NiS_{2-x}Se_x 在 x = 1.00 附近的反铁磁量子相变^{*}

杨金虎 王杭栋 杜建华 张瞩君 方明虎

(浙江大学物理系 杭州 310027) (2007年8月1日收到 2007年9月6日收到修改稿)

针对 NiS_{2-x}Se_x 系统在 x = 1.00 附近发生的反铁磁量子相变 ,制备了一系列 NiS_{2-x}Se_x(x = 0.96, 0.98, 1.00, 1.05, 1.10 和 1.20)多晶样品 对其结构、磁性质和电阻率进行了系统的观测.结果发现 样品磁化率-温度关系呈现典型的强关联电子系统特征 ;与铜氧化物超导体相类似 ,它们的电阻率-温度关系在很宽的温区内(50—300 K)呈现线性行为 对于 x = 0.98, 1.00 样品 ,低温下(3—30 K)电阻率满足 $_{c}(T) \propto T^{3/2}$,呈现非费米液体行为 ,而在 x = 1.10, 1.20 样 品中的 $_{c}(T)$ 又呈现费米液体预言的 T^{2} 关系.根据与量子相变行为相关的反铁磁量子涨落对结果进行了讨论.

关键词:量子相变,反铁磁自旋涨落, $NiS_{2-x}Se_x$ 体系 PACC:7127,7130,7590

1.引 言

在强关联电子系统 如铜氧化物超导体^[1]、重费 米子系统^{2-5]}和一些低维材料^{(6-8]}的相图中,当压 强、掺杂浓度和磁场等外界参量达到某一个临界值 (*p_e*,*x_e*和*H_e*)时,系统基态由磁有序态转变为无序 态.在此量子临界点附近,临界量子自旋涨落导致系 统物性的一系列反常,如磁化率、比热容与温度之比 *C/T* 对温度发散,电阻率温度关系呈现反常的幂指 数行为等.有的系统在量子临界点附近甚至呈现超 导电性^[5,9],出现新的量子基态;而高温超导电性也 可能起源于铜氧化物超导体中 CuO₂ 平面内的反铁 磁量子涨落^[10].因此,有关量子相变的理论和实验 研究,已成为当前凝聚态物理学科的重要研究方向 之一.

大量的实验结果表明^{11,12]},NiS_{2-x}Se_x系统呈现 丰富的磁相图.NiS₂为黄铁矿结构,Ni²⁺的两个价电 子占据双重简并的 e_g 轨道,这两个电子之间存在着 强烈的库仑排斥,因此 NiS₂为 s = 1的 Mott 绝缘 体^[11].随着 Se 对 S 的部分替代,其 Ni-(S Se)之间的 p-d 轨道杂化增强,电子能带的有效带宽增大, NiS_{2-x}Se_x系统在x = 0.4 附近发生了一级的反铁磁 绝缘体-反铁磁金属相变,而在 x = 1.0 附近发生了 反铁磁金属-顺磁金属的二级相变.对于反铁磁金属 NiS_{2-x}Se_x(x = 0.5)样品,其 Néel 温度 T_N 为 90 K, 随着Se 含量的增加, T_N 在 x = 1.00 附近趋于零, 即在x = 1.00 附近可能存在反铁磁量子临界点. NiS_{2-x}Se_x系统作为一个带宽可调、存在 Mott 绝缘 体-金属相变的二硫化物,曾引起广泛重视^[13,14]. 针对 x = 0.40 附近发生的绝缘体-金属相变,已 就其电子能谱、输运性质、磁性质和比热容等物 性开展了大量的研究^[12,15,16],Honig 等^[12]对其研究 现状给予了详细的评论.而对 x = 1.00 附近发 生的反铁磁金属-顺磁金属量子相变的研究还很 少 尽管有文献报道^[16]在 x = 1.0 附近系统的物 性同样呈现一系列的反常,但并没有意识到这 些反常起源于与量子临界相变相关的自旋量子 涨落.

