,50$  (b);  $1,00$  (c);  $1,50$  (d),  $2,25$  (e);  $3,00$  (f)). Кружки – экспериментальные данные. Сплошная линия показывает полную рассчитанную теплоемкость (1), пунктирная линия - аномалии Шоттки (2), штриховая линия - вклад Дебая.

представлены аппроксимации для смешанных иттрий-диспрозиевых гранатов с концентрациями диспрозия  $x = 0,15; 0,50; 1,00; 1,50; 2,25; 3,00$ . Поскольку на теплоемкость  $DAG$  влияет  $\lambda$ -аномалия при антиферромагнитном фазовом переходе, экспериментальные данные для  $DAG$  аппроксимировались в диапазоне от 5,5 до 15 К. Для остальных образцов, аппроксимация проводилась при температурах от 1,9 К.

Из рисунков видно, что подгонка по двум вкладам, Дебая и Шоттки, дает очень хорошие результаты в диапазоне от 1,9 и до 15 К. Таким образом при проведении аппроксимации был определен параметр  $\Delta$ .

На рисунке 3.3 представлена зависимость  $\Delta$  от состава  $x$ . Как можно видеть из данного, значение величины расщепления растет с увеличением  $x$ .



Данное поведение естественно, так как расщепление уровней осуществляется с помощью магнитной связи с соседними ионами диспрозия. В случае диполь-дипольного взаимодействия, которое играет важную роль для *DAG* [99; 105], расщепление должно быть пропорционально  $x$ .

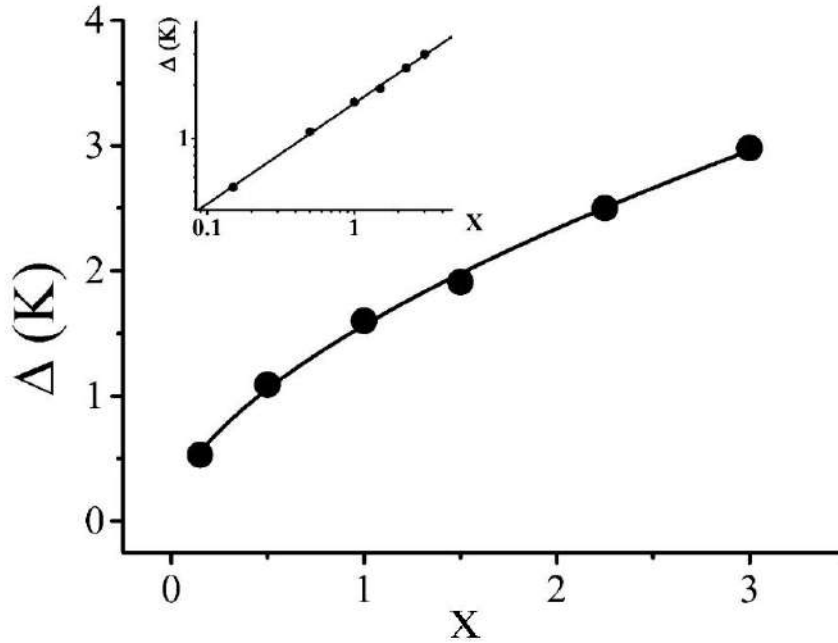


Рисунок 3.3 — Зависимость  $\Delta$  от количества ионов диспрозия. На вставке представлена данная зависимость в двойном логарифмическом масштабе.

Анализ зависимости  $\Delta$  от  $x$  в двойном логарифмическом масштабе позволил определить, что  $\Delta \sim x^{0,57}$ .

Таблица 4 — Скорректированные значения расщепления основного дублета для ионов  $Dy^{3+}(\Delta)$  и энергии первого возбужденного уровня ( $\Delta_1$ )

Образец	$\Delta$ , К	$\Delta_1$ , К
$Y_3Al_5O_{12}$	0,53	75
$Dy_{0,5}Y_{2,5}Al_5O_{12}$	1,09	88
$Dy_1Y_2Al_5O_{12}$	1,60	90
$Dy_{1,5}Y_{1,5}Al_5O_{12}$	1,91	97
$Dy_{2,25}Y_{0,75}Al_5O_{12}$	2,50	103
$Dy_3Al_5O_{12}$	2,98	103

Параметрами аппроксимации экспериментальных температурных зависимостей теплоемкости являлись также разности энергий:  $\Delta$  – расщепление основного крамерсова дублета,  $\Delta_1$  – разность между основным и первым возбужденным уровнем. Вклад Эйнштейна для  $Dy_xY_{3-x}Al_5O_{12}$  не учитывался. При расчете вкладов Шоттки значения энергетических уровней немного корректировались в зависимости от концентрации иттрия и диспрозия.

Оценка значений  $\Delta$  и  $\Delta_1$  приведена в таблице 4 для чистого  $DAG$  и для смешанных гранатов. Полученные данные находятся в хорошем соответствии с результатами работ [102; 103; 104].

Согласно данным, представленным в таблице, видно, что при увеличении концентрации диспрозия происходит небольшое увеличение значений  $\Delta$  и  $\Delta_1$ .

### 3.3 Теплоемкость в магнитном поле

После изучения теплоемкости в отсутствии внешнего магнитного поля были проведены исследования в различных магнитных полях. Известно, что влияние магнитного поля на систему штарковских уровней в решетке диспрозиевого граната является сильно анизотропным [106; 107]. Ионы диспрозия в элементарной ячейке разделены на 3 группы с главными осями тензора  $g_z$ , ориентированными вдоль трех кристаллографических осей.

Исследования ЭПР показали, что параллельная составляющая  $g_z$  в  $g$ -тензоре близка к 18, а две перпендикулярные составляющие  $g_x$  и  $g_y$  значительно меньше и приближенно равны 0,5 [106]. Так как исследуемые образцы граната были пластинами, грани которых были вырезаны перпендикулярно направлению [111], расщепление дублетов в них должно определяться одним и тем же  $g$ -фактором для трех групп ионов диспрозия:

$$g = \sqrt{g_z^2 + g_x^2 + g_y^2}/3 \approx 10,4 \quad (3.1)$$

Это означает, что на температурной зависимости теплоемкости при приложении магнитного поля должен наблюдаться один максимум, связанный с расщеплением основного дублета с  $g \approx 10$ .

Полученные экспериментальные зависимости теплоемкости при различных значениях магнитного поля от 0 до 6 Тл в диапазоне температур от 1,9 до

20 К представлены на рисунках 3.4 (a – f). Как видно из полученных результатов, наблюдается сильная зависимость теплоемкости от магнитного поля. При приложении магнитного поля в 1 Тл наблюдалось появление выраженного максимума. С увеличением приложенного магнитного поля положение максимума смещалось в сторону больших температур. Помимо смещения максимума происходило его размытие. Также форма пика оказалась несколько отличной от зависимости, описанной соотношением 1.4, что связано с расщеплением основного кramerсового дублета в магнитном поле  $B$ .

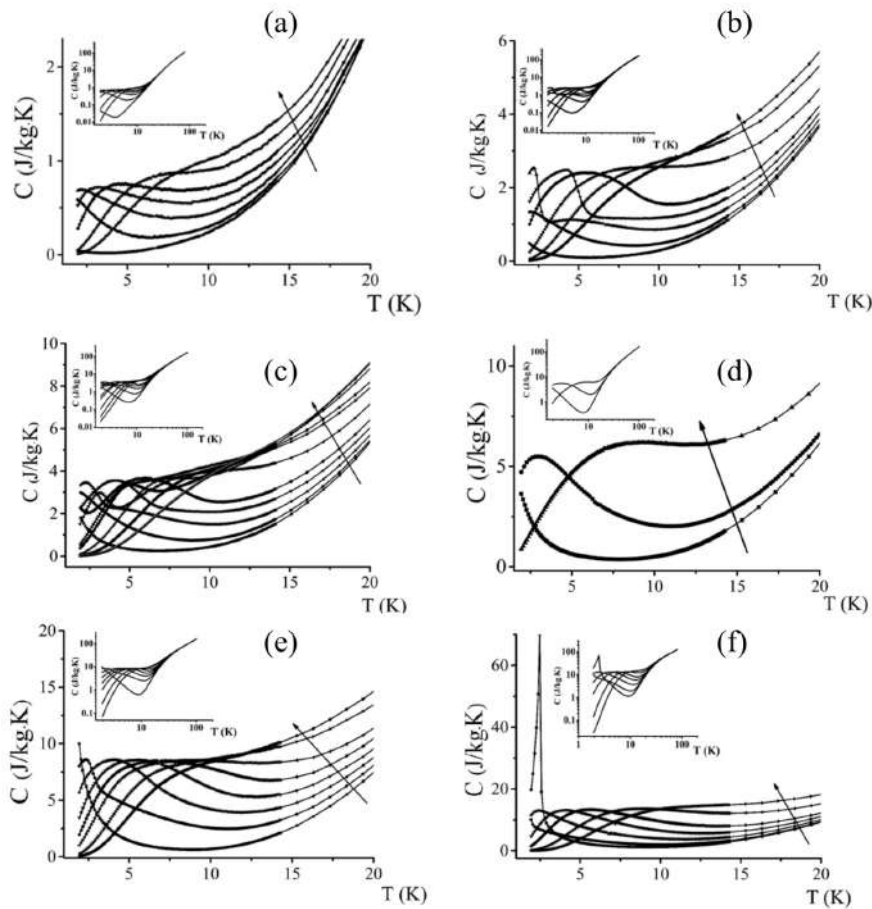


Рисунок 3.4 — Температурные зависимости теплоемкости для  $Dy_xY_{3-x}Al_5O_{12}$  (где  $x = 0,15$  (a);  $0,50$  (b);  $1,00$  (c);  $1,50$  (d),  $2,25$  (e);  $3,00$  (f)) в различных магнитных полях при температурах от 1,9 до 20 К. На вставках показаны данные зависимости в температурном диапазоне от 1,9 до 100 К в двойном логарифмическом масштабе. Величины магнитных полей в данных измерений составляли: 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0 Тл. Стрелкой показано направление увеличения магнитного поля.

Величина расщепления рассчитывалась по формуле (2.5). В качестве примера на рисунке 3.5 показана зависимость  $\Delta_m$  от  $B$  для образца  $Dy_{2,25}Y_{0,75}Al_5O_{12}$ .

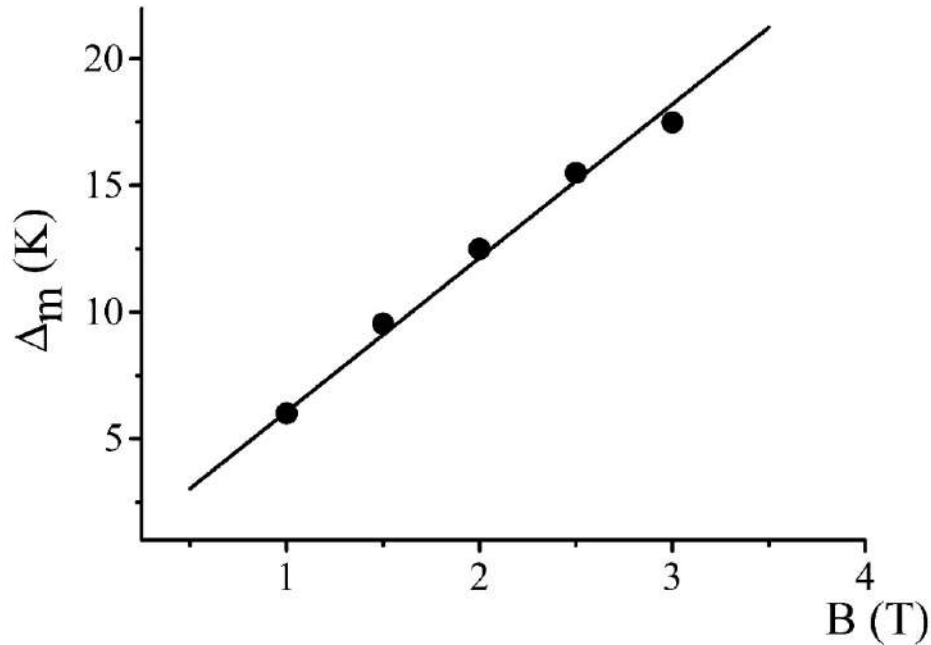


Рисунок 3.5 — Зависимость расщепления основного крамерсового дублета от магнитного поля  $B$  для кристалла  $Dy_{2,25}Y_{0,75}Al_5O_{12}$ . Сплошная линия отвечает линейной аппроксимации данной зависимости.

Построение данных зависимостей позволили рассчитать  $g$ -фактор для гранатов с  $x = 0,15; 0,50; 1,00; 1,50; 2,25; 3,00$ . Полученные значения приведены в таблице 5. Величина  $g$ -фактора лежит в диапазоне от 8,4 до 10,4. Значение  $g$ -фактора для  $DAG$  составило 10,4, что находится в полном соответствии с приведенной выше оценкой и результатами [106]. Для остальных образцов отклонения  $g$ -фактора могут быть вызваны искажениями максимума из-за неупорядоченности замещения в смешанных кристаллах, а также отклонениями в ориентациях образцов в магнитном поле.

Таблица 5 — Величина  $g$ -фактора для ионов  $Dy^{3+}$  в  $c$ -положениях в монокристаллах  $Dy_xY_{3-x}Al_5O_{12}$

$x$	0,15	0,5	1	1,5	2,25	3
$g$ -фактор	8,4	10,2	10,3/ $\sim 5$	10,4	10,1	10,3

Отклонения от случайного распределения ионов в кристаллических твердых растворах влияют на практическое применение данных соединений. Для получения информации о порядке замещения и стехиометрии в смешанных кристаллах был проведен дополнительный анализ полученных экспериментальных данных теплоемкости в магнитном поле.

Монокристаллы *DAG* имеют известные дефекты стехиометрии, когда ионы диспрозия попадают в октаэдрические *a* - положения [21]. Данные особенности дают слабые дополнительные линии в спектрах ЭПР диспрозия с *g*-факторами отличными от *g* - факторов  $Dy^{3+}$  в стехиометрических кристаллах [106]. Можно предположить, что ионы диспрозия в *a* - положениях являются причиной возникновения побочных высокотемпературных пиков, которые накладываются на основные пики величины теплоемкости в *DAG* и изученных в данной работе смешанных кристаллах. Величина *g* - фактора для данных пиков составляет 18.

Теплоемкость в магнитных полях, наблюдаемая для смешанного граната с  $x = 1$  заметно отличается. Помимо слабого плеча, связанного с  $g \sim 18$ , наблюдается два выраженных пика схожей интенсивности, что является нестандартным для такого типа зависимостей.

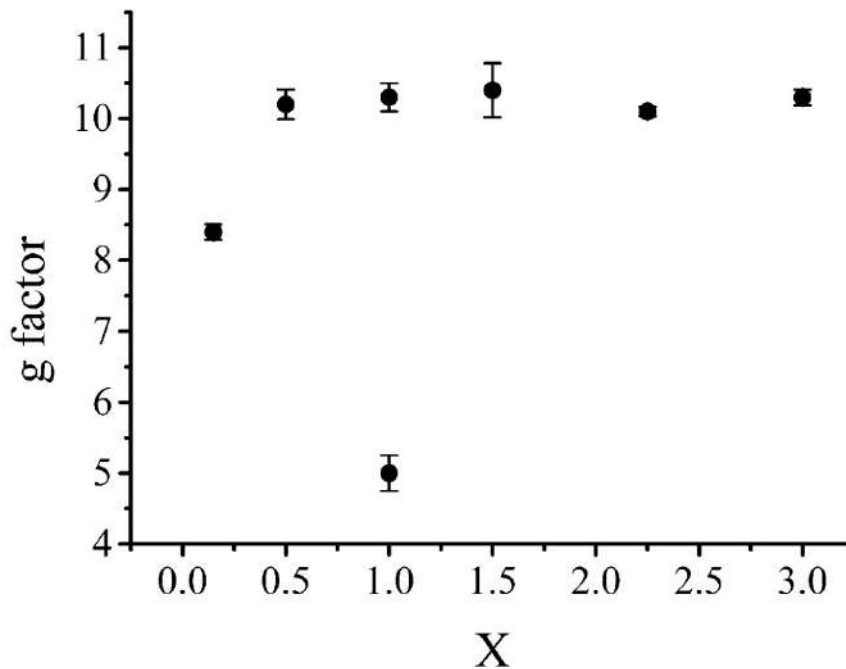


Рисунок 3.6 — Зависимость расщепления основного крамерсова дублета от магнитного поля  $B$  для кристалла  $Dy_{2,25}Y_{0,75}Al_5O_{12}$ . Сплошная линия отвечает линейной аппроксимации данной зависимости.

