

УДК 538.953

## ФОНОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ДИЭЛЕКТРИКОВ В ОБЛАСТИ ГЕЛИЕВЫХ ТЕМПЕРАТУР

© 2022 г. Е. И. Саламатов<sup>а</sup>, А. В. Таранов<sup>б, \*</sup>, Е. Н. Хазанов<sup>б</sup><sup>а</sup> Физико-технический институт Удмуртского федерального исследовательского центра УрО РАН, ул. Кирова, 132, Ижевск, 426000 Российская Федерация<sup>б</sup> Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, ул. Моховая, 7, стр. 11, Москва, 125009 Российская Федерация

\*E-mail: taranov@cplire.ru

Поступила в редакцию 23.09.2021 г.

После доработки 17.01.2022 г.

Принята к публикации 27.01.2022 г.

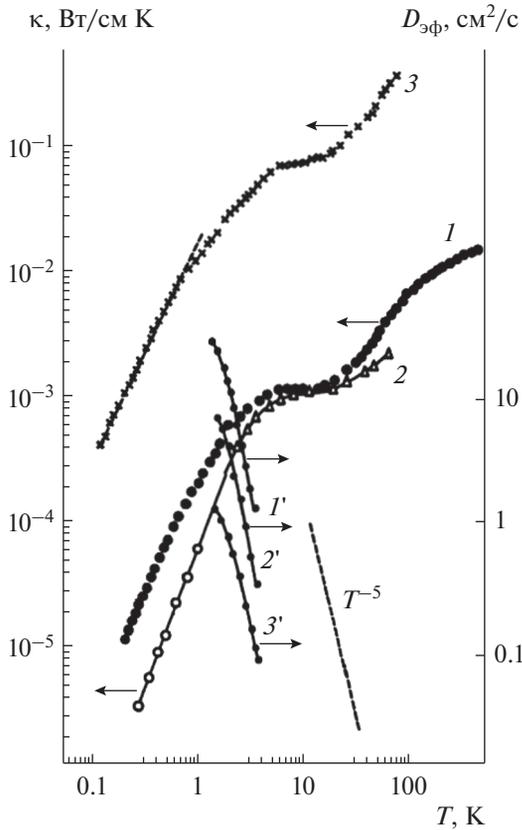
Приведены результаты исследований транспорта фононов тепловых частот в аморфных диэлектриках (стеклах и стеклоподобных материалах). Показано, что формирование области плато на температурной зависимости теплопроводности при  $T < 10$  К может быть связано с возникновением “щели” в спектре фононных состояний. Проанализированы особенности транспортных характеристик фононов в монокристаллах твердых растворов алюмо-редкоземельных гранатов (АРГ) в области гелиевых температур при наличии низкоэнергетических возбуждений парамагнитной природы. Показано, что в условиях нестационарного процесса распространения теплового импульса при данной температуре термостата возможно установление равновесия в системе неравновесные фононы-двухуровневые системы (ДУС) в образце определенной длины. Найдено, что эффективность взаимодействия фононов с ДУС и их транспорт зависят от типа, магнитного момента редкоземельного иона, энергии и спектральных особенностей в решетке АРГ.

DOI: 10.31857/S0033849422060183

### ВВЕДЕНИЕ

Фононы тепловых частот определяют основные термодинамические характеристики твердого тела. Температурные зависимости термодинамических характеристик твердых диэлектриков являются сложными интегральными характеристиками, зависящими от большого числа независимых параметров [1]. Данный факт затрудняет конкретизацию механизмов рассеяния фононов при анализе теплопроводности в области гелиевых температур, когда особенности распространения фононов требуют интерпретации в рамках модели нелокальной фононной теплопроводности, когда поток энергии в данной точке определяется распределением температуры во всем пространстве исследуемого образца [2]. В этом случае важны трехфононные процессы, обусловленные ангармонизмом кристаллической решетки, когда по мере роста температуры (энергии) фононов на фоне интенсивного упругого рассеяния на дефектах структуры возрастает вероятность неупругих фонон-фононных процессов, меняющих спектральный состав фононного распределения. При этом возможно формирование различных режи-

мов транспорта фононов от классической диффузии до “горячего пятна” [3, 4], т.е. установление температуры в области непосредственно за инжектором фононов. Метод тепловых импульсов (ТИ) [5] позволяет детально исследовать особенности транспорта фононов в твердых диэлектриках, которые ранее исследовались методом теплопроводности. Закономерности, наблюдаемые в экспериментах с ТИ в монокристаллах твердых растворов алюмо-редкоземельных гранатов (АРГ) [4] согласуются с теоретическими представлениями [2]. Неравновесные фононы (НФ) теплового импульса, инжектированные в решетку образца с центрами упругого рассеяния при Не-температурах, могут распространяться баллистически, диффузионно, квазидиффузионно или в режиме нелокальной фононной теплопроводности в зависимости от энергии, рассеиваемой в инжекторе. При этом в отсутствие неупругих процессов, в режиме диффузии, форма регистрируемых сигналов хорошо описывается решением нестационарного уравнения теплопроводности, а время регистрации максимума сигнала НФ однозначно зависит от кинетических характеристик упругого рассеяния [6].



**Рис. 1.** Зависимости от температуры коэффициентов теплопроводности (1–3) для керамик и стекла, а также диффузии (1'–3')  $D_{эф} = L^2/t_m$  [28]:  $\text{SiO}_2$  (1, 1'), PMN (2, 2'), PZTL (3, 3').

Данный подход был применен к исследованию нано- и микроструктурных особенностей поликристаллических керамик в зависимости от технологических условий синтеза [7], неоднородностей фазового состава ряда твердых растворов [8, 9], структурных дефектов, размер которых сопоставим с длиной волны фононов тепловых частот [10]. Полученные результаты приведены в обзоре [11]. Однако в [11] не были рассмотрены вопросы взаимодействия фононов тепловых частот со структурными дефектами в аморфных диэлектриках (стекле) [12] и стеклоподобных материалах, а также в монокристаллах и твердых растворах на основе или с примесями ионов редкоземельных металлов [13–15], определяющих низкотемпературную теплоемкость в области Не-температур. Также в [11] не рассматривались условия установления равновесия в системе фононы–низкоэнергетические возбуждения в модели двухуровневых систем (ДУС).

Во всех случаях метод исследования транспортных характеристик фононов в конкретном образце основан на анализе временных характе-

ристик распространения короткого теплового импульса, регистрируемого болометром в режиме диффузии, когда превышение температуры инжектора фононов над температурой термостата незначительно, а время наблюдения меньше, чем характерное время “включения” неупругих фон-фон-фононных процессов, обусловленных ангармонизмом решетки. При этом коэффициент диффузии фононов  $D_0(T)$  в исследуемом образце в условиях эксперимента однозначно связан со временем регистрации максимума сигнала  $t_{m0}$ :

$$t_{m0}(T) = L^2/2D_0(T), \quad (1)$$

где  $D_0(T) = v^2\tau_0 \propto T^{-4}$ .