本文针对 NiS_{2-x}Se_x 系统在 x = 1.00 附近发生 的反铁磁量子相变,制备了一系列 NiS_{2-x}Se_x(x = 0.96,0.98,1.00,1.05,1.10 和 1.20)多晶样品. 对其结构、电阻率和磁性质进行了系统的观测,发 现其磁化率-温度关系呈现典型的强关联电子系统 特征.与铜氧化物超导体相类似,它们的电阻率-温 度关系在很宽的温区内(50—300 K)呈现线性行为. 对于 x = 0.98 和 x = 1.00 样品,低温下(3—30 K)电 阻率满足 $\rho(T) \propto T^{3/2}$ 关系,呈现非费米液体行为, 而 x = 1.10 和 1.20 样品的 ρ -T 又呈现费米液体预 言的 T^2 关系.

^{*}国家重点基础研究发展规划(批准号 2006CB601003)资助的课题.

2. 实验方法

采用传统的固相反应法制备 NiS_{2-x}Se_x(0.96 ≤ $x \le 1.20$)系列多晶样品.首先将纯度为 99.99% 的 Ni S 和 Se 粉按化学计量比充分混合 ,考虑到高温下 S 和 Se 容易挥发 ,在化学计量比中 S 和 Se 均过量 5%.经充分研磨后 ,压片封装在真空度高于 10⁻² Pa 的石英管中.将其置于烧结炉中 ,以 15 ℃/h 的升温 速率升至 730 ℃ ,烧结 7 d.再随炉冷却至室温 ,取出 预烧样品 ,再次充分研磨.按上述过程在 730 ℃ 下再 烧结 7 d ,最后随炉冷却至室温 ,取出样品 ,样品在空 气中保持稳定.

采用粉末 X 射线衍射(XRD)方法检测样品的结构和组分.采用标准的四引线测量技术,在制冷机和 Quantum Design 公司生产的商用综合物性测量系统 (PPMS)中对样品的电阻率-温度(3—300 K)关系进 行测量.采用商用超导量子干涉仪(SQUID)测量样 品的磁化强度.

3. 实验结果及讨论

图 1 给出了 NiS_{2-x}Se_x系统的 XRD 谱以及晶格 参数 a 与 Se 含量 x 的关系曲线.从图 1(a)给出的 NiS_{2-x}Se_x(x = 0.96, 0.98, 1.00, 1.05, 1.10, 1.15 和 1.20)系列样品的粉末 XRD 谱可以看出,样品的 所有衍射峰均可用黄铁矿(pyrite)结构、对称群为 Pa 3进行拟合,在实验精度内没有观测到其他杂相. 由此 XRD 结果拟合得到的样品的晶格参数 a 与 Se 含量 x 的关系曲线如图 1(b)所示.从图 1(b)可以看 出 样品的晶格参数 a 随着 Se 含量 x 的增加单调 增大,由于 Se²⁻ 半径(191 pm)比 S²⁻ 半径(184 pm) 大,说明 Se 对 S 的部分替代在样品中是均匀的.

图 2 给出了 NiS_{2-x} Se_x(x = 0.96, 1.00, 1.05, 1.10和1.20)样品有场冷却和 8×10⁴ A/m 磁场下测 得的磁化率 χ 与温度 T 的关系.从图 χ a)中可以看 出 随着 Se 含量 x 的增加 样品的磁化率减小 如在 2 K时 x = 0.96 样品的磁化率为 9.137×10⁻⁴ Am²/mol, 而 x = 1.20 样品 的 磁 化 率 只 有 2.706 × 10⁻⁴ Am²/mol 这与Ogawa 报道^[17]的结果一致.另外,对于 x = 0.96 样品,低温下(T < 50 K)磁化率随着温度的 上升急剧减小,在 130 K 附近达到极小值后再缓慢 增大.综上所述,NiS_{2-x}Se_x系统在 x = 1.00 附近为反



图 1 NiS_{2-x}Se_x系统的 XRD 谱和样品晶格参数 a = Se 含量 x的关系 (a)XRD 谱 (b)晶格参数 a = x的关系

铁磁量子临界点, x = 0.96样品更接近反铁磁金属 相, 但在 χ -*T*中没有观测到这种反铁磁相变. x =1.00和1.05样品的 χ -*T*行为与x = 0.96样品相类 似, 其磁化率在115 K 附近达到最小.而x = 1.10和 1.20样品的磁化率尽管在110 K 附近也存在极小 值, 但在整个温区内几乎与温度无关, 呈现顺磁性, 其 χ -*T*关系呈现典型的强关联电子系统特征^[12].

