УДК:536.631, 621.318.1

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЁМКОСТЬ, ТЕМПЕРАТУРА ДЕБАЯ И ЭНТРОПИЯ В КРИСТАЛЛАХ $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$ **А.М. Абдуллаев^{1*}, М.А. Алджанов¹, М.Дж. Наджафзаде¹, Г.Д. Султанов¹,
М.К. Худаярова¹, А.И. Наджафов¹, М.Н. Алиев²**¹Институт Физики Национальной АН Азербайджана
пр. Г. Джавида 131, AZ-1143 Баку²Бакинский Государственный Университет, Кафедра Твёрдого Тела,
AZ-1148 Баку, ул. З.Халилова, 23; Tel: (+99412) 050-353-99-1, e-mail: aqaadil@gmail.com

Поступила в редакцию 10.06.2019

В настоящей работе представлены результаты исследований теплоёмкости $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$, измеренной в температурном интервале 2-306 К. Из зависимости $\frac{C_p}{T}(T^2)$ вычислена характеристика электронного вклада в теплоемкость $\gamma \left(\gamma \approx 0.0041 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}^2} \right)$. В результате анализа теплоёмкости определена характеристическая температура Дебая ($\theta_D \approx 230 \text{ K}$). Параметр θ_D подобран из условия наилучшего описания экспериментальной зависимости теплоёмкости. Показано, что ограниченность модели Дебая с одной характеристической температурой θ_D вызвана, прежде всего, использованием изотропной плотности фононных состояний. Вычислена зависимость характеристической температуры $\theta_D(T)$ для $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$. Проведен анализ различных теоретических подходов, используемых для описания решеточной теплоёмкости кристаллов. Для обнаружения разных вкладов в теплоёмкость построена зависимость $\frac{C_p(T)}{T^3}$ от T^2 для $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$. Наличие низкотемпературного максимума свидетельствует об эйнштейновском вкладе (C_E) в теплоёмкость $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$. Введение в рассмотрение двух дебаевских вкладов (C_{D1}, C_{D2}) обусловлено сложностью кристаллической решетки $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$. Таким образом, удовлетворительное описание температурной зависимости теплоёмкости $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$ может быть достигнуто с помощью различных комбинаций дебаевских и эйнштейновских вкладов с различными наборами характеристических температур $\theta_{D1}, \theta_{D2}, \theta_E$. Рассчитаны температурные изменения энтропии.

Ключевые слова: теплоёмкость, $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$, температура Дебая, энтропия
DOI:10.32737/2221-8688-2019-3-470-479

Введение

Открытие сверхпроводимости в $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ [1] стимулировало существенный интерес к высокотемпературным сверхпроводникам на основе железа (Fe-NTS). До сих пор были обнаружены несколько Fe-NTS. Их можно разделить на два класса. Первый класс - это железопниктидные материалы [1-3], другой класс - бинарные халькогениды железа FeCh (Ch = халькогены типа FeCh-11) [4-6]. Фактически, за открытием сверхпроводимости в пниктидах железа

вскоре последовало ее обнаружение в халькогениде железа FeSe , что вызвало большой интерес к данной системе из-за ее относительной «химической» простоты, хотя ее сверхпроводящие характеристики (при нормальных условиях) были довольно скромными ($T_c \sim 8 \text{ K}$). Общая ситуация с халькогенидами железа резко изменилась с появлением интеркалированных систем на основе FeSe с повышенными значениями T_c до 30–40 К. Первой системой такого типа была $\text{A}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) с $T_c \sim 30 \text{ K}$

[7-11]. Наиболее заметными характеристиками железосодержащих халькогенидных сверхпроводников являются химическая неоднородность и отклонение от идеальной стехиометрии со значительным влиянием на магнитные взаимодействия и сверхпроводимость.

