

研究快讯

Cu 掺杂对 Kondo 绝缘体 CeNiSn 低温比热的影响

胡小华 陈兆甲 雒建林 王玉鹏 白海洋 金 铎

(中国科学院物理研究所凝聚态中心极低温实验室,北京 100080)

(2000 年 3 月 29 日收到)

CeNiSn 是一种很有趣的重费米子化合物,其基态为 Kondo 绝缘体.采用化学元素替代的方法研究 Cu 掺杂对 CeNiSn 多晶样品低温比热的影响.在流动高纯氩气的保护下,用电弧炉制备了一系列的多晶样品 $\text{CeNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ ($x=0, 0.02, 0.06, 0.08$).X 射线粉末衍射分析表明,制备出来的样品均为单相多晶.随着 Cu 掺杂量的增加,样品的晶格参数增大.采用绝热热脉冲法测量样品的比热,结果表明随着 Cu 掺入量的增加,相应样品的低温比热也随之增大,能隙逐渐减小.其物理机制在于,铜替代镍引起 Kondo 格子的无序和 3d 电子数的增加.

关键词:重费米子, Kondo 绝缘体, CeNiSn, 比热, 反铁磁有序

PACC: 6540

1 引 言

自从 1975 年第一个重电子金属(亦称重费米子金属) CeAl_3 ^[1] 被 Andres Off 等人发现后,人们便对该种物质在低温下的奇异物性产生了浓厚的兴趣,并持续不断地对其进行了深入的研究,从而,一大批重电子物质被相继发现.重电子物质由于其复杂多样的基态而成为强关联电子系统领域的研究热点.现已被观察到的基态有:费米液体态、非费米液体态^[2]、超导态^[3]、Kondo 绝缘态^[4]和反铁磁有序态^[5]等.以 Ce 元素为基的三元化合物 CeNiSn ^[4], $\text{Ce}_3\text{Bi}_4\text{Pt}_3$ ^[6], CeRhSb ^[7] 等是 Kondo 绝缘体家族中的典型代表,三种化合物都是由三种金属元素组成的金属间化合物,但在低温下,却变成非金属性的绝缘体(亦称重费米子半导体).这种现象吸引着实验和理论工作者对此展开广泛的研究.迄今为止,人们对 Kondo 绝缘体形成的一般理论解释是, f 电子(在以 Ce 为基的化合物中,来源于 Ce 的 4f 壳层)与传导电子的强烈杂化,造成费米面附近形成一个 V 形能隙,这样导致这些材料在低温下呈现绝缘体性质. CeNiSn 是一种同时具有能隙和变价特性的 Ce 基化合物,这种情形是很少见的.该材料具有许多奇特的性质,很小的间接能隙(仅相当 10 K 左右)很不稳定,由于元素替代^[8]、外加磁场^[9]和压力^[10]引起的 4f 电子与传导电子杂化作用的改变都可能导致该

能隙的减小甚至消失,从而可能出现一些基态之间的转变.已有人对 Pt, Co 替代 Ni^{f8} ; La, Zr 替代 Ce^{f11} 做过多种物性测量,如磁化率, XPS 价带能谱, 磁阻, 比热等,并得出结论,对 Ni, Ce 的替代量大于 10% 时,都会使 CeNiSn 中原有的 V 形能隙消失.本文目的是用低温比热的方法观察 Cu 替代 Ni 对 CeNiSn 能隙的影响.

2 样品制备与测量

实验中所用样品 $\text{CeNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ 是在电弧炉中熔炼制备而成的.高纯度的 Ce(99.9%), Ni(99.999%), Cu(99.999%), Sn(99.999%) 金属元素按 1.02:(1-x):x:1(其中 $x=0, 0.02, 0.06, 0.08$) 摩尔比配好,考虑到 Ce 的氧化性很强,故对其作了 2% 的补偿.将配制好的原料放入电弧炉的水冷铜底盘的圆槽中,抽真空至 133×10^{-5} Pa 后,用高纯氩气冲洗两遍.然后,在流动氩气的保护下,将每个样品反复熔炼 4 次.熔炼好的样品封入真空度好于 133×10^{-6} Pa 的石英玻璃中,在 800℃ 下退火一周.德拜粉末 X 射线衍射分析表明,各样品皆为 ϵ -TiNiSi 正交的单相结构,掺有 Cu 的样品中,也仅发现很少的杂相谱线.图 1 为 $\text{CeNi}_{0.98}\text{Cu}_{0.02}\text{Sn}$ 的 X 射线谱线图,其中,标 1, 34, 35, 36, 37 号的谱线为杂相峰.各样品的晶格参数列于表 1,可见,随着 Cu 替代量的增加,晶格参数也逐渐增大.