Положение первого максимума, обнаруженного на температурной зависимости теплоемкости для  $Dy_1Y_2Al_5O_{12}$ , который отчетливо виден при приложении магнитного поля от 1 до 3 Тл, согласуется с позициями максимума в других смешанных гранатах с  $g \sim 10$ . Второй максимум хорошо виден в полях от 3 до 6 Тл и соответствует  $g \sim 5$ . Поскольку пики, соответствующие  $g \sim 5$  и  $g \sim 10$ , имеют сравнимые интенсивности, пик с  $g \sim 5$  не может быть связан с ионами  $Dy$  в положениях, отличных от с-положения в решетке. Поэтому можно предполагать, что аномальное поведение температурной зависимости теплоемкости в магнитном поле обусловлено неоднородностью распределения ионов  $Dy^{3+}$  и  $Y^{3+}$  по с-положениям. Появление второго пика может возникать из-за появления групп ионов  $Dy^{3+}$ , характеризующихся  $g \sim 5$ , то есть возникает кластеризация в твердом растворе для конкретного состава с  $x = 1$ . На рисунке 3.6 представлены зависимости величины  $g$ -фактора от количества соотношения ионов иттрия и диспрозия в смешанном гранате  $Dy_xY_{3-x}Al_5O_{12}$ .

### 3.4 Магнитная энтропия

Для диспрозий-иттриевых гранатов были рассчитаны величины энтропии и магнитной энтропии. Полученные зависимости представлены на рисунках 3.7 (a – f).

Как можно видеть из результатов, при увеличении концентрации диспрозия наблюдается рост энтропии во всех исследуемых магнитных полях. Также можно отметить, что при  $x$  больше 1,5 величина магнитной энтропии положительна, а при  $x$  равных или меньших 1,5 значения магнитной энтропии становятся отрицательными.

Магнитную энтропию в исследуемых гранатах можно сравнить с энтропией в некоторых магнитокалорических материалах, которые исследуются для применения в магнитных рефрижераторах [108]. Разница между энтропией в ненулевом и нулевом магнитном поле, обнаруженная для диспрозий-иттриевых гранатов, лишь немногим меньше, чем в хром-калий-квасцовом и диспрозий-галлиевом гранатах [109], и примерно в три раза меньше, чем максимальная магнитная энтропия в магнитном поле в безводном фосфате гадолиния [110]. Так как рассчитанная магнитная энтропия для смешанных диспрозий-иттрий-

алюминиевых гранатов имеет тот же порядок величины, что и для известных магнитокалорических материалов, можно предположить применимость этих гранатов для разработки адиабатических магнитных рефрижераторов.

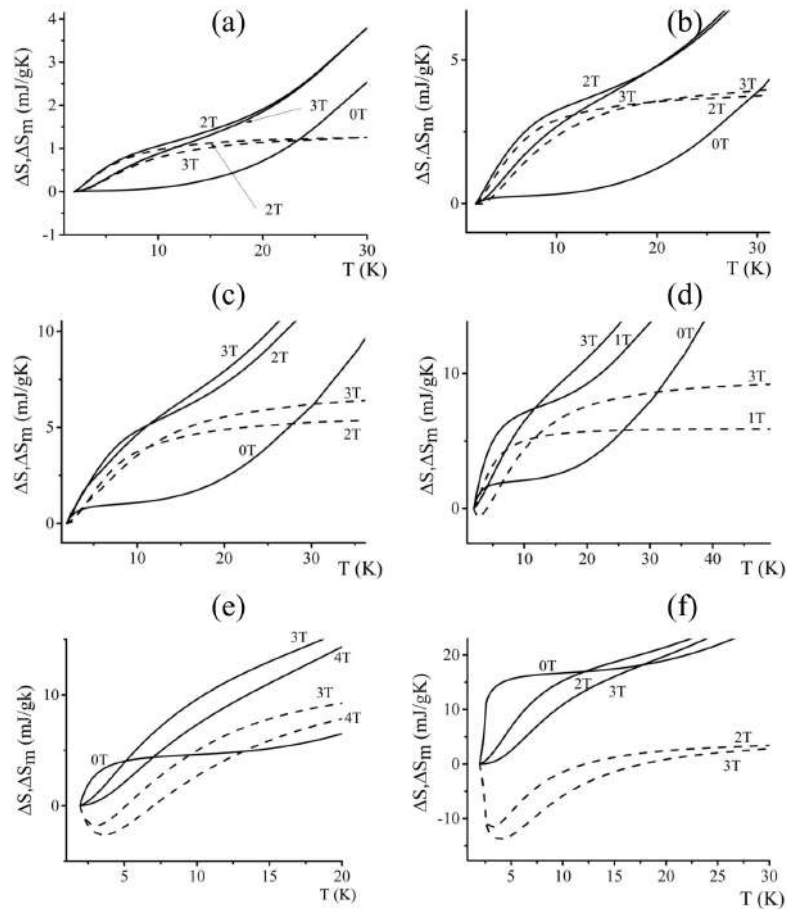


Рисунок 3.7 — Изменение энтропии (сплошные линии) и изменение магнитной энтропии (пунктирные линии) для  $Dy_xY_{3-x}Al_5O_{12}$  ( $x = 0,15(a); 0,50(b); 1,00(c); 1,50(d), 2,25(e); 3,00(f)$ ). Значения магнитных полей указаны на рисунке.

### 3.5 Выводы по главе 3

В данной главе была исследована величина теплоемкости кристаллов  $Dy_xY_{3-x}Al_5O_{12}$  ( $x = 0; 0,15; 0,50; 1,00; 1,50, 2,25; 3,00$ ). Результаты исследований теплоемкости кристаллов показали следующее:

- при нулевом внешнем магнитном поле величина теплоемкости может быть описана суммой фононного (дебаевского) вклада и вклада аномалий Шоттки, обусловленных заселенностью штарковских уровней и расщепленным основным крамерсовым дублетом;
- расщепление было вызвано взаимодействием с соседними магнитными ионами и увеличивалось с увеличением концентрации диспрозия ( $x$ ) по закону  $\Delta \sim x^{0,57}$ ;
- для зависимостей теплоемкости в магнитном поле для гранатов, содержащих диспрозий, за исключением образца с  $x = 1$ , характерно наличие максимума, вызванного расщеплением крамерсова дублета, и выявляется плечо, связанное с ионами  $Dy^{3+}$  в  $a$ -положениях;
- появление двух интенсивных максимумов в образце  $Dy_xY_{3-x}Al_5O_{12}$  (где  $x = 1,00$ ), с соответствующими  $g$ -факторами  $g \sim 10,7$  и  $g \sim 5$ .

Представленные результаты продемонстрировали потенциальную способность магнитокалориметрии изучать порядок замещения и стехиометрию в кристаллических растворах. Расчетная магнитная энтропия для смешанных иттрий-алюминиевых гранатов диспрозия была того же порядка по величине, что и для известных магнитокалорических материалов, что предполагает применимость этих гранатов в магнитных рефрижераторах.



## Глава 4. Измерение теплоемкости в монокристаллах и стеклах ряда редкоземельных пентафосфатов ( $NdP_5O_{14}$ , $GdP_5O_{14}$ , $YbP_5O_{14}$ , $SmP_5O_{14}$ , $CeP_5O_{14}$ )

В настоящей главе будут рассмотрены особенности низкотемпературной теплоемкости в монокристаллах и стеклах ряда редкоземельных пентафосфатов ( $NdP_5O_{14}$ ,  $GdP_5O_{14}$ ,  $YbP_5O_{14}$ ,  $SmP_5O_{14}$ ,  $CeP_5O_{14}$ ).

Измерения проводились в температурном диапазоне от 1,9 до 100 К в отсутствие приложенного к образцам магнитного поля и в полях до 9 Т. На основании полученных экспериментальных данных были вычислены величины энтропии и магнитной энтропии в монокристаллах и стеклах ряда редкоземельных пентафосфатов [111].

### 4.1 Теплоемкость в нулевом магнитном поле

Температурная зависимость теплоемкости в нулевом магнитном поле показана на рисунке 4.1 для монокристалла  $NdP_5O_{14}$ . На вставке к рисунку показана зависимость теплоемкости в двойном логарифмическом масштабе. Как можно видеть из рисунка 4.1, величина теплоемкости в логарифмическом масштабе в области низких температур (до 10 К) имеет небольшой «хвостик». Данный «хвостик» обладает слабой интенсивностью и не связан с парамагнитными ионами  $Nd^{3+}$ . Полученный вид кривой, возможно, связан с дефектами в кристалле.

Для монокристалла и стекла с содержанием гадолиния  $GdP_5O_{14}$  полученные экспериментальные зависимости теплоемкости в нулевом магнитном поле представлены на рисунке 4.2. Как в монокристалле, так и в стекле пентафосфата гадолиния полученные результаты при низкой температуре можно описать совокупностью фононного вклада и аномалий Шоттки. Но при этом теплоемкость стекол при  $T \approx 10$  К превышает теплоемкость монокристаллов соответствующего состава. Что объясняется вкладом в теплоемкость двухуровневых систем.

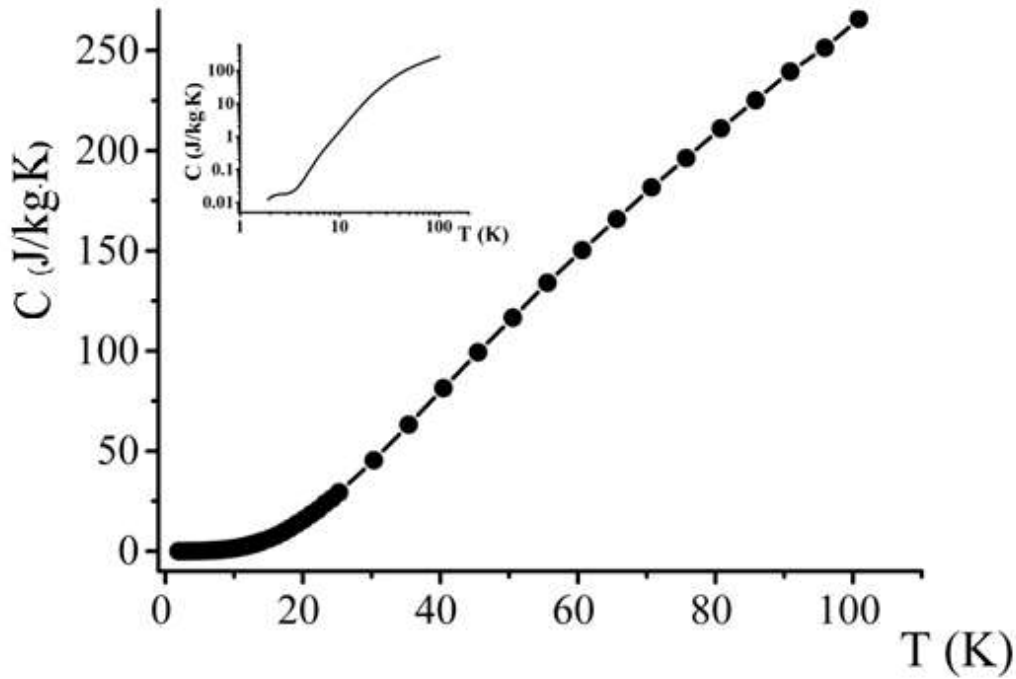


Рисунок 4.1 — Температурные зависимости теплоемкости для монокристалла  $NdP_5O_{14}$  в нулевом магнитном поле. На вставке показана теплоемкость во всем температурном диапазоне от 1,9 до 100 К в двойном логарифмическом масштабе.

На рисунке 4.3 представлена температурная зависимость величины теплоемкости для монокристалла  $YbP_5O_{14}$ . На вставке представлена данная зависимость в двойном логарифмическом масштабе. В диапазоне низких температур (1,9 - 10 К) имеет место излом температурной зависимости. Данный излом не связан с вкладом Дебая, и появляется также из-за влияния неконтролируемых примесей.

Температурные зависимости величины теплоемкости для пентафосфатных стекол  $ReP_5O_{14}$  ( $Re = Sm, Ce, Gd$ ) представлены на рисунке 4.4 в двойном логарифмическом масштабе.

Как отмечалось ранее в главах 1 и 2, теплоемкость монокристаллов ( $NdP_5O_{14}$ ,  $GdP_5O_{14}$ ,  $YbP_5O_{14}$ ) может быть описана фононным вкладом, аномалией Шоттки и особенностями, вызванными магнитными и структурными фазовыми переходами [31]. В случае исследований стекол пентафосфатов, теоретические оценки теплоемкости в температурном диапазоне от 1,9 до 15 К осложнены размытостью энергетических уровней из-за локальных неоднородностей структуры.

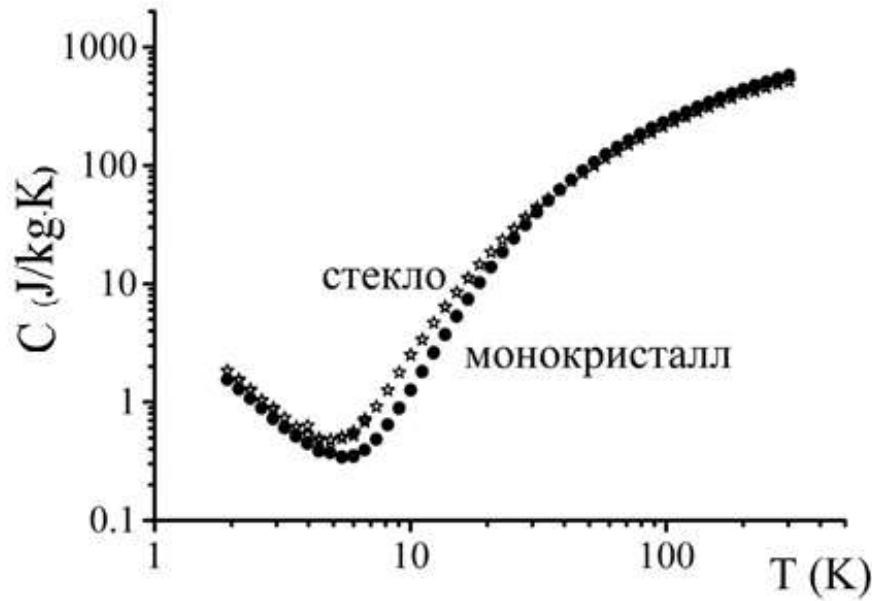


Рисунок 4.2 — Температурные зависимости теплоемкости для монокристалла  $GdP_5O_{14}$  и пентафосфатного стекла  $GdP_5O_{14}$  в нулевом магнитном поле.

Для описания теплоемкости пентафосфатов будем использовать тот же метод, что и в случае с описанием теплоемкости гранатов: чистого и легированного эрбием  $GdP_5O_{14}$  и  $YbP_5O_{14}$  в нулевом магнитном поле. Теоретический расчет полной теплоемкости будем производить согласно выражению (2.4). Для вкладов Дебая и Шоттки воспользуемся формулами (2.1) и (2.3) соответственно. На рисунках 4.5 (а-с) представлены аппроксимации величины теплоемкости для монокристаллов  $NdP_5O_{14}$ ,  $GdP_5O_{14}$ ,  $YbP_5O_{14}$ . Из рисунков видно, что подгонка по двум вкладам, Дебая и Шоттки, дает хорошие результаты в диапазоне от 1,9 и до 15 К для монокристаллов  $NdP_5O_{14}$ ,  $YbP_5O_{14}$  и в диапазоне от 1,9 до 10 К для монокристалла  $GdP_5O_{14}$ . Параметром аппроксимации экспериментальных температурных зависимостей теплоемкости было расщепление основного дублета  $\Delta$ . Вклад Эйнштейна для данных образцов не учитывался.

