

填充式方钴矿化合物 $CeOs_4Sb_{12}$ 近藤相互作用的 非弹性中子散射研究

杨昌平^{1,2)†} 周智辉¹⁾ 王 浩¹⁾ K. Iwasa²⁾ M. Kohgi²⁾

1) 湖北大学物理学与电子技术学院, 武汉 430062)

2) 日本东北大学物理系, 日本仙台 981-0935)

(2006 年 4 月 16 日收到 2006 年 8 月 7 日收到修改稿)

$CeOs_4Sb_{12}$ 晶体中由于导电电子与 $Ce^{3+} 4f$ 电子之间存在 c-f 杂化作用导致费米面附近存在能量间隙. 这种 c-f 近藤相互作用和能量间隙是理解 $CeOs_4Sb_{12}$ 物理性质, 如近藤绝缘体行为、 Ce^{3+} 磁矩在低温下猝灭以及重费米性等电、磁性质的关键. 当用 LAM-D 中子谱仪对粉末 $CeOs_4Sb_{12}$ 进行测量时, 可以得到不同温度下 $CeOs_4Sb_{12}$ 的非弹性中子散射谱. 结果表明 $CeOs_4Sb_{12}$ 中存在近藤相互作用, 其作用强度为 3.1 meV, 证实了 $CeOs_4Sb_{12}$ 为近藤绝缘体. 中子测量得出 $CeOs_4Sb_{12}$ 德拜温度为 317 K.

关键词: 非弹性中子散射, 填充式方钴矿, 近藤绝缘体

PACC: 7530M, 7127, 7520H, 6112F

1. 引 言

三元稀土化合物 RT_4X_{12} (R 代表稀土元素, T 代表过渡族金属, X 代表磷族元素) 从方钴矿 (skutterudite) 结构 (如 $CoAs_3$) 通过 R 原子填充晶体结构中二十面体空隙位衍生而来, 为体心立方结构, 空间群为 $Im\bar{3}12$. 由于 R 原子在由最近邻十二个 X 原子组成的二十面体原子笼 (cage) 中作非相干性振动, 填充式方钴矿 RT_4X_{12} 在保持良导电性的同时, 其热导性却较差, 因而具有较大的 Seebeck 系数和热电转换效率, 成为具有潜在实用价值的热电材料^[3-6]. RT_4X_{12} 的物理性质主要取决于填充位稀土离子 4f 电子的自由度和能量状态. 未填满壳层 4f 电子与晶体导电电子之间的杂化作用导致 4f 电子的非局域化巡游性质, 这种杂化作用与异位 R 离子 4f 电子之间的 RKKY (Ruderman-Kittle-Kasuya-Yoshida) 超交换作用之间的竞争, 导致 RT_4X_{12} 系变化多样的物理性质和丰富的磁、电有序电子基态, 如重费米性^[7,8]、超导电性^[9,10]、磁有序结构^[11]、绝缘体-金属相转变^[12] 以及非费米液体性等^[13]. Ce 填充 RT_4X_{12}

除 $CeRu_4Sb_{12}$ 基态为非费米液体外, 其他化合物均表现出磁性半导体特征, 其磁、电性质主要决定于 Ce^{3+} 中 4f 电子与导电电子相互作用 (c-f 相互作用) 所形成的能隙大小. $CeFe_4P_{12}$ 由于晶胞体积最小, c-f 相互作用最强, 具有最大的半导体能量间隙 $\Delta E/k_B \approx 1500 K$ ^[14]. $CeOs_4Sb_{12}$ 在低温下表现出中等程度的重费米特征, 宏观电阻率测量表明 $CeOs_4Sb_{12}$ 为近藤绝缘体, 通过拟合低温部分电阻率随温度的变化曲线, 推算出在费米面附近 $CeOs_4Sb_{12}$ 存在约为 10 K 的能隙^[15]. $CeOs_4Sb_{12}$ 的直流磁化率随温度的变化曲线可用 +3 价 Ce 离子局域化单离子模型较好解释^[15]. 但以上对 $CeOs_4Sb_{12}$ 磁、电性质和相互作用的认识是基于宏观物性测量及相应实验数据的模型拟合. 为了对 $Ce^{3+} 4f$ 磁性电子的性质及磁相互作用 (如晶场作用、4f 电子与导电电子之间的近藤相互作用等) 作直接的观察测量, 我们用非弹性中子散射方法研究了 $CeOs_4Sb_{12}$ 样品, 以便从原子尺度分析 $CeOs_4Sb_{12}$ 所表现出的宏观电、磁性质.

