

USb₂ 单晶的生长、磁性和输运性质研究

谢东华, 赖新春, 谭世勇, 张文, 刘毅, 冯卫, 张云, 刘琴, 朱燮刚, 袁秉凯, 方运

(表面物理与化学重点实验室, 四川 江油 621908)

摘要: 采用 Sb 自助熔剂法成功生长高质量的 USb₂ 单晶, 并研究了磁化率、电阻、磁阻和比热容等性质。研究表明, 中等关联强度的 USb₂ 中的 5f 电子具有巡游和局域双重特征。USb₂ 中的 5f 电子在 260 K 附近开始发生相干, 203 K 由顺磁态转变为反铁磁态, 进行费米面的重构。在 113 K 以下局域的 5f 电子与传导电子发生第一次杂化使费米面附近电子结构发生变化。在 54 K 以下通过第二次杂化使得费米面附近形成了杂化能隙。在更低温度下晶体场效应对物理性质也产生了一定的影响。

关键词: USb₂; 助熔剂法; 磁化率; 输运性质

中图分类号: TL62⁺⁷

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)08-2128-05

铀基化合物因为 U 5f 电子的多体相互作用而具有纷繁复杂的强关联特性, 如隐藏序^[1,2], 非传统超导序^[3,4], 磁有序^[5]及超导磁有序共存^[6-8]。中等关联强度的反铁磁材料 USb₂ 具有丰富的物理性质, 是研究关联效应较为理想的材料^[9]。USb₂ 属于反 Cu₂Sb 型四方结构 ($a=0.4270$ nm, $c=0.8784$ nm), 空间群为 P4/nmm (No.129), 具有相对较高的反铁磁转变温度 ($T_N \sim 203$ K)^[10,11]。经中子衍射研究表明, USb₂ 的磁结构为在 c 轴方向位于同层的铀原子磁矩呈铁磁性排列, 各层间的铀原子磁矩在 c 轴方向上形成了 ($\uparrow\downarrow\uparrow$) 铁磁交替排列的反铁磁序^[12]。

低温下的 de Haas-van Alphen (dHvA) 实验表明 USb₂ 是由非等轴圆柱片构成了准二维费米面^[13]。USb₂ 的角分辨光电子能谱表明费米能级附近的窄能带具有较小的色散^[14-16]。共振光电子测量证实了 USb₂ 的 5f 电子与传导电子进行了杂化^[17]。虽然对 USb₂ 的物理性质及电子结构已经开展了大量研究, 但是其丰富的物性变化与费米面附近的电子结构的演化过程并未详尽分析, 没有形成完整的解释。因此本研究根据近期生长出的 USb₂ 高质量单晶, 分析物理性质及其蕴涵的费米面附近电子结构演化机制, 以进一步认识 U 5f 电子的特征和关联材料的性质。

1 实验

采用过量 Sb 作为自助熔剂的方法生长 USb₂ 单

晶。在手套箱中, U 块 (99.7%) 与 Sb 粒 (99.9999%) 按 1:15 原子比分别称取后混合放入坩埚中, 将坩埚置于石英管内并抽真空至 4×10^{-3} Pa, 然后采用氢氧焰将装有原料及坩埚一端的石英管密封。在管式炉内升温至 1150 °C 保持 24 h, 以 4 °C/h 的速率缓慢降温至 700 °C, 取出石英管倒置入离心机内进行高温离心分离, 获得了 $14 \times 7 \times 1.5$ mm³ 的 USb₂ 单晶 (图 1 插图)。

以下的实验均采用经解理后的 USb₂ 单晶样品进行分析。采用 X 射线衍射法确定 USb₂ 单晶的结构及取向。在物理性质综合测量系统上测试 2~300 K 范围内磁场分别沿 a 轴和 c 轴的磁化率。采用四探针法测量 2~300 K 范围内电流分别沿 a 轴和 c 轴方向的零场及磁场下的电阻, 外加磁场方向与电流方向垂直。在物理性质综合测量系统上采用热弛豫法测量 2~220 K 范围内的比热。

