



You have downloaded a document from
RE-BUS
repository of the University of Silesia in Katowice

Title: Wpływ efektu domieszkowania na stan izolatorów Kondo CeNiSn i CeRhSb

Author: Marcin Fijałkowski

Citation style: Fijałkowski Marcin. (2014). Wpływ efektu domieszkowania na stan izolatorów Kondo CeNiSn i CeRhSb. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIWERSYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

Wpływ efektu domieszkowania na stan izolatorów Kondo CeNiSn i CeRhSb

Marcin Fijałkowski

Rozprawa doktorska

Promotor: Prof. dr hab. Andrzej Ślebarski



Uniwersytet Śląski

Instytut Fizyki im. Augusta Chełkowskiego

Zakład Fizyki Ciała Stałego

Katowice, 2014

SPIS TREŚCI

Podziękowania	v
Lista skrótów	vii
1. Wstęp	1
1.1. cele pracy.....	2
2. Zagadnienia teoretyczna	5
2.1. Ciecz Fermiego	5
2.2. Ciężkie fermiony	6
2.3. Hybrydyzacja. Model Andersona.	7
2.4. Efekt Kondo	9
2.5. Teoria Andersona dla jednej domieszki.	12
2.6. Model Coqblina-Schrieffera.....	13
2.7. Model Cornuta-Coqblina	14
2.8. Sieci Kondo	16
2.9. Diagram Doniacha	17
2.10. Nielandauowska ciecz fermionowa	17
2.11. Metody obliczeniowe	19
3. Metody pomiarowe	20
4. Rezultaty i analiza pomiarów	21
4.1. Wprowadzenie	21
4.2. Analiza rentgenowska	23
4.2. Własności termodynamiczne	26

4.2.1. Ce _{1-x} La _x RhSb.....	26
4.2.2. CeNi _{1-x} Rh _x Sn	37
4.2.3. CeRhSn _{1-x} In _x	42
4.2.4. CeRh _{1-x} Pd _x Sb	49
5. Badanie wpływu domieszkowania na zmianę energii hybrydyzacji.....	53
5.1. Dyskusja wyników eksperymentalnych	62
5.2. Porównanie wyników	63
6. Najważniejsze wnioski	66
7. Literatura	67
8. Wykaz opublikowanych prac.....	70
9. Najważniejsze moje prace związane tematycznie z rozprawą doktorską	71

PODZIĘKOWANIA

Chciałbym wyrazić moje najszczerze podziękowania dla mojego promotora prof. dr hab. Andrzeja Ślebarskiego, który był niewyczerpanym źródłem inspiracji i motywacji do napisania niniejszej rozprawy. Jego zapał i pomoc pozwoliła mi przezwyciężyć różne problemy podczas mojej pracy naukowej. Poza tym jestem bardzo wdzięczny za jego krytyczne uwagi.

Dziękuję całej grupie pracowników Zakładu Ciała Stałego, profesorom i kolegom, za ich pomoc. W szczególności chciałbym podziękować za dyskusje oraz cenne uwagi dr hab. Jerzemu Gorausowi.

Praca była sfinansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2011/01/N/ST3/03476.

SPIS SKRÓTÓW

- AF Antyferromagnetyk (albo antyferromagnetyzm)
- AKI Antyferromagnetyczny izolator Kondo
- DOS Gęstość stanów elektronowych
- FM Ferromagnetyk, ferromagnetyzm
- G-S Gunnarsson-Schönhammer
- HF Ciężki fermion (Heavy fermion)
- ICF Model fluktuacji jonowej
- KI Izolator Kondo
- QCP Kwantowy punkt krytyczny
- NFL Nieladauowska Ciecz Fermiego
- MF Pole uśrednione
- PAM Periodyczny model Andersona
- SG Szkło spinowe
- SC Nadprzewodnik (lub nadprzewodnictwo)
- SFM (Strongly ferromagnetic phase) Faza ferromagnetyczna
- WFM (Weakly ferromagnetic phase) Słaby ferromagnetyzm

Zjawiska kooperatywne stanowią aktualne zagadnienia współczesnej fizyki materii skondensowanej. Celem tych badań jest lepsze zrozumienie związku pomiędzy własnościami fizycznymi materiału, jego strukturą i zachowaniem się cząstek, które ten materiał tworzą. W zakresie naszych zainteresowań są materiały z silnymi korelacjami typu elektron-elektron. Takie oddziaływania prowadzą do występowania nowych stanów kwantowych, jak ciężkofermionowe nadprzewodnictwo „niekonwencjonalne”, ciężkofermionowe ciecze kwantowe, przemiany kwantowe, kwantowy punkt krytyczny i inne. Tematem mojej rozprawy doktorskiej są badania struktury elektronowej i własności termodynamicznych izolatorów Kondo (IK) - są to materiały z bardzo wąską przerwą energetyczną na poziomie Fermiego, która powstaje w wyniku silnej hybrydyzacji pomiędzy „ciężkimi” elektronami $4f$ i elektronami z pasma przewodnictwa. Opis stanu podstawowego opieramy na modelu Andersona dla periodycznej sieci Kondo, który dla związków ceru przewiduje różne stany podstawowe, magnetyczne włączając stan paramagnetycznego izolatora Kondo.

Celem tej pracy jest zbadanie wpływu domieszkowania na stabilność przerwy energetycznej w znanych już wcześniej izolatorach Kondo $CeRhSb$ i $CeNiSn$ metalami przejściowymi z grupy metali 3d, 4d oraz podstawianie Ce atomami La lub Sb atomami Sn lub In. Wykazano, że domieszkowanie prowadzi do zmiany liczby elektronów walencyjnych, zmienia też efekt hybrydyzacji pomiędzy elektronami f i pasmem przewodnictwa. Wpływ energii hybrydyzacji $f-s$ i liczby elektronów walencyjnych na stan podstawowy izolatora przeanalizowano w oparciu o pomiary struktury elektronowej wyznaczonej przy pomocy metody XPS i z obliczeń *ab initio*. Wyniki uzyskane z pomiarów linii 3d Ce XPS analizowano w oparciu o model Andersona i metodę zaproponowaną przez Gunnarssona-Schönhammera. Wykazano, że stan izolatora Kondo powstaje w domieszkowanych układach $CeRhSb$ i $CeNiSn$ w zakresie stężeń domieszki, gdzie efekt hybrydyzacji jest silny, w miarę wzrostu domieszkowania hybrydyzacja $f-s$ maleje, równocześnie zanika przerwa półprzewodnikowa na poziomie Fermiego. Zjawisko zaniku przerwy w miarę wzrostu domieszkowania ma charakter uniwersalny dla zbadanych izolatorów Kondo.

1. CELE PRACY

Praca koncentruje się na badaniach podstawowych i dotyczy bardzo aktualnych problemów związanych z oddziaływaniami pomiędzy silnie skorelowanymi elektronami w związkach Ce. Takie oddziaływania prowadzą do zaistnienia zupełnie nowych stanów kwantowych w ciężko fermionowych cieczach kwantowych w okolicy kwantowego punktu krytycznego. W takich materiałach elektrostatyczne oddziaływanie kulombowskie (U) w częściowo zlokalizowanych powłokach f elektronowych prowadzi do oddziaływań, które uwidaczniają się w dużej masie efektywnej nawet 1000 razy większej od masy spoczynkowej elektronu. Odstępstwa od temperaturowych zależności w podatności magnetycznej, elektronowym cieple właściwym, czy oporności przewidzianych teoretycznie dla cieczy Fermiego są obecnie głównym tematem zarówno w fizyce eksperymentalnej, jak i teorii ciała stałego. Dla tzw. nielandauowskich cieczach kwantowych wykazano logarytmiczny lub potęgowy wzrost ciepła właściwego C_e i podatności χ w zakresie niskich temperatur $T < 1-10$ K, oraz oporność elektryczną $\rho \sim T$. Z eksperymentalnego punktu widzenia metale, które są w sąsiedztwie niestabilności magnetycznych (tzn. blisko kwantowego punktu krytycznego) stanowią atrakcyjny materiał do badania kwantowych przemian fazowych. Przez zastosowanie zewnętrznego ciśnienia, pola magnetycznego lub w wyniku podstawiania innymi pierwiastkami niektóre układy na bazie Ce , U lub Yb można w $T \rightarrow 0$ w ciągły sposób przeprowadzić ze stanu uporządkowania magnetycznego do stanu paramagnetycznego. Punkt rozgraniczający obie fazy: magnetyczną i niemagnetyczną nazywamy kwantowym punktem krytycznym (QCP). W ostatnich latach wykazano dla kilku stopów związków pomiędzy fluktuacjami magnetycznymi w QCP i niekonwencjonalnym nadprzewodnictwem, przykładem jest $CeRhIn_5$. Osobną grupę stanowią kwantowe punkty krytyczne na progu metalizacji obserwowane w wyniku domieszkowania izolatorów (półprzewodników) Kondo.

Do izolatorów Kondo zaliczamy m. in. $CeRhSb$, $CeNiSn$, $Ce_3Bi_4Pt_3$ i inne. Są to materiały w których silna hybrydyzacja pomiędzy stanami f -elektronowymi i pasmem przewodnictwa prowadzi w periodycznej sieci Kondo do uformowania się wąskiej przerwy energetycznej około 1-10 meV. Z eksperymentalnego punktu widzenia izolatorem Kondo jest układ w którym oporność elektryczna ma aktywacyjny charakter, podatność w zakresie przerwy maleje do wartości 0 dla $T \rightarrow 0$, oraz spełnione jest prawo skalowania: " $\rho \cdot \chi = \text{const.}$ " [1]. Prawo skalowania [1] spełnione jest dla większości izolatorów Kondo, również dla izolatora d -elektronowego: $FeSi$ [2] i ma charakter uniwersalny [3].

Domieszkowanie izolatora Kondo $CeRhSb$ metalem Sn o różnej liczbie elektronów walencyjnych prowadzi w $CeRhSb_{1-x}Sn_x$ do przemiany półprzewodnik Kondo - metal dla krytycznej koncentracji $x = 0.12$. Tak, więc w związkach $CeRhSb_{1-x}Sn_x$ obszar $x < 0.12$ jest półprzewodnikiem, natomiast dla $x > 0.12$ wykazano nielandauowską ciecz fermionową. Dla punkt $x = 0.12$ wykazano obecność nowego QPC [4].

Jednym z bardziej atrakcyjnych modeli teoretycznych opracowanych dla sieci Kondo jest model Andersona, rozwinięty przez Doradzińskiego i Spałka [5]. Autorzy tej pracy policzyli diagram fazowy dla magnetycznej/niemagnetycznej sieci Kondo na płaszczyźnie $V-n$, gdzie dla określonej wartości energii korelacji $U \neq 0$, V oznacza energię hybrydyzacji pomiędzy elektronami f i pasmem przewodnictwa, a n jest liczbą elektronów przewodnictwa na atom Ce (węzeł). Ten model przewiduje stan izolatora Kondo dla $n=2$ i $V > 350$ meV przy założeniu, że szerokość pasma jest około 1 eV. Jednym z zadań tej pracy jest analiza stanu podstawowego domieszkowanego izolatora Kondo w oparciu o model Andersona-Doradzińskiego-Spałka. W celu weryfikacji modelu wyznaczono eksperymentalnie energię hybrydyzacji V i liczbę elektronów n . Te dwie wielkości możliwe są do określenia z widm 3d Ce XPS. W oparciu o model Andersona dla domieszki Kondo [6] i teoretyczny model Gunnarssona-Schönhammera [7] można wyznaczyć z dokładnością ok. 20% zarówno wartość V , jak i n z pomiaru widm Ce 3d XPS. Tą metodę do oszacowania wartości elementu macierzy hybrydyzacyjnej stosujemy z powodzeniem w zespole prof. Ślebarskiego, szczegóły w pracy [8]. Metoda szczególnie przydatna jest do wyznaczania wielkości V dla szeregów np. $CeRhSb_{1-x}Sn_x$, w takim przypadku błąd pomiaru jest podobny dla wszystkich składników x szeregu, a wyniki uzyskane dla poszczególnych składników x mają charakter porównawczy.

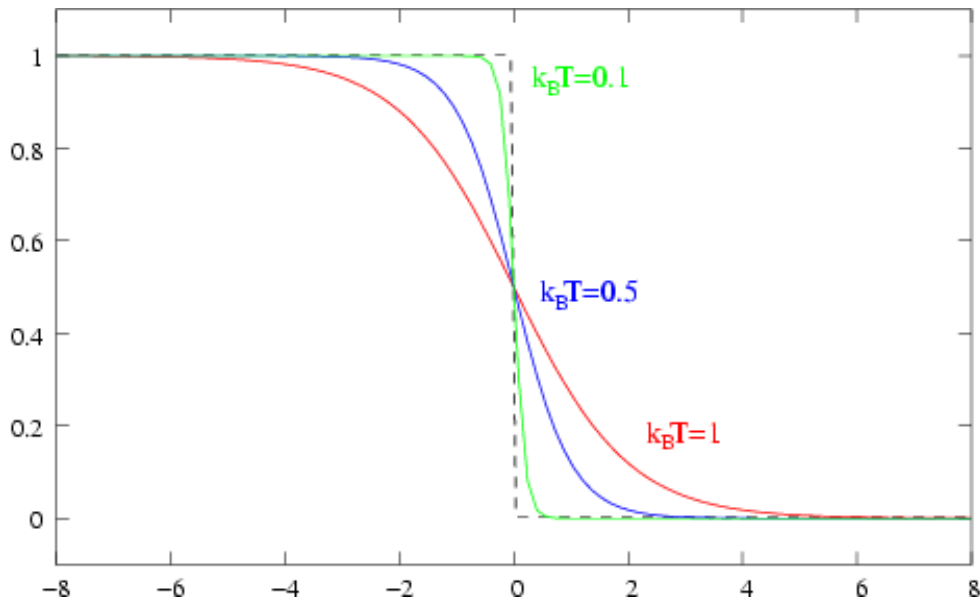
Przedmiotem rozprawy doktorskiej było kontynuowanie prac w celu lepszego zrozumienia mechanizmu formowania się przerwy w izolatorze Kondo. Domieszki dobierano tak, aby ich liczba elektronów walencyjnych była różna o 1 względem odpowiedniego elementu matrycy IK. W przypadku szeregu $Ce_{1-x}La_xRhSb$ i $Ce_{1-x}La_xNiSn$ zbadano wpływ "dziur Kondo" na przerwę energetyczną izolatora. Wykazano dla małych wartości x formowanie się polaronów i w efekcie stan szkła spinowego. W przypadku układu metalicznego $CeRhSn_{1-x}In_x$ wykazano, że energia hybrydyzacji V nie zmienia się ze wzrostem domieszkowania, a stan podstawowy układu jest metaliczny. Nasze eksperymentalne obserwacje mają potwierdzenie w obliczeniach struktury elektronowej, które wykonał dr hab. Jerzy Goraus.

2. ZAGADNIENIA TEORETYCZNE

Model metalu zaproponowany przez Sommerfelda opiera się na założeniu, że elektrony przewodnictwa w metalu nie oddziałują ze sobą (tworzą tzw. gaz Fermiego). Wykazano jednak, że w przypadku wielu metali, a zwłaszcza z magnetycznym stanem podstawowym jest to jednak zbyt duże uproszczenie, ponieważ nie wyjaśnia wielu obserwowanych zjawisk fizycznych. Dlatego, też zaczęto rozwijać modele, w których elektrony oddziałują ze sobą (tworzą tzw. ciecz Fermiego-Landau). Silne korelacje elektronowe prowadzą do "wzmocnienia" podatności Pauliego, elektronowego ciepła właściwego oraz do oporności $\rho \sim T^2$ w zakresie bardzo niskich temperatur ($T \ll \theta_D$). W ostatnich 20 latach badane są przemiany kwantowe pomiędzy fazą magnetyczną i cieczą landauowską w QCP zarówno teoretycznie [9], jak i eksperymentalnie [10].

2. 1. CIECZE FERMIEGO

W celu wyjaśnienia nietypowych własności fizycznych ciekłego ^3He , którego atomy (ze względu na nieparzystą liczbę cząstek elementarnych ze spinem połówkowym) są fermionami (w przeciwieństwie do ^4He , którego atomy mają spin całkowity i są bozonami) Landau opracował w 1956 roku fenomenologiczną teorię dla układu oddziałujących fermionów [11]. Układ ten nazwany został cieczą Fermiego dla odróżnienia od układu nieoddziałujących fermionów, czyli gazu Fermiego. Szybko okazało się, że model ten – z tej racji, że jest bardzo ogólny i nie wnika w mikroskopowy charakter oddziaływań pomiędzy fermionami, opisuje dobrze nie tylko własności ciekłego ^3He , ale również własności metali w niskich temperaturach. Landau wykazał, że oddziaływania w cieczy Fermiego można również traktować jako kwazicząstki będące fermionami, do opisu których można użyć odpowiednio zmodyfikowanych równań opisujących elektrony w gazie Fermiego. W szczególności rozkład Fermiego–Diraca dla kwazicząstek w cieczy Fermiego musi zostać zastąpiony rozkładem ze zredukowanym skokiem na powierzchni Fermiego. Na Rys 2.1. przedstawiono typowy rozkład Fermiego w $T=0$ i w $T \neq 0$, na $\epsilon_F f(\epsilon)=1/2$.



Rys. 2.1. Rozkład Fermiego-Diraca dla różnych temperatur

O ile w przypadku gazu Fermiego w $T = 0$ skok ten wynosi zawsze 1, o tyle w przypadku cieczy Fermiego ma on wartość $0 \leq z \leq 1$, gdzie z jest parametrem opisującym wagę kwazicząstki – jest on tym mniejszy im silniejsze są oddziaływania w cieczy Fermiego. Kwazicząstkę w cieczy Fermiego można sobie wyobrazić, jako fermion oddziałujący z otoczeniem w taki sposób, że jego ruch zostaje spowolniony przez co zachowuje się on tak, jakby miał większą masę. Inaczej mówiąc, kwazicząstka w modelu Landaua jest to fermion „ubrany” w oddziaływania, a przez to mający masę efektywną większą od masy „swobodnego” fermionu. A im większe są oddziaływania, tym większa jest masa efektywna kwazicząstek, bo tym mniejsza jest ich ruchliwość.

2. 3. CIĘŻKIE FERMIONY

Model cieczy Fermiego znalazł zastosowanie w opisie niskotemperaturowych własności prostych metali, w których masy efektywne są zwykle niewiele wyższe od masy elektronu swobodnego. Dużo bardziej spektakularne zastosowanie znalazła teoria Landaua w układach silnie skorelowanych elektronów, w których masa efektywna kwazicząstek m^* może osiągać nawet 10^3 masy elektronu swobodnego m_e . Stąd kwazicząstki w tych układach nazwane zostały ciężkimi fermionami, a same układy –układami ciężko fermionowymi. Ze względu na wzbudzenia termiczne, które w ciałach stałych są w temperaturze pokojowej dużo silniejsze, niż rozpatrywane oddziaływania między

elektronami, stan cieczy Fermiego związany z formowaniem się ciężkich fermionów można zaobserwować w omawianych układach wyłącznie w niskich temperaturach (w praktyce poniżej 10 K). Ponieważ masa efektywna kwazicząstek silnie wpływa na własności fizyczne cieczy Fermiego, obecność ciężkich kwazicząstek objawia się przede wszystkim, jako silnie powiększony współczynnik Sommerfelda elektronowego ciepła właściwego oraz wyraźnie wzmocniona podatność Pauliego elektronów przewodnictwa.

Układy ciężkofermionowe są to zwykle związki międzymetaliczne zawierające atomy ceru, iterbu i uranu, które posiadają częściowo zapełnioną powłokę $4f$ lub $5f$. Najbardziej znanymi przykładami takich związków są: $CeAl_3$ [12], $CeCu_2Si_2$ [13], $CeCu_6$ [14], $YbAl_3$ [15], UPt_3 [16] i UBe_{13} [17].

2. 4. HYBRYDYZACJA. MODEL ANDERSONA

Mikroskopowy charakter oddziaływań w układach ciężkofermionowych można wyjaśnić w oparciu o model opracowany przez Andersona w celu wyjaśnienia nietypowych zachowań domieszek magnetycznych statystycznie rozproszonych w matrycy metalicznej. Model ten zakłada, że ilość tych domieszek w metalu jest na tyle mała, że nie oddziałują one w żaden sposób ze sobą. W modelu tym rozważa się oddziaływanie zlokalizowanych elektronów z powłok d lub f ze zdelokalizowanymi elektronami z powłok s i p tworzącymi pasmo przewodnictwa. Dla energii $U \sim 3-6\text{eV}$ porównywalnej z energią szerokości pasma przewodnictwa możliwe jest przechodzenie elektronów $4f$ do pasma przewodnictwa i z powrotem. Takie przeskoki (fluktuacje) elektronów $4f$ powodują, że można mówić o hybrydyzacji zlokalizowanych elektronów $4f$ ze zdelokalizowanymi elektronami przewodnictwa (lub inaczej o mieszaniu się stanów zlokalizowanych i zdelokalizowanych). Stopień hybrydyzacji jest opisywany tzw. złotą regułą Fermiego, która wywodzi się z teorii procesów rozpraszania i wyraża prawdopodobieństwo (na jednostkę czasu) rozproszenia elektronu z jednego stanu do drugiego w obecności pewnego potencjału rozproszeniowego.

W modelu Andersona rolę takiego potencjału spełnia macierz hybrydyzacyjna V , a rozproszenie polega na przejściu elektronu z pasma przewodnictwa do stanu zlokalizowanego na domieszce magnetycznej i z powrotem (lub odwrotnie: ze stanu zlokalizowanego do pasma przewodnictwa i z powrotem). Wtedy złota reguła Fermiego przyjmuje postać:

$$\Gamma = \pi V^2 N(E_f) \quad (1.1)$$

gdzie V jest średnim elementem macierzy hybrydyzacyjnej, a $N(E_f)$ jest elektronową gęstością stanów na poziomie Fermiego. W zależności od tego, jaką wartość ma Γ w porównaniu z energią wiązania E_0 niezaburzonego poziomu $4f$ wyróżnić można trzy zakresy silnych korelacji, którym odpowiadają różne typy zachowań magnetycznych (własności fizycznych):

1) $\Gamma \ll E_0$ – stabilna powłoka $4f$

W tym przypadku prawdopodobieństwo przechodzenia elektronu z powłoki $4f$ do pasma przewodnictwa jest bliskie zeru, stąd hybrydyzacja stanów zlokalizowanych ze zdelokalizowanymi praktycznie nie występuje. Z takim obrazem mamy zwykle do czynienia w związkach, które wykazują tendencję do uporządkowania magnetycznego. Obowiązuje tu model Heisenberga z ewentualnym uwzględnieniem pola krystalicznego. Wartościowość jonów magnetycznych jest liczbą całkowitą, a podatność (przy zaniedbaniu pola krystalicznego) spełnia prawo Curie–Weissa.

2) $\Gamma < E_0$ – efekt Kondo

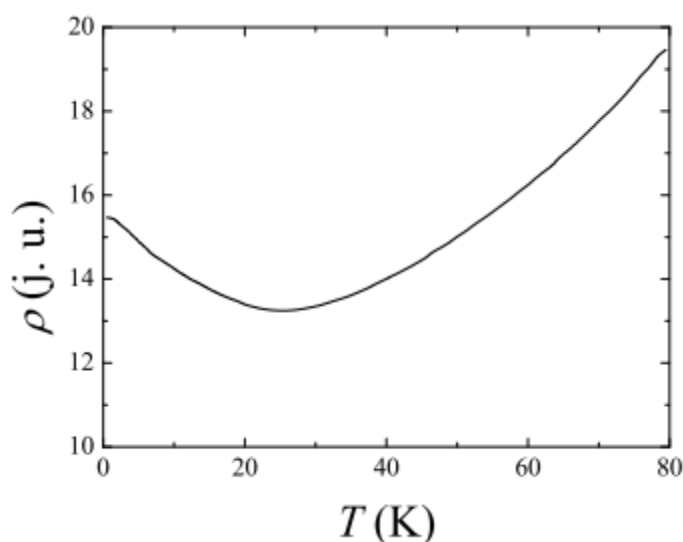
Jest to przypadek, w którym hybrydyzacja jest już na tyle znacząca, że można ją zaobserwować we własnościach fizycznych w niskich temperaturach, choć powłoki elektronowe $4f$ są dobrze zlokalizowane, a wartościowość jonów magnetycznych jest bliska liczby całkowitej. W szczególności w wysokich temperaturach nadal obowiązuje prawo Curie–Weissa, podczas gdy w niskich temperaturach pojawia się już silny paramagnetyzm Pauliego.

3) $\Gamma \gg E_0$ – niestabilna powłoka $4f$

Hybrydyzacja między stanami zlokalizowanymi i zdelokalizowanymi jest już bardzo silna, stąd wartościowość jonów magnetycznych znacząco odbiega od wartości całkowitej. Dlatego też obszar ten nazywa się często mieszaną lub fluktuującą wartościowością. Objawia się on silnym paramagnetyzmem Pauliego (podatność jest co najmniej o rząd większa niż w prostych metalach) w szerokim zakresie temperatur.

2.5. EFEKT KONDO

Teoria Grinaesena przewiduje, że oporność elektryczna "czystego" metalu wykazuje zależność $\rho \sim T^5$ [11] dla $T \ll \theta_D$. W najniższych temperaturach pojawia się oporność resztkowa ρ_0 ze względu na obecność defektów i innych niedoskonałości kryształu. W latach trzydziestych ubiegłego stulecia zaobserwowano pojawienie się minimum w temperaturowej zależności oporu elektrycznego niemagnetycznych metali takich, jak: miedzi, srebra czy złota, domieszkowanych niewielką ilością pierwiastków magnetycznych z niepełną powłoką 3d, np. kobaltu czy żelaza (Rys.2.2) w zakresie niskich temperatur $T \ll \theta_D$.



Rys.2.2.Przebiegu oporu elektrycznego dla miedzi domieszkowanej żelazem [8].

Jun Kondo [18] teoretycznie opisał to anomalne zachowanie $\rho(T)$. Wykazał, że dla $T \rightarrow 0$ $\rho \sim -\ln T$ w wyniku rozpraszania elektronów przewodnictwa na domieszkach magnetycznych, co może być opisane hamiltonianem Heisenberga:

$$H = -2J\vec{S}\vec{\sigma}, \quad (1.2)$$

w którym J to całka wymiany opisująca oddziaływanie, pomiędzy spinem domieszki \vec{S} oddziałującej ze spinem elektronu przewodnictwa $\vec{\sigma}$. Temperaturowa zależność oporności elektrycznej $\rho \sim -\ln T$, pochodzącej od rozpraszania na jonach magnetycznych w niemagnetycznej matrycy wyraża zależność [18]:

$$\rho_{mag} = \frac{3\pi n}{2e^2 \hbar E_f} J^2 S(S+1) \left[1 - 4JD(E_f) \ln \left(\frac{k_B T}{D_0} \right) \right] \quad (1.3)$$

gdzie m oraz e to masa i ładunek elektronu, S to całkowity spin domieszki, $N(E_f)$ jest gęstością stanów na powierzchni Fermiego, a D to parametr odcięcia. Powyższa zależność została wyprowadzona przy założeniu, że $J < 0$ (oddziaływania wymienne mają charakter antyferromagnetyczny). Siła rozpraszania na domieszkach magnetycznych wzrasta wraz ze spadkiem temperatury w odróżnieniu od rozpraszania na fononach, co skutkuje pojawieniem się minimum w oporze elektrycznym w niskich temperaturach. Niedoskonałości modelu Kondo dla $T \rightarrow 0$ to rozbieżność funkcji $\ln T$. Zagadnienie to znane jest w literaturze jako problem Kondo.

