

## Теплопроводность $\text{LuInCu}_4$

© А.В. Голубков, Л.С. Парфеньева, И.А. Смирнов, Х. Мисёрек\*, Я. Муха\*, А. Ежовский\*

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

\* Институт низких температур и структурных исследований Польской академии наук,  
53-529 Вроцлав, Польша

E-mail: Igor.Smirnov@shuvpop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 1 февраля 2000 г.)

В интервале температур 4.2–300 К измерены удельное электросопротивление и теплопроводность полуметалла  $\text{LuInCu}_4$ . При  $T \gtrsim 100$  К обнаружен вклад в теплопроводность от биполярной составляющей теплопроводности ( $\kappa_{\text{bip}}$ ). Из данных по  $\kappa_{\text{bip}}$  проведена оценка энергии перекрытия подзон электронов и дырок ( $\varepsilon_0$ ).  $\varepsilon_0$  оказалась равной  $\sim 0.1$  eV.

Работа проводилась в рамках двустороннего соглашения между Российской и Польской академиями наук и выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 99-02-18078).

В последние годы среди экспериментаторов и теоретиков ведущих лабораторий мира наблюдается интерес к интерметаллическим соединениям типа  $\text{LnTCu}_4$  (где Ln — редкоземельный, а T — переходный металлы), кристаллизующимся в гранцентрированной кубической решетке типа  $\text{AuBe}_5$  (структура  $C15B$ , пространственная группа  $F\bar{4}3m(T_d^2)$ ).

Эти материалы обладают весьма необычными магнитными свойствами, а один из представителей этого семейства  $\text{YbInCu}_4$  привлек к себе повышенный интерес из-за наличия в нем при  $T_v \sim 40$ – $80$  К и атмосферном давлении изоструктурного фазового перехода первого рода. Это переход: кюри-вейссовский парамагнетик (состояния с локализованными магнитными моментами) при  $T > T_v$  — паулевский парамагнетик (немагнитное состояние ферми-жидкости), соединение с переменной валентностью редкоземельного иона ("light heavy-fermion system") при  $T < T_v$  [1,2].<sup>1</sup>

Во многих работах при анализе экспериментальных данных, посвященных  $\text{YbInCu}_4$  (теплоемкость, магнитная восприимчивость, ЯМР, коэффициент линейного расширения, электропроводность), в качестве реперного материала использовался  $\text{LuInCu}_4$ , который не испытывает рассмотренного выше фазового перехода, является немагнитным, но имеет одинаковую с  $\text{YbInCu}_4$  кристаллическую решетку и близкие параметры решетки [3–10]. Yb и Lu являются соседями в Периодической системе элементов Менделеева.

В литературе отсутствуют данные по теплопроводности  $\text{LuInCu}_4$ . Однако они необходимы для многих целей. Их можно было бы использовать в качестве репера при анализе данных по теплопроводности  $\text{YbInCu}_4$  [2]. Они необходимы как для проведения термодинамических расчетов, так и для оценки тепловых режимов при росте монокристаллов.  $\text{LuInCu}_4$  является полуметаллом [11–13]. Из данных по биполярной составляющей

теплопроводности ( $\kappa_{\text{bip}}$ ) можно было бы оценить в нем энергию перекрытия подзон электронов и дырок.

В интервале температур 4.2–300 К проведены измерения теплопроводности ( $\kappa_{\text{tot}}$ ) и электросопротивления ( $\rho$ ) поликристаллического литого образца  $\text{LuInCu}_4$ .

Образец приготавливался по методике, описанной в работах [14,15]. При синтезе  $\text{LuInCu}_4$  использовались Lu "O" сорта, In марки СВЧ с содержанием основного вещества 99.99% и Cu чистоты 99.998%. Компоненты сплава в стехиометрическом соотношении переплавлялись в откачанном до  $10^{-4}$  mm Hg тонкостенном танталовом контейнере. Диаметр контейнера 11 mm, толщина стенки 0.1 mm. Плавление образцов проводилось в высокочастотной печи. Заложённые в контейнер вещества нагревались до  $1150^\circ\text{C}$ . После выдержки в течение 30 min при  $1150^\circ\text{C}$  температура снижалась до  $800^\circ\text{C}$  путем опускания тигля в холодную зону. Отжиг полученного слитка проводился в течение 75 часов при температуре  $800^\circ\text{C}$ .