2 实验结果

图 1 为所获得 USb₂ 单晶的 X 射线衍射图。从图中可以看出, 仅出现 (001) 晶面簇的衍射峰, 表明晶体表面沿 c 轴有很好的取向。由 (001) 面计算出的晶格常数 c 为 0.8780 nm, 与以前文献报道的结果一致^[15]。

图 2 为外加磁场分别沿 a 轴、 c 轴的磁化率 χ 随温度的变化关系。 χ - T 曲线在 203 K 时出现明显的转折, 表明发生了顺磁-反铁磁转变。在温度高于 203 K 的顺磁区域, 磁化率满足居里-外斯定律(图 2 插图)。

收稿日期: 2015-08-21

基金项目: 国家自然科学基金青年基金 (11504341); 中国工程物理研究院科学技术发展基金 (2014A0301013)

作者简介: 谢东华, 男, 1979 年生, 博士生, 表面物理与化学重点实验室, 四川 江油 621908, 电话: 0816-3620178, E-mail: xiedonghua79@163.com

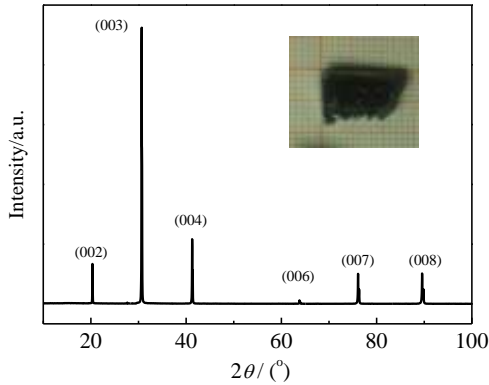


图 1 USb₂ 单晶的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of USb₂ single crystal (inset vs photograph of the single crystal)

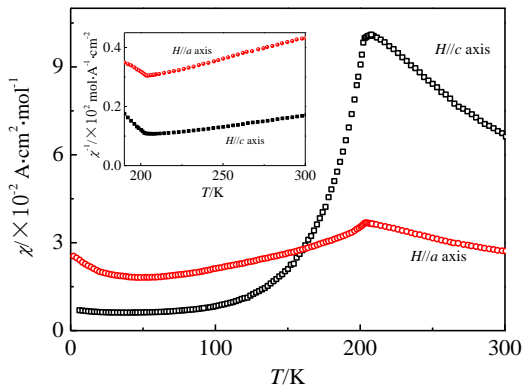


图 2 磁场平行于 USb₂ 单晶 *a* 轴、*c* 轴的磁化率与温度的关系
Fig.2 Temperature dependence of magnetic susceptibility measured with $H=800 \text{ kA m}^{-1}$ parallel to *a* axis and *c* axis (inset displays temperature dependence of reciprocal magnetic susceptibility at high temperature)

应用居里-外斯定律 $\chi(T)=\chi_0+C/(T-\theta_p)$ 拟合 220~300 K *c* 轴的实验数据, 得到居里-外斯温度 θ_p 为 65 K, 居里常数 C 为 $16.9 \text{ A cm}^2 \text{ kmol}^{-1}$, 从而计算得到的有效磁矩 μ_{eff} 为 $3.37 \mu_B/U$, 与文献报道相符^[9]。另外一个值得注意的特征是两个方向的磁化率在 42 K 附近均出现了极小值。

图 3 为电流分别平行于 USb₂ *a* 轴和 *c* 轴的电阻率与温度的曲线。*a* 轴电阻率在 203 K 以下突然降低, 表明形成了反铁磁序; 然后随着温度降低电阻率急剧减小。2 K 时的剩余电阻率为 $1.88 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, 剩余电阻比率 (RRR = ρ_{RT}/ρ_{2K}) 为 150, 这比以前文献报道的 USb₂ 单晶的 RRR (~80) 高的多^[13, 18], 表明单晶质量高。另外, 随着温度的升高, *a* 轴电阻率在 T_N 与 260 K 内轻微的增加然后开始微小的降低, 从而在 260 K 附