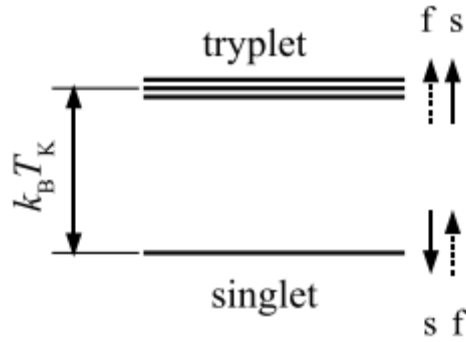
Rozwiązanie problemu Kondo zostało zasugerowane przez Abrikosova [19 i 20]. Zauważył on, że po zastosowaniu rachunku zaburzeń wyższych rzędów rozbieżność logarytmiczna pojawia się nie w $T=0$ K, ale w pewnej skończonej temperaturze T_K , nazwanej temperaturą Kondo. Dalsze badania nad tym zagadnieniem były prowadzone przez Suhla i Nagaokę [21]. W ich wyniku usunięta została nieciągłość w T_K . Prace te dalej były rozwijane przez Hamanna [22], który podał zależność oporu elektrycznego zgodną z obserwacją eksperymentalną:

$$\rho_{mag} = \frac{R_0}{2} \left(1 - \frac{\ln(T/T_K)}{[(\ln(T/T_K))^2 + \pi^2 S(S+1)]^{1/2}} \right), \quad (1.4)$$

gdzie R_0 jest maksymalną wartością oporu, osiąganą w 0 K. Powyższe równanie bardzo dobrze opisuje opór elektryczny w wyższych temperaturach i nie ma osobliwości w T_K , jednakże poniżej T_K zależności oporu uzyskane eksperymentalnie oraz te obliczone za pomocą powyższego wzoru różnią się dość znacznie. W rzeczywistych układach zamiast logarytmicznej obserwuje się najczęściej prostą zależność potęgową:

$$\rho_{mag} = R_0 \left[1 - \left(\frac{T}{\Theta_R} \right)^2 + O \left(\frac{T}{\Theta_R} \right)^4 \right], \quad (1.5)$$

Za przyczynę niezgodności modelu Kondo do opisu eksperymentalnej zależności $\rho(T)$ poniżej temperatury Kondo uznano pojawienie się silnego sprzężenia pomiędzy elektronami przewodnictwa, a spinem domieszki tj. rezonansowego rozpraszania elektronów przewodnictwa na domieszkach magnetycznych. Jego skutkiem jest całkowite ekranowanie momentu magnetycznego domieszki przez elektrony przewodnictwa i formowanie się *singletowego*, niemagnetycznego stanu podstawowego w odległości $k_B T_K$ poniżej magnetycznego stanu trypletowego [23].



Rys.2.3. Mechanizm powstawanie efektu Kondo - formowanie się *singletowego* stanu podstawowego.

Opór elektryczny w wysokich temperaturach daje się przybliżyć zależnością $R(T) \sim -\ln T/T_K$, a podatność magnetyczna wyraża się równaniem [24]:

$$\chi_{imp}(T) = \frac{g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B T} \left[1 - \frac{S+1/2}{S(S+1)} - \ln(T/T_K)^{-1} + O(\ln(T/T_K))^{-1/2} \right], \quad (1.6)$$

która w wysokich temperaturach przechodzi w prawo Curie-Weissa $\chi(T) \sim 1/(T - \theta_p)$, gdzie θ_p jest temperaturą Curie-Weissa. W pobliżu i poniżej θ_p zgodność teorii z eksperymentem jest już tylko jakościowa, ponieważ rzeczywista podatność magnetyczna układów pojedynczych domieszek Kondo spełniają proste zależności potęgowe:

$$\chi_{imp}(T) = \chi_0 \left[1 - \left(\frac{T}{\Theta_\chi} \right)^2 + O\left(\frac{T}{\Theta_\chi} \right)^4 \right] \quad (1.7)$$

Ponadto można pokazać, że w temperaturach $T \ll T_K$ (czyli tam, gdzie z powodu ekranowania zanika spin domieszki) opór elektryczny, podatność magnetyczna i ciepło właściwe układów pojedynczych domieszek Kondo spełniają przewidywania Landaua dla cieczy Fermiego. W szczególności, jak pokazał Nozières [25]:

$$R_{imp}(T) = 2R_0 \left[1 - \alpha \left(\frac{T}{\Theta_R} \right)^2 \right] \quad (1.8)$$

$$\chi_{imp}(T) = (g\mu_B)^2 \rho_0 \left[1 - \left(\frac{\delta\rho_0}{\rho_0} \right)^2 + \dots \right] \quad (1.9)$$

oraz

$$C_{imp}(T) = \frac{\pi^2}{3} \delta\rho_0 k_B T \quad (1.10)$$

gdzie $\delta\rho_0$ jest przyrostem gęstości stanów na powierzchni Fermiego związanym z formowaniem się kwazicząstek.

2.6. TEORIA ANDERSONA DLA JEDNEJ DOMIESZKI

Stan podstawowy w modelu Kondo jest niezdegenerowany. Spin domieszki $S=1/2$ jest w pełni skompensowany przez spiny elektronów przewodnictwa. Model Andersona bazuje na tym, że orbital domieszki (d albo f) hybryduje z pasmem przewodnictwa, Hamiltonian Andersona, uwzględnia oddziaływania kulombowskie na węzle d lub f oraz efekty hybrydyzacyjne ma postać [24]:

$$H = \sum_{k,\sigma} \varepsilon_k n_{k,\sigma} + \sum_{\sigma} \varepsilon_f n_{f,\sigma} + U n_{f\uparrow} n_{f\downarrow} + \sum_{k,\sigma} V_{f,k} (c_{k,\sigma}^+ c_{f,\sigma} + c_{f,\sigma}^+ c_{k,\sigma}) \quad (1.11)$$

$\sum_{k,\sigma} \varepsilon_k n_{k,\sigma}$ energia kinetyczna elektronów z pasma przewodnictwa traktowanych,

jak elektrony swobodne

$n_{k,\sigma}$ - operator liczby elektronów przewodnictwa o wektorze falowym k i spinie σ

ε_k - energia kinetyczna elektronu o wektorze falowym k

$\sum_{\sigma} \varepsilon_f n_{f,\sigma}$ - niezaburzona energia stanów $4f$ zlokalizowanych na atomie domieszki

$n_{f,\sigma}$ - operator liczby elektronów w stanie $4f$ o spinie σ

ε_f - niezaburzona energia elektronu w stanie $4f$

$U n_{f\uparrow} n_{f\downarrow}$ - energia oddziaływania kulombowskiego elektronów na węzle

$$U = \int |\varphi_f(r_1)|^2 |\varphi_f(r_2)|^2 e^2 |r_1 - r_2|^{-1} dr_1 dr_2$$

Dla dużych wartości $U \sim 5-6\text{eV}$ oddziaływanie kulombowskie zwykle prowadzi do tworzenia się zlokalizowanych stanów magnetycznych w metalach.

$\sum_{k,\sigma} V_{f,k} (c_{k,\sigma}^+ c_{f,\sigma} + c_{f,\sigma}^+ c_{k,\sigma})$ - człon opisujący efekty hybrydyzacyjne, czyli oddziaływanie stanów

$4f$ zlokalizowanych na atomie domieszki z pasmem przewodnictwa, gdzie

$V_{f,k}$ - macierz hybrydyzacji, opisująca przejścia między stanami $4f$
i pasmem przewodnictwa
 c^+ - operator kreacji
 c - operator anihilacji

2.7. MODEL COQBLINA-SCHRIEFFERA

W domieszkach zawierających niezapełnioną powłokę $4f$ np. w cerze, inaczej niż w pierwiastkach d -elektronowych moment orbitalny nie jest wygaszony. Hamiltonian wymiany s - f jest zapisywany [26]:

$$H = -2J(g-1)\vec{j}\vec{\sigma}, \quad (1.12)$$

gdzie J jest stałą sprzężenia, g - czynnikiem Landego, $\vec{\sigma}$ - momentem spinowym, a \vec{j} - całkowitym momentem pędu domieszki. Powyższa zależność prowadzi jednak do nieprawidłowych rezultatów. Ponieważ w przypadku ceru g przyjmuje wartość $6/7$, tym samym czynnik $g-1$ jest mniejszy od zera. Wynika z tego, że aby efekt Kondo mógł wystąpić całka wymiany J powinna być dodatnia, co jest sprzeczne z obliczeniami przeprowadzonymi dla metali przejściowych. Nie da się zatem wyjaśnić pochodzenia efektu Kondo w związkach ceru za pomocą powyższego hamiltonianu. Rozwiązanie tego zagadnienia przedstawili Coqblin i Schrieffer [26]. Wyszli oni od uproszczonego hamiltonianu Andersona:

$$H = H_0 + H_1 \quad (1.13)$$

gdzie

$$H_0 = \sum_{k,M} \varepsilon_k n_{kM} + \sum_{k,M} \varepsilon_F n_M + \frac{1}{2} U \sum_{k,M} n_M n_M, \quad (1.14)$$

oraz

$$H_1 = \sum_{k,M} (V_{kf} c_{kM}^+ c_M + V_{kf}^* c_M^+ c_{kM}) \quad (1.15)$$

Spin domieszki σ został tu zastąpiony z -tową składową M całkowitego momentu pędu. Pod uwagę został wzięty tylko człon podstawowy domieszki z momentem $j = 5/2$ tj. wpływ pierwszego poziomu wzbudzonego dla $j = 7/2$ uznano za zanedbywalnie mały. Twórcy modelu przeprowadzili transformację Schrieffera-Wolffa [27] zastępując człon hybrydyzacyjny członem wymiany efektywnej. Taka operacja mogła być wykonana jedynie

przy założeniu, że wartościowość ceru (Ce^{3+}) jest całkowita - co oznacza, że poziom $4f$ zajmowany jest przez jeden elektron. Nowy hamiltonian ma postać [27]:

$$H = \sum_{k,M} \varepsilon_k n_{kM} - J \sum_{kk'MM'} c_{k'M}^+ c_{kM} \left(c_M^+ c_{M'} - \frac{\delta_{MM'}}{2j+1} \sum_{M''} n_{M''} \right) \quad (1.16)$$

gdzie całka wymiany jest wyrażona jako:

$$J = \frac{|V_{k_F}|^2 U}{\varepsilon_F (\varepsilon_F + U)}. \quad (1.17)$$

Okazało się, że dla tak zmodyfikowanego hamiltonianu Andersona można otrzymać minimum w oporze elektrycznym i jego zależność logarytmiczną, także w przypadku domieszek ceru.

2.8. MODEL CORNUTA-COQBLINA

W procesie rozpraszania typu Kondo istotny jest w przypadku jonu Ce wpływ pola krystalicznego. Pole kulombowskie pochodzące od ligandów rozszczepia sześciokrotnie zdegenerowany stan podstawowy ceru na dublet i kwartet w przypadku symetrii regularnej lub na trzy dublety kramersowskie dla niższej symetrii układu. Cornut oraz Coqblin [28] na bazie modelu Andersona i Schrieffera-Wolffa uwzględniali wpływ pola krystalicznego w efekcie Kondo na domieszkach Ce [28]:

$$H = \sum_{k,M} \varepsilon_k n_{kM} - \sum_{kk'MM'} J_{MM'} c_{k'M}^+ c_{kM} \left(c_M^+ c_{M'} - \delta_{MM'} \langle n_M \rangle \right) + \sum_{k,k',M} v_{MM} c_{k'M}^+ c_{kM} \quad (1.18)$$

gdzie

$$v = V_{MM} - J_{MM} \langle n_M \rangle. \quad (1.19)$$

Dla związków ceru oczekiwać należy, że odpychanie kulombowskie jest znacznie silniejsze, niż oddziaływanie pola krystalicznego ($U \gg E_M$). W takim przypadku całka wymiany redukuje się do:

$$J_{MM'} = \frac{|V_{kf}|^2}{2} \left(\frac{1}{E_M} + \frac{1}{E_{M'}} \right), \quad (1.20)$$

gdzie E_M i $E_{M'}$ są odległościami poziomów: podstawowego i wzbudzonego w wyniku rozszczepienia w polu krystalicznym. Za pomocą postulowanego hamiltonianu została obliczona temperaturowa zależność oporu elektrycznego [28]:

$$\rho_{imp} = R \left(v^2 \frac{\lambda_n^2 - 1}{(2j+1)\lambda_n} J^2 \right) \left(1 + \frac{2n(E_f)\lambda_n J \ln \frac{k_B T}{D_n}}{1 + \frac{v^2 (2j+1)\lambda_n}{J^2 (\lambda_n^2 - 1)}} \right) \quad (1.21)$$

gdzie D_n jest parametrem „odcięcia”, a λ_n to efektywna degeneracja poziomów $4f$, $\lambda_n = \sum_{i=0}^n \alpha_i$, a n jest indeksem najwyższego obsadzonego poziomu.

Tak oszacowany opór elektryczny wykazuje szerokie maksimum w $T \approx \Delta_i/k_B$, natomiast w temperaturach znacznie niższych i wyższych od Δ_i/k_B $\rho \sim -c_k \ln T$, przy czym parametr c_k jest proporcjonalny do $\lambda_n^2 - 1$. W przypadku, gdy poziom podstawowy rozszczepiony jest na trzy dobrze odseparowane dublety, zależność temperaturowa oporu przechodzi przez trzy obszary zależności logarytmicznej. Stosunek parametrów c_k w niskich do c_k wyznaczonego w wysokich temperaturach wynosi odpowiednio 3/35 i 15/35.

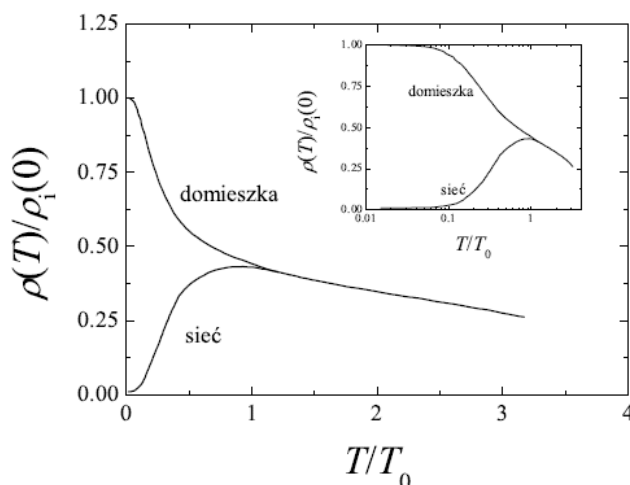
Rozpraszaniu elektronów na poszczególnych poziomach pola krystalicznego można przypisać różne temperatury Kondo:

$$k_B T_K = D_n \exp \left(- \frac{1 + \frac{v^2 (2j+1)\lambda_n}{J^2 (\lambda_n^2 - 1)}}{|J|N(E_f)\lambda_n} \right) \quad (1.22)$$

W niskich temperaturach, gdy obsadzony jest tylko stan podstawowy, T_K jest temperaturą Kondo w tradycyjnym rozumieniu domieszki. Warto wspomnieć, że hamiltonian (1.18) posłużył również do obliczenia temperaturowych zależności siły termoelektrycznej oraz przewodnictwa cieplnego w dobrej zgodzie z danymi eksperymentalnymi [29,30].

2.9. SIECI KONDO

Związki ciężkofermionowe tworzą periodyczną sieć Kondo. Własności termodynamiczne, takich układów są w wysokich temperaturach podobne do własności układów niezależnych domieszek Kondo. Jednak ze względu na periodyczne rozmieszczenie jonów magnetycznych w niskich temperaturach pojawiają się dodatkowe efekty w postaci spójnego (koherentnego) rozpraszania elektronów przewodnictwa, jak również uporządkowania magnetycznego dalekiego zasięgu. Spójne rozpraszanie elektronów przewodnictwa objawia się gwałtownym spadkiem oporu elektrycznego poniżej temperatury koherencji T_{coh} . Podczas, gdy opór elektryczny związku z pojedynczą domieszką logarytmicznie wzrasta z obniżaniem temperatury to w sieci Kondo występuje w T_{coh} maksimum, a następnie silny spadek oporności (Rys.2.4).



Rys.2.4. Opór elektryczny z pojedynczą domieszką [31]

Ponad to dla niemagnetycznej cieczy Fermiego opór elektryczny w zakresie $T \ll \theta_D$ spełnia zależność:

$$\rho(T) = \rho_0 + AT^2, \quad (1.23)$$

gdzie współczynnik proporcjonalności A jest tym większy im silniejsze są efekty korelacji. Periodyczność jonów Ce w sieci Kondo wpływa również na dużą wartość gęstości stanów na powierzchni Fermiego (rezonans Kondo) - co uwidacznia się w podatności i dużej wartości elektronowego ciepła właściwego $\gamma \equiv C(T)/T$ dla $T \rightarrow 0$.

2.10. DIAGRAM DONIACHA

Podstawą do wyjaśnienia obecności QCP jest model Doniacha sformułowany dla jednowymiarowej sieci Kondo. Pomimo prostoty modelu, stanowi on jakościowo dobry opis przemiany kwantowej w QCP w obecności konkurencji oddziaływań magnetycznych RKKY i efektu Kondo. Doniach zauważył, że zarówno oddziaływanie Kondo (reprezentowane przez temperaturę Kondo T_K), jak i oddziaływanie magnetyczne typu RKKY są funkcją iloczynu całki wymiany J oraz gęstości stanów na powierzchni Fermiego $N(E_f)$, [32]:

$$T_K = \exp\left(-\frac{1}{|JN(E_f)|}\right), \quad (1.24)$$

$$T_{RKKY} \sim |JN(E_f)|^2. \quad (1.25)$$

W efekcie występuje współlistnienie dwóch oddziaływań zależnych od wielkości $|JN(E_f)|$. Doniach pokazał ponadto, że w jednowymiarowym układzie domieszek ze spinem $S=1/2$ istnieje pewna krytyczna wartość $|JN(E_f)|_c$, która oddziela stan ze spinem skompensowanym (stan cieczy Fermiego) od stanu z uporządkowaniem magnetycznym w kwantowym punkcie krytyczny QCP. Model Doniacha okazał się bardzo dobrym jakościowo opisem rzeczywistych układów ciężkofermionowych. Zmieniając bowiem wartość parametru $|JN(E_f)|$ poprzez zmianę zewnętrznego ciśnienia hydrostatycznego, zmianę składu chemicznego lub zewnętrznego pola magnetycznego można jakościowo wyjaśnić przemiany kwantowe w QCP dla wielu układów ciężkofermionowych. W obecności QCP obserwuje się zupełnie inne zachowanie $\gamma \equiv C(T)/T$, $\chi(T)$ i $\rho(T)$ niż te, przewidziane teorią Landaua. Takie ciecze kwantowe nazywamy nielandauowskimi cieczami Fermiego („non-Fermi-liquid”).

2.11. NIELANDAUOWSKA CIECZ FERMIONOWA

Dla nielandauowskich cieczy ciężkofermionowych [33]:

- opór elektryczny:

$$\rho(T) = aT^\alpha, \quad \text{gdzie} \quad \alpha < 2, \quad (1.26)$$

- podatność magnetyczna:

$$\chi(T) = T^{-n} \quad \text{lub} \quad \chi(T) \sim -\ln T, \quad (1.27)$$

oraz

$$\gamma \equiv \frac{C(T)}{T} \sim T^{-n} \quad \text{lub} \quad \frac{C(T)}{T} \sim -\ln(T/T_0). \quad (1.28)$$

Własności charakterystyczne dla stanu NFL obserwuje się również w związkach, które znajdują się daleko od QCP. To było przyczyną zaproponowania wielu innych modeli teoretycznych wyjaśniających nietypowe własności niektórych układów f-elektronowych. Ze względu na postulowaną pierwotną przyczynę zachowań NFL można je podzielić na dwie grupy:

1. Kwantowy punkt krytyczny

Przez analogię do klasycznych przejść fazowych wywnioskowano, że kwantowe przejście fazowe w $T = 0$ związane jest z fluktuacjami kwantowo-krytycznymi czyniącymi dany układ niestabilnym magnetycznie. Fluktuacje te są w pobliżu QCP tak silne, że istotnie wpływają na własności fizyczne związków ciężkofermionowych nawet w zakresie temperatur $T > 0$. Ponadto, jak każde przejście fazowe – przejście kwantowe jest gwałtowne i bardzo czułe na niewielkie zmiany parametru kontrolnego (w tym wypadku $|JN(E_f)|$). W praktyce oznacza to, że układ znajdujący się w kwantowym punkcie krytycznym można łatwo przeprowadzić do stanu stabilnego (uporządkowanego magnetycznie lub do stanu cieczy Fermiego) poprzez przyłożenie ciśnienia hydrostatycznego, pola magnetycznego lub niewielkiej zmiany składu chemicznego.

2. Nieporządek strukturalny

Ponieważ lokalne otoczenie może silnie wpływać na wartość całki wymiany odpowiedzialnej za oddziaływanie RKKY i efekt Kondo, nieporządek strukturalny może doprowadzić do przestrzennego rozkładu temperatury uporządkowania magnetycznego (co z kolei może być przyczyną formowania się klastrów magnetycznych o skończonych rozmiarach) oraz do przestrzennego rozkładu temperatury Kondo. Wśród modeli opartych na tym założeniu należy wymienić przede wszystkim model faz Griffiths'a [34] oraz model rozkładu temperatur Kondo [35]. Ponadto warto dodać, że własności NFL obserwuje się, również w układach d-elektronowych, w nadprzewodnikach wysokotemperaturowych, a także w drutach kwantowych i niektórych jednowymiarowych przewodnikach organicznych. Te dwie ostatnie grupy układów dają się opisać w ramach modelu jednowymiarowej cieczy Luttingera rozważającego silne oddziaływania między elektronami. Oddziaływania są znacznie silniejsze niż w modelu cieczy Fermiego i mogą prowadzić do oddzielenia się spinu i ładunku elektronowego.

2.12. OBLICZENIENIA STRUKTURY ELEKTRONOWEJ

Obliczenia struktury elektronowej wykonał dr hab. Jerzy Goraus metodą FPLO (Full Potencial Local Orbital). Efekt domieszkowania zostało zrealizowano w przybliżeniu wirtualnego kryształu (Virtual Crystall Approxination), która jest możliwa do zastosowania ze względu na to, że domieszkowanie ma miejsce przy użyciu sąsiadujących w układzie okresowym pierwiastków. Szczegóły obliczeniowe są podane w pracach [36, 37].

Najważniejsze wyniki tych obliczeń to:

- zaobserwowanie krytycznego zachowania hybrydyzacji $V(x)$ w funkcji ilości domieszki zgodnie z wynikami eksperymentalnymi, które potwierdziły obecność QCP w domieszkowanych związkach $CeNiSn$ i $CeRhSn$ dla koncentracji krytycznej domieszki $x_c \cong 0.1$
- wyznaczenie obecności stanu metalicznego dla koncentracji domieszki większej, niż krytyczna x_c .

3. METODY POMIAROWE

Międzymetaliczne związki ceru otrzymano w postaci polikrystalicznej metodą topienia w piecu łukowym w atmosferze czystego argonu. W celu otrzymania lepszej jednorodności rozkładów atomów próbki przetwarzano kilka razy. Ewentualne pozostałości tlenu w komorze pieca łukowego usuwano przez topienie Al, który pełni rolę absorbentu tlenu. Aby zapewnić najlepszą homogeniczność, próbki były wygrzewane. Dla wszystkich układów wykonano dyfraktogramy rentgenowskie, które nie wykazały obecności faz obcych. Wyznaczono obrazy dyfrakcyjne metodą proszkową na dyfraktometrze Rigaku-Denki D/MAX RAPID II-R z lampą $K\alpha$ z wirującą anodą Ag, grafitowym monochromatorem wiązki padającej (002) oraz płytką obrazową o geometrii Debye-Scherrera. Do proszkowych widm dyfrakcyjnych dopasowano widma obliczone przy użyciu programu FULLPROF z wykorzystaniem kształtu linii pseudo-Voigta.

Oporność właściwa ρ dla wszystkich stopów zbadano metodą czteropunktową z wykorzystaniem wielofunkcyjnego układu PPMS firmy Quantum Design. Również ciepło właściwe pomierzono stosując PPMS z wykorzystaniem niskotemperaturowej przystawki Hel-3, która umożliwia pomiary w zakresie temperatur od 400 mK do 300K. Pomiary oporności i ciepła właściwego wykonano w polach magnetycznych do 9 T.

Pomiary magnetyczne, także wykonano na platformie PMMS stosując odpowiednie przystawki. ACMS to uniwersalny magnetometr DC oraz podatnościomierz służący do pomiaru magnetycznej podatności zmiennoprądowej AC, natomiast opcji VSM użyto do pomiarów namagnesowania w polach magnetycznych do 7T. Część badań magnetycznych wykonano przy użyciu magnetometru SQUID QD-MPMS-XL-7AC firmy Quantum Design w zakresie temperatur od 1.8 do 300K w polach magnetycznych do 7 T.

Widma XPS zostały otrzymane używając spektrometru fotoemisyjnego PHI 5700/600 firmy Physical Electronics przy użyciu promieniowania monochromatycznego AlK_{α} o energii 1486,6 eV. Powierzchnia badana była bezpośrednio po przełamaniu próbki w próżni 10^{-6} Tora. Analizowane widma przeglądowe XPS zawierały tylko śladowe ilości tlenu, który pochodził w wyniku adsorpcji w komorze XPS [38].

Struktura elektronowa dla serii związków została obliczona przy użyciu metody FPLO (FPLO5-00-20 [36]) w przybliżeniu wirtualnego kryształu VCA. Wszystkie obliczenia struktury pasmowej wykonał dr hab. Jerzy Goraus.

4. ANALIZA WYNIKÓW

4.1. WPROWADZENIE

Izolatory Kondo (IK) wykazują efekt Kondo i charakteryzują się bardzo wąską przerwą energetyczną $\sim 10\text{K}$ na poziomie Fermiego. Przerwa energetyczna powstaje wyniku silnej hybrydyzacji pomiędzy stanami f -elektronowymi i pasmem przewodnictwa. Pierwszym znanym izolatorem Kondo jest SmB_6 [39], do dziś odkryto kilka nowych związków – izolatorów Kondo – na bazie ziem rzadkich, m.in. YbB_{12} [40] $\text{Ce}_3\text{Bi}_4\text{Pt}_3$ [41], CeRhSb [42], $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$ [43], CeNiSn [44], TmSe [45]. W przeciwieństwie do zwykłych półprzewodników o wąskiej przerwie energetycznej, przerwa w izolatorach Kondo liniowo zmienia się z temperaturą ($\Delta \sim T$), a dla $T > \Delta/k_B$ [46] materiały te wykazują własności ciężkofermionowe. Ponadto przerwa energetyczna IK jest silnie redukowana polem magnetycznym, ciśnieniem i domieszkowaniem. Celem tej pracy jest wykazanie w jaki sposób domieszkowanie CeRhSb i CeNiSn całkowicie niszczy przerwę półprzewodnikową i w jaki sposób determinuje metaliczne właściwości tych układów. CeRhSb jest półprzewodnikiem Kondo z przerwą energetyczną $\Delta = 8\text{ K}$. W pracy [47] wykazano, że w obszarze izolatora ($T < \Delta/k_B$) występuje stan singletowy (typowy dla układów Kondo) oraz podatność magnetyczna $\chi(T) \rightarrow 0$ z obniżaniem temperatury i oporność właściwa $\rho(T)$ ma charakter aktywacyjny. Ponadto w obszarze IK spełnione jest prawo skalowania $\rho(T)\chi(T) = \text{const}$. Zachowania tego typu obserwuje się również w przypadku pozostałych IK. W tej pracy badam niskotemperaturowe właściwości domieszkowanych i silnie skorelowanych układów f elektronowych: CeRhSb i CeNiSn .

Wpływ podstawienia La w miejsce atomów Ce na własności fizyczne IK CeNiSn i CeRhSb opisano w pracach [48,49]. Domieszkowanie La ($4f^0$) związków ceru prowadzi do ekranowania dziur Kondo [50]. Takie dziury Kondo w IK powodują powstanie polaronów [51]. Należy zauważyć, że liczba nośników dziurowych spowodowanych domieszkami La^{3+} jest mała dla koncentracji $x \leq 0.1$ w obszarze IK. Wykazano, że dla małej koncentracji dziur Kondo stany f -elektronowe są zlokalizowane, a ich szerokość jest proporcjonalna do $x^{1/2}$ [52]. Jednakże, w wyniku utworzenia się pasma dziur Kondo, w miarę wzrostu liczby domieszek ciepło właściwe $C \sim T$ i podatność magnetyczna χ są skończone, gdy $T \rightarrow 0$. Dla krytycznej koncentracji dziur $x = x_{cr} \approx 0,1$ występuje w układzie przemiana izolator-metal.

