

# Zn 含量对重电子金属 $CeCu_{6-x}Zn_x$ 低温性质的影响<sup>\*</sup>

孟继宝<sup>1)2)3)</sup> 陈兆甲<sup>2)†</sup> 雒建林<sup>2)</sup> 白海洋<sup>2)</sup> 王楠林<sup>2)</sup> 王玉鹏<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>中国科学院理化技术研究所 北京 100080)

<sup>2)</sup>中国科学院物理研究所极端条件物理实验室,北京 100080)

<sup>3)</sup>中国科学院研究生院 北京 100039)

(2002 年 3 月 19 日收到, 2002 年 4 月 27 日收到修改稿)

报道了掺 Zn 的重电子金属  $CeCu_{6-x}Zn_x$  ( $x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3$ ) 样品的非常规制备方法以及低温电阻和低温比热容的测量结果. 研究 Zn 含量对  $CeCu_{6-x}Zn_x$  低温性质的影响及其物理原因. 发现低温下 Kondo 散射项系数  $c$  随 Zn 含量的加大而减小, 电阻极大值温度  $T_{max}$  随 Zn 含量的加大而降低,  $CeCu_{6-x}Zn_x$  的德拜温度  $\Theta_D$  随 Zn 含量的加大而略有上升.

关键词: 重费密子系统, 低温比热容, 低温电阻, 相干散射

PACC: 7127, 7128

## 1. 引 言

重电子金属是强关联电子系统的一个重要成员, 它的划分标准是以其低温电子比热容系数  $\gamma$  的外推值大于或接近于  $400 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$ ,  $CeCu_6$  就是一种典型的重电子金属. 由于多数重电子金属中的 Ce 或 U 原子的 f 电子是局域的并有净磁矩. 低温下在重电子金属中存在 RKKY 相互作用与 Kondo 相互作用的竞争, 两种相互作用竞争的结果, 使得重电子金属在低温下存在多种基态: 费密液体、非费密液体、反铁磁、绝缘体和超导等<sup>[1-3]</sup>. 到目前为止, 大量的研究充分表明  $CeCu_6$  在 2mK 以上为顺磁态<sup>[4]</sup>, 当人们用半径较大的原子  $M$  (Au, Pd 或 Pt 等) 替代部分 Cu 原子后, Ce 原子之间的平均距离逐渐加大, 从而改变晶格常量, 交换常量  $J$  的减弱使 Ce 的 f 电子局域磁矩在较低温度下也能稳定. 当替代量  $x$  超过某临界值  $x_c$  时,  $CeCu_{6-x}M_x$  在低温下出现反铁磁长程序. von Löhneysen 研究组<sup>[5]</sup>实验已经证明, 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 0.10, 0.10, 0.05. von Löhneysen 研究组讨论

的主要是尺寸较大的原子的替代效应, 研究其临界掺杂量  $x_c$  的变化, 从而得出临界掺杂与掺杂原子的尺寸半径有关<sup>[5-12]</sup>. 我们已用磁性较强但原子半径与 Cu 相近的 Ni 原子来替代  $Cu$ <sup>[13, 14]</sup>, 电阻实验结果表明, 在极低温条件下,  $x = 0.1$  的样品的电阻与温度呈线性关系, 其他几个样品的电阻与温度平方成线性关系, 初步表明  $x = 0.1$  是临界掺杂. 而在 0.1—20K 温度区域中, 电阻极大值对应的温度随 Ni 掺杂量的增加向低温方向移动, 且在极大值温度以上直到 250K 的温区内电阻随温度变化曲线的斜率为负. 同时可以看出, 电阻中 Kondo 散射项随 Ni 掺杂量的增加而增强. 比热容测量结果表明, 电子比热容系数的极小值对应的温度几乎与 Ni 掺杂量无关. 结合 von Löhneysen 研究组实验的结果和我们的实验结果, 我们提出如下的问题: 是否重电子金属  $CeCu_{6-x}M_x$  的低温物性只与杂质原子的尺寸和磁性有关? 为此, 我们又用无磁性和尺寸相近的 Zn 来替代 Cu, 研究  $CeCu_{6-x}Zn_x$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30$ ) 系统的低温下的物理行为随  $x$  的加大而变化的情况. 本工作只讨论液氦温区以上低温电阻和比热容及其有关的相互作用.

