

# 重电子金属 $CeCu_{5.8}M_{0.2}$ ( $M = Ni, Zn, Cd$ ) 低温物性的比较\*

孟继宝 陈兆甲 雒建林 景秀年 王楠林

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

(2003 年 7 月 9 日收到 2003 年 11 月 27 日收到修改稿)

研究了不同元素等量掺杂下重电子金属  $CeCu_{5.8}M_{0.2}$  ( $M = Ni, Zn, Cd$ ) 低温电阻、比热容和磁化率随温度的变化关系. 分析讨论了掺杂元素  $M$  ( $M = Ni, Zn, Cd$ ) 的磁性、价态及原子尺寸对近藤温度  $T_K$ 、相干温度(即电阻极大值的温度  $T_{max}^R$ )、每个 Ce 离子在较高温度时的平均磁矩  $\mu_B$  以及在温度降低时被传导电子自旋屏蔽过程的影响.

关键词: 重电子系统, 低温电阻, 低温比热容, 磁化率

PACC: 7127, 7128

## 1. 引 言

$CeCu_6$  是一个典型的强关联重费米子(也被称为重电子)系统. 常温下属于正交结构, 在 200 K 时发生结构相变, 成为单斜结构<sup>[1]</sup>. 该系统中稀土元素 Ce 的 4f 电子的半径大约是 5d 电子半径的 1/4—1/5. 由于未填满壳层的局域 f 电子存在, 三价稀土 Ce 离子的电子自旋与轨道磁矩在低温下产生了局域磁矩, 理论上每个 Ce 离子在高温下具有  $2.54\mu_B$  的磁矩<sup>[2]</sup>. Ce 离子在晶格点阵中呈周期分布, 在重电子金属中形成了近藤(Kondo)晶格点阵. 近藤点阵模型表明, 由于热运动的影响, Ce 离子晶格点阵对传导电子存在近藤散射, 当温度降低时, Ce 离子对传导电子的自旋翻转散射过程导致电阻中的  $-c \ln T$  项贡献. 随着温度的进一步降低, 热运动减弱, 近藤交换作用使局域的 Ce 离子的磁矩逐渐被传导电子自旋所屏蔽, 同时传导电子和局域的 f 电子杂化使电子的有效质量增大. Ce 离子磁矩开始表现出被屏蔽的温度称作近藤温度  $T_K$ . 理论上,

$$T_K \approx \exp\left(-\frac{1}{J\rho}\right),$$

式中  $J$  为近藤交换常数,  $\rho$  为电子态密度. 当温度降低到某一数值时, 由于周期性排列的 Ce 离子磁矩对

传导电子的相干散射, 逐渐形成了以传导电子为中介的、对应于 f 电子的杂化能带. 实际上, 相干散射过程在较高的温度已经开始. 由于重电子金属中存在相干散射和近藤散射的竞争, 低温下电阻随温度变化曲线存在一个极大值, 该极大值对应的温度  $T_{max}^R$  可定义为相干温度.

重电子金属的低温物性与系统的掺杂、外加压力及外加磁场有关. 目前, 实验上主要是采用元素替代(掺杂)法和加磁场的方法来实现重电子金属  $CeCu_6$  低温物性的改变. 无论是掺杂、加外场, 还是加压, 目的都是为了改变 Ce 离子周围的环境及其与传导电子之间近藤交换相互作用的强度. 已有的可靠实验数据充分表明, 利用大尺寸无磁性元素 Ag, Au 掺杂来替代 Cu 原子后, 增大晶格常数, 交换作用常数  $J$  被减小, 杂质附近的 Ce 离子之间的间距增大而导致近藤点阵的周期性遭到破坏, 减弱了点阵的相干散射. 利用等尺寸强磁性 Ni 元素掺杂及等尺寸无磁性 Zn 元素掺杂同样也会改变  $CeCu_6$  基体中与杂质邻近的 Ce 离子的环境, 进而影响 Ce 离子磁矩与传导电子的近藤相互作用及传导电子同局域 4f 电子的杂化态密度.

本文是关于以  $CeCu_6$  为基的重电子金属的研究, 主要用大尺寸、强磁性、价电子多等不同情况的杂质来替代少量 Cu 的方法. 所用的样品是自己制

\* 国家自然科学基金(批准号: 10074080)资助的课题.

