04,13

Теплоемкость кристаллов боратов $YAl_3(BO_3)_4$, $GdAl_3(BO_3)_4$ и $Y_{0.83}Gd_{0.17}Al_3(BO_3)_4$

© М.В. Лихолетова[1], С.А. Никитов[2], А.В. Таранов[2], Е.Н. Хазанов[2], Е.В. Чарная[1], Е.В. Шевченко[1]

[1] Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
[2] Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,
Москва, Россия

E-mail: charnaya@mail.ru

Поступила в Редакцию 17 декабря 2025 г.
В окончательной редакции 17 декабря 2025 г.
Принята к публикации 19 января 2026 г.

Представлены результаты измерения теплоемкости в монокристаллах $YAl_3(BO_3)_4$, $GdAl_3(BO_3)_4$ и их твердом растворе $Y_{0.83}Gd_{0.17}Al_3(BO_3)_4$. Измерения проводились в широком температурном интервале от 1.9 до 300 K. Температурные зависимости теплоемкости трактовались в рамках моделей Дебая и Эйнштейна и аномалий Шоттки. Аномальный дополнительный вклад в теплоемкость твердого раствора около 7 K был интерпретирован в предположении о существовании избыточных низкочастотных колебательных состояний, связанных с беспорядком замещения ионами иттрия и гадолиния позиций в кристаллической решетке.

Ключевые слова: теплоемкость; алюмобораты; вклады Дебая и Эйнштейна; аномалия Шоттки; беспорядок замещения.

DOI: 10.61011/FTT.2026.01.62580.352-25

1. Введение

Кристаллы боратов с общей формулой $ReM_3(BO_3)_4$, где Re — трехвалентный ион редкоземельного элемента или иттрия, а M — трехвалентные ионы Al, Ga, Fe, Sc или Cr, а также их твердые растворы, известны как люминофоры, перспективные для использования в качестве материалов для светодиодов, сцинтилляторов и дисплеев, в люминесцентной термометрии и лазерной технике, а также как нелинейные среды для удвоения частоты (см. [1] и ссылки в этой работе). Однако, несмотря на распространенность таких кристаллов, их тепловые свойства мало изучены. Теплоемкость алюмоиттриевого бората $YAl_3(BO_3)_4$, широко применяемого как кристаллическая матрица для легирования парамагнитными редкоземельными ионами, исследовалась в работах [2–4]. В работе [2] измерялась теплоемкость алюмоиттриевого и алюмогадолиниевого боратов в температурном интервале от 6 до 300 K. Результаты интерпретировались в рамках модели Дебая с характеристической температурой, зависящей от температуры. В работе [3] были проведены измерения теплоемкости кристаллов $YAl_3(BO_3)_4$ и $EuAl_3(BO_3)_4$, слабо легированных ионами кобальта, в интервале от 3 до 395 K. Анализ экспериментальных данных проводился на основе модели Дебая с учетом вклада бездисперсионных мод в рамках модели Эйнштейна. В работе [4] приведены результаты исследования теплоемкости алюмоиттриевого бората в высокотемпературной области от 329 до 1051 K.

В настоящей работе приводятся результаты исследования теплоемкости кристаллов $YAl_3(BO_3)_4$, $GdAl_3(BO_3)_4$ и твердого раствора $Y_{0.83}Gd_{0.17}Al_3(BO_3)_4$ в интервале от 1.9 K до комнатной температуры с целью анализа фононных вкладов в теплоемкость и аномалий Шоттки, обусловленных присутствием парамагнитных ионов гадолиния.

2. Образцы и эксперимент

Монокристаллы $YAl_3(BO_3)_4$, $GdAl_3(BO_3)_4$ и $Y_{0.83}Gd_{0.17}Al_3(BO_3)_4$ были получены методом роста в растворе-расплаве. Исследуемые оксиды кристаллизуются в структуру хантита $CaMg_3(BO_3)_4$, пространственная группа $R32$ [5]. Образцы для измерений теплоемкости вырезались из монокристаллов в виде пластинок с поверхностью около 3×3 mm и толщиной около 0.5 mm. Масса образцов была равна 18.06, 17.46 и 17.65 mg для $YAl_3(BO_3)_4$, $GdAl_3(BO_3)_4$ и $Y_{0.83}Gd_{0.17}Al_3(BO_3)_4$ соответственно.

