

$\text{Cd}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ 系统中的铁磁量子相变^{*}

杨金虎 王杭栋 杜建华 张曙君 方明虎[†]

(浙江大学物理系 杭州 310027)

(2008 年 7 月 16 日收到, 2008 年 8 月 16 日收到修改稿)

针对 $\text{Cd}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ 系统在 $x = 0.11$ 附近发生的铁磁金属到顺磁金属相变, 制备了一系列不同 Se 替代浓度的多晶样品. 通过对其结构和电阻率-温度 $\rho(T)$ 关系的系统观测, 结果发现, 样品铁磁相变温度 T_C 随着 Se 替代浓度 x 值的增加, 以 $(1-x)^{1/2}$ 关系单调下降. 其二级铁磁相变转变为一级相变, 在临界浓度 $x = 0.11$ 附近, 其 $\rho(T)$ 关系由 Fermi 液体行为转变为非 Fermi 液体行为. 作者认为, $\text{Cd}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ 系统在 $x = 0.11$ 附近发生的是一种量子相变, 在该量子相变点附近零温度下的自旋量子涨落导致其 $\rho(T)$ 关系的反常行为.

关键词: 量子相变, 自旋量子涨落, $\text{Cd}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$

PACC: 7127, 7550D, 7590

1. 引言

由于过渡金属硫族化合物 MX_2 ($M = \text{Fe}, \text{Co}$ 和 Ni ; $X = \text{S}, \text{Se}$) 呈现丰富的电学和磁学性质, 人们对其结构、物性和电子态性质开展了大量的研究, 例如, 发现 FeS_2 为抗磁性半导体^[1], NiS_2 为反铁磁 Mott 绝缘体^[2], 而 CoS_2 为巡游铁磁金属^[3], CoSe_2 为相互作用增强的顺磁金属^[4], CuS_2 在低温下呈现超导电性^[5]等. 该系统呈现如此丰富的不同量子基态, 与其电子结构以及电子之间强相互作用存在着本质关联.

作为 MX_2 体系之一, $\text{Cd}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ 化合物具有立方的黄铁矿结构^[6], Co 与形成共价键的 S_2 (或 Se_2) 对构成 NaCl 型结构. 其电学、磁学、光学和电子能谱实验结果^[1,3,7]证实, 来源于 Co 的 3d 电子处于低自旋态. 在晶格场的作用下, 3d 能带被分裂为 t_{2g} 和 e_g 两个子带, 六个电子占满 t_{2g} 带, 而 e_g 带上只有一个电子, Co 的 e_g 带与 S_2 (或 Se_2) 的 p^* 反键态杂化. 实验结果表明 CoSe_2 中的这种杂化比 CoS_2 中杂化强^[8], 能带结构计算证实 CoSe_2 的 e_g 带比 CoS_2 中 e_g 带要宽^[9]. 因此在 $\text{Cd}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ 化合物中, Se 对 S 的部分替代将导致 e_g 带变宽, 随着 Se 替代浓度 x

值的增大, 系统的铁磁相变温度 T_C 逐渐下降, 在 $x = 0.11$ 附近发生了由巡游电子铁磁金属到顺磁金属的相变. 实际上, 对于居里温度 T_C 为 122 K 的巡游电子铁磁体 CoS_2 ^[10], 其 T_C 值也随着压力的增加而单调下降, 在临界压强 $p_c \approx 6 \text{ GPa}$ 下, 其 T_C 下降为 0 K, 其电阻率-温度关系也由 Fermi 液体行为转变为非 Fermi 液体行为^[11].

本文针对 $\text{Cd}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ 系统在 $x = 0.11$ 附近发生的铁磁金属到顺磁金属相变, 制备了一系列不同 Se 替代浓度的样品, 对其结构和电阻率-温度 $\rho(T)$ 关系进行了系统观测, 结果发现: 系统铁磁相变温度 T_C 随着 Se 替代浓度的增加, 以 $(1-x)^{1/2}$ 关系单调下降, 铁磁相变由二级转变为一级相变. 在临界浓度 $x = 0.11$ 附近, 其 $\rho(T)$ 关系由 Fermi 液体行为转变为非 Fermi 液体行为.