备的  $\text{CeCu}_{6-x}\text{M}_x$  ( $M = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$ )。我们在已发表的文章中,报道了  $\text{CeCu}_6$  掺  $\text{Ni}, \text{Zn}$  样品的低温物性研究结果<sup>[3-5]</sup>,认为  $\text{Ni}$  和  $\text{Zn}$  与  $\text{Cu}$  的原子尺寸基本相等,不存在类似掺  $\text{Ag}, \text{Au}$  引起的“尺寸效应”,但由于  $\text{Ni}$  是磁性元素,替代  $\text{Cu}$  位后会与杂质相邻的  $\text{Ce}$  离子的磁矩变强,而  $\text{Zn}$  是无磁元素,比  $\text{Cu}$  多一个价电子,因此也使临近  $\text{Ce}$  离子的局部电子态密度  $\rho$  发生变化。 $\text{Cd}$  与  $\text{Ag}$  的原子半径几乎相等,而外层电子构型与  $\text{Zn}$  一样,因此掺  $\text{Cd}$  应兼有掺  $\text{Ag}$  (大尺寸)和掺  $\text{Zn}$  的效果。

本文比较了含等量的三种掺杂元素  $\text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$  的样品在低温下的行为,进一步研究杂质尺寸、磁性及价电子数分别对重电子系统中近藤温度、传导电子与局域磁矩的交换作用、近藤散射、相干散射等的影响。

## 2. 样品制备与实验结果

实验中所用的三种样品是根据掺杂元素的特点采用了不同的制备方法。其中  $\text{CeCu}_{5.8}\text{Ni}_{0.2}$  利用常规电弧炉方法制备<sup>[3]</sup>,而  $\text{CeCu}_{5.8}\text{Zn}_{0.2}$  和  $\text{CeCu}_{5.8}\text{Cd}_{0.2}$  是利用非常规的饱和蒸气压方法制备,具体制备过程在文献 [5] 中已有详细报道。本文中样品的实验数据是在 PPMS (physical properties measurement system, Quantum Design, USA) 仪器上获得的。

重电子金属低温物性对掺杂杂质的原子尺寸、磁性及价电子数的影响非常敏感<sup>[6-11]</sup>,采用等量掺杂不同性质杂质的方法,是为了便于对它们的不同影响进行比较。

图 1 为零掺杂的  $\text{CeCu}_6$  和  $\text{CeCu}_{5.8}\text{M}_{0.2}$  ( $M = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$ ) 四个样品的  $C/T-T^2$  关系曲线。从图 1 可以清楚地看到,在较高的温区内四个样品的比热容  $C$  随温度  $T$  的变化关系近似满足  $C = \gamma T + \beta T^3$  ( $\gamma, \beta$  分别代表传导电子和声子的比热容系数),与普通金属的比热容行为 ( $\gamma, \beta$  几乎与温度无关) 非常类似<sup>[1]</sup>。然而,随着温度的降低,四个样品的比热容  $C$  与温度  $T$  的关系偏离了普通金属的比热容行为。反映在图 1 中,  $C/T-T^2$  曲线在某一温度时偏离了线性,这正是低温下重电子行为不同于一般金属之处<sup>[2]</sup>。从该温度开始,电子的比热系数  $\gamma$  不再是一个常数,而变成温度  $T$  的一个函数,并且随温度的降低开始增大。我们知道,这是传导电子与局域的  $4f$  电子杂化的开始,正是这种杂化使得传导电子的有效质量

$m^*$  明显增大。为便于描述,可以把该点对应的温度称为传导电子与局域磁矩杂化开始温度  $T_{\text{onset}}^{\gamma}$ 。

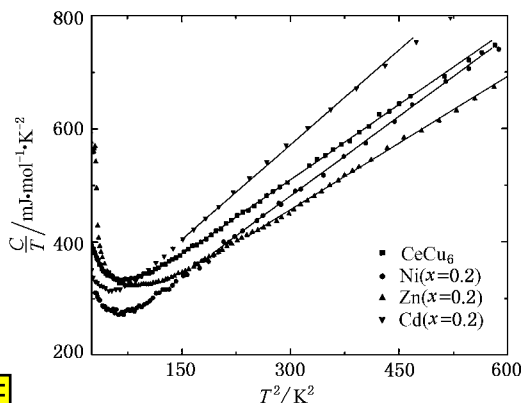


图 1  $\text{CeCu}_6, \text{CeCu}_{5.8}\text{M}_{0.2}$  ( $M = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$ ) 四个样品的  $C/T-T^2$  关系