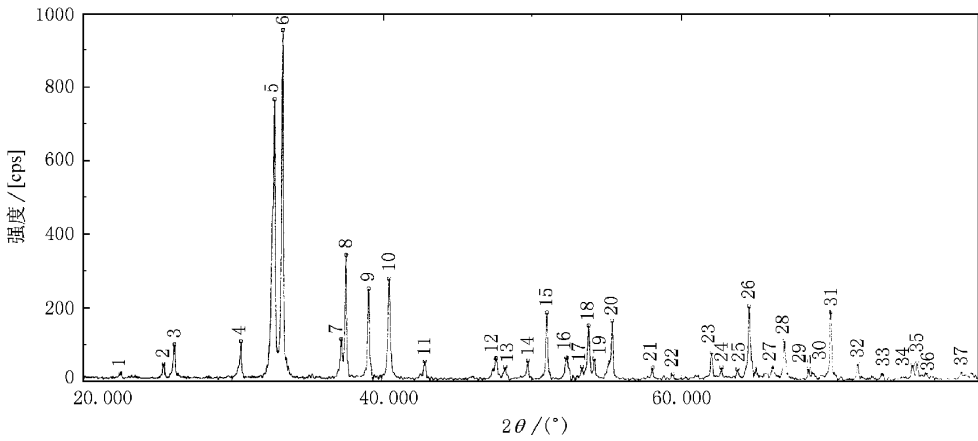


图 1 CeNi_{0.92}Cu_{0.08}Sn 的 X 射线粉末衍射图

表 1 各样品的晶格参数

样品	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
CeNiSn	7.540	4.600	7.614
CeNi _{0.98} Cu _{0.02} Sn	7.545	4.601	7.616
CeNi _{0.96} Cu _{0.04} Sn	7.557	4.607	7.620
CeNi _{0.92} Cu _{0.08} Sn	7.570	4.612	7.630

采用绝热热脉冲法测量各样品比热,即利用热容的定义式为

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} (\Delta Q / \Delta T). \quad (1)$$

每个样品为圆盘形,约 4 克左右,用导热性很好的低温胶将样品粘在真空室中的样品架上,样品室中的真空度在测量范围要求好于 133×10^{-5} Pa. 通过小液氦池减压降温将样品从室温降至 1.2 K 左右,采用热屏减小辐射漏热. 我们的比热装置测量误差小于 4%,各样品的测量温区为 1.3—25 K.

3 结果与分析

图 2 为 CeNiSn 样品的 $C_p/T-T^2$ 曲线(从 1.2 K 到 25 K). 可以看出,在较高温区 ($T > 14$ K), CeNiSn 比热可很好地表示为 $C_p = \gamma T + \beta T^3$, $\gamma = 140$ mJ/mol Ce·K², $\beta = 0.34$ mJ/(mol Ce·K⁴), 表现为明显的重费米子金属特性. 在 $T < 14$ K 温区, C_p/T 曲线逐渐隆起,在 7 K 处存在一极大值(约 200 mJ/mol Ce·K²),接着急剧下降. 小于 2.5 K 后,又稳定在 145 mJ/mol Ce·K² 左右,但在 2 K 处又出现一很小的比热峰. CeNiSn 比热的这种行为是和其电子能带结构在费米面处存在一复杂的 V 形能隙^[13]相关的.

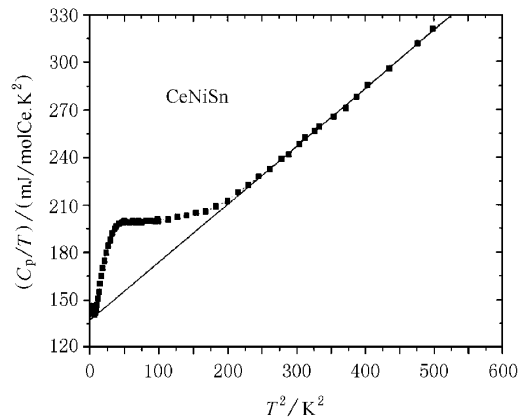


图 2 CeNiSn 样品的 $C_p/T-T^2$ 曲线

图 3 为四个样品从 1.3 K 到 11 K 温区所测得比热的 $C_p/T-T^2$ 曲线. 对比 CeNiSn 样品,三个掺入了 Cu 的样品比热在 8 K 以下显著地增大,而且增大量与掺杂量是成正比的. 很显然,随着 Cu 掺入量的