Исследованный образец  $\text{LuInCu}_4$  проходил рентгеноструктурный анализ на установке ДРОН-2 (в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении). Постоянная кристаллической решетки  $a$  оказалась равной  $7.149(4)$  Å. По имеющимся в литературе данным [11]  $a$   $\text{LuInCu}_4$  составляет  $7.193$  Å.

Общая теплопроводность  $\kappa_{\text{tot}}$  и  $\rho$  измерялись на установке, аналогичной [16].

На рис. 1 приведены наши данные и данные работ [5,9,11,17] для  $\rho(T)$  образцов  $\text{LuInCu}_4$ .  $\rho$  линейно зависит от температуры, что характерно для металлов и полуметаллов. Исследованный авторами образец  $\text{LuInCu}_4$  имеет достаточно большую величину остаточного сопротивления.

На рис. 2 представлены результаты сравнения  $\rho(T)$  для  $\text{YbInCu}_4$  из работы [2] и исследованного нами образца  $\text{LuInCu}_4$ . Как видно из рисунка,  $\rho$  для  $\text{YbInCu}_4$  (для области температур  $T > T_v$ ) и  $\text{LuInCu}_4$  (для области температур  $T > 100$  К) близки между собой по величине и имеют одинаковую температурную зависимость.

<sup>1</sup> В [1,2] суммированы литературные ссылки большинства экспериментальных и теоретических работ, посвященных  $\text{YbInCu}_4$ .

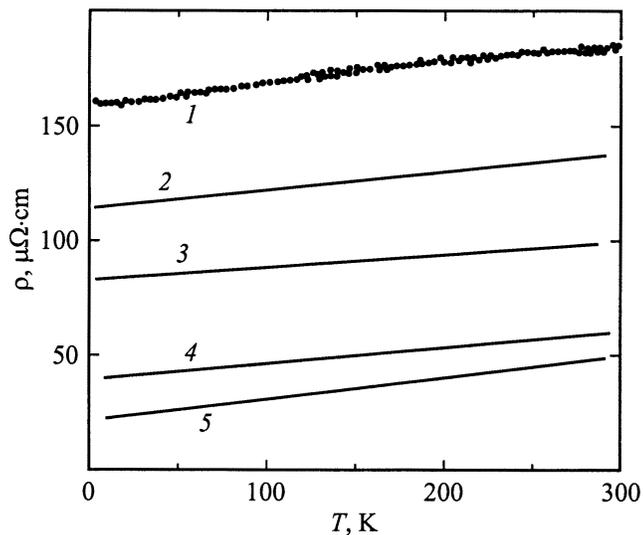


Рис. 1. Зависимость  $\rho$  от  $T$ . 1 — настоящий эксперимент, 2 из [5], 3 — [9], 4 — [11], 5 — [17].

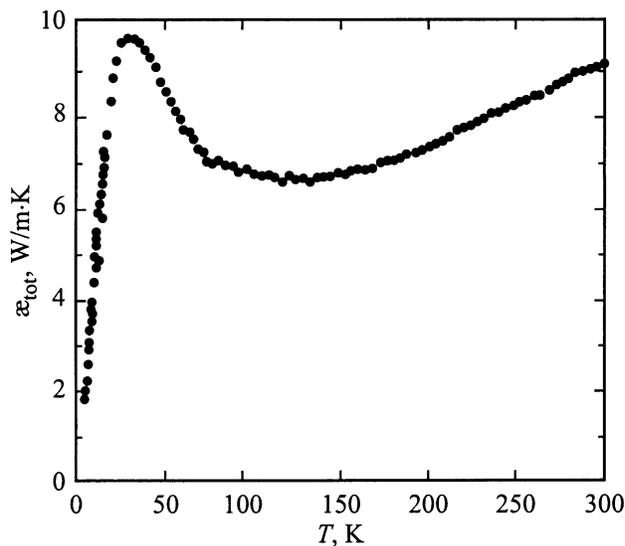


Рис. 3. Температурная зависимость  $\alpha_{tot}$  исследованного образца LuInCu<sub>4</sub>.