Теплоемкость измерялась на установке PPMS-9+EverCool-II производства Quantum Design с использованием встроенной опции в температурном диапазоне 1.9−300 K в нулевом магнитном поле.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 показаны зависимости теплоемкости C в исследованных кристаллах от температуры T. На кривых для образцов, содержащих ионы гадолиния, при низкой температуре наблюдается рост теплоемкости с

уменьшением температуры, отсутствующий на кривой теплоемкости для алюмоиттриевого бората.

На рис. 2, *a*–*c* показаны рассчитанные по экспериментальным данным, приведенным на рис. 1, зависимости теплоемкости, деленной на температуру в третьей степени. На этих зависимостях видны широкие максимумы около 30 K, смещающиеся к низким температурам при увеличении содержания гадолиния. Максимумы такого вида на кривых C/T^3 наблюдались в различных материалах, как в монокристаллах, так и в керамиках (см., например, [6–8]). Их появление связывают с отклонением фононного вклада в теплоемкость от модели Дебая, обусловленным наличием оптических мод со слабой дисперсией. Для интерпретации вклада бездисперсионных колебательных мод используется модель Эйнштейна [9].

Дополнительные особенности теплоемкости в гадолиний содержащих кристаллах при температурах ниже 10 K связаны с заселенностью энергетических уровней Штарка парамагнитных ионов в кристаллическом поле. Возрастание теплоемкости по сравнению с фононным вкладом рассматривается как вклад аномалий Шоттки [9].

Таким образом, при теоретической интерпретации температурных зависимостей теплоемкости в исследованных алюмоборатах следует учитывать решеточные колебания как сумму вкладов Дебая и Эйнштейна и вклад аномалий Шоттки. Молярная теплоемкость Дебая записывается в виде [9]

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

где r_D — число колебательных мод, интерпретируемых в рамках модели Дебая, R — газовая постоянная, θ — температура Дебая. Молярная теплоемкость в рамках модели Эйнштейна равна

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

где θ_E — температура Эйнштейна и r_E — число учитываемых в рамках модели Эйнштейна колебательных мод. Отметим, что сумма параметров r_D и r_E должна быть равна 60 — утроенному числу атомов в формульной единице.

Вклад в теплоемкость аномалий Шоттки представляется в виде [9]

$$C_S = \frac{nR}{T^2}\left[\frac{\Sigma_i \Delta_i^2 g_i e^{-\Delta_i/T}}{g_0 + \Sigma_i g_i e^{-\Delta_i/T}} - \left(\frac{\Sigma_i \Delta_i g_i e^{-\Delta_i/T}}{g_0 + \Sigma_i g_i e^{-\Delta_i/T}}\right)^2\right], \qquad (3)$$

где n — число парамагнитных ионов определенного вида в молекулярной формуле, Δ_i — разность энергий в кельвинах между основным уровнем, которому соответствует индекс $i = 0$, и возбужденным уровнем с номером $i \geq 1$, g_0 и g_i — степень вырождения основного и возбужденного состояний.