按照上述定义,四个样品的  $T_{\text{onset}}^{\gamma}$  不同。图 1 的实验数据清楚地表明,  $\text{Zn}$  掺杂表现出杂化开始的温度最高,  $\text{Cd}$  掺杂的情况最低,而零掺杂的  $\text{CeCu}_6$  和  $\text{Ni}$  掺杂的温度几近相等。为便于比较,其具体数值被列在表 1 中。随着温度的进一步降低,每个样品的  $C/T$  各自达到了它们的最小值。低于该最小值的温度以后,样品的  $C/T$  值又急剧增大,表明电子的比热系数  $\gamma$  从该温度开始剧增,反映出重电子金属中传导电子与局域的  $4f$  电子表现出整体杂化开始。电子比热系数 ( $\gamma = C/T$ ) 最小值对应的温度被定义为  $T_{\text{min}}^{\gamma}$ , 它与近藤温度  $T_K$  有关。图 1 反映出四个样品的  $T_{\text{min}}^{\gamma}$  不同,表明不同掺杂下样品表现出整体杂化开始的温度不同。与  $T_{\text{onset}}^{\gamma}$  的大小次序一样,掺  $\text{Zn}$  样品整体杂化开始的温度最高,掺  $\text{Cd}$  最低,零掺杂的  $\text{CeCu}_6$  与掺  $\text{Ni}$  样品的温度  $T_{\text{min}}^{\gamma}$  在实验误差范围内几乎一样。它们的具体数值也被列入表 1 中。此外,在温度低于  $T_{\text{min}}^{\gamma}$  时,四个样品的电子比热系数  $\gamma$  随温度  $T$  的降低而增大的情况也不相同。实验发现  $\text{Zn}$  掺杂的电子比热系数增大最快,零掺杂和  $\text{Ni}$  掺杂近于相同,  $\text{Cd}$  掺杂最慢。

图 2 是  $\text{CeCu}_{5.8}\text{M}_{0.2}$  ( $M = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$ ) 三个样品的直流磁化率倒数  $\chi^{-1}$  随温度  $T$  的变化关系。从图 2 可以看出,在高温区三个样品的磁化率  $\chi$  随温度  $T$  的变化关系近似满足居里-外斯定律 ( $\chi = C/(T - \theta_p)$ )。按照图中的线性拟合,可以求得居里-外斯定律表达式中的居里常数  $C$  和居里-外斯温度  $\theta_p$ 。借助公式  $C = N_{\text{mol}} \mu_0 \mu_J^2 / 3k_B$  可以较容易地求得每个  $\text{Ce}$  离子的磁矩  $\mu_J$ , 具体数值被列在表 2 中<sup>[12]</sup>。从表 2

中可清晰地看到, 掺 Ni 的样品中, 每个 Ce 离子的局域磁矩  $\mu_J$  和外斯温度  $\theta_p$  都较大, 而在实验误差范围内, 掺 Zn, Cd 样品的每个 Ce 离子的局域磁矩  $\mu_J$  和  $\theta_p$  几乎相等。

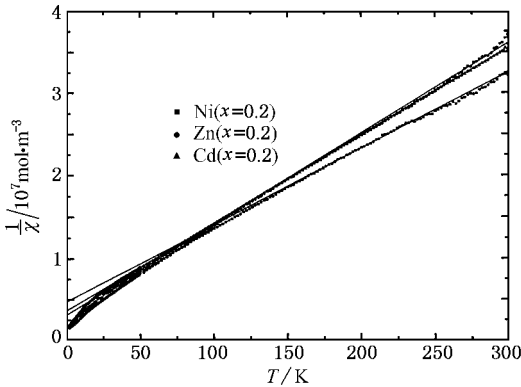


图 2  $\text{CeCu}_{5.8}M_{0.2}$  ( $M = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$ ) 三个样品的磁化率倒数  $\chi^{-1}$  随温度  $T$  的变化关系