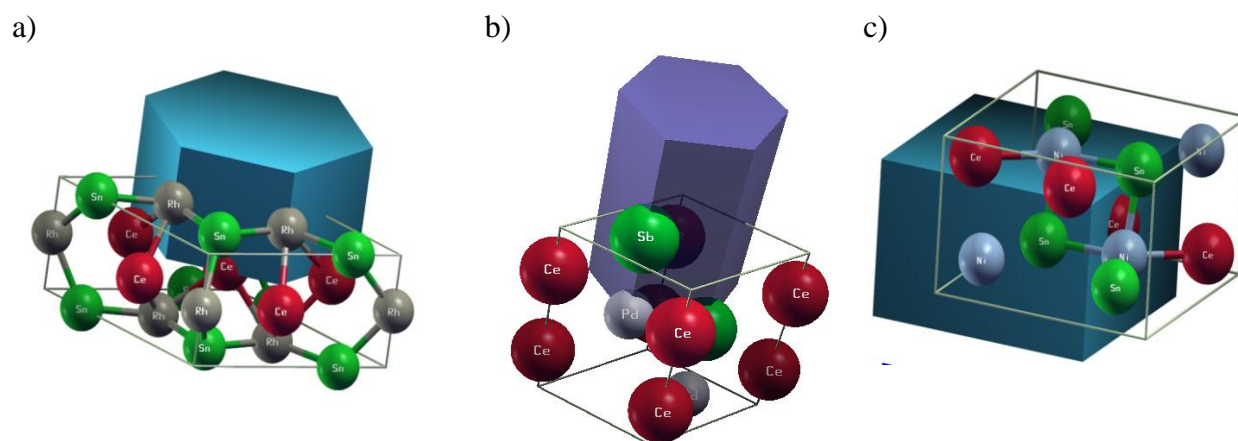
Przykładem formowania się stanu dziur Kondo są szeregi $Ce_{1-x}La_xNiSn$ i $Ce_{1-x}La_xRhSb$ na bazie IK $CeRhSb$ i $CeNiSn$, odpowiednio. Podjęto też próbę wyjaśnienia anomalii podatności, ciepła właściwego i oporności elektrycznej w tych szeregach na bazie formowania się dziur Kondo. Wykazano, że dla małych koncentracji domieszek La ($x < 0.1$) dziury są przyczyną powstania polaronów, które dobrze tłumaczą szkło-spinowy stan układów.

Kolejnym etapem pracy było zbadanie wpływu zmiany liczby elektronów walencyjnych na stan IK. W tym celu otrzymano szeregi $CeRh_{1-x}Pd_xSb$ i $CeNi_{1-x}Rh_xSn$, gdzie liczba elektronów systematycznie wzrastała w wyniku podstawiania Rh atomami Pd lub malała o 1 w przypadku szeregu $CeNi_{1-x}Rh_xSn$. Wykazano, że w obydwu przypadkach efekt zmiany liczby elektronów istotnie wpływa na redukowanie przerwy, która całkowicie zanika dla koncentracji domieszki $x \sim 0,1$. Dokładne badania struktury elektronowej wykazały, że za przemianę IK-metal w każdym zbadanym szeregu istotny wpływ ma efekt hybrydyzacji. W przypadku stanu IK energia hybrydyzacji jest dużo większa od wartości energii w stanie metalicznym.

Prowadzone badania w istotny sposób przyczyniły się do zweryfikowania słuszności modeli teoretycznych. Wydaje się, że teoretyczny model Andersona dla periodycznej sieci Kondo dobrze opisuje układy skorelowane na bazie Ce. Do pełnego uzasadnienia zmiany wartości energii hybrydyzacji V w procesie „metalizacji” IK zbadano też własności fizyczne i strukturę elektronową szeregu $CeRhSn_{1-x}In_x$. Zarówno $CeRhSn$, jak i $CeNiSn$ są metalami i nie wykazują przerwy energetycznej na poziomie Fermiego. Na podstawie analizy widm 3d XPS wykazano, że wartość energii V jest dla całego szeregu bardzo podobna, a szereg $CeRhSb_{1-x}In_x$ jest w całym zakresie koncentracji x metalem. Domieszkowanie atomami In powoduje zmniejszanie się liczby elektronów walencyjnych w układzie $CeRhSb_{1-x}In_x$, podobnie jak to ma miejsce w przypadku $CeRh_{1-x}Pd_xSb$, czy $CeNi_{1-x}Rh_xSb$ jednak wartość energii V nie zmienia się z koncentracją x , przeciwny efekt obserwuje się dla $x = x_c$ w domieszkowanych IK. Wykazano, więc że zmiana energii hybrydyzacji decyduje o przemianie izolator Kondo - metal.

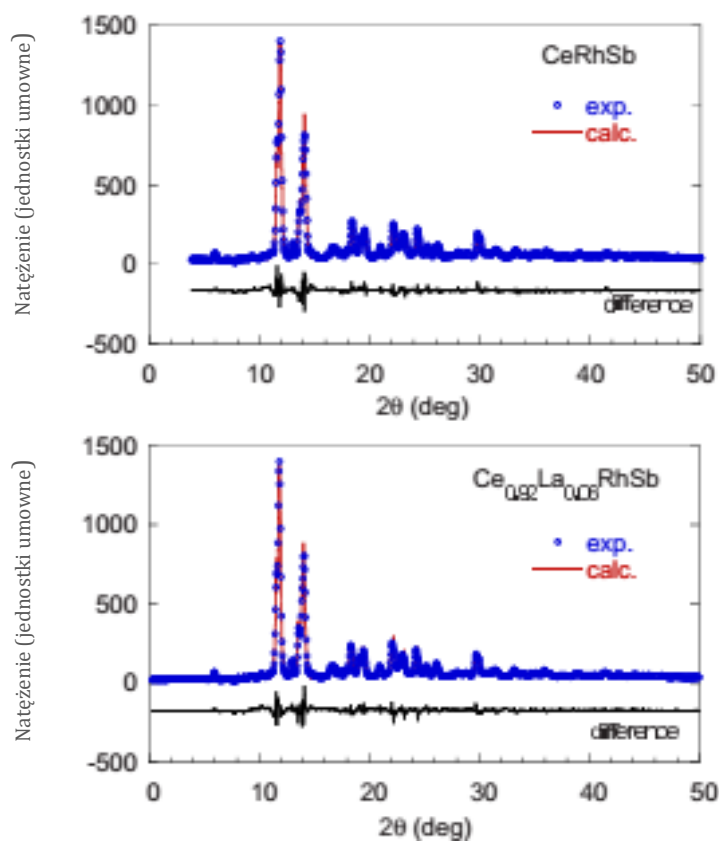
4.2. ANALIZA RENGENOWSKA

W pierwszej kolejności otrzymano polikryształy *CeRhSb*, *LaRhSb* oraz *CeRhSn*, *CeRhIn*, *CeNiSn* i *CePdSb* przez stopienie w łuku odważonych ilości poszczególnych składników. Wszystkie próbki były analizowane metodą dyfrakcji rentgenowskiej w celu potwierdzenia ich jakości i jednofazowości. Następnie otrzymano stopy *Ce_{1-x}La_xRhSb*, *CeNi_{1-x}Rh_xSn*, *CeRhSn_{1-x}In_x* i *CeRh_{1-x}Pd_xSb* przez topienie odpowiednich związków bazowych. W celu zapewnienia jednorodności każdą próbkę kilkakrotnie topiono, a następnie wygrzewano w temperaturze 800° przez 2 tygodnie. Próbki ponownie analizowano metodami dyfrakcji rentgenowskiej i stwierdzono, że są jednofazowe. Związki *CeNi_{1-x}Rh_xSn* krystalizują w strukturze rombowej typu ϵ -TiNiSi (grupa przestrzenna Pnma) dla $x < 0.4$, natomiast dla $x > 0.7$ związki krystalizują w układzie heksagonalnym typu Fe_2P . W obszarze podstawiania $0.4 < x < 0.7$ nie otrzymano jednofazowych związków. W tym obszarze stężeń występuje mieszanina faz ϵ -TiNiSi i Fe_2P . Stopy *Ce_{1-x}La_xRhSb* są jednofazowe ze strukturą typu ϵ -TiNiSn dla $x \leq 0.14$, podobnie związki *CeRh_{1-x}Pd_xSb* dla $x < 0.2$. Natomiast jednofazowe w całym zakresie stężeń $0 \leq x \leq 1$ otrzymano związki *CeRhSn_{1-x}In_x*, które krystalizują w strukturze heksagonalnej o grupie przestrzennej $PN\bar{6}2m$.

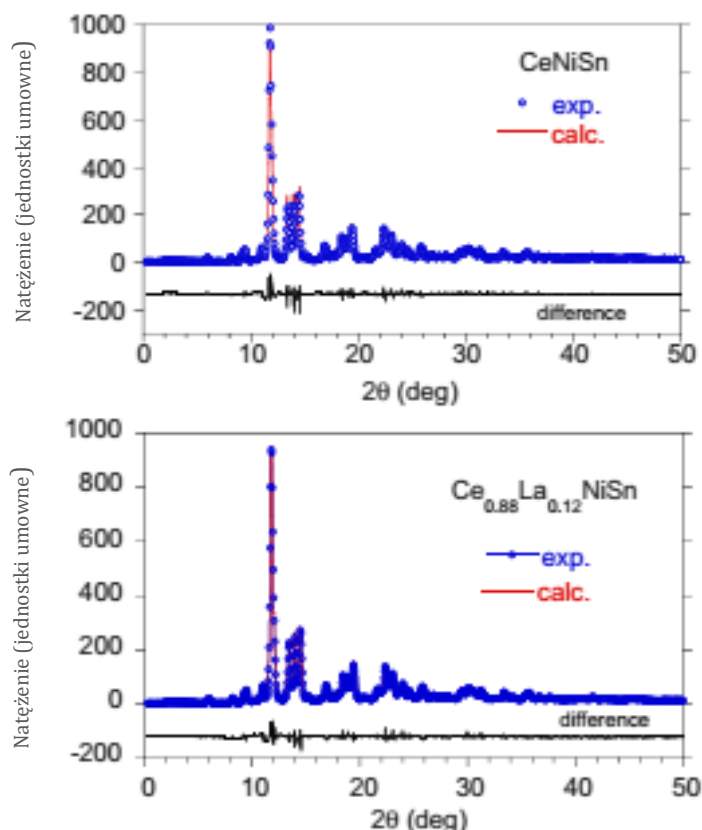


Rys.4.1. Komórki elementarne: a) *CeRhSn*, b) *CePdSb*, c) *CeNiSn*.

Rys.4.2 i 4.3 przedstawiają widma dyfrakcyjne dla kilku wybranych związków z szeregów $Ce_{1-x}La_xRhSb$ i $Ce_{1-x}La_xNiSn$, porównane z najlepszym dopasowaniem obliczonej struktury metodą Rietvelda. Pod każdym dyfraktogramem pokazano również różnicę pomiędzy widmem zmierzonym i obliczonym, która wskazuje na dobre dopasowanie struktury obliczonej. Parametry sieciowe wyznaczone dla $CeRhSb$ lub $CeNiSn$ metodą Rietvelda są w dobrej zgodności z danymi literaturowymi. Miarą dopasowania struktury jest współczynnik Bragga $R = \sum_j w_j |I_{j(0)} - I_{j(c)}|$. W przypadku analizowanych dyfraktogramów dla $Ce_{1-x}La_xRhSb$ i $Ce_{1-x}La_xNiSn$ $R \cong 7\%$, co świadczy o dobrej jakości polikryształów.



Rys. 4.2. Dyfraktogramy dla związków $CeRhSb$ i $Ce_{0.92}La_{0.08}RhSb$; współczynnik Bragga $R \sim 7\%$. Parametry sieciowe: $a = 7,426(7) \text{ \AA}$, $b = 4,624(1) \text{ \AA}$ i $c = 7,869(1) \text{ \AA}$ dla $CeRhSb$; oraz $a = 7,440(0) \text{ \AA}$, $b = 4,624(1) \text{ \AA}$ i $c = 7,872(5) \text{ \AA}$ dla $Ce_{0.92}La_{0.08}RhSb$.



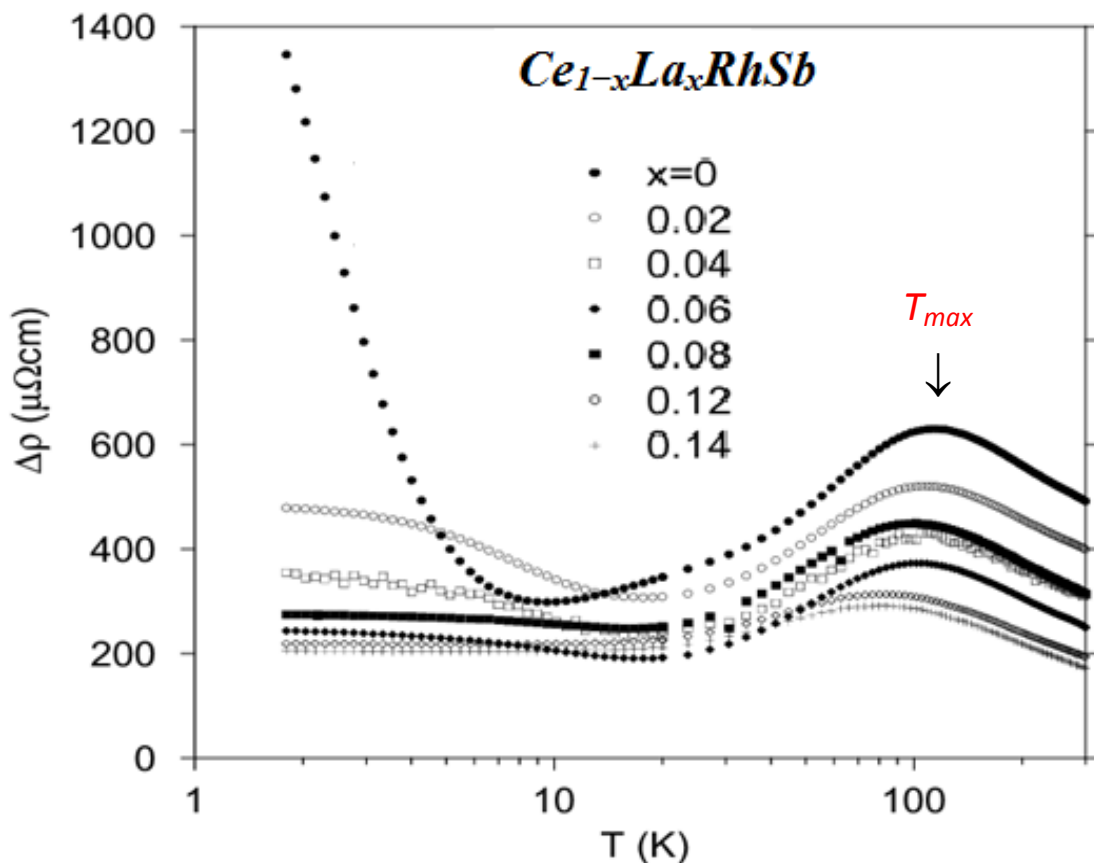
Rys. 4.3. Dyfraktogramy dla związków $CeNiSn$ i $Ce_{0,88}La_{0,12}NiSn$; współczynnik dopasowania Bragga $R \sim 5\%$, parametry sieciowe: $a = 7,562(5) \text{ \AA}$, $b = 4,608(8) \text{ \AA}$ i $c = 7,636(3) \text{ \AA}$ dla $CeNiSn$; oraz $a = 7,583(0) \text{ \AA}$, $b = 4,615(5) \text{ \AA}$ i $c = 7,634(1) \text{ \AA}$ dla $Ce_{0,88}La_{0,12}NiSn$.

Analiza powierzchniowa wykonana za pomocą XPS i techniką mikroanalizy (mikroskop skaningowy JSM05410) wykazała niewielkie odchylenia (zwykle mniejsze, niż 2%) od nominalnej stechiometrii oraz dobrą jednorodność próbek. Zauważono również, że układ $Ce_{1-x}La_xNiSn$ bardziej odbiega od założonego składu, niż $Ce_{1-x}La_xRhSb$. Wcześniejsze badania monokryształów $CeNiSn$ [53] również wykazują tendencję w kierunku niestechiometryczności tego związku. Efektem jest nieporządek atomowy w $CeNiSn$ i stopach, który prowadzi do bardziej półmetalicznego charakteru związku, niż do jego własności półprzewodnikowych. Dlatego, ważne jest wyznaczenie rozkładu La podstawionego w miejscach Ce . Szczegółowa analiza Rietvelda wykazała, że domieszki La wykazują tendencję do obsadzania położeń atomów Ce (patrz. Rys. 4.2 i 4.3). Jednak, w zakresie stężenia $x \leq 0.14$ niemożliwe jest precyzyjne określenie w jakim stopniu rozkład domieszek La jest losowy. Tym niemniej najważniejszym spostrzeżeniem jest to, że zanieczyszczenia zajmują miejsca Ce , co w konsekwencji prowadzi do powstawania dziur Kondo.

4.3. WŁASNOŚCI TERMODYNAMICZNE

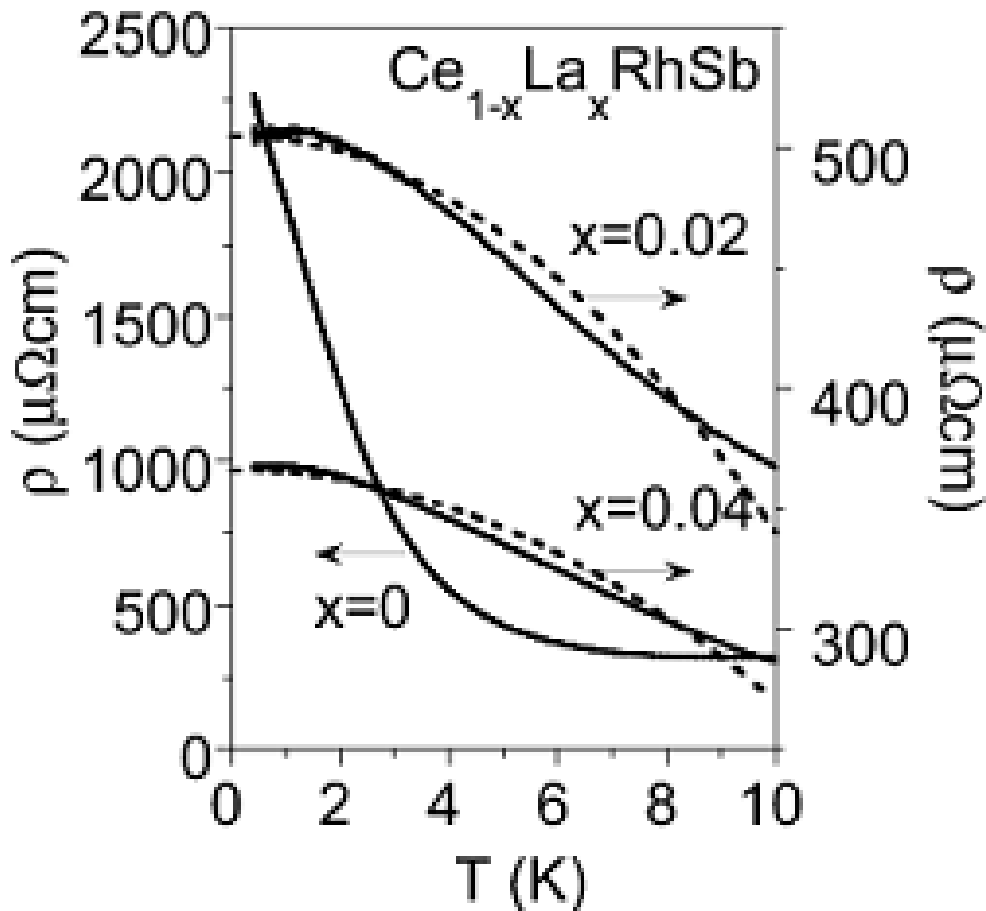
4.3.1. $Ce_{1-x}La_xRhSb$

Stopy $Ce_{1-x}La_xRhSb$ ($x \leq 0.14$) są tu uważane za domieszkowane izolatory Kondo, przy czym dziury Kondo tworzone są przez podstawienie jonów La^{3+} w miejsce $Ce^{3+\delta}$. Zaskakującą cechą omówioną szczegółowo poniżej, jest silna zależność własności fizycznych (cieła właściwego, podatności) od niewielkiego podstawienia La w miejsce Ce . Badania wykazały powstanie „quasi-metalicznego” stanu już dla koncentracji $x=0.02$, gdzie oporność w zakresie niskich temperatur zasadniczo odbiega od zależności $\rho \sim e^{\Delta/kT}$. Poniżej przedstawiam omówienie ewolucji układu $Ce_{1-x}La_xRhSb$ wraz ze wzrostem x .



Rys. 4.4. Temperaturowa zmiana oporności $\Delta\rho = \rho(Ce_{1-x}La_xRhSb) - \rho(LaRhSb)$.

Na rys. 4.4 przedstawiono przyrost oporu właściwego $\Delta\rho = \rho(Ce_{1-x}La_xRhSb) - \rho(LaRhSb)$ w zależności od $\ln T$. Dla $x < 0.08$ wykrślone krzywe wykazują przebieg aktywacyjny $\rho \sim \exp(\Delta/T)$ w ograniczonym zakresie temperaturowym przy energii aktywacji $\Delta = \Delta(x)$ podanej w tabeli I.



Rys. 4.5. Niskotemperaturowe zależność oporu właściwego dla $Ce_{1-x}La_xRhSb$. Linie przerywane przedsawiają aktywacyjne zachowanie typu Arheniusa.

Na rys. 4.5 pokazano odstępstwo $\rho(T)$ od czystego aktywacyjnego przebiegu (typu Arheniusa), które wskazuje na obecność szczątkowej gęstości stanów w pobliżu energii Fermiego od efektów i dziur Kondo dla związków o stechiometrii $0.02 \leq x \leq 0.04$. To ostatnie spostrzeżenie jest dodatkowo potwierdzone przez pomiary podatności magnetycznej i ciepła właściwego, opisane poniżej. Należy również zauważyć, że zależność $\rho(T)$ dla $T \rightarrow 0$ ma charakter „saturacyjny” i odbiega od krzywej Arheniusa, co oznacza, że utworzył się stan półmetaliczny nawet przy tak małej koncentracji dziur Kondo.

Dla $T=T_{\max}$ (Rys.4.4) pojawia się maksimum oporności właściwej w przedziale 80 – 110 K, w zależności od x , oraz ρ wykazuje dobrze określoną logarytmiczną zależność $\Delta\rho \sim -\ln T$ dla $T>T_{\max}$. Maksimum oporu właściwego jest typowe dla efektów koherencji kwantowej pojawiających się stopniowo dla $T\leq T_{\max}$ i wynikających z rywalizacji pomiędzy koherencją kwantową stanów $4f$, a dekoherencją wynikającą ze wzrostu drgań cieplnych w zakresie $T\geq T_{\max}$. W efekcie, powyżej T_{\max} , podatność magnetyczna jest dobrze opisana zmodyfikowanym prawem Curie-Weissa przy zlokalizowanych momentach $4f$ jonów Ce^{3+} (patrz tabela I).

Tabela I. Wyniki uzyskane z pomiarów podatności χ i oporności właściwej dla $Ce_{1-x}La_xRhSb$ w obszarze stężeń domieszki $x\leq 0.14$. Podatność została dopasowana do zmodyfikowanego prawa Curie-Weissa $\chi=\chi_0+C_{CW}/(T-\theta_{CW})$ w zakresie temperatur $T > 180$ K dla stałej Curie $C_{CW} = 0.807(1-x)^{1/2}$ emu K/mol dla jonów ceru Ce^{3+}

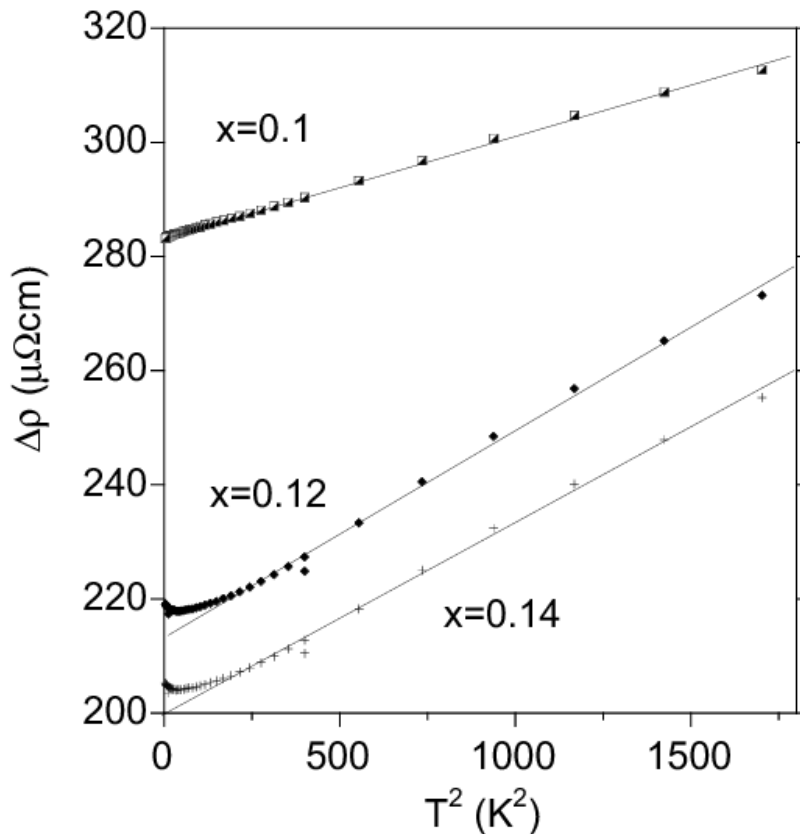
x	$\chi = \chi_0 + \frac{C_{CW}}{(T - \theta_{CW})}, \chi_0$ (10^4 emu/mol)	θ (K)	$\rho = \rho_0 \exp(-\Delta/T),$ Δ (K)	$\Delta\rho = \rho_0 + AT^3$ ($10^2 \mu\Omega cm K^{-2}$)	$\rho - AT^3 \sim T^n,$ n
0	7,6	-258	4,8		
0,02	4,2	-229	3,0		
0,04	2,0	-278	2,5		
0,06	2,2	-258	1,7		
0,08	4,7	-238	0,7		
0,1	1,1	-311		1,78	~ 0
0,12	2,0	-272		3,65	0,40
0,14	1,4	-265		3,39	0,36
					$T > \sim 180$ K
					$T < 5$ K

Temperatura koherencji $T_{\max}(x)$ maleje ze wzrostem domieszek La w układzie $Ce_{1-x}La_xRhSb$ (Rys.4.4) tj. ze wzrostem liczby dziur Kondo. Zupełnie inne zachowanie $T_{coh}(x)$ zaobserwowano dla układu $CeRhSb_{1-x}Sn_x$, gdzie domieszkowanie atomami Sn powoduje zmniejszenie się liczby elektronów walencyjnych, lecz nie prowadzi do utworzenia pasma dziurowego [47]. Dla $CeRhSb_{1-x}Sn_x$ $T_{coh}(x)$ rośnie w miarę wzrostu domieszek Sn .