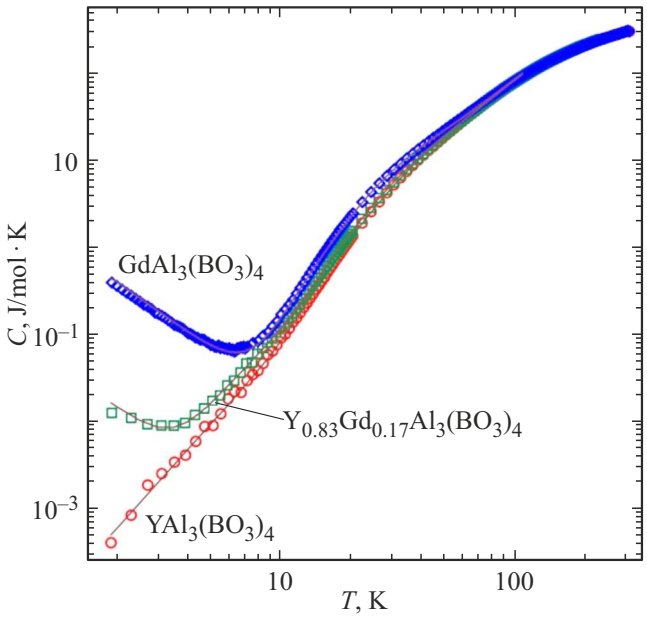


Рис. 1. Экспериментальные зависимости теплоемкости от температуры (символы) и подгоночные кривые в интервале от 1.9 до 100 K (сплошные линии) для исследованных боратов.

Для анализа теплоемкости в алюмоиттриевом борате, не содержащем парамагнитных ионов, следует учитывать только фононный вклад по формулам (1) и (2).

Рассмотрим вначале теоретическую интерпретацию теплоемкости в алюмоиттриевом и алюмогадолиниевом борате. В работе [10] были проведены исследования инфракрасных спектров поглощения в алюмоборатах разного состава в широком частотном диапазоне. Для кристаллов с симметрией $R32$, в том числе, для иттриевого и гадолиниевого алюмоборатов, наблюдались две линии в низкочастотной области, отнесенные к трансляционным колебаниям редкоземельных ионов или иттрия. Волновые векторы этих колебаний имеют значения около 100 cm^{-1} (144 K) и уменьшаются с увеличением массы ионов Re^{3+}. Таким образом, появление максимумов на зависимостях C/T^3 от температуры для кристаллов $YAl_3(BO_3)_4$ и $GdAl_3(BO_3)_4$ следует связать с вкладами Эйнштейна от двух оптических мод, которые отвечают колебаниям ионов иттрия и гадолиния соответственно. Смещение максимума к низким температурам для гадолиниевого алюмобората по сравнению с максимумом для иттриевого бората коррелирует со смещением частот линий на инфракрасных спектрах. Результат аппроксимации теплоемкости кристалла $YAl_3(BO_3)_4$, деленной на куб температуры, на основе модели Дебая с учетом двух вкладов Эйнштейна, представлен на рис. 2, *c*. Температура Дебая θ, две температуры Эйнштейна θ_{E1} и θ_{E2}, коэффициенты r_D, r_{E1} и r_{E2} играли роль подгоночных параметров. Хорошее согласие с экспериментом было получено при равенстве температуры Дебая 800 K для всех трех образцов. Остальные полученные параметры аппроксимации приведены в таблице.

Параметры аппроксимации

Образец	θ_{E1}, K	θ_{E2}, K	r_D	r_{E1}	r_{E2}	Δ, K	θ_{exc}, K	r_{exc}
$YAl_3(BO_3)_4$	108	187	57.3	0.5	2.2	–	–	–
$Y_{0.83}Gd_{0.17}Al_3(BO_3)_4$	см. текст		57.29	см. текст		0.18	30	0.006
$GdAl_3(BO_3)_4$	80	143	57.25	0.35	2.4	0.4	–	–