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号: 10025418)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人.

## 2. 样品的制备与测量

实验中所用的样品  $\text{CeCu}_{6-x}\text{Zn}_x$  用常规电弧炉熔炼法难以实现,这是因为 Zn 元素的熔点较低,汽化点只有  $907^\circ\text{C}$ .用常规电弧炉熔炼时,Zn 元素在高温电弧(大约  $4000^\circ\text{C}$ )情况下,早已汽化成气体状态.样品中难以留下 Zn 的成分(因为 Zn 的配比量很小).因此,为了得到 Zn 含量准确的样品,我们利用饱和蒸汽压的方法经过计算和实验得到了一种非常规配比法.样品的具体制作过程如下:1)首先将高纯度的 Ce(99.9%)Cu(99.999%)金属元素按比例为 1:(6-x)的摩尔数配备好,将配备好的成分放入高真空电弧炉的水冷式铜底坩埚的圆槽中,真空度抽至  $2 \times 133.322 \times 10^{-5} \text{Pa}$  后,用高纯氩气冲洗多遍,然后在流动氩气的保护下,将每个样品反复熔炼,使其均匀混合,得到  $\text{CeCu}_{6-x}$ .2)把熔炼好的 5 个样品分别封入 5 个真空度好于  $133.322 \times 10^{-6} \text{Pa}$  的石英玻璃管中,放入箱式炉在  $850^\circ\text{C}$  下退火 150h 之后,随炉冷却.3)将退火后的样品破碎成粉末,再与适当过量(过量数与石英管的有效容积及扩散温度有关)的高纯 Zn 粉(99.5%)按配比  $\text{CeCu}_{6-x}\text{Zn}_x$  充分混合后在压片机上压成饼状物,封入高真空石英管中,之后放入箱式炉,在  $850^\circ\text{C}$  下退火 150h,使 Zn 元素与熔炼好的  $\text{CeCu}_{6-x}$  达到充分扩散混合,此时样品未熔化,内部不致密.4)将温度进一步升高到  $920^\circ\text{C}$  保温 10h,使样品中  $\text{CeCu}_{6-x}\text{Zn}_x$  部分熔化,制成较好的样品.化学分析证实 Zn 达到预期的配比, $x$  射线衍射

分析表明这些样品是很好的单相,与  $\text{CeCu}_6$  一样的正交结构.把圆饼状的样品的二分之一切成截面为  $1\text{mm}^2$  的长条,作为测量输运性质的样品,另外二分之一则用来测量比热容.大约 8g.电阻测量( $4.2\text{K}$  至室温)用标准的四引线方法,比热容测量( $4.2\text{—}80\text{K}$ )用的是绝热法.

图 1 为 5 个样品的电阻-温度曲线.在电阻极大值温度  $T_{\text{max}}$  以上的温度范围内,电阻的来源主要有 3 部分:Kondo 散射、声子散射和剩余电阻,即  $R = R_0 + bT - c \ln T$ ,其中  $bT$  代表声子散射, $-c \ln T$  代表 Kondo 散射, $R_0$  代表剩余电阻<sup>[15]</sup>.利用电阻公式  $R = R_0 + bT - c \ln T$  对图 1 中的 5 条电阻曲线进行拟合的结果可以决定公式中与温度有关的系数  $b, c$ .在较低温度以下,声子散射项可以忽略,电阻的表现形式将变成  $R = R_0 - c \ln T$ ,从而确定出 Kondo 散射项  $-c \ln T$  的系数  $c$ .在  $70\text{K}$  以下的一段温区内,Kondo 散射对电阻的贡献为主,各个样品的  $R$  与  $-\ln T$  都呈直线关系,见图 1 的插图.各样品的系数  $c$  值利用图 1 插图的斜率求得,并列在表 1 中.在较高温度范围,利用电阻公式  $R = R_0 + bT - c \ln T$  (其中  $c$  值已知)拟合的结果可得到声子散射项系数  $b$ ,拟合结果表明,几个样品的  $b$  数值相近.