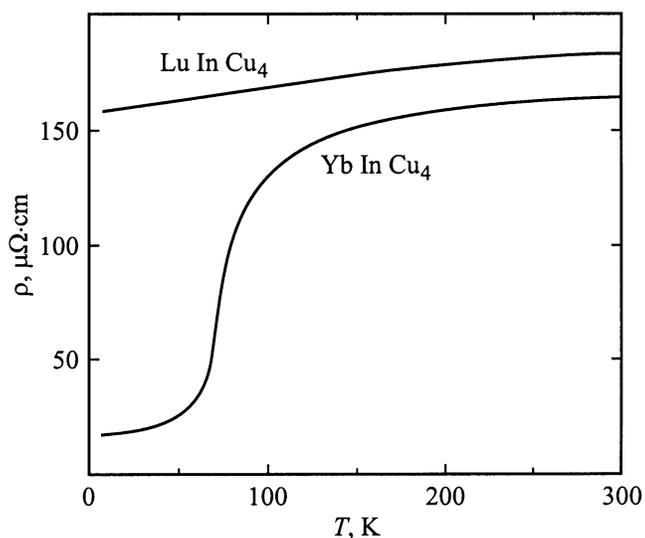


Рис. 2. Сравнение  $\rho(T)$  для исследованного образца LuInCu<sub>4</sub> и YbInCu<sub>4</sub> из [2].

На рис. 3 приведены данные для  $\alpha_{tot}$  LuInCu<sub>4</sub>. Гистерезиса в поведении  $\alpha_{tot}(T)$  не обнаружено.

Согласно [11], в полуметаллическом LuInCu<sub>4</sub> концентрация носителей тока (с учетом носителей обоих знаков) составляет  $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  (что подтверждается также и данными [4]), постоянная Холла имеет положительный знак, а отношение эффективных масс электронов ( $m_e$ ) и дырок ( $m_h$ ) составляет  $\sim 2$ .

Для полуметалла для  $\alpha_{tot}$  можно записать

$$\alpha_{tot} = \alpha_{ph} + \alpha_e + \alpha_{bip}, \quad (1)$$

где  $\alpha_{ph}$ ,  $\alpha_e$  и  $\alpha_{bip}$  — соответственно решеточная, электронная и биполярная составляющие теплопроводности.

Согласно классической теории для теплопроводности металлов, полуметаллов и сильно вырожденных полупроводников [18–20],  $\alpha_e$  подчиняется закону Видемана–Франца и записывается в виде

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

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

На рис. 4, а представлены расчетные данные для  $\alpha_{ph}$ , полученные из (3)

$$\alpha_{ph} = \alpha_{tot} - \alpha_e \quad (3)$$

с учетом (2) и результатов для  $\rho(T)$  и  $\alpha_{tot}(T)$  соответственно из рис. 2 и 3. В расчетах здесь пока не учитывался вклад в  $\alpha_{tot}$  от  $\alpha_{bip}$ .

