

04,05

Теплоемкость легированного эрбием галлий-гадолиниевого граната

© И.Е. Лезова¹, Е.В. Шевченко¹, Е.В. Чарная¹, Е.Н. Хазанов², А.В. Таранов²

¹ Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

² Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,
Москва, Россия

E-mail: irina_gospodchikova@mail.ru

(Поступила в Редакцию 24 апреля 2018 г.)

Приведены результаты исследования теплоемкости в легированном эрбием кристалле галлий-гадолиниевого граната в сравнении с данными для нелегированного граната. Измерения проводились в температурном диапазоне от 1.9 до 220 К в магнитных полях от 0 до 9 Т. Температурные зависимости теплоемкости интерпретировались с учетом вкладов Шоттки, обусловленных ионами Gd^{3+} и Er^{3+} , и вкладов тепловых колебаний кристаллической решетки. Рассчитаны величины энтропии и магнитной энтропии.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 16-07-00181 и 18-07-00191).

DOI: 10.21883/FTT.2018.10.46516.115

1. Введение

Галлий-гадолиниевые гранаты $Gd_3Ga_5O_{12}$ (GGG) относятся к наиболее известным и широко используемым редкоземельным гранатам [1]. В основном, монокристаллы GGG применяются в качестве оптических и магнито-оптических элементов, подложек и в ювелирной промышленности. Кристаллы GGG были также предложены в качестве материалов для магнитных рефрижераторов [2] благодаря значительной величине магнитной энтропии. В ряде более поздних исследований было показано, что различные варианты замещения в решетке GGG как ионов гадолиния, так и ионов галлия могут приводить к некоторому усилению магнитокалорического эффекта [3–6]. В связи с возможным использованием чистых и легированных кристаллов GGG для охлаждения методом адиабатического размагничивания значительное внимание уделялось измерениям их теплоемкости при низких температурах [3,4,7]. При этом, однако, не проводилась количественная интерпретация температурных зависимостей теплоемкости с учетом вкладов колебаний кристаллической решетки и штарковских уровней парамагнитных ионов (аномалий Шоттки). В настоящей работе приводятся результаты экспериментальных исследований теплоемкости кристаллов GGG с примесью эрбия (GGG:Er) в нулевом поле и внешних полях до 9 Т в сравнении с данными для чистых GGG гранатов, а также теоретическая интерпретация полученных результатов. Отметим, что измерения теплоемкости кристаллов GGG, легированных эрбием, ранее не проводились.

2. 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 mm и поперечным сечением около 20 mm².

Кристаллы гранатов имеют пространственную симметрию $Ia\bar{3}d$. Трехвалентные ионы гадолиния Gd^{3+} , в основном, занимают додекаэдрические *c*-позиции в кристаллической решетке. При слабом легировании трехвалентные ионы эрбия Er^{3+} замещают ионы гадолиния. Элементарная ячейка содержит 8 формульных единиц. Фазовый переход в антиферромагнитное упорядоченное состояние в кристаллах GGG не был обнаружен вплоть до 25 mK [8], несмотря на то, что парамагнитная температура Кюри–Вейсса приблизительно равна –2 К. Подавление антиферромагнитного фазового перехода наблюдается во всех гранатах с парамагнитными ионами и обусловлено особенностью кристаллической решетки, в которой додекаэдрические позиции образуют гиперкагоме структуру.

Теплоемкость измерялась на установке PPMS-9 + Ever-Cool-II производства Quantum Design с использованием встроенной опции. Измерения проводились в температурном диапазоне 1.9–220 К в магнитных полях от 0 до 9 Т.