2. 实验方法

采用固态反应法制备 $\text{Cd}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.108, 0.11, 0.112, 0.116, 0.12, 0.14$ 和 0.16) 系列多晶样品. 首先将 Cd (99.9%), S (99.5%) 和 Se (99.95%) 单质元素按化学计量比充分混合、研磨、压片, 加入 5% 过量的 S, 置于真空的石英管 ($< 10^{-4} \text{ Torr}$) ($1 \text{ Torr} = 133 \text{ Pa}$)

^{*} 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2006CB601003) 和教育部长江学者和创新团队发展计划 (批准号: IRT0754) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: mhfang@zju.edu.cn

中 缓慢升温至 400 ℃ , 烧结 7 天. 随炉冷却至室温后 再次研磨、压片置于真空石英管中 , 在 700 ℃ 下再烧结 7 天. 最后缓慢冷却至 400 ℃ 后淬火至室温.

采用粉末 X 射线衍射 (XRD) 方法确定样品的结构和检测样品的单相性 , 利用 Quantum Design 公司生产的 PPMS 系统 , 采用标准的四引线法测量样品的电阻率-温度关系.

3. 实验结果及讨论

图 1 (a) 给出了 $\text{Co}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($x = 0.00, 0.04, 0.08, 0.10$ 和 0.14) 样品的 XRD 曲线. 该类化合物具有立方的黄铁矿结构 , 其对称群为 $Pa\bar{3}$. 上述所有样品的 XRD 衍射峰均可以用该对称群拟合 , 不存在杂相峰 , 其他没有在图 1 (a) 中给出 XRD 曲线的样品也具有相同的结果. 由 XRD 实验数据拟合得到的晶格参数 a 值与 Se 的替代浓度 x 之间的关系曲线如图 1 (b) 所示. 可以看出 随着 Se 替代浓度 x 值的增加 , 晶格参数 a 值单调增大 , 说明样品中 Se^{2-} ($1.91 \text{ \AA}$) 对 S^{2-} ($1.84 \text{ \AA}$) ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$) 的替代是均匀的.

图 2 (a) 和 (b) 分别给出了 $\text{Co}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) 和 ($x = 0.108, 0.11, 0.112, 0.116, 0.12, 0.14, 0.16$) 样品升温所测得的电阻率 $\Delta\rho = \rho - \rho_0$ 与温度的关系曲线 , 其中 ρ_0 为低温下 $\rho(T)$ 关系拟合得到的剩余电阻率. 可以看出 , 对于 CoS_2 ($x = 0.00$) 样品 , 在 125 K 以上其电阻率随着温度的降低单调下降 , 但在 122 K , 其电阻率呈现一峰值. 随着温度的进一步降低 , 其电阻率又呈现单调下降. 电阻率在 122 K 呈现峰值起源于该化合物的二级铁磁相变 , 这已得到磁化率测量^[12]、中子衍射^[13]和比热实验结果^[14]的证实. 而对于 Se 部分替代的 $\text{Co}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.108, 0.11$) 样品 , 其电阻率-温度关系呈现与 CoS_2 相类似的行为 , 只是对应于铁磁相变的电阻率峰值温度 T_p 随着 Se 替代浓度的增加而下降 , 它们的 T_p 值分别为 110, 95, 80, 64, 32, 30 和 25 K. 而对于 $\text{Co}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($x = 0.112, 0.116, 0.12, 0.14$ 和 0.16) 样品 , 在整个测量温区 (4.2—300 K) 内 , 其电阻率均随着温度的降低单调减小 , 不呈现峰值 , 说明 $x \geq 0.112$ 样品为顺磁金属. 在 4.2 K 以上不存在铁磁相变. 该结果说明 , $\text{Co}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ 系统在 $x = 0.11$ 附近发生了铁磁金属到顺磁

金属的相变 , 这与文献中报道的结果一致^[8,15]. 为了更进一步揭示 $x = 0.11$ 附近发生的这种相变 , 图 2 (b) 中的内插图给出了 $\text{Co}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($x = 0.10, 0.108, 0.11, 0.112, 0.116$) 五种样品在低温 (4.2—50 K) 下的约化电阻 ($R/R_{80\text{K}}$) 温度关系曲线 , 可以看出 对于 $x = 0.10, 0.108, 0.11$ 样品 , 其电阻率分别在 32, 30 和 25 K 呈现与铁磁相变相对应的峰值 , 而 $x = 0.112, 0.116$ 样品的 $R(T)$ 关系并不呈现这种峰值行为.

