

## Теплопроводность $\text{YbInCu}_4$

© И.А. Смирнов, Л.С. Парфеньева, А. Ежовский\*, Х. Мисёрек\*, С. Крмпел-Хессе\*\*,  
Ф. Риттер\*\*, В. Ассмус\*\*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

\*Institute of Low Temperature and Structure Research of the Polish Academy of Sciences,  
53-529 Wroclaw, Poland

\*\*J.W. Goethe Universität, Frankfurt a.M.  
60054, Germany

(Поступила в Редакцию 8 февраля 1999 г.)

В интервале температур 4.2–300 К измерены электропроводность и теплопроводность поликристаллического образца  $\text{YbInCu}_4$ . Обнаружено резкое изменение характера поведения теплопроводности выше и ниже  $T_v = 70\text{--}75\text{ К}$  — температуры, соответствующей изоструктурному фазовому переходу из состояния с целочисленной валентностью ( $T > T_v$ ) в состояние с переменной валентностью ( $T < T_v$ ) ионов Yb. Проводится предварительный качественный анализ полученных результатов.

В последние годы наблюдается большой интерес экспериментаторов и теоретиков ведущих лабораторий мира к соединению  $\text{YbInCu}_4$ , обладающему уникальными физическими свойствами.

В  $\text{YbInCu}_4$  при  $T_v \sim 40\text{--}80\text{ К}$  и атмосферном давлении наблюдается изоструктурный фазовый переход первого рода. До и после фазового перехода сохраняется гранецентрированная кубическая решетка типа  $\text{AuBe}_5$  (структура  $C15b$ , пространственная группа  $F\bar{4}3m (T_d^2)$ ). Объем решетки при фазовом переходе при  $T > T_v$  увеличивается на 0.5%.  $T_v$  зависит от наличия избытка или недостатка той или иной компоненты вещества, технологии приготовления и расположения в решетке атомов Yb, In и Cu [1–3].

Фазовый переход в  $\text{YbInCu}_4$  относится к следующему типу: Кюри–Вейссовский парамагнетик (состояния с локализованными магнитными моментами) при  $T > T_v$  и при  $T < T_v$  — паулевский парамагнетик (немагнитное состояние ферми-жидкости), соединение с переменной валентностью редкоземельного иона (или система, которая в литературе называется "light heavy-fermion system" [4]). При фазовом переходе, согласно результатам  $XPS$ , а также данным по величине коэффициента линейного расширения и магнитной восприимчивости, валентность Yb меняется на 0.1 от 3 в высокотемпературной фазе до 2.9 в низкотемпературной фазе.<sup>1</sup>

Высокотемпературная и низкотемпературная фазы представляют собой полуметалл и металлическое состояние соответственно со слабой и сильной гибридизацией  $4f$ -электронов Yb с электронами проводимости.

Из данных по ЭПР [5] следует, что в низкотемпературной фазе имеется большая плотность состояний на уровне Ферми, что характерно для тяжелофермионных систем и систем с переменной валентностью редкоземельных ионов. Параметр  $\gamma$  (постоянная в зависимости электронной составляющей теплоемкости от

температуры) для низкотемпературной фазы составляет  $50\text{ мДж/моль} \cdot \text{К}^2$  [6,7], что также указывает на то, что это соединение имеет достаточно большую эффективную массу носителей тока на уровне Ферми по сравнению, например, со стандартным родственным  $\text{YbInCu}_4$  полуметаллом  $\text{LuInCu}_4$ , у которого  $\gamma = 0.8\text{ мДж/моль} \cdot \text{К}^2$  [8].

Отметим еще ряд интересных физических свойств  $\text{YbInCu}_4$ , которые привлекли к нему пристальное внимание экспериментаторов.

Температуру фазового перехода в этом соединении можно изменять путем приложения внешнего магнитного поля, гидростатического сжатия, использования "химического" давления путем замещения Yb на La или Lu, а Cu на Ag или Ni [9,10] (при этих замещениях, вероятно, происходит также изменения и в зонной структуре).

