

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО И АМОРФНОГО $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$

А.В.Пальниченко, Е.Г.Понятовский, Б.С.Редькин, В.В.Синицын<sup>1)</sup>

Институт физики твердого тела РАН  
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 11 сентября 1998 г.

Проведено измерение теплоемкости  $C_{total}$  кристаллического и аморфного  $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  в температурном интервале 4.5-30 К. Аморфное состояние было получено воздействием давления  $\sim 7$  ГПа при комнатной температуре. Найдено, что теплоемкость кристалла при  $T \leq 7.5$  К описывается кубической зависимостью от температуры, тогда как теплоемкость аморфного образца имеет существенно не дебаевский характер во всем исследованном температурном интервале. Зависимость  $C_{total}$  для аморфного молибдата европия проанализирована в рамках модели мягких атомных потенциалов и показано, что она хорошо согласуется с универсальными низкотемпературными аномалиями теплоемкости классических стекол, получаемых закалкой из жидкости.

PACS: 65.40.-f

Одной из универсальных особенностей проявления беспорядка в конденсированных средах является низкотемпературное поведение стекол [1-4]. Так, при  $T \leq 30 \div 50$  К температурная зависимость теплоемкости и ряд других свойств различных диэлектрических стекол (например, теплопроводность, скорость звука и др.) существенно отличаются от известных для кристаллических твердых тел и в этом смысле являются аномальными. Это различие носит как количественный характер (теплоемкость стекол при этих температурах в несколько раз выше теплоемкости своих кристаллических аналогов), так и качественный. Функциональная зависимость теплоемкости для стекол совершенно иная, чем для диэлектрического кристалла, которая при низких температурах описывается законом Дебая. Более того, характер температурной зависимости теплоемкости слабо чувствителен к химическому составу, наличию примесей и предыстории стекла, что и позволяет говорить об универсальности их низкотемпературных свойств.

Аномальные низкотемпературные свойства неупорядоченных материалов были обнаружены и экспериментально исследованы в основном на классических стеклах, получаемых закалкой из расплава. При таком способе получения материал наследует основные элементы неупорядоченности атомарной структуры жидкости, проявляющиеся в универсальных низкотемпературных аномалиях.

Наряду с методом закалки из жидкой фазы, в последнее время было предложено большое количество методов так называемой твердофазной аморфизации. Общностью всех этих методов является то, что неупорядоченное состояние материала получают при невысоких температурах (комнатной и ниже) и, что более существенно, из исходного кристаллического состояния, минуя жидкую фазу. Одним из методов твердофазной аморфизации является обработка давлением. Таким методом были

<sup>1)</sup> e-mail: sinitsyn@issp.ac.ru

получены массивные аморфные состояния ряда полупроводников и диэлектриков, закалку которых не удавалось осуществить из жидкой фазы.

Однако несмотря на довольно большое число работ, посвященных твердофазной аморфизации при воздействии высокого давления, изучение физических свойств получаемых аморфных состояний было сконцентрировано в основном на исследовании их транспортных характеристик [5,6]. В литературе отсутствуют данные о низкотемпературных теплофизических свойствах таких аморфных фаз, что не позволяет проводить сравнение с аналогичными свойствами канонических стекол. В этой связи возникал естественный вопрос: в какой степени образцы, получаемые методом твердофазной аморфизации под давлением, по своим физическим свойствам идентичны классическим стеклам, получаемым закалкой из жидкой фазы?

Для выяснения этого вопроса нами было проведено измерение низкотемпературной теплоемкости кристаллического и аморфного (полученного под давлением) соединения  $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

Молибдат европия в качестве объекта исследования был выбран по следующим соображениям. Ранее в работах [7–9] было показано, что многие молибдаты редкоземельных металлов  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{TbGd}(\text{MoO}_4)_3$  переходят при воздействии давления в аморфное состояние. Однако во всех этих соединениях редкоземельный катион обладает значительным магнитным моментом. Поэтому при низких температурах можно ожидать существенного магнитного вклада в теплоемкость, что усложнит анализ экспериментальных данных. Трехвалентный ион  $\text{Eu}$  имеет нулевой магнитный момент, а само соединение  $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  является изоструктурным для кристаллов этого ряда. Естественно было ожидать аморфизацию и молибдата европия при тех же параметрах температура – давление, что и для других членов данного семейства.

Твердофазную аморфизацию  $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  осуществляли барическим методом, описанным в работе [9]. Поликристаллический образец  $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  был подвергнут всестороннему сжатию до давления 7 ГПа при комнатной температуре. После двухчасовой выдержки при этих условиях и снятия давления было проведено рентгеновское исследование образца. Получены дифрактограммы, типичные для аморфного состояния. Измерения теплоемкости были выполнены на калориметре релаксационного типа в температурном интервале 4.5–30 К. Описание использованного нами калориметрического метода измерений дано в работе [10].