Наличие в исследуемом диапазоне температур низкоэнергетических возбуждений может давать свой вклад в рассеяние фононов теплового импульса. Длина  $l_R$  и время  $\tau_R$  пробега фононов в режиме диффузии относительно неупругого взаимодействия различной природы на фоне упругого рассеяния рассмотрены в работе [3] и могут быть оценены из выражения:

$$l_R \approx (D_0(\omega)\tau_R(\omega))^{1/2}. \quad (2)$$

Это означает, что фонон частоты  $\omega$ , пройдя расстояние  $l_R$ , может многократно упруго рассеяться, прежде чем провзаимодействует с ДУС (константа ангармонизма ДУС на несколько порядков величины меньше константы ангармонизма решетки [16]).

## 1. ОСОБЕННОСТИ ТРАНСПОРТА ФОНОНОВ В АМОРФИЗОВАННЫХ ДИЭЛЕКТРИКАХ

Известно, что низкотемпературные свойства стекол универсальны [17, 18] и характеризуются двумя основными аномалиями – избыточной по сравнению с дебаевской низкотемпературной теплоемкостью и наличием области “плато” на температурной зависимости теплопроводности  $\kappa(T)$  при  $T < 10$  К. Чтобы объяснить аномальное поведение теплофизических свойств аморфного состояния в области низких температур, были разработаны различные феноменологические модели, в рамках которых рассмотрен ряд низкоэнергетических элементарных возбуждений, описываемых моделью мягких потенциалов [19].

К сожалению, в теоретических работах не объяснялись особенности зависимости  $\kappa(T)$  в области перехода от плато к дальнейшему росту (см., например, [18, 20] и [21, рис. 1]) и сам этот рост. При этом во всех теоретических работах, посвященных проблеме, анализируется, как правило, только характер  $\kappa(T)$ , зависящей от многих параметров, в частности от коэффициента диффузии фононов  $D(T)$ , хотя понятно, что в области гелиевых температур аномалии в теплопроводности стекла должны сопровождаться существенными изменениями транспортных свойств фононов,

что и наблюдалось экспериментально при анализе характеристик транспорта слаборавновесных фононов [12].

Используя метод ТИ, в работе [22] в плавленом кварце была обнаружена аномальная (близкая к  $T^{-5}$ ) температурная зависимость коэффициента диффузии фононов  $D(T)$  в области, предшествующей плато. Возможность более резкой, чем в случае релеевского рассеяния, зависимости  $D(T)$  в аморфных средах обсуждалась в теоретических работах [23, 24]. С появлением новых материалов, демонстрирующих стеклоподобные свойства — твердые спирты [21, 25], клатраны [26, 27], сегнетоэлектрики-релаксоры [28], — вопрос об описании их транспортных свойств стал более актуальным.

Так, например, упомянутые выше сегнетоэлектрики-релаксоры, в отличие от классических сегнетоэлектриков с резким фазовым переходом, демонстрируют ниже температуры перехода в релаксорное состояние свойства, являющие универсальными для стеклоподобных систем [28], а структура как монокристаллов, так и керамики представляет собой неполярную матрицу со статистическим набором 3D-полярных наноразмерных кластеров размером  $\geq 10...20$  нм [29].

На рис. 1 из [28] представлены зависимости  $\kappa(T)$  для стекла и релаксоров PZTL и PMN с характерным участком плато при  $T \leq 10$  К, там же приведены эффективные коэффициенты диффузии фононов тепловых частот  $D(T) \propto T^{-5}$ . Температурные интервалы зависимостей области плато и коэффициента диффузии хорошо коррелируют между собой.

В работе [12] была рассмотрена модель структуры аморфного состояния, предполагающая, что динамические свойства аморфизованного материала качественно соответствуют поведению кристаллической решетки, включающей объемные структурные дефекты — кластеры, размеры которых иногда составляют десятки нанометров [30]. Некоторым коллективным степеням свободы атомов такого кластера соответствуют многоямные потенциалы, переходы между минимумами которых происходят путем туннелирования, а функция распределения ДУС ( $\Delta < 1$  К) по энергии  $\rho(\Delta)$  может быть определена из низкотемпературного поведения теплопроводности [31]. Другим степеням свободы может соответствовать достаточно большая эффективная масса (порядка суммы масс всех атомов кластера) и их слабая связь с матрицей, что может предполагать резонансное рассеяние длинноволновых фононов на подобных дефектах. Естественно, что функция распределения этих резонансных частот никак не связана с  $\rho(\Delta)$ , и в качестве матрицы рассеяния можно использовать усредненную матрицу рассеяния [32] в виде, полученном для рассеяния длинноволновых фононов на упругих сферических

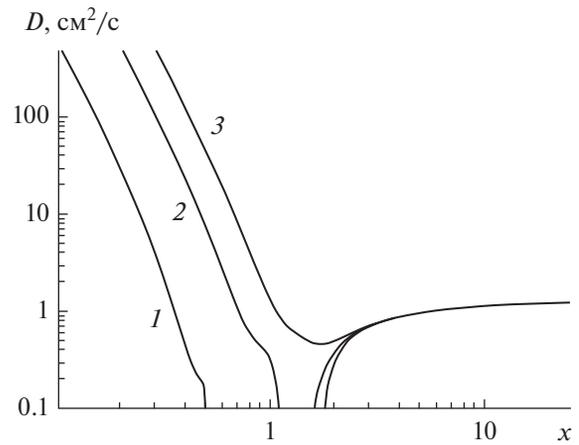


Рис. 2. Коэффициент диффузии  $D(x)$ , рассчитанный при  $n = 0.5$  для различных значений резонансной частоты:  $x_r = 0.5$  (1), 1.0 (2), 1.5 (3) [33].

оболочках радиусом  $R$  толщиной  $d$  с параметром упругости  $K_1$ , отличным от последнего в матрице ( $K_0$ ) [33]:

$$t(\omega) = \frac{3\nu}{2R} \frac{2x + \Gamma x^3}{x^2 - x_r^2 - i\Gamma x^3},$$

где  $\nu$  — скорость звука в матрице,  $x = \omega R/\nu$  — безразмерная частота,  $x_r = \sqrt{K_1 R/K_0 d}$  — резонансная частота,  $\Gamma$  — ширина резонанса,  $\sigma$  — сечение рассеяния на сфере объемом  $V$ . Слагаемое  $\Gamma x^3$  в числителе обеспечивает “сшивку” резонансного рассеяния с геометрическим ( $\sigma = 2\pi R^2$ ) при больших  $x$ .