表 1 Kondo 散射项系数与杂质含量  $x$  的关系

$x$	0.05	0.10	0.15	0.20	0.30
$c$	0.0968	0.0948	0.0919	0.0729	0.0699

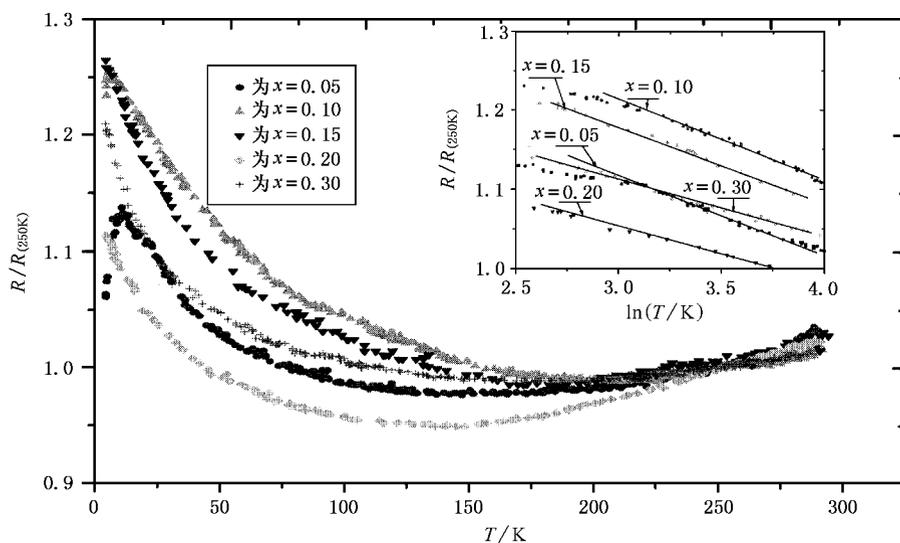


图 1  $\text{CeCu}_{6-x}\text{Zn}_x$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30$ ) 的  $R/R(250) \sim T$  曲线. 插图为  $R/R(250) \sim \ln T$  曲线,  $R(250)$  为  $250\text{K}$  的电阻

我们已经知道  $\text{CeCu}_6$  的电阻极大值温度  $T_{\text{max}}$  为  $14\text{K}^{[16]}$  从图2看出随着 Zn 含量增大,  $T_{\text{max}}$  下降较快.

对于  $x = 0.05, 0.10$  的样品的  $T_{\text{max}}$  分别为  $11, 7\text{K}$ .

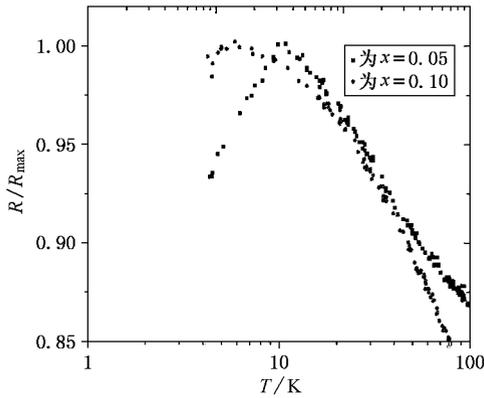


图2  $\text{CeCu}_{6-x}\text{Zn}_x$  ( $x = 0.05, 0.10$ ) 的  $R/R_{\text{max}} - \ln T$  曲线,  $R_{\text{max}}$  为电阻的最大值