3. Результаты и обсуждение

Температурные зависимости теплоемкости в различных магнитных полях показаны на рис. 1 для кристаллов GGG:Er (*a*) и чистого GGG (*b*). Видно, что магнитное поле оказывает заметное влияние на теплоемкость при температурах ниже 80 К. Вклад в теплоемкость анома-

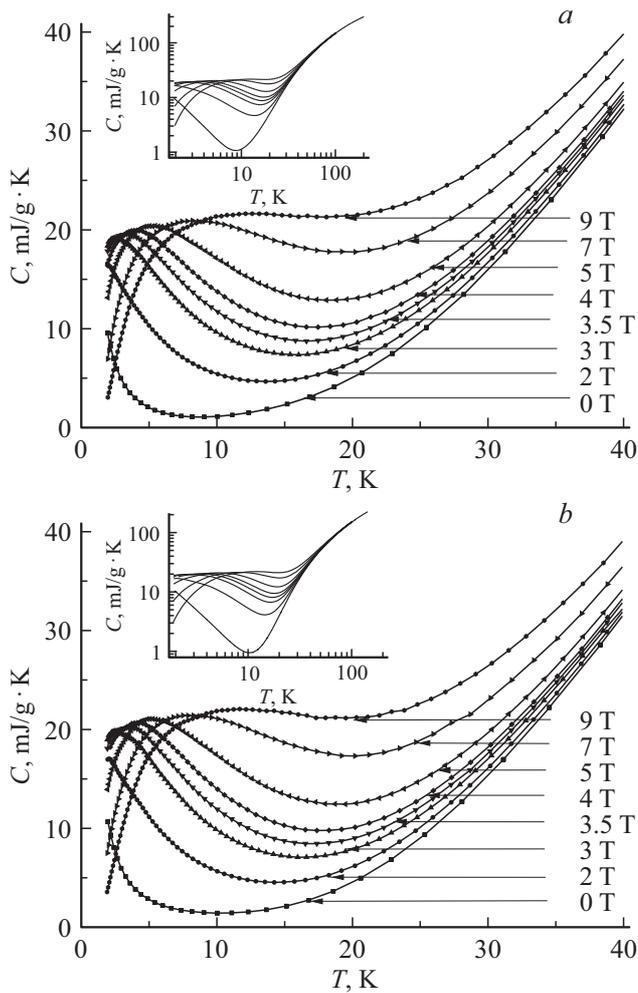


Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкости для GGG:Er (a) и GGG (b) ниже 40 К в различных магнитных полях, указанных на рисунке. На вставках показана теплоемкость в тех же магнитных полях во всем температурном диапазоне от 1.9 до 220 К в двойном логарифмическом масштабе.

лий Шоттки, обусловленных ионами Gd^{3+} и Er^{3+} [9], доминирует ниже 30 К. С увеличением магнитного поля вид аномалий Шоттки изменяется за счет сдвига и расщепления уровней энергии ионов в кристаллическом поле. Выше 30 К превалирует решеточный (фононный) вклад [9].

Численный анализ теплоемкости диэлектрических кристаллов с парамагнитными ионами основывается на учете нескольких независимых вкладов: пиков теплоемкости, вызываемых магнитными или структурными фазовыми переходами, фононной теплоемкости, представляемой в виде суммы вкладов Дебая и Эйнштейна, и аномалий Шоттки [9]. Галлий-гадолиниевые гранаты не претерпевают структурных фазовых переходов вплоть до плавления. Магнитная фазовая диаграмма кристаллов GGG является необычной и богатой, причем дальний антиферромагнитный порядок формируется только при приложении внешних магнитных полей, лежащих

в определенном диапазоне [10–12]. Однако магнитные особенности наблюдаются значительно ниже 1.9 К, так что они не сказываются на измерениях теплоемкости, проведенных в настоящей работе. Таким образом, аппроксимация температурных зависимостей теплоемкости должна включать вклады решеточных колебаний и аномалий Шоттки.

Теплоемкость Дебая одного моля вещества при температуре T записывается в виде

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

где r_D — число колебательных мод, интерпретируемых в рамках модели Дебая, R — газовая постоянная, θ — температура Дебая. Вклад Эйнштейна в расчете на моль вещества имеет вид

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

где θ_E — температура Эйнштейна и r_E — число колебательных мод, рассматриваемых в рамках этой модели.