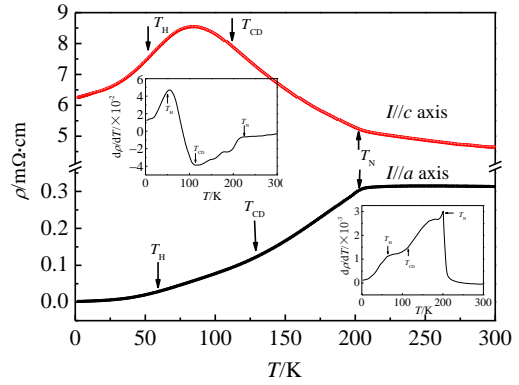


图 3 *a* 轴和 *c* 轴的电阻率随温度的变化曲线

Fig.3 Electrical resistivity of USb₂ single crystal versus temperature along *a* axis and *c* axis (upper and lower insets are the first derivative of resistivity for *c* axis and *a* axis, respectively)

近形成最大值。在 Aoki 的单晶样品中并没有观察到这种现象^[9, 13, 18], Wawryk 在质量较高的单晶 (RRR ~ 80) 中也观察到了同样的现象。这些细微差别可能与样品的质量有关。这表明只有在高质量单晶中才能更清楚的观察到一些潜在的内秉性质。

在 T_N 以上时, *c* 轴电阻率随着温度的降低仅有很小的增大; 在 T_N 以下, 随着温度的降低, *c* 轴电阻率逐渐增大并在 85 K 达最大值后降低, 形成了驼峰。该现象与以前文献报道的结果相同^[9]。

从两个方向的电阻率随温度的变化曲线上发现多段的斜率变化明显。为了更清楚地研究 USb₂ 的性质, 对其进行了一阶求导处理。图 3 上下插图分别是 *c* 轴和 *a* 轴电阻率的一阶导数曲线。两个曲线均在 203, 113 和 54 K 3 个温度点出现了突变, 分别记为 T_N, T_{CD}, T_H , 如图中箭头所示。

图 4 为 USb₂ 的各向异性比率 (ρ_c/ρ_a) 与温度的关系。在高温下, USb₂ 的各向异性比率较小且几乎不随温度的变化而改变。随着温度的降低, 各向异性比率在 113 K 附近开始增大, 在 54 K 增幅显著增大, 在 2 K 时各向异性比率达到 365。这与已报道的实验结果存在较大的差异。Aoki 等获得的 ρ_c/ρ_a 在 23 K 时达最大值 190 然后降低^[18]; Wawryk 的 ρ_c/ρ_a 在 60 K 达最大值 90 然后降低^[9]。而本试样在低温实验范围内, ρ_c/ρ_a 随温度降低一直增加。另一种表示各向异性的方式 $(\rho_c-\rho_{c0})/(\rho_a-\rho_{a0})$ 的趋势与 Wawryk 的结果相似^[9]。他的数据在 23 K 达最大值 280 后随温度的降低而降低, 本实验样品同样在 23 K 时达最大值 80 后随温度的降低而降低。

图 5 为在磁场下 2 个方向的电阻随温度的变化关系。这里磁阻 MR 定义为 $MR = [\rho(H) - \rho(0)] / \rho(0) \times 100\%$ 。温度高于 85 K，磁场对两个方向的电阻率无影响；温度低于 85 K，磁场会使得电阻率都增大。*a* 轴磁阻在 85 K 以下开始增加，并在 23 K 左右出现了拐点；随着磁场增大，磁阻增加趋势更明显，在 2 K 和 9 T 的条件下，磁阻达 350 (图 5a 插图)。磁场对 *c* 轴电阻的影响较小。85 K 以上的磁阻几乎为 0，在 85 K 以下，磁阻仅有较小的增加，在 23 K 达最大值 28% 后降低 (图 5b 插图)。