Существование в сверхрешетке вакансий Fe в системе $(\text{Tl}, \text{K}, \text{Rb})\text{Fe}_x\text{Se}_2$ приводит к появлению антиферромагнитных блоков [11]. Недавно было обнаружено, что соединения $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{S}_2$ и $\text{KFe}_{1.05}\text{Ag}_{0.88}\text{Te}_2$ проявляют особенности, характерные для спиновых стекол, а соединение $\text{KFe}_{0.85}\text{Ag}_{1.15}\text{Te}_2$ обладает дальним магнитным порядком [12-14]. Последний материал, в частности, не содержит свободных вакансий K или Fe-Ag и его магнитные и проводящие свойства весьма интересны. Атомы Ag заполняют решетку Fe так, что вакансии на узлах Fe-Ag в кристаллической структуре

отсутствуют. Таким образом, магнитные состояния Fe^{2+} могут быть изучены в материалах, принадлежащих к пространственной группе $I4/mmm$, не содержащих свободных вакансий Fe, идентичной пространственной группе сверхпроводящих соединений $\text{A}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ [15-17].

В настоящей работе изучены теплоёмкость $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$ с целью проведения анализа различных теоретических подходов, используемых для описания решеточной теплоёмкости кристаллов, и термодинамические характеристики возможных фазовых переходов в данном соединении. Теплоёмкость $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$ измерялась в интервале 2 - 306K на коммерческом приборе системы QuantumDesignPPMS (Physical Property Measurement System) [14].

Результаты и обсуждения

Монокристаллы CuFeTe_2 были впервые синтезированы А.А.Вайполином с сотрудниками [18,19,20]. Рентгеновский анализ выращенных кристаллов показал, что соединение обладает тетрагональной симметрией (пространственная группа $P4/nmm$) с параметрами элементарной ячейки $a = 3.934 \pm 0.004 \text{ \AA}$ и $c = 6.078 \pm 0.004 \text{ \AA}$, идентичной пространственной группе сверхпроводящих соединений «1111» Fe-Pn[1]. Сообщалось, что кристаллическая структура является дефектной структурой типа Cu_2Sb , которая идентична структуре PbO , но с дополнительными узлами между Cu/Fe-Te тетраэдрами (рис.1). Атомы Cu и Fe(помеченные красным цветом), занимают $2a$ (0 0 0) узлы, с заполнением порядка 50% для каждого из этих атомов, а атомы Te(помеченные зеленым цветом) узлы $2c$ ($0 \frac{1}{2} z$). Дополнительные узлы в $[2c' - (0 \frac{1}{2} z')]$ (помеченные розовым цветом) были

частично заполнены атомами Cu и Fe с заполненностью менее 15% [20].

В работе [20] было установлено, что образцы CuFeTe_2 , подготовленные со стехиометрическим соотношением элементов, не были однофазны. По этой причине были выращены монокристаллы с номинальным составом $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$.

Поликристаллы $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$ были синтезированы ампульной технологией путем прямого взаимодействия компонентов в вакууме при остаточном давлении 10^{-4} мм.рт.ст. Для предотвращения взаимодействия со стенками ампулы внутренние стенки покрывалась пироуглеродом. Сплавы имели положительный коэффициент теплового расширения при охлаждении и для предотвращения от окисления использовали двойную ампулу. Для синтеза использовались элементы Cu, Fe, Te с чистотой не менее 99.999 % основного вещества. Ампулу с веществом нагревали со скоростью 4-5 K/мин до температуры 1170K,

оставляли при этой температуре 2 часа и охлаждали с отключенной печью. Монокристаллы $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$ с массой 30 г были выращены методом направленной кристаллизации с использованием двойных ампул. Скорость движения ампулы составляла 1.5 мм/час. Проведенный рентгеноструктурный анализ полученных нами монокристаллов $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$ показал, что соединение имеет тетрагональную структуру (пр. гр. $P4/nmm$) с параметрами элементарной ячейки $a = 3.97 \text{ \AA}$

и $c = 6.11 \text{ \AA}$, что в свою очередь хорошо согласуется с литературными данными [20].

Результаты исследования теплоёмкости при постоянном давлении $C_p(T)$ монокристалла $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$ представлены на рис.2. Как видно из рис. 2, для $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$ зависимость $C_p(T)$ не имеет резко выраженных аномалий, характерных для магнитных фазовых переходов.

Рис.1. Кристаллическая структура CuFeTe_2
Fig.1. Crystal structure of CuFeTe_2

Полученные данные показали, что при низких температурах $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$ имеет большую теплоёмкость. Уже при 160K $C_p(T)$ достигает классического значения $C_p = 12R = 100 \frac{\text{с}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$. Это свидетельствует о том, что в $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$ химическая связь между атомами заметно ослабляется с увеличением температуры и, кроме того, надо учитывать вклад дефектности структуры в теплоёмкость.

