

КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФОНОНОВ И СТРУКТУРНЫЕ НЕОДНОРОДНОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МОНОАЛЮМИНАТОВ $Y_{1-x}Er_xAlO_3$

И. Е. Лезова^a, О. В. Карбань^b, А. В. Таранов^{c}, Е. Н. Хазанов^{c**}, Е. В. Чарная^a*

^a Санкт-Петербургский государственный университет
199034, Санкт-Петербург, Россия

^b Ижевская государственная сельскохозяйственная академия
426069, Ижевск, Россия

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

Поступила в редакцию 19 июня 2019 г.,
после переработки 24 июля 2019 г.
Принята к публикации 26 июля 2019 г.

Исследованы особенности низкотемпературной теплоемкости, транспортные характеристики фононов в области гелиевых температур и наноструктурные неоднородности в монокристаллах твердых растворов эрбиевых моноалюминатов $YAlO_3:Er$, синтезированных методом направленной кристаллизации.

DOI: 10.31857/S0044451020010101

1. ВВЕДЕНИЕ

Иттриевые моноалюминаты $YAlO_3$, как и иттрий-алюминиевые гранаты $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG), синтезируются на основе окиси иттрия Y_2O_3 и окиси алюминия Al_2O_3 в соотношениях соответственно 1:1 и 1:3. При легировании редкоземельными (РЗ) ионами оба материала соответствуют требованиям квантовой электроники как активные лазерные среды, обладают высокой механической прочностью, хорошей теплопроводностью, высокой прозрачностью, удачным сочетанием спектральных свойств [1].

Монокристаллы YAG являются кубическими и оптически-однородными. В последние годы это позволило на основе $YAG:Re$ (Re — РЗ-элемент) реализовать поликристаллические керамики, не уступающие по эффективности монокристаллам, а по ряду механических свойств и превосходящие их [2]. Моноалюминаты имеют ромбическую решетку ($a = 0.5179$ нм, $b = 0.5329$ нм, $c = 0.77370$ нм) и оптически двуосны. Лазерные стержни на их основе вдоль оси b могут использоваться для мощного

усиления при низком пороге, а вдоль оси c — для слабого усиления и накопления энергии в режиме модуляции добротности (Q-switch) [3].

Синтезированные Багдасаровым и Каминским моноалюминаты, легированные неодимом [4], имели хорошие лазерные характеристики, сопоставимые с характеристиками $YAG:Nd$. При этом они способны принимать более высокую концентрацию активатора, чем монокристаллы YAG [5]. С другой стороны, алюминаты страдали от ряда неконтролируемых дефектов, что ограничивало их конкуренцию с YAG. Структура $YAlO_3:Re$, как и $YAG:Re$, содержит фрагменты слоев Re_3Al и Al_3Re [1], причем расстояние $Re-Al$ в обоих слоях соответствует расстоянию в оксидах. Можно ожидать, что процессы дефектообразования $YAlO_3:Re$ и $YAG:Re$ при синтезе из оксидов будут подобны. Нестехиометрия составов твердых растворов связана, как правило, с возможностью замещения иттрием и РЗ-ионами позиций Al [6] (в YAG в октаэдрическом окружении кислорода).

В отличие от $YAlO_3$ и $YAlO_3:Nd$, монокристаллы $YAlO_3:Er$ непрозрачны при энергии фотона $\nu > 35000$ cm^{-1} [8], что, по-видимому, связано с дефектами формирования центров окраски. Спектр дополнительного поглощения после γ -облу-

* E-mail: taranov@cplire.ru

** E-mail: khazanov@cplire.ru

чения $YAlO_3 : Er$ существенно отличается от спектра $YAlO_3 : Nd$, что, возможно, обусловлено изменением дефектной подсистемы при взаимозамещении ионов $Y^{3+} \leftrightarrow Er^{3+}$ [7].

