

---



---

**НОВЫЕ РАДИОЭЛЕКТРОННЫЕ  
СИСТЕМЫ И ЭЛЕМЕНТЫ**


---



---

УДК 538.953

**ОСОБЕННОСТИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ  
МОНОКРИСТАЛЛОВ ГРАНАТОВ  $\text{Er}_{3-x}\text{Tm}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$** 
© 2019 г. Е. В. Чарная<sup>1, \*</sup>, Е. В. Шевченко<sup>1</sup>, Е. Н. Хазанов<sup>2, \*\*</sup>, А. В. Таранов<sup>2</sup>, А. М. Уляшев<sup>3</sup><sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет,  
Российская Федерация, 198504, С.-Петербург, Петергоф, ул. Ульяновская, 3<sup>2</sup>Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,  
Российская Федерация, 125009, Москва, ул. Моховая, 11, стр. 7<sup>3</sup>Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина,  
Российская Федерация, 167001, Сыктывкар, Октябрьский просп., 55\*E-mail: [charnaya@mail.ru](mailto:charnaya@mail.ru)\*\*E-mail: [khazanov@cplire.ru](mailto:khazanov@cplire.ru)

Поступила в редакцию 16.05.2018 г.

После доработки 16.05.2018 г.

Принята к публикации 14.06.2018 г.

Представлены результаты исследований теплоемкости монокристаллов гранатов  $\text{Er}_{3-x}\text{Tm}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ) в магнитных полях до 9 Т и в диапазоне температур 1.9...220 К. Температурные зависимости теплоемкости аппроксимированы суммой вкладов аномалий Шоттки, связанных с парамагнитными ионами  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{3+}$ , и решеточных вкладов Дебая и Эйнштейна. По данным для теплоемкости рассчитаны энтропия и магнитная энтропия. Показано, что с ростом магнитного поля энтропия уменьшается, что указывает на возможность применения исследуемых гранатов в методе адиабатического размагничивания.

DOI: 10.1134/S0033849419070064

**ВВЕДЕНИЕ**

Алюмо-редкоземельные гранаты  $\text{Re}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (Re – различные редкоземельные элементы) являются широко известными лазерными и магнитооптическими кристаллами [1, 2]. В последнее время, однако, были выявлены новые свойства алюмо-редкоземельных гранатов, перспективные в плане других возможных применений. В работе [3] был обнаружен метамагнетизм в смешанном алюмо-эрбий-гольмиевом гранате, аналогичный метамагнитным явлениям, ранее наблюдавшимся в монокристалле галлий-тербиевого граната [4]. В работах [5–7] на основании изучения магнитокалорических эффектов в гранатах  $\text{Re}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  было предложено использовать эти кристаллы для охлаждения методом адиабатического размагничивания. Монокристаллы гранатов с парамагнитными ионами обладают структурной стабильностью и магнитной обратимостью, что ставит их в один ряд с различными соединениями и металлоорганическими материалами, которые рассматриваются в настоящее время для магнитного охлаждения [8, 9]. Тем не менее, в литературе имеется ограниченная информация о термодинамических свойствах алюмо-редкоземельных гранатов и о влиянии магнитного поля на их теплоемкость. Теплоемкость кристалла  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  с 30% ионов Y,

замещенных на ионы Er, была измерена в работе [5] в температурном интервале от 93 мК до 8 К в нулевом магнитном поле и в полях до 8 Тл. Максимум теплоемкости соответствовал температуре  $\approx 266$  мК в нулевом магнитном поле. Теплоемкость чистого алюмо-эрбиевого граната и твердых растворов  $\text{Er}_{3-x}\text{Y}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$  в области температур от 1.9 до 220 К во внешних магнитных полях до 9 Тл была измерена в работе [6]. Полученная температурная зависимость теплоемкости интерпретирована с учетом вкладов решеточных колебаний и аномалий Шоттки. Кроме того, было рассмотрено расщепление нижнего крамерсовского дублета магнитными полями, создаваемыми соседними ионами. Насколько нам известно, теплоемкость чистого алюмо-тулиевого граната и смешанных алюмо-эрбий-тулиевых гранатов ранее не исследовали, несмотря на то что тулиевые гранаты широко применяются на практике [10]. Следует также отметить, что данные по низкотемпературной теплоемкости являются существенными при анализе кинетики тепловых фононов [11].

В данной работе приведены результаты измерения теплоемкости монокристаллов  $\text{Er}_{3-x}\text{Tm}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ) в диапазоне температур от 1.9 до 220 К в магнитных полях до 9 Тл.