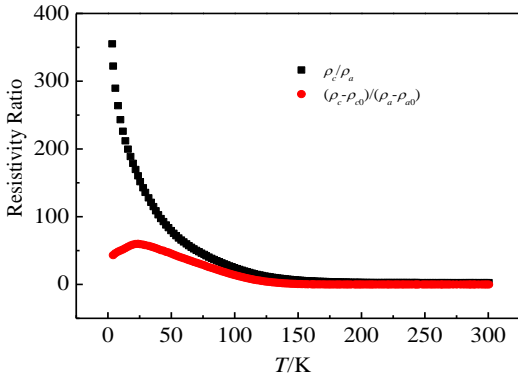


图 4 USb₂ 的各向异性比率与温度的关系

Fig.4 Temperature dependence of anisotropy resistivity ratio for USb₂

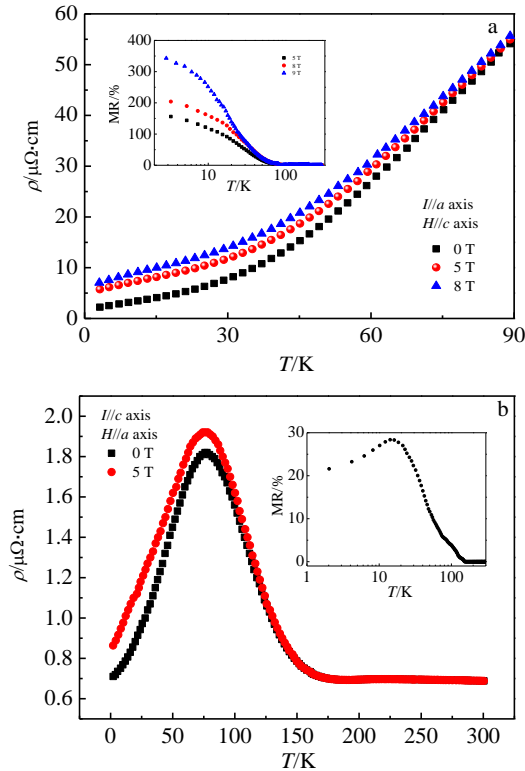


图 5 电流分别沿 *a* 轴和 *c* 轴的磁场电阻与温度的关系

Fig.5 Electrical resistivity of USb₂ single crystal versus temperature along *a* axis (a) and *c* axis (b) under various applied fields (inset shows temperature dependence of the corresponding magnetoresistance)

条件下，磁阻达 350 (图 5a 插图)。磁场对 *c* 轴电阻的影响较小。85 K 以上的磁阻几乎为 0，在 85 K 以下，磁阻仅有较小的增加，在 23 K 达最大值 28% 后降低 (图 5b 插图)。

图 6 为比热容 (*C/T*) 随温度的变化关系。样品的 *C/T* 在 203 K 时突变，对应于 USb₂ 发生了顺磁-反铁磁相变；在 *T_{CD}* 附近出现了小的扭折；在 *T_H* 处出现了极大值。在低温下比热容可简单的表达为 $C = \gamma T + \beta T^3$ (考虑到 USb₂ 为较高转变温度的反铁磁化合物，低温下磁和声子对比热容的贡献可简单的认为与 T^3 成正比)。经拟合后，电子比热系数 γ 为 25 mJ K⁻² mol⁻¹ (图 6 插图)，这与以前文献报道的结果相符。该值介于普通金属与重费米子材料之间，意味着 USb₂ 为中等关联强度的材料。