Выражение для коэффициента диффузии фононов имеет вид [34]

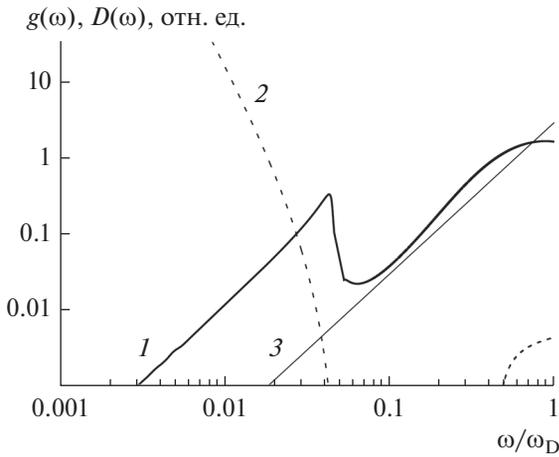
$$D(x, R) = \frac{2\nu^2}{n\Phi \text{Im}(t(\omega))},$$

где  $n$  — объемная доля дефектов,

$$\Phi = \frac{\partial \ln [x^2 + c \text{Re}(t(x))]}{\partial \ln x^2}.$$

Появление этого множителя в выражении для коэффициента диффузии связано с перенормировкой закона дисперсии фононов в присутствии центров рассеяния.

Зависимости коэффициента диффузии от резонансной частоты представлены на рис. 2, из которого следует, что в такой модели можно описать широкий спектр температурных зависимостей  $D(T)$  вблизи  $x = x_r$ . Естественно, что в стеклах и сегнетоэлектриках-релаксорах резонансное рассеяние фононов на кластерах может быть обусловлено различными причинами. Если в стекле это структурные неоднородности, например [35], то в релаксорах — 3D-полярные области ( $x_r$  и  $n$  — подго-



**Рис. 3.** Качественное поведение фоновой плотности колебательных состояний (1) и коэффициента диффузии (2), а также плотность фоновых состояний в модели Дебая (3).

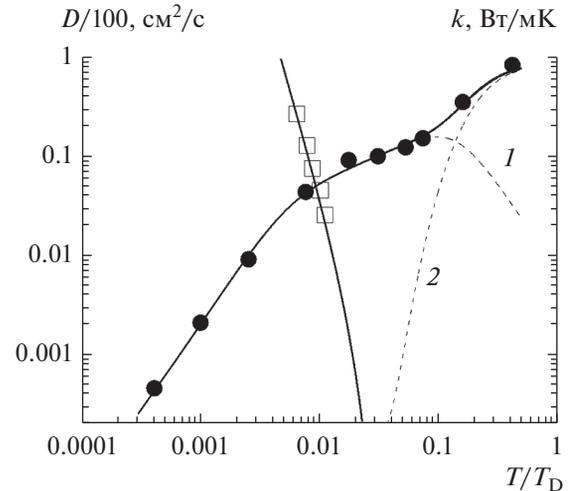
точные параметры при описании коэффициентов диффузии и теплопроводности). В качестве примера на рис. 3 показаны плотность фоновых состояний и коэффициент диффузии  $D(\omega)$  при  $\omega_r = 0.05\omega_D$  ( $\omega_D$  – частота Дебая) и  $n = 0.12$ . Именно эти значения параметров определяют положение плато в коэффициенте теплопроводности  $\text{SiO}_2$  (рис. 4), рассчитанном по стандартной формуле [31]

$$\kappa(T) = \frac{\beta^2 k_B}{4} \int d(\omega) g(\omega) \omega^2 D(\omega) \text{ch}\left(\frac{\beta\omega}{2}\right),$$

где  $\beta = \hbar/k_B T$ ,  $k_B$  – постоянная Больцмана. В дополнение к механизмам рассеивания, рассмотренным в работе [31] при вычислении теплопроводности, были учтены  $U$ -процессы.

При кроссовом расщеплении фонованого спектра, приводящем к образованию двух зон, в  $U$ -процессах могут принимать участие коротковолновые фононы обеих зон. Для нижней зоны это фононы с частотой, лежащей чуть ниже ее верхней границы ( $\omega_r$ ), а для верхней – фононы с частотой порядка  $\omega_D$ . Интенсивность  $U$ -процессов для фононов этих зон определяется, соответственно, температурой  $T_r \propto \omega$ , и температурой Дебая.

Вклады от нижней (1) и верхней (2) зон в общую теплопроводность изображены на рис. 4 соответственно пунктирными линиями 1 и 2. Как следует из рис. 4, в этой модели теплопроводность при низких температурах (до плато) формируется фононами первой зоны, а ее рост выше плато обусловлен “включением” фононов второй зоны. В области пересечения зависимостей 1 и 2 возможно образование особенности – локального минимума, что и наблюдалось неоднократно на экспериментальных зависимостях  $\kappa(T)$  [20].



**Рис. 4.** Экспериментальные (точки) и расчетные (кривые) зависимости коэффициентов диффузии и теплопроводности от температуры; кривые 1 и 2 – вклад от первой и второй зон соответственно.

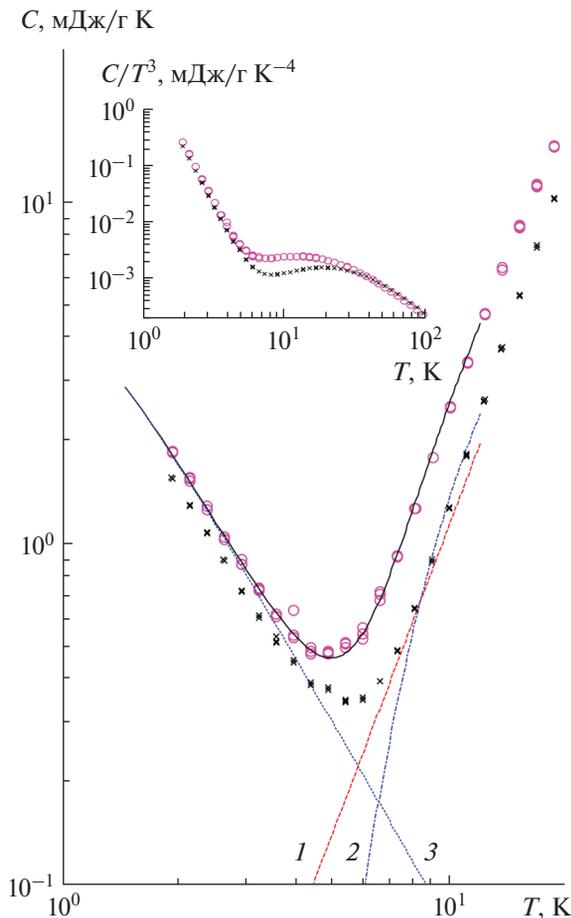
На рис. 4 также представлена экспериментальная и расчетная зависимости коэффициента диффузии от температуры. Необходимо отметить, что при тех температурах, для которых измерялся коэффициент диффузии (2...4 К), низкоэнергетические ( $\Delta < 1$  К) ДУС не могут являться эффективными ловушками для тепловых фононов [32].

На рис. 5 в качестве примера реальности использованной модели приведены температурные зависимости низкотемпературной теплоемкости монокристалла и стекла одного состава – пентафосфата гадолиния  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ . Увеличение теплоемкости в стекле в области  $T \approx 10$  К по сравнению с монокристаллом можно объяснить, помимо присутствия низкоэнергетических возбуждений иона  $\text{Gd}^{3+}$ , наличием дополнительной локальной моды  $\Delta \approx 45...50$  К, характерной для наноразмерной структуры стекла.