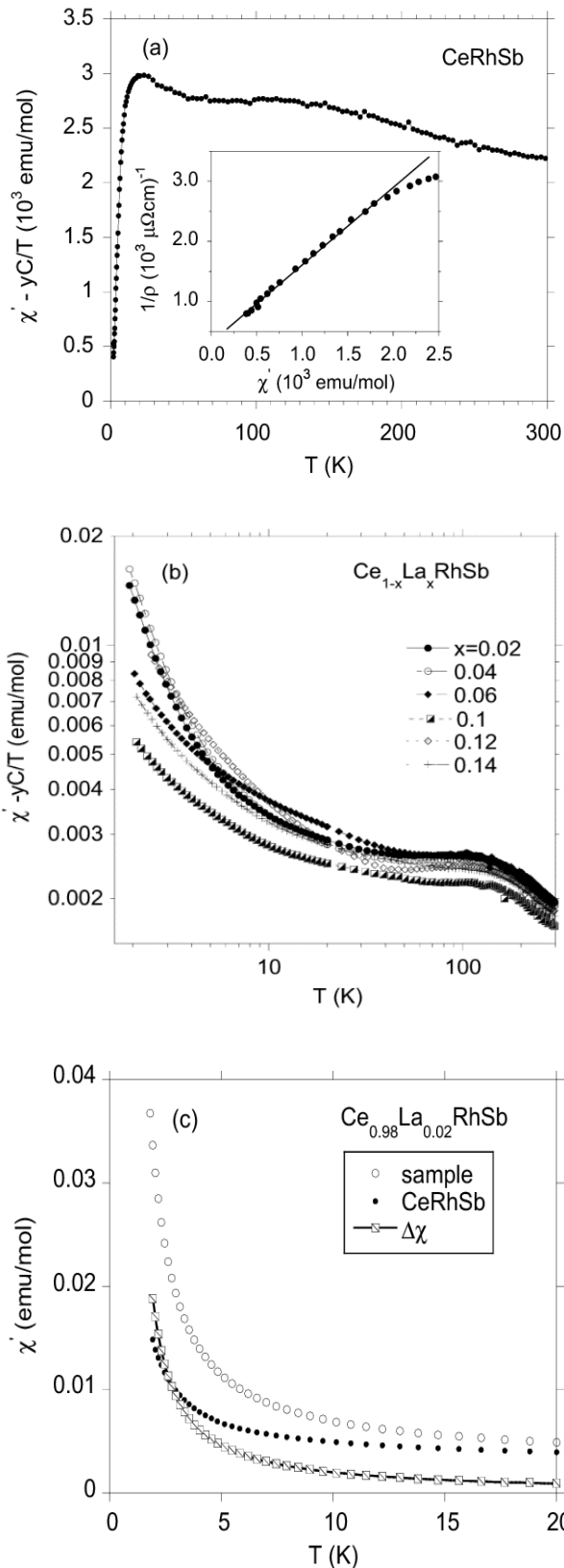
Model domieszki Kondo przewiduje relację pomiędzy T_K i antyferromagnetyczną temperaturą Curie-Weissa θ_{CW} , $T_K \approx |\theta_{CW}|/4$ [54]. Z pomiarów podatności magnetycznej oszacowano efektywną wartość temperatury Kondo $T_K \approx 70$ K [θ_{CW} jest temperaturą Curie-Weissa uzyskaną na podstawie pomiaru $\chi(T)$ dla szeregu $Ce_{1-x}La_xRhSb$ (tabela I)].

Tak oszacowana temperatura $T_K \cong T_{max}$, ponadto T_K praktycznie nie zależy od x (patrz tabela I). Zatem, zmianę $T_{max}(x)$ tłumaczymy powstaniem pasma dziurowego Kondo w wyniku domieszkowania $CeRhSb$ atomami La . Schlottmann pokazał teoretycznie [55], że wprowadzenie niemagnetycznej domieszki La w miejsce Ce formuje dodatkowe pasmo $4f$ w przerwie energetycznej izolatora Kondo, co w efekcie prowadzi do lokalizacji momentu magnetycznego dziury, który jest porównywalny do momentu efektywnego jonu Ce .

Niskotemperaturowa zależność oporności $\Delta\rho \sim T^2$ dla $Ce_{1-x}La_xRhSb$ z $x > 0.1$ widoczna w zakresie $5K < T < 40K$ jest typowa dla ciężkofermionowych metali, natomiast dla próbek o składzie $x < 0.1$ $\Delta\rho \sim e^{\Delta/kT}$ co sugeruje stan izolatora Kondo z wąską przerwą energetyczną Δ dla $x=0$, lub pseudoprzerwą wynikającą z obecności stanów domieszki na poziomie Fermiego dla $0 < x < 0.1$.



Rys. 4.6. Temperaturowe zmiany oporności $\Delta\rho = \rho(Ce_{1-x}La_xRhSb) - \rho(LaRhSb)$ od T^2 dla $Ce_{1-x}La_xRhSb$. Odstępstwo od zależności $\Delta\rho \sim T^2$ związane jest z obecnością stanów elektronowych domieszki na poziomie Fermiego.



Na rys. 4.7(a) wykreślono temperaturową zależność składowej rzeczywistej podatności magnetycznej χ' , zmierzonej przy częstotliwości $\nu = 1$ kHz dla $CeRhSb$, która pokazuje typowe zachowanie dla izolatorów Kondo: $\chi \rightarrow 0$ dla $T \rightarrow 0$. Rysunek 4.7(b) przedstawia $\chi'(T)$ zmierzoną dla $\nu = 1$ kHz dla kilku wybranych związków. Podatność χ' pomniejszono o efekt paramagnetycznych domieszek zakładając, że nie oddziałują ze sobą i spełniają prawo Curie: $\chi = C/T$. Do oszacowania liczby paramagnetycznych domieszek zastosowano model Wohllhabena-Salasa dla związków Ce z fluktuującą wartościowością [56]. Międzykonfiguracyjny model fluktuującej wartościowości (ICF) zaproponowany przez Salasa i Wohllhabena dobrze opisuje pomierzoną podatność $\chi(T)$ dla $CeRhSb$ i $Ce_{1-x}La_xRhSb$. Z najlepszego dopasowania $\chi(T) = \chi_0 + yC/T + n_f \chi_{4f}(T^*)$ do eksperymentu, gdzie $T^* = T + T_{sf}$, i $n_f = 1 - \delta$ wyznaczono stężenie paramagnetycznych domieszek, na poziomie wartości $y \approx 0.008$. Następnie, udział tych domieszek od jonów Ce^{3+} odjęto od podatności, wynik widoczny jest na rys. 4.7(a) i 4.7(b). Na rys. 4.7a wykreślono zależność $\rho(T)^{-1}$ od $\chi(T)$. Wykazano, że skalowanie $\rho(T)\chi(T) = \text{const}$ zaproponowane przez profesora Ślebarskiego i profesora Spałka [47] dla IK spełnione jest również dla $CeRhSb$.

Rys. 4.7. Zależność temperaturowa podatności χ'_{ac} dla układu $Ce_{1-x}La_xRhSb$, a) $x = 0$ oraz b) $0 < x \leq 0.14$. W panelu (a) pokazano liniowe skalowanie pomiędzy podatnością χ' a odwrotnością oporu właściwego dla $CeRhSb$ w przedziale temperatury $1.8 < T < 5$ K po odjęciu paramagnetycznego udziału domieszek (człon yC/T), c) przedstawia różnicę podatności $\Delta\chi$ pomiędzy podatnością χ' dla $CeRhSb$ i $Ce_{0.98}La_{0.02}RhSb$.

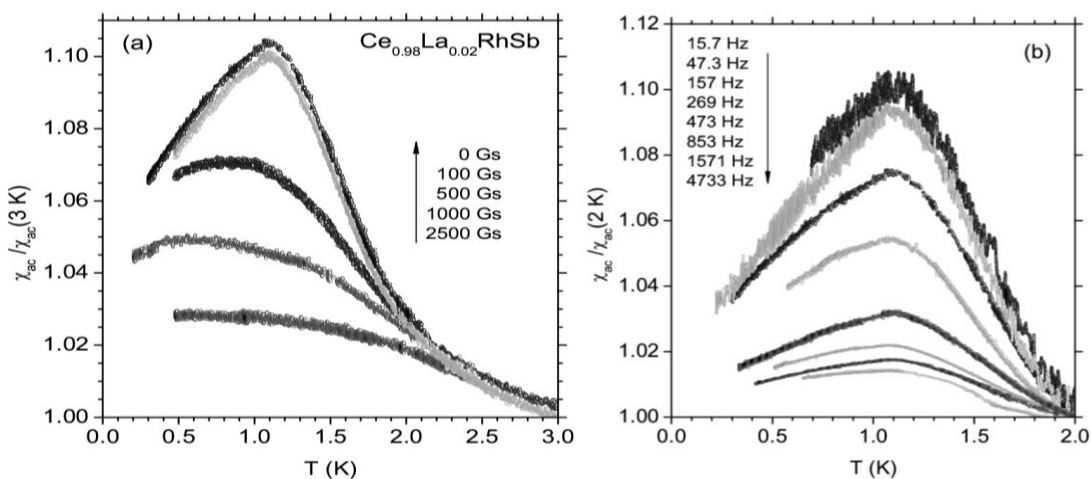
Zakładając, że domieszki *La* odpowiedzialne są za udział dziur Kondo w podatności magnetycznej $Ce_{1-x}La_xRhSb$, oczekuje się wzrostu podatności magnetycznej $\Delta\chi$ na wykresie $\Delta\chi(T)=\chi(\text{próbk}) - \chi(CeRhSb)$ w zakresie niskich temperatur [patrz rys.4.7(c)]. Dla próbki $x = 0.02$, eksperymentalne dane $\Delta\chi$ można dopasować dla $T < 70$ K [rys. 4.7(c)] za pomocą wyrażenia $\Delta\chi = \chi_0 + C_L/(T-\theta)$ przy parametrach $\chi_0 = 3 \times 10^{-3}$ emu/mol, $C_L = 0,036$ emu K mol⁻¹ oraz $\theta = +0,73$ K (patrz tabela II). Dodatnia wartość $\theta > 0$ sugeruje słabe oddziaływanie ferromagnetyczne w $Ce_{0,98}La_{0,02}RhSb$.

Tabela II. Dane określone z pomiaru podatności dla $Ce_{1-x}La_xRhSb$ (zakres T : $T < \sim 70$ K) oraz dla $Ce_{1-x}La_xNiSn$ (zakres T : $T < \sim 30$ K). Podatność dopasowano do zmodyfikowanego prawa Curie-Weissa $\chi = \chi_0 + C_L/(T-\theta)$. Dane z dopasowania wzoru $\chi = \chi_0 + \frac{C_L}{T-\theta}$ do podatności wyznaczonej eksperymentalnie.

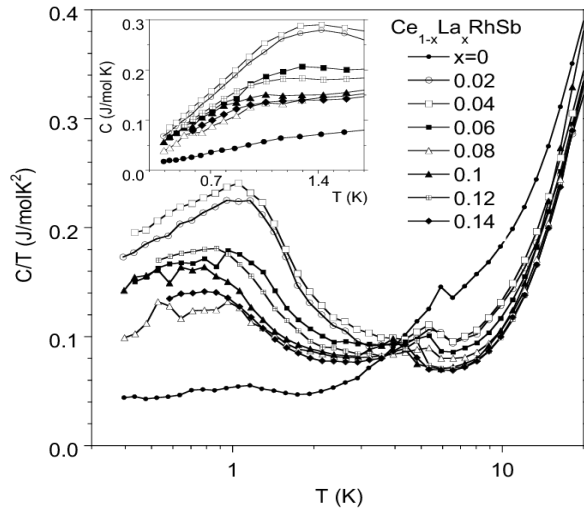
$Ce_{1-x}La_xRhSb, x$	$\chi = \chi_0 + \frac{C_L}{T-\theta}, \chi_0$ (10 ³ emu/mol)	C_L/μ_{eff} (emu K/mol)/(μ_B)	θ (K)
0,02	3,0	0,036/0,54	+0,73
0,04	2,8	0,038/0,55	+0,75
0,06	2,7	0,009/0,27	+0,41
0,08	2,6	0,002/0,13	+0,5
0,1	2,2	0,006/0,22	+0,14
0,12	2,0	0,016/0,35	+0,3
0,14	2,3	0,008/0,25	+0,29
$Ce_{1-x}La_xNiSn$			
0,02	3,9	0,035/0,53	-6,1
0,04	4,2	0,034/0,52	-5,1
0,06	3,9	0,032/0,51	-4,3
0,08	3,9	0,034/0,52	-3,8
0,1	3,8	0,032/0,51	-3,9
0,12	3,8	0,022/0,44	-2,8
0,14	3,7	0,024/0,44	-2,6

Porównanie wyników dla szeregu $Ce_{1-x}La_xRhSb$ i $Ce_{1-x}La_xNiSn$ wskazuje na istotną różnicę wartości θ , w pierwszym przypadku $\theta > 0$, natomiast dla $Ce_{1-x}La_xNiSn$ $\theta < 0$. Ten problem będzie dyskutowany w dalszej części rozdziału.

Na rys. 4.7(c) $\Delta\chi'$ dla próbki $Ce_{0,98}La_{0,02}RhSn$ dobrze opisuje zmodyfikowane prawo Curie-Weissa w zakresie temperatur $T < 20K$, z parametrami dopasowania są $\chi_0 = 3 \times 10^{-3}$ emu/mol, $C_L = 0,036$ emuK/mol oraz $\theta = 0.73$ K. Podobne wyniki uzyskano dla próbki $x = 0.04$. Słaby stan ferromagnetyczny dla małych domieszek x przewidywał teoretycznie Schlottmann [55] dla domieszkowanego lantanem izolatora Kondo, nasze wyniki potwierdziły przewidywania teoretyczne. Bardzo mała wartość θ sugeruje, że stan FM powinien być zauważalny w zakresie bardzo niskich temperatur w podatności dla $T < \theta$. W tym celu zbadano podatność w różnych polach magnetycznych i w funkcji częstotliwości w zakresie $T < 1K$. Rys. 4.8(a) pokazuje temperaturową zależność $\chi_{ac}(T)$ pomierzoną w polach $B < 2500Gs$ i dla różnych częstotliwości (rys. 4.8b) dla próbki $x=0.02$. Silna zależność χ_{ac} od pola magnetycznego i od częstotliwości wskazuje na obecność uporządkowania magnetycznego typu szkło-spinowe (SG) z charakterystyczną temperaturą $T_f = 1.1K$. W pracy [49] wysunęliśmy hipotezę, że stan SG wynika z uformowania się FM klastrów wokół dziury Kondo, a prawdopodobną przyczyną tworzenia się tych klastrów są magnetyczne polarony utworzone wokół dziur Kondo. Oszacowano też rozmiar polaronów rzędu 4-5 odległości pomiędzy jonami Ce.



Rys. 4.8. Niskotemperaturowa zależność podatności magnetycznej χ'_{ac} dla $Ce_{0,98}La_{0,02}RhSb$ w funkcji pola magnetycznego i przy stałej częstotliwości $\nu = 157,1$ Hz i b) przy polu magnetycznym 2 Oe z częstotliwością. Wyniki zostały znormalizowane do podatności χ_{ac} , odpowiednio, przy $T = 3K$ i $T = 2$ K.

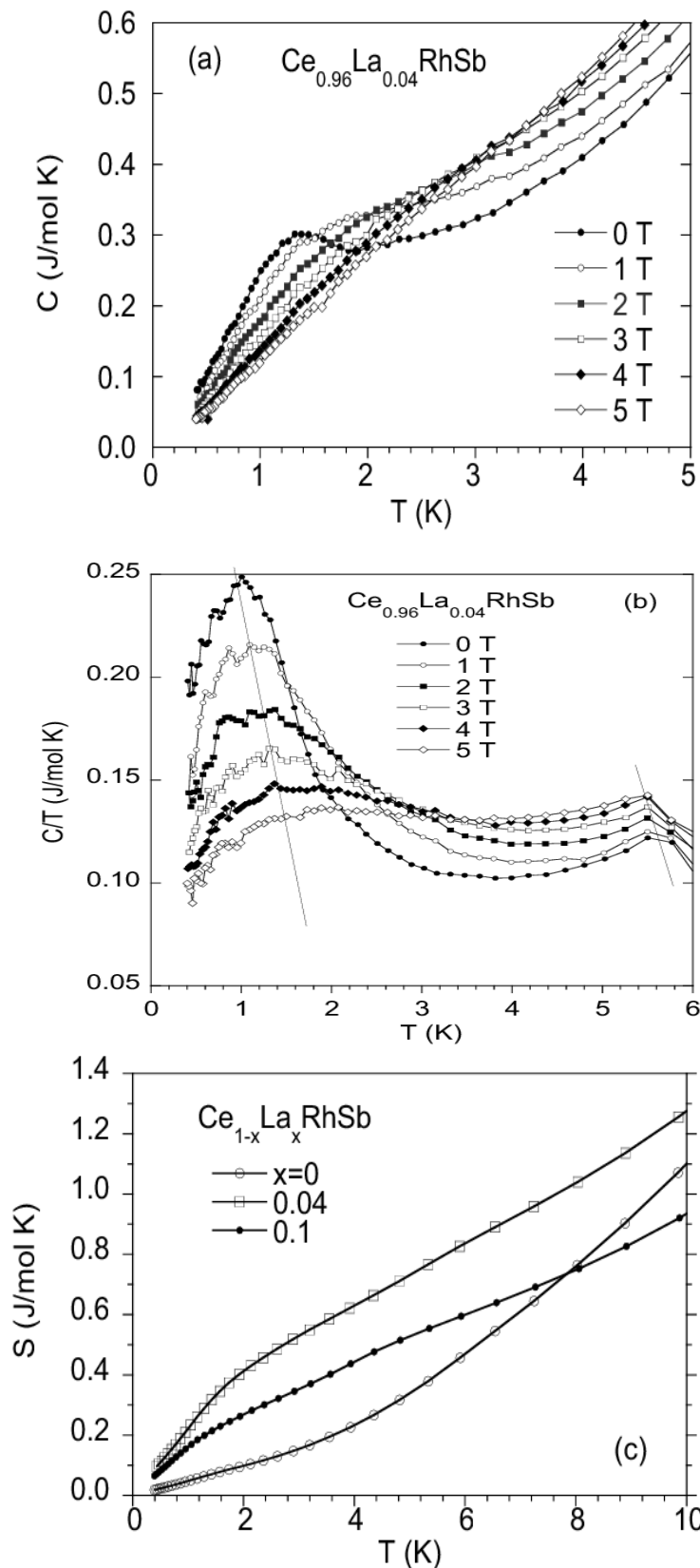


Rys. 4.9. Temperaturowa zależność ciepła właściwego $C(T)/T$ dla układu $Ce_{1-x}La_xRhSb$. Przedstawiono też zależność C od T dla $T < 1.7$ K dla próbek $x = 0.02$ i 0.04 , $C \sim T$ w zakresie najniższych temperatur.

Na rysunku 4.9 pokazano zależność ciepła właściwego podzielonego przez temperaturę, C/T , w zakresie temperatur od 350 mK do 20 K dla $Ce_{1-x}La_xRhSb$ z $x \leq 0.14$. Ciepło właściwe $C(T)/T$ ma szerokie maksima w $T \cong 1$ K. Wartość maksimum C/T jest największa dla próbki $x=0.04$, a następnie stopniowo maleje ze wzrostem domieszki. W obszarze temperatur $T < T_f$ wkład magnetyczny ciepła właściwego C można opisać wyrażeniem $\Delta C = \gamma_0 T + c T^{3/2}$, co tłumaczy się pojawieniem porządku ferromagnetycznego lub pojawieniem się niejednorodnego stanu magnetycznego typu szkło-spinowe. Parametry dopasowania dla $\Delta C(T)$ podano w tabeli III. Ciepło właściwe podobnie, jak zależność temperaturowa $\chi_{ac}(T)$ potwierdzają stan szkła spinowego w zakresie bardzo niskich temperatur w układzie $Ce_{1-x}La_xRhSb$, którego przyczyną są dziury Kondo i uformowane przez nie magnetyczne polarony.

Tabela III. Parametryzacja układu $Ce_{1-x}La_xRhSb$ w stanie izolatora Kondo. Parametry γ_0 i najlepsze dopasowania równania $C = \gamma_0 T + c T^{3/2}$ do ciepła właściwego dla $T > T_f$.

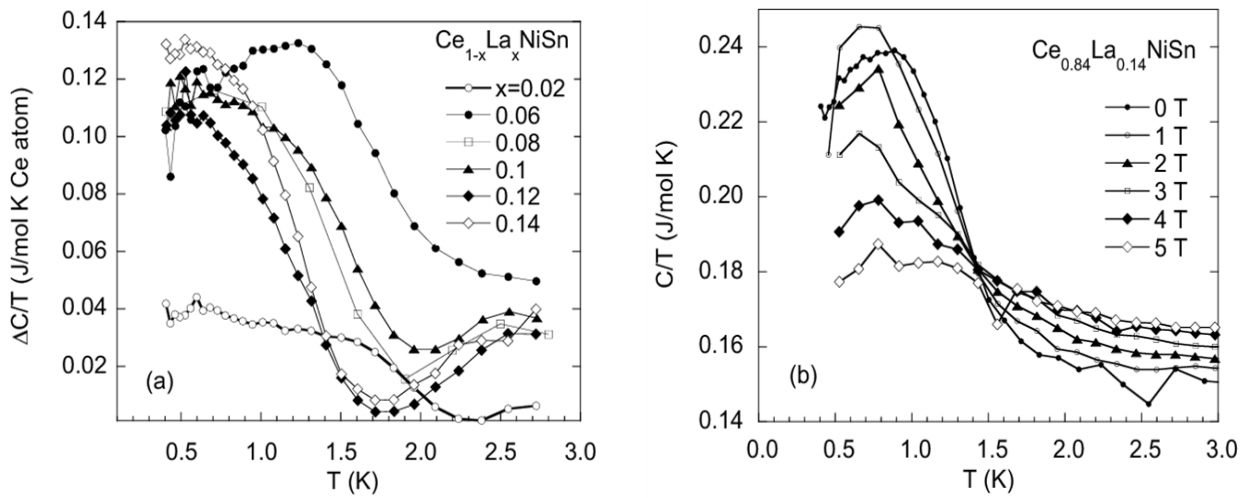
	γ_0	c
x	(mJ/mol K ²)	(mJ/mol K ^{5/2})
0.02	83.3	146
0.04	122.2	117
0.06	116.3	60



Na rys. 4.8(a) przedstawiono zależność temperaturową ciepła właściwego dla $Ce_{0.96}La_{0.04}RhSb$ w funkcji przyłożonego pola magnetycznego. Na rys. 4.8(b) widoczne jest wyraźne przesunięcie maksimum $C(T)/T$ ze zmianą pola, co jest charakterystyczne dla materiałów typu szkła spinowego. Ciepło właściwe $C(T)/T$ wykazuje też słabe maksimum w $T=6$ K, którego przyczyną jest obecność Ce_2O_3 . Udział obcej fazy oszacowano na około 0.1%. Dla AFM fazy Ce_2O_3 przewiduje się zależność temperaturową $C \sim T^3$ w zakresie temperatur $T < T_N$, dlatego uważamy, że to niewielkie wydzielenie nie wpływa na interpretację ciepła właściwego ΔC w zakresie temperatur najniższych $T < 1$ K. Dziur Kondo podobnie, mogą wstępować również w układzie $Ce_{1-x}La_xNiSn$, dlatego interesujące jest porównanie odpowiednich charakterystyk temperaturowych $C(T)$ i $\chi(T)$ dla szeregów $Ce_{1-x}La_xRhSb$ i $Ce_{1-x}La_xNiSn$. Okazało się jednak, że analiza wyników uzyskanych dla $CeNiSn$ domieszkowanego La jest bardziej skomplikowana. $CeNiSn$ jest półmetalicznym izolatorem Kondo, z niewielką ilością wydzielonych faz Ce_2O_3 lub $CeNi_2Sn_2$. Ponieważ efekty zanieczyszczeń antyferromagnetycznych typu wydzieleń Ce_2O_3 ($T_N \sim 6$ K) nie komplikują analizy danych ciepła właściwego w zakresie zarówno $T < 1$ K, to wydzielenie $CeNi_2Sn_2$ z temperaturą AF uporządkowania ~ 2 K może mieć większy wpływ na analizę danych $C(T)$ i $\chi(T)$.

Rys. 4.8. a) Ciepło właściwe C dla $Ce_{0.96}La_{0.04}RhSb$ w funkcji pola magnetycznego. (b) $C(T)/T$ w funkcji pola. c) entropia S w związków z $x=0, 0.04$ i 0.1 .

Efekt fazy $CeNi_2Sn_2$ jest widoczny w pomiarach ciepła właściwego dla $Ce_{1-x}La_xNiSn$. Zakładając, że koncentracja wydzielenia $CeNi_2Sn_2$ jest podobna dla każdego składnika x szeregu $Ce_{1-x}La_xNiSn$, odjęto od ciepła $C(T)$ każdej próbki x ciepło $C(T)$ pomierzone dla $CeNiSn$. Efekt widoczny jest na Rys.4.9 (a), gdzie pokazano przyrost niskotemperaturowego ciepła właściwego $\Delta C \equiv C(\text{próbka}) - C(CeNiSn)$, wyraźnie widoczny dla wszystkich składników x szeregu $Ce_{1-x}La_xNiSn$, co wskazuje na udział w ciepłe właściwym fazy przypisanej obecności szkła spinowego.



Rys. 4.9. a) Ciepło właściwe $\Delta C/T$ dla układu stopów $Ce_{1-x}La_xNiSn$ b) ciepło właściwe dla $Ce_{0,86}La_{0,14}NiSn$ wykreślone jako funkcja $C(T)/T$ w różnych polach magnetycznych.

Na Rys.4.9(b) pokazano zależność $C(T)/T$ dla $Ce_{0,84}La_{0,14}NiSn$ z wyraźnym przesunięciem maksimum w ciepłe w kierunku wyższych temperatur. Takie zachowanie jest typowe dla szkieł spinowych i układów ferromagnetycznych. Bardzo podobne zachowanie $C(T)/T$ obserwowano dla pozostałych związków szeregu z $x < 0.14$. Jak pokazano wcześniej, badania podatności ac potwierdziły obecność szkła spinowego w zakresie temperatur $T < \sim 1K$. (Rys.4.8) Kolejnym problemem do wyjaśnienia są różne wartości temperatury Curie-Waissa: $\theta > 0$ w przypadku $Ce_{1-x}La_xRhSb$ i $\theta < 0$ dla $Ce_{1-x}La_xNiSn$, podczas gdy dla tych dwóch szeregów wykazano obecność podobnych ferromagnetycznych klastrów. Problem znaku θ wyjaśniono w oparciu o teorię uśrednionego pola [57]. W modelu zakłada się, że dziury Kondo tworzą wąskie pasmo o szerokości $\sim 1eV$ i uwzględnia się efekt Kondo ze stałą sprzężenia J pomiędzy spinami $4f^1$ i pasmem przewodnictwa, oraz oddziaływanie typu RKKY, opisane stałą sprzężenia J . Na bazie Hamiltonianu [49]:

$$H = \sum_{k\sigma} \left[\varepsilon_k - \frac{1}{2} J_H \langle S^Z \rangle n_f \sigma - \frac{1}{2} g \mu_B H \sigma \right] c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} + (J_H \langle S^Z \rangle \sigma + J_Z \langle S^Z \rangle + g \mu_B H_a \sigma) \sum_i S_i^Z + const.$$

obliczono podatność:

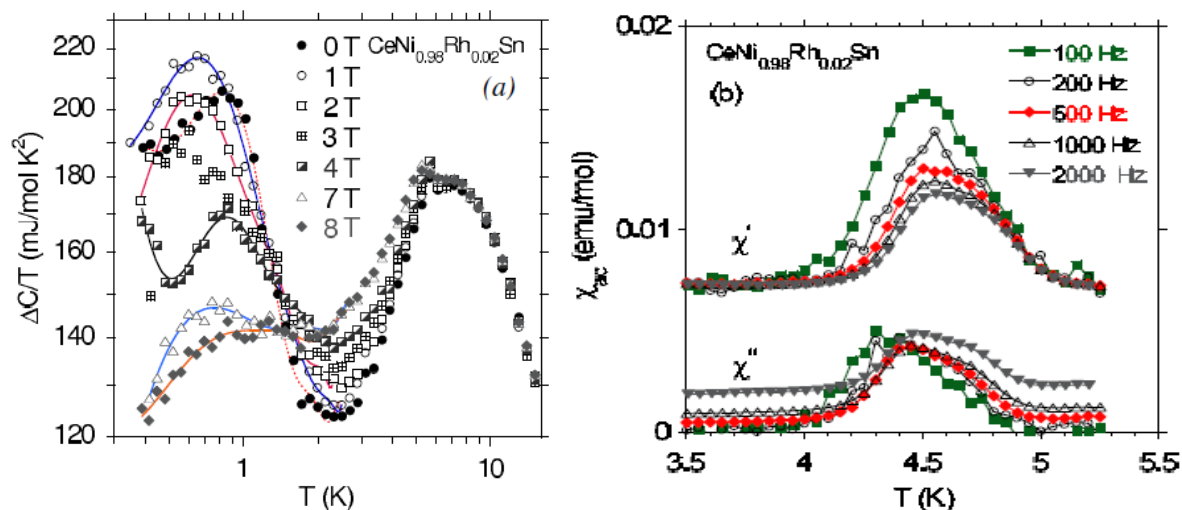
$$\chi = \frac{1}{2} (g \mu_B)^2 \rho(\varepsilon_F) + n_f \frac{(g \mu_B)^2}{4k_B} \frac{[1 - |J_K| \rho(\varepsilon_F)]^2}{T + n_f [J_Z - J_K \rho(\varepsilon_F)] / (2k_B)}$$

W równaniu na podatność χ pierwszy człon $\chi_P = \frac{1}{2} (g \mu_B)^2 \rho(\varepsilon_F)$ jest podatnością Pauliego, a drugi $\chi_S = \frac{C}{T - \theta}$ wyraża podatność Curie-Weissa ($J_H < 0$ wyraża sprzężenie pomiędzy zlokalizowanym spinem $4f^d$ i spinem dziury Kondo). Czynnikiem decydującym o wartości i znaku θ jest wzajemna relacja pomiędzy oddziaływaniem wymiennym i sprzężeniem Kondo, która prowadzi do ujemnej wartości θ dla $Ce_{1-x}La_xNiSb$ i $\theta > 0$ dla $Ce_{1-x}La_xRhSn$ [Tabela II]. Wyniki niskotemperaturowego ciepła właściwego, oporu właściwego i podatności magnetycznej pokazują wyraźnie, że nawet niewielkie domieszkowanie stopu $CeRhSb$ lantanem (La) prowadzi do utworzenia niejednorodnego stanu magnetycznego, w którym przerwa hybrydyzacyjna stopu $CeRhSb$ jest tłumiona, a liczba nośników rośnie.

