

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ВОЛЬФРАМАТА $KDy(WO_4)_2$

© М.Боровец\*, В.П.Дьяконов, А.Енджейчак\*, В.И.Маркович,  
А.А.Павлюк, Г.Шимчак\*

Донецкий физико-технический институт Академии наук Украины,  
340114 Донецк, Украина

\* Институт физики Польской академии наук, 02-668 Варшава, Польша  
(Поступила в Редакцию 28 ноября 1995 г.)

Представлены результаты исследования низкотемпературной теплоемкости слоистого кристалла  $KDy(WO_4)_2$  в интервале температур 0.86–20 К. Рассчитана характеристическая температура Дебая. Обнаружена широкая аномалия теплоемкости с пиком при  $T = 6.38 \pm 0.02$  К, связанная со структурным фазовым переходом, вызванным кооперативным эффектом Яна–Теллера. Рост теплоемкости с понижением температуры при  $T < 2$  К свидетельствует о приближении магнитного упорядочения.

В последнее время интенсивно исследуются низкоразмерные структуры — цепочно-слоистые кристаллы редкоземельных двойных молибдатов  $MRE(MO_4)_2$  ( $M — K, Rb, Cs, RE —$  редкоземельный ион) [1–6]. Интерес к этим соединениям обусловлен присутствием в них структурных фазовых переходов и наличием сложного магнитного упорядочения в области температур  $\sim 1$  К.

Соединения с близкой структурой — двойные вольфраматы  $MRE(WO_4)_2$  — исследованы значительно меньше, хотя они могут иметь и важное практическое применение, так как лазерные свойства моноклинных кристаллов  $MRE(WO_4)_2$  хорошо известны [7–9].

Спектроскопическое исследование моноклинного кристалла  $KDy(WO_4)_2$  показало аномальные сдвиги максимумов полос поглощения при температурах  $\sim 10$  К [10,11]. Эти сдвиги связаны с увеличением энергетического расстояния между нижайшими дублетами основного терма  ${}^6H_{15/2}$  иона  $Dy^{3+}$  при структурном фазовом переходе.

В настоящей работе проведено экспериментальное исследование температурной зависимости теплоемкости моноклинного монокристалла  $KDy(WO_4)_2$  в области низких температур 0.86–20 К с целью изучения фазовых переходов, имеющих место в данном соединении.

## 1. Образцы и методика эксперимента

Детальные исследования структуры калий-диспрозиевого вольфрамата к настоящему времени еще не проводились. Низкотемпературная фаза калий-диспрозиевого вольфрамата  $KDy(WO_4)_2$  кристаллизуется в моноклинной структуре  $\alpha-KY(WO_4)_2$  ( $C_{2h}^6-C2/c$ ), характерной для ряда калий-редкоземельных вольфраматов. Элементарная ячейка  $KDy(WO_4)_2$  содержит четыре формульные единицы. Параметры решетки следующие:  $a = 8.05 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.32 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.52 \text{ \AA}$ , угол моноклинности  $\beta = 94^\circ 13'$  [12,13]. Катионы  $Dy^{3+}$  расположены на двойных осях ( $L2$ ) симметрии (совпадающих с кристаллографическими направлениями  $[010]$ ) внутри искаженных восьмивершинников из атомов кислорода, в которых два расстояния  $DyO$  превышают шесть остальных, близких друг другу. Плотность кристаллов  $KDy(WO_4)_2$  составляет  $7.47 \text{ g/cm}^3$ .

При 1298 К низкотемпературная фаза калий-диспрозиевого вольфрамата  $KDy(WO_4)_2$  претерпевает необратимый полиморфный переход в высокотемпературную фазу. В этой связи кристаллы  $KDy(WO_4)_2$  были получены в области температур ниже фазового перехода (1273–1298 К) из раствора в расплаве дивольфрамата калия. Выращивание кристаллов осуществляли в низкоградиентных условиях модифицированным методом Чохральского на ориентированную по  $[010]$  затравку со скоростью  $0.2 \text{ mm/h}$ . Кристаллизацию проводили в платиновом тигле диаметром 70 и высотой 120 мм. Длительность процесса выращивания составляла около 300 ч. Размеры однородных кристаллов достигали  $20 \times 20 \times 60 \text{ mm}$ . Монокристаллы огранены призмами  $\{110\}$ ,  $\{011\}$  и пинакоидами  $\{100\}$ ,  $\{010\}$  и  $\{001\}$ . Твердость по Моосу (пинакоид  $\{100\}$ ) составляет около пяти.