Аппроксимация сглаженных зависимости $C_p(T)$ $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$ к абсолютному нулю выполнена по соотношению $C_p(T) \cong C_V(T) = \gamma T + \alpha T^3$, где первое слагаемое представляет собой вклад свободных электронов в теплоёмкость $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$, второе – решеточный вклад.

Коэффициенты α и γ могут быть найдены из графика зависимости $\frac{C_p}{T}$ от T^2 . Величина γ определяется координатой пересечения прямой, аппроксимирующей прямолинейный участок графика $\frac{C_p}{T}(T^2)$ с осью ординат. Коэффициент электронной теплоёмкости γ позволяет определить важный параметр электронной подсистемы – плотность состояний на уровне Ферми:

$$\gamma = \frac{2}{3} \pi^2 k_B^2 \left(\frac{dn}{dE} \right)_{E=E_F},$$

k_B – постоянная Больцмана. Коэффициент α равен тангенсу угла наклона прямолинейного участка по отношению к оси абсцисс.

Для многих соединений, как известно, $C_p(T) \sim \alpha T^3$, то есть при температурах ниже $T = \frac{\theta_D}{50}$ решеточный вклад в теплоёмкость удовлетворительно описывается дебаевским приближением, где θ_D характеристическая температура Дебая [21, 22]. В этом случае на зависимости $C_p(T)/T$ от T^2 возможно выделение линейного участка, экстраполяция которого к нулю позволяет определить решеточную составляющую теплоёмкости вещества. Однако, для $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$ на

зависимости $C_p(T)/T$ от T^2 линейный участок очень короткий. Это свидетельствует об отклонении от закона кубов и, следовательно, недебаевском характере колебаний решетки. Таким образом, графическая экстраполяция к нулю зависимости $\frac{C_p}{T}(T^2)$ позволяет определить только характеристику электронного вклада γ ($\gamma \approx 0.0041 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}^2}$).

Рис. 2. Температурная зависимость изобарной молярной теплоёмкости $C_p(T)$ для $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$: 1 – экспериментальные значения, 2 – модель Дебая, 3 – избыточная составляющая теплоёмкости $\Delta C_p(T)$.

Fig. 2. Temperature dependence of the isobaric molar heat capacity $C_p(T)$ for $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$: 1 — experimental values, 2 – Debye model, 3 – excess component of heat capacity $\Delta C_p(T)$.

Полная теплоёмкость $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$ представляет собой сумму различных вкладов, сложным образом зависящих от температуры. В нижней части исследованного температурного диапазона теплоёмкость можно представить в виде: $C_p(T) = \Delta C_p + C_D$. Здесь первое слагаемое представляет собой вклад различных составляющих $\Delta C_p(T)$ в теплоёмкость, второе – решеточную (дебаевскую) составляющую теплоёмкости.

На рис. 2 линия 1 показывает теплоёмкость в модели Дебая $C_D = 3nR F_D(T/\theta_D)$, где n – число атомов на формульную единицу (в случае $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$ $n = 4$), R – универсальная газовая постоянная и $F_D(T/\theta_D)$ – функция Дебая [21, 22].

$$F_D(T/\theta_D) = 3(T/\theta_D)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 dx}{(e^x - 1)^2},$$

рассчитанная для характеристической температуры Дебая $\theta_D \approx 230\text{K}$. Параметр θ_D подобран из условия наилучшего описания экспериментальной зависимости теплоёмкости. При температурах $T < 50\text{K}$ и $T > 90\text{K}$ экспериментальные значения лежат выше модельной кривой, что обусловлено анизотропией кристалла $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$.

Ограниченность модели Дебая с одной характеристической температурой θ_D вызвана, прежде всего, использованием изотропной плотности фононных состояний [23].

На рис. 3 представлена зависимость характеристической температуры θ_D для $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$.

Рис. 3. Зависимость $\theta_D(T)$ для $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$.

Fig. 3. Debye temperature as a function of temperature for $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$.

Вычитанием дебаевского вклада $C_D(T)$ из полных величин теплоёмкости $C_p(T)$ кристаллов $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$ получена температурная зависимость избыточной составляющей теплоёмкости: $\Delta C_p(T) = C_p(T) - C_D(T)$ (рис. 2).