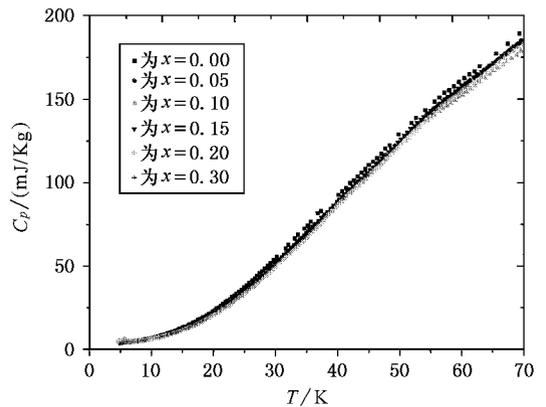


图3  $\text{CeCu}_{6-x}\text{Zn}_x$  ( $x = 0.0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30$ ) 定压比热容  $C_p - T$  曲线

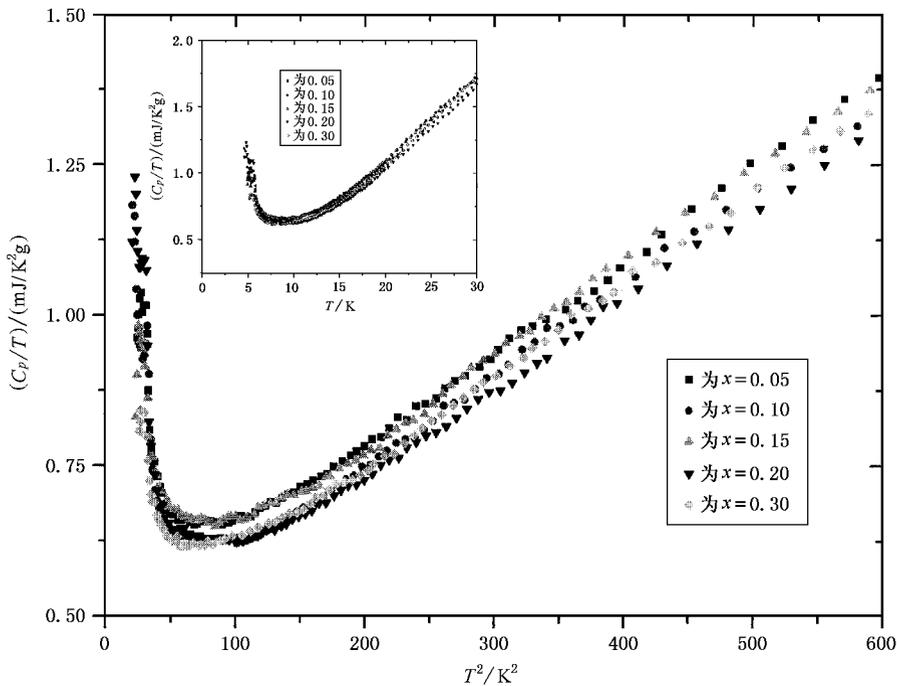


图4  $\text{CeCu}_{6-x}\text{Zn}_x$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30$ ) 的定压比热容  $C_p/T^2$  的曲线 插图为  $C_p/T - T$  曲线 反映电子比热容系数  $\gamma$  ( $C_p/T$ ) 随温度  $T$  的变化

图3为5个掺 Zn 样品从  $4.5-70\text{K}$  的  $C_p - T$  温度曲线. 图4为低温部分的  $C_p - T^2$  曲线, 从图4插图中可以明显地看出电子比热容系数  $\gamma$  在  $9\text{K}$  附近达到其极小值, 温度低于  $9\text{K}$  以下, 电子的比热容系数急剧增大, 反映了电子在费密面的态密度(或电子有效质量  $m^*$ ) 急剧增大, 证实了样品的重电子行为.