**Таблица 1.** Рассчитанные и измеренные плотности гранатов  $\text{Er}_{3-x}\text{Tm}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 

$x$	$\rho_{\text{рас}}, \text{г/см}^3$	$\rho_{\text{изм}}, \text{г/см}^3$
0	6.396	6.410
1	6.424	6.414
2	6.451	6.393
3	6.479	6.482

## 1. ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБРАЗЦОВ И МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

Чистые и смешанные монокристаллы гранатов  $\text{Er}_{3-x}\text{Tm}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ) были выращены методом направленной горизонтальной кристаллизации в молибденовом контейнере. Образцы вырезали из внутренних частей буль. Рентгеновские исследования показали, что образцы были однофазными и свободными от двойникования. Рассчитанные и измеренные плотности гранатов представлены в табл. 1. Незначительное различие между этими плотностями свидетельствует о высоком качестве выращенных кристаллов. Плотности однокомпонентных монокристаллов  $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Tm}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  согласуются с данными, опубликованными в [12]. Образцы для измерения теплоемкости представляли собой пластинки, вырезанные пер-

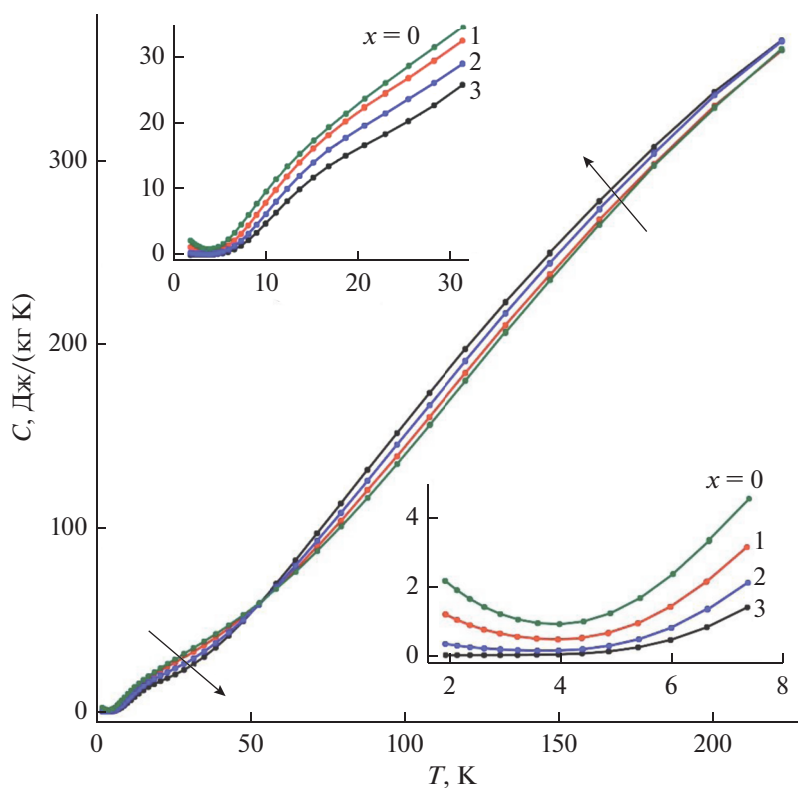
пендикулярно кубическим осям, толщиной около 0.3 мм и площадью поверхности около 0.2 см<sup>2</sup>.

Алюмо-тулиевые и алюмо-эрбиевые гранаты образуют твердые растворы при всех концентрациях благодаря близости радиусов трехвалентных ионов эрбия  $\text{Er}^{3+}$  и тулия  $\text{Tm}^{3+}$  [2]. Редкоземельные ионы  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{3+}$  занимают в кристаллической решетке гранатов додекаэдрические с-позиции. Элементарная ячейка содержит 160 ионов (восемь формульных единиц). Гранаты имеют пространственную симметрию  $Ia\bar{3}d$ .

Теплоемкость измеряли с помощью комплекса для измерения физических свойств PPMS-9 + EverCool-II фирмы Quantum Design. Измерения проводили в температурном интервале 1.9...220 К в постоянных магнитных полях от 0 до 9 Тл.

## 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Данные для теплоемкости монокристаллов гранатов  $\text{Er}_{3-x}\text{Tm}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$  в нулевом магнитном поле представлены на рис. 1. На вставках к рисунку для наглядности показана теплоемкость в узких температурных диапазонах. Для чистого ( $x = 0$ ) кристалла  $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  результаты были опубликованы ранее [6] и приведены на рис. 1 для полноты.