Можно было бы ожидать появления областей несмешиваемости для монокристаллов $YAlO_3 : Er$, однако рентгеноструктурные методы не выявили подобных неоднородностей. В то же время ЯМР-исследования твердых растворов $YAlO_3 : Er$, синтезированных методом направленной кристаллизации, показали склонность к кластеризации твердых растворов с формированием микрообластей различных фаз в структуре твердого раствора [8].

Цель данной работы — анализ особенностей низкотемпературной теплоемкости, кинетических характеристик фононов тепловых частот в области гелиевых температур и структуры твердых растворов моноалюминатов $YAlO_3 : Er$, синтезированных методом направленной кристаллизации.

2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы твердых растворов моноалюминатов $Y_{1-x}Er_xAlO_3$ ($x = 0.07, 0.1, 0.15, 0.2, 0.45$) исследовались в рамках трех экспериментальных методик.

Температурные зависимости теплоемкости, $c(T)$, исследовались на установке PPM-9 + Ever-Cool-II производства Quantum Design в нулевом магнитном поле в температурном диапазоне 1.9–220 К.

Исследования и анализ транспорта неравновесных фононов (НФ) в монокристаллах в режиме диффузии в области гелиевых температур подробно изложены в работе [9]. Метод основан на нагреве металлической (Au) пленки инжектора НФ коротким (длительностью менее 100 нс) импульсом тока до температуры T_h , при которой $\Delta T = T_h - T_0 \ll T_0$. При этом фононы являются слабонеравновесными, а исследуемый образец имеет температуру термостата. Это позволяет исследовать температурные зависимости НФ путем изменения температуры T_0 термостата. Импульсы НФ регистрируются на противоположной инжектору грани образца широкополосным сверхпроводящим болометром (Sn). Превышение температуры болометра над равновесной температурой описывается решением нестационарного уравнения диффузии

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

где L — длина образца в направлении распространения НФ. Измерения проводились в пределах «линейного» участка характеристики болометра, когда

регистрируемый сигнал $S \propto \Delta T$. Измеряемой величиной является время регистрации максимума сигнала, $t_m(T)$, однозначно связанное с коэффициентом диффузии $D(T)$, $t_m = L^2/2D$ (случай «плоской» геометрии). В условиях только упругого (рэлеевского) рассеяния НФ, согласно выражению (1), $D(T) = D_0(T) = 1/3v^2\tau_0 \propto T^{-4}$ ($v = 5.4 \cdot 10^5$ см/с — средняя по поляризациям скорость звука, τ_0 — время упругого рассеяния), а задний фронт регистрируемого сигнала $S(t) \propto t^{-1/2}$. Измерение временных характеристик рассеяния позволяет избежать необходимости калибровки болометра при сравнительных измерениях.

Включение неупругих фонон-фононных процессов, обусловленных ангармонизмом кристаллической решетки, может менять распределение НФ и влиять на результат измерения t_m . При гелиевых температурах из трехфононных процессов эффективными могут быть только процессы распада [10]. В одномерном случае диффузионная длина l_{ph} в процессе жизни фонона относительно распада, обусловленного ангармонизмом решетки, составляет

$$l_{ph}(\omega) = \sqrt{D_0(\omega)\tau_{ph}(\omega)}, \quad (2)$$

где $\tau_{ph}(\omega)$ — время неупругого фонон-фононного рассеяния относительно спонтанного распада. Как будет показано ниже, типичное значение $D_0 \approx 10^5$ см²/с² соответствует времени жизни фонона относительно упругого рассеяния $\tau_0 = 10^{-7}$ – 10^{-6} с.