从图3和图4可以看出, 样品的德拜温度与掺

杂质有关. 我们分别借助于德拜温度  $\Theta_D$  与声子比热容系数  $\beta$  ( $C_p = \gamma T + \beta T^3$ ) 的关系  $\Theta_D = (1944/\beta)^{1/3}$  以及德拜函数  $f(x) = f(\Theta_D/T) = C_v/3R^{[17]}$  (在低温下  $C_v$  与  $C_p$  相差甚小,  $R$  代表气体普适常量, 其大小为  $R = 8.31\text{J/mol}\cdot\text{K}^{[2]}$ ) 这两种方法分别求得5个样品及未掺杂样品的德拜温度. 公式中的声子比热容系数  $\beta$  可以借助于图4的  $C_p/T - T^2$  曲线的斜率求

得. 德拜函数法中取 70K 的比热容值, 并假定在 70K 的温度下电子比热容可以忽略. 德拜函数  $f(\Theta_D/T)$  的值可查表得到, 按公式  $f(\Theta_D/T) = C_p/3R$  可算出

德拜温度  $\Theta_D$ <sup>[17]</sup>. 利用两种方法计算的结果符合得很好, 现列于表 2.

表 2 德拜温度  $\Theta_D$  与掺杂量  $x$  的关系

$x$	0.0	0.05	0.10	0.15	0.20	0.30
德拜函数法 $\Theta_D/K$	249.2	251.3	252.4	253.8	256.2	255.5
低温比热容法 $\Theta_D/K$	252.5	255.8	256.7	257.6	261.58	258.8

从表 2 的数据对比中可以看出, 两种方法计算的结果相当符合. 实验表明, 样品的德拜温度随 Zn 含量的增加呈升高趋势.

值的出现是 Kondo 散射和相干效应竞争的结果. 3 个样品的  $T_{\max}$  与  $x$  的关系如表 3 所示. 为了比较, 表 3 中同时给出  $M = Au$  的情况<sup>[4]</sup>.

### 3. 讨 论

表 3 电阻极大值对应的温度  $T_{\max}$  与掺杂量  $x$  的关系

$x$	0.00	0.05	0.10	0.15	0.20
$T_{\max}/K$ CeCu <sub>6-x</sub> Zn <sub>x</sub>	14	11	7		
$T_{\max}/K$ CeCu <sub>6-x</sub> Au <sub>x</sub>	14		9		6

CeCu<sub>6</sub> 是至今惟一在 2mK 温度以上未发现磁有序的重费密子系统<sup>[4]</sup>. 部分 Cu 被 Au 或 Pd 替代时, 它的基态将发生变化, 当  $x$  超过某一临界值时出现明显反铁磁有序,  $T_N$  随  $x$  的增加而上升<sup>[7]</sup>.

文献中常常把  $T_{\max}$  看作相干散射的开始.  $T_{\max}$  的降低取决于两个因素: 相干散射的减弱和  $T_K$  的降低. 从表 3 看出, 同样成分的 Cu 被 Zn 替代比被 Au 替代对  $T_{\max}$  的影响要大. 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 离子的周期性, 减弱了相干散射. Cu 被 Zn 替代时, Zn 附近的 Ce 离子间距变化不大, 因此我们认为  $T_{\max}$  下降的原因主要是 Zn 使邻近的 Ce 离子磁矩及其周围环境受到影响, 较严重地破坏了对导电电子的相干散射.

从图 1 可以清楚地看出, 在高温区域的一个较宽的温度区域内, 电阻表现出金属性 (电阻温度系数为正), 反映出在该温区内声子散射为主. 我们认为, 没有磁性的 Zn 元素替代 Cu 后提供两个传导电子, 而 Cu 只提供一个传导电子, Zn 替代后增加了 Zn 附近的传导电子的浓度, 使得 Kondo 散射项  $-c \ln T$  的系数  $c$  减小. 由于声子项随着 Zn 含量的增加基本不变. 因此, 在高温区声子散射项与 Kondo 散射项  $-c \ln T$  共同作用的结果使得电阻温度系数从低温区的负值变成高温区的正值, 见图 1.