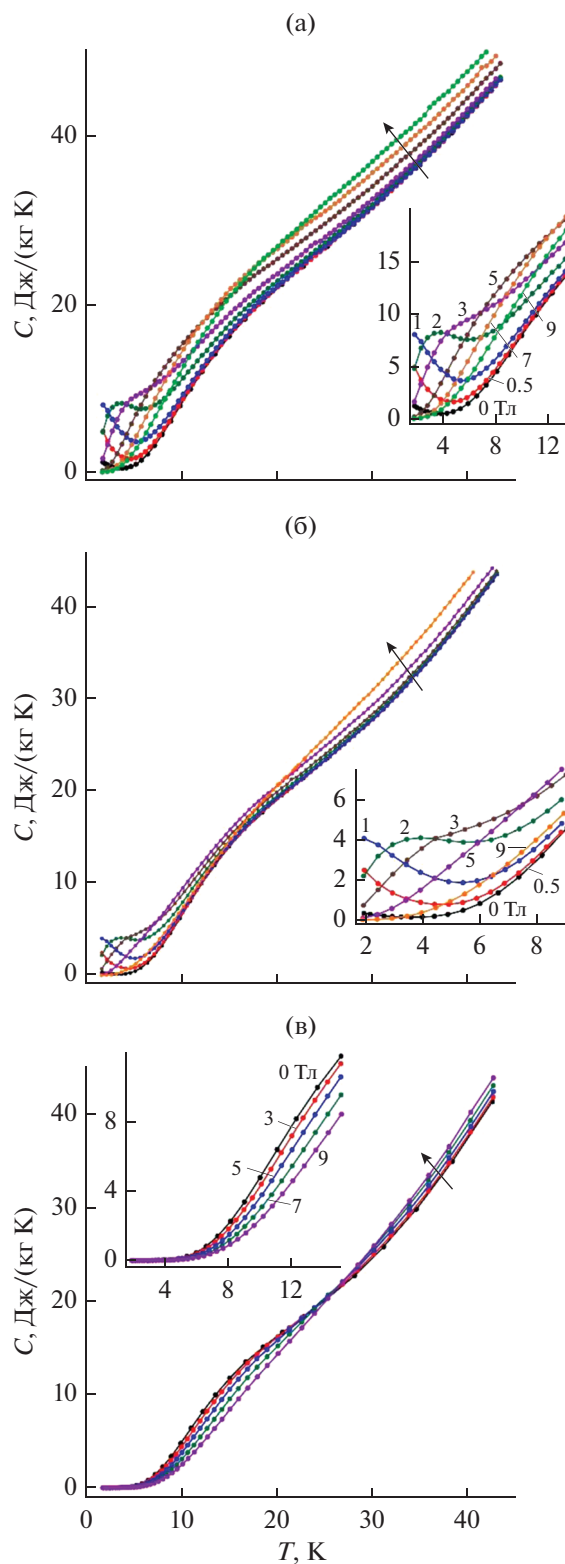
**Рис. 1.** Температурные зависимости теплоемкости гранатов  $\text{Er}_{3-x}\text{Tm}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$  в нулевом магнитном поле. Стрелки показывают возрастание  $x$ . На вставках показана теплоемкость в узких интервалах температуры.

Теплоемкость гранатов  $\text{Er}_{3-x}\text{Tm}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$  при низкой температуре определяется преимущественно аномалиями Шоттки [5, 13], обусловленными низколежащими уровнями парамагнитных ионов Er и Tm. При более высоких температурах преобладает вклад решеточных колебаний [13, 14].

Приложение магнитного поля существенно влияет на низкотемпературную теплоемкость за счет изменений аномалий Шоттки. Температурные зависимости теплоемкостей кристаллов  $\text{Er}_2\text{TmAl}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{ErTm}_2\text{Al}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Tm}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ниже 40 К в полях до 9 Тл показаны на рис. 2а–2в соответственно. Видно, что максимумы теплоемкости, соответствующие вкладам Шоттки от ионов  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{3+}$ , с ростом магнитного поля смещаются к высоким температурам и становятся более пологими.

