

重电子金属 $\text{CeCu}_{6-x}\text{Ni}_x$ 低温电阻与比热的研究*

孟继宝¹⁾ 陈兆甲¹⁾ 雒建林¹⁾ 白海洋¹⁾ 汪卫华¹⁾ 郑萍¹⁾ 张杰²⁾ 苏少奎¹⁾ 金铎¹⁾ 王玉鹏¹⁾

¹⁾中国科学院物理研究所 极端条件物理实验室,北京 100080)

²⁾重庆大学应用物理系,重庆 400044)

(2001 年 5 月 17 日收到,2001 年 6 月 27 日收到修改稿)

测量了重电子金属 $\text{CeCu}_{6-x}\text{Ni}_x$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 0.1K—250K 的低温电阻和 5K—70K 低温比热,发现样品电阻的极大值温度随着掺 Ni 含量的增大而急剧下降,这一现象反映少数与 Ni 邻近的 Ce 离子在极低温下磁矩的加强和整个 Ce 离子点阵对导电电子相干散射的减弱.与此相反,低温电子比热系数 γ 在较低温度下近于常数,而在 8K 附近因有效质量变大而明显上升,但 γ 明显上升的温度,对 Ni 的含量却不敏感,表明绝大部分 Ce 离子的状况并未受到影响.

关键词:重费米子系统,低温比热,低温电阻

PACC: 7127, 7128

1 引 言

重电子金属也称为重费米子系统,是强关联电子系统的一个重要成员.自 1975 年报道第一个重电子金属 CeAl_3 以来^[1],至今已发现低温电子比热系数 γ 大于或接近于 $400\text{mJ}/\text{mole}\cdot\text{K}^2$ 的重电子金属十种以上, CeCu_6 是其中的一种,它的 γ 值约为 $1600\text{mJ}/\text{mole}\cdot\text{K}^2$. 众所周知, γ 正比于电子费米面态密度,或正比于电子有效质量 m^* . 一般金属如 Au, Ag, Cu 的 γ 只有 $1\text{mJ}/\text{mole}\cdot\text{K}^2$ 左右,“重电子金属”的名称来源于其电子的有效质量比一般金属大 2—3 个量级.多数重电子金属都含有 Ce 或 U 原子,它们的 f 电子是局域的并有净磁矩.低温下, f 电子与传导电子杂化而导致态密度急剧增大.同时,又因交换作用, f 电子的自旋与周围传导电子的自旋方向相反,从而磁矩被部分抵消.在重电子金属中,存在 RKKY 相互作用与 Kondo 相互作用的竞争,前者是局域磁矩之间通过极化的传导电子云而发生的间接交换相互作用,后者是局域磁矩与周围传导电子的直接交换相互作用,交换常数为 J . 在低温下,两种相互作用竞争的结果,使目前已发现的重电子金属有多种基态:费米液体、非费米液体、反铁磁、绝缘体和超导等. CeCu_6 在 2mK 以上为顺磁态,随着用

半径较大的原子 M (Au, Pd 或 Pt 等) 替代部分 Cu 原子, Ce 原子之间的平均距离逐渐加大,交换常数 J 的减弱使 Ce 的 f 电子局域磁矩即使在很低温下也保留一定的大小. 当 x 超过某临界值 x_c 时, $\text{CeCu}_{6-x}M_x$ 在低温下出现反铁磁长程序. Löhneysen 研究组实验证明,在正常压力和无外磁场情况下,对 $M = \text{Au}, \text{Pt}, \text{Pd}$ 的情况, x_c 分别为 0.1, 0.1, 0.05.^[2]

Pd 的原子半径比 Au 小,为什么前者的 x_c 比后者小? 考虑到金属 Pd 是近铁磁物质,它的 Stoner 增强因子很大^[3], Pd 替代 Cu 后应对其邻近的 Ce 原子磁性有所影响. 金属 Au 和 Cu 为非磁物质,它们的 Stoner 因子都是 1, Au 替代 Cu 的影响只是体积效应,而 Pd 替代 Cu 兼有体积效应和磁效应的作用. 本工作用 Stoner 因子更大的 Ni 来替代 Cu, 研究 $\text{CeCu}_{6-x}\text{Ni}_x$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 系统的基态及低温下的物理行为随 x 的加大而改变的情况.