Таким образом, предложенная модель позволяет описать транспортные свойства стекол в широком интервале температур.

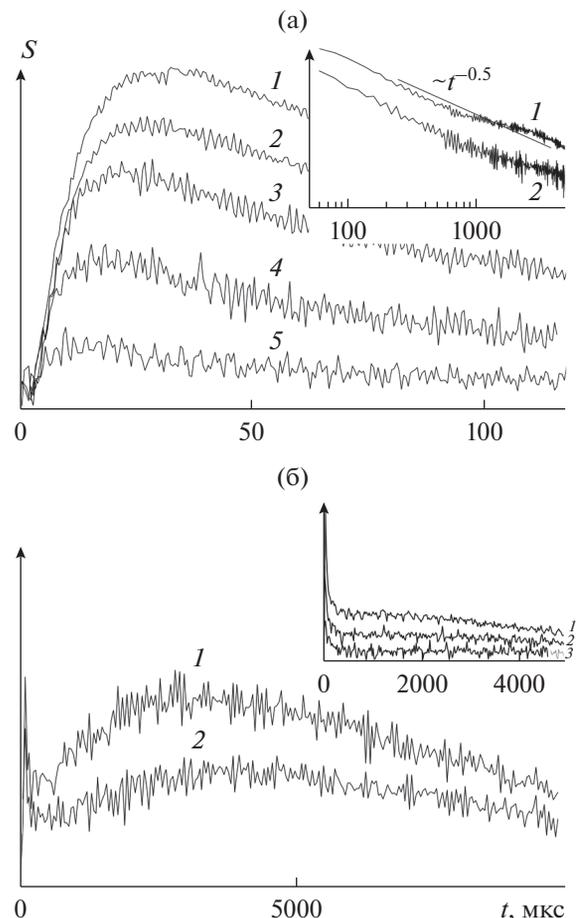
## 2. ОСОБЕННОСТИ ТРАНСПОРТА ФОНОНОВ ТЕПЛОВЫХ ЧАСТОТ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ АРГ С НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ДУС В ОБЛАСТИ ГЕЛИЕВЫХ ТЕМПЕРАТУР

Материалы на основе твердых растворов АРГ, как монокристаллы, так и поликристаллические керамики, широко используются в квантовой электронике [36]. В данном случае твердые растворы  $\text{YAG:Re}$  оказались идеальным модельным материалом для исследований. Редкоземельные



**Рис. 5.** Зависимости  $C(T)$  для монокристалла (крестики) и стекла (кружочки)  $GdP_5O_{14}$  (на вставке – то же в координатах  $C/T^3(T)$ ), кривые – аппроксимация (сплошная кривая) как вкладов фононной теплоемкости  $T_D = 400$  К (1), локальной моды  $\Delta = 55$  К (2) и энергии иона  $Gd^{3+}$   $\Delta_{эф} = 1.4$  К (3) [14], возбуждений иона  $Gd^{3+}$   $\Delta_{эф} = 1.4$  К (3) [14].

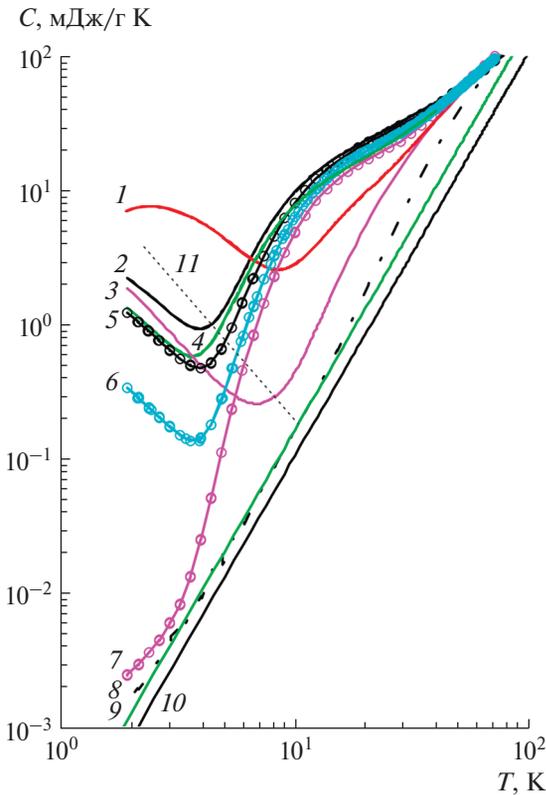
ионы (Re) изоморфно замещают ионы Y на додекаэдрических C-позициях кристаллической решетки YAG. Данные центры контролируемо рассеивают фононы за счет большой разницы масс ионов на позициях замещения [6]. При наличии ДУС парамагнитной природы, обусловленных присутствием редкоземельных ионов на позициях замещения  $Y^{3+} \leftrightarrow Re^{3+}$ , в случае  $t_{m0}/\tau_R \gg 1$  (см. формулы (1), (2)) транспорт НФ будет преимущественно определяться взаимодействием НФ с ДУС, в случае  $(t_{m0}/\tau_R \ll 1)$  – преимущественно упругим рассеянием. При  $t_{m0}/\tau_R \sim 1$  в относительно длинном образце в регистрируемом сигнале можно наблюдать два максимума – особенность, связанную с взаимодействием НФ с ДУС и упругое рассеяние фононов дефектами структуры (рис. 6а). Зарегистрированные болометром сигналы для раз-



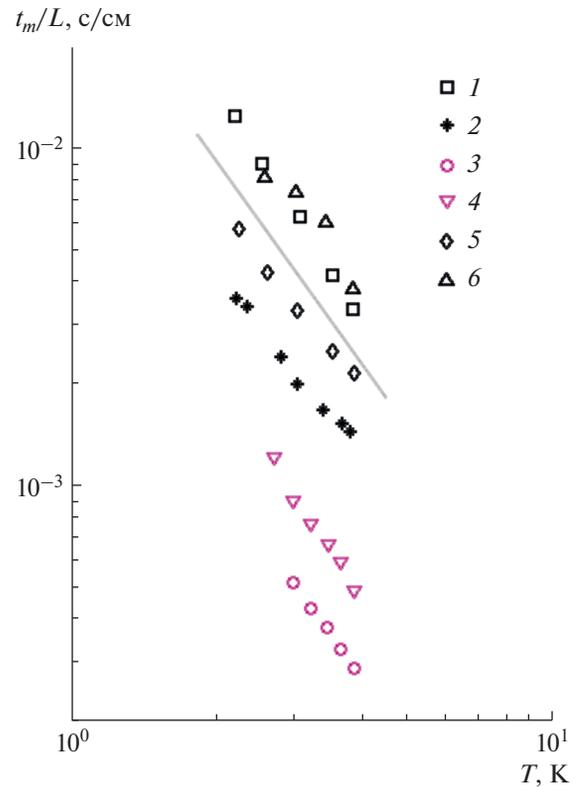
**Рис. 6.** Сигналы НФ: а – в образце  $Y_{2.7}Tb_{0.3}Al_5O_{12}$  ( $L = 1$  см) при  $T = 3.8$  (1), 3.6 (2), 3.4 (3), 3 (4) и 2.7 К (5) (на вставке – задние фронты в двойном логарифмическом масштабе из [8] при  $T = 3.8$  (1) и 3 К (2)); б – в образце  $Y_{2.5}Tb_{0.5}Al_5O_{12}$  ( $L = 0.75$  см) при  $T = 3.8$  (1) и 3.6 К (2) из работы [8] (на вставке  $L = 0.6$  см при  $T = 3.8$  (1); 3.6 (2) и 3.0 К (3)).