Энтропия, соответствующая $\Delta C_p(T)$,

$$\Delta S = \int_0^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

с ростом температуры стремится к величине $\Delta S \approx 33.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ при температуре $T = 306.77\text{K}$ (рис. 4). Это заметно больше максимального изменения энтропии $\Delta S_{m.max}$ при нарушении магнитной упорядоченности: $\Delta S_{m.max} = R \ln(2J + 1) = R \ln 9 \approx 18.27 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Здесь R – газовая постоянная,

$J = 4$ – квантовое число полного момента электронов Fe^{2+} [24,25, 26].

Как было отмечено выше, аппроксимация температурной зависимости теплоёмкости $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$ при низких температурах выражением $C_p(T) \cong C_v(T) = \gamma T + \alpha T^3$ не является удовлетворительной. Возможно, это связано с наличием эйнштейновского вклада в теплоёмкость $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$. Для обнаружения данного вклада построим зависимость $\frac{C_p(T)}{T^3}$ от T^2 для $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$ (рис. 5). Наличие низкотемпературного максимума свидетельствует об эйнштейновском вкладе (C_E) в теплоёмкость $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$. Отчетливо видны интервалы температур с преобладающим вкладом каждого из слагаемых (рис. 5) [27, 28]. Введение в рассмотрение двух дебаевских вкладов

(C_{D1}, C_{D2}) обусловлено сложностью кристаллической решетки $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$ (здесь C_{el} – электронный вклад в теплоёмкость).

Рис. 4. Изменение избыточной энтропии $\Delta S(T)$ для $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$.

Fig. 4. The change in excess entropy $\Delta S(T)$ for $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$.

Рис. 5. Зависимость $\frac{C_p(T)}{T^3}$ от T^2 для $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$.

Fig. 5. $\frac{C_p(T)}{T^3}$ versus T^2 for $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$.

Как отмечено в работе [28], удовлетворительное описание температурной зависимости теплоёмкости вещества может быть достигнуто с помощью различных комбинаций дебаевских и эйнштейновских вкладов с различными наборами характеристических температур $\theta_{D1}, \theta_{D2}, \theta_E$. Хорошо, когда в распоряжении

исследователя имеются величины частот различных мод, полученные, например, из спектроскопии. В этом случае из имеющегося набора комбинаций эйнштейновских и дебаевских вкладов выбирают ту, характеристические частоты которой оказываются ближе к экспериментальным данным. Для изучаемых

$\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$ спектроскопические данные отсутствуют, что не позволяет сравнивать степень влияния соответствующего вклада на полную величину теплоёмкости.

Заключение

Впервые измерена теплоёмкость $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$ в интервале 2–306 К на коммерческом приборе системы QuantumDesignPPMS (PhysicalProperty MeasurementSystem). В результате анализа теплоёмкости определена характеристическая температура Дебая ($\theta_D \approx 230\text{ К}$). Показано, что ограниченность модели Дебая с одной характеристической температурой θ_D вызвана, прежде всего, использованием

изотропной плотности фононных состояний. Вычислена зависимость характеристической температуры $\theta_D(T)$ для $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$. Проведен анализ различных теоретических подходов, используемых для описания решеточной теплоёмкости кристаллов. Рассчитаны температурные изменения энтропии ΔS .

Авторы выражают огромную благодарность З.Сеидову за помощь, оказанную при измерениях теплоёмкости в низких температурах.