2 实 验

本文研究重费米子系统 $\text{CeCu}_{6-x}\text{Ni}_x$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 的低温电阻和低温比热随温度的变化规律,及 Ni 含量的影响. 样品的制作如下: 首先将纯度分别为 99.9%, 99.999%, 99.999% 的 Ce, Cu, Ni 碎片用电弧炉反复熔炼成圆饼状,然后在

* 国家自然科学基金(批准号:19734001)资助的课题.

850℃高温下退火 150h. 把圆饼的一半切成截面为 1mm²的长条,作为测量输运性质的样品,另一半则用来测量比热,大约 3g. X 射线衍射分析表明这些样品是很好的单相,正交结构^[4].

电阻测量用标准的四引线方法,1.5K 以上在带有小液池的液氦恒温器中进行,1.5K 以下在小型稀释制冷机上测量. 比热测量用的是绝热法.

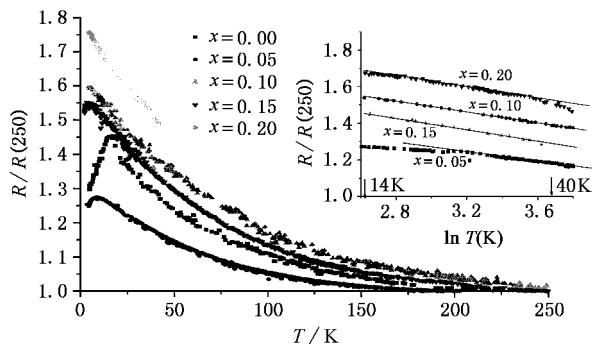


图1 CeCu_{6-x}Ni_x 样品($x = 0.0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$)的 $R/R(250) \sim T$ 曲线($x = 0.2$ 的样品测到 45K, $R(250)$ 是 250K 的电阻. 插图是 $R/R(250) - \ln T$ 曲线)

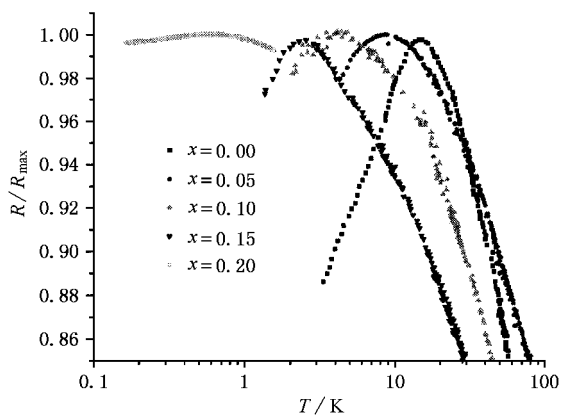


图2 CeCu_{6-x}Ni_x($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$)的 $R/R_{max} \sim T$ 曲线(反映各样品电阻最大值对应的温度)

图 1 是五个样品的电阻-温度曲线. 在电阻极大值温度以上的低温范围,电阻的来源主要有三部分:Kondo 散射、声子散射和剩余电阻,即 $\rho = \rho_0 + bT - c \ln T$. 在 40 K 温度以下, Kondo 散射对电阻的贡献为主,各个样品的 ρ 与 $-\ln T$ 都呈直线关系,见图 1 的插图.

更低温度的测量结果表明,每个样品的电阻都呈现极大值. 从图 2 看出, CeCu₆ 的电阻极大值温度 T_{max} 是 14K 随着 Ni 含量增大, T_{max} 急剧下降.