ных температур в образце  $Y_{2.7}Tb_{0.3}Al_5O_{12}$  ( $L = 1$  см) обусловлены только упругим взаимодействием  $t_{m0}(T) < 4 \times 10^{-5}$  с ( $T = 3$  К). На вставке, на задних фронтах регистрируемых сигналов, на зависимости  $S(t) \propto t_{m0}^{-1/2}$ , характерной для режима классической диффузии (1), появляется особенность, обусловленная взаимодействием НФ с ДУС на временах  $\geq 10^{-3}$  с (штарковский уровень иона  $Tb^{3+}$  в YAG,  $\Delta = 5.76$  К [1]).

В отличие от данных, приведенных на рис. 6а, для образца твердого раствора  $Y_{2.5}Tb_{0.5}Al_5O_{12}$  (рис. 6б) при увеличении концентрации  $Tb^{3+}$  взаимодействием НФ с ДУС становится определяющим и основная часть энергии НФ сосредоточена в системе ДУС. На основании выражения (2) по пропаданию сигнала, связанного с рассеянием на ДУС при  $T = 3$  К (см. рис. 6б, вставка) при последова-



**Рис. 7.** Зависимости теплоемкости  $C(T)$  для твердых растворов следующих составов:  $Y_{1.5}Ho_{1.5}Al_5O_{12}$  (1),  $Er_3Al_5O_{12}$  (2),  $Y_2Dy_1Al_5O_{12}$  (3),  $Y_2Er_1Al_5O_{12}$  (4),  $Tm_1Er_2Al_5O_{12}$  (5),  $Tm_2Er_1Al_5O_{12}$  (6),  $Tm_3Al_5O_{12}$  (7),  $Y_3Al_5O_{12}$  (8); оценки фоновый (дебаевского) вклада в теплоемкость для  $Er_1Y_2Al_5O_{12}$  (9) и  $Er_3Al_5O_{12}$  (10); прямая 11 – зависимость  $C(T) \propto T^{-2}$ .



**Рис. 8.** Зависимости  $t_m$  от температуры, нормированные на длину образца  $L$ , в ряде Er- и Ho-содержащих монокристаллов твердых растворов аломогранатов: 1 –  $Er_3Al_5O_{12}$  для  $L = 0.07, 0.14, 0.22$  и  $0.3$  см; 2 –  $Y_2Er_1Al_5O_{12}$  для  $L = 0.12, 0.25$  и  $0.5$  см; 3 –  $Tm_2Er_1Al_5O_{12}$  для  $L = 0.39$  см; 4 –  $Tm_1Er_2Al_5O_{12}$  для  $L = 0.39$  см; 5 –  $Y_{1.5}Er_{1.5}Al_5O_{12}$  для  $L = 0.6$  см; 6 –  $Y_{1.5}Ho_{1.5}Al_5O_{12}$  для  $L = 0.3$  см; прямая линия – зависимость  $t_m \propto T^{-2}$ .

тельном уменьшении размера образца до 0.6 см, выполнена оценка величины  $\tau_R = 2.4 \times 10^{-5}$  с.

Измеренная подобным образом зависимость значений  $\tau_R$  от концентрации твердого раствора для YAG:Er при  $T = 3$  К [13], показала, что в образце  $Y_{2.5}Er_{0.5}Al_5O_{12}$  при  $T = 3$  К по сравнению с твердым раствором  $Y_{2.5}Tb_{0.5}Al_5O_{12}$  значение  $\tau_R = 4 \times 10^{-6}$  с (меньше в шесть раз,  $\tau_R \propto T^{-5}$ ). Это же справедливо и в отношении состава  $Y_{1.5}Ho_{1.5}Al_5O_{12}$  с близким значением нижнего штарковского уровня  $\Delta \approx 5.70$  К [39]. Подобную активность ион  $Er^{3+}$  проявляет и в других твердотельных матрицах: иттриевых моноалюминатах [9], катион-вакансионных гранатах, структурах флюорита [37].

Температурная зависимость теплоемкости  $C(T)$  имеет аддитивный характер и помимо фоновых мод  $C_\phi$  может отражать наличие как низкоэнергетических колебательных состояний различной природы  $C_{дус}$ , так и отдельных колебательных мод, обусловленных наноструктурными особенностями твердого тела [14, 38]. Очевидно, что характер

температурных зависимостей упомянутых характеристик может сопровождаться изменением транспортных характеристик фононов.

На рис. 7 и 8 приведены температурные зависимости  $C(T)$  и нормированные на размер образца температурные зависимости  $t_m(T)/L$  для ряда концентраций твердых растворов монокристаллов YAG:Re (Re – Er, Gd, Ho, Dy,) и TmAG:Er. Видно, что в низкотемпературной части диапазона характер зависимостей  $C(T) \propto T^{-2}$  отражает вклад в суммарную теплоемкость низкоэнергетических возбуждений на фоне первых возбужденных штарковских уровней ионов  $Er^{3+}$  [39],  $Dy^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$  [40] и  $Ho^{3+}$  [39]. Ионы  $Er^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$  имеют кramerсову природу, что при отсутствии внешнего магнитного поля может приводить к снятию вырождения основного уровня иона за счет локальных магнитных полей ближайших соседей. В исследуемом диапазоне температур зависимости  $t_m(T) \propto T^{-2}$  (см. рис. 8) отражают характер

зависимостей  $C(T)$  (см. рис. 7). Данный факт свидетельствует о том, что в области He-температур рассеяние НФ также определяется наличием низкоэнергетических возбуждений. При этом данные для образцов  $Y_2Er_1Al_5O_{12}$  и  $Er_3Al_5O_{12}$  на рис. 8 нормированы по трем и четырем образцам различной длины соответственно.

Для некрамерсова иона  $Ho^{3+}$  в YAG наличие низколежащего штарковского уровня с энергией  $\Delta \approx 5.7$  К было определено в [39]. Вклад его в суммарную теплоемкость в предположении, что выслежащие уровни не вносят значительного вклада в исследуемом диапазоне температур, можно описать выражением

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

где  $R$  – газовая постоянная. При этом максимум, наблюдаемый на зависимости  $C(T)$  (см. рис. 7а), хорошо согласуется со значением  $T_{max} = 0.417\Delta = 2.4$  К.