Измерения теплоемкости были проведены методом квазиadiaбатической калориметрии на образце  $KDy(WO_4)_2$  размером  $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}$  и массой  $0.5503 \text{ g}$ . Образец был приклеен к сапфировой подложке калориметра диаметром 20 мм и толщиной 0.3 мм посредством вакуумной замазки «Апезон N». На противоположной поверхности подложки были приклеены клеем GE 7031 два малогабаритных термометра из  $RuO_2$  на керамике  $Al_2O_3$  ( $1 \times 1 \times 0.3 \text{ mm}$ ) и напыленный на полиэтиленовой пленке нагреватель в форме меандра с сопротивлением  $350 \Omega$  при комнатной температуре. Сопротивление термометров, калиброванных относительно эталона Ge, изменялось от 47 до  $7 \text{ k}\Omega$  с ростом температуры от 0.3 до 2 К и от 42 до  $11.5 \text{ k}\Omega$  с ростом температуры от 1.4 до 30 К соответственно.

Все измерения были проведены четырехзондовым методом. Для уменьшения теплоподвода токовые и потенциальные провода термометров и нагревателя были выполнены из маяганиновых проводов диаметром 0.05 мм и длиной около 20 см, свитыми в пружинки, и проведены через внешнюю медную рамку, соединенную с тепловым экраном. Температура экрана и рамки калориметра могла быть застabilизирована на постоянном уровне между 0.5 и 30 К от независимого нагревателя и контролироваться другой парой термометров  $RuO_2$ , тождественных термометрам калориметра.

Калориметр вместе с собственным экраном находился внутри второго экрана с постоянной температурой 1.4 К, размещенного внутри

вакуумного сосуда, погруженного в жидкий  $\text{He}^4$  ( $T = 4.2 \text{ K}$ ). После включения тока нагревателя экран калориметра, который был подвешен вместе с ним на тонких полосках из нержавеющей стали к сосуду с откачиваемым  $\text{He}^3$ , охлаждался постепенно до температуры, близкой к температуре сосуда ( $0.45 \text{ K}$ ) путем теплоотвода с помощью тонкой медной проволоки, соединенной с сосудом и экраном калориметра. Температура калориметра уменьшалась путем теплоотвода с помощью проводов термометров и нагревателя от калориметра к экрану.

Начиная с  $0.86 \text{ K}$ , проводились измерения ответа системы калориметр-образец на коротковременные ( $5.000 \pm 0.003 \text{ s}$ ) прямоугольные импульсы тока, задаваемые по внутренней программе источника тока «Keithley 220», стабилизированные по амплитуде с точностью  $0.05\%$ . В зависимости от заданной амплитуды импульсов энергия нагрева изменялась от  $10^{-5}$  до  $10^{-3} \text{ J}$  в области температур от  $0.8$  до  $20 \text{ K}$ .

Значение температуры системы калориметр-образец находили из измерений сопротивления термометров, используя стабилизированный источник тока (до  $100 \text{ nA}$  с точностью  $\pm 0.01\%$ ) для питания термометров и нановольтметр «Keithley 181» для измерений напряжений. На ленте регистратора «TZ21S» записывали сигнал от четырех последних цифр нановольтметра на выходе двенадцатибитового внутреннего аналого-цифрового преобразователя.

После стабилизации температуры экрана при подаче серии импульсов тока к нагревателю калориметра его температура догоняла температуру экрана, сравнивалась с ней, а затем и превышала ее. Перед переходом к следующей серии импульсов производилась подстройка температуры экрана для достижения близкого к нулевому температурного хода. Запись поведения сопротивления термометров имела форму прямоугольных ступенек в условиях близких по величине температур калориметра и экрана. Из этих скачков сопротивления определяли разницу температур и среднюю температуру в экспериментальной точке. Теплоемкость калориметра в области температур  $0.86\text{--}20 \text{ K}$  была на два порядка меньше теплоемкости образца, и ее не учитывали в вычислениях.

## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Как видно из рис. 1, температурная зависимость теплоемкости проявляет особенности в интервале температур  $5\text{--}15 \text{ K}$  и при  $T < 2 \text{ K}$ . Полная теплоемкость магнитодиэлектриков, как и при анализе теплоемкости молибдатов [14,15], можно считать состоящей из трех слагаемых: решеточного, магнитного вкладов и вклада, связанного с расщеплением уровней магнитного иона в кристаллическом поле. По-видимому, как и в случае  $\text{CsDy}(\text{MO}_4)_2$  [14,15], вклад от расщепления уровней терма  ${}^6H_{15/2}$  иона  $\text{Dy}^{3+}$  сравнительно мал. При исследовании  $\text{CsDy}(\text{MO}_4)_2$  [15] было показано, что в области достаточно низких температур  $T < 5 \text{ K}$  теплоемкость удовлетворительно описывается выражением  $C = \beta T^3 + \alpha T^{-2}$ , где член  $\beta T^3$  соответствует решеточной теплоемкости, а член  $\alpha T^{-2}$  описывает магнитную теплоемкость в высокотемпературном приближении. Отсюда были определены значения коэффициентов  $\alpha$ ,  $\beta$  и оценена температура Дебая. В случае  $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$  такая процедура не дает возможности определить эти коэффициенты, поскольку

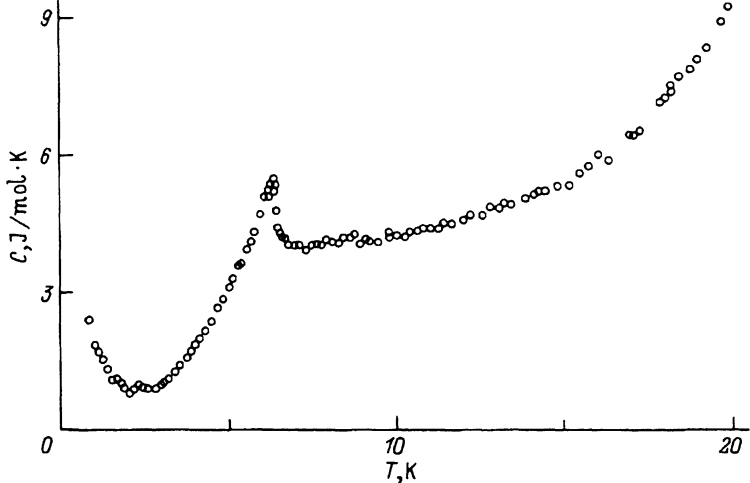


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости  $C_P(T)$   $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$ .

на ход теплоемкости сказывается не только резкий подъем теплоемкости в области низких температур ( $T < 2$  К), но и чрезвычайно широкая аномалия в области 5–15 К с пиком при  $T = 6.38 \pm 0.02$  К.

Температурный ход теплоемкости в области  $T < 2$  К свидетельствует о подходе к фазовому переходу, который находится существенно ниже минимальной температуры, достигнутой в данной работе (0.86 К). По аналогии с аномалиями теплоемкости в  $\text{KDy}(\text{MO}_4)_2$  [2] и  $\text{CsDy}(\text{MO}_4)_2$  [15] можно предположить, что обнаруженная аномалия связана с магнитным упорядочением подрешетки  $\text{Dy}^{3+}$ .

Как известно, решеточная теплоемкость в модели Дебая аппроксимируется выражением

$$C_P = 3nRD(T/\vartheta_D),$$

$$D(x) = 3x^3 \int_0^{1/x} \frac{y^4 e^y}{(e^y - 1)^2} dy, \quad (1)$$

где  $D$  — функция Дебая,  $\vartheta_D = \hbar\omega_D/k$  — температура Дебая,  $n$  — число атомов на формульную единицу (для  $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$   $n = 12$ ). В области низких температур  $T < \vartheta_D/12$  поведение решеточной теплоемкости описывается выражением  $C_P = \beta T^3$ . Мы построили зависимость теплоемкости от  $T^3$  (рис. 2). Из рис. 2 видно, что только на участке 15–20 К теплоемкость можно удовлетворительно описать кубической зависимостью. Из наклона прямой линии на рис. 2 определено значение коэффициента  $\beta = (1.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-3} \text{ J/mol} \cdot \text{K}^4$  (это значение близко к полученному для  $\text{CsDy}(\text{MO}_4)_2$ :  $\beta = 1.02 \cdot 10^{-3} \text{ J/mol} \cdot \text{K}^4$  [16]). Предельное значение температура Дебая рассчитывается непосредственно из значения  $\beta$  по выражению  $\vartheta_D(0) = (1944n/\beta)^{1/3}$ . Рассчитанная таким образом температуры Дебая имеет значение  $\vartheta_D(0) = 286$  К. Часто для улучшения согласия экспериментальных и расчетных значений теплоемкости используется искусственный прием, при котором предполагается температурная зависимость  $\vartheta_D$ . На вставке к рис. 2 представлена