从两种方法计算的德拜温度的对比中可以看出, 随着 Zn 含量的增加, 德拜温度呈增大趋势. 德拜温度的升高表明声子平均频率变大. 我们认为杂质 Zn 的加入导致 Zn 附近各原子之间的结合力略微增强而造成部分声子模的频率上升.

系数  $c$  随 Zn 含量增大而变小的物理原因可分析如下: 图 1 中插图表明, 在高于  $T_{\max}$  的一段温区内, 各个样品的电阻随温度的变化规律都是  $-\ln T$ . 这意味着该温区内的电子散射机理以 Ce 离子磁矩的 Kondo 散射为主, 它们的  $f$  电子之间关联还较弱. 根据 Kondo 算得的磁性杂质电阻公式可知<sup>[18]</sup>,  $c$  正比与  $J\rho_f$  (式中  $J$  为传导电子与局域  $f$  电子之间的交换作用常量,  $\rho_f$  为平均每个电子在费密面上的态密度). 当用 Zn 替代 Cu 后, 由于局部的传导电子数目增多, 因此其邻近 Ce 原子的局域能级分布变宽, 从而  $\rho_f$  减小, 虽然  $J$  也可能变化, 但实验表明两者的乘积 (即  $J\rho_f$ ) 随 Zn 掺杂量的增加而减小.

Ce 的  $f$  电子与传导电子的杂化是电子有效质量增大的原因, 它直接反映在低温电子比热容上. 图 4 插图所示的结果表明, 电子比热容开始急剧上升的温度, 即  $C/T$  的极小值温度, 对元素替代的量不敏感. 这一实验事实证明, 尽管杂质会对邻近 Ce 的  $f$  电子与传导电子杂化的强弱有所影响, 但绝大多数 Ce 不受影响, 因此  $T_K$  的平均值没有明显改变.

### 4. 结 论

CeCu<sub>6-x</sub>Zn<sub>x</sub> ( $x = 0.00, 0.05, 0.10$ ) 样品在低温下的电阻-温度曲线呈现极大值, 见图 2. 电阻极大

通过对重电子金属 CeCu<sub>6-x</sub>Zn<sub>x</sub> ( $x = 0.05, 0.10,$

0.15, 0.20, 0.30) 的低温比热容和低温电阻测量结果的分析, 我们得出, 尽管杂质 Zn 的原子尺寸与被替代的 Cu 原子几乎相同, 而且不带磁性, 但它对  $\text{CeCu}_6$  的低温性质仍有较大影响: 1) 低温下 Kondo 散射项系数  $c$  随 Zn 含量的加大而减小, 反映 Zn 杂质原子的替代使其邻近 Ce 原子的磁矩对传导电子的

散射受到影响; 2) 电阻极大值温度  $T_{\text{max}}$  随 Zn 含量的加大而降低, 表明 Ce 原子点阵对传导电子的相干散射被较严重破坏; 3) 根据低温比热容测量值用两种方法算出  $\text{CeCu}_{6-x}\text{Zn}_x$  的德拜温度随 Zn 含量的加大而略有上升.