3 讨论

两个方向的磁化率除了在 203 K 时观察到源于反铁磁相变的突然转变外，还在 42 K 均出现了极小值 (*c* 轴更明显)，这主要是晶体场效应引起的。当晶体场相互作用对交换相互作用有影响时，磁有序态的磁化率将会出现奇异性质。在 CeSb 和 CeBi 中，同样观察到因交换相互作用和晶体场相互作用竞争而导致磁化率产生奇异性质：低温磁化率上翘^[19]。居里外斯定律拟合出的 USb₂ 的有效磁矩 3.37 μ_B/U。在铁磁性化合物 UGa₂ 中的有效磁矩为 3.07 μ_B/U，从而认为 5f 电子是完全局域的。5f² 和 5f³ 电子组态中有效磁矩分别为 3.58 μ_B/U 和 3.62 μ_B/U。USb₂ 的有效磁矩介于完全局域的磁矩和完全巡游的自由 U³⁺ 或 U⁴⁺ 离子的磁矩之间，表明该化合物中的 5f 电子特征具有双重特征，即部分 5f 电子巡游，部分 5f 电子局域。

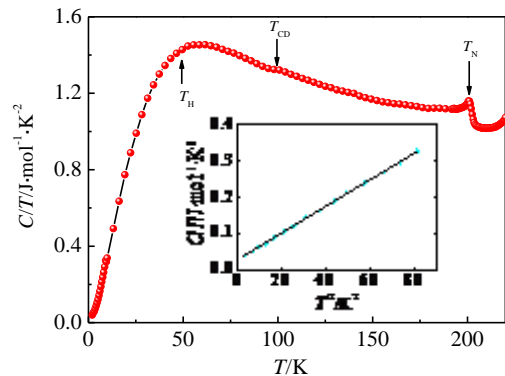


图 6 比热容-温度关系曲线

Fig.6 Temperature dependence of specific heat in the form of *C/T* (inset is T^2 -dependence of specific heat in the form of *C/T* in the range from 2 K to 9 K)

在 a 轴方向的电阻率曲线中,除了在 T_N 观察到电阻急剧降低外,在 260 K 附近出现了最大值,这主要由于轴磁矩开始发生相干作用所致。从近藤点阵模型可知,当温度降低到一定的时候,周期排列的 U 磁矩逐渐形成了以传导电子为中介的间接相互作用, U 局域磁矩对传导电子发生相干散射使得电阻开始降低。电阻开始减小的温度可定义为相干温度,实际上相干散射过程在较高温度就已经开始了,所以在反铁磁转变温度以上的 260 K 附近形成了较宽的峰。

从电阻率曲线、各向异性电阻比率及磁阻曲线综合分析, USb₂ 在反铁磁转变温度以下进行了多次费米面重构。通常,在磁有序态时 5f 电子主要通过 3 种形式改变费米面的结构: 1) 通过引入新的布里渊区边界和磁性的能隙 (5f 电子磁矩有序时产生的能隙), 可近似认为是能带折叠过程, 顺磁态费米面折叠为磁性单胞的小布里渊区; 2) 通过几乎局域的 5f 电子与传导电子杂化; 3) 通过 5f 电子贡献晶体势。

J. Qi 采用超快光谱实验分析认为 USb₂ 除了在 T_N 发生反铁磁转变时会形成能隙外,在更低温度时还会因杂化和能带重整打开能隙; 并且 USb₂ 在 T_N 附近的超快光谱实验现象与反铁磁自旋密度波 UNiGa₅ 的现象很相似^[20]。随着温度降低, a 轴电阻率在 203 K 急剧降低, c 轴电阻率反而会增加。这结合光谱实验表明 USb₂ 在 203 K 时局部打开能隙, 并可能形成了反铁磁自旋密度波。