图 3 是三个样品的电阻  $R/R_{\max}$  随温度  $T$  的变化关系。图 3 中的实验数据清晰地表明, 在最低测量温度 (1.8 K) 以上的温区内, 掺 Cd 样品未见其最大值, 说明该样品电阻极大值对应的相干温度  $T_{\max}^R$  应低于 1.8 K。而 Zn, Ni 掺杂样品的相干温度  $T_{\max}^R$  均高于 1.8 K, 分别为 4.2, 5 K, 掺 Zn 样品的  $T_{\max}^R$  高于掺 Ni 样品。

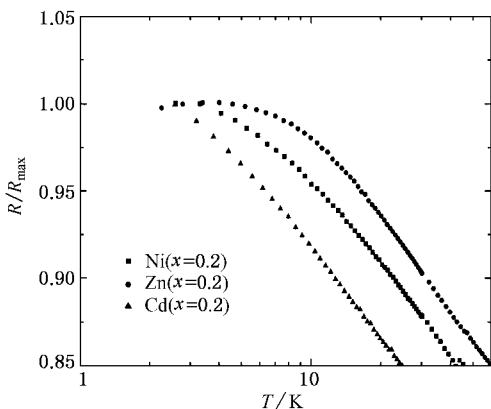


图 3  $\text{CeCu}_{5.8}M_{0.2}$  ( $M = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$ ) 三个样品的电阻  $R/R_{\max}$  随温度  $T$  的变化关系

表 1 四个样品的杂化开始温度  $T_{\text{onset}}^{\gamma}$  及整体杂化开始温度  $T_{\text{min}}^{\gamma}$

	$\text{CeCu}_6$	$\text{CeCu}_{5.8}\text{Ni}_{0.2}$	$\text{CeCu}_{5.8}\text{Zn}_{0.2}$	$\text{CeCu}_{5.8}\text{Cd}_{0.2}$
$T_{\text{onset}}^{\gamma}/\text{K}$	13	13	16	12
$T_{\text{min}}^{\gamma}/\text{K}$	8	8	9	7

表 2  $\text{CeCu}_{5.8}M_{0.2}$  ( $M = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$ ) 样品中每个 Ce 离子的磁矩  $\mu_J$  及外斯温度  $\theta_p$

	$\text{CeCu}_{5.8}\text{Ni}_{0.2}$	$\text{CeCu}_{5.8}\text{Zn}_{0.2}$	$\text{CeCu}_{5.8}\text{Cd}_{0.2}$
$\mu_J/\mu_B$	2.29	2.18	2.19
$\theta_p/\text{K}$	-37	-33	-34

### 3. 实验结果的分析 and 讨论

重电子金属  $\text{CeCu}_6$  的低温电阻、比热容和磁化率的研究早已有过许多详细报道。低温下  $\text{CeCu}_6$  中存在近藤散射作用和相干散射作用的竞争。实验表明, 在电阻极大值对应的温度  $T_{\max}^R$  ( $= 14 \text{ K}$ ) 以上的一段温区近藤散射项  $-c \ln T$  对电阻的贡献为主, 相干散射可以忽略。随着温度降低, 近藤散射项减小、相干散射增强, 电阻达到极大值以后开始下降。重电子金属  $\text{CeCu}_6$  低温物性不同于普通金属性质还表现在其比热容方面,  $C/T-T^2$  实验结果表明:  $\text{CeCu}_6$  表现出杂化开始 (传导电子比热系数  $\gamma = C/T$  开始偏离直线关系) 的温度为  $T_{\text{onset}}^{\gamma} = 13 \text{ K}$ , 整体杂化开始的温度为  $T_{\text{min}}^{\gamma} = 8 \text{ K}$ 。这两个量是反映传导电子与局域 4f 电子杂化程度的物理量, 可以用来表征能带杂化情况和重电子能带形成的过程。由于比热容数据表现的是样品整体效应, 因此  $\text{CeCu}_6$  在温度  $T_{\text{onset}}^{\gamma}$  时已有相当数量的传导电子与局域的 4f 电子开始杂化, 传导电子的有效质量  $m^*$  开始增大。随着温度的进一步降低杂化增强, 当温度降低到  $T_{\text{min}}^{\gamma} = 8 \text{ K}$  时, 表现为传导电子与整体开始杂化。因此从该温度开始传导电子的有效质量急剧增大, 电子态密度也随之剧增。