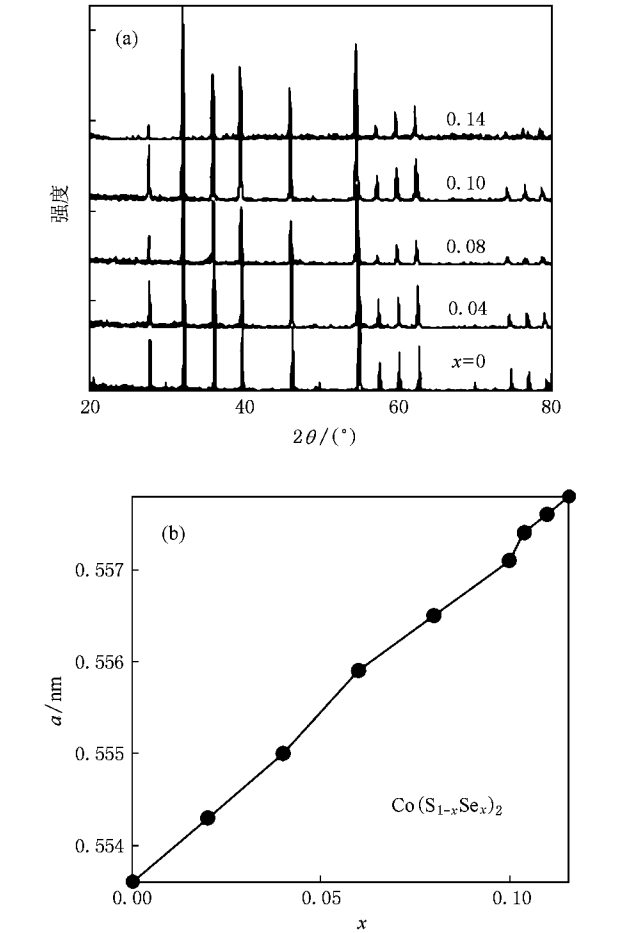


图 1 (a) $\text{Co}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($x = 0.00, 0.04, 0.08, 0.10$ 和 0.14) 样品的 XRD 曲线 (b) 晶格参数与 Se 替代浓度 x 的关系曲线

图 3 给出了 $\text{Co}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ 系统的铁磁相变温度与 Se 替代浓度 x 值的关系曲线. 其中铁磁相变温度 T_C 由 $d\rho/dT$ 极大值所对应的温度确定. 可以看出 , T_C^2 与 Se 替代浓度 x 值之间呈现较好的线性关系 , 说明其铁磁相变温度 T_C 值随着 Se 替代浓度 x 值的增加 , 以 $(1-x)^{1/2}$ 行为下降. 如前所述 , CoS_2 在压力的作用下 , 其铁磁相变温度 T_C 单调下降 , 其 T_C^2 与压强 p 之间呈现同样的线性关系 , 说明在