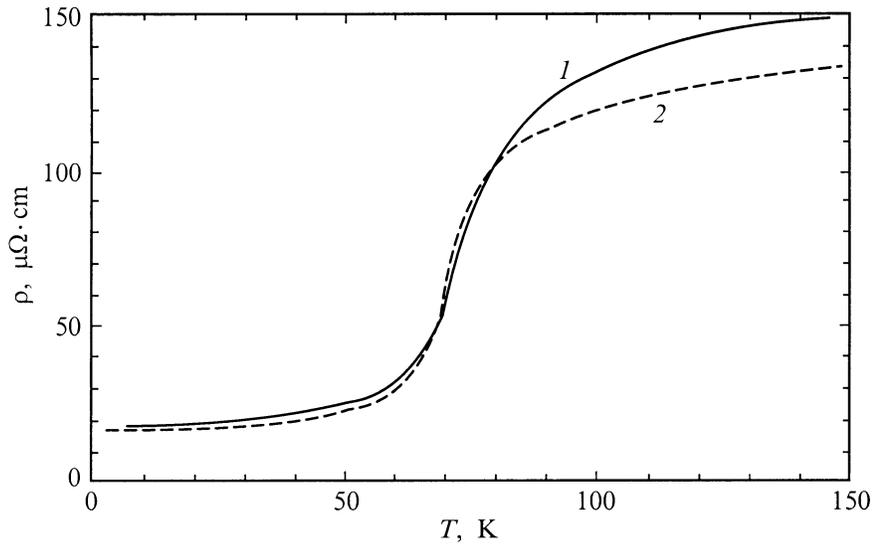
В низкотемпературной фазе обнаружен метамагнитный фазовый переход, индуцированный магнитным полем [11–13].

При фазовом переходе происходит сильное изменение температуры Кондо с  $T_k \sim 25\text{ К}$  для высокотемпературной к  $T_k \sim 500\text{ К}$  для низкотемпературной фазы [14].

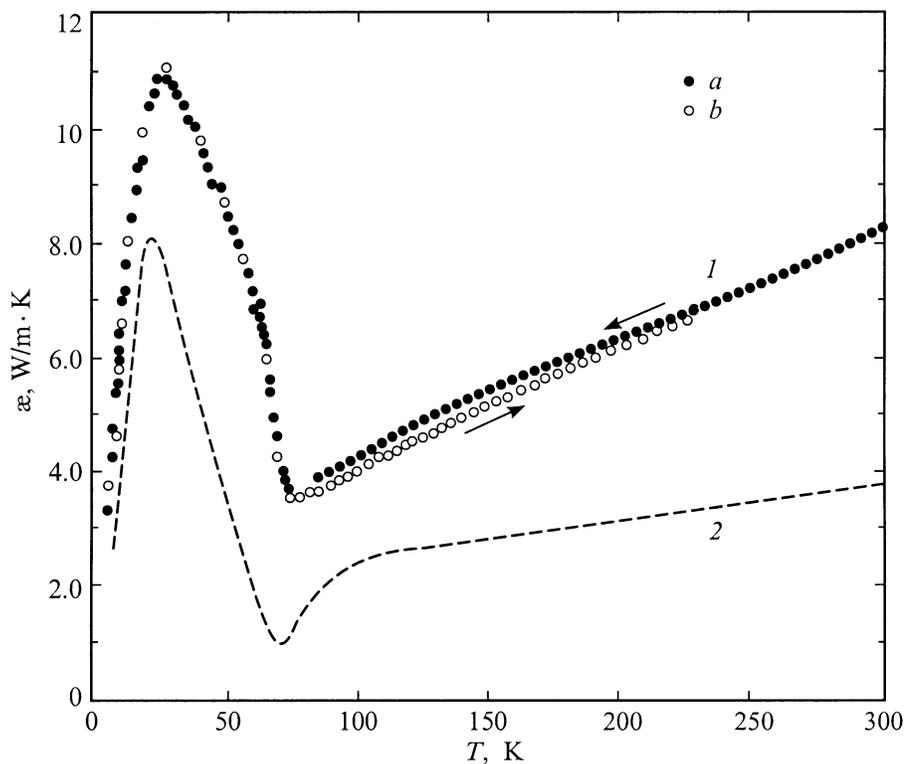
Для фазового перехода, обнаруженного в  $\text{YbInCu}_4$ , в литературе имеется всего лишь один аналог —  $\alpha \rightarrow \gamma$  переход в металлическом Ce [15].