上述样品的磁化率在 100—130 K 温区内均呈 现极小值,在低 Se 含量(如 x = 0.50-0.70)的反铁 磁金属样品^[17,18]中也已观测到,并发现与反铁磁相 变温度无关. Honig 等^[12]认为,随着温度的升高,能 带宽度减小,载流子更容易被局域化,导致磁矩的增 大.本文作者对上述样品的磁化率-温度关系采用如 下的双极化子模型^[19]进行了分析:

$$\chi(T) = \chi_0 + \frac{C_1}{T - \theta} + \frac{C_2}{T} \frac{e^{-\Delta/kT}}{1 + e^{-\Delta/kT}}$$
, (1)



图 2 NiS_{2-x}Se_x(x = 0.96, 1.00, 1.05, 1.10和1.20)系列样品磁化率 χ 与温度 *T* 的关系及 x = 0.96, 1.10两样品的实验值和拟合值 (a)系列样品的 χ -*T* 关系 (b)x = 0.96 (c)x = 1.10.圆圈为实验数据, 实线为拟合曲线

式中 χ₀ 为与温度无关的磁化率 ,第二项为居里-外 斯项,而第三项对应的是双极化子磁化率.图 χ b), (c)分别给出利用(1)式对NiS_{2-x}Se_x(x=0.96,1.10) 样品 γ -T 关系的拟合结果 拟合得到的 Δ 值分别为 960 和 640 K ,与 Ogawa^[17]对不同 Se 含量样品的高温 磁化率数据一致.其他样品的 γ -T 关系同样可以用 (1) 式拟合得到. 双极化子模型中的磁化率-温度关 系是 Chakraverty 等^[20]为了解释非金属的 Na_{0 3} V₂O₅ 磁化率结果而提出的 ,局域化电子在 T = 0 K 形成 自旋单态双极化子 随着温度的升高 它们逐渐被拆 对,每个双极化子变成两个独立的局域自旋需要能 量 2△.作者认为,与其他强关联电子系统(如锰氧化 物^[21-23]、铜氧化物超导体^[24 25])相类似, NiS_{2-x}Se_x (x > 1.00) 化合物尽管是顺磁金属 其中仍存在两类 载流子,一类是巡游的,另一类是局域的,甚至可能 存在动态的电子相分离 导致其磁化率-温度关系的 反常,其电子态性质与其磁化率-温度关系之间的关 联还有待进一步研究.

图 3 给出了 $NiS_{2-x} Se_x(x = 0.96, 0.98, 1.00,$

1.05 和 1.10 样品的电阻率 ρ 与温度 T 的关系.从 图 3 可以看出,对于 x = 0.98 样品,在 300-50 K 范 围内其电阻率随着温度的降低呈线性减小,样品的 ρT 关系在如此宽的温区内呈现线性行为,与铜氧 化物超导体中最佳掺杂样品的正常态性质相类似. 从图 3 还可以看出,在 50 K 以下,样品的电阻率随 着温度的下降而减小的速率 $d\rho/dT$ 值变小 ,在更低 的温度下趋于一个常数,即剩余电阻率 ρ_0 值.样品 的电阻率-温度关系在整个测量温区(3-300 K)内 呈现金属行为.其他 4 个样品(x = 0.96, 1.00, 1.05 $\pi_{1.10}$)以及在图 3 中未给出的(x = 1.20)样品的电 阻率-温度关系 ,与 x = 0.98 样品相类似 ,在整个测 量温区(3---300 K)内均呈现金属行为,但样品的室 温电阻率和剩余电阻率不同.对于 NiS_{x-x} Se_x(x =0.96, 0.98, 1.00, 1.05, 1.10和1.20)样品, 室温电 阻率 ρ_B 分别为 4.415 × 10⁻⁶ ,7.543 × 10⁻⁶ ,5.041 × 10^{-6} A.168 × 10^{-6} 3.390 × 10^{-6} 3.516 × 10^{-6} Ωm. 由 此可见 样品的室温电阻率与 Se 含量 x 之间并不呈 现规律性,我们知道,在多晶样品中,影响其室温电 阻率和剩余电阻率的因素除了 Se 对 S 的部分替代 效应外 ,还与样品的致密性有关.我们利用