Для пентафосфатных стекол  $ReP_5O_{14}$  ( $Re = Sm, Ce, Gd$ ) аппроксимации величины теплоемкости не проводилось в связи с нарушением структуры и, следовательно, сильным размытием энергетических уровней.

В монокристалле пентафосфата неодима основной мультиплет  $^4I_{9/2}$  расщеплен кристаллическим полем на пять Крамерсовых дублетов. Первый дублет имеет энергию  $84 \text{ см}^{-1}$  (121 К) по отношению к основному дублету. Два следующих дублета имеют энергию 305 и 369 К [112]. Кристалл пентафосфата неодима относится к моноклинной симметрии. По структуре монокристалл  $NdP_5O_{14}$  со-

стоит из поперечно сшитых двойных цепочек тетраэдров  $PO_4$  с общими углами, проходящих параллельно кристаллографической оси  $a$ . Каждый атом  $Nd$  координирован восемью атомами  $O$  [113]. Молекулярный вес  $NdP_5O_{14} = 523,10$  г/моль. Из наклона кривой при температурах меньше 10 К, где еще не проявляются аномалии Шоттки, можно определить температуру Дебая. Данная аппроксимация позволила рассчитать, что для монокристалла  $NdP_5O_{14}$  температура Дебая равна 375 К.

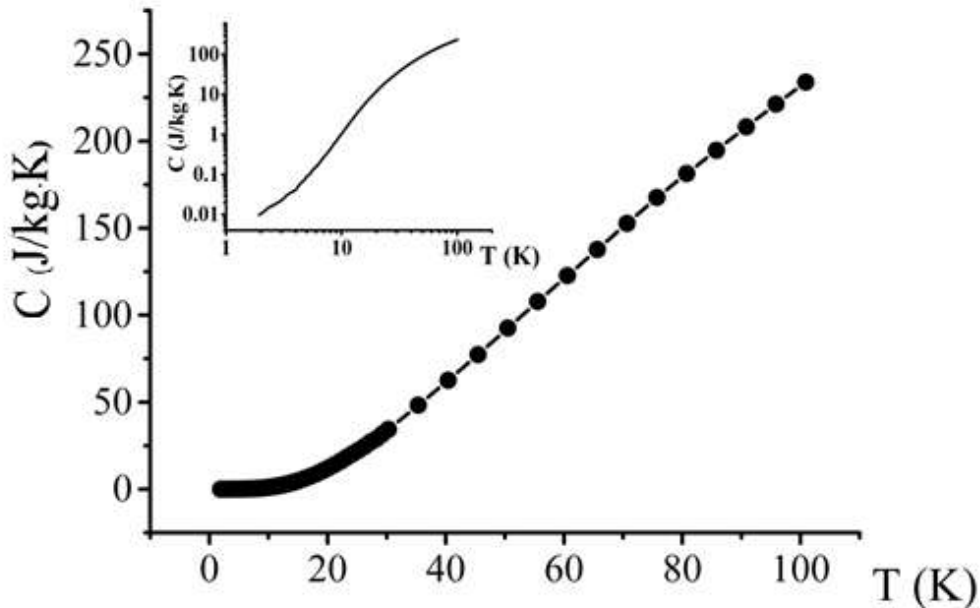


Рисунок 4.3 — Температурные зависимости теплоемкости для монокристалла  $YbP_5O_{14}$  в нулевом магнитном поле. На вставке показана теплоемкость во всем температурном диапазоне от 1,9 до 100 К в двойном логарифмическом масштабе.

В монокристалле  $GdP_5O_{14}$  для того чтобы проанализировать вклад Шоттки в теплоемкость, необходимо знать структуру уровней ионов  $Gd^{3+}$ . Согласно [52] нижним является спиновый мультиплет  $^8S_{7/2}$ . Остальные уровни энергии отстоят более, чем на  $30000\text{ см}^{-1}$  от основного мультиплета. Нижний мультиплет слабо взаимодействует с кристаллическим полем. Полученные значения энергии низкоэнергетических возбуждений для иона  $Gd^{3+}$  в монокристалле  $GdP_5O_{14}$  составляли  $\Delta = 1,3$  К и стекле  $\Delta = 1,4$  К. Полученная величина отражает лишь усредненный характер значений  $\Delta$ , так как, например, для иона  $Gd^{3+}$  в галлий-гадолиниевом гранате ( $GGG$ ) наблюдалась структура уровней с энергиями 0; 0,43; 0,72; 0,86 К [114]. При расчете значений  $\Delta$  наилучшего согласования расчетной и экспериментальной температурных зависимостей удалось

добиться при значении температуры Дебая равной 400 К. Молекулярный вес  $GdP_5O_{14}$  составлял 536,11 г/моль .

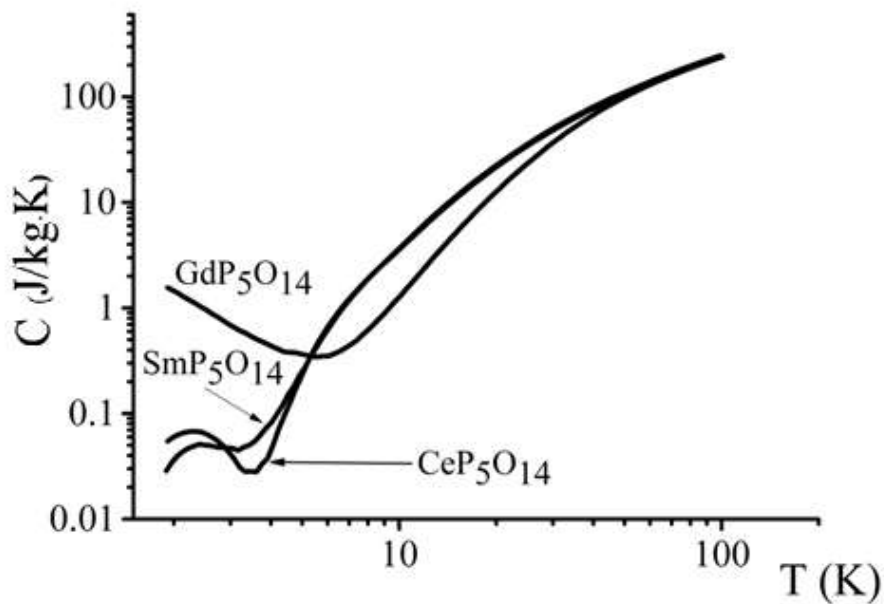


Рисунок 4.4 — Температурные зависимости теплоемкости пентафосфатных стекол  $ReP_5O_{14}$  ( $Re = Sm, Ce, Gd$ ) в нулевом магнитном поле.

Монокристалл  $YbP_5O_{14}$  также имеет моноклинную структуру. Параметры решетки составляют:  $a = 12,830(3)$ ,  $b = 12,676(3)$ ,  $c = 12,337(3)$ ,  $S = 91,25(2)$ ,  $z = 8$  [115]. Электронная конфигурация  $4f^{13}$  для свободного иона  $Yb^{3+}$  имеет только два уровня:  $^2F_{5/2}$  и  $^2F_{7/2}$ . Эти уровни разделены энергетическим интервалом  $\sim 10000 \text{ см}^{-1}$  [116]. Под действием кристаллического поля снимается вырождение, что приводит к расщеплению состояния  $^2F_{7/2}$  на четыре подуровня и состояния  $^2F_{5/2}$  на три подуровня [116]. Так же, как и для монокристалла  $NdP_5O_{14}$ , для образца  $YbP_5O_{14}$  температуру Дебая определяли из наклона кривой величины теплоемкости при низких температурах (меньше 10 К), где еще нет влияния аномалий Шоттки. Молекулярная масса  $YbP_5O_{14} = 552$  г/моль. Подгоночные параметры для образца  $YbP_5O_{14}$ , составляли следующие величины: температура Дебая = 420 К,  $\Delta = 90$  К.

В таблице 6 приведены параметры аппроксимации для образцов ряда редкоземельных пентафосфатов ( $NdP_5O_{14}$ ,  $GdP_5O_{14}$ ,  $YbP_5O_{14}$ ).

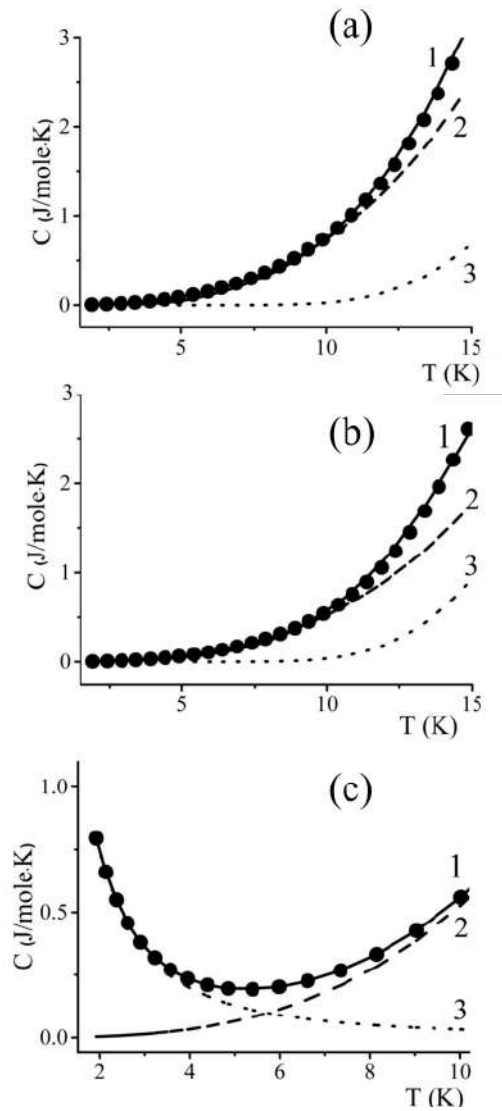


Рисунок 4.5 — Аппроксимация теплоемкости в монокристалле  $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$  (a);  $\text{YbP}_5\text{O}_{14}$  (b);  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  (c). Кружки — экспериментальные данные. Сплошная линия показывает полную рассчитанную теплоемкость (1), штриховая линия — вклад Дебая (2), пунктирная линия — аномалия Шоттки (3).

Таблица 6 — Температура Дебая и значения энергии низкоэнергетических возбуждений для исследуемых образцов

Образец монокристалла	$\theta$ , К	$\Delta$ , К
$\text{NdP}_5\text{O}_{14}$	375	121
$\text{GdP}_5\text{O}_{14}$	400	1,3
$\text{YbP}_5\text{O}_{14}$	420	90

## 4.2 Теплоемкость пентафосфатов в магнитном поле

В данном разделе представлены результаты измерений температурных зависимостей теплоемкости монокристаллов и стекол пентафосфатов при различных значениях внешнего магнитного поля от 0 до 9 Т.

Полученные зависимости для монокристаллов пентафосфатов  $ReP_5O_{14}$  ( $Re = Nd, Yb, Gd$ ) в температурном диапазоне от 1,9 до 15 К представлены на рисунках 4.6 (a – c), соответственно.

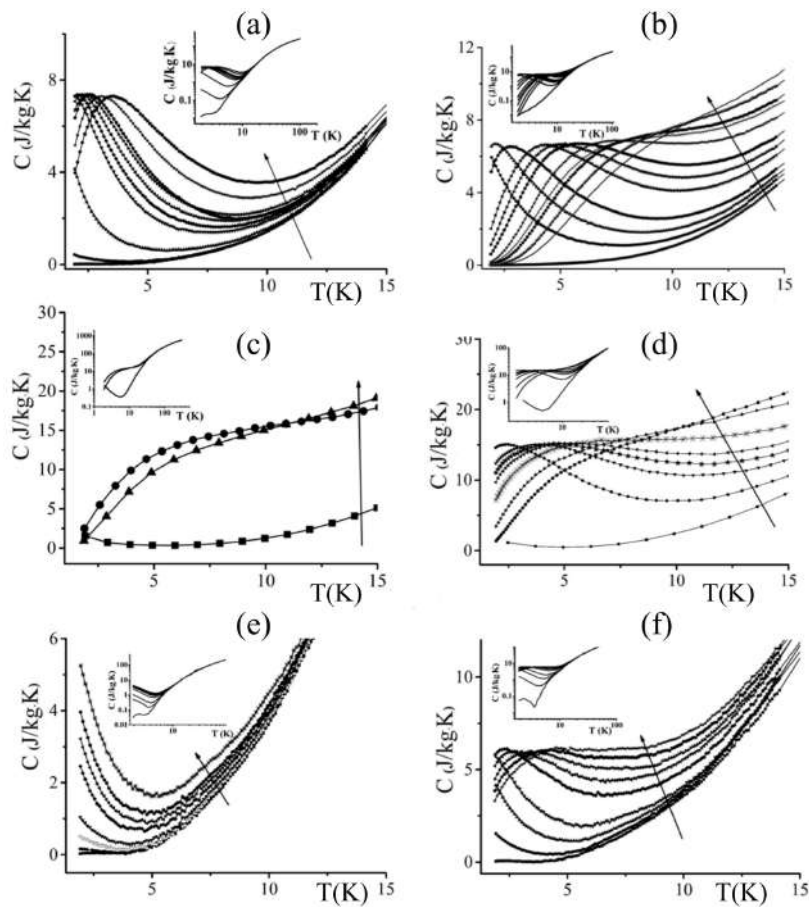


Рисунок 4.6 — Температурные зависимости теплоемкости для монокристалла  $ReP_5O_{14}$  где ( $Re = Nd$  (a),  $Yb$  (b),  $Gd$  (c)) и пентафосфатного стекла  $ReP_5O_{14}$  где ( $Re = Gd$  (a),  $Sm$  (b),  $Ce$  (c)) ниже 15 К. Величины магнитных полей в данных измерений составляли: 0; 1; 3; 5; 5,5; 6; 6,5; 7; 8; 9 Тл, стрелкой показано направление увеличения величины магнитного поля. На вставках показана теплоемкость в тех же магнитных полях во всем температурном диапазоне от 1,9 до 100 К в двойном логарифмическом масштабе.

Температурные зависимости теплоемкости при различных значениях внешнего магнитного поля для пентафосфатных стекол  $ReP_5O_{14}$  ( $Re = Gd, Sm, Ce,$ ) представлены на рисунке 4.6 (d – f).

Результаты исследований показали, что как для монокристаллов  $NdP_5O_{14}, GdP_5O_{14}, YbP_5O_{14}$ , так и для стекол  $SmP_5O_{14}, CeP_5O_{14}, GdP_5O_{14}$  пентафосфатов, на величину теплоемкости оказывает заметное влияние магнитное поле при температурах ниже 15 К.