Теоретические оценки $\tau_{ph}(\omega)$ [11] для фононов тепловых частот в области гелиевых температур и экспериментальные наблюдения [12] при $T = 3$ К дают значение $\tau_{ph}(\omega) = 10^{-3}$ – 10^{-2} с. Это позволяло исключить влияние неупругого рассеяния, обусловленного ангармонизмом решетки, в образцах длиной $L < 1$ см. Рассеяние НФ в этом случае определяется только структурными особенностями материала. Данный метод может быть информативен при анализе упругого рассеяния фононов, обусловленного разницей масс ионов на позициях замещения [13], низкоэнергетических шоттки-подобных возбуждений, обусловленных магнитным взаимодействием ионов [9]. Включение неупругих процессов типа захват–переизлучение двухуровневыми системами (ДУС) может приводить к задержке прихода максимума регистрируемого сигнала и к затягиванию его заднего фронта. При этом длину l_R и время τ_R пробега фононов относительно рассеяния (захвата) на ДУС можно оценить из выражения теории диффузии, аналогичного (2):

$$l_R = \sqrt{D_0\tau_R} \geq L. \quad (3)$$

Исследования изображений поверхности скола образцов с нанометровым разрешением проводилось при комнатной температуре с помощью сканирующего зондового микроскопа P4-SPM-MTD (в режиме атомно-силовой микроскопии, АСМ), работающего в контактной моде. Применялись кремниевые прямоугольные кантилеверы SC12 промышленного изготовления. Последовательное двукратное сканирование каждой строки с регистрацией при первом проходе рельефа, а затем распределения латеральных сил позволило получать микрофотографическое изображение и локальные физико-механические характеристики поверхности (в частности, сил трения) одного и того же участка. При этом различия в физико-механических свойствах отдельных областей проявлялись в виде распределения светлых и темных пятен на АСМ-изображении в режиме сил трения. Наибольшее поле сканирования составляло 7×7 мкм².

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены температурные зависимости теплоемкости ряда твердых растворов $Y_{1-x}Er_xAlO_3$ в области низких температур. 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 $YAlO_3:Er$ составляет около 51 К (в $YAG:Er$ — 28 К), т. е. в обоих случаях энергии слишком высоки для наблюдаемых особенностей.

Аналогичные характеристики зависимостей наблюдались нами в ряде монокристаллов Er -содержащих твердых растворов $YAG:Er$ [14], $TmAG:Er$ [15], $GGG:Er$ [16]. В работе [9] было показано, что наличие низкоэнергетических возбуждений в $YAG:Er$ обусловлено крамерсовой природой иона Er^{3+} , когда возможно снятие вырождения основного уровня в «нулевом» внешнем магнитном поле за счет взаимодействия магнитных моментов соседних ионов. Энергия Δ соответствующего расщепления основного уровня в $YAG:Er$, как показано в работе [14], в исследуемом интервале концентрации твердого раствора составляет примерно 1 К. На рис. 1 также приведена зависимость для 20-процентного состава $YAG:Er$ ($Y_{2.4}Er_{0.6}Al_5O_{12}$). Отметим, что зависимости $C(T)$ для одинакового процентного состава Er в обоих материалах близки в области гелиевых темпе-

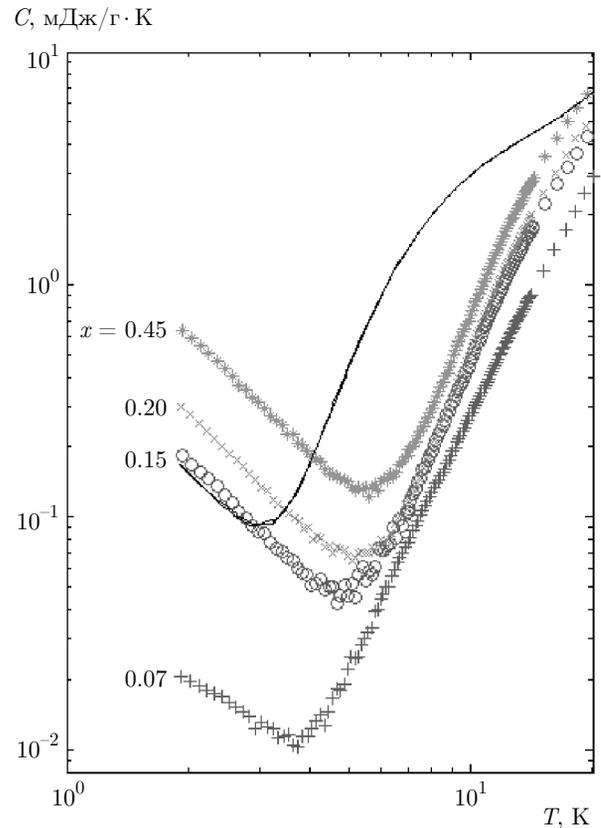


Рис. 1. (В цвете онлайн) Температурные зависимости теплоемкости твердых растворов $Y_{1-x}Er_xAlO_3$ при различных значениях x , указанных около кривых, и $Y_{2.4}Er_{0.6}Al_5O_{12}$ (сплошная линия)