Начиная с первой работы Фельнера и Новика [16], в которой они впервые обнаружили фазовый переход в  $\text{YbInCu}_4$ , и до настоящего времени опубликовано огромное число работ, посвященных исследованию в широком интервале температур, магнитных полей и гидростатического давления магнитной восприимчивости, электропроводности, постоянной кристаллической решетки, коэффициента термоэдс, постоянной Холла, магнетосопротивления, магнитострикции, коэффициента линейного расширения, упругих констант,  $L_{III}$ ,  $XPS$ ,  $UPS$  и мессбауэровских спектров, ЭПР, ЯМР, рассеяния медленных нейтронов, сдвига Найта  $^{63}\text{Cu}$  и  $^{115}\text{In}$ , ядерного квадрупольного резонанса на Cu, поверхностного фазового перехода. Все исследованные параметры претерпевали резкое скачкообразное изменение при  $T_v$ . Были

<sup>1</sup> Однако, согласно данным по исследованию рентгеновских  $L_{III}$ -спектров поглощения [4], валентность Yb при  $T > T_v$  равна  $\sim 2.9$ , а при  $T < T_v \sim 2.8$ .



**Рис. 1.** Температурная зависимость  $\rho$  поликристаллических образцов  $\text{YbInCu}_4$ . 1 — настоящий эксперимент; 2 — из [17].



**Рис. 2.** Температурная зависимость теплопроводности поликристаллического образца  $\text{YbInCu}_4$ . 1 —  $\kappa_{\text{tot}}$ ,  $a$  и  $b$  соответственно прямой ( $300 \rightarrow 4.2 \text{ K}$ ) и обратный ( $4.2 \rightarrow 250 \text{ K}$ ) ходы измерений. 2 —  $\kappa_{\text{ph}} = \kappa_{\text{tot}} - \kappa_e$  ( $\kappa_e = L_0 T / \rho$ ).

проведены теоретические расчеты электронной зонной структуры  $\text{YbInCu}_4$ .<sup>2</sup>

В этом огромном потоке работ нам не удалось найти сведений о проведении исследований теплопроводности.

<sup>2</sup> Литературные ссылки на основные работы, посвященные исследованию свойств  $\text{YbInCu}_4$ , можно найти в разделе ссылок в работах [11,17] и статьях, приведенных в списке литературы к настоящей работе.

Однако данные по теплопроводности необходимы как для проведения термодинамических расчетов, так и для оценки тепловых режимов при росте монокристаллов. Из анализа электронной составляющей теплопроводности можно получить полезные сведения о механизме рассеяния носителей тока, поведении числа Лоренца при температурах выше и ниже  $T_V$ , а из данных по решеточной составляющей теплопроводности ( $\kappa_{\text{ph}}$ ) можно попытаться

ся получить информацию о динамике кристаллической решетки при фазовом переходе.

В интервале температур 4.2–300 К мы провели измерения теплопроводности ( $\kappa_{\text{tot}}$ ) и электропроводности ( $\rho$ ) поликристаллического образца  $\text{YbInCu}_4$ . Образец приготавливался по методике, описанной в работах [2,17]. Теплопроводность измерялась на установке, аналогичной [18].