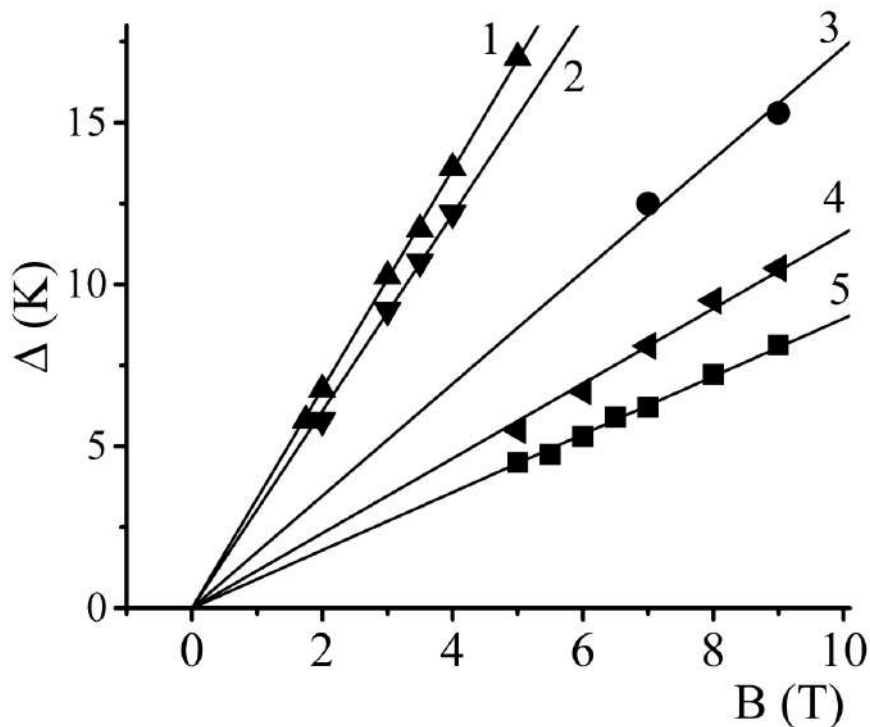


Рисунок 4.7 — Зависимость расщепления основного крэммеровского дублета от магнитного поля  $B$  для всех образцов пентафосфатов. Цифрами на рисунке обозначены следующие образцы: 1 -  $YbP_5O_{14}$ , 2- пентафосфатное стекло  $GdP_5O_{14}$ , 3 -  $GdP_5O_{14}$ , 4 - пентафосфатное стекло  $CeP_5O_{14}$ , 5 -  $NdP_5O_{14}$ . Прямая линия показывает линейную аппроксимацию.

В общем случае низкоэнергетические возбуждения, имеющие широкое распределение энергий вследствие случайного структурного беспорядка, являются универсальной особенностью, отличающей стеклообразное состояние от кристаллического.

Ион редкоземельного элемента, включенный в стеклянную или кристаллическую матрицу, подвергается воздействию кристаллического поля окружающих ионов, так что эффект Штарка разбивает каждый отдельный уровень



свободного иона на группу уровней. Приложение внешнего магнитного поля приводит к смещению синглетных и расщеплению со снятием вырождения дублетных штарковских уровней. Причем величина расщепления будет пропорциональна величине приложенного поля.

В случае пентафосфатного стекла самария в ранее приведенной литературе исследования флуоресценции и оптического поглощения показали, что самарий входит в решетку в качестве трехвалентного иона  $Sm^{3+}$  [117]. Как можно наблюдать из рисунка 4.6 на экспериментально полученной температурной зависимости теплоемкости для данного образца, величина максимума находится в температурной области ниже 1,9 К. Техническая возможность проводить измерения при таких низких температурах отсутствовала.

Таблица 7 — Величина  $g$  - фактора для монокристаллов

Образец	$g$ - фактор
$NdP_5O_{14}$	1,3
$GdP_5O_{14}$	2,5
$YbP_5O_{14}$	5,0

Расщепление энергии  $\Delta$  для ненулевых приложенных полей, вызванное эффектом Зеемана, выражается такой же формулой, как и в главе 3. Помимо смещения максимума происходило его размытие. Из значения величины максимума можно рассчитать величину расщепления основного крамерсового дублета в магнитном поле  $B$ , согласно формуле 2.5. На рисунке 4.7 представлена зависимость величины энергии расщепления от магнитного поля для всех образцов пентафосфатов. Как можно было ожидать, сдвиг максимума теплоемкости линейно зависит от приложенного поля.

Таблица 8 — Величина  $g$  - фактора для пентафосфатных стекол

Образец	$g$ - фактор
$SmP_5O_{14}$	—
$CeP_5O_{14}$	1,7
$GdP_5O_{14}$	4,5

Построение данных зависимостей позволили рассчитать  $g$  - фактор для исследуемых образцов пентафосфатов, кроме образца пентафосфатного стекла самария. Полученные значения приведены в таблицах 7 – 8

### 4.3 Магнитная энтропия

Выполненные измерения теплоемкости во внешних магнитных полях позволяют рассчитать изменение энтропии и магнитной энтропии от 1,9 К до определенной температуры  $T$ .

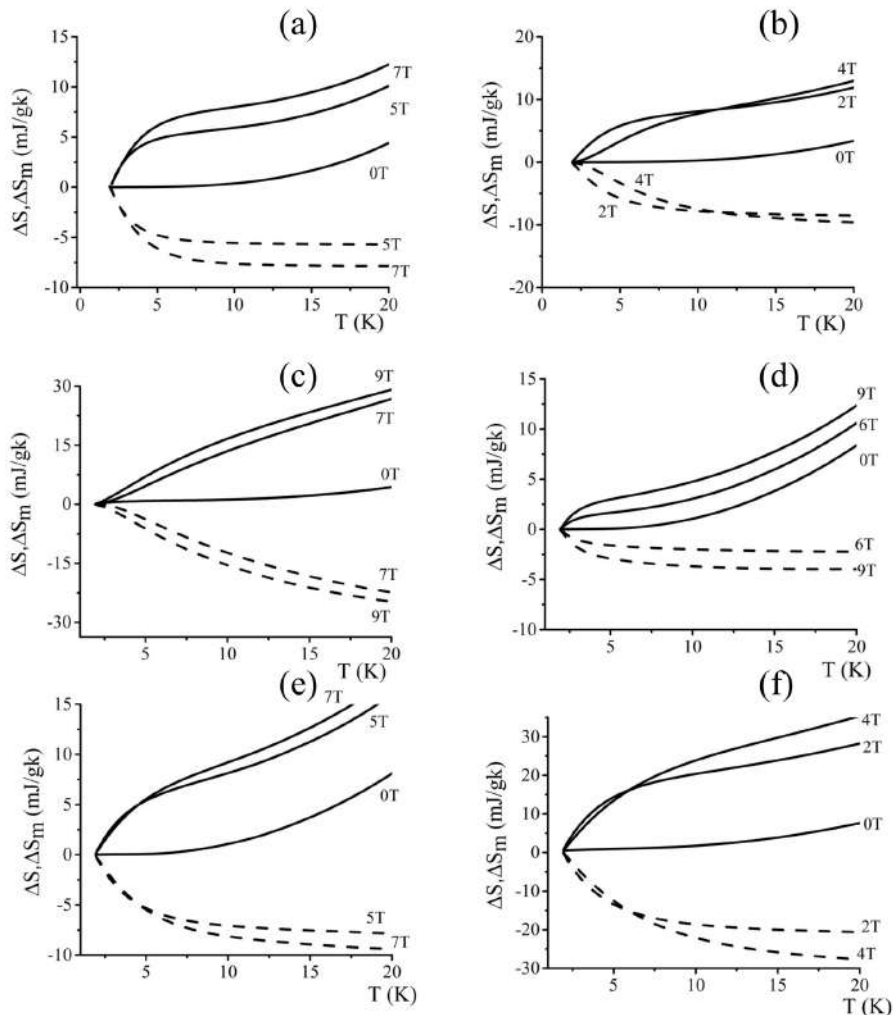


Рисунок 4.8 — Изменение энтропии (сплошные линии) и изменение магнитной энтропии (пунктирные линии) для  $NdP_5O_{14}$  (a);  $YbP_5O_{14}$  (b);  $GdP_5O_{14}$  (c);  $SmP_5O_{14}$  (d);  $CeP_5O_{14}$  (e); пентафосфатное стекло  $GdP_5O_{14}$  (f). Значения магнитных полей указаны на рисунке.

Для монокристаллов пентафосфатов  $ReP_5O_{14}$  ( $Re = Nd, Yb, Gd$ ) и пентафосфатных стекол  $ReP_5O_{14}$  ( $Re = Sm, Ce, Gd$ ) были рассчитаны величины энтропии и магнитной энтропии. Полученные зависимости представлены на рисунках 4.8 (a – f).

Как можно видеть из рисунков для всех образцов пентафосфатов в температурном диапазоне от 1,9 К до 20 К магнитная энтропия отрицательна. Магнитную энтропию исследуемых пентафосфатов можно сравнить с магнитной энтропией в некоторых магнитокалорических материалах, которые ранее в публикациях предлагались для применения в магнитных холодильниках. Величина энтропии, найденная для ряда редкоземельных пентафосфатов, также как и для исследуемых гранатах с диспрозием немного меньше, чем у хромкалиевых квасцов и диспрозий-галлиевого граната [109], и в несколько раз меньше магнитной энтропии в том же магнитном поле в фосфате гадолиния [110]. Можно отметить, что магнитокалорический эффект, связанный с аномалиями Шоттки, довольно сильный по отношению к кристаллическим дефектам и примесям. Поэтому монокристаллы и стекла ряда редкоземельных пентафосфатов можно рекомендовать для использования в адиабатических магнитных рефрижераторах.

#### 4.4 Выводы по главе 4

По результатам исследования в главе 4 были сделаны следующие выводы:

- Для монокристаллов и стекол пентафосфатов ( $NdP_5O_{14}$ ,  $GdP_5O_{14}$ ,  $YbP_5O_{14}$ ,  $SmP_5O_{14}$ ,  $CeP_5O_{14}$ ) были получены экспериментальные температурные зависимости теплоемкости в диапазоне температур от 1,9 до 100 К и различных магнитных полях от 0 до 9 Т. Для образцов монокристаллов экспериментальная величина теплоемкости была описана суммой фононного (дебаевского) вклада и вклада аномалии Шоттки, обусловленной заселенностью штарковских уровней и расщепленным основным крамерсовым дублетом. Для пентафосфатных стекол расчет не проводился ввиду сильного размытия энергетических уровней. Различие теплоемкостей материала в стеклообразном и кристаллическом состояниях может быть связано со структурой стекла.

- После проведенной аппроксимации были рассчитаны температуры Дебая и значения энергии низкоэнергетических возбуждений для ряда редкоземельных пентафосфатов ( $NdP_5O_{14}$ ,  $GdP_5O_{14}$ ,  $YbP_5O_{14}$ ). Используя экспериментальные данные величины теплоемкости, полученные в магнитных полях, была рассчитана магнитная энтропия.
- Полученные величины магнитной энтропии позволяют предложить использование монокристаллов и стекол ряда редкоземельных пентафосфатов в качестве элементов для низкотемпературных магнитных рефрижераторов.

## Глава 5. Теплоемкость твердых растворов алюминатов ( $Y_{1-x}Er_xAlO_3$ )

В настоящей главе приведены результаты экспериментальных исследований теплоемкости смешанных монокристаллов алюминатов с общей формулой  $Y_{1-x}Er_xAlO_3$  ( $x = 0; 0,07; 0,1; 0,15; 0,2; 0,45$ ). Измерения проводились в температурном диапазоне от 1,9 до 100 К в отсутствие приложенного к образцам магнитного поля и в полях до 6 Тл. Аналогично результатам главы 2 был выполнен расчет различных вкладов в теплоемкость в отсутствие внешнего магнитного поля. На основании полученных экспериментальных данных были вычислены величины энтропии и магнитной энтропии для алюминатов. Обсуждается природа аномалий теплоемкости в магнитном поле, связанных с особенностями структуры смешанных алюминатов [118].

### 5.1 Образцы для исследований

Иттриевые алюминаты  $YAlO_3$  обладают высокой механической прочностью, хорошей теплопроводностью, высокой прозрачностью [119]. Алюминаты синтезируются на основе окиси иттрия  $Y_2O_3$  и окиси алюминия  $Al_2O_3$  в соотношении 1:1 и 1:3 соответственно. При замещении иттрия парамагнитными редкоземельными ионами, данные материалы обладают удачным сочетанием спектральных свойств [119]. Алюминаты имеют ромбическую решетку ( $a = 0,5179$ ;  $b = 0,5329$ ;  $c = 0,77370$  нм) и оптически двуосны [120]. Для измерения теплоемкости из данных образцов были вырезаны пластины с ориентацией [111]. Монокристаллы  $YAlO_3 : Er$  непрозрачны при  $\nu > 35000$  см<sup>-1</sup> [121], что, по-видимому, связано с формированием центров окраски.

### 5.2 Теплоёмкость в нулевом поле

На рисунке 5.1 представлены экспериментальные зависимости теплоемкости серии образцов  $Y_{1-x}Er_xAlO_3$  ( $x = 0; 0,07; 0,1; 0,15; 0,2; 0,45$ ) в нулевом

магнитном поле: в двойном логарифмическом масштабе в температурном диапазоне от 1,9 до 100 К и в линейном масштабе при температурах ниже 20 К. Из характера зависимостей следует, что в области гелиевых температур теплоемкость определяется наличием низкоэнергетических возбуждений. Энергия низшего возбужденного уровня мультиплета  $^4I_{15/2}$  иона  $Er^{3+}$  в  $YAlO_3$ :  $\sim 51$  К [122], т.е. энергии слишком высоки для наблюдаемых особенностей. Такое положение уровня не может объяснить наблюдаемых особенностей при гелиевых температурах.

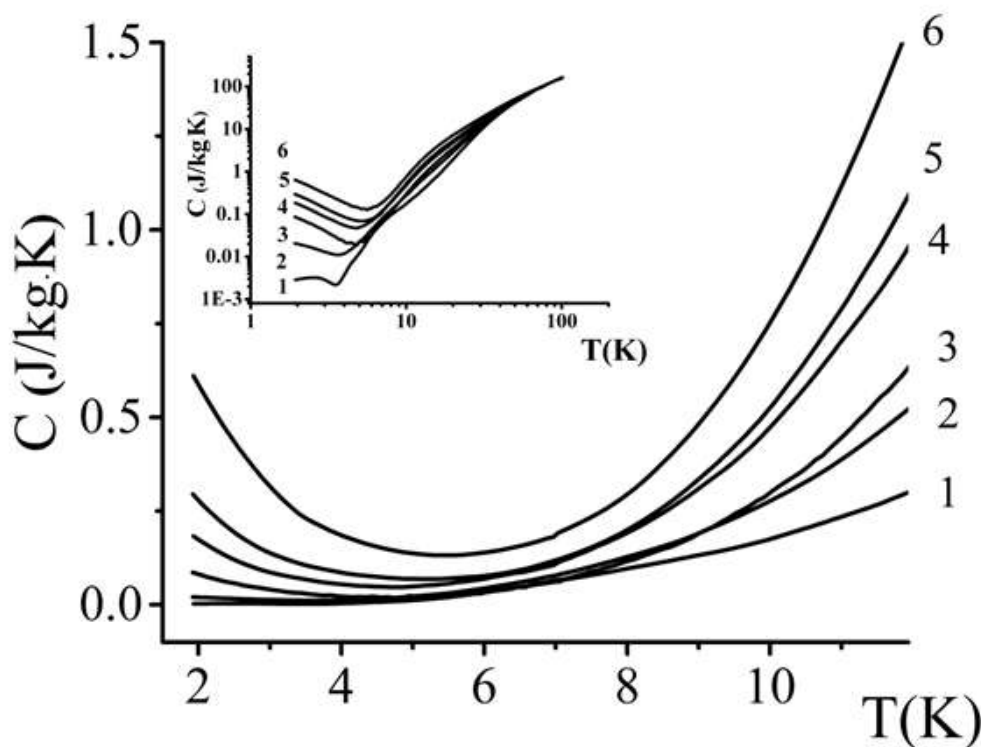


Рисунок 5.1 — Температурные зависимости теплоемкости для  $Y_{1-x}Er_xAlO_3$  ниже 20 К с различной концентрацией иттрия. Цифрам 1, 2, 3, 4, 5, 6 на рисунке отвечают концентрации иттрия  $x = 0; 0,07; 0,1; 0,15; 0,2; 0,45$  соответственно. На вставке показана теплоемкость во всем температурном диапазоне от 1,9 до 100 К в двойном логарифмическом масштабе.