$$= \rho_0 + A'T$$

对上述样品在 3—30 K 范围内的电阻率-温度关系 进行拟合,得到样品的剩余电阻率 ρ_0 值分别为 7.8427×10⁻⁷,13.809×10⁻⁷,9.3587×10⁻⁷,8.1541 ×10⁻⁷,7.2688×10⁻⁷,7.7241×10⁻⁷ Ωm.同样,由于 样品的致密性不同,样品的剩余电阻率与 Se 含量 *x*并不呈现规律性.由此求得的各样品的 $\rho_{\rm R}/\rho_0$ 值分别为5.6294,5.4624,5.3869,5.115,4.5936 和 4.5520,可见 $\rho_{\rm R}/\rho_0$ 值随着 Se 含量 *x* 的增加而减小, 该结果与 Miyasaka 等¹⁶¹在单晶样品中观测的结果 一致.



图 3 NiS_{2-x}Se_x 系列样品的电阻率-温度关系

为了揭示 NiS_{2-x}Se_x 体系在 x = 1.00 反铁磁量 子临界点附近样品输运性质的反常,图 4 给出了 NiS_{2-x}Se_x(x = 0.96, 0.98, 1.00, 1.05 和 1.20)样品 的电阻率 $\Delta \rho = \rho - \rho_0$ 与温度的关系.从图 4(a)可以 看出,在 3—30 K 温区内,NiS_{2-x}Se_x(x = 1.20)样品 的电阻率与 T^2 呈现较好的线性关系,与费米液体 模型给出的关系一致;但 x = 0.96,0.98,1.00 和 1.05 样品的 $\Delta \rho T^2$ 关系并不呈现很好的线性关系. 从图 4(b)可以看出,x = 0.96,0.98 和 1.00 样品的 电阻率 ρ 与温度 T 的关系更符合 $\rho(T) \propto T^{3/2}$ 行为, 说明 x = 0.96,0.98 和 1.00 样品的 ρT 关系呈现非 费米液体行为.

根据以上所述,采用 $\rho = \rho_0 + A'T'$ 关系式对 NiS_{2-x}Se_x(x = 0.96, 0.98, 1.00, 1.05 和 1.20)样品 在 3—30 K 温区内的电阻率数据进行拟合,得到的 温度幂指数 *n* 值与 Se 含量 *x* 的关系如图 5(a)所



图 4 NiS_{2-x}Se_x 系列样品 $\Delta \rho = \rho - \rho_0$ 与温度的关系 (a) $\Delta \rho - T^2$ (b) $\Delta \rho - T^{3/2}$

示.从图 f(a)可以看出,对于 x = 0.98 和 1.00 两样 品其 n 值约为 3/2,而对于 x = 1.10 和 1.20 两样品, 其 n 值约为 1.8,接近费米液体理论值 2.

同时我们采用费米液体理论给出的 $\rho = \rho_0 + AT^2$ 关系对上述样品在 3—10 K 温区内的电阻率-温 度关系进行了拟合.由此得出的温度系数 A 与 Se 含量 x 的关系曲线如图 5(b)所示.与 x = 1.10 和 1.20 样品相比较 x = 0.98 样品的 A 值增大了 3 倍 , 与 Miyasaka 等^[16]报道的结果一致.