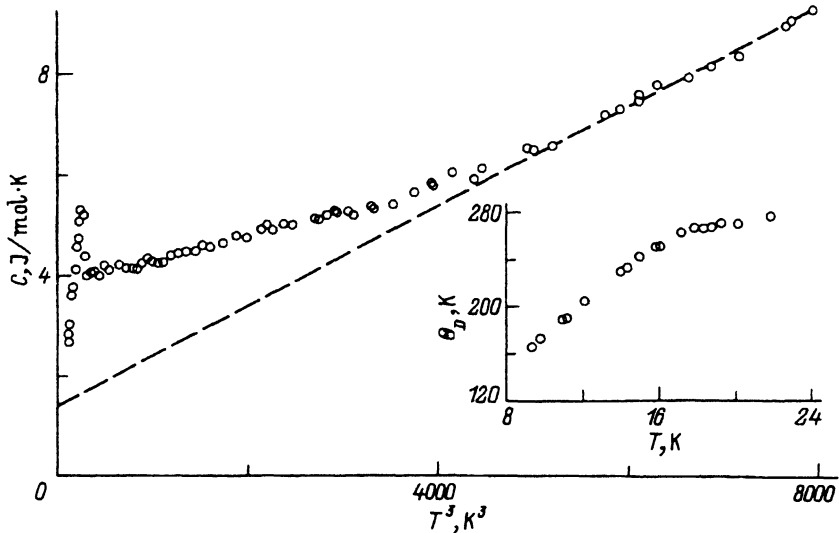


Рис. 2. Молярная теплоемкость  $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$  в зависимости от  $T^3$ .  
 На вставке — зависимость температуры Дебая от температуры, восстановления из экспериментальных значений теплоемкости  $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$ .

температурная зависимость  $\vartheta_D(T)$ , построенная из экспериментальных значений решеточной теплоемкости  $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$ . Видно, что  $\vartheta_D$  резко растет с температурой в области 9–15 К и слабо изменяется при  $T > 17$  К.

Что касается аномалии теплоемкости с пиком при температуре  $T = 6.38$  К, то она, по-видимому, связана со структурным фазовым переходом, обусловленным кооперативным эффектом Яна–Теллера (КЭЯТ) [10,11]. Оценка энергетических интервалов между квазивыврожденными нижайшими дублетами терма  ${}^6H_{15/2}$  иона  $\text{Dy}^{3+}$  дает значение  $W_1 \approx 10.5 \text{ cm}^{-1}$  в высокотемпературной фазе и  $W_2 \approx 19.5 \text{ cm}^{-1}$  в низкотемпературной фазе. Таким образом, при использовании модели КЭЯТ [17] значение температуры структурного фазового перехода равно  $\approx 7$  К [11], что оказалось очень близко к полученному в настоящей работе значению 6.38 К. Отметим, что в использованной модели КЭЯТ [17] предполагалось, что структурный фазовый переход сопровождается ферродисторсионным упорядочением искажений, т.е. происходит без изменения числа атомов в элементарной ячейке. Обратим внимание на огромную ширину перехода (рис. 1, 2): отклонение от кубической зависимости теплоемкости имеет место уже при  $T < 15$  К. Этот факт вместе с отсутствием резких скачков в температурной зависимости положения линий в области перехода [10] свидетельствует о наличии структурного фазового перехода второго рода.