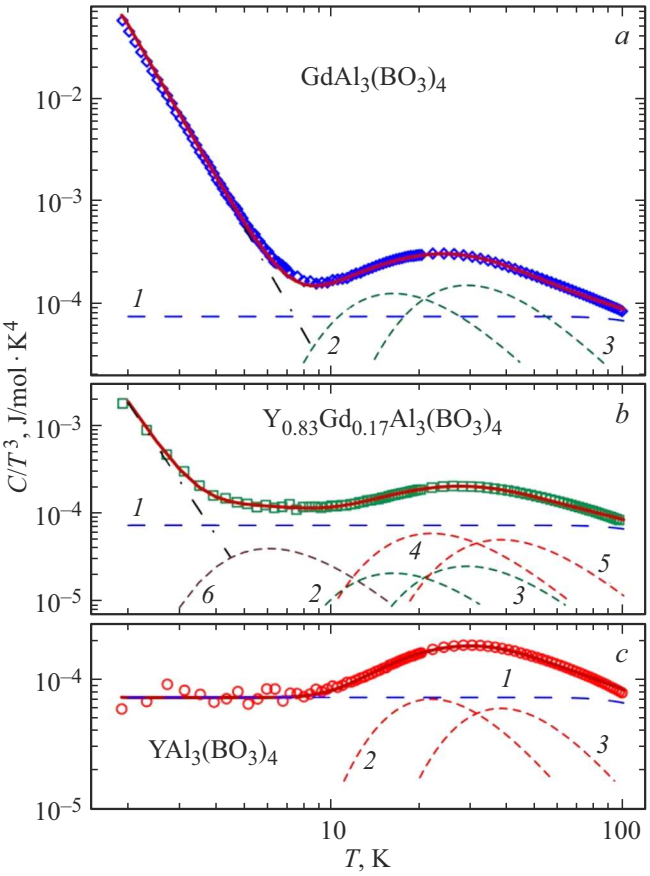


Рис. 2. Зависимости от температуры экспериментальных значений теплоемкости, деленной на температуру в третьей степени, (символы) и теоретические кривые (сплошные линии) для (*a*) алюмогадолиниевого бората, (*b*) твердого раствора алюмоиттриевого и алюмогадолиниевого гранатов, (*c*) алюмоиттриевого бората. Штриховыми линиями показаны отдельные вклады. Цифрой *1* обозначен вклад Дебая. На графиках (*a*) и (*c*) цифрами *2* и *3* обозначены вклады Эйнштейна, обусловленные низкочастотными оптическими колебаниями. На графике (*b*) *2* и *3* — вклады Эйнштейна от колебаний ионов Gd^{3+}, *4* и *5* — вклады Эйнштейна от колебаний ионов Y^{3+}, *6* — дополнительный вклад от избыточных низкочастотных колебаний.

Отметим, что рассчитанные значения температур Эйнштейна близки к частотам трансляционных колебаний ионов иттрия, найденным в работе [10]. На рис. 2, *c* показаны также отдельные вклады Дебая и Эйнштейна. Теоретическая зависимость теплоемкости в рамках использованного подхода показана на рис. 1. Видно прекрасное согласие с экспериментальными результатами ниже 100 K, что демонстрирует применимость модели Дебая с учетом только двух вкладов Эйнштейна во всем температурном интервале от 1.9 до 100 K.

При анализе температурных зависимостей теплоемкости в кристалле $GdAl_3(BO_3)_4$ необходимо рассмотреть дополнительный вклад аномалии Шоттки. Нижним уровнем изолированного иона Gd^{3+} является спиновый мультиплет $S_{7/2}$ [11], который слабо взаимодействует с кристаллическим полем. Структура уровней Gd^{3+} изучалась методом ЭПР в кристалле алюмоиттриевого бората с концентрацией гадолиния 0.2 % [12]. Восьмикратно вырожденный уровень свободного трехвалентного иона гадолиния в тригональном кристаллическом поле расщепляется на четыре близко отстоящих крамерсовских дублета. Нижним является дублет $\pm 1/2$. Выше расположены уровни $\pm 3/2$, $\pm 5/2$ и $\pm 7/2$. Соответствующие разности энергий относительно основного дублета были найдены равными 0.13, 0.37 и 0.67 K. При увеличении концентрации гадолиния следует ожидать изменения величин расщепления основного мультиплета. Кроме того, возможно влияние на структуру энергетических уровней гадолиния в кристаллическом поле взаимодействия с соседними ионами Gd^{3+}, как это наблюдалось для кристаллов редкоземельных алюмогранатов [13,14]. Для аппроксимации вклада аномалии Шоттки в кристалле $GdAl_3(BO_3)_4$ мы использовали упрощенный подход, рассматривая четыре эквидистантных крамерсовских дублета, отстоящих друг от друга на величину Δ, которая служила дополнительным параметром подгонки.