ратур, что свидетельствует об общей природе низкоэнергетических уровней в их составе.

Основным механизмом упругого рассеяния фононов тепловых частот в области гелиевых температур в твердых растворах замещения является рассеяние на «дефекте» массы ионов на позициях замещения $Y^{3+} \leftrightarrow Re^{3+}$. Эффективность данного механизма рассеяния хорошо поддается расчету в кубических монокристаллах твердых растворов и была подробно рассмотрена в работе [13] на примере $YAG:Re$.

На рис. 2 приведена концентрационная зависимость упругого рассеяния в твердых растворах $YAG:Re$ при $T = 3.4$ К, нормированная на квадрат длины образца в направлении распространения теплового импульса на основании данных работы [13]. В верхней части рис. 2 штрихами приведена концентрационная зависимость с учетом вклада неупругого рассеяния на ДУС в $YAG:Er$ [17]. Там же приведены данные для монокристаллов $YAlO_3:Re$ ($Re = Lu; Er$). Превышение в данных для $YAlO_3:Er$

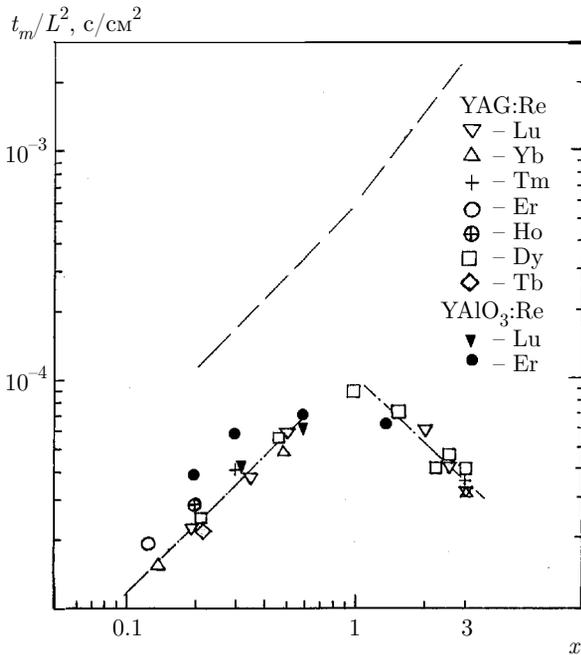


Рис. 2. Концентрационная зависимость упругого рассеяния в твердых растворах YAG:Re и YAlO₃:Re при T = 3.4 K, нормированная на квадрат длины образца

при концентрациях 7% и 10% скорее свидетельствует об увеличении упругого рассеяния, чем о рассеянии на ДУС. Данный факт позволяет предположить, что некоторое превышение данных t_m/L^2 для YAlO₃:Er на рис. 2 по сравнению с темпом упругого рассеяния на дефекте масс может быть связано с дополнительным механизмом рассеяния на дефектах структуры, присущих исследуемым твердым растворам. Данные для YAlO₃:Lu хорошо ложатся на калибровочную зависимость t_m/L^2 , и рассеяние фононов, так же как и в YAG:Re, определяется только разницей масс Y ↔ Re на позициях замещения.

Рисунок 3 демонстрирует различие в экспериментальных зависимостях для образцов 7-процентного состава в YAG:Er и YAlO₃:Er. Эффективный захват и переизлучение при взаимодействии фононов с ДУС в YAG:Er приводят к задержке и уширению максимума сигнала в YAG; при этом в образце YAlO₃:Er присутствует только упругое рассеяние. Рассеяние на ДУС в YAlO₃:Er проявляется явно только в образцах с 45-процентным составом примеси.

