

Теплопроводность 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 LuInCu_4 . При $T \gtrsim 100$ К обнаружен вклад в теплопроводность от биполярной составляющей теплопроводности (κ_{bip}). Из данных по κ_{bip} проведена оценка энергии перекрытия подзон электронов и дырок (ε_0). ε_0 оказалась равной ~ 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 LnTCu_4 (где Ln — редкоземельный, а T — переходный металлы), кристаллизующимся в гранцентрированной кубической решетке типа 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 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].¹

Во многих работах при анализе экспериментальных данных, посвященных YbInCu_4 (теплоемкость, магнитная восприимчивость, ЯМР, коэффициент линейного расширения, электропроводность), в качестве реперного материала использовался LuInCu_4 , который не испытывает рассмотренного выше фазового перехода, является немагнитным, но имеет одинаковую с 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 LuInCu_4 . Однако они необходимы для многих целей. Их можно было бы использовать в качестве репера при анализе данных по теплопроводности YbInCu_4 [2]. Они необходимы как для проведения термодинамических расчетов, так и для оценки тепловых режимов при росте монокристаллов. LuInCu_4 является полуметаллом [11–13]. Из данных по биполярной составляющей

теплопроводности (κ_{bip}) можно было бы оценить в нем энергию перекрытия подзон электронов и дырок.

В интервале температур 4.2–300 К проведены измерения теплопроводности (κ_{tot}) и электросопротивления (ρ) поликристаллического литого образца LuInCu_4 .

Образец приготавливался по методике, описанной в работах [14,15]. При синтезе 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°C . После выдержки в течение 30 min при 1150°C температура снижалась до 800°C путем опускания тигля в холодную зону. Отжиг полученного слитка проводился в течение 75 часов при температуре 800°C .

Исследованный образец 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 LuInCu_4 составляет 7.193 Å.

Общая теплопроводность κ_{tot} и ρ измерялись на установке, аналогичной [16].

На рис. 1 приведены наши данные и данные работ [5,9,11,17] для $\rho(T)$ образцов LuInCu_4 . ρ линейно зависит от температуры, что характерно для металлов и полуметаллов. Исследованный авторами образец LuInCu_4 имеет достаточно большую величину остаточного сопротивления.

На рис. 2 представлены результаты сравнения $\rho(T)$ для YbInCu_4 из работы [2] и исследованного нами образца LuInCu_4 . Как видно из рисунка, ρ для YbInCu_4 (для области температур $T > T_v$) и LuInCu_4 (для области температур $T > 100$ К) близки между собой по величине и имеют одинаковую температурную зависимость.

¹ В [1,2] суммированы литературные ссылки большинства экспериментальных и теоретических работ, посвященных YbInCu_4 .

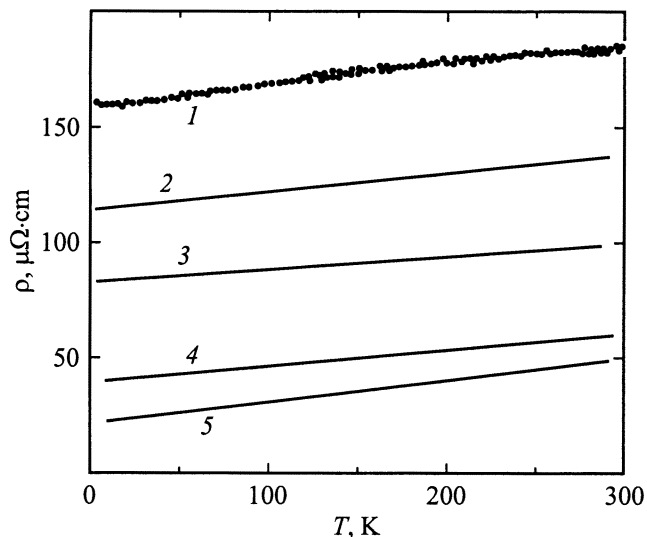


Рис. 1. Зависимость ρ от T . 1 — настоящий эксперимент, 2 из [5], 3 — [9], 4 — [11], 5 — [17].