Для крамерсовых ионов энергия ДУС зависит от концентрации твердого раствора [39]. При распространении НФ в образцах твердых растворов YAG:Re с различной концентрацией низкоэнергетических возбуждений мерой эффективности взаимодействия НФ с ДУС, обусловленной конкретным редкоземельным ионом, помимо времени регистрации максимума сигнала  $t_m(T)$ , являются длина  $l_R$  и время  $\tau_R$  свободного пробега относительно взаимодействия НФ с ДУС. В условиях эксперимента ( $t_{m0}/\tau_R \gg 1$ ),  $t_m(L) \propto L$ , а  $\tau_R \propto T^{-5}/n$  [13] ( $n$  – концентрация редкоземельных ионов). Линейная зависимость  $t_m(L) \propto L$  свидетельствует о наличии неупругого процесса во взаимодействии НФ с ДУС [16]. В работе [41] было получено выражение, отражающее связь кинетических характеристик с данными теплоемкости при условии  $C_{ДУС} \gg C_\phi$  в образцах того же состава:

$$t_m(T) \propto t_{m0} \frac{C_{ДУС}(T)}{C_\phi(T)}. \quad (4)$$

Значение  $t_{m0}$  однозначно связано с темпом упругого рассеяния, хорошо поддается расчету [6] и, как показано на рис. 9, может быть определено для любой концентрации примеси замещения. Единственной оценочной величиной в выражении (4) является  $C_\phi(T)$ :

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

$n = 20$  – число атомов в формульной единице,  $T_D$  – температура Дебая.

Выражение (4) позволяет оценить условия равновесия в системе НФ-ДУС при данной температуре в образце конкретной длины. На рис. 10а, 10б приведены температурные зависимости ле-

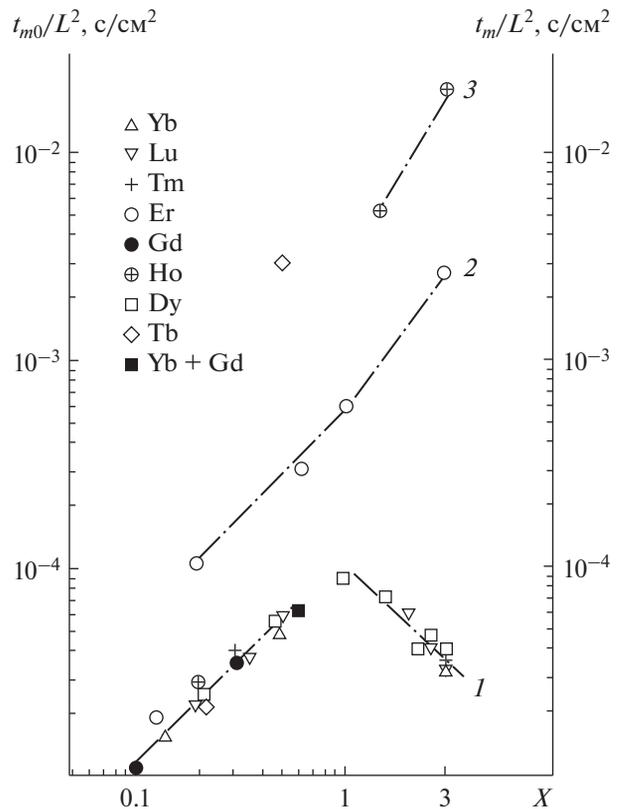
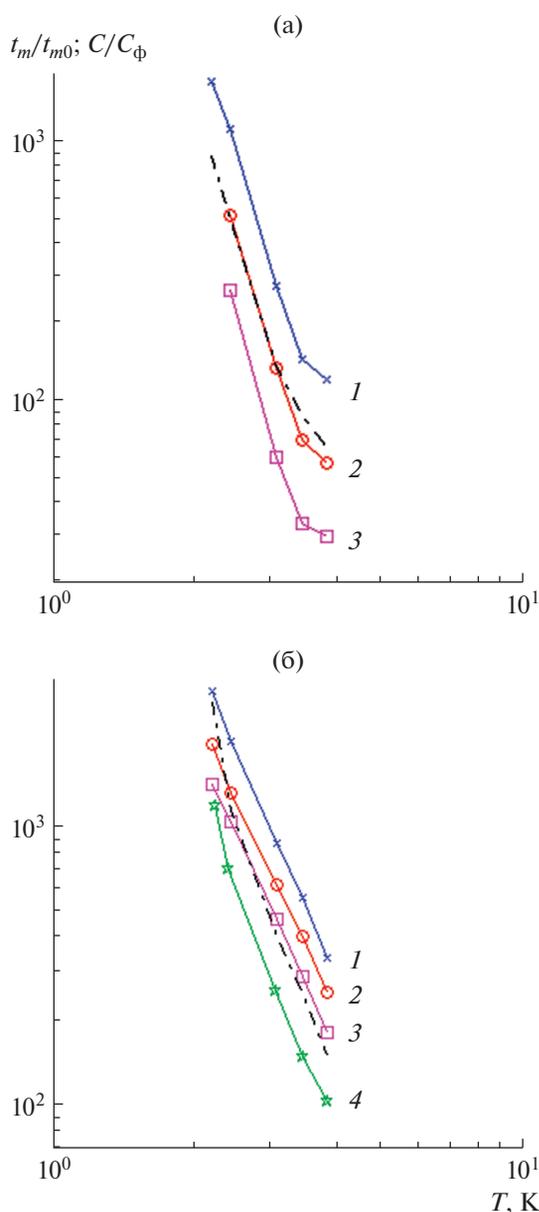


Рис. 9. Зависимость нормированного на  $L^2$  времени упругого рассеяния НФ  $t_{m0}$  от концентрации при  $T = 3.4$  К в твердых растворах YAG:Re (1) и зависимость  $t_m(x)/L^2$  в YAG:Er, когда рассеяние на ДУС становится преобладающим (2); также приведены значения  $t_m/L^2$  для образцов YAG:Tb и HoAG:Er (3).

вой и правой частей (пунктир) выражения (4) для образцов разной длины в  $Y_2Er_1Al_5O_{12}$  и  $Er_3Al_5O_{12}$ . На рис. 10а видно, что температурные зависимости для образца длиной  $L = 0.25$  см практически совпадают. Для более короткого образца,  $L = 0.12$  см, левая часть выражения (4) больше правой. Это может означать, что на этой длине взаимодействие НФ с ДУС уже эффективно, т.е.  $l_R < L$ , но образец слишком короткий для установления равновесия в системе НФ–ДУС. Похожий характер зависимостей наблюдается и на рис. 10б в  $Er_3Al_5O_{12}$  для образца чуть меньшей длины,  $L = 0.22$  см. Отличие в том, что равновесие в  $Er_3Al_5O_{12}$  возможно и в более коротких образцах ( $L = 0.07...0.14$  см) при самых низких температурах в исследуемом диапазоне как результат увеличения концентрации Er и, соответственно, значений отношения  $C/C_\phi$ .