На рис. 4 приведены зависимости заднего фронта регистрируемых сигналов при T = 3.8 K в двойном логарифмическом масштабе для образцов YAlO₃:Er всех исследуемых концентраций. Зависи-

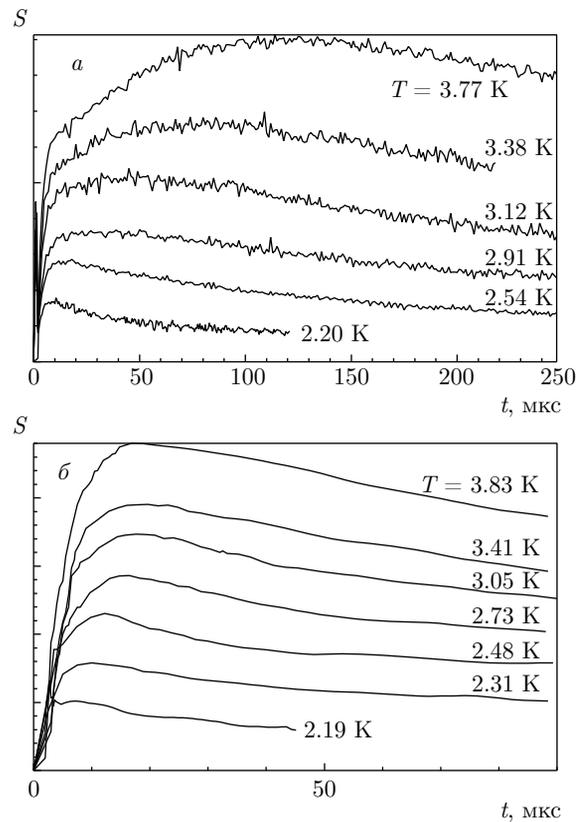


Рис. 3. Сигналы НФ при различных температурах в образцах YAG:Er 7%, L = 0.68 см (а) и YAlO₃:Er 7%, L = 0.76 см (б) при различных температурах

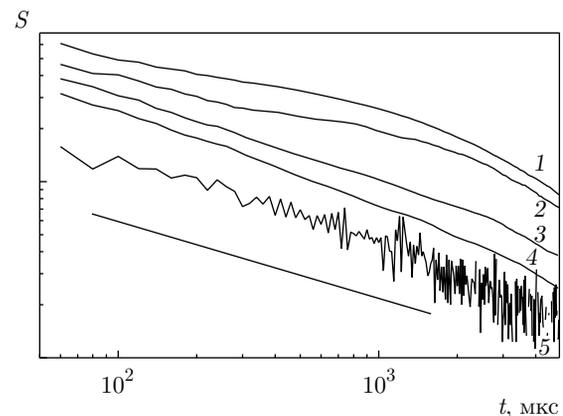


Рис. 4. Зависимости заднего фронта регистрируемых сигналов в двойном логарифмическом масштабе для образцов Y_{1-x}Er_xAlO₃: кривая 1 — x = 0.45, T = 3.85 K; 2 — x = 0.45, T = 3.4 K; 3 — x = 0.2, T = 3.4 K; 4 — x = 0.1, T = 3.4 K; 5 — x = 0.07, T = 3.4 K. Прямая линия соответствует зависимости $S \propto t^{-1/2}$