На рис. 1 приведены наши и литературные данные [17] для  $\rho(T)$  поликристаллических образцов. Из рис. 1 следует, что  $T_v$  для нашего образца составляет  $\sim 70$ –75 К. Фазовый переход слегка размыт. Более резкий переход наблюдается у монокристаллов [17] и у поликристаллических образцов, подвергнутых длительному высокотемпературному отжигу [19].

На рис. 2 представлены данные для  $\kappa_{\text{tot}}$  поликристалла  $\text{YbInCu}_4$ . При обратном ходе измерений (от 4.2 до 250 К) в поведении  $\kappa_{\text{tot}}(T)$  наблюдается незначительный гистерезис. При  $\sim 70$ –75 К наблюдается резкое изменение в характере поведения  $\kappa_{\text{tot}}(T)$ .

На рис. 3 проведено сравнение данных для  $\rho(T)$  и  $\kappa_{\text{tot}}(T)$ . Из рисунка видно, что смена характера температурного поведения  $\kappa_{\text{tot}}(T)$  совпадает с резким изменением в зависимости  $\rho(T)$ .

Рассмотрим данные для  $\kappa_{\text{tot}}(T)$  более подробно.  $T_v$  как бы делит зависимость  $\kappa_{\text{tot}}(T)$  на два графика, относящихся к двум различным фазам. Действительно, при  $T > T_v$  мы имеем дело с магнитным полуметаллом со стабильными локальными моментами и слабой гибридизацией между  $4f$  электронами Yb и электронами проводимости. При  $T < T_v$  возникает новая фаза — немагнитное металлическое состояние Ферми-жидкости с сильной гибридизацией между локальными  $4f$  электронами Yb и электронами проводимости. Однако в обеих рассмотренных выше фазах, согласно данным по постоянной Холла [14,20], наблюдается достаточно высокая концентрация носителей тока как при  $T > T_v$ , так и при  $T < T_v$ , соответствующая полуметаллам или металлам. Таким образом, полученная в эксперименте  $\kappa_{\text{tot}}$  должна включать в себя электронную ( $\kappa_e$ ) и решеточную составляющие теплопроводности

$$\kappa_{\text{tot}} = \kappa_{\text{ph}} + \kappa_e. \quad (1)$$

При этом, согласно классической теории для теплопроводности твердых тел,  $\kappa_e$  можно записать согласно закона Видемана–Франца в виде

$$\kappa_e = L_0 T / \rho, \quad (2)$$

где  $L_0$  — зоммерфельдовское значение числа Лоренца ( $L_0 = 2.45 \cdot 10^{-8} \text{ w}\Omega/\text{K}^2$ ).

Воспользовавшись формулами (1) и (2) и данными для  $\rho(T)$  (рис. 1), мы вычислили  $\kappa_{\text{ph}}(T)$ . Результаты такого расчета представлены на рис. 2 штриховой линией (кривая 2). Полученная зависимость  $\kappa_{\text{ph}}(T)$  весьма необычна. Для области  $T < T_v$  (до максимума  $\kappa_{\text{ph}}(T)$ )  $\kappa_{\text{ph}} \sim T$ , для области  $T > T_v$   $\kappa_{\text{ph}} \sim T^{0.4}$ .