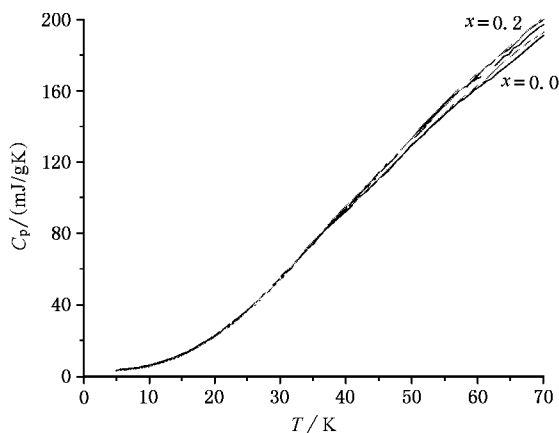


图3 CeCu_{6-x}Ni_x($x = 0.0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$)的 $C_p \sim T$ 曲线(高温区自下而上为 $x = 0.0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$)

图 3 给出五个样品从 4.5K—70K 的比热曲线. 比热值的测量精度好于 2%. 在 30K 以上 Ni 含量的增加使比热略微加大,反映其 Debye 温度的下降趋势. 而在 30K 以下比热变化情况相反. 30K 是五条曲线的交会点. 为了看清低温下电子比热的变化情况,用 $C_p/T \sim T^2$ 的作图法可以反映在 8 K 以下电子比热系数 γ 明显上升,见图 4. 图 5 是各含 Ni 样品在 30K 以下与 CeCu₆ 样品的比热之差. 曲线是从两者低温比热测量值的拟合公式相减所得. 曲线下的面积代表二者熵改变量的差别.

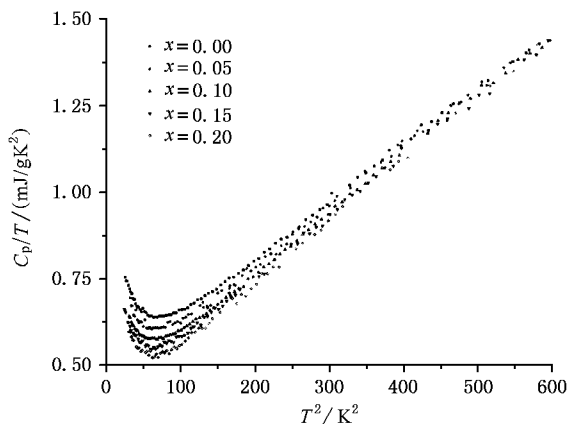


图4 CeCu_{6-x}Ni_x($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$)的 $C_p/T \sim T^2$ 曲线

3 讨 论

CeCu₆ 是至今唯一在 2mK 温度以上未发现磁有序的重费米子系统^[5],部分 Cu 被 Au 或 Pd 替代时,它的基态将发生变化,当替代量 x 超过某一临界值

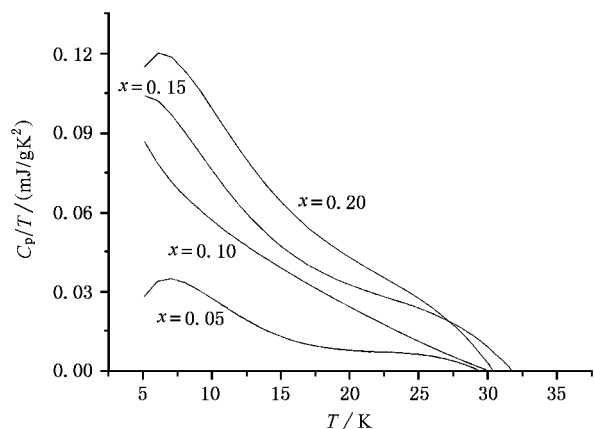


图5 $\text{CeCu}_{6-x}\text{Ni}_x$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 的 $\Delta C_p/T-T$ 曲线, ΔC_p 代表 $C_p(x=0) - C_p(x)$