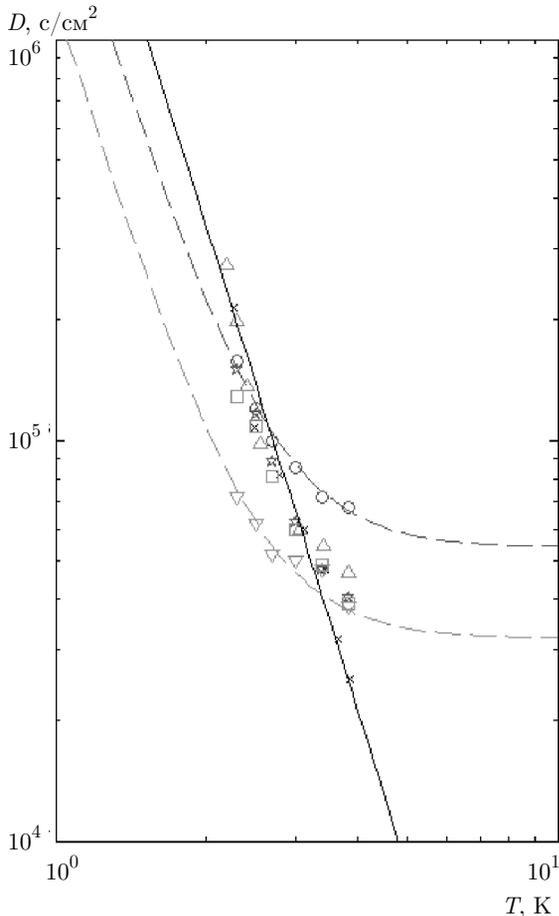


Рис. 5. (В цвете онлайн) Температурные зависимости коэффициента диффузии $D(T)$ в ряде образцов: \triangle — $Y_{0.8}Er_{0.2}AlO_3$; \circ — $Y_{0.93}Er_{0.07}AlO_3$; \star — $Y_{0.9}Er_{0.1}AlO_3$; ∇ — $Y_{0.85}Er_{0.15}AlO_3$; \square — $Y_{0.55}Er_{0.45}AlO_3$; \times — образец $Y_{0.8}Lu_{0.2}AlO_3$, синтезированный по методу Чохральского. Сплошная линия — зависимость $D \propto T^{-4}$. Штриховые линии — аппроксимация по формуле $D = AD_0 + B$

мости 1–4 сглажены для улучшения восприятия. Затягивание сигнала наблюдается только в образцах с концентрациями 45 %, что свидетельствует об эффективном рассеянии НФ на ДУС. Для всех остальных концентраций зависимость спада заднего фронта имеет вид $S(t) \propto t^{-1/2}$, как и должно наблюдаться в классической диффузии при упругом рассеянии фононов. Это означает, что длина свободного пробега относительно захвата на ДУС в этих образцах, $l_R > L$, а величина τ_R в разы больше, чем в образцах YAG:Re аналогичных концентраций [9], т. е. рассеяние фононов на ДУС в алюминатах с эрбием при концентрациях 7 % и 10 % при гелиевых температурах в данном случае не может конкурировать с более эффективным упругим рассеянием.

На рис. 5 приведены температурные зависимости коэффициента диффузии $D(T)$. Характер зависимостей при увеличении температуры (энергии фононов) для ряда составов меняется от рэлеевского (пропорционально T^{-4}) в сторону геометрического (зависимость от T отсутствует). Температурные зависимости такого рода рассеяния могут быть описаны формулой $D = AD_0 + B$ [18], соответствующей нерезонансному рассеянию на структурных неоднородностях (например, включениях другой фазы). Здесь первое слагаемое

$$A = \frac{9}{2} \left(\frac{x}{1-x} \right)^2$$

($x = \rho_1 v_1^2 / \rho_0 v_0^2$, ρ_0 и ρ_1 — плотности соответственно основной и дополнительной фаз, v_0 и v_1 — средние по поляризациям скорости звука в основной и дополнительной фазах) описывает рэлеевское рассеяние и определяется всеми дефектами системы, которые в длинноволновом пределе можно считать точечными. Оценка сделана в предположении наличия двух фаз — $YAlO_3$ и $Y_{1-x}Er_xAlO_3$. Второе слагаемое

$$B = \frac{2}{3} \frac{v_0 R}{c}$$

определяется геометрическим рассеянием на включениях характерного размера $R \geq \lambda$, имеющих объемную долю s . Оценки показывают, что при $T = 3$ К (область «включения» рассеяния на неоднородностях) длина волны фонона $\lambda \sim 30\text{--}40$ нм ($c \approx 0.1$).