2. 实验方法

$CeOs_4Sb_{12}$ 单晶用 Sb 助熔剂方法生长. 所用原料

† E-mail: cpyang@hubu.edu.cn

均为高纯度, Ce (99.99%), Os (99.999%), Sb (99.999%)按 Ce:Os:Sb = 1:4:20 的原子比混合后, 密封在抽高真空(10^{-4} Pa)的石英管中, 放入炉内在 960 °C 温度下处理 100 h 后以 1 °C/h 的速度降温至 650 °C. 然后关掉电源, 迅速降至室温, 再用王水 (HCl:HNO₃ = 1:1) 溶解除去过剩的 Sb 后得到 CeOs₄Sb₁₂ 单晶样品. 晶体生长详情见文献 [16]. 助熔剂法生长单晶有两个主要优点. 一是化合物单晶体可以在远低于各单质组分元素熔点以下结晶生长. 由于结晶温度低, 生长出的单晶体缺陷较少, 晶体内部热应力小. 二是由于熔体可以吸纳来自组分元素引入的杂质, 故晶体可在纯净的环境中生长以减少晶体内部的缺陷, 生长出较完美的单晶体. 粉末样品非弹性中子散射实验在日本 KEK 的以脉冲中子为源的 LAM-D 谱仪上完成. 收集中子过程中, 出射中子能量保持恒定值 4.6 meV, 散射角为 85°. 所用的粉末样品通过将 CeOs₄Sb₁₂ 单晶粉碎磨细后获得, 粉末用量为 45 g.

3. 结果及讨论

由于声子、自旋波、晶场作用、c-f 相互作用等固体元激发和磁相互作用的强度大多在 1—100 meV, 所以非弹性中子散射是直接观察测量这些相互作用的最有力的研究手段. 图 1 示出粉末 CeOs₄Sb₁₂ 样品用 LAM-D 谱仪在不同温度下测量的中子散射谱, 图中的谱线强度已扣除了来自 Al 样品盒和冷冻机造成的本底散射. 由于所用的是粉末样品, 所以谱线强度包含了 CeOs₄Sb₁₂ 中所有因素对中子的非弹性散射贡献. 从图 1 可以看出, 谱线强度 I 随温度变化明显, 随温度的提高而上升. 这反映出声子的散射特征, 因为温度越高, 晶体激发的声子数越多, 对中子的散射作用也就越强. 晶格振动所产生的非弹性中子微分散射截面可写为

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE}\right)_{\text{inc}+1} = \frac{\sigma_{\text{inc}}}{4\pi} \frac{k'}{k} \frac{3N}{2M} \exp(-2W) \times \frac{(\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{e}_s)^2}{\omega} Z(\omega) n_s + 1,$$

式中 σ_{inc} 为非相干原子散射截面, k 为入射中子波矢模值, k' 为出射中子波矢模值, M 为原子质量, $\exp(-2W)$ 为德拜-沃勒因子, $\boldsymbol{\kappa}$ 为散射矢量, \mathbf{e}_s 为极化矢量, $Z(\omega)$ 为声子能态密度. 玻色因子

$$n_s + 1 = \{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1\}^{-1} + 1,$$

其中 $\hbar\omega$ 为中子能量损失, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为温度.