Результат аппроксимации теплоемкости кристалла $GdAl_3(BO_3)_4$, деленной на куб температуры, с учетом вклада Дебая, двух вкладов Эйнштейна и аномалии Шоттки, представлен на рис. 2, *a*. На этом рисунке показаны также отдельные вклады в теплоемкость. Соответствующие подгоночные параметры приведены в таблице. Отметим, что характеристика расщепления крамерсовских дублетов Δ близка по порядку величины к расщеплению, найденному методом ЭПР в слабо легированном алюмоиттриевом борате. Температуры Эйнштейна для $GdAl_3(BO_3)_4$, как и ожидалось, были меньше соответствующих температур для алюмоиттриевого бората. Как и в случае кристалла $YAl_3(BO_3)_4$, использованный подход дает прекрасное совпадение теоретической кривой для температурной зависимости теплоемкости во всем интервале от 1.9 до 100 K (рис. 1).

В твердом растворе $Y_{0.83}Gd_{0.17}Al_3(BO_3)_4$ фононный спектр включает трансляционные колебания как ионов гадолиния, так и ионов иттрия. Поэтому максимум на зависимости C/T^3 от температуры следует рассматривать как суперпозицию вкладов Эйнштейна от двух низкочастотных оптических мод Gd^{3+} и двух оптических мод Y^{3+}. Причем коэффициенты r_{E1} и r_{E2} для этих вкладов должны равняться коэффициентам, рассчитанным для гадолиниевого и иттриевого алюмоборатов, умноженным на относительные доли ионов Gd^{3+} (0.17) и Y^{3+} (0.83) в составе кристалла. Аналогичный анализ максимума на кривой $C/T^3(T)$ был проведен для твердых растворов гранатов и алюминатов в работе [15]. Для аппроксимации вклада аномалии Шоттки в кристалле твердого раствора мы использовали упрощенный подход, как и в случае алюмогадолиниевого бората, предполагая расщепление восьмикратно вырожденного уровня гадолиния на четыре крамерсовских дублета, равноотстоящих на величину Δ. Для $Y_{0.83}Gd_{0.17}Al_3(BO_3)_4$ параметр расщепления Δ оказался очень близок к значениям, полученным в работе [12].

Однако твердый раствор $Y_{0.83}Gd_{0.17}Al_3(BO_3)_4$ не является полностью упорядоченной кристаллической системой, в отличие от кристаллов иттриевого и гадолиниевого алюмоборатов. Неупорядоченность в твердом растворе связана со статистическим распределением ионов Y^{3+} и Gd^{3+} по позициям $3a$ в решетке. В стеклах, других аморфных твердых телах и в кристаллах с элементами беспорядка возникает узкая область избыточных колебательных состояний при низких частотах, что приводит к аномалиям теплопроводности, теплоемкости и акустических свойств [16]. В неупорядоченных твердых телах на кривой $C/T^3(T)$ появляется дополнительный максимум в области температур ниже 10 K. Для $Y_{0.83}Gd_{0.17}Al_3(BO_3)_4$ на рис. 2, *b* видно увеличение C/T^3 около 7 K. Этот аномальный рост также допускает интерпретацию в рамках модели Эйнштейна с температурой θ_{exc} и числом мод r_{exc}. Таким образом, при анализе теплоемкости в кристалле твердого раствора $Y_{0.83}Gd_{0.17}Al_3(BO_3)_4$ следует учитывать вклад Дебая, вклады Эйнштейна, обусловленные низкочастотными оптическими модами, аномалию Шоттки и вклад избыточных колебательных состояний.

Аппроксимация температурной зависимости C/T^3 для твердого раствора показана на рис. 2, *b*, на котором изображены также все отдельные вклады. Совокупность подгоночных параметров приведена в таблице. Как и для крайних составов, использованный подход дает прекрасную аппроксимацию температурной зависимости теплоемкости во всем интервале от 1.9 до 100 K (рис. 1).