References

1. Kamihara Y., Watanabe T., Hirano M., and Hosono H. Iron-Based Layered Superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x = 0.05\text{--}0.12$) with $T_c = 26\text{ K}$. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, vol. 130, pp. 3296–3297. doi.org/10.1021/ja800073m
2. Rotter M., Tegel M., and Johrendt D. Superconductivity at 38 K in the Iron Arsenide $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$. *Phys. Rev. Lett.* 2008, vol. 101, p. 107006. doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.107006
3. Wang X.C., Liu Q.Q., Lv Y.X., Gao W.B., Yang L.X., Yu R.C., Li F.Y., and Jin C.Q. The superconductivity at 18 K in LiFeAs system. *Solid State Commun.* 2008, vol. 148, pp. 538–540. doi.org/10.1016/j.ssc.2008.09.057
4. Hsu F.C., Luo J.Y., Yeh K.W., Chen T.K., Huang T.W., Wu P.M., Lee Y.C., Huang Y.L., Chu Y.Y., Yan D.C. and Wu M.K. Superconductivity in the PbO-type structure $\alpha\text{-FeSe}$. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 2008, vol. 105, p. 14262. doi:10.1073/pnas.0807325105
5. Yeh K.W., Huang T.W., Huang Y.L., Chen T.K., Hsu F.C., Wu P.M., Lee Y.C., Chu Y.Y., Chen C.L., Luo J.Y., Yan D.C., and Wu M.K. Tellurium substitution effect on superconductivity of the α -phase iron selenide. *Europhys. Lett.* 2008, vol. 84, p. 37002. doi: 10.1209/0295-5075/84/37002
6. Mizuguchi Y., Tomioka F., Tsuda S., Yamaguchi T., and Takano Y. Superconductivity in S-substituted FeTe . *Appl. Phys. Lett.* 2009, vol. 94, p. 012503. doi.org/10.1063/1.3058720
7. Guo J., Jin S., Wang G., Wang S., Zhu K., Zhou T., He M., and Chen X. Superconductivity in the iron selenide $\text{K}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ ($0 \leq x \leq 1.0$). *Phys. Rev. B*. 2010, vol. 82, p. 180520. doi.org/10.1103/PhysRevB.82.180520
8. Yan Y.J., Zhang M., Wang A.F., Ying J.J., Li Z.Y., Qin W., Luo X.G., Li J.Q., Hu J.P., and Chen X.H. Electronic and magnetic phase diagram in $\text{K}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ superconductors. *Sci. Rep.* 2012, vol. 2, article number 212. doi: 10.1038/srep00212
9. Li C.-H., Shen B., Han F., Zhu X.Y., and Wen H.H. Transport properties and anisotropy of $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ single crystals.