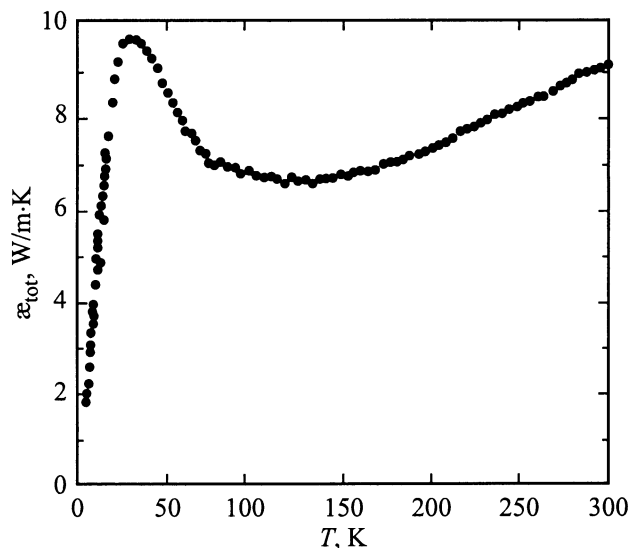


Рис. 3. Температурная зависимость α_{tot} исследованного образца LuInCu₄.

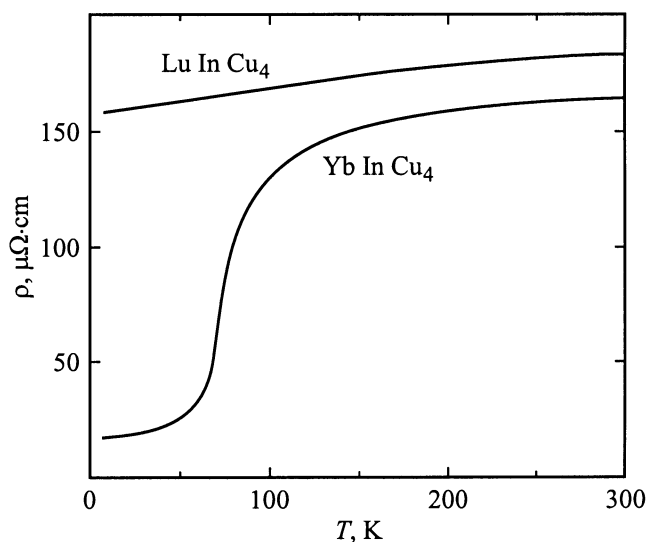


Рис. 2. Сравнение $\rho(T)$ для исследованного образца LuInCu₄ и YbInCu₄ из [2].

На рис. 3 приведены данные для α_{tot} LuInCu₄. Гистерезиса в поведении $\alpha_{tot}(T)$ не обнаружено.

Согласно [11], в полуметаллическом LuInCu₄ 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 ~ 2 .

Для полуметалла для α_{tot} можно записать

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

где α_{ph} , α_e и α_{bip} — соответственно решеточная, электронная и биполярная составляющие теплопроводности.

Согласно классической теории для теплопроводности металлов, полуметаллов и сильно вырожденных полупроводников [18–20], α_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 α_{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 α_{tot} от α_{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 α_{ph} характерна для достаточно дефектных материалов. Для бездефектных (или слабо дефектных) материалов, согласно теории [18–20], следовало бы ожидать линейного уменьшения α_{ph} с ростом температуры ($\alpha_{ph} \sim T^{-1}$). ”Дефектность” исследованного образца, как нам кажется, не связана с чистотой исходных материалов, использованных при синтезе LuInCu₄, а может возникнуть за счет замещения узлов Lu индием или узлов In медью, как это имело место в YbInCu₄ [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 LuInCu₄ наблюдалось отступление от зависимости $\alpha_{ph} \sim T^{-0.6}$ и достаточно сильное возрастание α_{ph} с температурой. Оно может быть обусловлено появлением биполярной составляющей теплопроводности, которую можно ожидать в полуметаллах (см. зависимость (1)).