Аппроксимация при температурах до 10 К позволила определить температуру Дебая для иттриевого алюмината  $YAlO_3$ , равную 710 К (см. формулу 1.10). В иттриевом алюминате температурная зависимость теплоемкости описывалась лишь вкладом Дебая (рисунок 5.2).

Можно предположить, что температура Дебая для смешанных эрбиевых алюминатов  $YAlO_3 : Er$  изменяется линейно в зависимости от состава алюми-

ната. Таким образом, зная температуру для чистого иттриевого алюмината, можно оценить температуры и для смешанных эрбиевых алюминатов. Рассчитанные значения температур Дебая приведены в таблице 9. Полученные значения необходимы для дальнейшего вычисления подгоночных параметров величины теплоемкости.

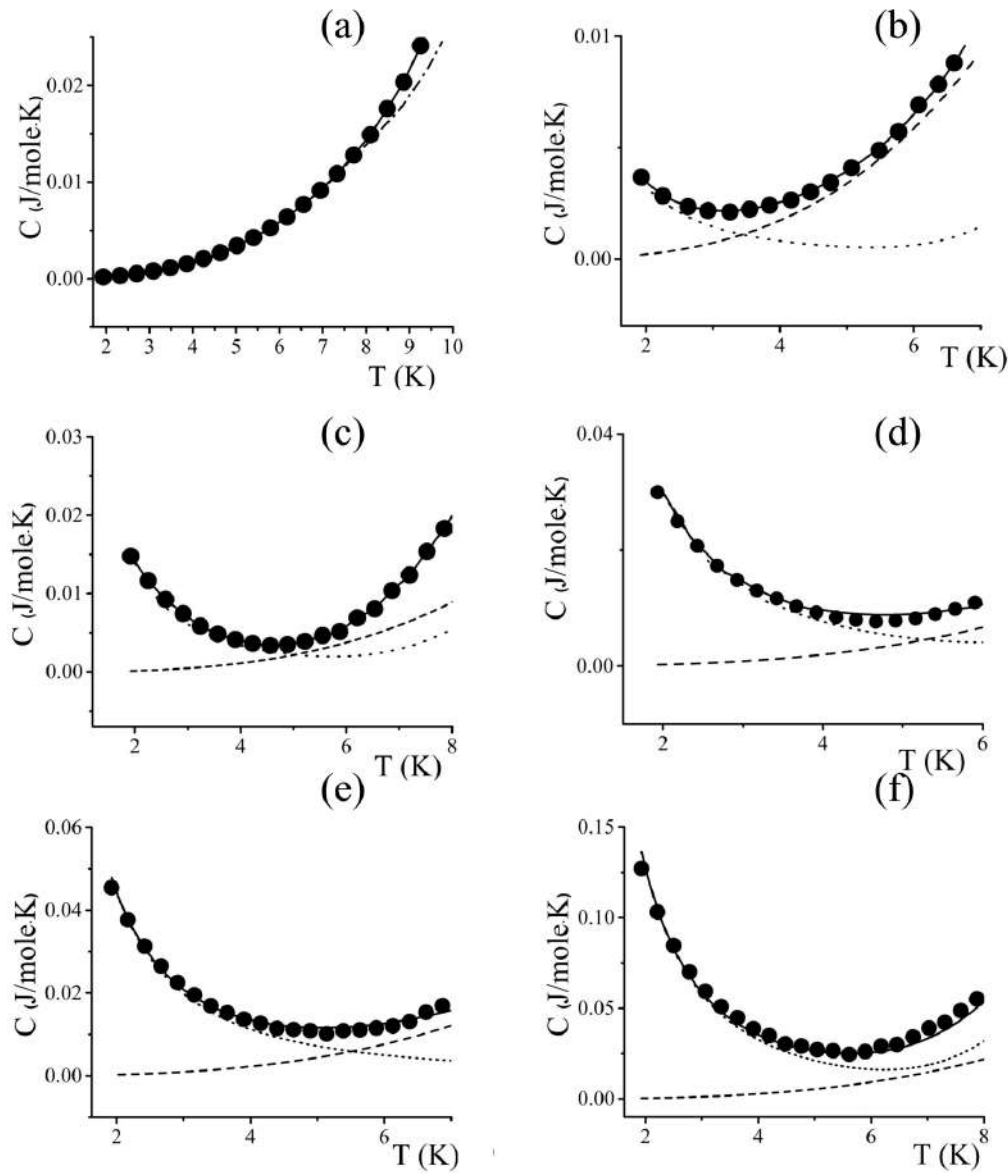


Рисунок 5.2 — Аппроксимация теплоемкости в кристалле  $Y_{1-x}Er_xAlO_3$  (где  $x = 0$  (a); 0,07 (b); 0,1 (c); 0,15 (d); 0,2 (e); 0,45 (f)). Кружки – экспериментальные данные. Сплошная линия показывает полную рассчитанную теплоемкость, штриховая линия - вклад Дебая, пунктирная линия - аномалия Шоттки.

В главе 2 (см. часть 2.3) обсуждались результаты исследования гранатов, легированные эрбием. При анализе зависимостей теплоемкости полученных для алюминатов был использован аналогичный подход. В твердых растворах

формируются микроскопические области с различными концентрациями эрбия [123].

Таблица 9 — Температура Дебая исследованных образцов

Образец монокристалла	$\theta$ , К
$YAlO_3$	710
$Y_{0,93}Er_{0,07}AlO_3$	700
$Y_{0,9}Er_{0,1}AlO_3$	695
$Y_{0,85}Er_{0,15}AlO_3$	680
$Y_{0,8}Er_{0,2}AlO_3$	650
$Y_{0,55}Er_{0,45}AlO_3$	610

Зависимость полной теплоемкости, как функцию температуры для кристаллов  $Y_{1-x}Er_xAlO_3$  ( $x = 0; 0,07; 0,1; 0,15; 0,2; 0,45$ ), как и для кристаллов  $GGG$  (глава 2) аппроксимировали суммой двух вкладов: Дебая и Шоттки (формула 2.4). При аппроксимации экспериментальной зависимости полной теплоемкости ограничимся температурами, лежащими в диапазоне 1,9 – 8 К.

Параметрами аппроксимации для такой обработки данных служат расщепление основного дублета  $\Delta$  и разность между низшими энергетическими уровнями и первым возбужденным крамерсовым дублетом  $\Delta_1$ . Данное расщепление связано с крамерсовой природой иона, когда возможно снятие вырождения основного уровня в нулевом внешнем магнитном поле в силу взаимодействия магнитных моментов соседних ионов. Энергия соответствующего расщепления основного уровня в  $YAlO_3$ :  $Er \Delta < 1$  К в исследуемом интервале концентрации эрбия в твердом растворе.

На рисунках 5.2 (а-е) представлены аппроксимации для смешанных эрбиевых алюминатов, с концентрацией эрбия  $x = 0; 0,07; 0,1; 0,15; 0,2; 0,45$ . Из рисунков видно, что аппроксимация двумя вкладом - Дебая, Шоттки дает очень хорошие результаты в диапазоне от 1,9 и до 8 К.

На рисунке 5.3 представлена зависимость параметра  $\Delta$  от состава  $x$ , полученная из исследования серии образцов смешанных алюминатов. Как можно видеть из данного рисунка, значение величины расщепления растет с ростом величины  $x$ . Для образца  $Y_{1-x}Er_xAlO_3$  ( $x = 0,07$ ) значение величины расщепления



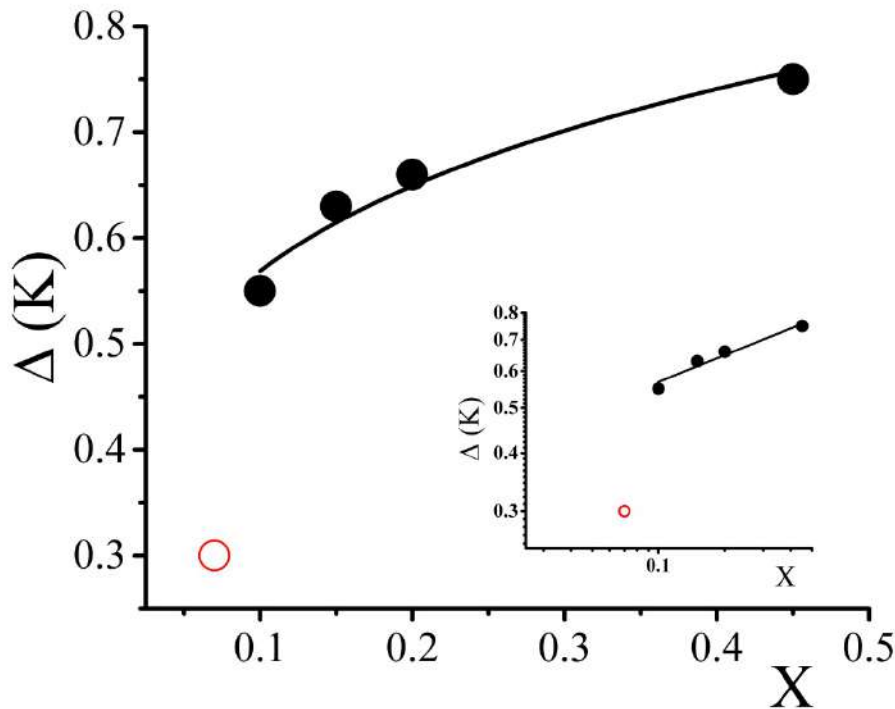


Рисунок 5.3 — Зависимость  $\Delta$  от количества ионов эрбия. На вставке представлена данная зависимость в двойном логарифмическом масштабе. Заполненные символы участвуют в аппроксимации, а не заполненный символ не участвует.

$\Delta$  заметно меньше  $\Delta$ , определенной для остальных исследованных образцов. По всей видимости, наличие сильной неоднородности концентрации эрбия в твердом растворе, которая обсуждалась выше, в значительной степени повлияло на экспериментально определяемое значение  $\Delta$ . При аппроксимации зависимости  $\Delta(x)$  степенной функцией значение  $\Delta$  при  $x = 0,07$  не учитывалось. Анализ зависимости  $\Delta$  от  $x$  в двойном логарифмическом масштабе позволил определить, что  $\Delta \sim x^{0,2}$ .

Оценка значений  $\Delta$  и  $\Delta_1$  приведена в таблице 10 для образцов алюминатов  $Y_{1-x}Er_xAlO_3$  ( $x = 0,07; 0,1; 0,15; 0,2; 0,45$ ). Согласно данным, представленным в таблице, видно, что при увеличении концентрации эрбия происходит незначительное увеличение значений  $\Delta_1$ .

Таблица 10 — Скорректированные значения расщепления основного дублета для ионов  $Er^{3+}$  ( $\Delta$ ) и энергии первого возбужденного уровня ( $\Delta_1$ )

Образец монокристалла	$\Delta$ , К	$\Delta_1$ , К
$Y_{0,93}Er_{0,07}AlO_3$	0,3	71
$Y_{0,9}Er_{0,1}AlO_3$	0,55	72
$Y_{0,85}Er_{0,15}AlO_3$	0,63	76
$Y_{0,8}Er_{0,2}AlO_3$	0,66	77
$Y_{0,55}Er_{0,45}AlO_3$	0,75	77

### 5.3 Теплоемкость алюминатов в магнитном поле

В данном разделе представлены результаты измерений температурных зависимостей теплоемкости иттриевых алюминатов при различных значениях внешнего магнитного поля от 0 до 9 Т.

Результаты исследований показали, что для монокристаллов иттриевых алюминатов, легированных эрбием на величину теплоемкости оказывает заметное влияние магнитное поле при температурах ниже 15 К.

Аналогично главе 3, на экспериментальной зависимости теплоемкости при приложении магнитного поля в 1 Тл наблюдалось появление выраженного максимума (см. рисунок 5.4 (а-е)). С увеличением приложенного магнитного поля положение максимума смещалось в сторону больших температур. Помимо смещения максимума происходило его размытие. На рисунке 5.5 представлена зависимость величины энергии расщепления основного дуплета от магнитного поля для образца алюмината  $Y_{0,55}Er_{0,45}AlO_3$ . Для остальных образцов данные зависимости имели также линейный характер. Как можно было ожидать, сдвиг максимума теплоемкости линейно зависит от приложенного поля.

Из значения величины максимума можно рассчитать величину расщеплением основного крамерсового дублета в магнитном поле  $B$ , согласно формуле 2.5: построение данных зависимостей позволили рассчитать  $g$  - фактор для

алюминатов с  $x = 0,07; 0,1; 0,15; 0,2, 0,45$ . Полученные значения приведены в таблице 11. Как можно видеть из данной таблицы величина  $g$  - фактора растет с увеличением концентрации эрбия.

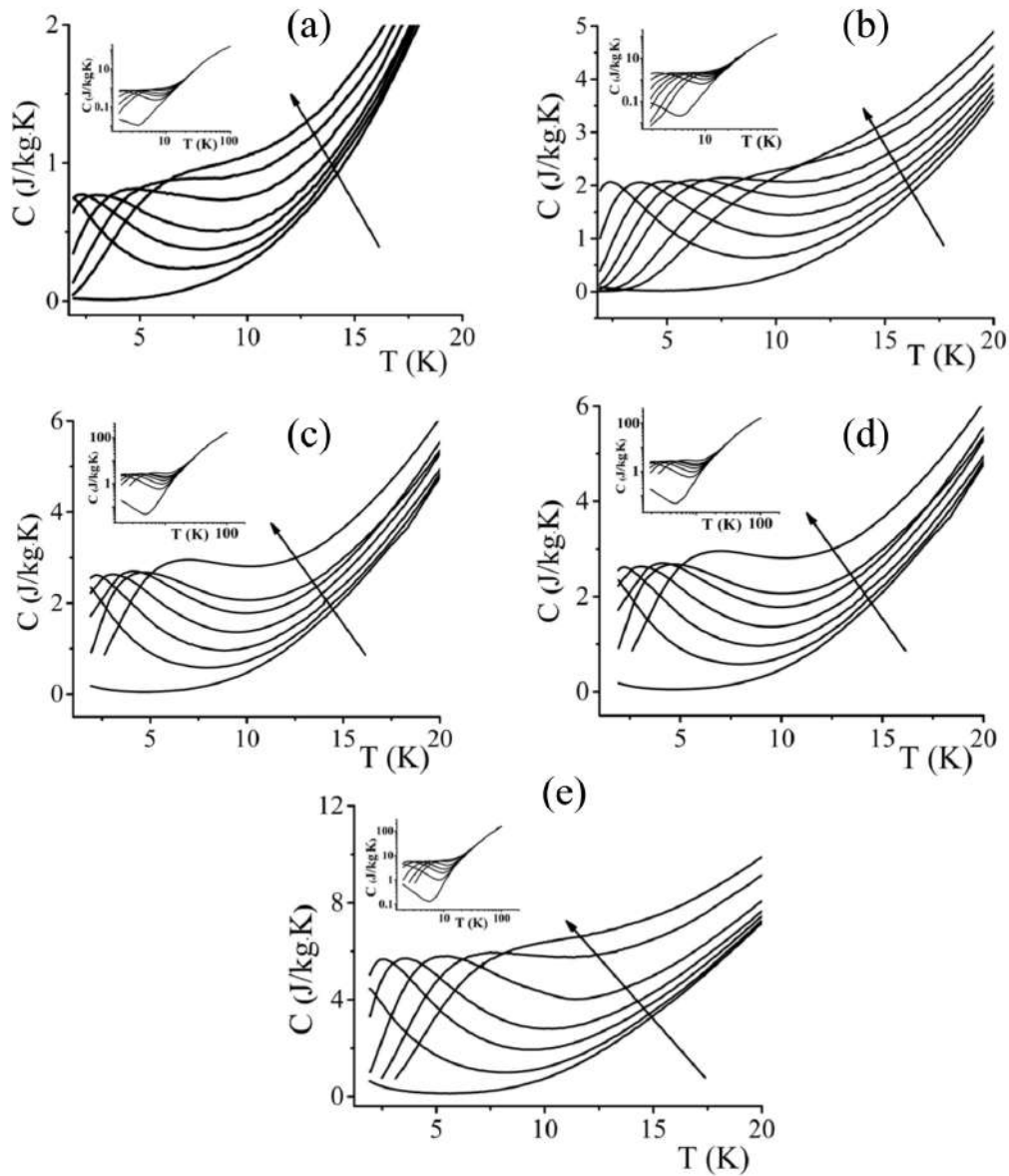


Рисунок 5.4 — Температурные зависимости теплоемкости для  $Y_{1-x}Er_xAlO_3$  (где  $x = 0,07; 0,1; 0,15; 0,2, 0,45$ ) в различных магнитных полях при температурах от 1,9 до 20 К. На вставках показаны данные зависимости в температурном диапазоне от 1,9 до 100 К в двойном логарифмическом масштабе. Величины магнитных полей в данных измерений составляли: 0; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 Т.