Как видно из рис. 4, а, в области низких температур  $\alpha_{ph} \sim T^{1.6}$ , а в интервале 50–100 К  $\sim T^{-0.6}$ . Последняя температурная зависимость  $\alpha_{ph}$  характерна для достаточно дефектных материалов. Для бездефектных (или слабо дефектных) материалов, согласно теории [18–20], следовало бы ожидать линейного уменьшения  $\alpha_{ph}$  с ростом температуры ( $\alpha_{ph} \sim T^{-1}$ ). ”Дефектность” исследованного образца, как нам кажется, не связана с чистотой исходных материалов, использованных при синтезе LuInCu<sub>4</sub>, а может возникнуть за счет замещения узлов Lu индием или узлов In медью, как это имело место в YbInCu<sub>4</sub> [2], в котором наблюдающееся на эксперименте ”аморфноподобное” поведение  $\alpha_{ph}(T)$  при  $T > T_v$  связывалось либо с замещением в решетке узлов Yb на In [21], либо узлов In на Cu [22].

При  $T > 100 \text{ K}$  в LuInCu<sub>4</sub> наблюдалось отступление от зависимости  $\alpha_{ph} \sim T^{-0.6}$  и достаточно сильное возрастание  $\alpha_{ph}$  с температурой. Оно может быть обусловлено появлением биполярной составляющей теплопроводности, которую можно ожидать в полуметаллах (см. зависимость (1)).

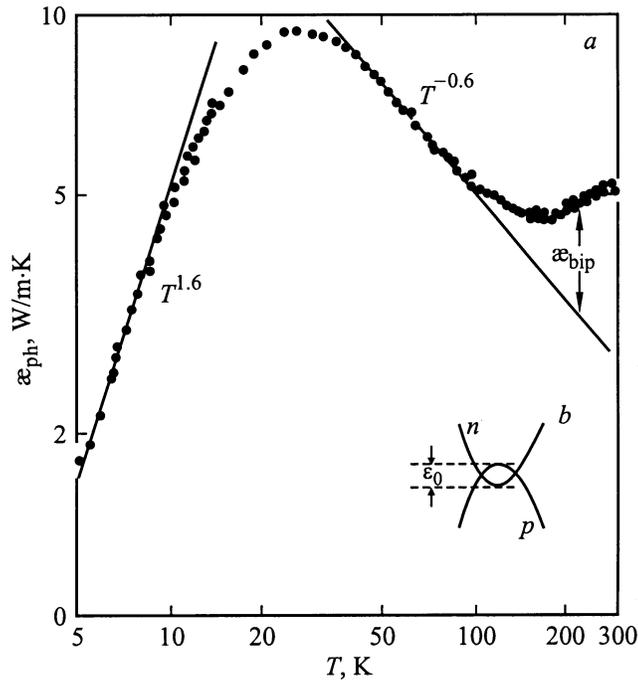


Рис. 4.  $\kappa_{ph}$  образца LuInCu<sub>4</sub> (a); схематическое изображение зонной схемы для полуметалла (b).

Величину  $\kappa_{bip}$  для полуметалла можно оценить с помощью формул, представленных в [20].

В предположении, что электроны и дырки рассеиваются независимо друг от друга и могут быть описаны временем релаксации  $\tau \sim \varepsilon^r$ , а также, что рассматриваемые зоны параболические,  $\kappa_{bip}$  можно представить в виде

$$\kappa_{bip} = T \left( \frac{k_0}{e} \right)^2 \left\{ \frac{A_n}{\rho_n} + \frac{A_p}{\rho_p} + \frac{1}{\rho_n + \rho_p} \left[ \delta_n + \delta_p - \frac{\varepsilon_0}{k_0 T} \right]^2 \right\}, \quad (4)$$

где  $k_0$  — постоянная Больцмана;  $\rho_n$  и  $\rho_p$  — соответственно электросопротивление, обусловленное электронами и дырками;  $\varepsilon_0$  — энергия перекрытия зон (рис. 4, b)

$$\delta_{n,p} = \frac{[(r + 5/2)F_{r+3/2}(\mu_{n,p}^*)]}{[(r + 3/2)F_{r+1/2}(\mu_{n,p}^*)]}, \quad (5)$$

$$A_{n,p} = \left[ \frac{(r+7/2)F_{r+5/2}(\mu_{n,p}^*)}{(r+3/2)F_{r+1/2}(\mu_{n,p}^*)} - \frac{(r+5/2)^2 F_{r+3/2}^2(\mu_{n,p}^*)}{(r+3/2)^2 F_{r+1/2}^2(\mu_{n,p}^*)} \right], \quad (6)$$

$F_r(\mu^*)$  — интеграл Ферми,  $\mu_n^* = E_F/k_0T$ ,  $\mu_p^* = (\varepsilon_0 - E_F)/k_0T$ ,  $E_F$  — энергия Ферми.