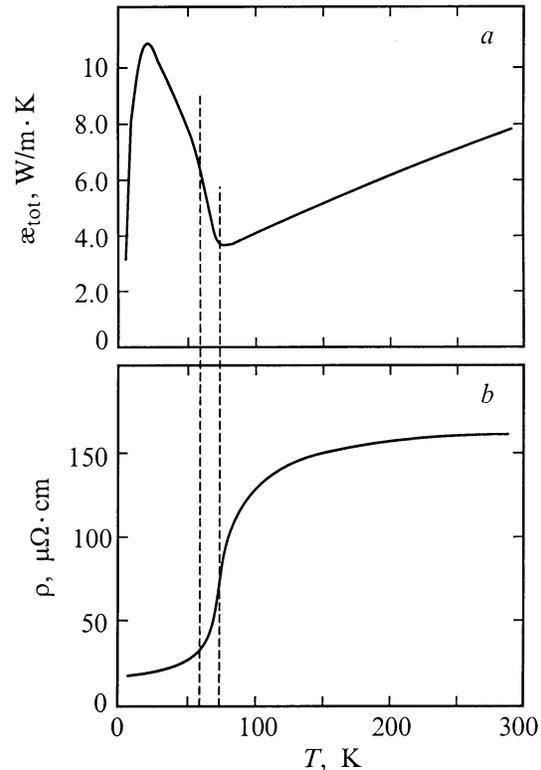


Рис. 3. Сравнительный график  $\kappa_{\text{tot}}(T)$  (a) и  $\rho(T)$  (b) для поликристаллического образца  $\text{YbInCu}_4$ .

Имеется по крайней мере два варианта объяснения полученных результатов для  $\kappa_{\text{ph}}(T)$ .

1) Предположим, что проведенные выше расчеты правильны. Тогда полученные температурные зависимости для  $\kappa_{\text{ph}}$  могут иметь место только лишь для аморфных или сильно дефектных материалов. Согласно [1] и [3], поликристаллические образцы  $\text{YbInCu}_4$  сильно дефектны как в области  $T > T_v$ , так и при  $T < T_v$ . Сильная дефектность возникает в них за счет замещения в решетке мест Yb на In [1] или In на Cu [3].

2) Предположим, что проведенные выше расчеты некорректны, поскольку мы не учли ряд факторов, влияющих в первую очередь на электронную составляющую теплопроводности.

Во-первых, при  $T > T_v$  возможно рассеяние электронов на неупорядоченных спинах Yb, что может сказаться на величине и температурной зависимости  $\kappa_e$  [21]. При  $T < T_v$  рассеяние электронов на неупорядоченных спинах пропадает.

Во-вторых, в полуметаллах возможен вклад в  $\kappa_e$  от биполярной составляющей теплопроводности.

В-третьих, при  $T < T_v$  соединение  $\text{YbInCu}_4$  можно рассматривать как "слабую тяжелофермионную систему". Для тяжелофермионных систем  $L \neq L_0$  ( $L$  может быть как меньше, так и больше чем  $L_0$  и сложным образом зависеть от температуры) [22].

И, наконец,  $L$  может быть не равно  $L_0$ , когда в материале имеется сложная зонная электронная структура (например, наличие пересекающихся подзон с тяжелыми и легкими носителями тока [23,24]).

Подробный анализ данных для  $\kappa_{\text{tot}} \text{YbInCu}_4$  с учетом замечаний, высказанных выше, мы собираемся провести в следующей статье.

Работа проводилась в рамках двусторонних соглашений между Российской академией наук, Немецким Научным Обществом (Германия) и Польской академией наук. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 99-02-18078).