Теплоемкость диэлектрических кристаллов с парамагнитными ионами может быть обусловлена несколькими независимыми вкладами: решеточным (фононным) вкладом, аномалиями Шоттки и аномалиями, вызванными магнитными и структурными фазовыми переходами [13]. Известно, что алюмогранаты не претерпевают структурных фазовых переходов вплоть до плавления [2]. Кроме того, кристаллическая симметрия гранатов сильно влияет на магнитное упорядочение. Магнитные моменты редкоземельных ионов в додекаэдрических позициях образуют гиперкагоме структуру, состоящую из двух взаимопроникающих треугольных подрешеток [3]. В такой структуре магнитные моменты не могут быть попарно антиферромагнитно ориентированы. Это приводит к магнитной фрустрации и нетривиальному отклику на приложенное магнитное поле, что наблюдалось, например, для  $\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  [3] и  $\text{Er}_2\text{HoAl}_5\text{O}_{12}$  [15, 16]. Гиперкагоме структура гранатов приводит также к понижению температур магнитного упорядочения по сравнению с оценками, полученными из закона Кюри–Вейсса. Антиферромагнитный фазовый переход в гранате  $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  наблюдается при 0.155 К [17] и понижается с ростом  $x$  в твердых растворах  $\text{Er}_{3-x}\text{Y}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$  [3, 17]. Согласно теоретическим оценкам в чистом гранате  $\text{Tm}_2\text{Al}_5\text{O}_{12}$  электронное магнитное упорядочение не происходит из-за слабого взаимодействия между ионами Tm [18]. Таким образом, температура Нееля в смешанных эрбий-тулиевых гранатах не может превышать 0.155 К. Действительно, мы не наблюдали аномалии теплоемкости  $\lambda$ -типа, связанные с фазовыми переходами, вплоть до 1.9 К (см. рис. 1). Следовательно, для количественной интерпретации теплоемкости в исследуемых гранатах необходимо рассмотреть только вклады колебаний решетки и аномалий Шоттки.

Аномалии Шоттки в теплоемкости возникают за счет заселенности штарковских подуровней парамагнитных ионов в кристаллическом поле.



**Рис. 2.** Температурные зависимости теплоемкости гранатов  $\text{Er}_2\text{TmAl}_5\text{O}_{12}$  (а),  $\text{ErTm}_2\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (б) и  $\text{Tm}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (в) во внешнем магнитном поле до 9 Тл в области температур ниже 40 К. Стрелки показывают возрастание поля. На вставках представлено поведение теплоемкостей в узком температурном интервале.

Молярный вклад Шоттки при температуре  $T$  может быть записан в виде [13]

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

где  $n$  – число парамагнитных ионов в базисе кристаллической решетки,  $R$  – газовая постоянная,  $\Delta_i$  – разность энергий в кельвинах между  $i$ -м возбужденным и основным уровнями,  $g_0$  и  $g_i$  – кратности вырождения основного и  $i$ -го возбужденного уровней.

Система уровней энергии трехвалентного иона эрбия в алюмо-иттриевом гранате приведена в работе [19]. Основной мультиплет  $^4I_{15/2}$  расщепляется во внутрикристаллическом электрическом поле на восемь крамерсовских дублетов. Первый возбужденный дублет отстоит от основного на 32 К (22 см<sup>-1</sup>). Энергии следующих двух дублетов равны 86 и 115 К. Остальные дублеты лежат выше 600 К.

Вырождение основного мультиплета  $^3H_6$  трехвалентного иона Tm<sup>3+</sup> в решетке граната полностью снимается, что дает совокупность 13 синглетов [20, 21]. Первый возбужденный синглет Tm<sup>3+</sup> в алюмо-иттриевом гранате отстоит от основного уровня на 39 К (27 см<sup>-1</sup>), следующие четыре синглета имеют энергии 311, 347, 355 и 363 К, остальные синглеты имеют энергию выше 800 К.

При аппроксимации вкладов Шоттки энергии самых низких возбужденных уровней для ионов эрбия и тулия слегка изменяли для лучшего количественного согласия с экспериментом. Энергии остальных состояний принимали равными значениям, найденным в [19, 20]. При расчетах учитывали только уровни, отстоящие от основного уровня не более чем на 600 К.

Наблюдаемый рост теплоемкости в эрбиевом и эрбий-тулиевом гранатах при понижении тем-

пературы ниже 5 К не может быть связан возбужденными уровнями, поскольку они расположены выше 30 К (см. выше). Аналогичное возрастание теплоемкости ниже 5 К наблюдали для смешанных алюмо-итрий-эрбиевых кристаллов [6]. Оно было интерпретировано в работах [5, 6] как результат расщепления на величину  $\Delta_{\text{доп}}$  нижнего крамерсовского дублета при снятии вырождения в магнитных полях, создаваемых соседними магнитными ионами. Это же предположение было использовано и в данной работе.