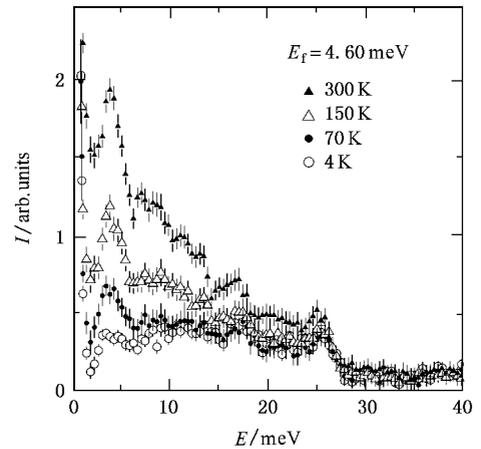


图 1 CeOs₄Sb₁₂ 粉末样品在不同温度下的中子散射谱线. 出射中子能量 (E_f) 保持恒定值 4.6 meV, 散射角 85°. 图中谱线已扣除由 Al 样品和冷冻机产生的本底散射

图 2 为谱线强度 I 值除以玻色因子 $n_s + 1$ 扣除温度对散射强度影响后的结果. 从图 2 可以看出, 当能量大于 3.8 meV 时, 谱线强度与温度变化基本无关. 这表明能量 $E > 3.8$ meV 的谱线部分, 其强度与玻色因子成正比, 散射强度主要由晶格声子引起. 温度为 300 K 的谱线强度比 $T = 4, 70, 150$ K 的强度都稍低, 可能是由于 300 K 时德拜-沃勒因子较其他温度要大. 此外, 从图 1 和图 2 还可以看到, 谱线在能量 $E = 8, 17, 25$ meV 位置出现较明显峰形, 这可能是由晶格与中子的单声子过程引起. 类似的声

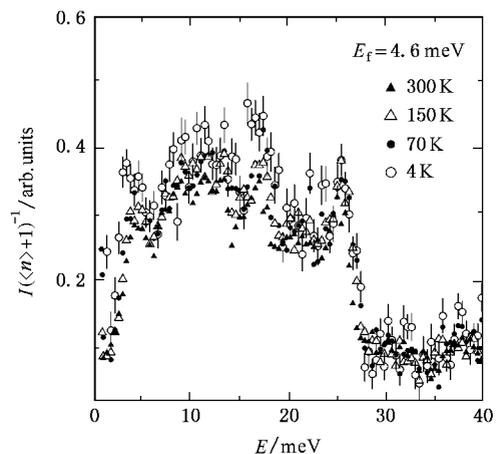


图 2 扣除玻色因子后, 谱线强度在不同温度下随能量的变化. 图中的谱线由图 1 谱线强度除以玻色因子 $(\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1)^{-1} + 1$ 得到

子散射谱也曾在 $\text{CeRu}_4\text{Sb}_{12}$ 粉末样品的中子散射中观测到并讨论过^[17]. 另一方面, 在扣除玻色因子影响后, 图 2 谱线在能量 $E = 3.1 \text{ meV}$ 附近仍出现与温度变化相关的峰形, 与声子散射相反, 其强度随温度降低而升高, 反映出磁性散射的特点. $\text{CeOs}_4\text{Sb}_{12}$ 在低温下的磁矩非常小, 并且自旋波散射强度随温度的升高而升高, 故可以排除该峰形由磁有序和自旋波引起的可能性. 再者, 对 $\text{CeOs}_4\text{Sb}_{12}$ 的磁化率测量表明 Ce^{3+} 的晶场作用大约为 28.1 meV , 远大于图 2 给出的 3.1 meV .