Аномалии Шоттки связаны с уровнями Штарка парамагнитных ионов в кристаллическом поле. Вклад Шоттки записывается в виде [9]

$$C_s = \frac{nR}{T^2} \left[\frac{\sum_i \Delta_i^2 g_i e^{-\frac{\Delta_i}{T}}}{g_0 + \sum_i g_i e^{-\frac{\Delta_i}{T}}} - \left(\frac{\sum_i \Delta_i g_i e^{-\frac{\Delta_i}{T}}}{g_0 + \sum_i g_i e^{-\frac{\Delta_i}{T}}} \right)^2 \right], \quad (3)$$

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

Для анализа вклада Шоттки в теплоемкость чистого кристалла GGG необходимо знать структуру уровней ионов Gd^{3+} . Согласно [13] нижним является спиновый мультиплет $^8S_{7/2}$. Остальные уровни энергии отстоят более, чем на $30\,000\text{ cm}^{-1}$ от основного мультиплета. Нижний мультиплет слабо взаимодействует с кристаллическим полем. Теоретические оценки [13] показывают, что восьмикратно вырожденное нижнее состояние расщепляется на четыре крамерсовских дублета с энергиями 0, 0.3, 0.5 и 0.6 cm^{-1} (соответственно 0, 0.43, 0.72 и 0.86 K).

Уровни энергии низколежащих состояний трехвалентного эрбия в галлий-гадолиниевом гранате были экспериментально определены в работе [14]. Основной мультиплет $^4I_{15/2}$ расщепляется на 8 крамерсовских дублетов. Четыре нижних дублета имеют энергии 0, 31, 44 и 63 cm^{-1} (0, 44.6, 63.3 и 90.6 K), остальные уровни

лежат выше 380 К. Отметим, что три нижних возбужденных дублета имеют значения энергии близкие к крамерсовским состояниям эрбия в гранатах $Y_3Sc_2Ga_3O_{12}$ [15] и $Y_3Al_5O_{12}$ [16]. Недавно, однако, было показано, что для численной интерпретации результатов измерений теплоемкости в смешанных алюмо-эрбиевых гранатах необходимо предположить дополнительное расщепление нижнего крамерсовского дублета иона Er^{3+} магнитными полями от соседей [17,18]. Это дополнительное расщепление на два синглета Δ'_{Er} имело порядок величины 1 К.

Рассмотрим эволюцию теплоемкости с температурой в отсутствие внешнего магнитного поля. Мы ограничимся аппроксимацией экспериментальных зависимостей ниже 40 К, где, как показано дальше, является достаточным учет всего двух вкладов Эйнштейна. Температура Дебая для обоих чистого и легированного эрбием гранатов была принята равной 500 К [19,20]. При расчете вкладов Эйнштейна температуры θ_{E1} и θ_{E2} играли роль подгоночных параметров, как и коэффициенты r_D , r_{E1} и r_{E2} . Для чистого кристалла GGG учитывался вклад Шоттки от ионов гадолиния. В качестве подгоночных параметров выступали разности энергий Δ_i ($i = 1, 2, 3$) между возбужденными и основным крамерсовскими дублетами. Для легированного граната учитывался вклад ионов эрбия. Величина дополнительного расщепления нижнего крамерсовского дублета за счет локальных магнитных полей слабо влияла на качество подгонки, поэтому Δ'_{Er} принималось равным 1 К, таким же, как в [18]. Энергии остальных крамерсовских дублетов принимались равными значениям, приведенным в [14].