Провести точный расчет  $\kappa_{bip}$  для LuInCu<sub>4</sub> из-за невозможности точного определения всех параметров, входящих в формулы (4)–(6), сложно. Попробуем оценить  $\kappa_{bip}$  при рассмотрении простой схемы, предположив, что  $\rho_p = \rho_n$ , эффективные массы электронов и дырок равны (что, как отмечалось выше, неправильно, поскольку, согласно [11], для LuInCu<sub>4</sub>  $m_n^*/m_p^* \sim 2$ ), так что уровень

Ферми  $E_F = \varepsilon_0/2$ ,  $\mu_p^* = \mu_n^*$ ,  $\delta_p = \delta_n = \delta$ ,  $A_p = A_n = A$ . Тогда, согласно [20],

$$\kappa_{bip}/\kappa_e = \frac{(\delta - \varepsilon_0/2k_0T)^2}{A}. \quad (7)$$

Для  $r = -0.5$ , когда рассеяние носителей тока происходит на акустических колебаниях кристаллической решетки (что более вероятно для нашего случая), зависимость (7) можно представить графически на рис. 5 [20]. На основании данных рис. 5 и экспериментальных значений  $\kappa_e(T)$  можно построить зависимость  $\kappa_{bip}$  от  $T$  для различных значений  $\varepsilon_0$  (рис. 6). Точки на рис. 6 — это экспериментальные данные для  $\kappa_{bip}$  LuInCu<sub>4</sub>, полученные из рис. 4, a путем вычитания из  $\kappa_{ph}(T)$ , вычисленной с помощью (3), значений теплопроводности кристаллической решетки из проэкстраполированной на высокие температуры зависимости  $\kappa_{ph} \sim T^{-0.6}$  (рис. 4, a). Как видно из рис. 6, экспериментальные точки ложатся на кривую, соответствующую  $\varepsilon_0 \sim 0.1$  eV. Это значение существенно меньше полученного при теоретических расчетах  $\varepsilon_0$  для LuInCu<sub>4</sub> в [11,12].

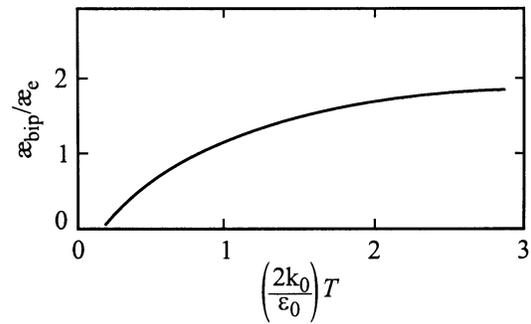


Рис. 5. Температурная зависимость  $\kappa_{bip}/\kappa_e$  для  $r = -0.5$ .

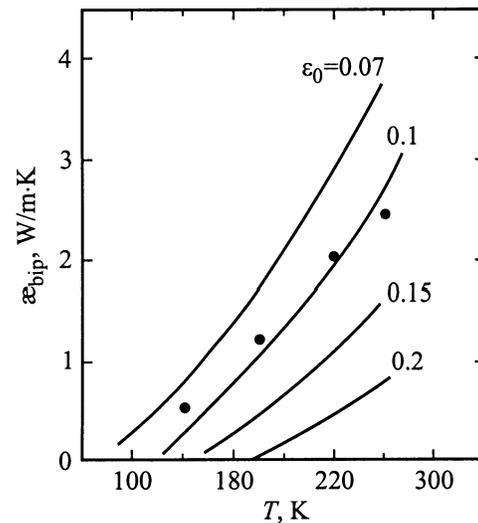


Рис. 6. Зависимость  $\kappa_{bip}$  от  $T$  для различных значений  $\varepsilon_0$ . Сплошные кривые — расчет, точки — настоящий эксперимент.