综上所述, 图 2 中在 3.1 meV 附近出现的散射峰应来源于 $\text{Ce}^{3+} 4f^1$ 电子与晶体导电电子的 c-f 交换作用. 这与文献 [15] 通过拟合 $\text{CeOs}_4\text{Sb}_{12}$ 宏观电阻率测量曲线得到能隙约为 1 meV 在量级上相符. 因此, 我们的中子散射测量结果直接表明 $\text{CeOs}_4\text{Sb}_{12}$ 为近藤绝缘体, 是 $\text{CeOs}_4\text{Sb}_{12}$ 中 $\text{Ce}^{3+} 4f^1$ 电子与导电电子存在杂化作用的直接证据.

为了更清楚地显示近藤相互作用能隙的存在, 图 3 给出了图 2 中 $T = 4 \text{ K}$ 与 $T = 150 \text{ K}$ 两条谱线相减的结果. 从图 3 可以看出, 在扣除声子散射贡献 ($T = 150 \text{ K}$) 后, 散射谱仅在 3.1 meV 附近出现明显的峰形. 图 3 中能量低于 2 meV 时, 谱线强度陡然上升则是由于 $\text{CeOs}_4\text{Sb}_{12}$ 中的非相干弹性散射所致. 高温时, 中子散射强度主要源于晶格振动所激发的声子的贡献. 对粉末样品而言, 扣除玻色因子后的高温散射谱线反映了声子的状态密度, 即在单位能量内的声子数随能量的变化关系. 由于样品的质量、体积有限, 样品所包含的原子数和晶胞数确定, 所以晶格的振动模式数为一有限值, 这对声子能量的最大取值进行了限定, 故当能量超过一定值时, 声子数和态密度为零. 从图 1 和图 2 中我们可以看到, 当能量大于 27.4 meV 时谱线强度迅速降为零, 所以 $E =$

27.4 meV 是声子能量的最大取值, 能量所对应的温度为 $\text{CeOs}_4\text{Sb}_{12}$ 的德拜温度 $\theta_D = 317 \text{ K}$, 对应的德拜频率为 $\omega_D = 4.16 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$. 中子散射结果与 X 射线对 $\text{CeOs}_4\text{Sb}_{12}$ 所测德拜温度 $\theta_D = 375 \text{ K}$ 在量级上一致^[18], 与其他一些填充式方钴矿化合物(如 $\text{La}_{0.75}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$) 的德拜温度 $\theta_D = 307 \text{ K}$ 相近^[19].

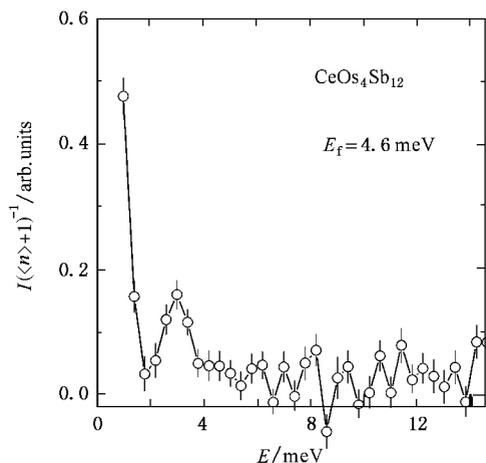


图 3 低温 ($T = 4 \text{ K}$) 谱线与高温 ($T = 150 \text{ K}$) 谱线的强度差 能量 $E = 3.1 \text{ meV}$ 出现的强度源于 $\text{CeOs}_4\text{Sb}_{12}$ 中 $\text{Ce}^{3+} 4f^1$ 与晶体导电电子之间的近藤相互作用贡献. 中子测量结果与文献 [13] 计算值 (1 meV) 在量级上一致

4. 结 论

利用 LAM-D 脉冲中子谱仪对粉末填充式方钴矿化合物 $\text{CeOs}_4\text{Sb}_{12}$ 进行了测量, 得到不同温度下 $\text{CeOs}_4\text{Sb}_{12}$ 的非弹性中子散射谱. 结果表明, $\text{CeOs}_4\text{Sb}_{12}$ 中存在 c-f 近藤相互作用, 其作用强度约为 3.1 meV . 中子测量同时得出 $\text{CeOs}_4\text{Sb}_{12}$ 的德拜温度为 317 K .