时出现明显反铁磁有序, Neel 温度 T_N 随 x 的增加而上升。

多数重电子金属从较高温度降温时,会发生如下过程: 1) 当 $T \gg T_K$ (T_K 为 Kondo 温度), 自由转动的 Ce 离子磁矩对传导电子的自旋翻转中间过程散射, 给出电阻的 $-\ln T$ 项贡献。2) T 接近 T_K 时, Ce 的离子磁矩开始被传导电子自旋屏蔽(或说是抵消), 从而上述散射过程减弱, 使电阻的上升变缓。3) 由于 Ce 离子的周期排列及其 f 电子与传导电子的杂化, 在极低温下前者对后者的相干散射形成新的 Bloch 态, 即以传导电子为中介给出一个对应于 f 电子窄的杂化能带, 此时电阻呈现金属性。4) Ce 的离子磁矩被传导电子自旋屏蔽的过程从接近于 T_K 的温度开始, 直至绝对零度, Ce 的离子磁矩几乎被完全抵消。

以上各过程无疑会影响重电子金属在低温下的物理行为。反之, 从低温物性的测量结果也可以对该测量系统中各种相互作用的物理图像有更深入的了解。

从图 1 中插图看出, 在高于 T_K 的一段温区内, 电阻随温度的变化规律都是 $-\ln T$, 与 Ni 的掺杂无关。这表明 Ce 离子磁矩尚未受到掺杂的影响, 它们的 f 电子之间关联还较弱, Ce 离子散射中心对电阻的贡献属于 Kondo 散射。

$\text{CeCu}_{6-x}\text{Ni}_x$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 系列样品在低温下的电阻-温度曲线都呈现极大值, 见图 2。电阻极大值的出现是 Kondo 散射和相干效应竞争的结果。各样品的 T_{\max} 与 x 的关系如表 1 所示。为了比较, 表中同时给出 $M = \text{Au}$ 的情况^[6]。

表 1

T_{\max}	$x = 0$	$x = 0.05$	$x = 0.1$	$x = 0.15$	$x = 0.2$
$\text{CeCu}_{6-x}\text{Ni}_x$	14K	8.7K	5.4K	2K	0.6K
$\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$	14K		9K		6K

文献中常常把 T_{\max} 看作相干散射的开始。 T_{\max} 随 x 的增大而降低的现象取决于两个因素: 相干作用的减弱和 T_K 的降低。从上表看出, 同样成分的 Cu 被 Ni 替代比被 Au 替代对 T_{\max} 的影响要大得多。被 Au 替代时, Au 附近的 Ce 离子因间距加大而磁矩变强, 这意味着 T_K 降低; 同时, 由于元素替代破坏了 Ce 离子点阵的周期性, 减弱了相干散射。Cu 被 Ni 替代时, 因两者的原子半径几乎一样, 因而不会破坏 Ce 离子点阵的周期性。然而 Ni 使相邻的 Ce 离子磁矩变强的作用更大, 我们认为这与 Ni 本身是铁磁元素有关。

按照 Doniach 的图像^[7], 传导电子与 f 电子之间的交换作用常数 J 是非常关键的因素。Kondo 相互作用能和 RKKY 相互作用能分别表示为 $k_B T_K \propto \exp(-1/N(E_F)J)$ 和 $k_B T_{\text{RKKY}} \propto J^2 N(E_F)$ 。在掺 Au 或 Ni 后, 各个 Ce 离子的局域环境不是完全相同的, 使样品中的 T_K 有一个分布。这就是说, Au 或 Ni 杂质邻近 Ce 的磁性变强, 因而 T_K 也相应降低, 这样, 少数 T_K 较低的 Ce 离子对电阻的贡献可能会延伸到更低温度。但比热测量反映的是平均效应, 绝大多数 Ce 的 T_K 没有变化, 因而对比热的影响就不明显了。