Сплошная линия на рис. 5 соответствует зависимости $D(T) \propto T^{-4}$ в образце $Y_{0.8}Lu_{0.2}AlO_3$, синтезированном методом Чохральского, которая отражает только упругое диффузионное рассеяние на дефекте масс ионов $Y^{3+} \leftrightarrow Lu^{3+}$ на позициях замещения.

Таким образом, из изложенного выше следует, что в области гелиевых температур в отсутствие неупругого фонон-фононного взаимодействия, вызванного ангармонизмом решетки в монокристаллах твердых растворов $YAlO_3:Er$, рассеяние фононов тепловых частот обусловлено упругим механизмом на позициях замещения ионов и на наноструктурных неоднородностях твердого раствора, когда средний размер неоднородности сопоставим с длиной волны λ фонона или превышает ее. Расслоение на области, обедненные и обогащенные РЗ-ионами, при сохранении гомогенной структуры раствора в целом наблюдалось в монокристаллах YAG:Er и YAG:Ho, синтезированных методом направленной кристаллизации [19].

При АСМ-исследовании поверхности сколов монокристаллов твердых растворов $Y_{1-x}Er_xAlO_3$ бы-

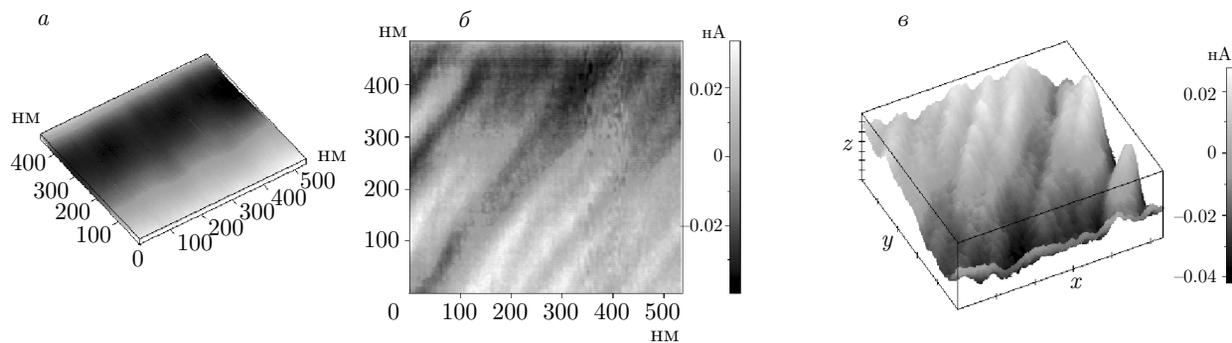


Рис. 6. (В цвете онлайн) АСМ-изображения скола монокристалла $Y_{0.8}Er_{0.2}AlO_3$: *a* — метод изображения рельефа; *б, в* — метод изображения сил трения. Масштаб на рис. *в*: 100 нм по осям *x* и *y*; 0.01 нА по оси *z*

ло выявлено наличие нанобластей с различными физико-химическими характеристиками. Структура представляла собой чередующиеся полосы различной яркости шириной 20–100 нм в зависимости от концентрации легирующего элемента. Характерное изображение в режиме сил трения приведено на рис. 6 для $Y_{0.8}Er_{0.2}AlO_3$.

Поскольку использовались зонды с полярной поверхностью (оксиды кремния), уменьшение капиллярных сил свидетельствует об уменьшении полярности поверхности и большей гидрофобности. Очевидно, что фаза, обогащенная эрбием, обладает более химически-активной поверхностью.

Отметим, что зависимость величины сил трения от скорости сканирования была исследована в диапазоне 0.9–45 мкм/с. Для областей с незначительными изменениями химического состава увеличение скорости сканирования практически не влияло на контрастность. Для гладких поверхностей с низкой шероховатостью (среднеквадратичная шероховатость $S_q < 5$ нм) локальные области с одинаковой кристаллической структурой и различным содержанием РЗ-элементов могут быть надежно разделены.