重电子金属中近藤温度  $T_K$  是反映传导电子对局域磁矩屏蔽效果的一个平均量, 而杂化和屏蔽是同一个过程的两个侧面。杂化影响电子态密度, 最后导致新的重电子能带的形成; 屏蔽则使局域磁矩减弱而最后消失。

理论上, 近藤温度  $T_K$  与传导电子同局域 4f 电子的交换作用常数  $J$  及传导电子在费米能级的态密度  $\rho$  有关。对于不掺杂的  $\text{CeCu}_6$ ,  $T_K$  在整个样品内是一样的。掺杂后, 在杂质附近  $T_K$  偏离平均值, 使  $T_K$  有一个分布。

当重电子金属  $\text{CeCu}_6$  中的 Cu 元素被等量的不同元素  $M$  ( $M = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$ ) 替代后, 杂质  $M$  就会对邻近 Ce 离子的磁矩大小及近藤点阵的周期性、杂质附

近局部的电子态密度  $\rho$ 、能带结构、传导电子与局域电子的交换作用常数  $J$  及杂化程度造成不同的影响,从而改变样品的低温性质及有关物理量<sup>[3-5]</sup>.从图1—图3的实验结果及表1、表2的数据可以清楚地看到,在掺杂量相同的情况下,三种样品实验上表现出的比热容、磁化率和电阻存在明显的差别,这可用掺杂元素各自特征的不同来解释.

对于少量的 Ni 掺杂,由于 Ni 是强磁性元素,它的掺入加强了其附近 Ce 离子的磁矩(磁化率的测量结果证明了这一点),降低了局部的  $T_K$ ,增强了部分 Ce 离子磁矩对传导电子的近藤散射,这对低温电阻的影响是不可忽略的.但因为杂质 Ni 元素的原子半径及提供的传导电子与 Cu 元素相等,所以 Ni 掺杂不会改变晶格常数及 Ce 离子空间分布的周期性,因而对相干散射影响较小,电阻测量上表现为  $T_{\max}^R$  比不掺杂样品大大降低,从 14 K 降到 2.5 K 左右<sup>[4]</sup>.

对少量 Zn 掺杂的 CeCu<sub>6</sub> 系统,由于 Zn 的原子半径与 Cu 相等,且是非磁性原子,由于每个 Zn 原子比 Cu 原子多提供一个传导电子,但低温下增强了杂质附近局域 f 电子与传导电子的杂化及杂质附近的电子密度,因而实际上对近藤点阵的周期性起到了严重的破坏作用,从而减弱相干散射. CeCu<sub>5.8</sub>Zn<sub>0.2</sub> 的  $T_{\max}^R$  降到 4 K,比 CeCu<sub>5.8</sub>Ni<sub>0.2</sub> 略高,表明相干散射在决定  $T_{\max}^R$  时也非常重要<sup>[5]</sup>.

对比等量掺 Ni, Zn 的情况, Cd 掺杂一方面存在尺寸效应,减弱了交换作用常数  $J$ ,降低了近藤温度,另一方面和掺 Zn 一样强烈破坏相干散射.这两个因素都导致  $T_{\max}^R$  下降.因此, CeCu<sub>5.8</sub>Cd<sub>0.2</sub> 的  $T_{\max}^R$  比 CeCu<sub>5.8</sub>Zn<sub>0.2</sub> 和 CeCu<sub>5.8</sub>Ni<sub>0.2</sub> 都更低.

磁化率测量结果表明,掺 Zn 或 Cd 样品中高温时每个 Ce 离子的磁矩约为  $2.19\mu_B$ ,而掺 Ni 的样品

中 Ce 离子的磁矩略高,约为  $2.29\mu_B$ ,证明掺 Ni 加强了样品中离子的局域磁矩.

从比热容的测量结果可以看出, Zn 掺杂样品的  $T_{\text{onset}}^{\gamma}$ 、 $T_{\min}^{\gamma}$  比掺 Ni 样品为高.说明杂质 Zn 附近的传导电子的密度较大,因而与局域磁矩杂化比掺 Ni 情况强烈,换言之,传导电子对局域磁矩的屏蔽作用也最强烈.定性而言,近藤温度  $T_K$  比掺 Ni 情况高.再看 Cd 掺杂的情况,尽管与掺 Zn 一样杂质附近电子密度较大,但它的大原子尺寸使邻近 Ce 离子与传导电子的近藤交换减弱,导致近藤温度降低.所以 CeCu<sub>5.8</sub>Cd<sub>0.2</sub> 的  $T_{\text{onset}}^{\gamma}$ 、 $T_{\min}^{\gamma}$  比 CeCu<sub>5.8</sub>Zn<sub>0.2</sub> 低,而与 CeCu<sub>5.8</sub>Ni<sub>0.2</sub> 相近.