На рис.1 представлены температурные зависимости  $C_{total}/T^3$ . Экспериментально измеренная теплоемкость  $C_{total}$  кристаллического и аморфного образцов  $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  показана на вставке рис.1. Измеренная теплоемкость кристалла (кривая *cr*) при температурах  $T \leq 7.5$  К описывается кубической зависимостью дебаевского типа  $C_{total} = C_o \cdot T^3$ , где  $C_o \approx 1.06 \cdot 10^{-6}$  Дж/г·К<sup>4</sup>, и, следовательно, температура Дебая равна  $\Theta_D \approx 126$  К.

Температурная зависимость  $C_{total}/T^3$  для аморфного материала (кривая *am*) существенно отличается от температурной зависимости для кристаллического образца. При температуре  $T \approx 10$  К имеется пик, наличие которого является типичным для различных диэлектрических стекол.

Как указывалось выше, все диэлектрические стекла проявляют низкотемпературные аномалии, имеющие универсальный характер. Обычно выделяют два температурных интервала аномалий:  $T \leq 1$  К и  $1 \div 3 < T < 30 \div 50$  К. Общий подход к

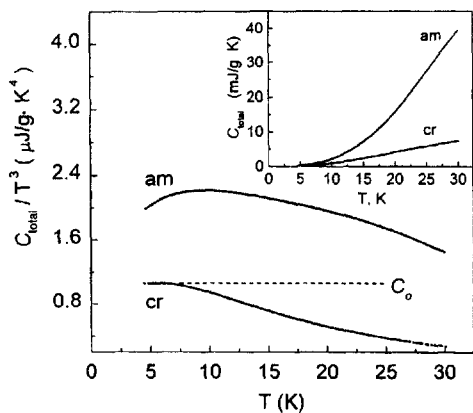


Рис. 1. Температурные зависимости  $C_{total}/T^3$  для кристаллического (cr) и аморфного (am) образцов  $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Штриховая линия показывает значение константы  $C_0$  в законе Дебая для кристаллического образца. На вставке приведены экспериментальные зависимости  $C_{total}(T)$

описанию свойств стекол был дан в работах [4, 11–13], где были рассмотрены двухъямные и одноямные потенциалы, возникающие вследствие "дефекта" (локального смягчения) упругих модулей. Предложенная в этих работах модель мягких атомных потенциалов позволила описать многие свойства стекол в широком диапазоне температур.

В данной работе измерения теплоемкости были проведены в интервале температур, отвечающем более высокотемпературной области аномалий в стеклах. Для этого интервала температур модель мягких атомных потенциалов, помимо фононов, указывает на существование других возбуждений – квазилокальных гармонических осцилляторов. При температурах порядка нескольких градусов Кельвина плотность состояний этих возбуждений пропорциональна четвертой степени энергии, а связанная с ними добавочная теплоемкость  $C_{ex} \propto T^5$ . Быстрорастущая с энергией плотность состояний гармонических осцилляторов приводит к тому, что при некоторой энергии  $E_d$  гармонические осцилляторы становятся делокализованными, их плотность состояний начинает линейно зависеть от энергии, а теплоемкость  $C_{ex} \propto T^2$ . Поэтому на зависимости  $C_{ex}/T^3 = (C_{total} - C_D)/T^3$ , (где  $C_D$  - фононная часть теплоемкости) появляется максимум при  $T_{max} \approx E_d/5$ .

Обычно для анализа величины избыточной теплоемкости  $C_{ex}$  используют экспериментальные данные по упругим свойствам аморфного состояния [12,14]. По этим данным рассчитывают значение  $C_0$  и за значение избыточной теплоемкости принимают разность  $C_{ex} = C_{total} - C_0 \cdot T^3$ . Для  $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  температура Дебая невысока ( $\Theta_D \approx 130$  K), и в данном случае такое вычисление  $C_{ex}$  становится заведомо некорректным при  $T > \Theta_D/10 \approx 13$  K. Кроме того, в настоящее время отсутствуют экспериментальные данные, позволяющие рассчитать величину  $C_0$  в законе Дебая. В этой связи была проведена следующая обработка экспериментальных данных. В области температур  $4.5 \div 7.5$  K теплоемкость кристалла пропорциональна кубу температуры. Разупорядочение приводит к смягчению упругих модулей и, значит, к уменьшению температуры Дебая, поэтому и фононная часть теплоемкости аморфной фазы также должна меняться пропорционально  $T^3$  при температурах не выше 7.5 K. Кроме фононов, в аморфной фазе при этих температурах имеются гармонические возбуждения, вклад которых в теплоемкость  $\propto T^5$ . Следовательно, в интервале

температур  $4.5 \div 7.5$  К теплоемкость  $C_{total}$  аморфной фазы может быть описана выражением

$$C_{total} = C_o \cdot T^3 + C_5 \cdot T^5. \quad (1)$$

Обработка экспериментальных данных в соответствии с выражением (1) дала следующие значения констант:  $C_o \approx 1.94 \cdot 10^{-6}$  Дж/г·К<sup>4</sup> и  $C_5 \approx 4.71 \cdot 10^{-9}$  Дж/г·К<sup>6</sup>. Таким образом, у аморфного молибдата европия величина  $C_o$  превышает аналогичную величину для его кристаллической модификации. Следует заметить, что вклад гармонических возбуждений в теплоемкость достаточно существенный и при  $T = 7.5$  К он составляет  $\sim 14\%$  от фоновый. Из аналитического выражения для  $C_o$  и экспериментальных данных по относительному изменению плотности  $\Delta\rho/\rho \approx 0.14$  при аморфизации  $Gd_2(MoO_4)_3$  [5] можно оценить отношение средней скорости звука в кристаллическом и аморфном молибдате европия  $V_s^{cr}/V_s^{am} \approx 1.27$ , что является типичным для подобных соотношений в канонических стеклах.