О природе перехода может свидетельствовать аномальная температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , причем величина диэлектрической аномалии ( $\Delta\epsilon \approx 13\%$ ) значительно превышает изменение  $\epsilon$  при чисто структурных переходах (на изоструктурных соединениях  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$  и  $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$  никаких аномалий обнаружено не было) [18]. Проведенное теоретико-групповое рассмотрение возможной

пространственной группы фазы  $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$  ниже температуры структурного перехода  $[\text{11}]$  показало возможность антисегнетоэлектрического перехода из класса  $C_{2h}^6$  в класс  $C_i^1$  по представлению  $B_g$ . Отметим, что в  $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$  не наблюдалась аномалия диэлектрической проницаемости  $\epsilon(T)$  при структурном фазовом переходе при  $T = 14 \text{ K}$   $[\text{19}]$ , а сам переход сопровождался антиферродисторсионным упорядочением искажений  $[\text{20}, \text{21}]$ .

Таким образом, в данной работе проведено экспериментальное исследование температурной зависимости теплоемкости монокристалла  $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$  в области температур  $0.85\text{--}20 \text{ K}$ . Широкая аномалия теплоемкости с пиком при  $T = 6.38 \text{ K}$  связана со структурным фазовым переходом, обусловленным кооперативным эффектом Яна-Теллера. Низкотемпературная аномалия вызвана магнитным упорядочением ионов  $\text{Dy}^{3+}$ .

Планируемое проведение исследований теплоемкости  $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$  в области температур ниже  $0.86 \text{ K}$  и в магнитном поле позволит получить более полную информацию о природе магнитного перехода и оценить параметры взаимодействий ионов  $\text{Dy}^{3+}$ .

Работа частично поддержана Государственным комитетом по науке (KBN) Польши (контракт N 2 P03B 071 08).

#### Список литературы

- [1] Кутько В.И., Кобец М.И., Пашенко В.А., Хацько Е.Н. ФНТ 21, 4, 441 (1995).
- [2] Stefanyi P., Feher A., Orendacova A. J. Phys. C: Cond. Matter 1, 7529 (1989).
- [3] Stefanyi P., Feher A. Physica B165-166, 465 (1990).
- [4] Андерс Э.Е., Кудрявцев И.Н., Немченко К.Э. ФТТ 34, 7, 2069 (1992).
- [5] Хацько Е.Н., Черный А.С., Каплиенко А.И. ФНТ 20, 10, 1029 (1994).
- [6] Андерс Э.Е., Старцев С.В. ФТТ 34, 3, 812 (1992).
- [7] Каминский А.А., Вердун Г.Р., Коешнер В., Кузнецов Ф.А., Павлюк А.А. Квантовая электрон. 19, 10, 941 (1992).
- [8] Kaminskiĭ A.A., Klevtsov P.V., Li L., Pavlyuk A.A. Phys. Stat. Sol. (a) 5, K79 (1971).
- [9] Андрионас К., Вишакас Ю., Кабелка В., Мочалов И.В., Павлюк А.А., Петровский Г.Т., Сырус В. Письма в ЖЭТФ 42, 8, 333 (1985).
- [10] Скоробогатова И.В., Звягин А.И. ФНТ 4, 6, 800 (1978).
- [11] Скоробогатова И.В., Савченко Е.М. ФНТ 6, 2, 240 (1980).
- [12] Клевцов П.В., Козеева Л.П. ДАН СССР 185, 3, 571 (1969).
- [13] Борисов С.В., Клевцова Р.Ф. Кристаллография 13, 3, 517 (1968).
- [14] Фегер А., Штефани П., Орендачева А., Андерс Э.Е., Андерс А.Г., Волоцкий С.В., Звягин А.И., Старцев С.В., Хацько Е.Н., Черный А.С. ФНТ 14, 12, 1304 (1988).
- [15] Штефани П., Фегер А., Орендачева А., Черный А.С. ФНТ 16, 2, 224 (1990).
- [16] Андерс Э.Е., Звягин А.И., Фегер А., Ниеки Я., Петрович П. ФНТ 14, 4, 431 (1988).
- [17] Скоробогатова И.В., Савченко Е.М. ФНТ 6, 1, 112 (1980).
- [18] Пелих Л.Н., Гурскас А.А. ФТТ 21, 7, 2136 (1979).
- [19] Витебский И.М., Жерлицын С.В., Звягин А.И., Степанов А.А., Филь В.Д. ФНТ 12, 10, 1108 (1986).
- [20] Leask M.J.M., Tropper A.C., Wolls M.R. J. Phys. C: Solid State Phys. 14, 3481 (1981).
- [21] Mihailovic D., Ryan J.F., Wiltshire M.C.K. J. Phys. C: Solid State Phys. 20, 3047 (1987).