Решеточный вклад в теплоемкость обычно описывают комбинацией вкладов Дебая и Эйнштейна [15]. Модель Дебая дает для молярной теплоемкости выражение

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

где  $\theta$  – температура Дебая и  $r_D$  – число колебательных мод, рассматриваемых в рамках модели Дебая. Вклад Эйнштейна может быть записан в виде

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

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

Количественную интерпретацию температурной зависимости теплоемкости в нулевом магнитном поле проводили с использованием комбинации вкладов (1)–(3). Множитель  $r_D$  в выражении (2) рассматривали как подгоночный параметр. Температуру Дебая  $\theta$  полагали одинаковой для всех гранатов, поскольку в работе [22] было показано, что для алюмогранатов  $\theta$  слабо зависит от состава. Для немагнитного граната Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> температура Дебая  $\theta = 800$  К была определена в работе [23]. Эта же величина  $\theta$  была принята при аппроксимации низкотемпературной теплоемкости для смешанных эрбий-иттриевых и эрбий-гольмиевых гранатов как в работе [6], так и в данной работе.

**Таблица 2.** Коэффициенты  $r_D, r_{E1}, r_{E2}$ ; температуры Эйнштейна  $\theta_{E1}$  и  $\theta_{E2}$ ; расщепление основного уровня энергии  $\Delta_{\text{доп}}$  и подгоночные значения энергий первого возбужденного уровня ионов эрбия  $E_{1Er}$  и тулия  $E_{1Tm}$  для гранатов Er<sub>3-x</sub>Tm<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>

$x$	$r_D$	$\theta_{E1}, \text{K}$	$r_{E1}$	$\theta_{E2}, \text{K}$	$r_{E2}$	$\Delta_{\text{доп}}, \text{K}$	$E_{1Er}, \text{K}$	$E_{1Tm}, \text{K}$
0	54.0	125	1.2	163	4.8	1.1	39	–
1	53.4	80	0.6	168	6.0	1.0	40	51
2	53.4	87	0.6	164	6.0	0.7	40	51
3	53.0	149	6.0	215	1.0	–	–	51

Аномалии Шоттки рассчитывали для ионов  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{3+}$ . Численную интерпретацию теплоемкости проводили для температур ниже 45 К, для которых использование только двух вкладов Эйнштейна давало хороший результат. Две температуры Эйнштейна  $\theta_{\text{E1}}$  и  $\theta_{\text{E2}}$ , а также коэффициенты  $r_{\text{E1}}$  и  $r_{\text{E2}}$  играли роли подгоночных параметров.

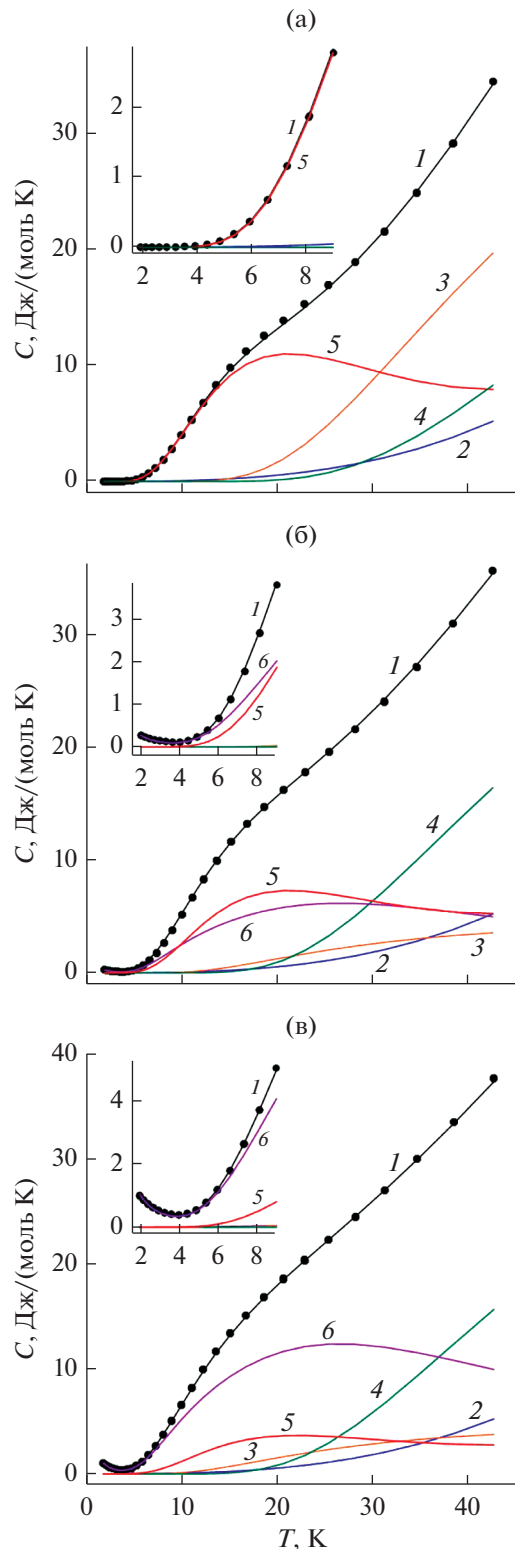
Результаты подгонки для гранатов  $\text{Tm}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{ErTm}_2\text{Al}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Er}_2\text{TmAl}_5\text{O}_{12}$  представлены на рис. 3а–3в, где показаны отдельные вклады и их сумма. Значения подгоночных параметров приведены в табл. 2. Как видно из рис. 3, вклады Шоттки доминируют при температурах ниже 10 К. В решеточной теплоемкости доминирует вклад Дебая, что следует из сопоставления коэффициентов  $r_{\text{D}}$  и  $r_{\text{E}}$  в табл. 2. Однако для согласования с экспериментальными данными вклады Эйнштейна необходимо учитывать даже при температурах меньших 45 К.