[1] Jeitschko W, Braun D 1977 *Acta Crystallogr.* B **33** 3401
 [2] Braun D J, Jeitschko W 1980 *J. Less-Common Met.* **72** 147
 [3] Sales B C, Mandrus D, Williams R K 1996 *Science* **272** 1325
 [4] Mahan G, Sales B, Sharp J 1997 *Phys. Today* **50**(3) 43
 [5] Tang X F, Chen L D, Goto T *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1560 (in Chinese) [唐新峰、陈立东、后藤孝等 2001 物理学报 **50** 1560]
 [6] Luo P F, Tang X F, Xiong C *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2403 (in Chinese) [罗派峰、唐新峰、熊 聪等 2005 物理学报 **54** 2403]

[7] Aoki Y, Namiki T, Ohsaki S *et al* 2002 *J. Phys. Soc. Jpn.* **71** 2098
 [8] Viennois R, Terki F, Errebah A *et al* 2003 *Acta Phys. Polon.* B **34** 1221
 [9] Bauer E D, Frederick N A, Ho P C *et al* 2002 *Phys. Rev.* B **65** R100506
 [10] Aoki Y, Tsuchiya A, Kanayama T *et al* 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 67003
 [11] Danebrock M E, Evers C B H, Jeitschko W 1996 *J. Phys. Chem. Solids* **57** 381

- [12] Sekine C , Uchiumi T , Sirovani I *et al* 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 3218
- [13] Takeda N , Ishikawa M 1992 *Physica B* **259** 92
- [14] Sato H , Abe Y , Okada H *et al* 2000 *Phys. Rev. B* **62** 15125
- [15] Bauer E D , Slebarski A , Freeman E J *et al* 2001 *J. Phys. : Condens. Matter* **13** 4495
- [16] Torikachvili M S , Chen J W , Dalichaouch Y *et al* 1987 *Phys. Rev. B* **36** 8660
- [17] Adroja D T , Park J G , McEwen K A *et al* 2003 *Phys. Rev. B* **68** 94425
- [18] Cao D , Bridges F , Chesler P *et al* 2004 *Phys. Rev. B* **70** 094109
- [19] Yang L , Wu J S , Zhang L T 2004 *Chin. Phys.* **13** 516

Kondo interactions in the $\text{CeOs}_4\text{Sb}_{12}$ skutterudite studied by inelastic neutron scattering

Yang Chang-Ping^{1,2)†} Zhou Zhi-Hui¹⁾ Wang Hao¹⁾ K. Iwasa²⁾ M. Kohgi²⁾

¹⁾ *Faculty of Physics and Electronic Technology , Hubei University , Wuhan 430062 , China)*

²⁾ *Department of Physics , Tohoku University , Sendai 981-0935 , Japan)*

(Received 16 April 2006 ; revised manuscript received 7 August 2006)

Abstract

The energy gap near Fermi surface due to the hybridization of $\text{Ce}^{3+} 4f^1$ and conduction electrons is the key to understand the physical properties of the $\text{CeOs}_4\text{Sb}_{12}$ compound , such as Kondo insulating behavior , moment quench of Ce^{3+} at low temperatures and the characteristics of heavy fermion. In this work , inelastic neutron scattering spectra of powder $\text{CeOs}_4\text{Sb}_{12}$ sample were collected at different temperatures using LAM-D neutron spectrometer at KEK pulsed neutron source. The result indicates that the $\text{CeOs}_4\text{Sb}_{12}$ skutterudite is a Kondo insulator with a c-f interaction of 3.1 meV. The Debye temperature is determined as 317 K.

Keywords : inelastic neutron scattering , filled skutterudite , Kondo insulator

PACC : 7530M , 7127 , 7520H , 6112F

† E-mail : cpyang@hubu.edu.cn