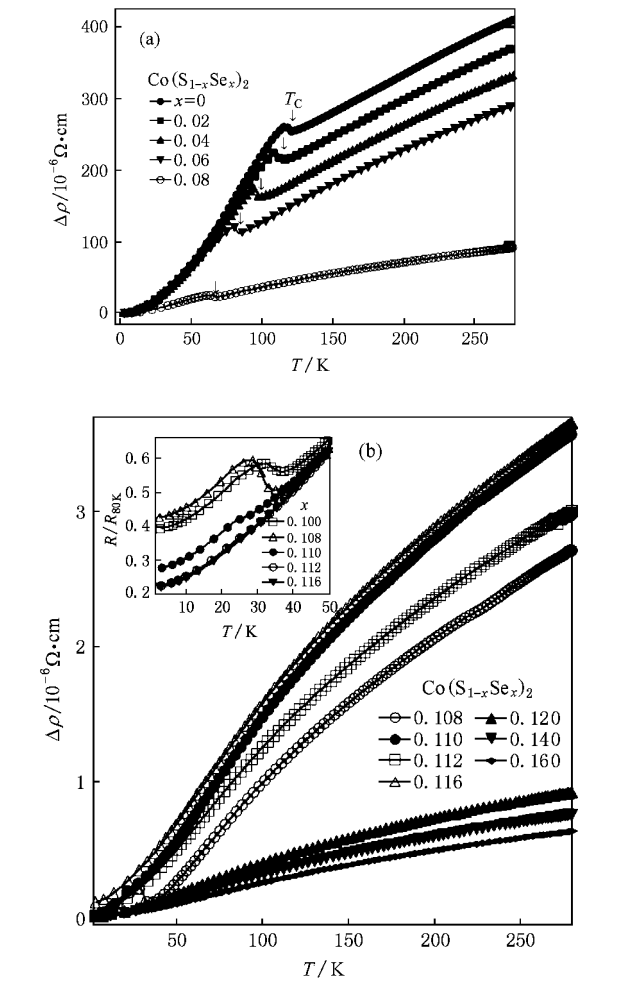


图2 $\text{Co}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ 样品的电阻率-温度关系曲线 (a) $x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$; (b) $x = 0.108, 0.11, 0.112, 0.116, 0.12, 0.14, 0.16$ (b)中内插图为 $x = 0.10, 0.108, 0.11, 0.112, 0.116$ 样品的约化电阻 ($R/R_{80\text{K}}$) 温度关系曲线

$\text{Co}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ 中, Se 对 S 的部分替代与压力对铁磁相变的抑制, 在物理起源上可能是等效的, Hiraka 等^[16]提出 1% Se 对 S 的部分替代等效于施加 1 GPa 的外界压强.

为了揭示铁磁金属到顺磁金属相变附近样品的物理性质, 下面考察上述样品的电阻率-温度关系. 采用 $\rho(T)$ 幂指数关系 $\rho = \rho_0 + AT^n$ 对上述样品低温 ($< 20\text{ K}$) 电阻率数据进行拟合, 其中 ρ_0 为剩余电阻率, 并且忽略了低温下声子对电阻的贡献. 拟合得到的幂指数 n 值、电阻率温度系数 A 值与 Se 替代浓度 x 值之间关系曲线分别如图 4(a) 和 (b) 所示. 从图 4(a) 可以看出, 对于具有巡游电子铁磁性的 $\text{Co}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($x < 0.1$) 样品, 其 n 值为 2.0, 即其电阻率-温度关系满足 Fermi 液体行为, 而对顺磁金属

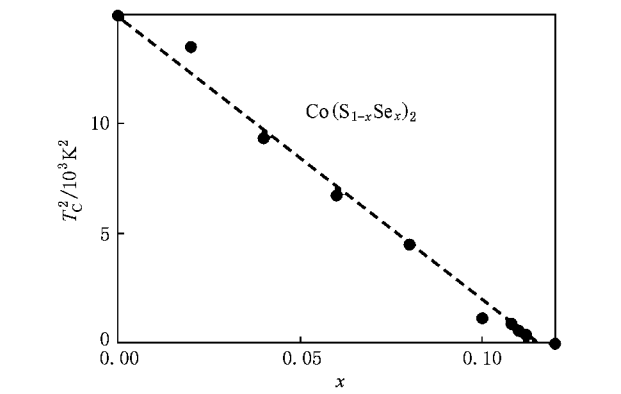


图3 $\text{Co}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ 体系中的铁磁相变温度 T_C 与 Se 替代浓度 x 的关系曲线

$\text{Co}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($0.1 < x < 0.16$) 样品, 其 n 值为 5/3 呈现非 Fermi 液体行为. 而从图 4(b) 可以看出, $\text{Co}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ 样品的电阻率温度系数 A 值在 $x = 0.11$ 附近呈现一峰值. 这说明 $\text{Co}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ 系统在 $x = 0.11$ 附近发生的是一种量子相变, 零温度下的自旋量子涨落导致了临界点附近样品的 $\rho(T)$ 关系呈现上述非 Fermi 液体行为.