中子散射实验表明在 T_N 以下, USb₂ 在 c 轴方向上形成了($\uparrow\downarrow\uparrow$)铁磁交替排列的反铁磁序^[12]。这种排列使得 c 轴方向上磁性单胞是化学单胞的两倍, 磁布里渊区变小至顺磁态布里渊区的一半。dHvA 实验表明 USb₂ 的费米面由顺磁态的褶皱圆柱费米面转变为磁有序态的两个圆柱费米片; 同时顺磁态的长椭圆形费米面转变为两个圆柱型费米面^[13,18]。在 203 K 及以下的 30 ~ 40 K 温度范围内, 一阶导数曲线上出现不光滑及鼓包的现象, 这正反应了由顺磁态进入反铁磁态后通过第一种方式对费米面进行强烈重整的过程。

通过第一种方式完成费米面的重构后, 在 T_{CD} (~113 K), a 轴和 c 轴的电阻率斜率发生明显变化, 这是 USb₂ 中的局域 U 5f 电子与传导电子发生了第一次杂化。 c 轴电阻率曲线与电荷密度波材料 TiSe₂ 的电阻率变化趋势非常相似^[21]; 并且作者在 USb₂ 的扫描隧道显微镜实验中观察到电荷密度波的现象。因此, 作者认为 USb₂ 在 T_{CD} 以下通过杂化形成了准二维材料经常出现的一种有序态—电荷密度波。

USb₂ 的电阻率和比热容 (C/T) 都在 T_H 发生变化, 这是 USb₂ 中的局域 U 5f 电子与传导电子发生了第二次

杂化, 进一步改变费米面的结构所致。这次杂化使得在费米能级附近形成杂化能隙, 导致费米能级态密度逐渐减少, 低温的电阻率斜率减小。在磁场作用下, 磁场增强了局域电子与传导电子的耦合强度, 增强了自旋散射, 从而表现出明显的磁阻效应。低温下, U 5f 电子与传导电子发生各向异性杂化, 使得两个方向的磁阻也表现出不同的效应。在 T_H 以下 C/T 陡降, 同样证实了 5f 电子与传导电子杂化使得费米面附近态密度降低。

c 轴的电阻率在 85 K 附近形成驼峰是第一次杂化形成电荷密度波后逐渐向第二次杂化过渡所致。两个方向的磁阻在 85 K 时开始增加, 表明局域的 U 5f 电子与传导电子在 85 K 左右已逐渐开始发生作用; 只是温度降低 T_H 附近, 杂化作用占主导使得磁阻和各向异性比率陡增, 比热容斜率和电阻斜率发生变化。

在更低温度下, 晶体电场效应和杂化双重作用使得 USb₂ 费米面进行进一步重构, 这不但造成磁矩不稳定性增强而导致磁化率曲线出现极小值, 而且电阻率、比热容在 15 K 左右的斜率再次发生变化。

低温范围内, 两个方向的电阻率、磁阻呈现明显的各向异性, 这是因为费米面的重构使得电子结构准二维特征明显增强。从晶体结构来看, U 原子和 Sb 原子沿 c 轴层状堆积排列, U 原子层与 Sb 原子层的层间距较大, 可以认为传导的轴平面与 Sb 平面是相对独立的, 从而呈现出各向异性特征。从能带结构来看, 低温下 USb₂ 沿布里渊区的 c 轴形成了圆柱型费米面, 具有典型的准二维结构特征^[13, 15, 18], 因此与费米面结构密切相关的电输运性质呈现出明显的各向异性。

4 结 论

采用 Sb 自助熔剂法能够获得高质量的 USb₂ 单晶。USb₂ 中的 5f 电子具有巡游和局域双重特征。USb₂ 为中等关联强度的材料。USb₂ 中的 5f 电子在 260 K 附近开始发生相干, 203 K 由顺磁态转变为反铁磁态, 并因布里渊区变小费米面开始重构。在 113 K, 局域的 5f 电子与传导电子发生第一次杂化使费米面附近电子结构发生变化。在 54 K 以下通过第二次杂化并在费米面附近形成了杂化能隙。在更低温度下晶体场效应与杂化双重作用使得 USb₂ 费米面进一步重构, 磁矩不稳定性增强。