## Список литературы

- [1] J.M. Lawrence, G.H. Kwei, J.L. Sarrao, Z. Fisk, D. Mandrus, J.D. Thompson. *Phys. Rev.* **B54**, 9, 6011 (1996).
- [2] E. Fischbach, A. Löffert, F. Ritter, W. Assmus. *Cryst. Res. Technol.* **33**, 267 (1998).
- [3] A. Löffert, M.L. Aigner, F. Ritter, W. Assmus. *Cryst. Res. Technol.* **34**, 267 (1999).
- [4] I. Felner, I. Nowik, D. Vaknin, U. Potzel, J. Moser, G.M. Kalvius, G. Wortmann, G. Schmiester, G. Hilscher, E. Gratz, C. Schmitzer, N. Pillmayr, K.G. Prasad, H. de Waard, H. Pinto. *Phys. Rev.* **B35**, 13, 6956 (1987).
- [5] C. Rettori, S.B. Oseroff, D. Rao, P.G. Pagliuso, G.E. Barberis, J. Sarrao, Z. Fisk, M. Handley. *Phys. Rev.* **B55**, 2, 1016 (1997).
- [6] J.L. Sarrao, A.P. Ramirez, T.W. Darling, F. Freibert, A. Migliori, C.D. Immer, Z. Fisk, Y. Uwatoko. *Phys. Rev.* **B58**, 1, 409 (1998).
- [7] N. Pillmayr, E. Bauer, K. Yoshimura. *J. Magn. Magn. Mat.* **104–107**, 639 (1992).
- [8] K. Takegahara, T. Kasuya. *J. Phys. Soc. Japan* **59**, 9, 3299 (1990).
- [9] I. Nowik, I. Felner, J. Voiron, J. Belle, A. Najib, E. du Trembolet de Lacheisserie, E. Gratz. *Phys. Rev.* **B37**, 10, 5633 (1988).
- [10] C.D. Immer, J.L. Sarro, Z. Fisk, A. Lacerda, C. Mielke, J.D. Thompson. *Phys. Rev.* **B56**, 1, 71 (1997).
- [11] T. Shimizu, K. Yoshimura, T. Nitta, T. Sakakibara, T. Goto, M. Mekata. *J. Phys. Soc. Japan* **57**, 2, 405 (1988).
- [12] K. Yoshimura, T. Nitta, M. Mekata, T. Shimizu, T. Sakakibara, T. Goto, G. Kido. *Phys. Rev. Lett.* **60**, 9, 851 (1988).
- [13] J.M. De Teresa, Z. Arnold, A. del Moral, M.R. Ibarra, J. Kamarad, D.T. Adroja, B. Rainford. *Solid. Stat. Commun.* **99**, 12, 911 (1996).
- [14] A.L. Cornelius, J.M. Lawrence, J.L. Sarrao, Z. Fisk, M.F. Handley, G.H. Kwei, J.D. Thompson, C.H. Booth, F. Bridges. *Phys. Rev.* **56**, 13, 7993 (1997).
- [15] D.C. Koskenmaki, K.A. Gschneidner. In: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth* / Ed. by K.A. Gschneidner, Jr., L. Eyring. Noth-Holland, Amsterdam (1978). P. 337.
- [16] I. Felner, I. Nowik. *Phys. Rev.* **B33**, 1, 617 (1986).
- [17] B. Kindler, D. Finsterbusch, R. Graf, F. Ritter, W. Assmus, B. Lüthi. *Phys. Rev.* **B50**, 2, 704 (1994).
- [18] A. Jezowski, J. Mucha, G. Pompe. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **20**, 1500 (1987).
- [19] K. Kojima, H. Hayashi, A. Minami, Y. Kasamatsu, T. Hihara. *J. Magn. Magn. Mat.* **81**, 267 (1989).
- [20] Y. Itoh, H. Kadomatsu, J. Sakurai, H. Fujiwara. *Phys. Stat. Sol. (a)* **118**, 513 (1990).
- [21] E. Gratz, M.J. Zuckermann. In: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth* / Ed. by K.A. Gschneidner, Jr., L. Eyring. Noth-Holland, Amsterdam (1982). P. 117.
- [22] I.A. Smirnov, V.S. Oskotski. In: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth* / Ed. by K.A. Gschneidner, Jr., L. Eyring. Noth-Holland, Amsterdam (1993). P. 107.
- [23] И.А. Смирнов, В.И. Тamarченко. *Электронная теплопроводность в металлах и полупроводниках*. Наука, Л. (1977). 151 с.
- [24] В.С. Оскотский, И.А. Смирнов. *Дефекты в кристаллах и теплопроводность*. Наука, Л. (1972). 160 с.