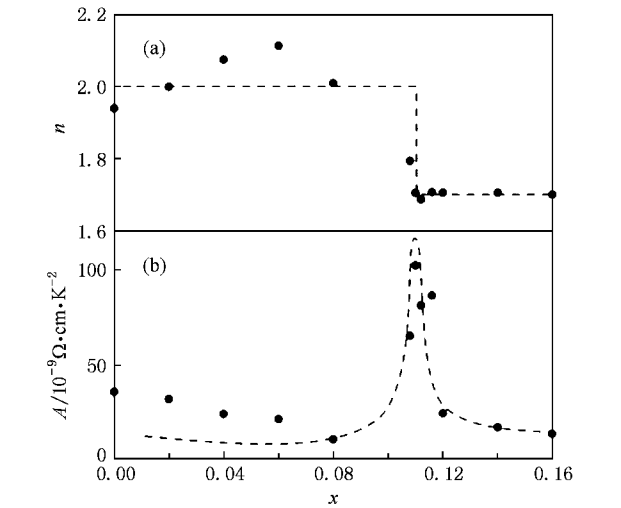


图4 (a) $\rho(T)$ 幂指数关系中的幂指数 n 值 (b) 电阻率温度系数 A 值与 Se 替代浓度 x 之间关系曲线

图 5 给出了 $\text{Co}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($x = 0.00, 0.02, 0.06$ 和 0.10) 样品升温 and 降温时所测得的约化电阻 ($R/R_{150\text{K}}$) 温度关系曲线. 可以看出, 对于 CoS_2 ($x = 0.00$) 样品, 其升温 and 降温所测的电阻温度关系曲线几乎重合, 对应的铁磁相变为二级相变, 与文献^[8]报道的结果一致. 而对于 $\text{Co}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($x = 0.02, 0.06, 0.10$) 样品, 升温 and 降温电阻率-温度关

系曲线在铁磁相变温度处呈现明显的回滞,说明对应的铁磁相变为一级相变.另外,随着 Se 替代浓度 x 值的增加,剩余约化电阻也明显增大.

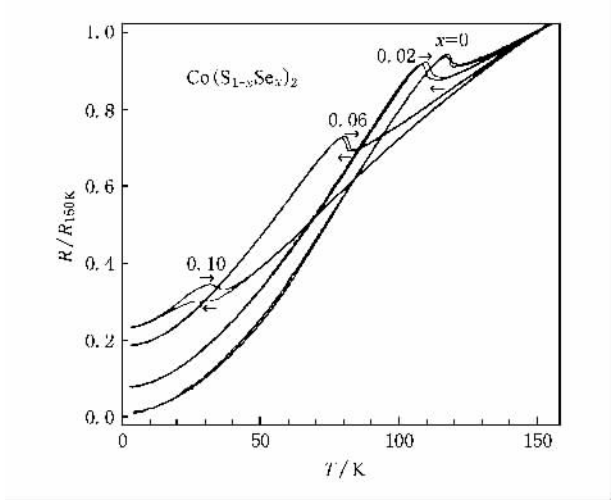


图5 升温和降温时所测得的 $\text{Co}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($x = 0.00, 0.02, 0.06, 0.10$) 样品的电阻率-温度关系曲线

4. 结 论

综上所述,在 $\text{Cd}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ 系统中,其铁磁相变温度 T_C 随着 Se 替代浓度 x 值的增加,以 $(1-x)^{1/2}$

关系单调下降,二级铁磁相变也转变为一级,在 $x = 0.11$ 附近发生了巡游电子铁磁金属到顺磁金属的相变,其 $\rho(T)$ 关系由 Fermi 液体行为转变为非 Fermi 液体行为.实际上在 MnSi 合金中也观测到相类似的现象,在常压下 MnSi 为巡游电子铁磁体,其铁磁相变温度 $T_C = 29.5 \text{ K}$,其铁磁相变同样为二级相变, T_C 随着压强的增加以 $p^{3/4}$ 关系单调下降,当压强 $p > 1.46 \text{ GPa}$,其铁磁相变转为一级相变,在一级铁磁相变量子临界区域内,其铁磁相变 T_C 又以 $(1-p)^{1/2}$ 关系单调下降^[17],与我们在 $\text{Cd}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ 系统中所观测到的结果相类似.另外,对于层状化合物 $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$,当外磁场达到临界磁场 $H = 7.85 \text{ T}$ 时,系统发生了变磁相变,在该临界磁场附近同样观察到了电阻率-温度关系的非费米液体行为^[18].这与我们在 $\text{Cd}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ 系统中,在临界浓度 $x = 0.11$ 附近所观测到的结果相类似.因此,我们有理由相信在 $\text{Cd}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ 系统中 $x = 0.11$ 附近发生的铁磁金属到顺磁金属的相变是一种量子相变,零温度下的自旋量子涨落导致了临界点附近样品的物理性质反常.由此可见 $\text{Cd}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ 化合物为研究量子临界现象以及相关物理模型的建立提供了一个很好的系统,更进一步的物理工作还需要高品质的单晶样品,相关的研究正在进行之中.