系统的 T_K 不是一个严格的相变温度, 它只是一个特征温度。在此温度附近系统会出现各种 Kondo 反常, 如电阻急剧增大的趋势、热电势出现极大值、f 电子的局域磁矩明显被抵消, 以及由此而引起 Ce 离子对熵贡献的减少。

Ce 的 f 电子局域磁矩被抵消的过程, 伴随着 f 电子与传导电子的杂化, 后者是电子有效质量增大的原因, 它直接反映在低温电子比热上。图 4 所示的结果表明, 电子比热系数开始急剧上升的温度, 即 C/T 的极小值温度, 与元素替代的量几乎无关。这一实验事实支持上述 T_K 的平均值没有明显改变的说法。

从已有的实验结果可知^[8], 在 $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ 中 x 为 0.2, 0.3, 0.5 时, 每一个 Ce 的磁矩在低温下经屏蔽后分别还保留为 0.15, 0.5, 1.0 μ_B , 而在 $T \gg T_K$ 时, 磁矩应该接近于自由离子 Ce^{3+} 的值, 即

$2.54\mu_B$. 因此,从较高温降到较低温度时,每个 Ce 离子因磁矩被屏蔽而失去的熵为 $\Delta S = k_B \ln(2J^{\text{高温}} + 1) - k_B \ln(2J^{\text{低温}} + 1)$. 若设 $1\mu_B$ 的磁矩相对应离子总自旋为 $1/2$, 可以计算 $\text{CeCu}_{5.8}\text{Au}_{0.2}$ 中每 mol 的 Ce 离子降温时失去的熵如下:

$$\text{按上面的假设 } 2J^{\text{高温}} = 2.54, 2J^{\text{低温}} = 0.15,$$

$$\Delta S = R \ln(2J^{\text{高温}} + 1) - R \ln(2J^{\text{低温}} + 1)$$

$$= (10.5 - 1.2) \text{ J/K}^2 \text{ molCe} = 9.3 \text{ J/K}^2 \text{ molCe} \quad (R \text{ 为气体常数}).$$

与上述情况相比较,图 5 显示 5—30 K 温度范围,各掺 Ni 样品与 CeCu_6 的比热差. 在这个温区晶格比热本身比较小,从而少量元素替代引起的晶格比热变化便可以忽略. 因此图 5 的比热差反映 Ce 离子磁自由度熵变化的差别. 在高温下各样品 Ce 离子自旋自由度的磁熵应该是一样的,到绝对零度时 CeCu_6 的这部分熵因 Ce 离子磁矩几乎完全被屏蔽而失去. 含 Ni 样品的这部分熵比 CeCu_6 大,说明样品中 Ce 离子磁矩没有被完全屏蔽,仍然保留有限的大小. 因本文的比热测量只到 5K,经积分运算,图 5 中每条曲线下的面积代表该掺 Ni 样品中 Ce 离子磁矩自旋自由度的这部分熵分别比不含 Ni 的样品多 $0.19(x=0.05)$, $0.45(x=0.1)$, $0.62(x=0.15)$ 和 $0.78(x=0.2)$ J/KmolCe. 这部分熵在更低温度下可能因形成磁有序而消失. 按公式 $S = k_B \ln(2J^{\text{低温}} + 1)$ 估算,各掺 Ni 样品的 Ce 离子在低温下保留的

磁矩比不含 Ni 样品的情况分别多 0.023 , 0.056 , 0.078 和 $0.098\mu_B$. 这些数值表明,在极低温下 Ce 离子的磁矩(高温值为 $2.54\mu_B$),绝大部分已被传导电子抵消,但在 5K 时它仍保留有限值,尽管它很小,当温度足够低时,可出现长程磁有序状态.

4 结 论

从低温比热和低温电阻测量结果得到,随着 Ni 含量增加, $\text{CeCu}_{6-x}\text{Ni}_x$ 的低温电阻极大值温度 T_{max} 急剧降低,但电子比热系数极小值对应的温度却基本不变.