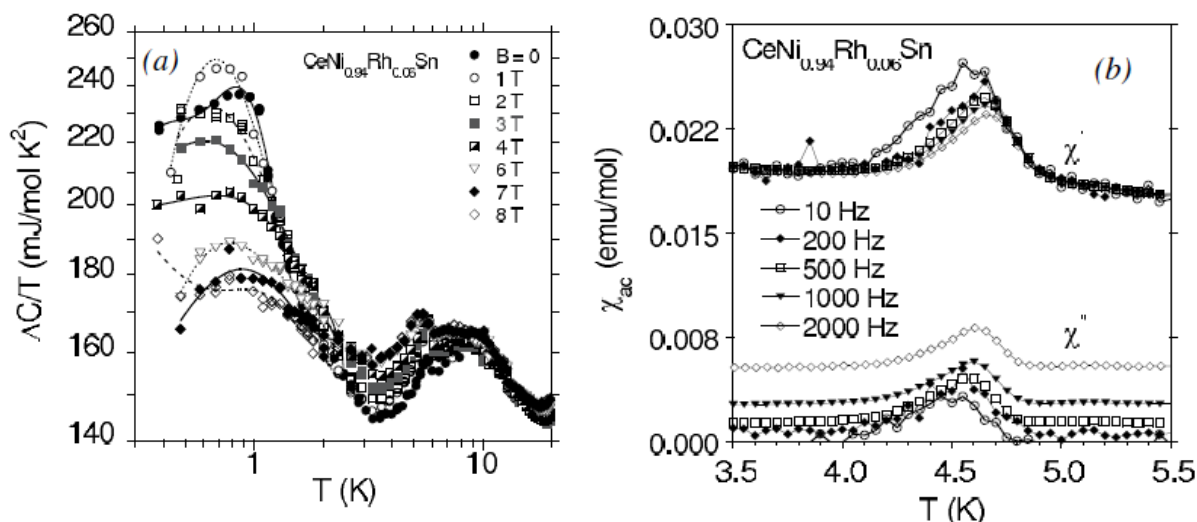
4.2.2. $CeNi_{1-x}Rh_xSn$

Nieporządek atomowy w periodycznej sieci Kondo jest często przyczyną efektu szkła spinowego. Zjawisko nieporządku „niemagnetycznych” atomów lokalnie w otoczeniu jonu Ce często prowadzi do stanu szkła spinowego [58]. W pracy zbadano, w jakim stopniu nieporządek atomowy generuje stan SG w domieszkowanych IK $CeRhSb$ i $CeNiSn$ i jak ten stan magnetyczny wpływa na wielkość przerwy energetycznej. W pracy wykazałem, że na efekt formowania się wąskiej przerwy w $CeNi_{1-x}Rh_xSn$ istotnie wpływa nieporządek atomowy i związana z nim lokalizacja elektronów 4f na poziomie Fermiego. Magnetyczne właściwości w $CeNi_{1-x}Rh_xSn$ stopniowo zmieniają się od paramagnetycznego izolatora z wąską przerwą energetyczną na poziomie Fermiego ($x=0$) do stanu metalicznego z obecnością magnetycznego szkła spinowego w obszarze $0 < x < 0.08$, gdzie stan SG wynika z obecności nieporządku atomowego w podsieciach Ni i Sn . Dla $CeNi_{0.8}Rh_{0.2}Sn$ ciepło właściwe $C/T \sim -\ln(T/T_0)$ pomiędzy 0.5 a 2.5K, co charakteryzuje stan nieladauowskiej cieczy fermionowej. W obecności zewnętrznego pola magnetycznego ciepło właściwe nasycy się w zakresie temperatur $T < 1K$, co sugeruje przejście (cross-over) do landauowskiej cieczy. Obecność fazy SG oznacza, że zlokalizowane momenty 4f są tylko częściowo skompensowane w wyniku oddziaływań Kondo, a w konsekwencji korelacje magnetyczne pomiędzy zlokalizowanymi momentami magnetycznymi szybko niszczą przerwę w miarę podstawiania Ni atomami Rh , co powiązane jest z narastającym nieporządkiem. Magnetyczne właściwości $CeNi_{1-x}Rh_xSn$ stopniowo ewoluują od magnetycznego szkła spinowego dla $0 < x < 0.08$ do paramagnetycznej nieladauowskiej cieczy Fermiego (NFL). Badania ciepła właściwego dla $CeNi_{1-x}Rh_xSn$ w zakresie T : 350 mK - 20 K i w polach magnetycznych od 0 - 8 T pokazano na rysunku 4.10 i 4.11.

Na Rys. 4.10 widoczne są dwa maksima w 7K i 0.7K. Pierwsza osobliwość jest łączona z tworzeniem się pseudoprzerwy na powierzchni Fermiego w $CeNi_{0.98}Rh_{0.02}Sn$. Interpretacja maksimum w $T \approx 7$ K jest następująca: w obszarze $T > \Delta/k_B$ układ jest ciężkofermionowym metalem i z obniżaniem temperatury wykazuje typowy dla HF wzrost $C(T)/T$, natomiast w zakresie temperatur $T < \Delta/k_B$ tworzy się przerwa, a w konsekwencji $C(T)/T \rightarrow 0$ w zakresie najniższych T . Podobne zachowanie $C(T)/T$ i $\Delta C(T)/T$ zaobserwowano dla związków $x=0.06$ (Rys.4.11)



Rys.4.10. a) Zależność ciepła właściwego $\Delta C/T$ dla $CeNi_{0,98}Rh_{0,02}Sn$ b) Część rzeczywista χ' i urojona χ'' podatności magnetycznej dla $CeNi_{0,98}Rh_{0,02}Sn$ w funkcji temperatury w różnych częstościach pola ν o amplitudzie 100e.



Rys.4.11.a) Zależność ciepła właściwego $\Delta C/T$ dla $CeNi_{0,94}Rh_{0,06}Sn$ b) Część rzeczywista χ' i urojona χ'' podatności magnetycznej dla $CeNi_{0,94}Rh_{0,06}Sn$ w funkcji temperatury w różnych częstościach pola ν o amplitudzie 100e.

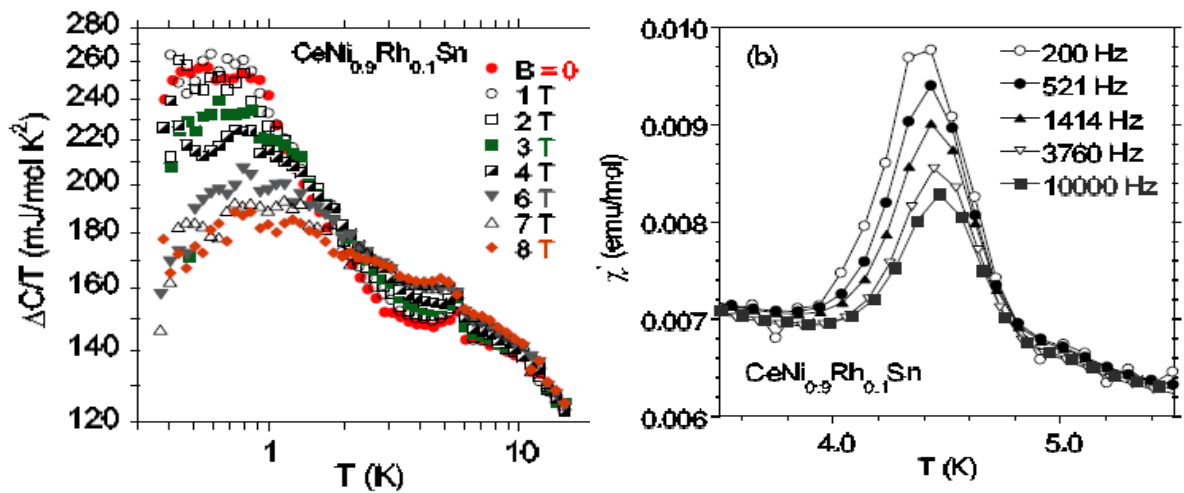
Drugie maksimum $C(T)/T$ w temperaturze 0.7 K dla próbek $x \leq 0.6$ zależy od przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego, co jest typowe dla SG. Obecność fazy szkła-spinowego dla $T < T_f \sim 1K$ oznacza, że kompensacja zlokalizowanych momentów $4f$ nie jest kompletna, faza szkła spinowego stanowi zarazem ważny argument dla obecności zlokalizowanych elektronów f ulokowanych w pseudo przerwie domieszkowanego $CeNiSn$.

Wykres 4.11, przedstawia rzeczywistą (χ') i urojoną (χ'') składową podatności zmiennoprądowej dla $CeNi_{0,98}Rh_{0,02}Sn$ w funkcji temperatury T i częstotliwości ν . Zachowania zarówno $\chi'(T, \nu)$ jak i $\chi''(T, \nu)$ są typowe dla szkieł spinowych, obie wielkości mają w temperaturze T_f maksima silnie zależne od ν i wykazują typowe zachowania $\chi'(T)$

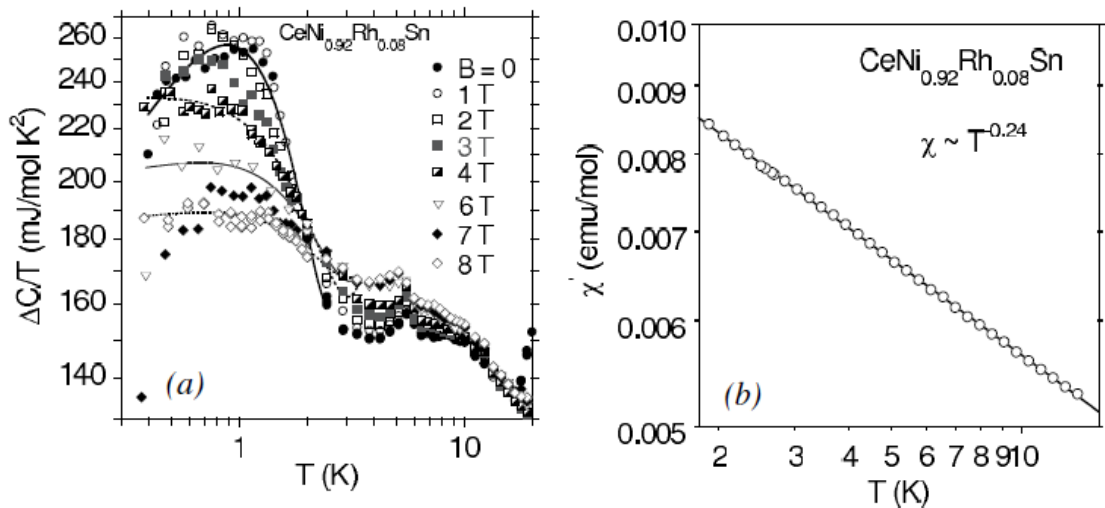
i $\chi''(T)$ ze wzrostem częstotliwości i pola. W $CeNi_{1-x}Rh_xSn$ wykazano, że krytyczna koncentracja $x_c \approx 0.08$ wyraźnie rozdziela fazę półprzewodzącego IK od fazy metalicznej typu NFL

Rysunek 4.12 pokazuje $\Delta C(T)/T$ dla $CeNi_{0.92}Rh_{0.12}Sn$ w polach do 8T. Zależność $\Delta C(T)/T$ przypomina zależność dla próbek $CeNi_{1-x}Rh_xSn$ dla $x \leq 0.6$, jednak podatność $\chi'(T) \sim T^{0.24}$ jest dla związku $x = 0.8$ typowa dla układu NFL. Sugerujemy, że dla $CeNi_{1-x}Rh_xSn$ koncentracja domieszek rodu $x = 0.08$ jest krytyczna i rozdziela obszar niejednorodnego stanu magnetycznego z fazą SG od fazy nieuporządkowanej z charakterystyczną potęgową zależnością podatności $\chi \sim T^n$ dla nielandauowskiej cieczy.

Rysunki 4.12 i 4.13 pokazują zależność $\Delta C/T$ dla $CeNi_{0.9}Rh_{0.1}Sn$ i $CeNi_{0.8}Rh_{0.2}Sn$, które wydają się typowe dla nielandauowskich cieczy Fermiego z udziałem fazy szklistej. Pomiary zarówno temperaturowe i w polach magnetycznych wielkości termodynamicznych poparto badaniami XPS w przypadku $CeNi_{1-x}Rh_xSn$, które można zinterpretować następująco. Domieszkowanie Rh atomami Ni powoduje kwazi-ciągły wzrost liczby elektronów walencyjnych co niewątpliwie jest przyczyną zaniku przerwy energetycznej w domieszkowanym $CeNiSn$. Wzrost liczby elektronów przewodnictwa prowadzi też do niekompletnego ekranowania jonów Ce^{3+} , efektem obecności zlokalizowanych momentów magnetycznych i nieporządku atomowego jest stan szkła spinowego, obserwowany w zakresie temperatur $T < 1K$. Nieporządek atomowy generuje zachowania $\chi(T) \sim T^n$ typowe dla nielandauowskich cieczy Fermiego. Dla domieszek $x \cong 0.08$ występuje przemiana z układów wykazujących przerwę lub pseudoprzerwę do obszaru metalicznego typu NFL ($x > 0.08$). Przejściu pomiędzy tymi fazami towarzyszy dla $x = 0.08$ gwałtowna zmiana efektu hybrydyzacji. Dla $CeNiSn$ i domieszkowanych związków $CeNi_{1-x}Rh_xSn$ dla $x < 0.08$ $V \cong 100$ meV, a dla związków $x > 0.08$ energia hybrydyzacji V znacząco maleje.



kys. 4.12. a) zależność ciepła właściwego $\Delta C/T$ dla $CeNi_{0.9}Rh_{0.1}Sn$ w polu magnetycznym $B = 0 - 8T$. b) podatność magnetyczna $\chi'(T)$ w różnych częstotliwościach pola o amplitudzie 100e.



Rys.4.13. Zależności $\Delta C/T$ w skali logarytmicznej dla $CeNi_{0.8}Rh_{0.2}Sn$ w polu magnetycznym $B = 0 - 8T$,

Stwierdzono, że $\Delta C(T)/T$ skaluje się z temperaturą Kondo T_K w zakresie temperatur $\sim 1.2 < T < 3K$ i może być opisane przez wyrażenie $\Delta C/T = -c \ln T/T_K$ w przedziale $T < T_K$ dla $T_K = 7K$. Takie skalowanie sygnalizuje zachowanie typu NFL.

Dla $CeNi_{1-x}Rh_xSn$ wykazano też, że dla koncentracji krytycznej $x_c=0.08$ zależności temperaturowe $\Delta C/T$ i $\chi(T)$ mają zachowania krytyczne; $\Delta C/T = -c \ln T/T_K$ a $\chi = T^{-n}$ w obszarze temperatur najniższych. Koncentracja $x=x_c$ jest dla szeregu $CeNi_{1-x}Rh_xSn$ krytyczna.

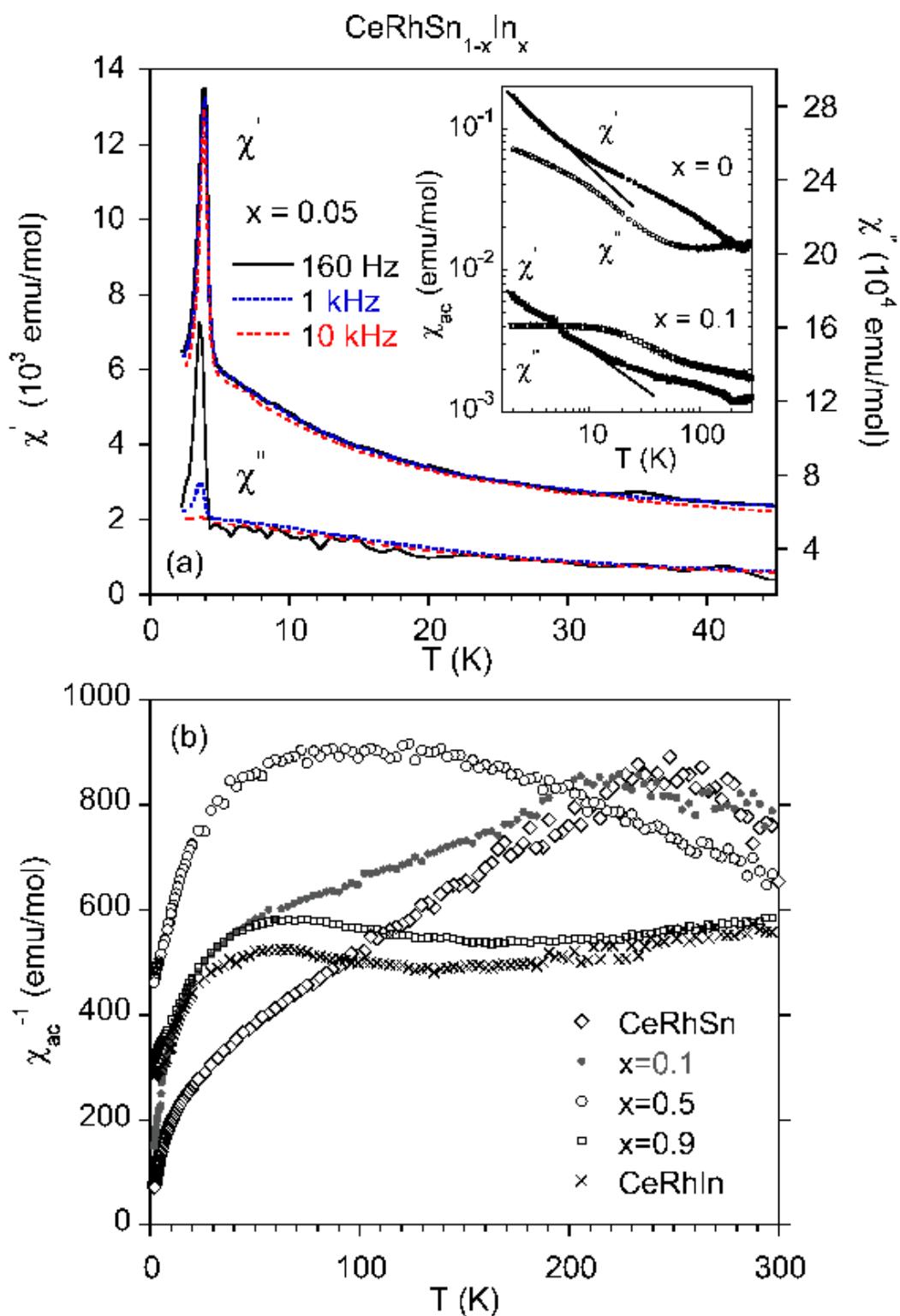
W obszarze podstawień $x < x_c$ występuje stan izolatora Kondo z efektem szkła spinowego, natomiast dla $x > x_c$ formuje się stan metaliczny z charakterystykami $\Delta C(T)/T$ i $\chi(T)$ typowymi dla nieladauowskiej cieczy Fermiego. Przy czym ciągle dla $x > x_c$ obserwuje się niejednorodności magnetyczne typu krótko zasięgowych korelacji antyferromagnetycznych.

4.2.3. $CeRhSn_{1-x}In_x$

Wcześniej wykazałem, że stan izolatora Kondo jest silnie uwarunkowany domieszkowaniem. Domieszki zdecydowanie niszczą przerwę energetyczną IK poprzez formowanie magnetycznych stanów f -elektronowych na poziomie Fermiego. Bezpośrednią przyczyną przemiany IK-metal jest gwałtowne zmniejszenie energii hybrydyzacji V pomiędzy stanami f -elektronowymi i pasmem przewodnictwa, obserwowane dla koncentracji krytycznej elementu domieszkowanego (zwykle $x_c \sim 0,1$). W pracy zbadano również szereg $(CeRhSn)_{1-x}(CeRhIn)_x$, gdzie zarówno $CeRhSn$ i $CeRhIn$ są metalami, a celem było wykazanie, czy podobny efekt gwałtownej zmiany energii hybrydyzacji V , także występuje w przypadku szeregu metalicznego. Eksperymentalnie potwierdziliśmy, że silna zmiana energii hybrydyzacji V jest charakterystyczna wyłącznie dla domieszkowanych IK na progu metalizacji, natomiast nie występuje w szeregu metali $CeRhSn_{1-x}In_x$.

Związki $CeRhSn_{1-x}In_x$ w całym zakresie stężeń $0 \leq x \leq 1$ krystalizują w strukturze heksagonalnej $P\bar{6}2m$ i są jednofazowe. $CeRhIn$ ma o 1 elektron walencyjny mniej w porównaniu do $CeRhSn$, dlatego zbadanie własności termodynamicznych i transportu elektrycznego pozwoliło na analizę, w jaki sposób i na ile kwazi-ciągła zmiana liczby elektronów proporcjonalna do x zmienia własności stanu podstawowego metali $CeRhSn_{1-x}In_x$.

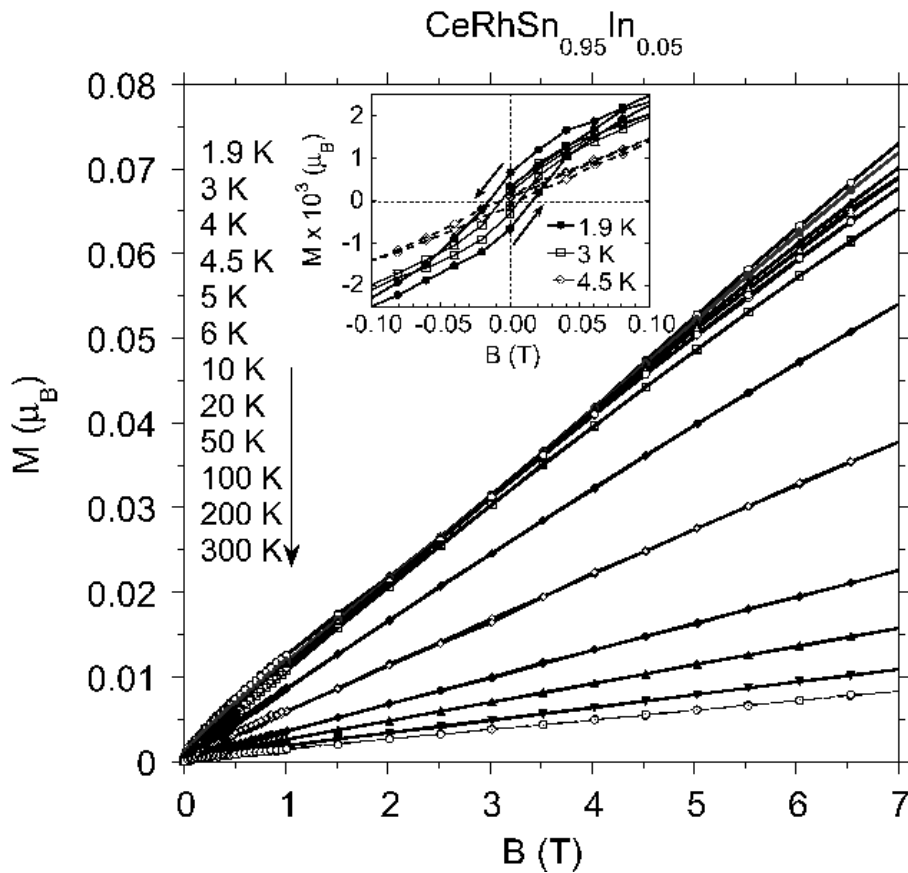
Rys 4.14b przedstawia zależność odwrotności zmiennoprądowej podatności magnetycznej χ' od temperatury. Szerokie maksima w T_{max} są dowodem na mieszaną wartościowości Ce . $T_{max} \sim 250K$ dla $CeRhSn$ systematycznie maleje wraz ze wzrostem wartości x i osiąga wartość 50 K dla $CeRhIn$. Podatność χ' wyraźnie odbiega od prawa Curie-Weissa (CW). Dla związków $x < 0.15$ zaobserwowano, że w zakresie temperatur $6K < T < 200K$ podatność $\chi(T) \sim (T - \theta)^{-(1-\lambda)}$ z wartością λ około 0.5, co w konsekwencji dopasowuje się do modelu fazy Griffithsa [34]. W niskiej temperaturze χ' może być dobrze opisana przez zależność typu $\chi \sim T^n$ (patrz rysunek 4.14), gdzie $n = 0.65$ dla $CeRhSn$ i $n=0.53$ dla $CeRhSn_{0.9}In_{0.1}$. Fazy Griffithsa już wcześniej zaobserwowano dla $CeRhSn$ [59].



Rys. 4.14. a) Zależność podatności magnetycznej χ_{ac} : składowa rzeczywista χ' i urojona χ'' wykreślone w funkcji T dla związku $\text{CeRhSn}_{0.95}\text{In}_{0.05}$. Panel a) przedstawia nisko-temperaturowy przebieg χ' , dopasowany zależnością T^n , gdzie wykładnik $n = 0.65$ dla próbki CeRhSn oraz $n = 0.53$ dla $\text{CeRhSn}_{0.9}\text{In}_{0.1}$. b) zależność odwrotność podatności $1/\chi'$ od temperatury dla wybranych związków serii $\text{CeRhSn}_{1-x}\text{In}_x$.

Na rysunku 4.14(a) pokazano część rzeczywistą (χ') oraz urojoną (χ'') podatności magnetycznej w funkcji temperatury dla próbki $x = 0.05$. Zarówno χ' i χ'' wykazują wyraźne maksima dla $T = 3.9$ K przy czym amplituda rzeczywistej składowej χ' jest niezależna od częstotliwości przyłożonego pola magnetycznego, podczas gdy χ'' jest silnie redukowana kiedy częstotliwość wzrasta. Takie zachowanie sugeruje pojawienie się fazy magnetycznej z temperaturą uporządkowania 3.9K. Obecność χ'' może być przypisana niekolinearnej antyferromagnetycznej fazie z obecnością ferromagnetycznej składowej.