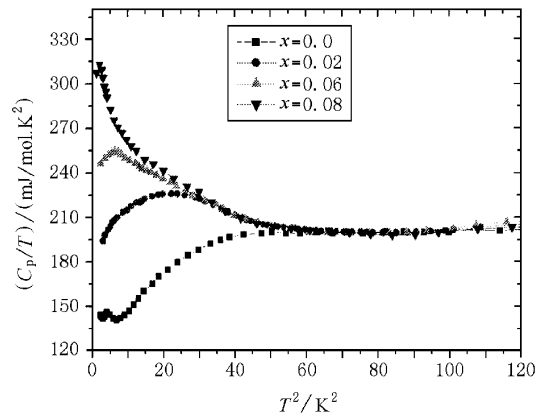


图 3 CeNi_{1-x}Cu_xSn 各样品的 $C_p/T-T^2$ 曲线

增多, $C_p/T-T^2$ 曲线的峰值向低温端移动, 分别对应为 6.7 K, 4.5 K, 2.5 K, 1.5 K.

正如引言中所说, 许多实验表明 Kondo 绝缘体中存在电子能隙. 由此可以预见, $CeNi_{1-x}Cu_xSn$ 的低温电子比热也应具有类似超导体的低温电子比热的指数关系:

$$C_m = A \exp(-\Delta/(k_B T)) \gamma T, \quad (2)$$

式中 k_B 是 Boltzman 常数, A 为常数, Δ 为相应的电子能隙. 如果从 $CeNi_{1-x}Cu_xSn$ 比热中扣除 14 K—23 K 温区拟合所得的晶格比热 βT^3 和其他的线性比热贡献 γT , 得到的 $C_m = C_p - \gamma T - \beta T^3$ 可归结为样品中的和能隙有关的电子比热. 图 4 给出四个样品在 1 K 至 10 K 温区内相应的 $C_m/T-T$ 曲线. 图 5 为利用 (2) 式所得的拟合曲线, 表 2 给出各个样品拟合得到的 A 值和 Δ/k_B 值. 对比图 4 和图 5 实验曲线和拟合曲线总体上是一致的, 说明 $CeNiSn$ 绝缘体中存在约 14.5 K 的能隙. 而且, 从表 2 中的拟合参数可知, 随着 Cu 掺入量的增加, 能隙逐渐变小, A 值的逐渐减小表明电子间的强关联作用减弱, 有效质量减小.

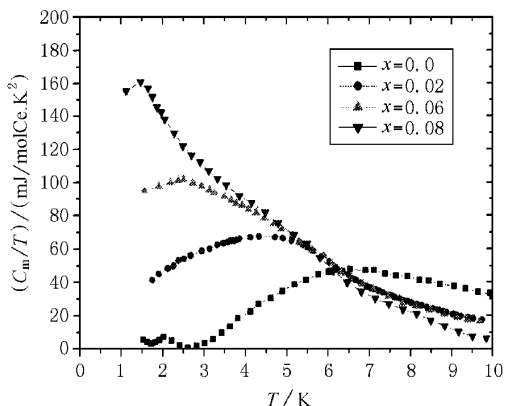


图 4 实验所得 $C_m/T-T$ 曲线图

表 2 电子比热拟合参数

样品	$A/(mJ/mol)$	$\Delta/k_B/K$
CeNiSn	19611	14.5
$CeNi_{0.98}Cu_{0.02}Sn$	8170	8.2
$CeNi_{0.96}Cu_{0.04}Sn$	3901	4.5
$CeNi_{0.92}Cu_{0.08}Sn$	2611	2.9

Takabatake 等人^[8]对 $CeNi_{1-x}Pt_xSn$ 所做的比热测量中, 也观测到类似的变化. 并认为由于 Pt 的掺入, 破坏了 Kondo 格子的相关性, 使 Kondo 能隙逐渐变小, 直至 Pt 的掺杂量达到 10% 以上时, 能隙

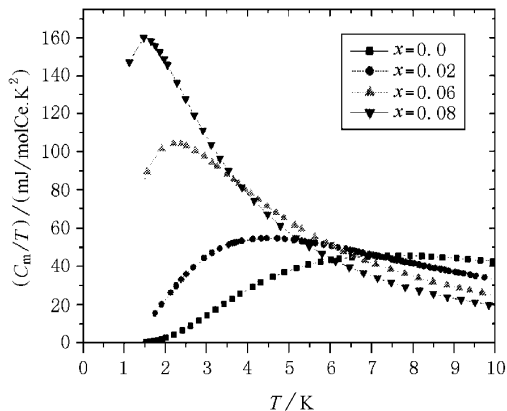


图 5 拟合所得 $C_m/T-T$ 曲线

消失, 出现反铁磁比热峰, 从而导致从 Kondo 绝缘体到反铁磁体的转变. 我们的测量结果也同样支持他们的能隙被压缩的观点. 同时, 我们认为, Pt 和 Cu 掺入后所起的主要作用是不同的: Pt 和 Ni 属于同一族的过渡金属元素, 具有相同数目的 d 电子, 但 Pt 的原子半径比 Ni 的大得多, 所以 Pt 掺入引起的主要效应是 Kondo 格子的畸变. 另一方面, Cu 的 3d 电子数比 Ni 多一个, 但原子半径相差不大, Cu 掺入的主要作用是提高费米能级处的态密度, 使原有的 V 形能隙缩小.