## 4. 结 论

通过分析讨论不同元素等量掺杂下重电子金属 CeCu<sub>5.8</sub>M<sub>0.2</sub> ( $M = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$ ) 的低温电阻、比热容及磁化率测量结果的异同,认为掺杂元素的磁性、尺寸效应、价电子数对各种散射机制及杂化均产生不同的影响.实验结果充分表明 (1) 磁性元素的掺杂增强了杂质邻近 Ce 离子的磁矩,降低了它们的近藤温度,这对低温电阻有较大的影响,但对比热容表现出杂化及整体杂化的温度影响不大. (2) 价电子多的杂质大大增强杂质附近 Ce 离子的 f 电子与传导电子的杂化,从而提高近藤温度,使比热容表现出的杂化及整体杂化的温度增高. (3) 原子尺寸大并且价电子多的杂质 Cd 不仅急剧降低了交换常数  $J$  及相应的近藤温度,还减弱了相干散射,使温度  $T_{\max}^R$  比掺 Zn 和掺 Ni 样品降低更多.比热容还表明,其中杂化及整体杂化的温度  $T_{\text{onset}}^{\gamma}$ 、 $T_{\min}^{\gamma}$  也最低,这同样反映出近藤温度  $T_K$  的降低.

[1] Löhneysen H V, Neubert A et al 1998 *Eur. Phys. J. B* **5** 147, 447

[2] Feng D, Jin G J 1992 *New Perspective on Condensed Matter Physics* (Shanghai: Shanghai Scientific and 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)

[3] Meng J B, Chen Z J, Luo J L et al 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1632 (in Chinese) 孟继宝、陈兆甲、雒建林等 2001 物理学报 **50** 1632

[4] Meng J B, Chen Z J, Luo J L et al 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 129 (in Chinese) 孟继宝、陈兆甲、雒建林等 2002 物理学报 **51**

129]

[5] Meng J B, Chen Z J, Luo J L et al 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2812 (in Chinese) 孟继宝、陈兆甲、雒建林等 2002 物理学报 **51** 2812

[6] Rosch A, Schröder A, Stockert O et al 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 159

[7] Löhneysen H V, Huster F et al 1997 *Physica B* **230**–**232** 550

[8] Benz J, Pfléiderer C, Stockert O et al 1999 *Physica B* **259**–**261** 380

[9] Stockert O, Schröder A, Löhneysen H V et al 1999 *Physica B* **259**–**261** 383

- [ 10 ] Löhneysen H V, Sieck M, Stockert O *et al* 1996 *Physica B* **223** – 224 471
- [ 11 ] Löhneysen H V, Schröder A, Trappmann T *et al* 1992 *J. Magn. Mater.* **108** 45
- [ 12 ] Huang K, Han R Q 1988 *Solid State Physics* ( Beijing: High Education Publishers )( in Chinese ) 黄 昆、韩汝琦 1988 固体物理学( 北京: 高等教育出版社 )

## The contrast on low-temperature physical property of heavy electron compounds $\text{CeCu}_{5.8}\text{M}_{0.2}$ ( $M = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$ )<sup>\*</sup>

Meng Ji-Bao Chen Zhao-Jia Luo Jian-Lin Jing Xiu-Nian Wang Nan-Lin

( *Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China* )

( Received 9 July 2003 ; revised manuscript received 27 November 2003 )

### Abstract

In this paper, we report the resistance, specific heat and susceptibility of heavy electron compounds  $\text{CeCu}_{5.8}\text{M}_{0.2}$  ( $M = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$ ) as functions of temperature from 1.8 K to 300 K. The effects of magnetism, valence and atom size of different doping elements on Kondo temperature  $T_K$ , coherent temperature  $T_{\text{max}}^R$  ( e. g. the temperature of maximum resistance ) and other parameters have been discussed.

**Keywords** : heavy electron system, low-temperature resistance, low-temperature specific heat, susceptibility

**PACC** : 7127, 7128

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China( Grant No. 10074080 ).