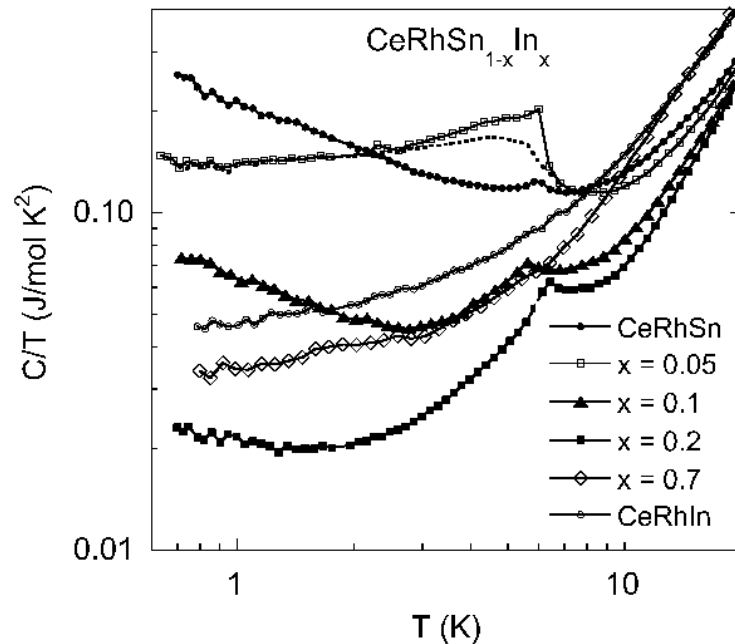
Na Rys. 4.15 pokazano izotermy namagnesowania M w funkcji pola magnetycznego B dla $CeRhSn_{0.95}In_{0.05}$. Zależność $M(B)$ w niskich temperaturach ($T < 4$ K) sugeruje słaby stan metamagnetyczny, a histereza $M(B)$ w tym zakresie temperatur również potwierdza obecność fazy magnetycznej.



Rys. 4.15. Namagnesowanie M w polu magnetycznym B w różnych temperaturach dla $CeRhSn_{0.95}In_{0.05}$. Panel przedstawia pętlę histerezy mierzoną w $T < 4.5$ K.

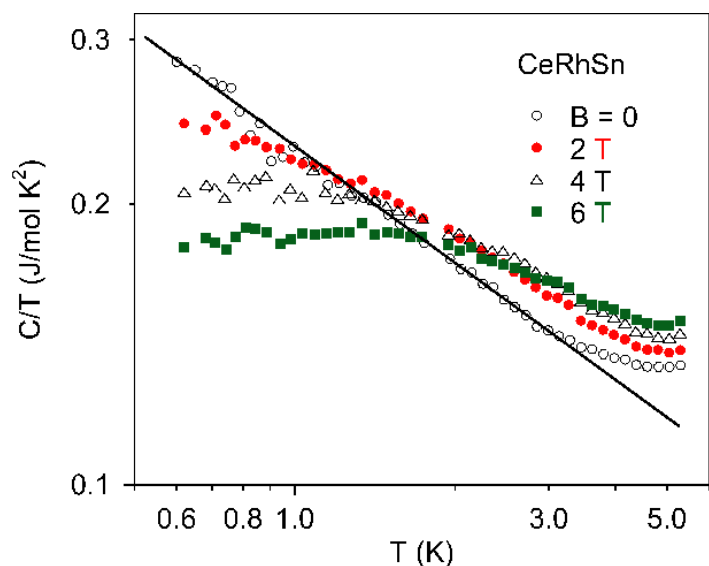
Powodem uformowania się fazy magnetycznej dla $x=0.05$ może być zmiana gęstości stanów na poziomie Fermiego, wynikająca z domieszkowania. Jest to możliwe tym bardziej, że $CeRhSn$ wykazuje niestabilność magnetyczną (fazę Griffitha) i niewielka zmiana koncentracji elektronów może silnie modyfikować własności termodynamiczne układu. Faza magnetyczna nie została wyraźnie zaobserwowana dla $CeRhSn$ [60]; jednak zachowanie NFL w niskich temperaturach widoczne w pomiarach $\chi(T)$, $\rho(T)$ i $C(T)$ tłumaczono niestabilnością magnetyczną w tym związku. Maksima w χ_{ac} z amplitudami zależnymi od częstotliwości pola magnetycznego obserwowano również dla innych związków $CeRhSn_{1-x}In_x$ z $x = 0.1$ i 0.15 , odpowiednio w $T = 4.8$ i 2.6 K, ale efekt jest znacznie słabszy i może być przypisany obecności korelacji magnetycznych krótkiego zasięgu jako efekt nieporządku atomowego.

Na rysunek 4.16 pokazano ciepło właściwe $C(T)/T$ w niskich temperaturach dla serii związków $CeRhSn_{1-x}In_x$. Dla $CeRhSn$ i $CeRhSn_{0.9}In_{0.1}$ $C(T)/T \sim T^n$ dla $T < \sim 6$ K, gdzie $n \approx 1-\lambda$, co jest charakterystyczne dla fazy Griffithsa ($\chi \sim C/T \sim T^n$). C/T dla związków $CeRhSn_{1-x}In_x$ z większą zawartością In ($x \geq 0.2$) wykazują zachowania typowe dla cieczy fermionowej, bez charakterystycznej rozbieżności $C/T \sim T^n$.



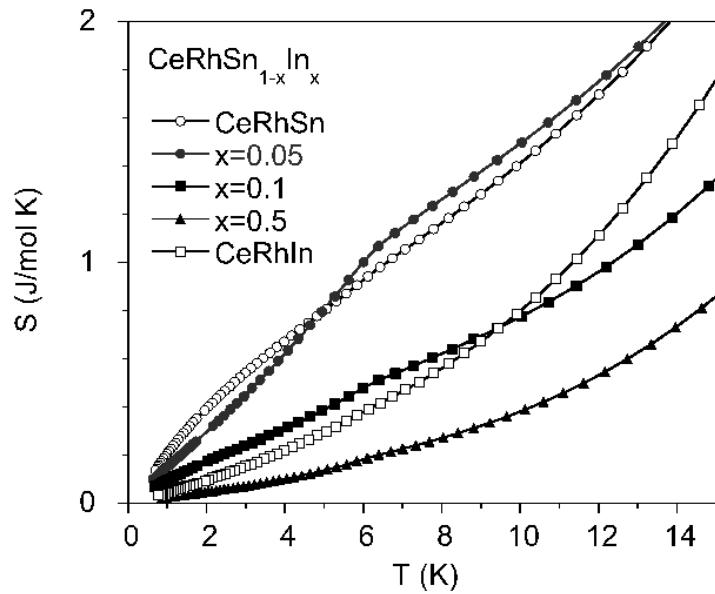
Rys.4.16. Zależność temperaturowa ciepła właściwego $C(T)/T$ dla $CeRhSn_{1-x}In_x$.

Na rys. 4.17 przedstawiono ciepło właściwe $C(T)$ dla $CeRhSn$ w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego. Wzrostowi pola magnetycznego towarzyszy przejście (crossover) ze stanu NFL do LFL.

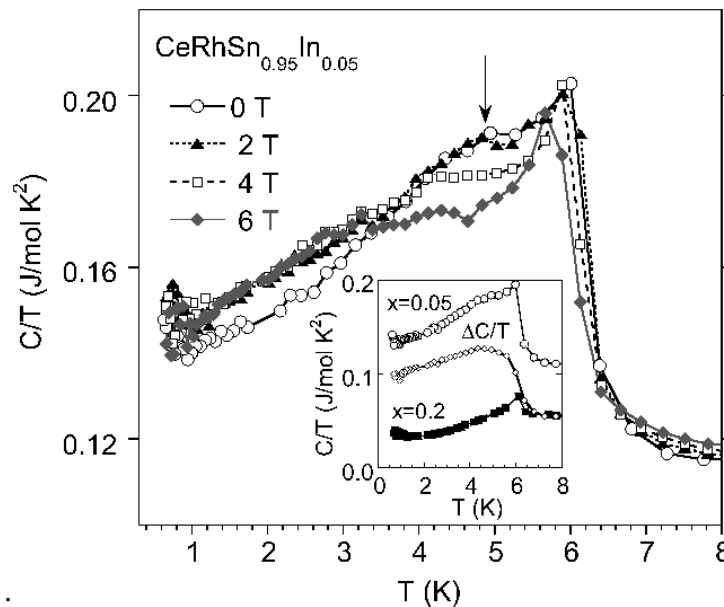


Rys. 4.17. $CeRhSn$: $C(T)/T$, w zależności od przyłożonego pola.

Na rys. 4.16 wyraźnie inne zachowanie $C(T)/T$ widoczne jest dla $CeRhSn_{0.95}In_{0.05}$ wskazujące na przemianę magnetyczną w $T \cong 6$ K. Efekt $C(T)/T$ dla próbki $x=0.05$ koreluje z anomalią podatności $\chi(T)$, i może być interpretowany jako udział w ciepłe niskotemperaturowej fazy magnetycznej. Nie jest to jednak efekt wydzielen Ce_2O_3 [61] pomimo, że niewielką obecność tej fazy obserwowano w $C(T)/T$ dla wszystkich próbek szeregu $CeRhSn_{1-x}In_x$. Analiza entropii $S(T) = \frac{\int C(T)}{T} dT$ wykazała obecność fazy Ce_2O_3 na poziomie 0.5% składu próbki. Za anomalię w C/T odpowiada obecność uformowanej fazy magnetycznej. Dokonano następującej analizy $C(T)/T$. Na Rys.4.19 wykreślono $\Delta C/T \equiv C(x = 0.05)/T - C(x = 0.2)/T$. Obie próbki mają bardzo podobne zależności $C(T)$ w zakresie temperatur $T < \sim 4$ K i podobny udział fazy Ce_2O_3 w ciepłe właściwym. Szerokie maksimum $\Delta C/T$ w $T \cong 5$ K wyraźnie przemieszcza się z polem B w kierunku mniejszych temperatur i sugeruje fazę antyferromagnetyczną dla $CeRhSn_{0.95}In_{0.05}$.



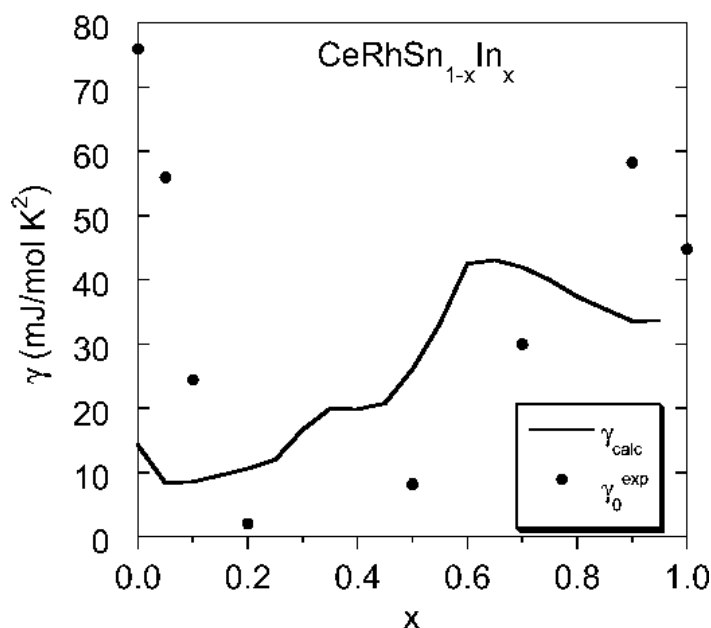
Rys. 4.18. Entropia S dla związków $CeRhSn_{1-x}In_x$ z $x=0, 0.05, 0.1, 0.5$ oraz $CeRhIn$.



Rys. 4.19. $CeRhSn_{0.95}In_{0.05}$; ciepło właściwe C/T w różnych polach magnetycznych B . W panelu $\Delta C/T$ dla $CeRhSn_{0.95}In_{0.05}$ i $CeRhSn_{0.8}In_{0.2}$ w $B=0$.

Wartość entropii $S(T) = \int C(T)/T dT$ rys.4.18 jest dla $T = 4K$ trzy razy większa dla $CeRhSn$ i $CeRhSn_{0.95}In_{0.05}$ niż dla pozostałych związków szeregu z $x > 0.05$. Dla próbek $x > 0.05$ $S \sim T$ co sugeruje, że ciepło właściwe w niskich temperaturach jest powiązane ze stanem cieczy Fermiego. Szczegółowa analiza entropii dla $CeRhSn$ i $CeRhSn_{0.95}In_{0.05}$ prowadzi do wniosku, że wartość entropii jest wzmocniona przez korelacje

magnetyczne w przypadku $CeRhSn$, podczas gdy dla próbki z domieszką 5% In większa wartość entropii jest wynikiem uporządkowania magnetycznego.

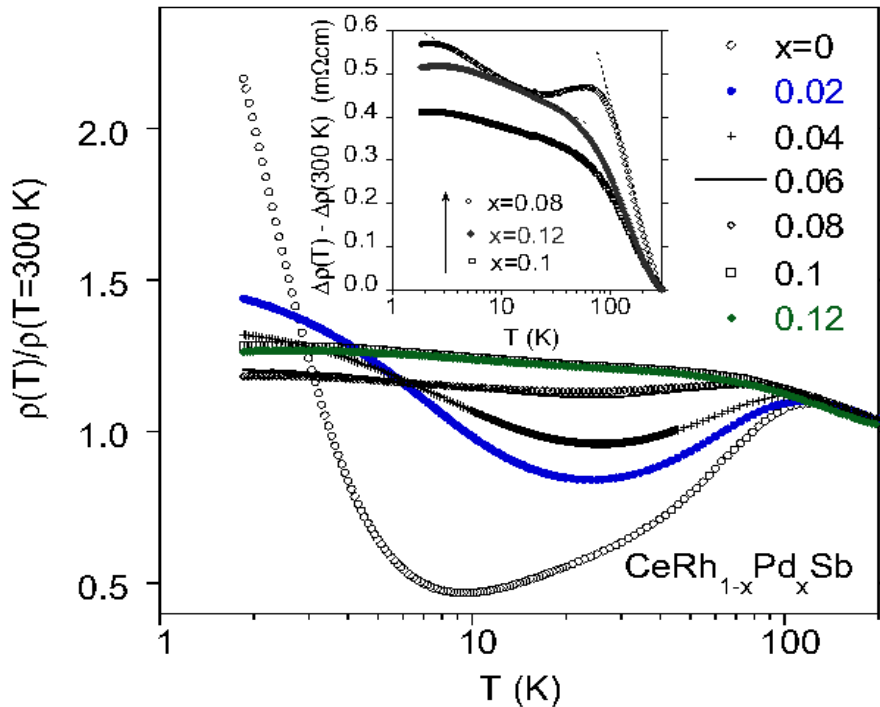


Rys. 4.20. Współczynnik elektronowego ciepła właściwego wyznaczony eksperymentalnie $\gamma_0^{exp} \equiv C(T)/T$ oraz wyznaczony z obliczeń γ_{calc} .

Na rys.4.20 porównano współczynnik elektronowego ciepła wyznaczony dla $CeRhSn_{1-x}In_x$ z pomiaru C/T w funkcji T^2 dla $T \rightarrow 0$ z γ obliczonym w przybliżeniu wirtualnego kryształu (VCA). W obliczeniach użyto potencjał korelacyjnego V_{xc} w formie zaproponowanej przez Perdew i Wanga [62]. Rysunek 4.20 przedstawia silne odchylenie między wartościami eksperymentalnymi $\gamma = C(T)/T$ oraz obliczeniami w zakresie podstawień $x < 0.2$. Taka rozbieżność wskazuje na silny efekt korelacji $f-f$ elektronowych. Wartość doświadczalna γ gwałtownie maleje ze wzrostem domieszki In i osiąga wartość $2 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ dla próbki $x = 0.2$. Kompleksowe badania termodynamiczne szeregu $CeRhSn_{1-x}In_x$ wykazały dla $CeRhSn$ zachowania typowe dla FL, natomiast w zakresie stężeń $1.5 < x < 2$ układ przechodzi w ciecz ciężko fermionową typu NFL. Dla podstawień In z $x > 0.2$ układ wykazuje cech, landauowskiej cieczy Fermiego z silnie fluktuującą wartościowością jonów Ce . Efekt hybrydyzacji i obsadzenie węzłów Ce (n_f) w badanych szeregach będzie dyskutowany w rozdziale 5.

4.2.4. $CeRh_{1-x}Pd_xSb$

Kolejnym etapem pracy było wykazanie w jaki sposób przerwa energetyczna w izolatorze Kondo $CeRhSb$ zależy od domieszkowania, które powoduje wzrost liczby elektronów walencyjnych. W tym celu atomy Rh zmieniono atomami Pd . Na rys. 4.21 przedstawiono zależność temperaturową względnego oporu elektrycznego $\rho(T)/\rho(T = 300K)$ dla szeregu $CeRh_{1-x}Pd_xSb$ dla $x < 0.12$. Krzywe dla $x < 0.06$ wykazują aktywacyjne zachowanie $\rho \sim \exp(\Delta/T)$ w zakresie niskich temperatur $T < 15K$.

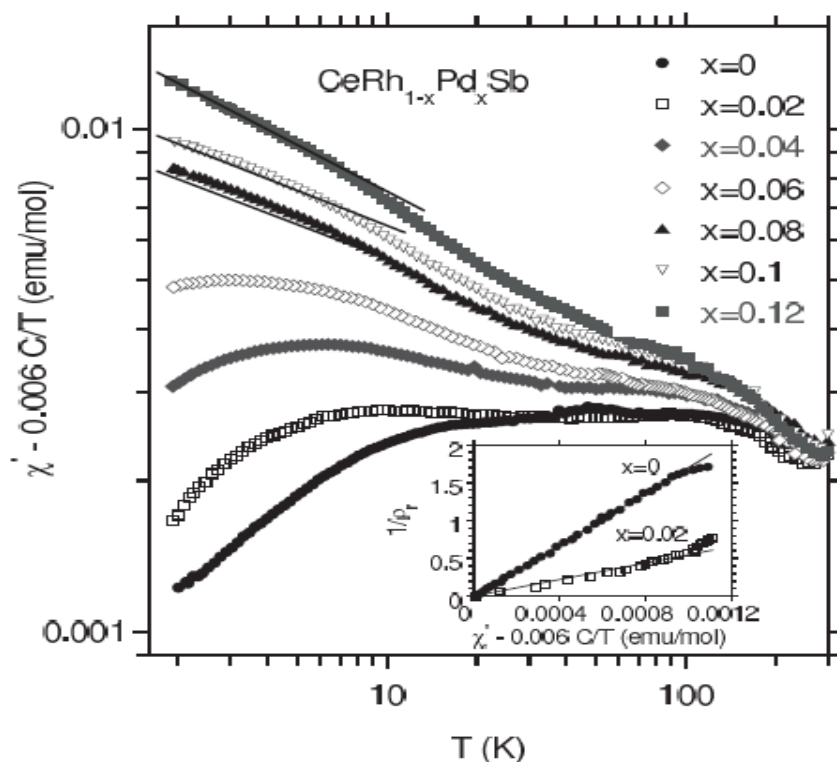


Rys.4.21. Oporność elektryczna $\rho(T)/\rho(T=300 K)$ w skali logarymicznej dla związków $CeRh_{1-x}Pd_xSb$. Aktywacyjne zachowanie $\rho \sim \exp(\Delta/k_B T)$ jest wyraźnie widoczne dla próbek $x < 0.08$. Panel: $\Delta\rho(T) = \rho(Ce\text{-próbk}) - \rho(LaRhSb)$ znormalizowane do $\Delta\rho$ w $T=300 K$.

Nasylenie $\rho(T)$ w zakresie $T < 7K$ dla próbek $CeRh_{1-x}Pd_xSb$ z $x \neq 0$ wynika z obecności stanów reszkowych ulokowanych w obrębie przerwy energetycznej. Układ $CeRh_{1-x}Pd_xSb$ jest kolejnym zbadanym układem, w którym przerwa IK jest silnie zredukowana przez domieszkowanie ($\Delta \rightarrow 0$ dla $x_c \approx 0.06$). Dla stężeń $x < 0.08$ widoczne jest maksimum w zakresie T od 80K do 120K w zależności od $\rho(x)$, z dobrze określoną logarytmiczną zależnością $\rho \sim -\ln T$ dla $T > T_{max}$, co jest wynikiem kwantowej koherencji i termicznego nieporządku który działa jak efekt dekoherencji i lokalizuje stany $4f$ -elektronowe.

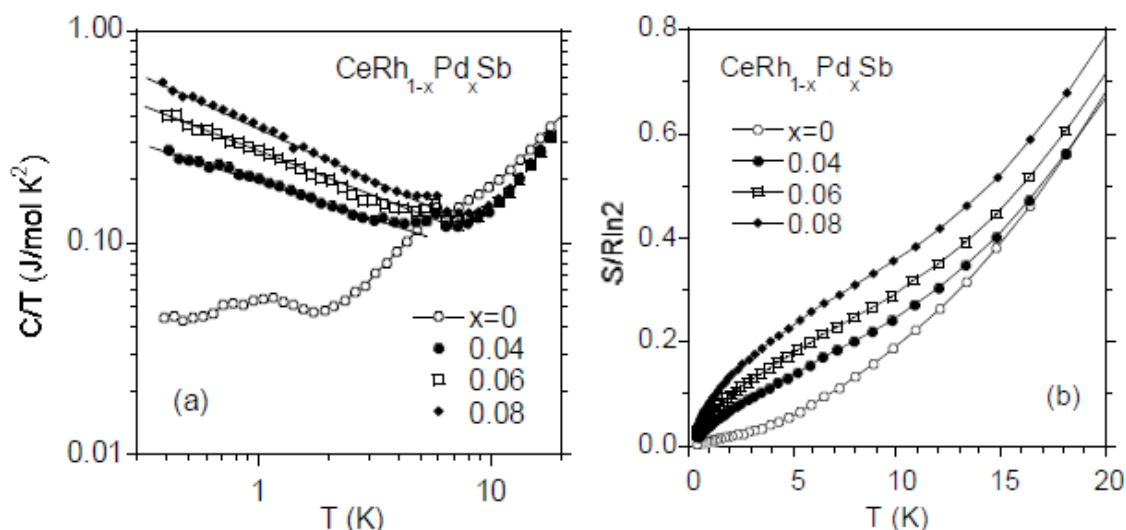
Zależności temperaturowe $\rho(T)$ dla szeregu $CeRh_{1-x}Pd_xSb$ z domieszką Pd dla $x < 0.12$ wyraźnie wskazują na silny udział pola krystalicznego w oporności magnetycznej $\Delta\rho$.

Zjawisko jest ciekawe o tyle, że nie jest wyraźnie widoczne dla *CeRhSb* i *CeNiSn* oraz dla układów domieszkowanych *La* i innymi niż *Pd* atomami z grupy metali d-elektronowych. W $T \approx 100\text{K}$ widoczny jest efekt koherencji oraz rozpraszania typu Kondo na jonach *Ce* z $J=5/2$ w obszarze temperatur $T > 100\text{K}$. Kolejne maksimum dla $T \sim 3\text{K}$ i zależność $\rho \sim -\ln T$ spowodowane jest rozpraszaniem Kondo elektronów przewodnictwa na kolejnych podpoziomach rozszczepionego w polu krystalicznym poziom $^2F_{5/2}$ jonów Ce^{3+} . Pomierzone zależności $\rho(T)$ dobrze opisuje teoria Corna-Coqubina [28]. Teoria przewiduje, że stosunek niskotemperaturowej do wysokotemperaturowej zależności współczynników nachylenia oporności $\rho \sim -\ln T$ określony jest przez współczynnik $r = \frac{(\alpha_l^2 - 1)}{4J(J+1)}$ i wynosi odpowiednio 3/35 lub 3/7 w zależności, czy stanem podstawowy jest dublet, czy kwartet. Współczynnik α_l określa degenerację stanu podstawowego ($\alpha_l = 2$ lub 4) dla jonu Ce^{3+} z $J=5/2$. Oporność $\Delta\rho(T)$ dla *CeRh_{1-x}Pd_xSb* i dla $x \sim 0.1$ (Rys.4.21) daje wartość $r \sim 0.16$, dwa razy mniejszą, niż oczekiwano dla sprzężenia dublet-kwartet. Efekt takiej zmiany wartości r jest przewidziany teoretycznie w przypadku układów z dużym nieporządkiem atomowym i wynikającymi z nieuporządkowania korelacjami magnetycznymi [63].



Rys.4.22. Podatności magnetyczna χ_{ac} dla *CeRh_{1-x}Pd_xSb* z $x > 0,12$. Panel przedstawia χ' od $1/\rho_r$ dla $T < 8\text{K}$, gdzie $\rho_r = \rho(T)/\rho(300\text{K})$.

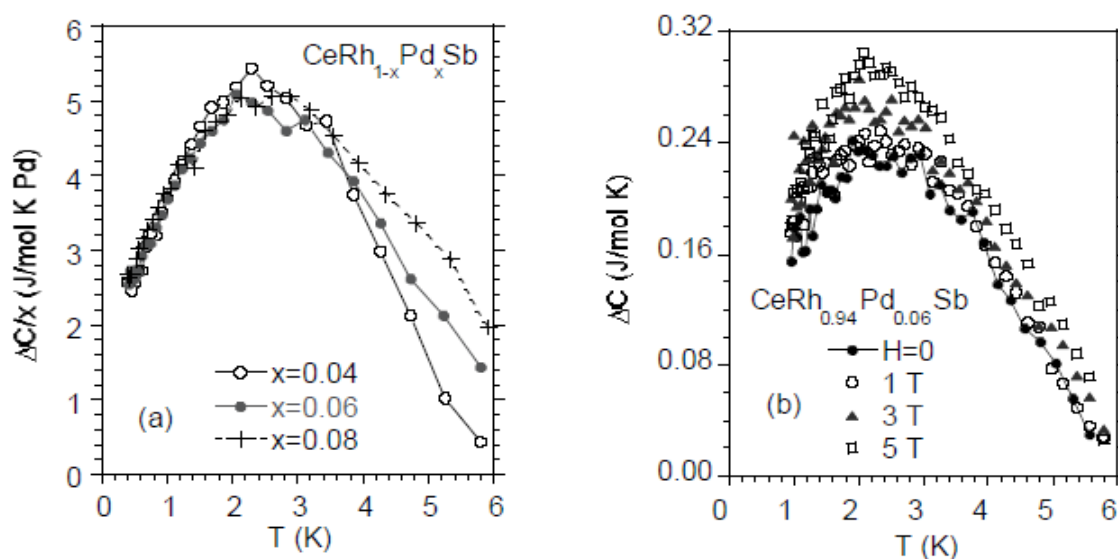
Na rys. 4.22 przedstawiono zmiennoprądową podatność magnetyczną χ' dla $CeRh_{1-x}Pd_xSb$ ($x > 0.12$) zmierzona w polu 10 Oe przy częstotliwości $\nu = 1$ kHz. Podatność zmiennoprądową również mierzyłem dla innych częstotliwości ($\nu = 130$ Hz, 1 kHz, 10 kHz), jednak nie wykazano wyraźnej zależności χ_{ac} od ν . Udział paramagnetycznych domieszek typu Curie (yC/T), gdzie $C = 0.807$ Kemu/mol dla jonu Ce^{+3} odjęto od $\chi'(T)$, zakładając $y=0.006$. Podobną koncentrację domieszek na poziomie $J \sim 10^{-3}$ wyznaczono z pomiaru podatności dla $CeRhSb$, stosując opis $\chi(T)$ przy użyciu modelu Wohllebena [63] i uwzględniając w opisie paramagnetyczny człon domieszek yC/T . Równocześnie dla $CeRh_{1-x}Pd_xSb$, gdzie $x < 0.06$ potwierdzono aktywacyjny charakter oporności, $\rho \sim e^{A/kT}$ (Rys. 4.21). Tym samym wykazano, że dla układu spełnione jest uniwersalne prawo skalowania $\chi(T)\rho(T) = \text{const}$ w obszarze domieszkowanego IK.



Rys. 4.23. a) Niskotemperaturowe ciepło właściwe dla $CeRh_{1-x}Pd_xSb$. Zakres temperatur $T < 5$ K, $C(T)/T \sim T^n$, $n = 0.35, 0.45$ i 0.5 dla $x = 0.04, 0.06$ i 0.08 odpowiednio. b) entropia magnetyczna $S/R \ln 2$ dla $CeRh_{1-x}Pd_xSb$.