Стрелкой показано направление увеличения магнитного поля.

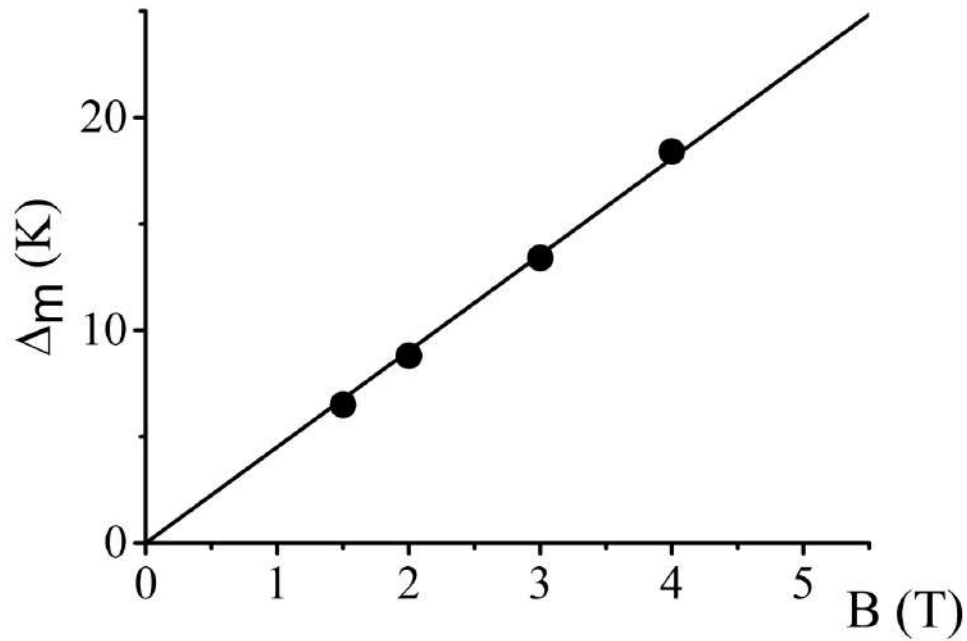


Рисунок 5.5 — Зависимость расщепления основного крамерсового дублета от магнитного поля  $B$  для кристалла  $Y_{0,55}Er_{0,45}AlO_3$ . Сплошная линия отвечает линейной аппроксимации данной зависимости.

Таблица 11 — Величина  $g$ -фактора для ионов  $Er^{3+}$  в кристаллах  $Y_{1-x}Er_xAlO_3$

$x$	$g$ - фактор
0,07	5,4
0,1	5,7
0,15	6,1
0,2	6,5
0,45	6,8

#### 5.4 Магнитная энтропия

Для эрбиевых алюминатов были рассчитаны величины энтропии и магнитной энтропии. Полученные зависимости представлены на рисунках 5.6 (а – е).

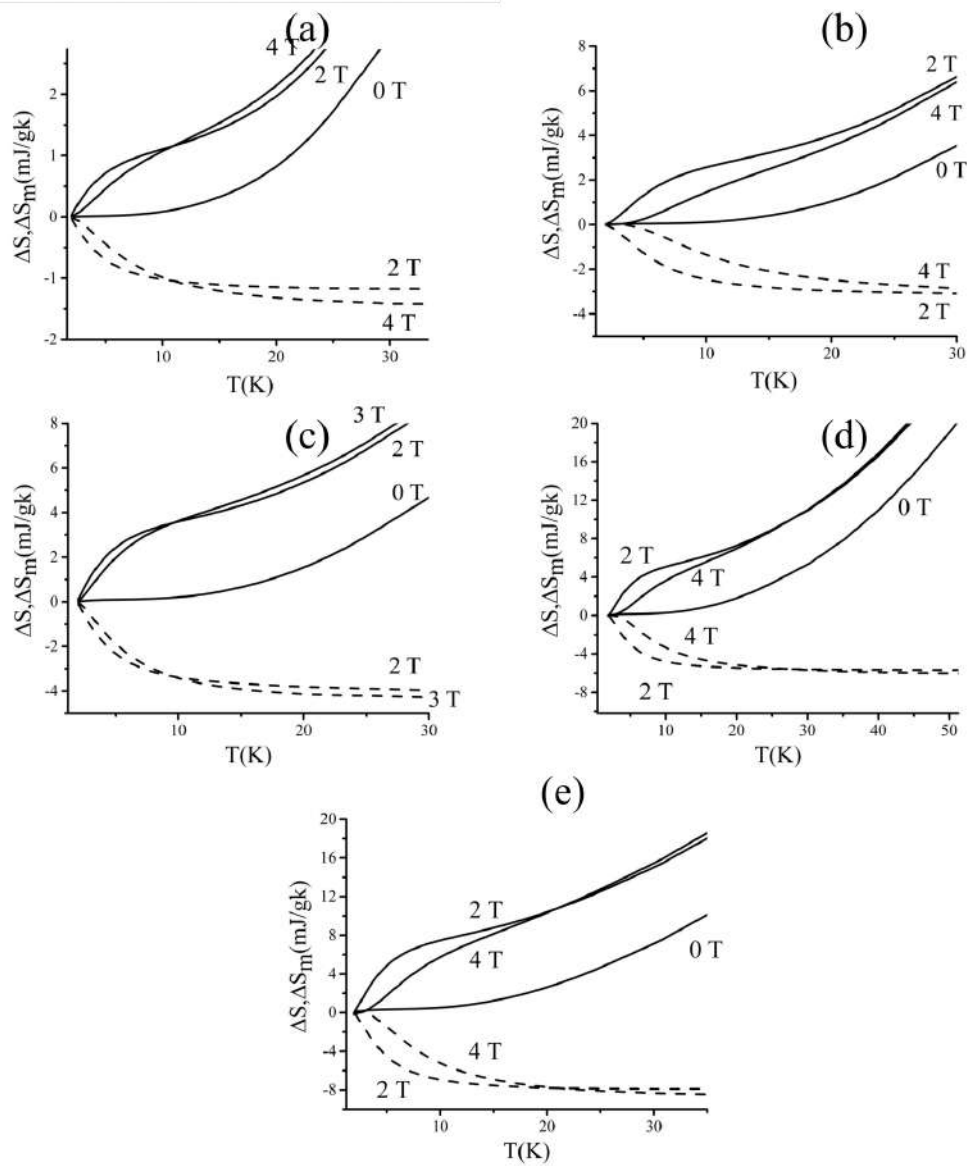


Рисунок 5.6 — Изменение энтропии (сплошные линии) и изменение магнитной энтропии (пунктирные линии) для  $Y_{1-x}Er_xAlO_3$  ( $x = 0,07(a); 0,1(b); 0,15(c); 0,2(d); 0,45(e)$ ). Значения магнитных полей указаны на рисунке.

Как можно видеть из полученных результатов, при увеличении концентрации эрбия наблюдается рост энтропии во всех исследуемых образцах. На температурных зависимостях энтропии (рисунок 5.6) при температурах ниже 10 К хорошо виден магнитокалорический эффект. Также следует отметить, что полученные результаты говорят о том, что все из исследованных образцов алюминатов могут найти применение для адиабатических магнитных рефрижераторов. Сопоставление величины этого эффекта, с уже используемыми в магнитных рефрижераторах веществами [110], а также с результатами для образцов гранатов с диспрозием (глава 3) позволяет сделать вывод, что образцы

гранатов с диспрозием более перспективны, нежели чем образцы алюминатов с эрбием.

## 5.5 Выводы по главе 5

- По результатам исследования в главе 5 можно сделать следующие выводы:
- Для монокристаллов  $Y_{1-x}Er_xAlO_3$  ( $x = 0; 0,07; 0,1; 0,15; 0,2; 0,45$ ) были получены экспериментальные температурные зависимости теплоемкости в диапазоне температур от 1,9 до 100 К и различных магнитных полях от 0 до 9 Тл. Так же, для данных образцов, экспериментальная величина теплоемкости была описана суммой фононного (дебаевского) вклада, и вклада от аномалии Шоттки, обусловленной заселенностью штарковских уровней и расщепленным основным крамерсовым дублетом.
  - После проведенной аппроксимации была рассчитана температура Дебая и значения энергии низкоэнергетических возбуждений для монокристаллов алюминатов  $Y_{1-x}Er_xAlO_3$  ( $x = 0,07; 0,1; 0,15; 0,2; 0,45$ ). Расщепление было вызвано взаимодействием с соседними магнитными ионами и увеличивалось с увеличением концентрации эрбия ( $x$ ) по закону (за исключение образца с  $x = 0,07$ )  $\Delta \sim x^{0,2}$ .
  - Используя экспериментальные данные для величины теплоемкости, полученные в магнитных полях, была рассчитана магнитная энтропия.
  - Полученные величины магнитной энтропии позволяют предложить использование монокристаллов алюминатов в качестве элементов для низкотемпературных магнитных рефрижераторов.

## Заключение

В настоящей диссертационной работе получены следующие основные результаты:

1. В легированном эрбием монокристалле галлий-гадолиниевого граната, в серии монокристаллов гранатов  $Dy_xY_{3-x}Al_5O_{12}$  ( $x = 0; 0,15; 0,50; 1,00; 1,50, 2,25; 3,00$ ), в монокристаллах и стеклах пентафосфатов ( $NdP_5O_{14}$ ,  $GdP_5O_{14}$ ,  $YbP_5O_{14}$ ,  $SmP_5O_{14}$ ,  $CeP_5O_{14}$ ), а также в монокристаллах алюминатов с общей формулой  $Y_{1-x}Er_xAlO_3$  ( $x = 0; 0,07; 0,1; 0,15; 0,2; 0,45$ ) экспериментально получены температурные зависимости теплоемкости в магнитных полях в диапазоне от 0 до 9 Тл.
2. Показано, что для интерпретации температурных зависимостей теплоемкости в исследованных монокристаллах в нулевом магнитном поле при низких температурах достаточно учесть вклад колебаний решетки и аномалии Шоттки, обусловленные парамагнитными ионами. Экспериментальная теплоемкость чистого и легированного эрбием кристаллов  $GGG$  была аппроксимирована суммой вкладов аномалий Шоттки, связанных с ионами гадолиния и эрбия, и решеточных вкладов Дебая и Эйнштейна. Для остальных исследуемых образцов учитывался только вклад Дебая и аномалии Шоттки. При вычислении теплоемкости Шоттки использовалась многоуровневая модель, которая учитывает вклад от набора возбужденных уровней. Продемонстрировано, что в низкотемпературной области вклад Шоттки преобладает над решеточным вкладом для большей части образцов с парамагнитными ионами.
3. Для гранатов, алюминатов и пентафосфатов, содержащих парамагнитные ионы, продемонстрирована сильная зависимость теплоемкости от приложенного магнитного поля, обусловленная расщеплением и смещением штарковских уровней и соответствующим сдвигом аномалий Шоттки к высоким температурам. Рассчитаны величины соответствующих  $g$  - факторов.
4. На основе измерений теплоемкости в магнитных полях был рассчитан магнитный вклад в энтропию. Значительный магнитокалорический эффект был выявлен для всех образцов, содержащих парамагнитные ионы,

что позволяет использовать исследованные кристаллы в магнитных рефрижераторах. Показано, что применение кристалла  $GGG$ , легированного эрбием, предпочтительнее в сравнении с чистым кристаллом  $GGG$ . Для серии гранатов с диспрозием  $Dy_xY_{3-x}Al_5O_{12}$  целесообразно использовать кристаллы с  $x$  большим, чем 1,5. Обнаружено, что монокристаллы пентафосфатов также обладают достаточно сильным магнитокалорическим эффектом. Самые слабые магнитокалорические свойства были установлены для твердых растворов  $Y_{1-x}Er_xAlO_3$ .

5. Показано, что в гранате с диспрозием  $Dy_1Y_2Al_5O_{12}$  наблюдается аномальное поведение теплоемкости, заключающееся в появлении двух пиков теплоемкости при приложении магнитного поля. Выявленная аномалия, наиболее вероятно, является следствием кластеризации твердого раствора данного состава. Данный результат показывает, что теплоемкость является чувствительной к изменению порядка замещения в кристаллических растворах.



## Список литературы

- [1] Baryshevsky, V.G. YAlO<sub>3</sub>:Ce-fast-acting scintillators for detection of ionizing radiation / V.G. Baryshevsky, M.V. Korzhik, V.I. Moroz, V.B. Pavlenko, A.A. Fyodorov, S. A. Smirnova, O. A.Egorycheva, V. A. Kachanov // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 1991. – Vol.58. – №2. – P. 291-293.
- [2] van Loef, E.V. Scintillation Properties of SrHfO<sub>3</sub>: Ce<sup>3+</sup> and BaHfO<sub>3</sub>: Ce<sup>3+</sup> Ceramics / E.V. van Loef, W.M. Higgins, J. Glodo, C. Brecher, A. Lempicki, Venkat Venkataramani, W. W. Moses, E. S. Derenzo, S. Kanai Shah // Transactions on Nuclear Science. – 2007. – Vol.54. – №3. – P. 741-743.
- [3] Zhang, L. Fast fluorescence and scintillation properties of cerium and praseodymium doped lutetium orthoborates / L. Zhang, C. Pedrini, C. Madej, C. Dujardin, J.C. Gacon, [et al.] // Radiation Effects and Defects in Solids. – 1999. – Vol.150. – №1-4. – P. 47-52.
- [4] Knitel, M.J. Photoluminescence, and scintillation/thermoluminescence yields of several Ce<sup>3+</sup> and Eu<sup>2+</sup> activated borates / M.J. Knitel, P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk, B. Plasteig, B. Viana, A. Kahn-Harari, D. Vivien // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2000. – Vol.443. – №2. – P. 364-374.
- [5] Yanagida, T. Improvement of ceramic YAG(Ce) scintillators to (YGd)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>(Ce) for gamma-ray detectors / T. Yanagida, T. Itoh, H. Takahashi, S. Hirakuri, M. Kokubun, [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2007. – Vol.579. – №1. – P. 23-26.
- [6] Kamada, K. Crystal Growth and Scintillation Properties of Ce Doped Gd<sub>3</sub>(GaAl<sub>5</sub>)O<sub>12</sub> Single Crystals / K. Kamada, T. Yanagida, J. Pejchal, M. Nikl, T. Endo, K. Tsutsumi; Y.Fujimoto, A.Fukabori, A.Yoshikawa // Transactions on Nuclear Science. – 2012. – Vol.59. – №5. – P. 2112-2115.