- Phys. Rev. B.* 2011, vol. 83, p. 184521. doi.org/10.1103/PhysRevB.83.184521)
10. Krzton-Maziopa A., Shermadini Z., Pomjakushina E., Pomjakushin V., Bendele M., Amato A., Khasanov R., Luetkens H., and Conder K. Synthesis and crystal growth of $\text{Cs}_{0.8}(\text{FeSe}_{0.98})_2$: a new iron-based superconductor with $T_c = 27$ K. *J. Phys. Condens. Matter.* 2011, vol. 23, no. 5, 052203. doi: 10.1088/0953-8984/23/5/052203
 11. Fang M.H., Wang H.D., Dong C.H., Li Z.J., Feng C.M., Chen J., and Yuan H.Q. Fe-based superconductivity with $T_c = 31$ K bordering an antiferromagnetic insulator in $(\text{Ti}, \text{K})\text{Fe}_x\text{Se}_2$. *EPL*. 2011, vol. 94, p. 27009. doi: 10.1209/0295-5075/94/27009
 12. Lei H.C., Abeykoon M., Bozin E.S. and Petrovic C. Spin-glass behavior of semiconducting $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{S}_2$. *Phys. Rev. B.* 2011, vol. 83, p. 180503(R). doi.org/10.1103/PhysRevB.83.180503
 13. Ryu H., Lei H., Klobes B., Warren J.B., Hermann R.P. and Petrovic C. Spin glass in semiconducting $\text{KFe}_{1.05}\text{Ag}_{0.88}\text{Te}_2$ single crystals. *Physical Rev. B.* 2015, vol. 91, 174517. doi.org/10.1103/PhysRevB.91.174517
 14. Lei H., Bozin E.S., Wang K., and Petrovic C. Antiferromagnetism in semiconducting $\text{KFe}_{0.85}\text{Ag}_{1.15}\text{Te}_2$ single crystals. *Phys. Rev. B.* 2011, vol. 84, p. 060506(R). doi.org/10.1103/PhysRevB.84.060506
 15. Ding X., Fang D., Wang Z., Yang H., Liu J., Deng Q., Ma G., Meng C., Hu Y., and Wen H.-H. Influence of microstructure on superconductivity in $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ and evidence for a new parent phase $\text{K}_2\text{Fe}_7\text{Se}_8$. *Nat. Commun.* 2013, vol. 4, article number 1897. doi.org/10.1038/ncomms2913
 16. Texier Y., Deisenhofer J., Tsurkan V., Loidl A., Inosov D.S., Friemel G., and Bobroff J. NMR Study in the Iron-Selenide $\text{Rb}_{0.74}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$: Determination of the Superconducting Phase as Iron Vacancy-Free $\text{Rb}_{0.3}\text{Fe}_2\text{Se}_2$. *Phys. Rev. Lett.* 2012, vol. 108, 237002. doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.237002
 17. Lazarevic N., Abeykoon M., Stephens P.W., Lei H., Bozin E.S., Petrovic C., and Popovic Z.V. Vacancy-induced nanoscale phase separation in $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ single crystals evidenced by Raman scattering and powder x-ray diffraction. *Phys. Rev. B.* 2012, vol. 86, 054503. doi.org/10.1103/PhysRevB.86.054503
 18. Vaipolin A.A., Prochukhan V.D., Rud V.Yu. and Skoriukin V.E. Semiconducting properties of CuFeTe_2 . *Russian Chemical Bulletin. Inorganic Materials.* 1984, vol. 20, pp. 496-499.
 19. Vaipolin A.A., Kijaev S.A., Kradinova L.V., Polubetko A.M., Popov V.V., Prochukhan V.D., Rud V.Yu. and Skoriukin V.E. Investigation of the gapless state in CuFeTe_2 . *J. Phys.: Condens. Mater.* 1992, vol. 4, 8035. doi: 10.1088/0953-8984/4/40/016
 20. Lamarche A.M., Woolley J.C., Lamarche G., Swainson I.P. and Holden T.M. Structure and magnetic properties of the ternary compound copper iron telluride. *J. Magn. Magn. Mater.* 1998, vol. 186, 121. doi: 10.1016/S0304-8853(97)01110-4
 21. Kittel Ch. Introduction to Solid State. Moscow: Nauka Publ., 1978, 791p.
 22. Ashcroft N., Mermin N. Solid State Physics (in two volumes). Moscow, 2013, vol. 2, 486 p.
 23. Landau L.D., Lifshits E.M. Theoretical Physics, vol. V. Statistical Physics. Moscow: Nauka Publ., 1976, 583 p.
 24. Belov K.P. Magnetothermal phenomena in rare-earth magnets. Moscow: Nauka Publ., 1990, 95 p.
 25. Belov K.P. Magnetic transformations. Moscow, 1959, 260 p.
 26. Strukov B.A., Levanyuk A.P. Physical foundations of ferroelectric phenomena in crystals. Moscow: Nauka Publ., 1983, 240 p.
 27. Novikov V.V., Morozov A.V., Matovnikov A.V., Mitroshenkov N.V., Avdashchenko

D.V., Kuznetsov S.V., Kornev B.I., Marakhina O.A., Novikova V.V., Bordacheva E.O. The properties of lattice, electronic and magnetic subsystems of erbium tetraboride based on calorimetric data at temperatures of 2-300 K. *Journal of*

Alloys and Compounds. 2013, vol. 581, pp. 431-434. doi: [10.1016/j.jallcom.2013.07.074](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.07.074)
28. Ramirez A.P., Kowach G.R. Large Low Temperature Specific Heat in the Negative Thermal Expansion Compound ZrW_2O_8 . *Phys. Rev. Lett.* 1998, vol. 80, p. 4903. doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.4903

LOW-TEMPERATURE HEAT CAPACITY, DEBYE TEMPERATURE AND ENTROPY IN CRYSTALS $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$

**A.M. Abdullayev¹, M.A. Aljanov¹, M.J. Najafzade¹, Q.J. Sultanov¹, M.K. Khudayarova¹,
A.I. Najafov¹, M.N. Aliyev²**

¹Institute of Physics of ANAS
131, G.Javid ave., AZ-1143 Baku, Azerbaijan
Baku State University²
23, Z. Xalilov str., Baku AZ 1148, Azerbaijan;
e-mail: aqaadil@gmail.com