4. Заключение

Измеренные зависимости теплоемкости от температуры в монокристаллах алюмоиттриевого и алюмогадолиниевого боратов допускают интерпретацию, учитывающую фононные вклады Дебая и Эйнштейна и аномалии Шоттки, связанные с расщеплением спинового уровня Gd^{3+}. Показано, что выявленные максимумы на зависимости $C/T^3(T)$ обусловлены низкочастотными оптическими колебаниями ионов Y^{3+} или Gd^{3+}, характерными для симметрии $R32$. При интерпретации теплоемкости в твердом растворе $Y_{0.83}Gd_{0.17}Al_3(BO_3)_4$ вклад низкочастотных оптических колебаний рассматривался как суперпозиция вкладов колебаний ионов иттрия и гадолиния. Аномальное возрастание теплоемкости в монокристаллах твердого раствора около 7 K интерпретировалось как результат существования избыточных колебательных состояний, возникающих вследствие беспорядка замещения ионами Y^{3+} и Gd^{3+} позиций $3a$ в кристаллической решетке, аналогично особенностям плотности колебательных состояний в аморфных твердых телах. Согласие эксперимента и теоретической аппроксимации наблюдается в интервале от 1.9 до 100 K для всех трех образцов алюмоборатов.

Благодарности

Измерения проводились на оборудовании Ресурсного центра „Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники“ Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета в рамках Соглашения о научно-исследовательском сотрудничестве от 12.08.2020 г. № С-РЦ 10/5.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (гос. задание FFWZ-2025-0001) и Санкт-Петербургского государственного университета (рег. номер ЕГИСУ НИОКТР: 125021702335-5).

Конфликт интересов

Авторы сообщают об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

[1] A. Molchanova, K. Boldyrev, N. Kuzmin, A. Veligzhanin, K. Khaydukov, E. Khaydukov, O. Kondratev, I. Gudim, E. Mikliaeva, M. Popova. Materials **16**, 537 (2023).
[2] С.Н. Иванов, Г.В. Егоров. ФТТ **33**, 626 (1991).
[3] A.A. Prokhorov, L.F. Chernush, R. Minikayev, A. Mazur, T. Zajarniuk, A. Szewczyk, V. Dyakonov, J. Lančok, A.D. Prokhorov. J. Alloy Compd. **765**, 710 (2018).
[4] В.М. Денисов, Л.Т. Денисова, И.А. Гудим, В.А. Темеров, Г.С. Патрин, Н.В. Волков, Л.Г. Чумилина. ДАН **453**, 628 (2013).
[5] A.D. Mills. Inorg. Chem. **1**, 960 (1962).
[6] M.U. Gutowska, J. Wieckowski, A. Szewczyk, S. Kolesnik, B. Dabrowski, M. Kowalczyk, J. Pietosa, N. Nedelko, R. Minikayev. J. Alloy Compd. **670**, 175 (2016).
[7] E.V. Shevchenko, E.V. Charnaya, E.N. Khazanov, A.V. Taranov, A.S. Bugaev. J. Alloy Compd. **717**, 183 (2017).

[8] W.N. Lawless. Phys. Rev. B **14**, 134 (1976).
[9] A. Tari. The Specific Heat of Matter at Low Temperatures. Imperial College Press, London (2003). 339 p.
[10] Е.А. Добрецова, Е.Ю. Боровикова, К.Н. Болдырев, В.С. Куражковская, Н.И. Леонюк. Оптика и спектроскопия **116**, 85 (2014).
[11] А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т. 1, Мир, Москва (1972). 652 с.
[12] A.D. Prokhorov, I.N. Krygin, A.A. Prokhorov, L.F. Chernush, P. Aleshkevich, V. Dyakonov, H. Szymczak. Phys. Status Solidi A **206**, 2617, (2009).
[13] 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).
[14] E.V. Shevchenko, E.V. Charnaya, E.N. Khazanov, A.V. Taranov, A.S. Bugaev. J. Alloy Compd. **717**, 183 (2017).
[15] С.А. Никитов, А.В. Таранов, Е.Н. Хазанов, Е.В. Чарная, М.В. Лихолетова, Е.В. Шевченко. Акустический журнал **70**, 180 (2024).
[16] Low-temperature thermal and vibrational properties of disordered solids. Ed. M.A. Ramos. World Scientific Publishing, Singapore (2022). 504 p.

Редактор В.В. Емцев