综上所述,在反铁磁量子临界点附近, $NiS_{2-x}Se_x$ (x = 0.98和1.00)样品的 ρ -T关系显然偏离费米液体的 T^2 行为,而呈现 $T^{3/2}$ 关系.自洽重正化的自旋 涨落理论^[26]认为,对于巡游反铁磁金属,其 ρ -T关 系与动态反铁磁磁化率 $\chi(Q)$ 有关,

$$(T) \propto T^2 \sqrt{\chi(Q)}$$
,



图 5 拟合公式中的 n n A = Se 含量 x 的关系 (a)n = x 的 关系 (b)A = x 的关系

因此

$$p(T) \propto T^{3/2}$$

该结果说明:处于反铁磁量子临界点附近的 NiS_{2-x}Se.(x=0.98和1.00)样品中,自旋量子涨落效 应非常显著,导致其物性的一系列反常.与x = 1.10和1.20样品相比,x = 0.98样品的A值增大了3 倍.Miyasaka 等^[16]发现,相对于反铁磁金属(x = 0.80)和顺磁金属(x = 2.00)样品,x = 1.00附近的 样品的电子比热系数 γ 值也增加了3倍.值得注意 的是,与在重费米子系统CeCu_{6-x}Au_x和CePd₂Si₂ 中^[27,28]反铁磁量子临界点附近样品 ρ -T关系所呈现 T的线性行为完全不同,在NiS_{2-x}Se_x(x = 1.00)反铁 磁量子临界点附近样品的 ρ -T 呈现T^{3/2}关系.导致这 种不同 ρ -T 关系的物理起源目前还不清楚,有待进 一步研究.

4.结 论

本文针对 NiS_{2-x}Se_x 系统在 x = 1.0 附近发生的 反铁磁量子相变,制备了一系列 NiS_{2-x}Se_x(x = 0.96,0.98,1.00,1.05,1.10和1.20)多晶样品,对 其结构、磁性质和电阻率进行了系统的观测.结果发 现 样品磁化率-温度关系呈现典型的强关联电子系 统特征,NiS_{2-x}Se_x(x > 1.00)中存在两类载流子,一 类是巡游的,另一类是局域的,甚至可能存在动态的 电子相分离.与铜氧化物超导体的正常态相类似,样 品的电阻率-温度关系呈现线性行为.在反铁磁量子 临界点附近的 x = 0.98和1.00样品,由于存在强烈 的量子自旋涨落效应,低温下(3—30 K)电阻率满足 $q(T) \propto T^{3/2}$,呈现非费米液体行为,而在偏离临界 点的样品(如x = 1.10和1.20)的 ρ -T又呈现费米液 体预言的 T^2 关系.

- [1] Orenstein J Millis A J 2000 Science 288 468
- [2] Gegenwart P, Langhammer C, Geibel C, Helfrich R, Lang M, Spam G, Steglich F 1998 Phys. Rev. Lett. 81 1501
- [3] Aoki Y, Matsuda T D, Sugawara H, Sato H, Ohkuni H, Settai R, Onuki Y, Yamamoto E, Haga Y, Andreev A V, Sechovsky V, Havela L, Ikeda H, Miyake K 1998 J. Magn. Magn. Mater. 177–181 271
- [4] Kim J S, Hall D, Heuser K, Stewart G R 2000 Solid State Commun. 114 413
- [5] Mathur N D , Grosche F M , Julian S R , Walker I R , Freye D M , Haswlwimmer R K W , Lonzarich G G 1998 Nature 394 39
- [6] Mazin I I , Sigh D J 1997 Phys. Rev. B 56 2556
- [7] Grigera S A , Perry R S , Scarry A J , Chiao M , Julian S R , Lonzarch G G , Jkeda S I , Maerrov , Millis A J , Mackenzie A P 2001