Приложение внешнего магнитного поля приводит к расщеплению вырожденных штарковских уровней и сдвигу синглетов. Для ионов эрбия магнитное поле расщепляет крамерсовские дублеты пропорционально полю. За счет индуцированного внешним полем расщепления увеличивается подъем теплоемкости гранатов, содержащих эрбий, при понижении температуры (см. рис. 2а, 2б). При 2 Тл проявляется пик теплоемкости около 3 К, который согласуется с Шоттки-подобной аномалией, наблюдаемой в смешанных алюмо-иттрий-эрбиевых гранатах [5, 6]. Пик теплоемкости сдвигается к более высоким температурам с ростом поля и значительно размывается. Чувствительность к магнитному полю синглетных уровней ионов  $\text{Tm}^{3+}$  обусловлена тем, что поле смешивает волновые функции  ${}^3H_6$  мультиплета [24]. В результате слабовыраженные аномалии Шоттки в тулиевом гранате также сдвигаются к высоким температурам при возрастании магнитного поля (рис. 4).

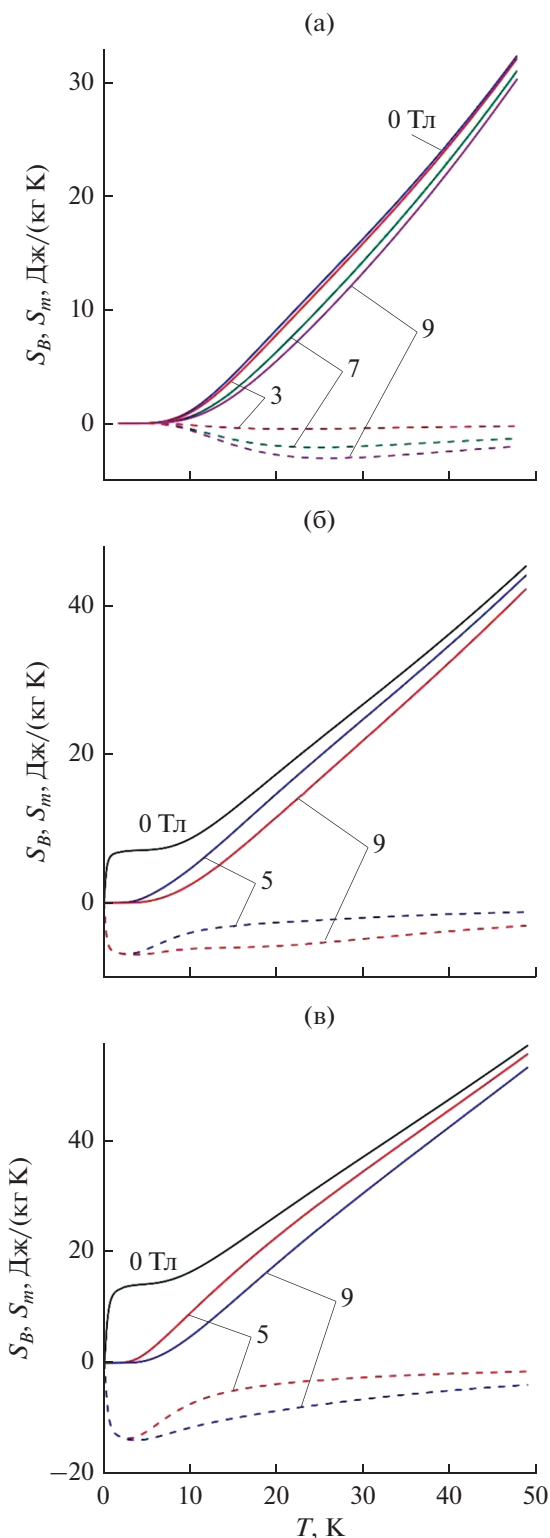
Данные для теплоемкости можно использовать для расчета энтропии и выделения магнитного вклада. Энтропия  $S_B(T)$  в магнитном поле  $B$  при температуре  $T$  записывается в виде