参考文献 References

- [1] Santander-Syro A F, Klein M, Boariu F L *et al.* *Nature Physics*[J], 2009, 5(9): 637
- [2] Elgazzar S, Rusz J, Amft M *et al.* *Nature Materials*[J], 2009,

- 8(4): 337
- [3] Aoki D, Huxley A, Ressouche E *et al.* *Nature*[J], 2001, 413: 613
- [4] Taillefer L. *Nature Physics*[J], 2013, 9(8): 458
- [5] Fujimori S I, Saitoh Y, Okane T *et al.* *Nature Physics*[J], 2007, 3(9): 618
- [6] Mathur N D. *Nature*[J], 1998, 394: 39
- [7] Lorenz B, Chu C W. *Nature Materials*[J], 2005, 4(7): 516
- [8] Saxena S, Agarwal P, Ahilan K *et al.* *Nature*[J], 2000, 406(6796): 587
- [9] Wawryk R. *Philosophical Magazine*[J], 2006, 86(12): 1775
- [10] Chen S P, Hawley M, Van Stockum P *et al.* *Philosophical Magazine*[J], 2009, 89(22-24): 1881
- [11] Wawryk R, Mucha J, Misiorok H *et al.* *Philosophical Magazine*[J], 2010, 90(6): 793
- [12] Leciejewicz J, Troć R, Murasik A *et al.* *Physica Status Solidi (b)*[J], 1967, 22(2): 517
- [13] Aoki D, Wiśniewski P, Miyake K *et al.* *Journal of the Physical Society of Japan*[J], 1999, 68(7): 2182
- [14] Arko A, Joyce J, Andrews A *et al.* *Philosophical Magazine B*[J], 1997, 75(4): 603
- [15] Guziewicz E, Durakiewicz T, Butterfield M *et al.* *Physical Review B*[J], 2004, 69(4): 045102
- [16] Yang X, Riseborough P, Durakiewicz T *et al.* *Philosophical Magazine*[J], 2009, 89(22-24): 1893
- [17] Takahashi T. *Surface Review and Letters*[J], 2002, 9(02): 995
- [18] Aoki D, Wisniewski P, Miyake K *et al.* *Philosophical Magazine B*[J], 2000, 80(8): 1517
- [19] Wang Y L, Cooper B R. *Physical Review B*[J], 1970, 2(7): 2607
- [20] Qi J, Durakiewicz T, Trugman S A *et al.* *Physical Review Letters*[J], 2013, 111(5): 057402
- [21] Morosan E, Zandbergen H W, Dennis B S *et al.* *Nature Physics*[J], 2006, 2: 544

Growth, Magnetic and Transport Properties of USb₂ Single Crystal

Xie Donghua, Lai Xinchun, Tan Shiyong, Zhang Wen, Liu Yi, Feng Wei, Zhang Yun, Liu Qin, Zhu Xiegang,
Yuan Bingkai, Fang Yun

(Science and Technology on Surface Physics and Chemistry Laboratory, Jiangyou 621908, China)

Abstract: High-quality single crystals of USb₂ were grown by the Sb self-flux method. The magnetic susceptibility, resistivity, magnetoresistance and specific heat were measured. The results indicate that the 5f electrons in USb₂ with a moderately correlated electron system exhibit dual characteristics of localized and itinerant behaviors. The 5f electrons of USb₂ begin to cohere around 260 K. USb₂ transforms from paramagnetic into antiferromagnetic at 203 K and the reconstruction of the Fermi surface occurs. The electronic structure near Fermi surface is further changed through the first hybridization between the localized 5f electrons and the conduction electrons below 113 K. The second hybridization opens one energy gap near the Fermi surface below 54 K. The crystal field effects also influence physical properties at lower temperatures.

Key words: USb₂; flux method; magnetic susceptibility; transport properties

Corresponding author: Lai Xinchun, Ph. D., Professor, Science and Technology on Surface Physics and Chemistry Laboratory, Jiangyou 621908, P. R. China, Tel: 0086-816-3620187