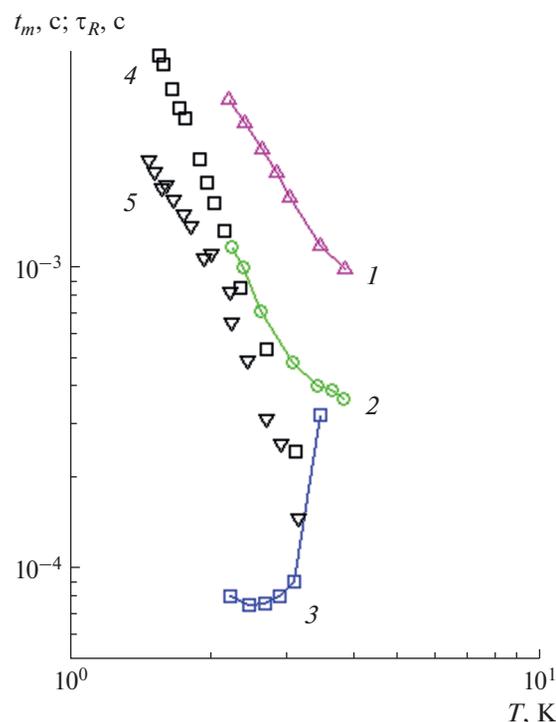
Необходимым условием установления равновесия в системе НФ–ДУС в условиях исследуемого нестационарного процесса является значение времени спин-решеточной релаксации, ко-



**Рис. 10.** Зависимости от температуры левой функции (сплошные кривые) и правой функции (штрихпунктир) выражения (4): а – для образца  $Y_2ErAl_5O_{12}$  для  $L = 0.12$  (1), 0.25 (2), 0.5 см (3); б – для образца  $Er_3Al_5O_{12}$  для  $L = 0.07$  (1), 0.14 (2), 0.22 (3), 0.3 см (4).

торое в условиях эксперимента должно быть по крайней мере сопоставимо со временем наблюдения (регистрации) теплового импульса.

На рис. 11 приведены температурные зависимости времени спин-решеточной релаксации  $\tau_{cp}$  в макроскопическом и микроструктурированном образцах монокристалла  $Y_{3-x}Er_xAl_5O_{12}$  ( $x = 0.6$ ) на основе данных работы [42]. При данной концентрации в макроскопическом образце при обмене энергии с термостатом уже проявляется эффект



**Рис. 11.** Зависимости времени прихода максимума сигнала  $t_m$  от температуры в образцах  $Er_3Al_5O_{12}$  для  $L = 0.22$  (1),  $Y_2ErAl_5O_{12}$  для  $L = 0.25$  см (2) и  $Y_{2.4}Er_{0.6}Al_5O_{12}$  для  $L = 0.68$  см (3) и времени спин-решеточной релаксации  $\tau_{cp}$  в макроскопическом (4) и микроструктурированном (5) образцах  $Y_{2.4}Er_{0.6}Al_5O_{12}$ .

“узкого фоновго горла”. Таким образом, при более высокой концентрации Er в составе твердого раствора ( $\geq 20\%$ ) значение времени спин-решеточной релаксации  $\tau_{cp}$  оказывается сопоставимо с приведенным в тех же координатах значениями времени  $t_m(T)$  для концентраций  $x = 1$  и 3 в образцах длиной  $L = 0.25$  и 0.22 см соответственно, для которых, согласно (4), выполняются условия равновесия в системе НФ–ДУС. При этом время спин-решеточной релаксации для упомянутых выше концентраций твердого раствора в исследуемом диапазоне температур лежит в интервале  $\tau_{cp} = (1...3) \times 10^{-4}$  с [42], что на два порядка величины больше, чем измеренные значения времени взаимодействия с ДУС при  $T = 3$  К, т.е.  $\tau_R = (0.7...3) \times 10^{-6}$  с, это свидетельствует о возможности накопления энергии теплового импульса в системе ДУС.

В случае, когда время спин-решеточной релаксации меньше времени взаимодействия НФ с ДУС, как, например, для крэмсового иона  $Dy^{3+}$  в образцах YAG:Dy [15], вклад в рассеяние фононов за счет взаимодействия с ДУС отсутствует и рассеяние НФ в условиях эксперимента определяется только упругим, обусловленным разницей

масс ионов на позиции замещения  $Y \leftrightarrow Dy$ . Если для ионов  $Er^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  [43] и  $Gd^{3+}$  [44] при средней температуре измерений транспортных характеристик фононов  $T = 3$  К время спин-решеточной релаксации составляет  $\geq 10^{-3}$  с, то для иона  $Dy^{3+}$  по данным [43, 45] оно составляет  $10^{-9} \dots 10^{-7}$  с  $\ll \tau_0$  и  $\tau_R$ . Столь быстрая релаксация затрудняет возможность накопления и дополнительной задержки НФ в исследуемом образце. Этот результат для ионов  $Dy^{3+}$  в YAG нашел свое отражение среди данных рис. 8, где результаты для всего ряда концентраций YAG:Dy лежат на зависимости, характеризующей упругое рассеяние НФ. Судя по результатам, представленным на рис. 8, в условиях эксперимента ионы  $Yb^{3+}$  и  $Gd^{3+}$  в структуре YAG также проявляют только упругое рассеяние. Для иона  $Yb^{3+}$  это связано с минимальным значением магнитного момента среди ионов Y-ряда [46]. Для крэмперсова иона  $Gd^{3+}$  взаимодействие НФ с ДУС отсутствует, что объясняется нулевой спин-орбитальной составляющей магнитного момента иона, отвечающей за взаимодействие спинов с фононами [47].

Рассмотрим теперь особенности взаимодействия фононов тепловых частот с низкоэнергетическими возбуждениями парамагнитной природы в структуре твердых растворов алюмо-редкоземельных гранатов в области гелиевых температур. Показано, что температурные зависимости теплоемкости  $C(T)$  и транспортные характеристики фононов тепловых частот в твердых растворах редкоземельных гранатов в области гелиевых температур в значительной мере определяются наличием низкоэнергетических возбуждений. При этом практически для всех парамагнитных ионов Y-ряда —  $Gd^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  (кроме  $Tm^{3+}$ ,  $Lu^{3+}$  и  $Yb^{3+}$ ) значение низкотемпературной теплоемкости в нулевом внешнем магнитном поле на 2...3 порядка величины превышает значение фононной (дебаевской) теплоемкости, а эффективность взаимодействия НФ с низкоэнергетическими возбуждениями в модели ДУС помимо концентрации твердого раствора зависит от типа конкретного редкоземельного иона, времени спин-решеточной релаксации, величины механического момента.