$$S_B(T) = \int_0^T \frac{C_B(t)}{t} dt, \quad (4)$$

где  $C_B(t)$  – теплоемкость в поле  $B$  при температуре  $t$ . Магнитный вклад в энтропию рассчитывается по формуле  $S_m(T) = S_B(T) - S_0(T)$ . Экспериментальные результаты, показанные на рис. 2в, дают возможность непосредственно рассчитать изменение энтропии при возрастании температуры от минимального значения  $T_0 \sim 1.9$  К, достижимого в экспериментах, до  $T$  для граната  $\text{Tm}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . Поскольку теплоемкость ниже  $T_0$  очень мала и сле-



**Рис. 3.** Аппроксимация теплоемкости в гранатах  $\text{Tm}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (а),  $\text{ErTm}_2\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (б) и  $\text{Er}_2\text{TmAl}_5\text{O}_{12}$  (в). Кружки – экспериментальные данные. Сплошные кривые – показывают полную рассчитанную теплоемкость (1), вклад Дебая (2), вклады Эйнштейна (3, 4) и аномалии Шоттки, индуцированные ионами Тм (5) и Ер (6). Вставки демонстрируют доминирующую роль аномалий Шоттки при низких температурах.



**Рис. 4.** Температурные зависимости энтропии  $S_B$  (сплошные кривые) и магнитной энтропии  $S_m$  (штриховые кривые) для гранатов  $Tm_3Al_5O_{12}$  (а),  $ErTm_2Al_5O_{12}$  (б) и  $Er_2TmAl_5O_{12}$  (в) во внешнем магнитном поле до 9 Тл.

довательно вклад в энтропию ниже этой температуры также мал, то рассчитанное изменение энтропии дает хорошее приближение для полной энтропии в соотношении (4). Температурные зависимости энтропии при нескольких значениях внешнего поля и соответствующие магнитные вклады в энтропию для  $Tm_3Al_5O_{12}$  показаны на рис. 4а до 50 К.

Ситуация в гранатах  $Er_{3-x}Tm_xAl_5O_{12}$  ( $x = 1, 2$ ) значительно отличается. Теплоемкость в нулевом и малых полях возрастает с понижением температуры при низких температурах (см. рис. 1, 2а, 2б) и нельзя пренебречь энтропией ниже  $T_0$ . В этом случае можно рассчитать энтропию, используя сделанные выше теоретические оценки для вкладов в теплоемкость. Результаты расчета представлены на рис. 4б и 4в.

Обычная процедура охлаждения методом адиабатического размагничивания включает изотермическое снижение энтропии за счет приложения внешнего поля и адиабатическое охлаждение при понижении поля. Такая процедура предполагает уменьшение энтропии с ростом магнитного поля. Согласно рис. 4–6, все исследованные в данной работе гранаты удовлетворяют этому требованию. Однако для чистого тулиевого граната магнитокалорический эффект становится очень слабым выше 10 К. Величину магнитной энтропии в кристаллах  $Er_{3-x}Tm_xAl_5O_{12}$  можно сравнить с известными данными для магнитокалорических материалов, наиболее часто применяемых в методе магнитного охлаждения [8, 9, 25].

Из сравнения полученных результатов видно, что магнитная энтропия в смешанных алюмо-эрбий-тулиевых и в чистом тулиевом гранатах имеет такой же порядок, как и в галлий-диспрозиевом гранате, сульфате хрома-калия, редкоземельных алюминатах или в интерметаллике  $YbPt_5Sn$  [22], хотя и меньше в несколько раз, чем в фосфате гадолиния [26] и в галлий-гадолиниевом гранате [25].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены температурные зависимости теплоемкости в монокристаллах гранатов  $Er_{3-x}Tm_xAl_5O_{12}$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ). Эти зависимости были аппроксимированы суммой вклада Дебая, двух вкладов Эйнштейна и вкладами Шоттки, обусловленными трехвалентными ионами эрбия и тулия. При расчете аномалии Шоттки от ионов эрбия учтено расщепление нижнего крамерсовского дублета магнитными полями, создаваемыми соседними парамагнитными ионами. Показано, что аномалии Шоттки доминируют при низких температурах. Магнитные поля до 9 Тл сдвигали аномалии Шоттки и вызывали их размытие. Магнитная энтропия в исследованных гранатах имела такой же порядок, как и в известных магнитокалорических материалах.