Результаты аппроксимации представлены на рис. 2. На нем показаны как отдельные вклады в теплоемкость, так и их сумма. Из рис. 2 видно, что при низких температурах теплоемкость практически полностью определяется аномалиями Шоттки. Значения всех подгоночных параметров собраны в таблице. Следует подчеркнуть, что расчетные 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 [17,18]. Из таблицы видно, что легирование эрбием приводит к слабым изменениям подгоночных параметров для теплоемкости, однако даже при низкой

Коэффициенты r_D , r_{E1} , r_{E2} в соотношениях (1, 2), соответствующие температуры Эйнштейна θ_{E1} и θ_{E2} и расщепления основного мультиплета ионов гадолиния на четыре крамерсовских дублета Δ_1 , Δ_2 и Δ_3

Sample	r_D	θ_{E1} (K)	r_{E1}	θ_{E2} (K)	r_{E2}	Δ_1 (K)	Δ_2 (K)	Δ_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

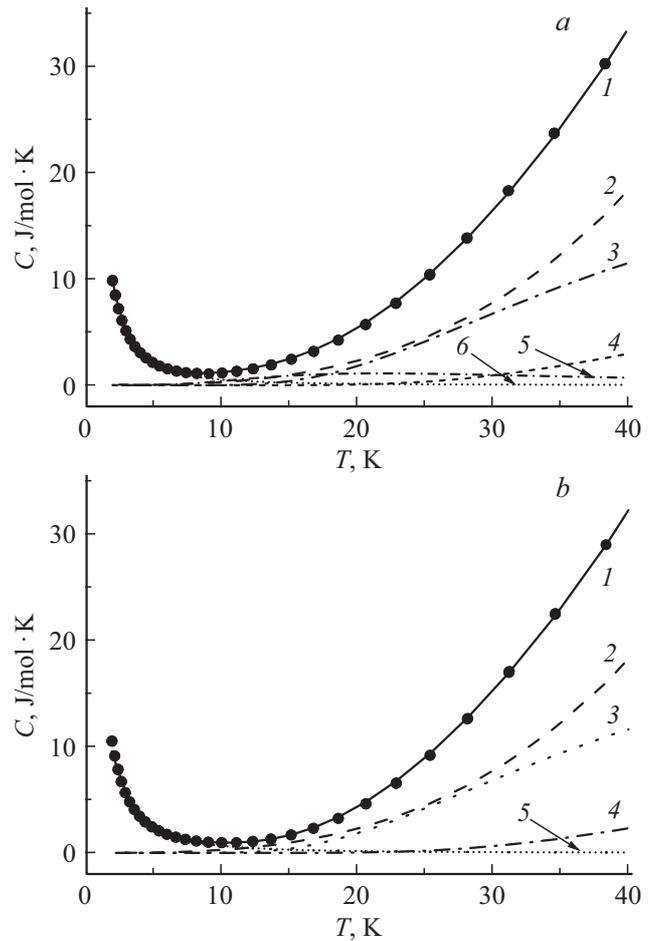


Рис. 2. Аппроксимация теплоемкости в кристаллах GGG:Er (a) и GGG (b) ниже 40 К. Кружки — экспериментальные данные. Сплошные линии показывают полную рассчитанную теплоемкость (1), вклад Дебая (2), вклады Эйнштейна (3, 4) и аномалии Шоттки, индуцированные ионами Gd (5) и Er (6).

концентрации эрбия вклад Шоттки, обусловленный наличием эрбия, является заметным.

Приложение внешнего магнитного поля вызывает расщепление крамерсовских дублетов, которое должно быть пропорционально полю. В результате подъем 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 рис. 3. Как и ожидалось, сдвиг максимума теплоемкости приблизительно линейно зависит от приложенного поля. Однако величины сдвига значительно 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 [21]. Сильное отличие расщепле-

ния уровней по данным теплоемкости от спектроскопических данных требует проведения дополнительных исследований.

Проведенные измерения теплоемкости во внешних магнитных полях позволяют рассчитать изменение энтропии и магнитной энтропии от 1.9 К до некоторой температуры T . 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