[1] Bither T A , Bouchard R J , Cloud W H , Donohue P C , Siemons W J 1968 *Inorg. Chem.* **7** 2208

[2] Fujimori A , Mamiya K , Mizokawa T , Miyadai T , Sekiguchi T , Takahashi H , Mori N , Suga S 1996 *Phys. Rev. B* **54** 16329

[3] Jarret H S , Cloud W H , Bouchard R J , Butler S R , Frederick C G , Gillson J L 1968 *Phys. Rev. Lett.* **26** 617

[4] Adachi K , Sato K , Takeda M 1963 *J. Phys. Soc. Jpn.* **26** 631

[5] Takano Y , Naoaki U , Ogawa S , Mori N , Takseshita N , Noda T , Eisaki H , Uchida S 2002 *Physica C* **378—381** 192

[6] Sato K , Adachi K , Okamoto T , Tatsumoto E 1969 *J. Phys. Soc. Jpn.* **26** 639

[7] Ohsawa A , Yamamoto H , Watanabe H 1974 *J. Phys. Soc. Jpn.* **37** 568

[8] Goto T , Shindo Y , Takahashi H , Ogawa S 1997 *Phys. Rev. B* **56** 14019

[9] Yamada H , Terao K , Aoko M 1998 *J. Magn. Magn. Mater.* **177** 607

[10] Adachi K , Sato K , Okimori M , Yamaguchi G , Yasuoka H , Nakamura Y 1975 *J. Phys. Soc. Jpn.* **48** 81

[11] Barakat S , Braithwaite D , Alireza P , Grube K , Uhlarz M , Wilson J , Pfleiderer C , Flouquet J , Lonzarich G 2005 *Physica B* **359—361** 1216

[12] Wang L , Chen T Y , Leighton C 2004 *Phys. Rev. B* **69** 094412

[13] Hiraka H , Endoh Y 1994 *J. Phys. Soc. Jpn.* **63** 4573

[14] Hiraka H , Endoh H 1999 *J. Phys. Soc. Jpn.* **68** 36

[15] Adachi K , Matsui M , Kawai M 1979 *J. Phys. Soc. Jpn.* **46** 1474

[16] Hiraka H , Endoh Y 1996 *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** 3740

[17] Pfleiderer C , McMullan G J , Julian S R , Lonzarich G G 1997 *Phys. Rev. B* **55** 8330

[18] Grigera S A , Perry R S , Schofield A J , Chiao M , Julian S R , Lonzarich G G , Ikeda S I , Maeno Y , Millis A J , Mackenzie A P 2001 *Science* **294** 329

Ferromagnetic quantum phase transition in $\text{Cd}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ 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 16 July 2008 ; revised manuscript received 16 August 2008)

Abstract

In $\text{Cd}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ system , a transition from ferromagnetic to paramagnetic state occurs near $x = 0.11$. In order to research the physical properties of the samples near this transition , polycrystalline samples of $\text{Cd}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($0.0 \leq x \leq 0.16$) were prepared. And their structure and resistivity were measured. It is found that the ferromagnetic transition temperature T_C is suppressed by Se doping in the relation $T_C \sim (1-x)^{1/2}$. And the ferromagnetic phase transition goes from the second to the first order. The temperature dependence of resistivity , $\rho(T)$, shows a Fermi-liquid behavior , $\rho(T) = \rho_0 + AT^2$, in $\text{Cd}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($x < 0.08$) samples , while the non-Fermi liquid behavior of $\rho(T)$ occurs in the samples near a critical concentration $x = 0.11$. It is suggested that the phase transition near $x = 0.11$ is a quantum phase transition , and the quantum critical spin fluctuation at zero temperature results in non - Fermi liquid behavior.

Keywords : quantum phase transition , spin quantum fluctuation , $\text{Cd}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$

PACC : 7127 , 7550D , 7590

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2006CB601003) and the Program for Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University of Ministry of Education of China (Grant No. IRT0754).

[†] Corresponding author. E-mail : mhfang@zju.edu.cn