Science 294 329

- [8] Mao Z Q , Zhou M , Hooper J ,Golub V , O 'Connor C J 2006 Phys. Rev. Lett. 96 077205
- [9] Pfleiderer C, Uhlarz M, Hayden S M, Vollmer R, Löhneysen V, Bernhueft N R, Linzarich G G 2001 Nature 412 58
- [10] Yanase Y , Jujo T , Nomura T , Ikeda H , Hotta T , Yamada K 2003 Phys. Rep. 387 1
- [11] Jarrett H S , Bouchard R J , Gillson J L , Jones G A , Marcus S M , Weiher J F 1973 Mater. Res. Bull. 8 887
- [12] Honig J M , Spaełk J 1998 Chem . Mater . 10 2910
- [13] Iwaya K, Kohsaka Y Y, Sato S, Hanaguri T, Miyasaka S, Takagi H 2004 Phys. Rev. B 70 161103
- [14] Inagaki S 1978 J. Phys. Soc. Jpn. 45 1253
- [15] Sudo S Û , Miyda T 1985 J. Phys. Soc. Jpn. 54 3934

- [16] Miyasaka S , Takagi H , Sekine Y , Takahashi H , Mori N , Cava R J 2000 J. Phys. Soc. Jpn. 69 3166
- [17] Ogawa S 1979 J. Appl. Phys. 50 2308
- [18] Sudo S 1992 J. Magn. Magn. Mater. 114 57
- [19] Tsuda N, Nasu K, Yanase A, Siratori K 1991 Electronic Conduction in Oxides (Berlin : Springer) p155
- [20] Chakraverty B K Sienko M J 1978 Phys. Rev. B 17 3781
- [21] Chen Q ,Lu C , de Lozanne A 1997 Science 276 2006
- $\left[\begin{array}{c} 22 \end{array} \right] \ \ \, Uehara \; M$, Mori S , Chen C H , Cheong S W 1999 Nature $399 \; 560$
- [23] Renner C , Aeppli G , Kim B G , Soh Y A , Cheong S W 2002

Nature 416 518

- [24] Emery V J , Kivelson S A , Lin H Q 1990 Phys. Rev. Lett. 64 475
- [25] Kivelson S A , Emery V J , Lin H Q 1990 Phys. Rev. B 42 6523
- [26] Moriya T 1985 Spin Fluctuation in Itinerant Electron Magnetism
 (Berin : Springer) pp82—107
- [27] Löhneysen H V, Pietrus T, Portisch G, Schlager H G, Schröder A, Soeck M, Trappmann T 1994 Phys. Rev. Lett. 72 3262
- [28] Grosche F M , Julian S R , Mathur N D , Lonzarich G G 1996 Physica B 50 223

Antiferromagnetic quantum phase transition near x = 1.00 in NiS_{2-x}Se_x system^{*}

Yang Jin-Hu Wang Hang-Dong Du Jian-Hua Zhang Zhu-Jun Fang Ming-Hu

(Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(Received 1 August 2007 ; revised manuscript received 6 September 2007)

Abstract

There may be an antiferromagnetic quantum phase transition near x = 1.00 in NiS_{2-x} Se_x system. The polycrystalline samples of NiS_{2-x} Se_x (x = 0.96, 0.98, 1.00, 1.05, 1.10 and 1.20) were prepared by the solid state reaction method, and the measurements of their structure, magnetization and resistivity were carried out. It is found that the temperature dependence of susceptibility is typical characteristic of a strongly correlated electron system. Similar to high T_c superconductors, the relationship between resistivity and temperature displays a linear behavior in a wide temperature range from 50 to 300 K. For NiS_{2-x} Se_x (x = 0.98 and 1.00) samples , its $\rho(T)$ is proportional to $T^{3/2}$ at lower temperatures (3–30 K), which shows a non-Fermi-liquid behavior. But for NiS_{2-x} Se_x (x = 1.10 and 1.20) samples , its $\rho(T)$ is proportional to T^2 at lower temperature spin fluctuation related to quantum phase transition is discussed in detail.

Keywords : quantum phase transition , antiferromagnetic spin fluctuation , $NiS_{2-x}Se_x$ system **PACC** : 7127 , 7130 , 7590

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2006CB601003).