- [7] Fukabori, A. Optical and scintillation characteristics of  $Y_2O_3$  transparent ceramic / A. Fukabori, T. Yanagida, J. Pejchal, S. Maeo, Y. Yokota, A. Yoshikawa, T. Ikegami, F. Moretti, K. Kamada // Journal of Applied Physics. – 2010. – Vol.107. – №7. – P. 073501.
- [8] Fukabori, A. Scintillation Characteristics of Undoped  $Sc_2O_3$  Single Crystals and Ceramics / A. Fukabori, L. An, A. Ito, V. Chani, K. Kamada, T.i Goto, A. Yoshikawa // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2012. – Vol.59. – №5. – P. 2594-2600.
- [9] Shmurak, S.Z. Studies of nanocrystalline rare earth gallate and aluminate scintillators prepared by a new method / S.Z. Shmurak, G.K. Strukova, I.M. Smyt'ko, N.V. Klassen, N.P. Kobelev, S. E. Derenzob, M. J. Weberb // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2005. – Vol.537. – №1. – P. 149-153.
- [10] Akhtar, M.N. Structural elucidation and magnetic behaviour evaluation of gallium substituted garnet ferrites / M.N. Akhtar, S.N. Khan, H. Ahmad, M.S. Nazir, M.A. Khan // Ceramics International. – 2018. – Vol T.44. – №18. – P. 22504-22511.
- [11] Алексеев, Н.Е. Лазерные фосфатные стекла / Н.Е. Алексеев, В.П. Гапонцев, М.Е. Жаботинский. – Москва: Наука, 1980. – 352 с.
- [12] Phillips, W.A. Tunneling states in amorphous solids / W.A. Phillips // Journal of Low Temperature Physics. – 1972. – Vol.7. – №3. – P. 351-360.
- [13] Tegus, O. Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications / O. Tegus, E. Brück, K.H.J. Buschow, F.R. de Boer // Nature. – 2002. – Vol.415. – №6868. – P. 150-152.
- [14] Pecharsky, V.K. Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration / V.K. Pecharsky, K.A.G. Jr // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1999. – Vol.200. – №1. – P. 44-56.
- [15] Debye, P. Zur Theorie der spezifischen Wärmen / P. Debye // Annalen der Physik. – 1912. – Vol.344. – №14. – P. 789-839.

- [16] Giauque, W.F. Attainment of Temperatures Below 1° Absolute by Demagnetization of  $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$  / W.F. Giauque, D.P. MacDougall // Phys. Rev. – 1933. – Vol.43. – №9. – P. 768-768.
- [17] W.J.D. Haas, E.C. Wiersma, H.A. Kramers : Haas, W.J.D., E.C. Wiersma, H.A. Kramers. Experiments on adiabatic cooling of paramagnetic salts in magnetic fields / W.J.D. Haas, E.C. Wiersma, H.A. Kramers // Physica. – 1934. – Vol T.1. – №1. – P. 1-13.
- [18] KURTI, N. Nuclear Cooling / N. KURTI, F.N.H. ROBINSON, F. SIMON, D.A. SPOHR // Nature. – 1956. – Vol.178. – №4531. – P. 450-453.
- [19] KURTI, N. Further Experiments with the Magnetic Cooling Method / N. KÜRTI, F. SIMON // Nature. – 1935. – Vol.135. – №3401. – P. 31-31.
- [20] Gorter, C.J. Zur Thermodynamik des Supraleitenden Zustandes / C.J. Gorter, H. Casimir // Archives du Musee Teyler: Serie III, Vol. VIII Fascicule 1. – Dordrecht: Springer Netherlands, 1935. – P. 55-60.
- [21] Каминский, А., А. Лазерные кристаллы / А. Каминский А. – М:Наука, 1975. – 256 с.
- [22] Shevchenko, E.V. Heat capacity of rare-earth aluminum garnets / E.V. Shevchenko, E.V. Charnaya, E.N. Khazanov, A.V. Taranov, A.S. Bugaev // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol.717. – P. 183-189.
- [23] Лезова, И.Е. Особенности низкотемпературной теплоемкости и кинетики фононов в монокристаллах и стеклах ряда пентафосфатов / И.Е. Лезова, Е.И. Саламатов, А.В. Таранов, Е.Н. Хазанов, Е.В. Чарная, Е.В. Шевченко. – 2019. – Т.156. – №5. – С. 918-924.
- [24] Kittel, P. Magnetic refrigeration in space - Practical considerations / P. Kittel. – 1980. – Vol. 4. – № 6. – P. 266-272.
- [25] Callen, H.B. Thermodynamics / H.B. Callen. – Wiley & Sons, New York, 1981.
- [26] Einstein, A. Theorie der Strahlung und die Theorie der Spezifischen Wärme / A. Einstein. – 1907. – Vol.327. – №1. – P. 180-190.

- [27] Born, M. Uber Schwingungen im Raumgittern. / M. Born, T. von Karman. – Vol.13. – P. 297-309.
- [28] Asplund, M. Heat capacity and thermodynamic functions of  $\gamma$  -  $Al_2O_3$  synthesized from  $Al(NO_3)_3$  / M. Asplund, J.J. Calvin, Y. Zhang, B. Huang, B.F. Woodfield // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2019. – Vol.132. – P. 295-305.
- [29] Goel, P. Lattice dynamics and Born instability in yttrium aluminum garnet,  $Y_3Al_5O_{12}$  / P. Goel, R. Mittal, N. Choudhury, S.L. Chaplot // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2010. – Vol.22. – №6. – P. 065401.
- [30] Wieckowski, J. Thermal properties of layered cobaltites  $RBaCo_2O_{5.5}$  ( $R = Y, Gd, \text{ and } Tb$ ) / J. Wieckowski, M.U. Gutowska, A. Szewczyk, S. Lewinska, K. Conder, E. Pomjakushina, V. P. Gnezdilov, S. L. Gnatchenko // Phys. Rev. B. – 2012. – Vol.86. – №5. – P. 054404.
- [31] Tari, A. The Specific Heat of Matter at Low Temperatures / A. Tari – Imperial College Press, 2003. – 352 p.
- [32] Steinkemper, H. Stark level analysis of the spectral line shape of electronic transitions in rare earth ions embedded in host crystals / H. Steinkemper, S. Fischer, M. Hermle, J.C. Goldschmidt // New Journal of Physics. – 2013. – Vol.15. – №5. – P. 053033.
- [33] Карлин, Р. Магнетохимия / Р. Карлин. – М: Мир., 1980. – 400 с.
- [34] Gopal, E.S.R. Specific Heats at Low Temperatures / E.S.R. Gopal. – New York: Plenum Press., 1966. – 240 p.
- [35] Gutowska, M.U. Thermal properties of the  $Nd_{1-x}Ca_xBaCo_2O_{5.5}$  compositions ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) / M.U. Gutowska, J. Wieckowski, A. Szewczyk, S. Kolesnik, B. Dabrowski, M. Kowalczyk, J. Pietosa, N. Nedelko, R. Minikayev // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – Vol.670. – P. 175-181.
- [36] Андреевко, А.С. Магнитокалорические эффекты в редкоземельных магнетиках / А.С. Андреевко, К.П. Белов, С.А. Никитин, А.М. Тишин. – 1989. – Т.158. – №4. – С. 553.

- [37] Tishin, A.M. The Magnetocaloric Effect and its Applications / A.M. Tishin, Y.I. Spichkin. – Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing, 2003. – 475 p.
- [38] Physical Property Measurement System Heat Capacity Option User's Manual. – San Diego: Quantum Design., 2015.
- [39] Hwang, J.S. Measurement of heat capacity by fitting the whole temperature response of a heat-pulse calorimeter / J.S. Hwang, K.J. Lin, C. Tien // Review of Scientific Instruments. – 1997. – Vol.68. – №1. – P. 94-101.
- [40] Lashley, J.C. Critical examination of heat capacity measurements made on a Quantum Design physical property measurement system / J.C. Lashley, M.F. Hundley, A. Migliori, J.L. Sarrao, P.G. Pagliuso, [et al.] // Cryogenics. – 2003. – Vol.43. – №6. – P. 369-378.
- [41] Brandt, B.L. Low temperature thermometry in high magnetic fields. VII. Cernox™ sensors to 32 T / B.L. Brandt, D.W. Liu, L.G. Rubin // Review of Scientific Instruments. – 1999. – Vol.70. – №1. – P. 104-110.
- [42] Bunting, J.G. The specific heat of apiezon N grease / J.G. Bunting, T. Ashworth, H. Steeple. – 1969. – Vol.9. – №5. – P. 385-386.
- [43] Non-smooth Specific Heat Between 200 K and 300 K due to Anomalous Specific Heat of Apiezon N-grease: Application Note. – San Diego: Quantum Design, 2014.
- [44] Weber, H.P. Nd-ultraphosphate laser / H.P. Weber, T.C. Damen, H.G. Danielmeyer, B.C. Tofield // Applied Physics Letters. – 2003. – Vol.22. – №10. – P. 534-536.
- [45] Van Wazer, J.R. Phosphorus and Its Compounds / J.R. Van Wazer. – Interscience Publishers, 1958. – 2046 с.
- [46] Дрозд, А.Н. Твердотельные лазеры с диодной накачкой. / А.Н. Дрозд, И.С. Манак. – 2003. – №2. – С. 96-160.
- [47] Jaulmes, S. Comptes Rendus / S. Jaulmes. – Acad. Sci, 1969. – 268 с.

- [48] Bagieu-Beucher, M. Bull. Soc. Fr. Miner / M. Bagieu-Beucher, D. Tranqui. – 1970. – Vol.93. – P. 505.
- [49] Danielmeyer, H. Fluorescence in neodymium ultraphosphate / H. Danielmeyer, H. Weber // IEEE Journal of Quantum Electronics. – 1972. – Vol.8. – №10. – P. 805-808.
- [50] Albrand, K.-R. Crystal structure of the laser material  $NdP_5O_{14}$  / K.-R. Albrand, R. Attig, J. Fenner, J.P. Jeser, D. Mootz // Materials Research Bulletin. – 1974. – Vol.9. – №2. – P. 129-140.
- [51] Parrot, R. Electron paramagnetic resonance of  $Gd^{3+}$  in CS symmetry and crystallographic study of rare-earth ultraphosphates. Case of  $Gd^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ , and  $Gd_xEu_{1-x}$  ultraphosphates / R. Parrot, C. Barthou, B. Canny, B. Blanzat, G. Collin // Phys. Rev. B. – 1975. – Vol.11. – №3. – P. 1001-1012.
- [52] Cole, J.M. Crystal Structures and Magnetic Properties of Rare-Earth Ultraphosphates,  $RP_5O_{14}$  (R=La, Nd, Sm, Eu, Gd) / J.M. Cole, M.R. Lees, J.A.K. Howard, R.J. Newport, G.A. Saunders, E. Schönherr // Journal of Solid State Chemistry. – 2000. – Vol.150. – №2. – P. 377-382.
- [53] ZHANG, H.-Y., Laser behavior and the optics and spectroscopy of a new laser medium  $La_{1-x}Nd_xP_5O_{14}$  glass / H.-Y. ZHANG, L. ZHAO, Y.-B. LIU // Conference on Lasers and Electro-Optics / journalAbbreviation: Conference on Lasers and Electro-Optics. – Optica Publishing Group, 1988. – P. THP5.
- [54] Ettis, H. Reinvestigation of the  $GdP_5O_{14}$  crystal structure at room temperature and magnetic properties / H. Ettis, H. Naïli, T. Mhiri // Materials Chemistry and Physics. – 2007. – Vol.102. – P. 275-280.
- [55] Zeller, R.C. Thermal Conductivity and Specific Heat of Noncrystalline Solids / R.C. Zeller, R.O. Pohl // Phys. Rev. B. – 1971. – Vol.4. – №6. – P. 2029-2041.
- [56] Саламатов, Е.И. Транспортные характеристики фононов и теплоемкость монокристаллов твердых растворов  $Y_2O_3 : ZrO_2$  / Е.И. Саламатов, А.В. Таранов, Е.Н. Хазанов, Е.В. Чарная, Е.В. Шевченко. – 2017. – Т.151. – №5. – С. 910-917.

- [57] Anderson, B.I.H. P. w. Anomalous low-temperature thermal properties of glasses and spin glasses / B.I.H. P. w. Anderson, c M. Varma // The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics. – 1972. – Vol.25. – №1. – P. 1-9.
- [58] Tielburger, D. Thermally activated relaxation processes in vitreous silica: An investigation by Brillouin scattering at high pressures / D. Tielburger, R. Merz, R. Ehrenfels, S. Hunklinger // Phys. Rev. B. – 1992. – Vol.45. – №6. – P. 2750-2760.
- [59] Elliott, S.R. A Unified Model for the Low-Energy Vibrational Behaviour of Amorphous Solids / S.R. Elliott // Europhysics Letters. – 1992. – Vol.19. – №3. – P. 201.
- [60] Hassaine, M. Low-temperature thermal and elastoacoustic properties of butanol glasses: Study of position isomerism effects around the boson peak / M. Hassaine, M.A. Ramos, A.I. Krivchikov, I.V. Sharapova, O.A. Korolyuk, R. J. Jimenez-Rioboo // Phys. Rev. B. – 2012. – Vol.85. – №10. – P. 104206.
- [61] Loiacono, G.M. Specific heats of  $NdP_5O_{14}$  and  $PrP_5O_{14}$  near their ferroelastic phase transitions / G.M. Loiacono, M. Delfino, W.A. Smith // Applied Physics Letters. – 2008. – Vol.32. – №10. – P. 595-596.
- [62] Mesfar, M. Synthesis, crystal structure and vibrational spectra characterization of  $CeP_5O_{14}$  / M. Mesfar, M. Abdelhedi, M. Dammak, M. Ferid // Journal of Molecular Structure. – 2012. – Vol.1028. – P. 196-199.
- [63] Farok, H.M. Comparison between crystal field effects on the fluorescence spectra of crystalline  $SmP_5O_{14}$  and vitreous  $(Sm_2O_3)_{0.248}(P_2O_5)_{0.752}$  / H.M. Farok, G.A. Saunders, W.C.K. Poon, J. Crain, H. Vass, W. Honle, E. Schonherr // Journal of Materials Science. – 1999. – Vol.34. – №10. – P. 2389-2400.
- [64] Ikesue, A. Fabrication and Optical Properties of High-Performance Polycrystalline Nd:YAG Ceramics for Solid-State Lasers / A. Ikesue, T. Kinoshita, K. Kamata, K. Yoshida // Journal of the American Ceramic Society. – 1995. – Vol.78. – №4. – P. 1033-1040.

- [65] Liu, F. White light emission from  $NaLa(PO_3)_4 : Dy^{3+}$  single-phase phosphors for light-emitting diodes / F. Liu, Q. Liu, Y. Fang, N. Zhang, B. Yang, [et. all.] // *Ceramics International*. – 2015. – Vol.41. – P. 1917-1920.
- [66] Rajagopal, V. Structural and Luminescence studies on  $Dy^{3+}$  doped Borophosphate glasses for white LED's and Laser applications / V. Rajagopal, G. Venkataiah, K. Marimuthu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – P. 652.
- [67] Vijayakumar, M. Structural and optical properties of  $Dy^{3+}$  doped Aluminofluoroborophosphate glasses for white light applications / M. Vijayakumar, K. Mahesvaran, D.K. Patel, S. Arunkumar, K. Marimuthu // *Optical Materials*. – 2014. – Vol.37. – P. 695-705.
- [68] Yu, M. Survivability of thermographic phosphors (YAG:Dy) in a combustion environment / M. Yu, G. Särner, C. Luijten, M. Richter, M. Aldén, [et. all.] // *Measurement Science and Technology*. – 2010. – Vol.21. – P. 037002.
- [69] Almessiere, M. Dielectric and Microstructural Properties of  $YAG : Dy^{3+}$  Ceramics / M. Almessiere, B. Unal, A. Baykal // *Journal of Rare Earths*. – 2018. – Vol.36.
- [70] Ramirez A.P. Specific heat of pure and yttrium-doped dysprosium aluminum garnet (DAG) powder near TN / A.P. Ramirez // *Phys. Rev. B*. – 1987. – Vol.35. – №10. – C. 5254-5256.
- [71] Kushino, Akihiro. Erbium-doped yttrium aluminum garnet as a magnetic refrigerant for low temperature x-ray detectors / Akihiro Kushino, Y. Aoki, N.Y. Yamasaki, T. Namiki, Y. Ishisaki, Tatsuma D. Matsuda, Takaya Ohashi, Kazuhisa Mitsuda, Takashi Yazawa // *Journal of Applied Physics*. – 2001. – Vol.90. – №11. – C. 5812-5818.
- [72] Konings, R.J.M. The heat capacity of  $Y_3Al_5O_{12}$  from 0 to 900 K / R.J.M. Konings, R.R. van der Laan, A.C.G. van Genderen, J.C. van Miltenburg. – 1998. – Vol.313. – P. 201-206.
- [73] Alekseevskii, N.E. Adiabatic demagnetization of  $Er^{3+}$  or  $Nd^{3+}$  substituted YAG / N.E. Alekseevskii, A.P. Dodokin, C. Bazan, K.S. Bagdasarov, E.A. Fedorov, // *Cryogenics*. – 1981. – Vol.21. – №10. – P. 598-600.