Na Rysunku 4.23 a przedstawiono wykres ciepła właściwego $C(T)/T$ w funkcji temperatury dla próbek $CeRhSb$ i $CeRh_{1-x}Pd_xSb$, gdzie $x=0.04, 0.06$ i 0.08 , w zakresie $0.37 - 20$ K. Ciepło właściwe $C/T \sim T^n$ jest rozbieżne w zakresie $T < 8$ K. Potęgowa zależność sugeruje nieladauowską ciecz fermionową dla domieszkowanych Pd stopów $CeRh_{1-x}Pd_xSb$. Ponadto duża wartość, współczynnika elektronowego $\gamma \equiv C(T)/T$ systematycznie rosnąca z domieszkowaniem Pd sugeruje, że gęstość stanów „reszkowych” na poziomie Fermiego wzrasta z domieszkowaniem, co może prowadzić do efektu ciężko – fermionowej cieczy w $CeRh_{1-x}Pd_xSb$. Mały pik w ciepłe widoczny dla ~ 6 K pochodzi od śladowej obecności fazy Ce_2O_3 mniejszej niż 0.1% składu badanych próbek.

Dla antyferromagnetycznej fazy Ce_2O_3 , $C(T) \sim T^3$ dla $T < T_N = 6K$, dlatego udział tej fazy jest zanedbywalny w analizie ciepła właściwego $CeRh_{1-x}Pd_xSb$ w obszarze temperatur najniższych, ze względu na małą zawartość obcej fazy i szybko malejące $C(T)/T$.



Rys. 4.24. a) Ciepło właściwe $\Delta C = C(CeRh_{1-x}Pd_xSb) - C(CeRhSb)$ od T w $H=0$. b) Wzrost maksimum $\Delta C = C(CeRh_{0.94}Pd_{0.06}Sb, H) - C(CeRhSb, H=0)$ od przyłożonego pola magnetycznego.

Na rys. 4.24a pokazano ciepło właściwe ΔC dla $CeRh_{1-x}Pd_xSb$ od domieszek, gdzie $\Delta C = C(CeRh_{1-x}Pd_xSb) - C(CeRhSb)$. ΔC wykazuje skalowanie z koncentracją domieszki x oraz szerokie maksimum w temperaturze około 2.5 K, którego wartość rośnie z przyłożonym polem B (Rys. 4.24b). Jedno z możliwych wyjaśnień zakłada, że anomalia ΔC w polu magnetycznym może być powiązana z obecnością antyferromagnetycznej fazy w $CeRhSb$ z domieszkami Pd i temperaturą uporządkowania $T_N \sim 2K$. Jednak maksimum ΔC nie przesuwają się w kierunku niższych temperatur w miarę wzrostu pola B , również magnetyczna entropia $S \ll 5.76 J/molK$ przy założeniu, że stanem podstawowym rozszczepionego termu $^2F_{1/2}$ jest dublet, a $S \sim T$ w zakresie niskich temperatur (Rys. 4.23b). Te zachowania sugerują inny opis, np. obecność dwóch przerw hybrydacyjnych, gdzie przerwa energetyczna Δ_2 uformowana ze „stanów rezydualnych” (domieszkowych) ulokowana jest w przerwie izolatora $CeRhSb$ (Δ). Podobny model zaproponowano wcześniej dla $CeRu_4Sn_6$ [64], również zależność $\Delta C(T)$ i $\Delta\rho$ są dla $CeRu_4Sn_6$ podobne dla tych przedstawionych na rysunkach 4.22 i 4.24 dla $CeRh_{1-x}Pd_xSb$. Nasza sugestia ma jednak charakter spekulacyjny i wymaga dalszych badań m.in. techniką NMR.

5. BADANIE WPŁYWU DOMIESZKOWANIA NA ZMIANĘ ENERGII HYBRYDYZACJI

Systematyczne badania wykazały, że przerwa energetyczna w domieszkowanych izolatorach Kondo jest bardzo czuła zarówno na wielkość energii hybrydyzacji V pomiędzy stanami f -elektronowymi i elektronami przewodnictwa, jak i silnie zależy od liczby nośników, n_e . Dyskusja stanu podstawowego domieszkowanych izolatorów Kondo: $CeRhSb$ i $CeNiSn$ oparta jest na modelu Andersona, a w szczególności na teoretycznym diagramie Dorodzińskiego- Spalka [65], opracowanym dla różnych możliwych magnetycznych sieci Kondo na płaszczyźnie $V-n_e$. Na tym diagramie $CeRhSb$ znajduje się na linii $n_e = 2$ i w zakresie energii $V > 350$ meV. Mikroskopowe parametry modelu Andersona: V i n_f można wyznaczyć eksperymentalnie na podstawie widm fotoemisyjnych 3d Ce XPS, bazując na modelu teoretycznym Gunnarssona-Schönhammera (GS). W oparciu o Hamiltonian Andersona dla domieszki f -elektronowej, Gunnarsson i Schönhammer teoretycznie wyjaśnili obecność linii satelitarnych w widmach 3d XPS związków Ce (satelity: $3d^9 f^0$ typu „shake up” i $3d^9 f^2$ - typu „shake down”). Sprzężenie spin-orbita powoduje, że w widmie 3d XPS ceru obserwuje się dwie zasadnicze linie: $3d_{5/2}^9 f^1$ i $3d_{3/2}^9 f^1$ oraz odpowiednie linie satelitarne $3d^9 f^0$ i $3d^9 f^2$ oddalone od siebie o $\Delta_{SO} = 18,6$ eV. Stosunek natężeń linii $I(3d_{5/2}^9 f^1)/I(3d_{3/2}^9 f^1)$ wynika z multipletowości:

$$\frac{I_{5/2}}{I_{3/2}} = \frac{2 \cdot 5/2 + 1}{2 \cdot 3/2 + 1} = \frac{6}{4} = \frac{3}{2}$$

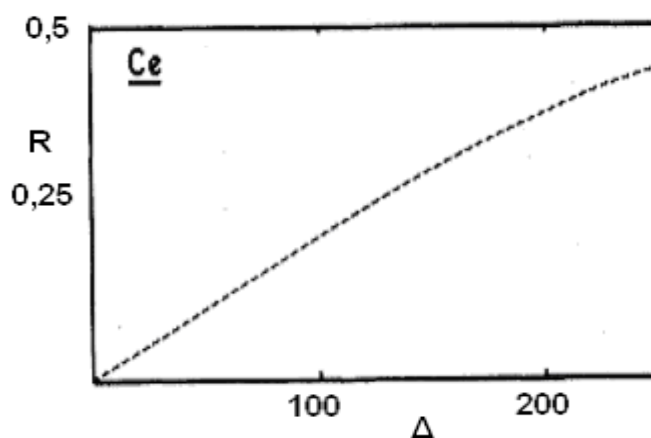
Omawiane linie satelitarne powstają w wyniku dwóch efektów: kulombowskiego oddziaływania dziury na poziomie 3d z elektronami na powłoce 4f, oraz hybrydyzacji powłoki 4f z pasmem przewodnictwa. Na rysunku pokazano widmo 3d XPS Ce dla $CeNiSn$, jako przykład linii satelitarnych typu *shake-up* i *shake-down*. Gunnarsson i Schönhammer [66], uzasadnili teoretycznie obecność wyżej opisanych linii satelitarnych w widmach 3d XPS ceru w związkach, w których cer wykazuje fluktuacje wartościowości. Określili również, w jaki sposób z rozkładu natężeń linii obserwowanych w widmie 3d można oszacować parametr obsadzenia powłoki 4f ceru n_f^{XPS} , a tym samym jego wartościowość, oraz energię hybrydyzacji Δ . Gunnarsson i Schönhammer teoretycznie uzasadnili, że parametr obsadzenia powłoki 4f można wyznaczyć z proporcji natężeń:

$$n_f^{XPS} = 1 - \frac{I(f^0)}{I(f^0) + I(f^1) + I(f^2)} \quad (5.1)$$

gdzie: $I(f^n)$ jest natężeniem odpowiedniej linii $3d^9 f^n$ w widmie 3d XPS Ce. Tym samym, mieszana wartościowość ceru określona jest eksperymentalnie z pomiaru natężeń satelity $3d^9 f^0$ w widmie Ce 3d XPS. Na bazie tego modelu można również wyznaczyć energię hybrydyzacji $\Delta = \pi V^2 \rho_{\max}$ w znaczeniu rezonansowego poszerzenia poziomu f -elektronowego wynikającego z modelu Andersona, gdzie: V - element macierzy hybrydyzacji, a ρ_{\max} jest maksymalną wartością gęstości stanów w paśmie przewodnictwa. Na podstawie diagramu Gunnarssona i Schönhammera, który wyraża zależność $R(\Delta)$ [66], gdzie parametr R definiuje odpowiedni stosunek natężeń:

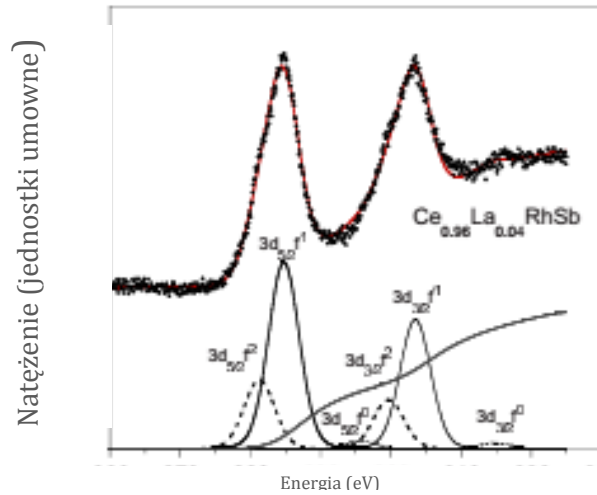
$$R = \frac{I(f^2)}{I(f^1) + I(f^2)} \quad (5.2)$$

można oszacować wartość energii Δ .

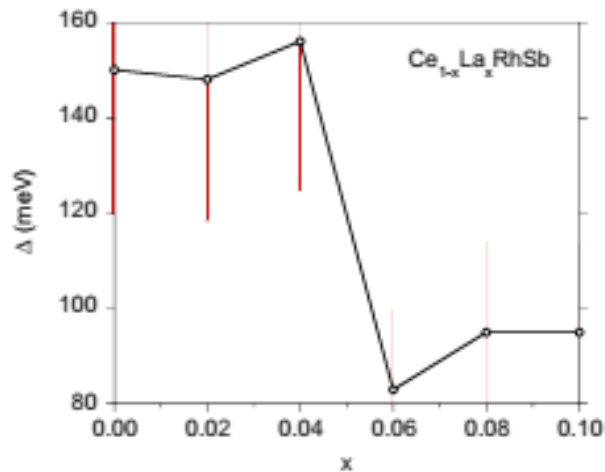


Rys. 5.1. Zależność $R(\Delta)$ dla ceru [66]

Nasze pomiary widm 3d Ce XPS pokazały, że duża energia hybrydyzacji V dla fazy izolatora Kondo jest silnie zredukowana powyżej krytycznego stężenia domieszki, które oddziela stan IK od fazy metalicznej. Z doświadczenia wynika, że domieszkowanie może łatwo zmienić stan IK w kierunku stanu metalicznego, z jednoczesnym niszczeniem przerwy Kondo. Wykazaliśmy, że efekt metalizacji IK nie zależy od rodzaju domieszki i występuje dla krytycznej koncentracji domieszki ~10%.



Rys. 5.2. Rozwinięcie widm XPS 3d Ce dla $Ce_{0,96}La_{0,04}RhSb$. Składowe f^0 , f^1 oraz f^2 zostały rozdzielone na podstawie metody Doniacha-Sunjića [67]. Dane doświadczalne (punkty) są bardzo dobrze dopasowane (linia) za pomocą sumy rozwiniętych linii.



Rys. 5.3. $Ce_{1-x}La_xRhSb$: Energia hybrydyzacji Δ w zależności od x dla $Ce_{1-x}La_xRhSb$.

Na rys. 5.2 przedstawiam przykładowe widma XPS 3d Ce dla $Ce_{0,96}La_{0,04}RhSb$. Rozplatanie widm 3d XPS dokonano na podstawie analizy zaproponowanej przez Doniacha-Sunjića [67]. Składowe widma $3d_{5/2}^0 4f^0$ oraz $3d_{3/2}^0 4f^0$ wykazują rozszczepienie spin-orbita (SO) $\Delta_{SO}=18,6$ eV. Obecność linii $3d_{3/2}^0 4f^2$ jest wynikiem hybrydyzacji pomiędzy elektronami 4f a pasmem przewodnictwa. Na podstawie analizy tych widm wykazano energię hybrydyzacji $\Delta \approx 150$ meV dla próbek $Ce_{1-x}La_xRhSb$ dla $x < 0.06$. Wartości $\Delta(x)$ przedstawione są na rys. 5.3. Dla obszaru IK ($x < 0.06$) uzyskujemy dla szeregu $Ce_{1-x}La_xRhSb$ wartość $\Delta \approx 150 \pm 30$ meV. Dla próbek metalicznych z $x \geq 0.06$, wartość Δ gwałtownie maleje do wartości $\sim 100 \pm 20$ meV. Wartość energii hybrydyzacji wyznacza się z dokładnością nie lepszą niż 20%. Na niedokładność oszacowania wartości Δ wpływają takie czynniki jak: sposób odejmowania tła, dokładność pomiaru widma, efekt "surface-bulk" w pomiarach XPS zależny od długości

fali użytego promieniowania, jak również dokładność metody opracowanej przez Gunnarssona i Schönhammera [68].

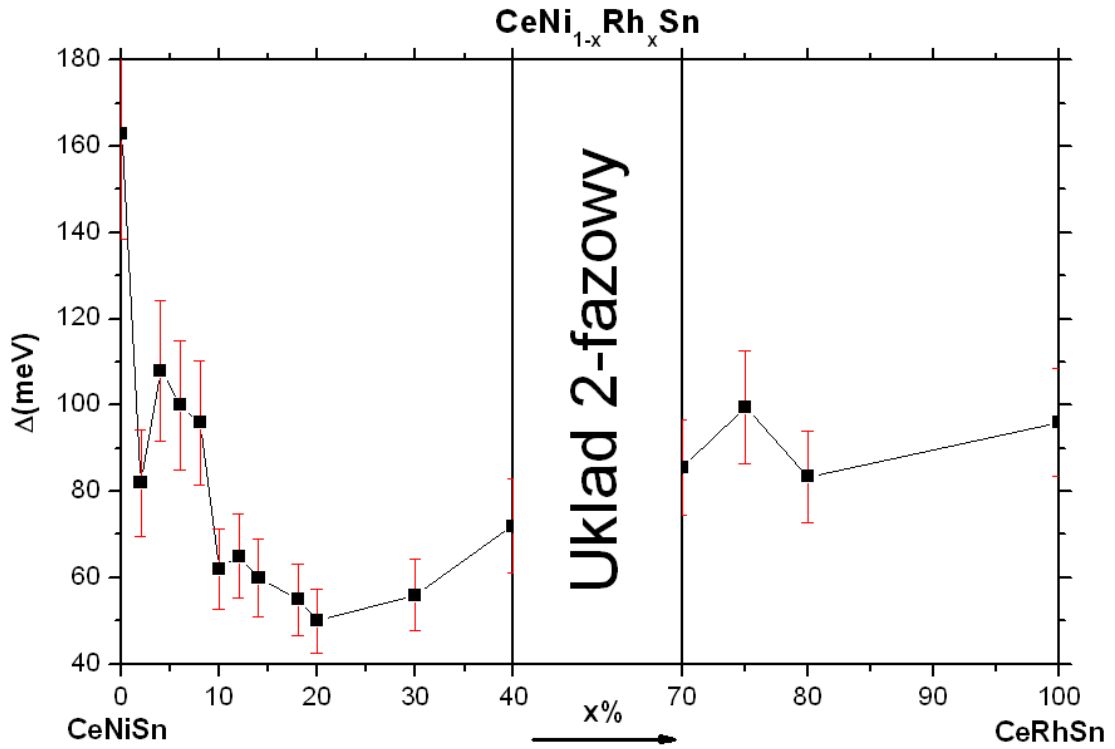
Składowe $3d^94f^0$ widm $3d$ XPS Ce, pojawiające się w odległości ok. ~ 11 eV w kierunku większych energii względem linii $3d^94f^1$, wyrażają w modelu GS konfigurację Ce^{4+} . W podobny sposób analizowano widma $3d$ XPS Ce dla pozostałych układów: $Ce_{1-x}La_xNiSn$, $CeNi_{1-x}Rh_xSn$, $CeRh_{1-x}Pd_xSn$ i $CeRhSn_{1-x}In_x$.

Z widma $3d$ XPS Ce dla $CeNi_{1-x}Rh_xSn$ z wyraźnie widoczną strukturą $3d^94f^0$ w oparciu o wzory (5.1) i (5.2) określono wartości n_f i Δ które zestawiono w tabeli II.

Tabela II. Wyniki uzyskane z rozplatania widm generowanych przez program SimPeak.

<i>CeNi_{1-x}Rh_xSn</i>					
<i>x</i>	<i>r</i>	<i>n_f</i>	<i>R</i>	<i>v</i>	Δ(meV)
0	0.3	0.7	0.32	3.3	163
0.02	0.14	0.86	0.15	3.14	82
0.04	0.19	0.81	0.22	3.19	108
0.06	0.18	0.82	0.19	3.18	100
0.08	0.17	0.83	0.17	3.17	96
0.10	0.1	0.9	0.11	3.1	62
0.12	0.12	0.88	0.12	3.12	65
0.14	0.1	0.9	0.10	3.1	60
0.18	0.07	0.93	0.09	3.07	55
0.20	0.06	0.94	0.08	3.06	50
0.30	0.08	0.92	0.09	3.08	56
0.40	0.11	0.89	0.13	3.11	72
Układ 2-fazowy					
0.70	0.17	0.83	0.20	3.17	105
0.75	0.26	0.74	0.28	3.26	125
0.80	0.16	0.84	0.19	3.16	102
1	0.23	0.77	0.26	3.77	120

Wyniki z tabeli II wizualizuje Rys. 5.4, wyraźnie dużą wartość energii Δ wykazno dla stanu IK $0 \leq x \leq 0.1$, w obszarze fazy metalicznej ($x > 0.1$) energia hybrydyzacji jest 2 razy mniejsza.

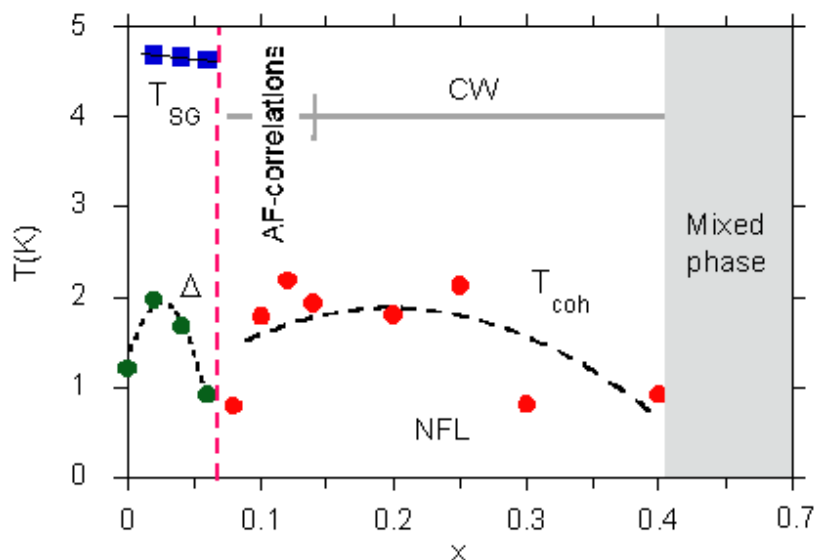


Rys. 5.4. $CeNi_{1-x}Rh_xSn$, energia hybrydyzacji

Na Rys. 5.4, hybrydyzacja $\Delta \approx 0.08$ eV dla $x=0.02$, pomimo, że dla tego związku efekt aktywacyjny w oporności jest bardzo dobrze widoczny. Nie ma tu sprzeczności, dla związku $x = 0.02$ gęstość stanów na poziomie Fermiego $DOS \rightarrow 0$, co powoduje, że energia $V = [\Delta / \pi N(\epsilon_f)]^{1/2}$ jest wystarczająco duża by dla związku $x=0.02$ uformował się stan izolatora Kondo.

DYSKUCJA ZMIANY LICZBY ELEKTRONÓW NA PRZERWĘ

Stanu paramagnetycznego IK jest silnie zależny od wielkości energii hybrydyzacji $\Delta \sim V$ i liczby elektronów walencyjnych. Na diagramie DS $CeNiSn$ zlokalizowany jest na linii $n_e=2$ w obszarze dużych wartości V , blisko wartości krytycznej $V_c=[\Delta/\pi N(\epsilon_f)]^{1/2} \approx 0.3\text{eV}$. Energia hybrydyzacji V_c rozdziela fazę IK od fazy antyferromagnetycznego izolatora Kondo (AKI) (Rys.5.5). Domieszkowanie atomami Rh zwiększa DOS na poziomie Fermiego, tak, że charakter półprzewodnikowy $CeNiSn$ zanika już przy ilości domieszki $x=0.08$. Na Rys. 5.4 pokazano, że przemianie izolator - metal towarzyszy wyraźna zmiana energii hybrydyzacji V . W wyniku domieszkowania $CeNiSn$ atomami Rh , liczba elektronów walencyjnych rośnie, tym samym układ $CeNi_{1-x}Rh_xSn$ dla $x>0.06$ ulokowany jest na diagramie DS po stronie mniejszych energii $V<V_c$, a możliwym stanem podstawowym jest antyferromagnetyczny IK lub antyferromagnetyk. Dla $CeNi_{1-x}Rh_xSn$ wykazano, że dla domieszek $x<0.06$ występuje blisko zasięgowe uporządkowanie typu szkło-spinowe. Dla stężeń $0.06<x<0.13$ widoczne są zachowania typowe dla antyferromagnetycznych korelacji. Potwierdzono też eksperymentalne [59] ewolucję układu $CeNi_{1-x}Rh_xSn$ ze stanu szkło-spinowego izolatora Kondo w obszarze $0<x<0.06$ do zachowania metalicznego z charakterystykami temperaturowymi oporu, podatności oraz ciepła właściwego typu NFL. Na rys. 5.5 pokazano diagram fazowy dla $CeNi_{1-x}Rh_xSn$ na płaszczyźnie $T-x$. Symbole: Δ , T_{SG} , T_{coh} , i NFL określają odpowiednio: przerwę energetyczną na poziomie Fermiego, temperaturę zamrażania stanu szkła spinowego, temperaturę kwantowej koherencji i zakres stężeń z występującym stanem NFL.

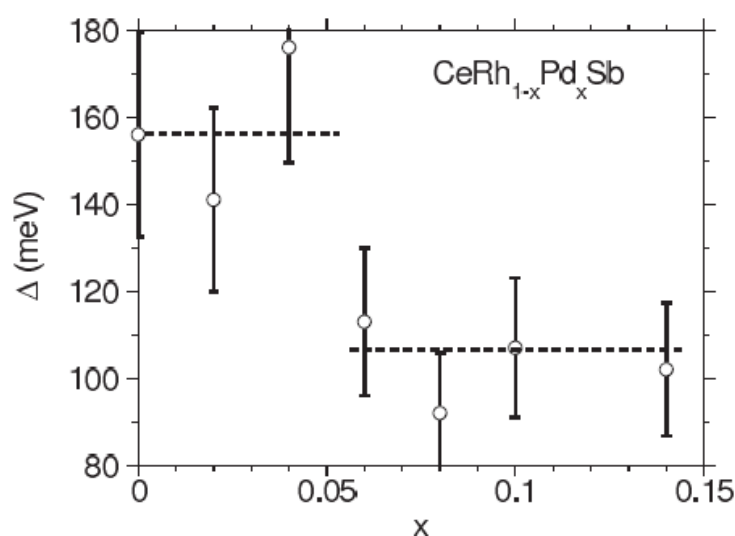


Rys. 5.5. Schematyczny diagram fazowy dla $CeNi_{1-x}Rh_xSn$ dla $x<0.4$. Temperatura oszacowana z danych oporu w obszarze fazy IK, T_{SG} jest temperaturą powstawania fazy szkła spinowego, a T_{coh} jest traktowane jako T_{max} w oporze $\rho(T)$.

$CeRh_{1-x}Pd_xSn$:

Wykazano eksperymentalnie, że przemiana od IK do stanu metalicznego jest spowodowana w $CeRhSn$ przez podstawianie atomów Rh atomami Pd i zachodzi przy krytycznym stężeniu $x_c \approx 0.06$. Potęgowe zależności $\chi \sim T^n$ i $C \sim T^n$ charakteryzują nielandauowską ciecz fermionową w przedziale stężeń $x > 0.06$. Własności stanu podstawowego $CeRh_{1-x}Pd_xSb$ można również wyjaśnić w oparciu o diagram Doradzińskiego i Spałka (DS) [65]. Na diagramie DS, $CeRhSb$ znajduje się na linii IK, bardzo blisko wartości krytycznej V_c . Przejście z obszaru IK do fazy metalicznej wynika ze zmiany wartości hybrydyzacji V (wartość V maleje) oraz zmiany liczby elektronów walencyjnych. Obie zmiany wymusza domieszkowanie $CeRhSb$ atomami Pd .

Na rysunku 5.6 pokazano parametr hybrydyzacji $\Delta \sim V$ dla $CeRh_{1-x}Pd_xSb$, wartość Δ wyraźnie maleje wraz z domieszkowaniem (Δ wyznaczono eksperymentalnie metodą GS z pomiaru natężeń widma $Ce\ 3d$ XPS).

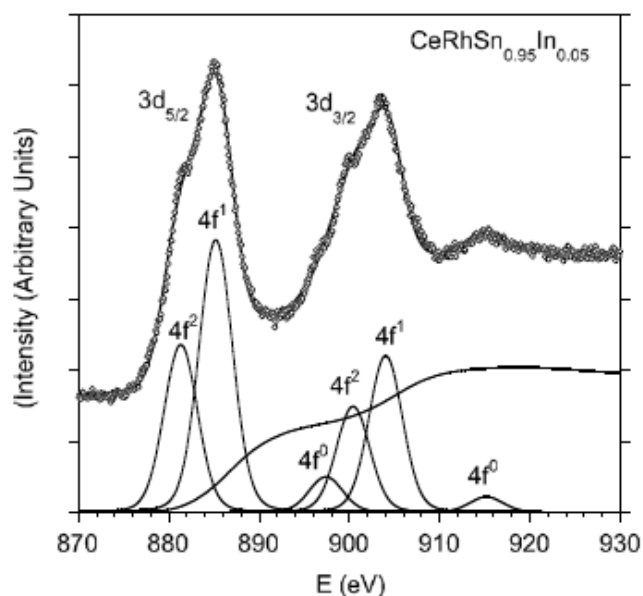


Rysunek 5.6. $CeRh_{1-x}Pd_xSb$; energia hybrydyzacji $\Delta(x)$ obliczona z widm XPS $3dCe$ na podstawie modelu GS.

Na Rys. 5.6 parametr Δ gwałtownie maleje dla stężeń domieszki Pd większych od stężeń krytycznego $x_c = 0.06$. To krytyczne stężenie x_c oddziela fazę półprzewodnikową o dużej wartości Δ dla $x < x_c$ i fazę metaliczną dla $x > x_c$ z wyraźnie mniejszą wartością Δ . Gdy domieszka Pd jest mała mamy do czynienia ze stanem podstawowym IK, co było pokazane w poprzednim rozdziale np. w pomiarach oporności, która wykazuje aktywacyjne zachowanie a zależności od temperatury. Duża masa kwazicząstek oraz temperatura Kondo $T_K = (\pi^2 R) / 3\gamma \sim 10^2$ K wynika z hybrydyzacji stanów $4f$ ze stanami przewodnictwa. Obecność składnika f^0 w widmach $3d$ XPS Ce dla $x < 0.06$ wyraźnie wskazuje na mieszaną (fluktuującą) wartościowość jonów Ce .