лах. Таким образом, гранаты  $\text{Er}_{3-x}\text{Tm}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$  могут быть использованы в методе магнитного охлаждения.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны А.А. Каминскому за предоставленные образцы смешанных составов эрбий-тулиевых алюмогранатов.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана Министерством образования и науки РФ в рамках Государственного задания на 2019 г. и выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 18-07-00191, 16-07-00181).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Koehnner W.* Solid State Laser Engineering. Berlin: Springer, 2006.
2. *Каминский А.А.* Лазерные кристаллы. М.: Наука, 1975.
3. *Шевченко Е.В., Чарная Е.В., Хазанов Е.Н. и др.* // ФТТ. 2017. Т. 59. № 4. С. 717.
4. *French J.D., Zhao J., Harmer M.P. et al.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1994. V. 77. № 11. P. 2857.
5. *Kushino A., Aoki Y., Yamasaki N.Y. et al.* // J. Appl. Phys. 2001. V. 90. № 11. P. 5812.
6. *Shevchenko E.V., Charnaya E.V., Khazanov E.N. et al.* // J. Alloys and Compounds. 2017. V. 717. P. 183.
7. *Li R., Numazawa T., Hashimoto T. et al.* Advances in Cryogenic Engineering Materials / Eds. by Timmerhaus K.D., Fast R.W., Clark A.F., Reed R.P. N.Y.: Springer US, 1986. P. 287.
8. *Gschneidner Jr. K.A., Pecharsky V.K., Tsokol A.O.* // Rep. Prog. Phys. 2005. V. 68. № 6. P. 1479.
9. *Tishin A.M., Bozkova L.P.* // J. Appl. Phys. 1997. V. 81. № 2. P. 1000.
10. *Veissier L., Thiel C.W., Lutz T. et al.* // Phys. Rev. B 2016. V. 94. № 20. P. 205133.
11. *Хазанов Е.Н., Таранов А.В., Шевченко Е.В., Чарная Е.В.* // ЖЭТФ. 2015. Т. 148. № 1(7). С. 56.
12. *Портной К.И., Тимофеева Н.И.* Кислородные соединения редкоземельных элементов М.: Металлургия, 1986.
13. *Tari A.* The Specific Heat of Matter at Low Temperatures. L.: Imperial College Press, 2003.
14. *Gutowska M.U., Wieckowski J., Szewczyk A. et al.* // J. Alloys and Compounds. 2016. V. 670. P. 175.
15. *Babin V., Chernenko K., Hanus M. et al.* // Phys. Stat. Sol. B. 2017. V. 254. № 4. P. 1600570.
16. *Shevchenko E.V., Charnaya E.V., Lee M.K. et al.* // Phys. Lett. A 2017, 381, 330.
17. *Багдасаров К.С., Додокин А.П., Сорокин А.А.* // ФТТ. 1988. Т. 30. № 6. С. 1840.
18. *Perlov D.D., Sorokin A.A., Feodorov V.A., Dodokin A.P.* // J. Mag. Mag. Mater. 1993. V. 123. № 1–2. P. 187.
19. *Burdick G.W., Gruber J.B., Nash K.L. et al.* // Spectroscopy Lett. 2010. V. 43. № 5. P. 406.
20. *Gruber J.B., Hills M.E., Macfarlane R.M. et al.* // Phys. Rev. B 1989. V. 40. № 14. P. 9464.
21. *Tiseanu C., Lupei A., Lupei V.* // J. Phys.: Cond. Matt. 1995. V. 7. № 44. P. 8477.
22. *Beghi M.G., Bottani C.E., Russo V.* // J. Appl. Phys. 2000. V. 87. № 4. P. 1769.
23. *Huang Z., Feng J., Pan W.* // Solid State Sci. 2012. V. 14. № 9. P. 1327.
24. *Валуев У.В., Gruber J.B., Гандукхаков И.П. и др.* // Оптика и спектроскопия. 2009. Т. 106. № 6. С. 937.
25. *Jang D., Gruner T., Steppke A. et al.* // Nature Commun. 2015. V. 6. P. 8680.
26. *Palacios E., Rodríguez-Velamazán J.A., Evangelisti M. et al.* // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. № 21. P. 214423.