Смоделирован процесс установления равновесия при взаимодействии НФ с ДУС в условиях нестационарного распространения теплового импульса в образцах монокристаллов твердых растворов ARG:Er<sup>3+</sup>, когда образец находится в диапазоне температур термостата (жидкий гелий)  $2.2 < T < 4$  К. Показано, что процесс зависит от условий обмена энергией с термостатом, абсолютных значений и распределения ДУС по энергии. Ближайшими аналогами исследуемого процесса могут являться физические процессы охлаждения электронно-дырочной плазмы полупроводниках в динамическом режиме после ее импульсного

разогрева [48], установление температуры в диэлектрических стеклах [16]. В данном случае смоделирован процесс установления равновесия в системе фононы—низкоэнергетические ДУС парамагнитной природы в монокристаллах ряда твердых растворов YAG:Re в области гелиевых температур [49].

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Slack G.A., Oliver D.W. // Phys. Rev. B. 1971. V. 4. № 2. P. 592.
2. Левинсон И.Б. // ЖЭТФ. 1980. Т. 52. № 4. С. 704.
3. Казаковцев Д.В., Левинсон И.Б. // Письма в ЖЭТФ. 1978. Т. 27. № 3. С. 194.
4. Иванов С.Н., Хазанов Е.Н., Таранов А.В. // ЖЭТФ. 1985 Т. 89. № 3. С. 1824.
5. Gutfeld R.J., Nethercot A.H., Jr. // Phys. Rev. Lett. 1964. V. 12. P. 641.
6. Ivanov S.N., Khazanov E.N., Paszkiewicz T. et al. // Z. Phys. B. 1996. V. 99. P. 535.
7. Таранов А.В., Хазанов Е.Н. // ЖЭТФ. 2008. Т. 134. № 2. С. 595.
8. Барабаненков Ю.Н., Иванов В.В., Иванов С.Н. и др. // ЖЭТФ. 2006. Т. 129. № 1. С. 131.
9. Лезова И.Е., Карбань О.В., Таранов А.В. и др. // ЖЭТФ. 2020. Т. 157. № 1. С. 90.
10. Хазанов Е.Н., Таранов А.В., Гайнутдинов Р.В. и др. // ЖЭТФ. 2010. Т. 137. № 6. С. 1126.
11. Хазанов Е.Н., Таранов А.В. // РЭ. 2013. Т. 58. № 9. С. 874.
12. Саламатов Е.И., Таранов А.В., Хазанов Е.Н. // ЖЭТФ. 2015. Т. 148. № 2. С. 308.
13. Саламатов Е.И., Таранов А.В., Хазанов Е.Н. и др. // ЖЭТФ. 2018. Т. 154. № 4. С. 826.
14. Лезова И.Е., Саламатов Е.И., Таранов А.В. и др. // ЖЭТФ. 2019. Т. 156. № 5. С. 918.
15. Таранов А.В., Хазанов Е.Н., Чарная Е.В. // ЖЭТФ. 2021. Т. 159. № 1–2. С. 111.
16. Левинсон И.Б. // Письма в ЖЭТФ. 1983. Т. 37. № 3. С. 157.
17. Zeller R.C., Pohl R.O. // Phys. Rev. B. 1971. V. 4. № 6. P. 2029.
18. Lawless W.N. // Phys. Rev. B. 1976. V. 14. № 1. P. 134.
19. Buchenau U., Galperin Yu.M., Gurevich V.L. et al. // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. № 5. P. 2798.
20. Meissner M., Knaak W., Sethna J.P. et al. // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. № 9. P. 6091.

21. *Hassaine M., Ramos M.A., Krivchikov A.I. et al.* // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. № 10. P. 104206.
22. *Козорезов А.Г., Иванов С.Н., Таранов А.В., Хазанов Е.Н.* // ЖЭТФ. 1992. Т. 102. № 2. С. 600.
23. *Kozub V.I., Rudin A.M., Schober H.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. № 9. P. 6032.
24. *Козуб В.И., Рудин А.М.* // ФТТ. 1996. Т. 38. № 2. С. 337.
25. *Krivchikov A.I., Yushchenko A.N., Korolyuk O.A. et al.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. № 2. P. 024202.
26. *Ross G., Andersson P., Backstrom G.* // Nature. 1981. V. 290. № 5804. P. 322.
27. *Krivchikov A.I., Gorodilov B.Ya., Korolyuk O. A. et al.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. № 6. P. 064203.
28. *Иванов С.Н., Смирнова Е.П., Таранов А.В., Хазанов Е.Н.* // ЖЭТФ. 1999. Т. 115. № 2. С. 624.
29. *Farber L., Davies P.K.* // J. Am. Ceram. Soc. 2003. V. 86. № 11. P. 1861.
30. *Нацик В.Д., Ватажук Е.Н., Паль-Валь П.П. и др.* // Физика низких температур. 2013. Т. 39. № 12. С. 1381.
31. *Salamatov E.I.* // J. Non-Crystalline Solids. 1996. V. 202. P. 128.
32. *Саламатов Е.И.* // ФТТ. 1991. Т. 33. № 9. P. 2601.
33. *Иванов В.В., Саламатов Е.И., Таранов А.В., Хазанов Е.Н.* // ЖЭТФ. 2008. Т. 133. № 2. С. 339.
34. *Zhernov A.P., Salamatov E.I., Chulkin E.P.* // Phys. Stat. Solidi B. 1991. V. 165. № 1. P. 355.
35. *Либану Ф.* Структурная химия силикатов. М.: Мир, 1988.
36. *Каминский А.А., Таранов А.В., Хазанов Е.Н., Акчурин М.Ш.* // Квант. электроника. 2012. Т. 42. № 10. С. 880.
37. *Иванов С.Н., Козорезов А.Г., Хазанов Е.Н. и др.* // ЖЭТФ. 1991. Т. 100. № 5(11). С. 1591.
38. *Саламатов Е.И., Таранов А.В., Хазанов Е.Н. и др.* // ЖЭТФ. 2017. Т. 152. № 5. С. 910.
39. *Shevchenko E.V., Charnaya E.V., Khazanov E.N. et al.* // J. Alloys and Compds. 2017. V. 717. P. 183.
40. *Чарная Е.В., Шевченко Е.В., Хазанов Е.Н. и др.* // РЭ. 2019. Т. 64. № 7. С. 819.
41. *Саламатов Е.И.* // ФТТ. 2002. Т. 44. № 5. С. 935.
42. *Иванов С.Н., Хазанов Е.Н., Таранов А.В. и др.* // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. № 5. С. 274.
43. *Larson G.H., Jeffries C.D.* // Phys. Rev. B. 1966. V. 141. № 1. P. 461.
44. *Atsarkin V.A., Demidov V.V., Vasneva G.A. et al.* // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. № 22. R14944.
45. *Gill J.C.* // Proc. Phys. Soc. 1963. V. 82. № 6. P. 1066.
46. *Зеликман А.Н., Крейн О.Е., Самсонов Г.В.* Энциклопедия машиностроения. М.: Металлургия, 1964. С. 324.
47. *Абрагам А., Блини Б.* Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М.: Мир, 1972. Т. 1.
48. *Куменков С.Е., Перель В.И.* // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. № 1. С. 346.
49. *Саламатов Е.И., Таранов А.В., Хазанов Е.Н.* // ЖЭТФ. 2021. Т. 160. № 3. С. 403.