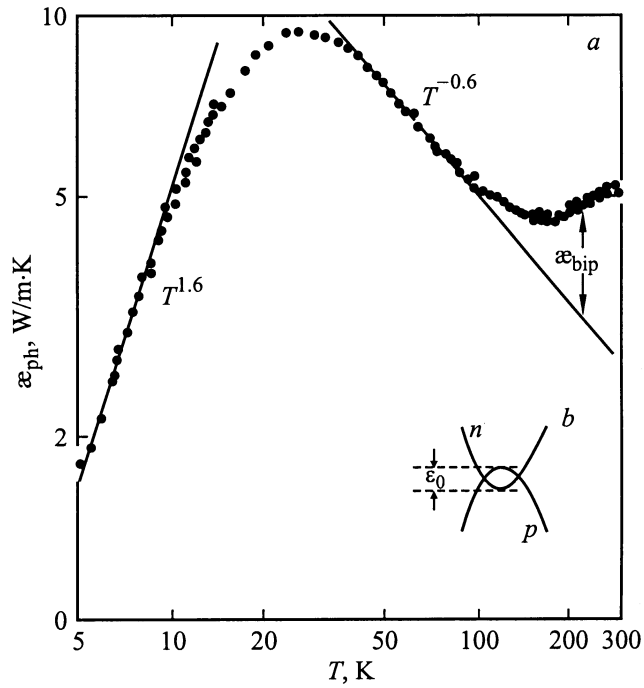


Рис. 4. κ_{ph} образца LuInCu₄ (a); схематическое изображение зонной схемы для полуметалла (b).

Величину κ_{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, κ_{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; ρ_n и ρ_p — соответственно электросопротивление, обусловленное электронами и дырками; ε_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 κ_{bip} для LuInCu₄ из-за невозможности точного определения всех параметров, входящих в формулы (4)–(6), сложно. Попробуем оценить κ_{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 LuInCu₄ $m_n^*/m_p^* \sim 2$), 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 κ_{bip} от T для различных значений ε_0 (рис. 6). Точки на рис. 6 — это экспериментальные данные для κ_{bip} LuInCu₄, 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 ε_0 для LuInCu₄ в [11,12].

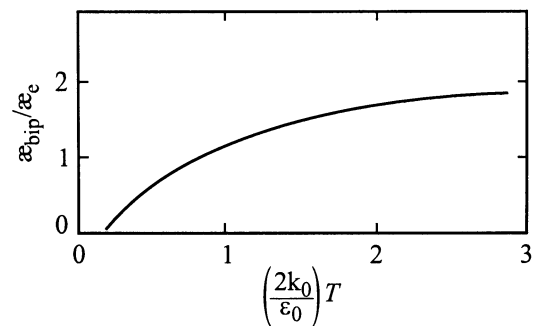


Рис. 5. Температурная зависимость κ_{bip}/κ_e для $r = -0.5$.

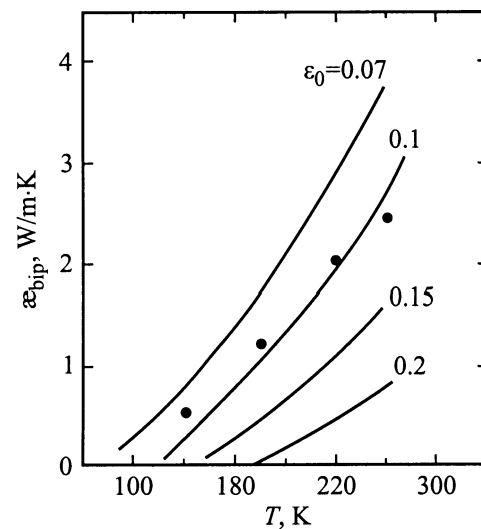


Рис. 6. Зависимость κ_{bip} от T для различных значений ε_0 . Сплошные кривые — расчет, точки — настоящий эксперимент.

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. Seuring, 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).