Таким образом, показано, что особенности низкотемпературной теплоемкости обусловлены наличием низкоэнергетических возбуждений иона Er^{3+} , связанных с крамерсовой природой иона, когда возможно снятие вырождения основного уровня в нулевом внешнем магнитном поле за счет взаимодействия магнитных моментов соседних ионов. Энергия соответствующего расщепления основного уровня в $YAlO_3:Er$ в исследуемом интервале концентрации твердого раствора составляет $\Delta < 1$ К.

Большая длина свободного пробега фононов тепловых частот в области гелиевых температур относительно захвата на ДУС ($l_R > L$) в исследованных образцах позволяет корректно оценить кинетические характеристики упругого рассеяния.

Из данных по кинетике фононов в области гелиевых температур и АСМ-исследований поверхностей сколов образцов в монокристаллах твердых растворов $Y_{1-x}Er_xAlO_3$, синтезированных методом направленной кристаллизации, следует возможность фазового расслоения структуры твердого раствора. На основании характера зависимостей, представленных на рис. 5, можно ожидать, что изменение концентрации твердого раствора приводит к изменению как размера, так и концентрации фазовых неоднородностей в $YAlO_3:Er$. При этом твердый раствор на микроуровне остается в целом гомогенным.

Финансирование. Работа выполнена в рамках Государственного задания 2020 г. при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-07-00191).

ЛИТЕРАТУРА

1. R. A. Cation, J. Sol. St. Chem. **128**, 69 (1997).
2. А. А. Каминский, А. В. Таранов, Е. Н. Хазанов, М. Ш. Акчурин, КЭ **42**, 880 (2012).
3. J. Kvapil, B. P. Jos Kvapil, J. Kubelka et al., Czech J. Phys. B **36**, 751 (1986).
4. X. С. Багдасаров, А. А. Каминский, Письма в ЖЭТФ **9**, 501 (1969).
5. M. J. Weber, M. Bass, K. Andringe et al., Appl. Phys. Lett. **15**, 342 (1969).
6. Jiri Kvapil, Jos Kvapil, B. Perner et al., Cryst. Res. Technol. **20**, 473 (1985).
7. Д. Ю. Сугак, А. О. Матковский, З. Фрукач, А. Н. Дурьгин, Неорг. Матер. **33**, 744 (1997).

8. Л. С. Воротилова, С. Н. Иванов, В. С. Касперович и др., ФТТ **34**, 2911 (1992).
9. Е. И. Саламатов, А. В. Таранов, Е. Н. Хазанов и др., ЖЭТФ **154**, 826 (2018).
10. И. Б. Левинсон, Письма в ЖЭТФ **27**, 194 (1978).
11. И. Б. Левинсон, Письма в ЖЭТФ **37**, 157 (1983).
12. С. Н. Иванов, А. В. Таранов, Е. Н. Хазанов, ЖЭТФ **99**, 1311 (1991).
13. S. N. Ivanov, E. N. Khazanov, T. Paszkiewicz et al., Z. Phys. B **99**, 535 (1996).
14. E. V. Shevchenko, E. V. Charnaya, E. N. Khazanov et al., J. Alloys Comp. **717**, 183 (2017).
15. Е. В. Чарная, Е. В. Шевченко, Е. Н. Хазанов и др., Радиотехн. и электрон. **64**, 819 (2019).
16. И. Е. Лезова, Е. В. Шевченко, Е. В. Чарная и др., ФТТ **60**, 1906 (2018).
17. Е. Н. Хазанов, А. В. Таранов, Е. В. Шевченко, Е. В. Чарная, ЖЭТФ **148**, 56 (2015).
18. Е. И. Саламатов, А. В. Таранов, Е. Н. Хазанов, Е. В. Чарная, Е. В. Шевченко, ЖЭТФ **152**, 910 (2017).
19. О. В. Карбань, С. Н. Иванов, Е. И. Саламатов, С. Г. Быстров, Неорг. матер. **37**, 841 (2001).