Slebarski 等人^[11]对 $CeNi_{1-x}Cu_xSn$ 多晶样品做过磁化率测量, Cu 的掺杂量达到 20% 时, 才观察到明显的磁化率 Curie-Weiss 行为, 并表示 $CeNi_{0.8}Cu_{0.2}Sn$ 成为反铁磁体. 在我们的测量中, 在 $CeNi_{0.92}Cu_{0.08}Sn$ 中没有观察到明显的反铁磁比热峰, 但我们认为, 随着掺杂量的进一步增加, 很有可能会出现期望的反铁磁转变.

4 结 论

通过对一系列多晶样品 $CeNi_{1-x}Cu_xSn$ 低温比热的测量, 我们观察到 Cu 的掺入使 Kondo 绝缘体 $CeNiSn$ 中原有的 V 形能隙不断被压缩, 并相信进一步的掺杂很有可能导致绝缘体到反铁磁体的转变. 我们认为, 转变机制可能是这样的: Cu3d 电子数目多于 Ni3d 电子, 而且 Cu3d 能级处于费米能级的更下方, 这两个因素均使 4f 局域电子与传导电子杂化作用减弱, 费米能级处的 V 形能隙逐渐被压缩直至消失, 于是局域的 4f 电子对传导电子的 Kondo 作用相应减弱, 低温下的有效局域磁矩逐渐增大. 局域

磁矩间通过传导电子产生的 RKKY 作用占据优势, 于是, 在一定的条件下, 就会形成反铁磁有序.

- [1] K. Andres *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **35**(1975) 2291.
 [2] C. L. Seaman, M. B. Maple *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **67**(1991) 2882.
 [3] U. W. Rauchschwalbe, *Phys. Rev. Lett.*, **49**(1982) 1448.
 [4] T. Takabatake *et al.*, *Phys. Rev.*, **B41**(1990) 9607.
 [5] F. Steglich, *Springer Series in Solid State Sciences* **62**(1985), 23.
 [6] S. K. Malik *et al.*, *Phys. Rev.*, **B43**(1991) 6277.
 [7] M. F. Hundley *et al.*, *Phys. Rev.*, **B42**(1990) 6842.
 [8] T. Takabatake *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.*, **87**(1988), 76/77.
 [9] T. Takabatake *et al.*, *Physica*, **B457**(1994) 199.
 [10] M. Kurisu *et al.*, *Solid State Commun.*, **595**(1988) 68.
 [11] A. Slebarski *et al.*, *Phys. Rev.*, **B54**(1996) 13551.
 [12] K. Izawa *et al.*, *J. Mag. Mag. Mater.*, **177**(1998) 395.

EFFECT OF SUBSTITUTION OF Ni BY Cu ON SPECIFIC HEAT OF CeNiSn

HU XIAO-HUA CHEN ZHAO-JIA LUO JIAN-LIN WANG YU-PENG BAI HAI-YANG JIN DUO

(*Ultra-Low Temperature Laboratory, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*)

(Received 29 March 2000)

ABSTRACT

CeNiSn is an interesting heavy fermion compound, with its ground state being a Kondo insulator. The effect of the substitution of Ni by Cu on the specific heat of CeNi_{1-x}Cu_xSn polycrystal samples is studied through the method of chemical element substitution. A series of samples ($x = 0.0, 0.02, 0.06, 0.06$) were prepared with an electric arc furnace in the atmosphere of flowing high purity argon gas. X-ray powder diffraction analysis shows that all the final samples have single-phase structure, and that with the increase of the substitution amount of Ni, the crystal parameters of the samples become larger. The specific heat measurements were performed with an adiabatic calorimeter. The results indicate that the doping of Cu increases the specific heat at low temperature, and that the V-shape gap is gradually suppressed. The physical mechanism may be that the doping of copper brings about the Kondo lattice disorder and the increase in 3d electrons.

Keywords : Heavy Fermion, Kondo insulator, CeNiSn, Specific Heat, Antiferromagnetic order

PACC : 6540