- [74] Yazawa, T. Adiabatic demagnetization cooler for infrared detector / T. Yazawa, A. Sato, J. Yamamoto // *Cryogenics*. – 1990. – Vol.30. – №3. – P. 276-280.
- [75] Шевченко, Е.В. Низкотемпературная теплоемкость алюморедкоземельных гранатов / Е.В. Шевченко // Международного молодежный научный форум «ЛЮМОНОСОБ-2018». – И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2018.
- [76] Шевченко, Е.В. Низкотемпературная теплоемкость алюморедкоземельных гранатов в магнитных полях / Е.В. Шевченко // Двадцать четвертая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных. – 2018. – С. 117.
- [77] Spichkin, Y. Magnetic molecular clusters as promising materials for refrigeration in low-temperature regions / Y. Spichkin, A. Zvezdin, S. Gubin, A. Mischenko, A. Tishin // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2001. – Vol.34. – P. 1162.
- [78] Hakuraku, Y. A rotary magnetic refrigerator for superfluid helium production / Y. Hakuraku, H. Ogata // *Journal of Applied Physics*. – 1986. – Vol.60. – №9. – P. 3266-3268.
- [79] Schiffer, P. Investigation of the Field Induced Antiferromagnetic Phase Transition in the Frustrated Magnet: Gadolinium Gallium Garnet / P. Schiffer, A.P. Ramirez, D.A. Huse, A.J. Valentino // *Physical Review Letters*. – 1994. – Vol. 73.– № 18. – P. 2500-2503.
- [80] Dunsiger, S.R. Low Temperature Spin Dynamics of the Geometrically Frustrated Antiferromagnetic Garnet  $Gd_3Ga_5O_{12}$  / S.R. Dunsiger, J.S. Gardner, J.A. Chakhalian, A.L. Cornelius, M. Jaime, R. F. Kiefl, R. Movshovich, W. A. MacFarlane, R. I. Miller, J. E. Sonier, B. D. Gaulin // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – Vol.85. – №16. – P. 3504-3507.
- [81] Matsumoto, K. Specific Heat, and Entropy of Iron-Substituted Gadolinium Gallium Garnets  $Gd_3(Ga_{1-x}Fe_x)_5O_{12}$  / K. Matsumoto, A. Matsuzaki, K. Kamiya, T. Numazawa // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2009. – Vol.48.

- [82] Numazawa, T. Magneto caloric effect in  $(Dy_xGd_{1-x})_3Ga_5O_{12}$  for adiabatic demagnetization refrigeration / T. Numazawa, K. Kamiya, T. Okano, K. Matsumoto // *Physica B-condensed Matter*. – 2003. – Vol.329. – P. 1656-1657.
- [83] Hamilton, A.C. S. Enhancement of the magnetocaloric effect driven by changes in the crystal structure of Al-doped GGG,  $Gd_3Ga_{5-x}Al_xO_{12}$  ( $0 \leq x \leq 5$ ) / A.C.S. Hamilton, G.I. Lampronti, S.E. Rowley, S.E. Dutton // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2014. – Vol.26. – №11. – P. 116001.
- [84] Kuz'min, M.D. Magnetic refrigerants for the 4.2-20 K region: garnets or perovskites? / M.D. Kuz'min, A.M. Tishin // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 1991. – Vol.24. – №11. – P. 2039.
- [85] Asatryan, H.R. EPR studies of  $Er^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$  and  $Ce^{3+}$  in  $YAlO_3$  single crystals / H.R. Asatryan, J. Rosa, J.A. Mares // *Solid State Communications*. – 1997. – Vol.104. – №1. – P. 5-9.
- [86] Abragam, A. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions* / A. Abragam, B. Bleaney. – Clarendon, Oxford, 1970. – 944 p.
- [87] Lezova, I.E. Heat Capacity of Erbium-Doped Gallium-Gadolinium Garnet / I.E. Lezova, E.V. Shevchenko, E.V. Charnaya, E.N. Khazanov, A.V. Taranov // *Physics of the Solid State*. – 2018. – Vol.60. – №10. – P. 1948-1952.
- [88] Gruber, J.B. Spectra and energy levels of  $Er^{3+}(4f^{11})$  in  $Gd_3Ga_5O_{12}$  / J.B. Gruber, D.K. Sardar, B. Zandi, J.A. Hutchinson, C.W. Trussell // *Journal of Applied Physics*. – 2003. – Vol.93. – №6. – P. 3137-3140.
- [89] Tsui, Y.K. Study of the low temperature thermal properties of the geometrically frustrated magnet: Gadolinium gallium garnet / Y.K. Tsui, N. Kalechofsky, C.A. Burns, P. Schiffer // *Journal of Applied Physics*. – 1999. – Vol.85. – №8. – P. 4512-4514.
- [90] Quilliam, J.A. Juxtaposition of spin freezing and long range order in a series of geometrically frustrated antiferromagnetic gadolinium garnets / J.A. Quilliam, S. Meng, H.A. Craig, L.R. Corruccini, G. Balakrishnan, O. A. Petrenko, A. Gomez, S. W. Kycia, M. J. P. Gingras, J. B. Kycia // *Phys. Rev. B*. – 2013. – Vol.87. – №17. – P. 174421.

- [91] Gruber, J.B. Absorption spectra and energy levels of  $Gd^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ , and  $Cr^{3+}$  in the garnet  $Gd_3Sc_2Ga_3O_{12}$  / J.B. Gruber, M.E. Hills, C.A. Morrison, G.A. Turner, M.R. Koka // Physical Review. B, Condensed Matter. – 1988. – Vol.37. – №15. – P. 8564-8574.
- [92] Gruber, J.B. Energy levels and correlation crystal-field effects in  $Er^{3+}$  - doped garnets / J.B. Gruber, J.R. Quagliano, M.F. Reid, F.S. Richardson, M.E. Hills, M. D. Seltzer, S. B. Stevens, C. A. Morrison, T. H. Allik // Phys. Rev. B. – 1993. – Vol.48. – №21. – P. 15561-15573.
- [93] Gary, S.C. Analyses of 4f11 Energy Levels and Transition Intensities Between Stark Levels of  $Er^{3+}$  in  $Y_3Al_5O_{12}$  / S.C. Gary, W. Burdick, J. B. Gruber, K. L. Nash, D.K. Sardar // Spectroscopy Letters. – 2010. – Vol.43. – №5. – P. 406-422.
- [94] Langenberg, E. Analysis of the temperature dependence of the thermal conductivity of insulating single crystal oxides / E. Langenberg, E. Ferreiro-Vila, V. Leborán, A.O. Fumega, V. Pardo, F. Rivadulla // APL Materials. – 2016. – Vol.4. – №10. – P. 104815.
- [95] Dai, W. Magnetothermal properties of sintered  $Gd_3Ga_5O_{12}$  / W. Dai, E. Gmelin, R. Kremer // Journal of Physics D: Applied Physics. – 1988. – Vol.21. – №4. – P. 628-635.
- [96] Barak, J. Electron paramagnetic resonance study of gadolinium–gallium–garnet / J. Barak, M.X. Huang, S.M. Bhagat // Journal of Applied Physics. – 1992. – Vol.71. – №2. – P. 849-853.
- [97] Lezova, I.E. Calorimetry of  $Dy_xY_{3-x}Al_5O_{12}$  garnet solid solutions in magnetic field / I.E. Lezova, E.V. Charnaya, E.V. Shevchenko, E.N. Khazanov, A.V. Taranov // Journal of Applied Physics. – 2020. – Vol.128. – №22. – P. 225101.
- [98] Bridgman, P.W. Certain Physical Properties of Single Crystals of Tungsten, Antimony, Bismuth, Tellurium, Cadmium, Zinc, and Tin / P.W. Bridgman // Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences. – 1925. – Vol.60. – №6. – P. 305-383.

- [99] Keen, B.E. High-Resolution Specific-Heat Measurements on Dysprosium Aluminum Garnet / B.E. Keen, D.P. Landau, W.P. Wolf // Journal of Applied Physics. – 1967. – Vol.38. – №3. – P. 967-968.
- [100] Ball, M. Thermal Properties of Dysprosium Aluminum Garnet near the Néel Temperature / M. Ball, M.J.M. Leask, W.P. Wolf, A.F.G. Wyatt // Journal of Applied Physics. – 1963. – Vol.34. – №4. – P. 1104-1105.
- [101] Akhmetov, S.F Study of some rare-earth aluminium garnets / S.F. Akhmetov, G.L. Akhmetova, G.A. Gazizova, V.S. Kovalenko, T.F. Mirenkova // Zhurnal Neorganicheskoy Khimii. – 1977. – Vol.22. – №11. – P. 2966-2969.
- [102] Lupei, A. Spectroscopic characteristics of  $Dy^{3+}$  doped  $Y_3Al_5O_{12}$  transparent ceramics / A. Lupei, V. Lupei, C. Gheorghe, A. Ikesue, M. Enculescu // Journal of Applied Physics. – 2011. – Vol.110. – №8. – P. 083120.
- [103] Grünberg, P. Crystal Field in Dysprosium Garnets / P. Grünberg, S. Hufner, E. Orlich, J. Schmitt // Physical Review. – 1969. – Vol.184. – №2. – P. 285-293.
- [104] Gehring, K.A. Magneto-optical effects and a Monte Carlo calculation for dysprosium aluminium garnet / K.A. Gehring, M.J.M. Leask, J.H.M. Thornley // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1969. – Vol.2. – №3. – P. 484-499.
- [105] Landau, D.P. Magnetic and Thermal Properties of Dysprosium Aluminum Garnet. I. Experimental Results for the Two-Sublattice Phases / D.P. Landau, B.E. Keen, B. Schneider, W.P. Wolf // Physical Review B. – 1971. – Vol.3. – №7. – P. 2310-2343.
- [106] Janssen, P. EPR in dysprosium aluminum garnet at far-infrared frequencies / P. Janssen, M. Mahy, W.P. Wolf // Physical Review B. – 1988. – Vol.37. – №10. – P. 4851-4863.
- [107] Wolf, W.P. Magnetic and Thermal Properties of Dysprosium Aluminum Garnet. II. Characteristic Parameters of an Ising Antiferromagnet / W.P. Wolf, B. Schneider, D.P. Landau, B.E. Keen // Phys. Rev. B. – 1972. – Vol.5. – №11. – P. 4472-4496.
- [108] Gschneidner, K.A. Recent developments in magnetocaloric materials / K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky, A.O. Tsokol // Reports on Progress in Physics. – 2005. – Vol.68. – №6. – P. 1479.

- [109] Jang, D. T. Large magnetocaloric effect and adiabatic demagnetization refrigeration with  $YbPt_2Sn$  / D. Jang, T. Gruner, A. Steppke, K. Mitsumoto, C. Geibel, M. Brando // Nature Communications. – 2015. – Vol.6. – P. 8680.
- [110] Palacios, E. Magnetic structure and magnetocalorics of  $GdPO_4$  / E. Palacios, J.A. Rodriguez-Velamazán, M. Evangelisti, G.J. McIntyre, G. Lorusso, D. Visser, L. J. de Jongh, L. A. Boatner // Physical Review B. – 2014. – Vol.90. – P. 214423.
- [111] Lezova, I.E. Low-Temperature Heat Capacity and Phonon Kinetics in Some Rare-Earth Pentaphosphate Single Crystals and Glasses / I.E. Lezova, E.I. Salamatov, A.V. Taranov, E.N. Khazanov, E.V. Charnaya, E. V. Shevchenko // Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 2019. – Vol.129. – №5. – P. 849-854.
- [112] Gruber, J.B. Spectra and energy levels of  $Nd^{3+} + (4f_3)$  in stoichiometric  $NdP_5O_{14}$  / J.B. Gruber, D.K. Sardar, T.H. Allik, B. Zandi // Optical Materials. – 2004. – Vol.27. – №2. – P. 351-358.
- [113] Hong, H.Y.-P. Crystal structures of neodymium metaphosphate ( $NdP_3O_9$ ) and ultraphosphate ( $NdP_5O_{14}$ ) / H.Y.-P. Hong // Acta Crystallographica Section B. – 1974. – Vol.30. – №2. – P. 468-474.
- [114] Лезова, И.Е. Теплоемкость легированного эрбием галлий-гадолиниевого граната / И.Е. Лезова, Е.В. Шевченко, Е.В. Чарная, Е.Н. Хазанов, А.В. Таранов. – 2018. – Т. 60. – № 10. – С. 1906-1910.
- [115] H.Y.-P. Hong, J.W. Pierce : Hong, H.Y.-P., J.W. Pierce. Crystal structure of Ytterbium ultraphosphate,  $YbP_5O_{14}$  / H.Y.-P. Hong, J.W. Pierce // Materials Research Bulletin. – 1974. – Vol.9. – №2. – P. 179-189.
- [116] Mbarek, A. Synthesis and crystal structure determination of yttrium ultraphosphate  $YP_5O_{14}$  / A. Mbarek, M. Graia, G. Chadeyron, D. Zambon, J. Bouaziz, M. Fourati // Journal of Solid State Chemistry. – 2009. – Vol.182. – №3. – P. 509-516.
- [117] Tranqui, D. Structure de l'ultraphosphate de samarium  $SmP_5O_{14}$  / D. Tranqui, M. Bagieu, A. Durif // Acta Crystallographica Section B. – 1974. – Vol.30. – №7. – P. 1751-1755.

- [118] Lezova, I.E. Kinetic Characteristics of Phonons and the Structural Heterogeneities of the Monoaluminate  $Y_{1-x}Er_xAlO_3$  Solid Solutions / I.E. Lezova, O.V. Karban', A.V. Taranov, E.N. Khazanov, E.V. Charnaya // Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 2020. – Vol.130. – №1. – P. 76-81.
- [119] Ramos-Gallardo, A. The Cation Arrays in the Garnet-Type  $Al_5Ln_3O_{12}$  and Perovskite-Like  $AlLnO_3$  Compounds / A. Ramos-Gallardo, A. Vegas // Journal of Solid State Chemistry. – 1997. – Vol.128. – №1. – С. 69-72.
- [120] Bagdasarov, Kh.S.  $YAlO_3$  with  $Tr^{3+}$  ion impurity as an active laser medium / Kh.S. Bagdasarov, A.A. Kaminskii. – 1969. – Vol.9. – №9. – P. 501-502.
- [121] Воротилова, Л.С. ЯМР Al в смешанных кристаллах  $Y_xEr_{1-x}AlO_3$  / Л.С. Воротилова, С.Н. Иванов, В. Касперович С., Е.В. Чарная, Е.Н. Хазанов. – 1992. – Т. 34. – № 9. – С. 2911-2914.
- [122] Chua, M. Energy transfer processes of  $Er^{3+}$  in  $YAlO_3$  / M. Chua, S. Xia, P. A. Tanner // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2003. – Vol.15. – №43. – P. 7423.
- [123] Саламатов, Е.И. Особенности теплоемкости и транспорта фононов в Er-содержащих алюмо-редкоземельных гранатах в области Не-температур / Е.И. Саламатов, А.В. Таранов, Е.Н. Хазанов, Е.В. Чарная, Е.В. Шевченко. – 2018. – Т. 154. – № 4. – С. 836-834.