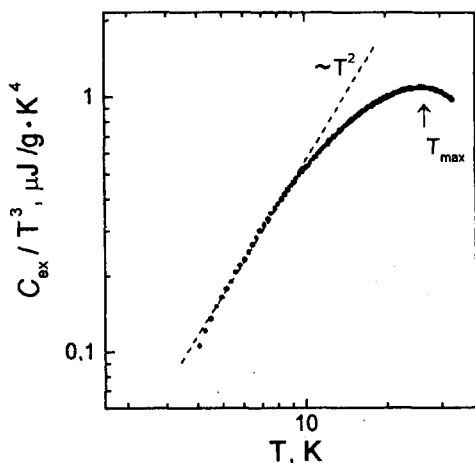


Рис.2. Температурная зависимость избыточной теплоемкости аморфного состояния  $C_{ex}/T^3$  в двойном логарифмическом масштабе. Штриховая линия показывает экстраполяцию  $C_{ex} \propto T^5$

Нами было принято, что при температурах выше 7.5 К фоновая часть теплоемкости в аморфной фазе имеет такую же функциональную зависимость, как и в кристалле, но умноженную на отношение  $C_o^{am}/C_o^{cr}$ . В соответствии с этим предположением, избыточная теплоемкость аморфного состояния для всего интервала измерений была определена как  $C_{ex} = C_{total}^{am} - C_{total}^{cr}(C_o^{am}/C_o^{cr})$ . Температурная зависимость величины  $C_{ex}/T^3$  показана на рис. 2 в двойном логарифмическом масштабе. При таком выделении  $C_{ex}$  пик смещается в сторону более высоких температур ( $T_{max} \approx 24$  К) по сравнению с его положением на зависимости  $C_{total}^{am}/T^3$  (рис. 1, кривая *am*). Как видно из рис. 2, интервал, в котором  $C_{ex} \propto T^5$ , расположен при  $T \leq 9.5$  К, а затем до пика теплоемкость меняется гораздо медленнее с температурой. Справа от пика показатель степени в температурной зависимости теплоемкости становится меньше трех, что согласуется с выводами модели мягких атомных потенциалов.

Таким образом, особенности низкотемпературной теплоемкости аморфного  $Eu_2(MoO_4)_3$  хорошо описываются в рамках модели мягких атомных потенциалов,

развитой для канонических стекол, и в этом отношении продукт твердофазной аморфизации является подобным диэлектрическим стеклам, получаемым закалкой из жидкости.

Авторы благодарят Б.К.Пономарева за обсуждение результатов работы и ценные замечания. Финансовая поддержка была оказана грантами Российского фонда фундаментальных исследований #96-02-18545 и #96-15-96806.

- 
1. R.C.Zeller and R.O.Pohl, *Phys. Rev.* **B46**, 2029 (1971).
  2. S.Hunklinger, A.K.Raychaudhuri, *Progress in Low Temperature Physics*, Ed. D.F.Brewer, Amsterdam: Elsevier, **9**, 265 (1976).
  3. W.A.Phillips, *Rep. Progr. Phys.* **50**, 1657 (1987).
  4. Yu.M.Galperin, V.G.Karpov and V.I.Kozub, *Adv. Phys.* **38**, 669 (1989).
  5. В.Ф.Гантмахер, В.Н.Зверев, В.М.Теплинский, О.И.Баркалов, *ЖЭТФ* **103**, 1460 (1993).
  6. В.Ф.Гантмахер, В.Н.Зверев, В.М.Теплинский и др., *ЖЭТФ* **104**, 3217 (1993).
  7. L.H.Brixner, *Mat. Res. Bull.* **7**, 879 (1972).
  8. A.Jayaraman, S.K.Sharma, Z.Wang, et al., *J. Phys. Chem Solids* **54**, 827 (1993).
  9. Е.Г.Понятовский, В.В.Синицын, Р.А.Диланян, Б.С.Редькин, *Письма в ЖЭТФ* **61**, 217 (1995).
  10. A.V.Palnichenko, A.F.Gurov, V.N.Kopylov, et al., *Phys. Rev.* **B56**, 1 (1997).
  11. В.Г.Карпов, М.И.Клингер, Ф.Н.Игнатьев, *ЖЭТФ* **84**, 760 (1983).
  12. U.Buchenaу, Yu.M.Galperin, V.L.Gurevich, and H.R.Schober, *Phys. Rev.* **B43**, 5039 (1991).
  13. Д.А.Паршин, *ФТТ* **36**, 1809 (1994).
  14. G.Garini, G.D'Angelo, G.Tripodo, et.al. *Phys. Rev. B* **B52**, 9342 (1995).