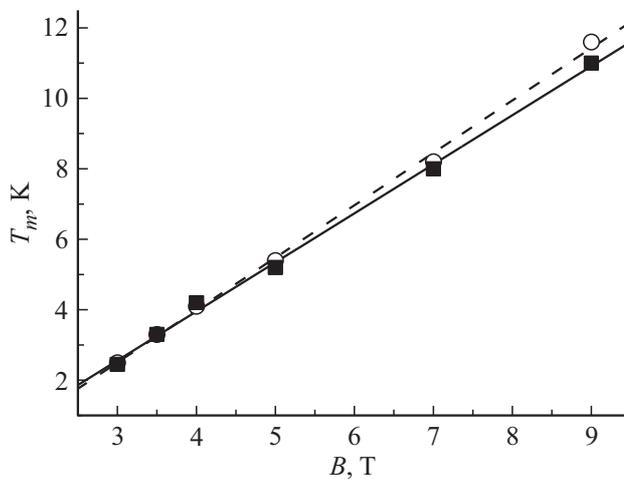


Рис. 3. Зависимости температуры максимумов теплоемкости T_m от магнитного поля для кристаллов GGG:Er (открытые символы) и GGG (заполненные символы). Прямые линии показывают линейные аппроксимации.

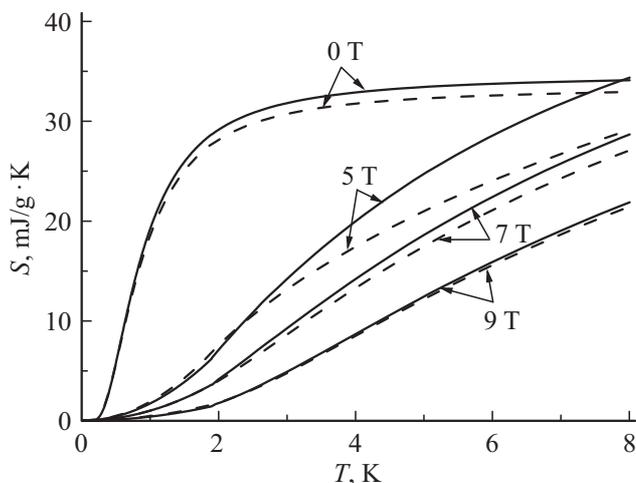


Рис. 4. Результаты расчета температурных зависимостей энтропии до 8 К для кристаллов GGG:Er (штриховые линии) и GGG (сплошные линии) при магнитных полях, указанных на рисунке.

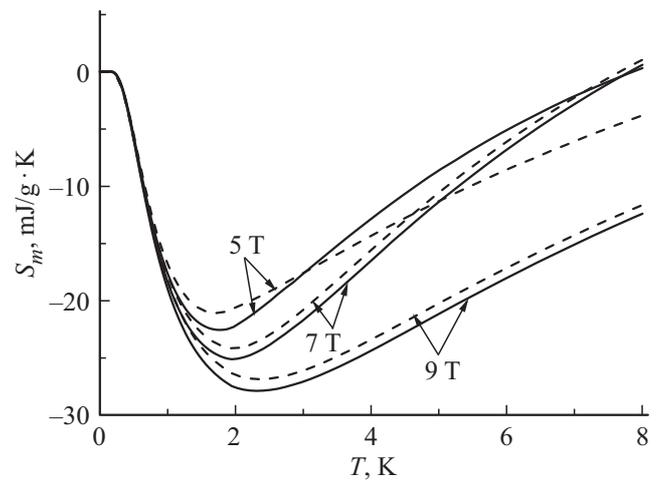


Рис. 5. Рассчитанная магнитная энтропия для кристаллов GGG:Er (штриховые линии) и GGG (сплошные линии) при магнитных полях, указанных на рисунке.

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 рис. 4. Энтропия в нулевом поле рассчитывалась по формуле

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_0(t)}{t} dt. \quad (4)$$

где $C_0(t)$ — теоретическая теплоемкость при текущей температуре t . Аналогичным образом находилась энтропия $S_B(T)$ в поле B . Магнитный вклад в энтропию рассчитывался как разница энтропий в поле и в отсутствие поля $S_m(T) = S_B(T) - S(T)$. Магнитная энтропия для трех полей показана на рис. 5. Видно, что слабое легирование эрбием приводит к изменениям энтропии, сравнимым с влиянием значительного замещения галлия алюминием [5]. 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 Т.