- [ 1 ] Feng D and Jin G J 1992 *New Perspective on Condensed Matter Physics* (Shanghai: Shanghai Scientific & Technical Publishers) (in Chinese) [冯端、金国钧 1992 凝聚态物理学新论(上海: 上海科学技术出版社)]
- [ 2 ] Cao L Z, Chen Z J and Yan S S 1999 *Low Temperature Physics* (Hefei: University of Science and Technology of China Press) (in Chinese) [曹烈兆、陈兆甲、阎守胜 1999 低温物理学(合肥: 中国科技大学出版社)]
- [ 3 ] Hu X H, Chen Z J, Luo J L, Wang Y P, Bai H Y and Jin D 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2109 (in Chinese) [胡小华、陈兆甲、雒建林、王玉鹏、白海洋、金铎 2000 物理学报 **49** 2109]
- [ 4 ] Tsujii H, Tanaka E, Ode Y, Katoh T and Mamiya T 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 5407
- [ 5 ] von Löhneysen H, Neubert A, Pietrus T, Schröder A, Stockert O, Tutsch U, Loewenhaupt M, Rosch A and Wölfle P 1998 *Eur. Phys. J. B* **5** 447
- [ 6 ] von Löhneysen H 1996 *Phys. Condens. Matter* **8** 9689
- [ 7 ] Rosch A, Schröder A, Stockert O and von Löhneysen H 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 159
- [ 8 ] von Löhneysen H, Huster F, Mock S, Neubert A, Pietrus T, Sieck M, Stocker O and Waffenschmidt M 1997 *Physica B* **230-232** 550
- [ 9 ] Benz J, Pfeleiderer C, Stockert O and von Löhneysen H 1999 *Physica B* **259-261** 380
- [ 10 ] Stockert O, Schröder A, von Löhneysen H, Pyka N, Garcia-Matr E, von der Kamp R, Welzel S and Loewenhaupt M 1999 *Physica B* **259-261** 383
- [ 11 ] von Löhneysen H, Sieck M, Stockert O and Waffenschmidt M 1996 *Physica B* **223-224** 471
- [ 12 ] von Löhneysen H, Schröder A, Trappmann T and Welsch M 1992 *J. Magn. Magn. Mater.* **108** 45
- [ 13 ] 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** 1632 (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** 1632]
- [ 14 ] Meng J B, Chen Z J, Luo J L, Bai H Y, Wang W H, Zheng P, Zhang J, Su S K, Jin D and Wang Y P 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 129 (in Chinese) [孟继宝、陈兆甲、雒建林、白海洋、汪卫华、郑萍、张杰、苏少奎、金铎、王玉鹏 2002 物理学报 **51** 129]
- [ 15 ] Svetinana P, de Von Du Plessis P and Strydom A M 1996 *Physica B* **259-261** 223
- [ 16 ] von Löhneysen H, Schröder A, Trappmann T and Welsch M 1992 *J. Magn. Magn. Mater.* **108** 45
- [ 17 ] Gopal E S R 1966 *Specific Heats at Low Temperature* (New York: Plenum)
- [ 18 ] Li Z Z 1991 *Solid State Theory* (Beijing: High Education Press) (in Chinese) [李正中 1991 固体理论(北京: 高等教育出版社)]

# The effect of doped-Zn on the low-temperature properties of heavy electron compounds $\text{CeCu}_{6-x}\text{Zn}_x$ \*

Meng Ji-Bao<sup>1,2,3)</sup> Chen Zhao-Jia<sup>2)</sup> Luo Jian-Lin<sup>2)</sup> Bai Hai-Yang<sup>2)</sup> Wang Nan-Lin<sup>2)</sup> Wang Yu-Peng<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

<sup>2)</sup> Laboratory of Extreme Condition Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

<sup>3)</sup> Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

( Received 19 March 2002 ; revised manuscript received 27 April 2002 )

## Abstract

We report the particular sample preparation method and the experimental results of the low-temperature resistance and specific heat of heavy electron metals  $\text{CeCu}_{6-x}\text{Zn}_x$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30$ ). The physical origin for the effect of the Zn content on the low-temperature properties of  $\text{CeCu}_{6-x}\text{Zn}_x$  are studied. We find that both the coefficient  $c$  of Kondo scattering term and the  $T_{\text{max}}$  corresponding to the maximal resistance decreases with increasing Zn content. While the Debye temperature of  $\text{CeCu}_{6-x}\text{Zn}_x$  slightly go up with increasing Zn content.

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

**PACC** : 7127 , 7128

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10025418 ).