将 $\text{CeCu}_{6-x}\text{Ni}_x$ 与 $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ 的情况相比较, Au 替代 Cu 时,由于 Au 的半径比 Cu 大,致使 Au 邻近的 Ce 离子磁矩,因和传导电子的交换作用减弱而增强,表现出电阻极大值温度 T_{max} 的降低;在 Ni 替代 Cu 的情况,因 Ni 的半径与 Cu 相近,尺寸效应可不考虑,但由于 Ni 元素是铁磁物质,它的 Stoner 增强因子很大, T_{max} 降低更快的实验结果,表明 Ni 杂质使邻近的 Ce 离子磁矩具有更大的增强效果.

因对 Cu 的替代量最多为 3.3%,绝大部分 Ce 离子与传导电子的杂化情况不受影响,这使得样品的低温电子比热系数明显增大的温度对掺杂量不敏感.

- [1] Andres K, Graebner J E and Ott H R 1975 *Phys. Rev. Lett.* **35** 1979
- [2] Sieck M, Speck C, Waffenschmidt M, Mock S and Löhneysen H V 1996 *Physica* **B223** – 224 325
- [3] Moriya T 1985 *Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg)
- [4] Meng J B, Chen Z J, Luo J L, Bai H Y, Wang W H, Zheng P, Zhang J, Su S K and Wang Y P 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** in Chinese 孟继宝、陈兆甲、雒建林、白海洋、汪卫华、郑萍、张杰、

苏少奎、王玉鹏 2001 物理学报 **50**]

- [5] Tsujii H, Tanaka E, Ode Y, Katoh T and Mamiya T 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 5407
- [6] Löhneysen H V, Schroder A, Trappmann T and Welsch M 1992 *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **108** 45
- [7] Doniach S 1977 *Physica* **B91** 7213
- [8] Löhneysen H V, Neubert A, Pietrus T, Schroder A, Stockert O, Tutsch U, Loewenhaupt M, Rosch A and Wölfle P 1998 *Eur. Phys. J.* **B5** 447

Investigation of the low-temperature resistance and specific heat of heavy fermion compounds $\text{CeCu}_{6-x}\text{Ni}_x$ *

Meng Ji-Bao¹⁾ Chen Zhao-Jia¹⁾ Luo Jian-Lin¹⁾ Bai Hai-Yang¹⁾ Wang Wei-Hua¹⁾
Zheng Ping¹⁾ Zhang Jie²⁾ Su Shao-Kui¹⁾ Jin Duo¹⁾ Wang Yu-Peng¹⁾

¹⁾(*Laboratory for physics under extreme conditions, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*)

²⁾(*Department of Applied Physics Chongqing University, Chongqing 400044, China*)

(Received 17 May 2001 ; revised manuscript received 27 June 2001)

ABSTRACT

In this paper, the experimental results of the low-temperature resistance between 0.1K to 250K and specific heat between 5K to 70K of heavy fermion compounds $\text{CeCu}_{6-x}\text{Ni}_x$ ($x = 0.0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) are reported. The doping effect of the Ni content on the low-temperature properties of CeCu_6 is studied. The temperatures of resistance maximums of the samples reduce dramatically with the increase of the doping content x . This indicates the enhancement of magnetic moment of minor Ce ions that are neighboring Ni atom and the decrease of the coherent scattering between the whole Ce ion lattice and the conduction electrons. The low-temperature electronic specific heat coefficient γ (C_E/T , where C_E is the electronic specific heat) is nearly a constant at low temperatures, but it apparently increases below 8K due to the increase of its effective mass. However, the temperature at which γ begins to increase is not sensitive to the content of Ni, indicating that the status of most cerium ions are not affected.

Keywords : heavy fermion system, low-temperature specific heat, low-temperature resistance

PACC : 7127, 7128

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19734001).