4. Заключение

Экспериментальная теплоемкость чистого и легированного эрбием кристаллов GGG аппроксимирована в температурном интервале 1.9–40 К суммой вкладов аномалий Шоттки, обусловленных ионами гадолиния и эрбия, и решеточных вкладов, рассчитываемых в рамках моделей Дебая и Эйнштейна. Показано, что расщепления основного спинового мультиплетта гадолиния имеют величины, на порядок превышающие теоретические

оценки. Для легированного эрбием кристалла продемонстрирован существенный вклад Шоттки от ионов эрбия. Рассчитана энтропия и магнитная энтропия с использованием проведенного анализа теплоемкости. Показано, что даже слабое легирование эрбием приводит к заметным изменениям энтропии.

Авторы благодарят А.А. Каминского за предоставление кристаллов для исследования. Измерения проводились на оборудовании Ресурсного Центра „Центр диагностики функциональных материалов для медицины фармакологии и нанoeлектроники“, Научный парк СПбГУ.

Список литературы

- [1] А.А. Каминский. Лазерные кристаллы. Наука, М. (1975). 356 с.
- [2] Y. Hakuraku, H. Ogata. J. Appl. Phys. **60**, 3266 (1986).
- [3] T. Numazawa, K. Kamiya, T. Okano, K. Matsumoto. Physica B **329**, 1656 (2003).
- [4] K. Matsumoto, A. Matsuzakiy, K. Kamiyaz, T. Numazawa. Jpn. J. Appl. Phys. **48**, 113002 (2009).
- [5] A.C. Sackville Hamilton, G.I. Lampronti, S.E. Rowley, S.E. Dutton. J. Phys.: Condens. Matter **26**, 116001 (2014).
- [6] C.P. Reshmi, S. Savitha Pillai, K.G. Suresh, M.R. Varma. J. Magn. Magn. Mater. **324** 1962 (2012).
- [7] D.G. Onn, H. Meyer, J.P. Remeika. Phys. Rev. B **156**, 663 (1967).
- [8] 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. **85**, 3504 (2000).
- [9] A. Tari. The specific heat of matter at low temperatures. Imperial College Press, London (2003). 335 с.
- [10] P. Schiffer, A.P. Ramirez, D.A. Huse, A.J. Valentino. Phys. Rev. Lett. **73**, 2500 (1994).
- [11] Y.K. Tsui, N. Kalechofsky, C.A. Burns, P. Schiffer. J. Appl. Phys. **85**, 4512 (1999).
- [12] 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 **87**, 174421 (2013).
- [13] J.B. Gruber, M.E. Hills, C.A. Morrison, G.A. Turner, M.R. Koka. Phys. Rev. B **37**, 8564 (1988).
- [14] J.B. Gruber, D.K. Sardar, B. Zandi, J.A. Hutchinson, C.W. Trussell. J. Appl. Phys. **93**, 3137 (2003).
- [15] 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 **48**, 15561 (1993).
- [16] G.W. Burdick, J.B. Gruber, K.L. Nash, S. Chandra, D.K. Sardar. Spectrosc. Lett. **43**, 406 (2010).
- [17] A. Kushino, Y. Aoki, N.Y. Yamasaki, T. Namiki, Y. Ishisaki, T.D. Matsuda, T. Ohashi, K. Mitsuda, T. Yazawa. J. Appl. Phys. **90**, 5812 (2001).
- [18] E.V. Shevchenko, E.V. Charnaya, E.N. Khazanov, A.V. Taranov, A.S. Bugaev. J. Alloy Compd. **717**, 183 (2017).
- [19] E. Langenberg, E. Ferreiro-Vila, V. Leborán, A.O. Fumega, V. Pardo, F. Rivadulla. APL Mater. **4**, 104815 (2016).
- [20] W. Dait, E. Gmelin, R. Kremer. J. Phys. D **21**, 628 (1988).
- [21] J. Barak, M.X. Huang, S.M. Bhagat. J. Appl. Phys. **71**, 849 (1992).

Редактор Т.Н. Василевская