Авторы выражают благодарность Н.Ф. Картенко и Н.В. Шаренковой за проведение рентгеноструктурных исследований.

## Список литературы

- [1] A.V. Goltsev, G. Bruls. Phys. Rev. B, (submitted).
- [2] И.А. Смирнов, Л.С. Парфеньева, А. Ежовский, Х. Мисёрек, С. Кремפל-Хессе, Ф. Риттер, В. Ассмус. ФТТ **41**, 9, 1548 (1999).
- [3] A. Severing, E. Gratz, B.D. Rainford, K. Yoshimura. Physica **B163**, 409 (1990).
- [4] K. Nakajima, H. Nakamura, Y. Kitaoka, K. Asayama, K. Yoshimura, T. Nitta. J. Magn. Magn. Mater. **90–91**, 581 (1990).
- [5] I. Felner, I. Nowik, D. Vaknin, Ulrike 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).
- [6] I. Nowik, I. Felner, J. Voiron, J. Beille, A. Najib, E. du Tremolet de Lacheisserie, G. Gratz. Phys. Rev. **B37**, 10, 5633 (1988).
- [7] J.M. De Teresa, Z. Arnold, A. del Moral, M.R. Ibarra, J. Kamarad, D.T. Adroja, B. Rainford. Sol. State Commun. **99**, 12, 911 (1996).
- [8] T. Matsumoto, T. Shimizu, Y. Yamada, K. Yoshimura, J. Magn. Magn. Mater. **104–107**, 647 (1992).
- [9] H. Müller, E. Bauer, E. Gratz, K. Yoshimura, T. Nitta, M. Mekata. J. Magn. Magn. Mater. **76–77**, 159 (1988).
- [10] 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).
- [11] H. Nakamura, K. Ito, M. Shiga. J. Phys. Condens. Matter. **6**, 9201 (1994).
- [12] K. Takegahara, T. Kasuya. J. Phys. Soc. Japan. **59**, 9, 3299 (1990).
- [13] E. Figueroa, J.M. Lawrence, J.L. Sarrao, Z. Fisk, M.F. Hundley, J.D. Thompson. Sol. State Commun. **106**, 6, 347 (1998).
- [14] А.В. Голубков, Т.Б. Жукова, В.М. Сергеева. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **2**, 11, 77 (1966).
- [15] А.В. Голубков, В.М. Сергеева. Препринт ин-та физики металлов УНЦ АН СССР. Свердловск (1977). 28 с.
- [16] A. Jezowski, J. Mucha, G. Pompe. J. Phys. D: Appl. Phys. **20**, 1500 (1987).
- [17] N. Pillmayr, E. Bauer, K. Yoshimura. J. Magn. Magn. Mater. **104–107**, 639 (1992).
- [18] В.С. Оскотский, И.А. Смирнов. Дефекты в кристаллах и теплопроводность. Наука, Л. (1972). 160 с.
- [19] R. Berman. Thermal Conduction in Solids. Clarendon Press, Oxford (1976). (Пер.: Р. Берман. Теплопроводность твердых тел. Мир, М. (1979). 286 с.)
- [20] И.А. Смирнов, В.И. Тамарченко. Электронная теплопроводность в металлах и полупроводниках. Наука, Л. (1977). 151 с.
- [21] J.M. Lawrence, G.H. Kwei, J.L. Sarrao, Z. Fisk, D. Mandrus, J.D. Thompson. Phys. Rev. **B54**, 9, 6011 (1996).
- [22] A. Löffert, M.L. Aigner, F. Ritter, W. Assmus. Gryst. Res. Technol. **34**, 267 (1999).