The paper presents results of studies into heat capacity of $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$ measured in the temperature interval 2 - 306K. From the dependence $\frac{C_p}{T}$ (T^2) it was calculated characteristic of the electronic contribution to heat capacity γ ($\gamma \approx 0.0041 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}^2}$). As a result of the heat capacity analysis, the Debye characteristic temperature was determined ($\theta_D \approx 230\text{K}$). The parameter θ_D was selected in terms of the best description of the experimental dependence of the heat capacity. It found that the boundedness of the Debye model with one characteristic temperature θ_D was primarily caused by the use of the isotropic density of phonon states. The dependence of the characteristic temperature $\theta_D(T)$ was calculated for $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$. The analysis of various theoretical approaches used to describe the lattice heat capacity of crystals had also been carried out. To detect different contributions to the heat capacity, the dependence $\frac{C_p(T)}{T^3}$ on T^2 for $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$ was constructed. The presence of a low-temperature maximum testifies to the Einstein contribution (C_E) to the heat capacity of $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$. Taking into consideration of the two Debye contributions (C_{D1}, C_{D2}) was due to the complexity of the $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$ crystal lattice. Thus, a satisfactory description of the temperature dependence of the heat capacity of $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$ can be achieved using various combinations of Debye and Einstein contributions with different sets of characteristic temperatures $\theta_{D1}, \theta_{D2}, \theta_E$. Note that temperature changes of entropy were calculated as well.

Keywords: thermal capacity, $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$, Debye temperature, entropy

$\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$ KRİSTALINDA AŞAĞI TEMPERATURLARDA İSTİLİK TUTUMU, DEBAY TEMPERATURU VƏ ENTROPİYA

**A.M. Abdullayev¹, M.A. Alcanov¹, M.C. Nəcəfzadə¹, Q.C. Sultanov¹, M.K. Xudayarova¹,
A.I. Nəcəfov¹, M.N. Əliyev²**

¹AMEA-nın Fizika İnstitutu
AZ-1143 Bakı, H.Cavid pr., 131
²Bakı Dövlət Universiteti
AZ-1148 Z.Xəlilov küç.,23; e-mail: aqaadil@gmail.com

İndiki işdə $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$ kristalının 2–306K temperatur intervalında ölçülən aşağı temperaturlu istilik tutumunun tədqiqatının nəticələri təqdim edilmişdir. $\frac{C_p}{T}(T^2)$ asılılığından istilik tutumunun elektron əlavəsinin γ xarakteristikası hesablanmışdır ($\gamma \approx 0.0041 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}^2}$). İstilik tutumunun təhlili nəticəsində xarakteristik Debay temperaturu təyin olunmuşdur ($\theta_D \approx 230\text{K}$). θ_D parametri istilik tutumunun eksperimental asılılığının ən yaxşı təsviri şərti ilə seçilir. Göstərilmişdir ki, fonon halının izotrop sıxlığına əsaslanan bir xarakterik θ_D temperaturuna malik Debay modelinin tətbiqi müəyyən məhdudiyyətə malikdir. $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$ üçün xarakterik temperaturun $\theta_D(T)$ asılılığı hesablanmışdır. Kristal qəfəsin istilik tutumunu təsvir etmək üçün istifadə olunan müxtəlif nəzəri yanaşmaların təhlili aparılmışdır. İstilik tutumunun müxtəlif əlavələrini aşkar etməkdən ötrü $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$ üçün $\frac{C_p(T)}{T^3}$ ifadəsinin T^2 -dan asılılığı qurulmuşdur. Aşağı temperaturda maksimumun olması $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$ maddəsinin istilik tutumuna Eynşteyn əlavəsini (C_E) göstərir. İki Debay əlavəsinin (C_{D1}, C_{D2}) nəzərə alınması $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$ kristal qəfəsinin mürəkkəbliyi ilə əlaqədardır. Beləliklə, $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$ maddəsinin istilik tutumunun temperaturdan asılılığının qənaətbəxş təsviri $\theta_{D1}, \theta_{D2}, \theta_E$ xarakterik temperaturların fərqli qiymətlərində Debay və Eynşteyn əlavələrinin müxtəlif birləşmələrinin köməyi ilə əldə edilə bilər. Entropiyanın temperatur dəyişməsi hesablanmışdır.

Açar sözlər: istilik tutumu, $\text{Cu}_{1.04}\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{1.84}$, Debay temperaturu, entropiya