$CeRhSn_{1-x}In_x$:

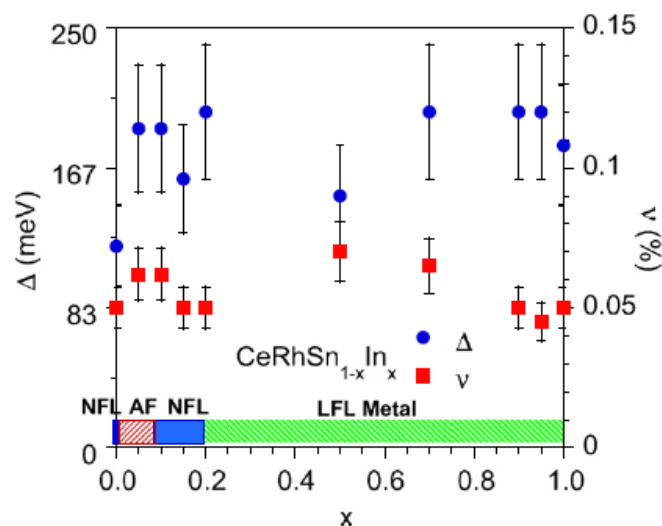
Na rysunku 5.7 wykreślono widmo 3d XPS dla $CeRhSn_{0.95}In_{0.05}$. Rozplatanie nakładających się linii widma XPS przeprowadzono metodą zaproponowaną przez Doniacha [69,60]. Główne składniki $3d_{5/2}^9 4f^1$ i $3d_{3/2}^9 4f^1$ widma wykazują rozczepienie spin-orbitalne $\Delta_{SO}=18,6$ eV.



Rysunek 5.7. Rozplecione widma 3d XPS ceru dla związku $CeRhSn_{0.95}In_{0.05}$. Składniki f_0 , f_1 i f_2 [60].

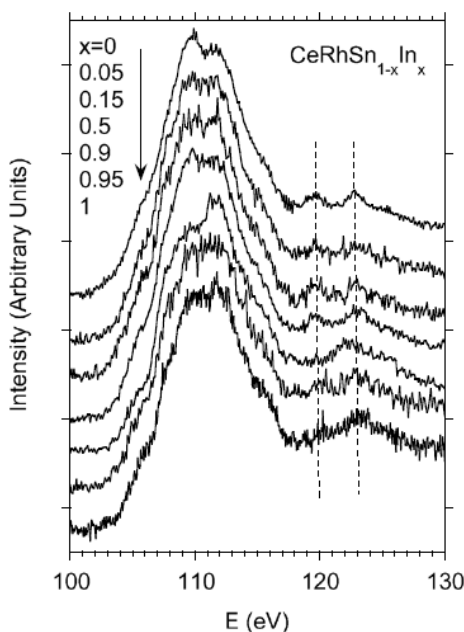
Obecność składowych $3d^9 4f^2$ wynika z wewnątrzatomowej hybrydyzacji pomiędzy elektronami $4f$ a pasmem przewodnictwa. Z analizy tych widm otrzymujemy energię hybrydyzacji Δ dla próbek $CeRhSn_{1-x}In_x$, z dokładnością 20%.

Przybliżenia związane z zastosowaną teorią GS powodują błąd w określaniu parametru Δ , który wynika z niepewności wyznaczonego stosunku intensywności $3d^9 4f^1 : 3d^9 4f^2$, bezpośrednio związanego z dokładnością rozplatania widm, jak i z powodu odjmowania tła. Takie oszacowanie daje wartości $\Delta(x)$ zaprezentowane na rysunku 5.8.



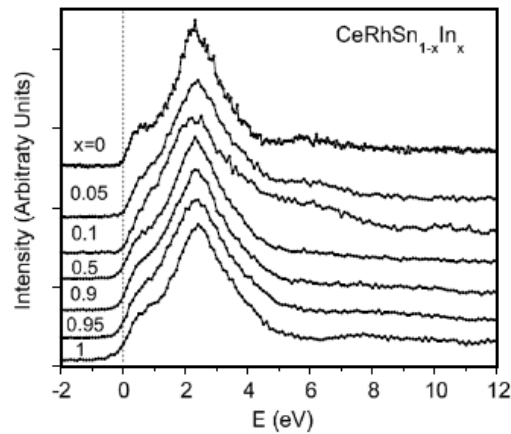
Rysunek 5.8. $CeRhSn_{1-x}In_x$: energia hybrydyzacji Δ w funkcji domieszkowania x . Pokazano też parametr ν , który charakteryzuje mieszaną wartościowość jonów $Ce^{3+\nu}$.

Istnieją dalsze dowody dla mieszanej wartościowości Ce, jak pokazano na rysunku 5.9. Widma Ce 4d XPS wykazują dwa piki powyżej 120 eV, co może być przypisane konfiguracji Ce 4f [60].



Rysunek 5.9. Widma XPS 4d ceru mierzone dla stopów $CeRhSn_{1-x}In_x$. Dwa piki powyżej 120 eV (zaznaczone liniami przerywanymi) powiązane są z obecnością stanu $4f^0$ na atomach Ce, a odległość δ pomiędzy nimi wynosi $\delta = 3.4$.

Rysunek 5.10 porównuje pasmo walencyjne widm XPS dla związków szeregu $CeRhSn_{1-x}In_x$. Maksima w widmach powiązane są z obecnością stanów 4d, natomiast Sn i/lub elektrony walencyjne In tworzą szerokie pasma w widmie XPS w zakresie energii 5-8 eV [70, 71]. Wszystkie widma przedstawione na rysunku 5.10 są podobne i sugerują podobny efekt hybrydyzacji między stanami elektronów 4f i stanami elektronów przewodnictwa.



Rys. 5.10. Widma XPS pasm walencyjnych dla związków szeregu $CeRhSn_{1-x}In_x$.

DYSKUCJA WPŁYWU ZMIANY LICZBY ELEKTRONÓW WALENCYJNYCH NA PRZERWĘ IZOLATORA KONDO

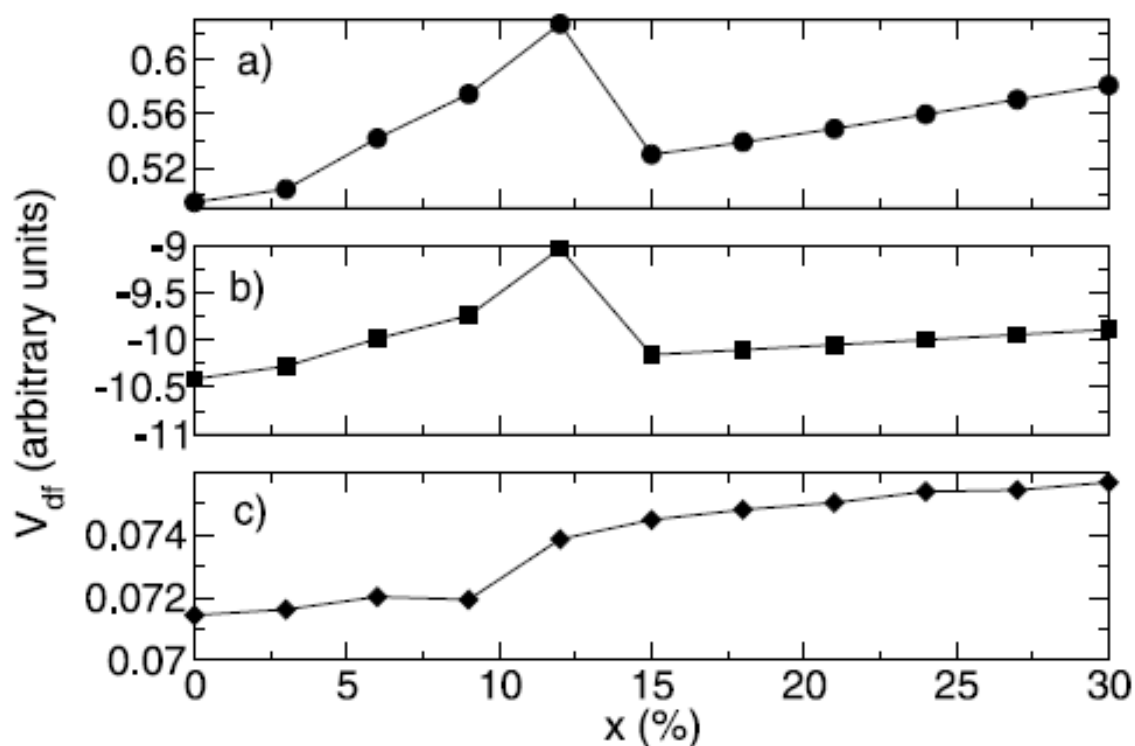
Podstawowym celem tej pracy było określenie roli hybrydyzacji między elektronem $4f$ i pasmem przewodnictwa oraz wpływu liczby elektronów walencyjnych na własności fizyczne badanych związków typu izolator Kondo. Dla szeregu $CeRhSn_{1-x}In_x$ koncentracja nośników zmniejsza się po podstawieniu In za Sn . Związek $CeRhSn$ wykazuje niestabilność magnetyczną w wyniku nieporządku atomowego oraz wykazuje zachowanie NFL, podczas gdy $CeRhIn$ jest niemagnetycznym stopem z mieszaną wartościowością ceru. Dlatego, zaskakujące jest, że mała domieszka In zmienia istotnie charakter stanu podstawowego $CeRhSn$, tj. tworzy się stan antyferromagnetyczny przy bardzo małej zmianie liczby elektronów walencyjnych, natomiast dla pozostałych związków $CeRhSn_{1-x}In_x$ mamy stan paramagnetyczny. Wykazano, że energia hybrydyzacji Δ prawie nie zależy od x dla $CeRhSn_{1-x}In_x$; również, struktura elektronowa jest podobna dla wszystkich składników serii, co sugeruje podobną wartość DOS i E_F dla każdego związku. Dlatego wprowadza się kolejny parametr mikroskopowy energię korelacji U , która może zmienić stan podstawowy badanego szeregu. Eksperymentalne określenie wpływu efektu korelacji pomiędzy elektronami możliwe jest przez porównanie współczynnika $\gamma \equiv C/T$ w elektronowym cieple właściwym wyznaczonym z pomiarów ciepła właściwego z wartością γ obliczoną metodami *ab initio* bez uwzględnienia korelacji U . Na Rys. 5.6 porównano współczynniki elektronowego ciepła właściwego obliczone dla energii korelacji $U = 0$, a następnie porównano ze współczynnikami Sommerfelda, otrzymanymi z pomiaru ciepła właściwego. Największą rozbieżność między zmierzoną i obliczoną wartością γ zaobserwowano dla $x < 0.2$, co może być zinterpretowane jako wpływ silnych korelacji w układzie $CeRhSn_{1-x}In_x$ w tym zakresie stężeń.

Podsumowanie:

Metaliczny szereg $CeRhSn_{1-x}In_x$ wykazuje zupełnie inne zależności $\Delta(x)$ niż te, obserwowane dla domieszkowanych izolatorów Kondo. Wartość Δ nie wykazuje anomalii widocznej dla domieszkowanych izolatorów Kondo dla stężenia krytycznego (x_c) domieszki. Duża wartość Δ jest typowa dla układu z fluktuującą wartościowością, również obsadzenie powłoki 4f wskazuje na fluktuacyjny charakter jonów ceru ($n_f < 1$) dla wszystkich składników x szeregu $CeRhSn_{1-x}In_x$. Nasze badania szeregu metalicznego w całym zakresie potwierdziły istotny fakt, że anomalna zmiana wartości energii hybrydyzacji Δ dla koncentracji domieszki większej niż krytyczna jest charakterystyczna wyłącznie dla domieszkowanych IK. Układ w całym zakresie "metaliczny" ($CeRhSn_{1-x}In_x$) nie wykazuje takich zmian $\Delta(x)$.

5.2. PORÓWNANIE WYNIKÓW DOŚWIADCZALNYCH I OBLICZEŃ *AB INITIO* HYBRYDYZACJI MIĘDZY ELEKTRONAMI 5D I 4F CERU DLA DOMIESZKOWANYCH IZOLATORÓW KONDO

Okazuje się, że eksperymentalnie wykazana stabilność fazy izolatora Kondo, uwarunkowana odpowiednio dużą wartością energii hybrydyzacji V i liczbą elektronów swobodnych $n_e = 2$ na atom Ce, oraz przejście do stanu metalicznego jest możliwe do przewidzenia na gruncie teorii DFT. Dr hab. Jerzy Goraus opracował metodę obliczeń energii hybrydyzacji na atomach Ce i wykazał teoretycznie, że w wyniku zmiany liczby elektronów walencyjnych w efekcie domieszkowania IK ($CeNiSn$, $CeRhSb$), zawsze obserwuje się dla koncentracji krytycznej anomalię w przebiegu $\Delta(x)$. Szczegóły dotyczące metody obliczeń ujęte są w pracy J.Goraus i A. Ślebarski [36]. Na Rys. 5.11a pokazano hybrydyzację stanów 4f i 5d Ce dla $CeRhSb_{1-x}Sn_x$ w podejściu lokalnego potencjału (LP). Jak pokazano na rysunku, V_{df} wykazuje gwałtowną zmianę wartości dla $x = 0.12$, to znaczy dla koncentracji domieszki, przy których następuje przejście między stanem IK (dla $x < 0.12$) a stanem metalicznym ($x > 0.12$). Najbardziej spektakularna była teoretyczna obserwacja [37] kwantowej krytyczności na granicy izolator Kondo - metal, wcześniej już potwierdzona eksperymentalnie w $CeRhSb_{1-x}Sn_x$ dla stężenia krytycznego $x_c = 0.12$. Na podstawie obliczeń prezentowanych na rysunku. 1a wynika, że zniszczenie stanu IK następuje wraz ze wzrostem x co jest wynikiem malejącej liczby nośników w układzie, zgodnie z eksperymentem. Teoretyczne podejście LP pomija wpływ sąsiednich atomów na V_{df} w zależności od domieszki x .

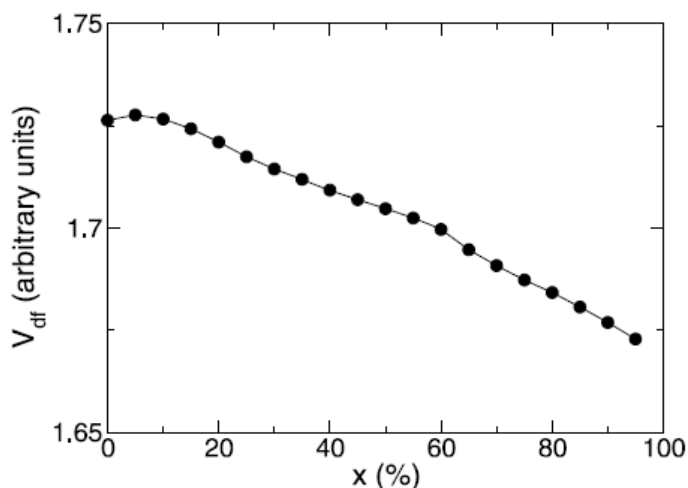


Rys. 5.11. Hybrydyzacja stanów 5d i 4f: a) podejście LP b) podejście TP c) podejście z korelacjami elektronowymi [36]

Na Rys. 5.11b pokazano też wyniki podobnych obliczeń [36] przy użyciu całkowitego potencjału (TP) do obliczenia V_{df} . Jakościowa, zależności $V_{df}(x)$ obliczone przy użyciu różnych potencjałów (LP, TP) są bardzo podobne i w obydwu przypadkach widoczna jest silna anomalia V_{df} dla koncentracji krytycznej domieszki x_c .

W pracy [36] autor uzasadnia dlaczego bezwzględna wartość energii V_{df} nie stanowi istotnego problemu. Wartość bezwzględna V_{df} jest zależna od konkretnego wyboru bazy a w sposób szczególny od potencjału (LP lub TP) jak i sposobu uwzględnienia korelacji. To jest powód, dlaczego V_{df} pokazano na rysunkach w jednostkach umownych. Zależności $V_{df}(x)$ pokazane na rys. 5.11a i rys. 5.11b są jakościowo identyczne można, więc stwierdzić, że potencjał pochodzący od sąsiednich atomów ma niewielki wpływ na V_{df} od x w serii $CeRhSb_{1-x}Sn_x$.

Na Rys 5.12 pokazano wyniki obliczeń $V_{df}(x)$ dla metalicznego $CeRhSn_{1-x}In_x$ w całym zakresie $0 < x < 1$ [36]. W tym przypadku V_{df} nie wykazuje anomalii krytycznej i w sposób ciągły zmienia wartość w zależności od x , zgodnie w wynikiem eksperymentu (patrz rozdział 4). Opracowana przez dr hab. Jerzego Gorausa metoda pozwala teoretycznie przewidzieć krytyczność kwantową w domieszkowanych izolatorach Kondo i zarazem określić stężenie krytyczne domieszki w bardzo dobrej zgodności z eksperymentem.



Rys. 5.12. Hybrydyzacja dla układu $CeRhSn_{1-x}In_x$

Zmiana gęstości elektronów spowodowana domieszkowaniem, przyłożonym zewnętrznym ciśnieniem lub polem magnetycznym może więc wywołać w IK kwantowe przejście fazowe. Wąska przerwa hybrydyzacyjna, która jest charakterystyczna dla izolatorów Kondo jest szczególnie wrażliwa na gęstość elektronów walencyjnych, dlatego też często nawet niewielkie domieszkowanie lub zewnętrzne ciśnienie niszczy przerwę hybrydyzacyjną. Udział liczby elektronów walencyjnych oraz hybrydyzacji między stanami $4f$ i elektronami przewodnictwa, V_{cf} została szczegółowo zbadana w pracy Doradzińskiego i Spałka [65], gdzie przedstawiony został diagram fazowy dla układów f -elektronowych na bazie ceru. Z obliczeń wynika, że hybrydyzacja V_{cf} i liczba elektronów n_e są to zmiennymi niezależnymi, pomimo to zmiana n_e , nawet mała, modyfikuje silnie hybrydyzację. Dlatego też, hybrydyzacja na węzle między pasmem elektronów $4f$ a pasmem przewodnictwa odzwierciedla zjawisko krytyczności w izolatorach Kondo opartych na Ce.

6. NAJWAŻNIEJSZE WNIOSKI

- 1) Pokazaliśmy, zarówno eksperymentalnie i teoretycznie, że oba parametry n_{5d} i V_{df} wykazują anomalie w pobliżu koncentracji krytycznej, gdzie następuje przejście ze stanu izolatora Kondo do stanu metalicznego w *CeRhSb* z domieszkami *Sn*, *Pd*, *La*.
- 2) Na diagramie fazowym $T - x$ możliwe istnienie kwantowego punktu krytycznego dla koncentracji krytycznej x_c w przypadku *CeRhSb*_{1-x}*Sn*_x, gdzie $x_c \cong 0.12$
- 3) Szczególnie ciekawy okazał się efekt podstawiania Ce atomami La w *CeRhSb*. Wykazano tu nie tylko przemianę izolator Kondo - metal dla krytycznej koncentracji La $x_c \cong 0.06$, ale również efekt polaronowy, odpowiedzialny za szkło-spinowe zachowanie w bardzo niskich temperaturach. Wyniki potwierdziły zarazem efekty "dziur Kondo" przewidywane teoretycznie przez Schlottmanna dla *CeRhSb* i *CeNiSn*.
- 4) Domieszkowanie izolatorów Kondo prowadzi do pojawienia się elektronowych stanów rezydualnych, ułożonych w przerwie energetycznej. Szczególnie ciekawy okazał się *CeRhSb* z dodatkiem Pd, wykazano że rezydualne stany formują drugą przerwę energetyczną na poziomie Fermiego.

7. LITERATURA

- [1] A. Ślebarski, J. Spałek, [Phys. Rev. Lett.](#)**95**, 046402 (2005)
- [2] Jaccarino V, Wertheim G K, Wernick J H, Walker L R, and Sigurds A 1967 [Phys. Rev.](#)**160** 476; Aeppli G and Fisk Z 1992 [Comments Condens. Matter Phys.](#)**16** 155
- [3] J. Spałek, A. Ślebarski, [J. Phys.:Conf. Ser](#)**273**, 012055 (2011)
- [4] J. Spałek, A. Ślebarski, J. Goraus, L. Spałek, K. Tomala, A. Zarzycki, A. Hackemer, [Phys. Rev. B](#)**72**, 155112, (2005)
- [5] R. Doradziński, J. Spałek, [Phys. Rev. B](#)**58**, 3293 (1998)
- [6] P. W. Anderson, [Phys. Rev. B](#)**124**, 41 (1961)
- [7] J.C. Fuggle, F.U. Hillebrecht, Z. Zolnierok, R. Lasser, Ch. Freiburg, O. Gunnarsson, K. Schönhammer, [Phys. Rev. B](#)**27**, 7330 (1983)
- [8] A. Ślebarski, T. Zawada, J. Spałek, [Phys. Rev. B](#)**70**, 235112 (2004)
- [9] J.A. Hertz, [Phys. Rev. B](#)**14**, 1165 (1976)
- [10] M. B. Maple, J. W. Chen, Y. Dalichaouch, T. Kohara, C. Rossel, M. S. Torikachvili, M. W. McElfresh, and J. D. Thompson, [Phys. Rev. Lett](#)**56**, 185 (1986)
- [11] E. Bauer and R. Hauser, [Highly Correlated Electron Systems. The Kondo Problem to Heavy Fermions](#) (Technische Universität Wien, Wien, 2003).
- [12] C.D. Bredl and F. Steglich, K.D. Schotte, [Z. Physik B](#)**29**, 327-340 (1978)
- [13] B. Batlogg, J. P. Remeika, and A. S. Cooper, Z. Fisk, [J. Appl. Phys.](#)**556** (1984)
- [14] T. Penney, F. P. Milliken, F. Holtzberg, Z. Fisk, [Theoretical and Experimental Aspects of Valence Fluctuations and Heavy Fermions](#), New York 1987
- [15] P. Wahl, L. Diekhoner, M. A. Schneider, F. Treubel, C. T. Lin, and K. Kern, [Phys. Rev. B](#)**84**, 245131 (2011)
- [16] M.J. Graf, S.-K. Yip, J.A. Sauls, [Physica B](#)**280** 176-177(2000)
- [17] M.B. Maple, J. W. Olen, Y. Dalichaouch, T. Kohara, [Theoretical and Experimental Aspects of Valence Fluctuations and Heavy Fermions](#)
- [18] J. Kondo, [Prog. Theor. Phys. Jpn.](#) **32**, 37 (1964).
- [19] A. A. Abrikosov, [Physics](#) **2**, 5 (1965).
- [20] A. A. Abrikosov, [Physics](#) **2**, 39 (1965).
- [21] Y. Nagaoka, [Phys. Rev.](#)**138**, A1112 (1965).
- [22] D. R. Hamann, [Phys. Rev.](#)**158**, 570 (1967).
- [23] P. W. Anderson, G. Youval D. R. Hamann, [Phys. Rev. B](#) **1**, 4464, (1970).
- [24] P. W. Anderson, [Phys. Rev.](#)**124**, 41 (1961).

- [25] P. Nozieres, [The Theory of Interacting Fermi Systems](#). New York:Benjamin (1964).
- [26] B. Coqblin and J. R. Schrieffer, [Phys. Rev.](#)**185**, 847 (1969).
- [27] J. R. Schrieffer and P. A. Wolff, [Phys. Rev.](#)**149**, 491 (1966).
- [28] D. Cornut and B. Coqblin, [Phys. Rev. B](#)**5**, 4541 (1972).
- [29] A. K. Bhattacharjee and B. Coqblin, [Phys. Rev. B](#)**13**, 3441 (1976).
- [30] A. K. Bhattacharjee and B. Coqblin, [Phys. Rev. B](#)**38**, 338 (1988).
- [31] E. Bauer and R. Hauser, *Highly Correlated Electron Systems. The Kondo Problem to Heavy Fermions* (Technische Universität Wien, Wien, 2003).
- [32] S. Doniach, [Physica B](#)**91**, (1977) 231
- [33] C.L. Seaman et al., [Phys. Rev. Lett.](#) **67**, (1991) 2882
- [34] R.B. Griffiths, [Phys. Rev. Lett.](#) **23**, (1969) 17.
- [35] K. Koepernik, H. Eschrig, [Phys. Rev. B](#)**59**, (1999) 1743; I. Opahle, K. Koepernik, H. Eschrig, [Phys. Rev. B](#)**60**, (1999) 14035; K. Koepernik, B. Velicky, R. Hayn, H. Eschrig, [Phys. Rev. B](#)**55**, (1997) 5717; H. Eschrig, M. Richter, I. Opahle, [Relativistic solid state calculations](#), in: P. Schwerdtfeger (Ed.), [Relativistic Electronic Structure Theory](#), Part 2. Applications, in: [Theoretical and Computational Chemistry](#), vol. 13, Elsevier, 2004, pp. 723–776; H. Eschrig, K. Koepernik, I. Chaplygin, [J. Solid State Chemistry](#)**176**, (2003) 482
- [36] J. Goraus, A. Ślebarski, [Phys. Rev. Lett.](#), **375**, (2011) 3469,
- [37] J. Goraus, A. Ślebarski, [Phys. Status Solidi B](#), **250** (2013) 533
- [38] A. Ślebarski, A. Jezierski, A. Zygmunt, S. Mähl, M. Neumann, [Phys. Rev. B](#) **58** (1998) 13498
- [39] A. Barla, J. Derr, J.P. Sanchez, B. Salce, G. Lapertot, B.P. Doyle, R. Ruffer, R. Langsdorf, M.M. Abd-Elmeguid, and J. Flouquet, [Phys. Rev. Lett.](#) **94**, (2005) 166401
- [40] K. Ikushima, Y. Kato, M. Takigawa, F. Iga, S. Hiura, and T. Takabatake, [Physica B](#), **274** (2000) 281–282.
- [41] M. Jaime, R. Movshovich, G.R. Stewart, W.P. Beyermann, M.G. Berisso, and P.C. Canfield, [Physica B](#) **294–295**, 240 (2001).
- [42] H. Okamura, M. Massunami, T. Nanba, T. Sueimitsu, T. Yoshino, T. Takabatake, Y. Isikawa, and H. Harima, [Physica B](#) **312–313**, 218 (2002).
- [43] S.V. Dodevic, N.R. Diller, E.D. Bauer, D.N. Basov, M.B. Maple, and L. Degiorgio, [Phys. Rev. B](#) **60**, 11321 (1999).
- [44] M. Kogi, K. Ohoyama, T. Osakabe, M. Kasaya, T. Takabatake, and H. Fuji, [Physica B](#) **186–188**, 409 (1993).
- [45] H. Bjerrum-Muller, S.M. Shapiro, and R.J. Birgeneau, [Phys. Rev. Lett.](#) **39**, 1021 (1977). J.P. Perdew, Y. Wang, [Phys. Rev. B](#)**45**, (1992) 13244; D.M. Ceperley, B.J. Alder,
- [46] A. Ślebarski, J. Spalek, [Phys. Rev. Lett.](#)**95**, (2005) 046402;
- [47] J. Spalek, A. Ślebarski, J. Goraus, L. Spalek, K. Tomala, A. Zarzycki, A. Hackemer, [Phys. Rev. B](#)**72** (2005) 155112. [Phys. Rev. Lett.](#)**45**, (1980) 566.
- [48] J. Goraus and A. Ślebarski, [Phys. Lett. A](#) **375** (2011) 3469–3473

- [49] A. Ślebarski, J. Spalek, M. Fijałkowski, J. Goraus, T. Cichorek, and Ł. Bochenek, *Phys. Rev. B* **82** (2010) 235106-235115
- [50] A. Ślebarski and J. Spalek, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 046402 2005
- [51] R. Sollie and P. Schlottmann, *J. Appl. Phys.* **69**, 5478 1991;**70**, 5803 (1991).
- [52] P. Schlottmann, *Phys. Rev. B* **46**, 998 (1992).
- [53] D. T. Adroja, B. D. Rainford, A. J. Neville, P. Mandel, and A. G.M. Jansen, *J. Magn. Magn. Mater.***161**, 157 (1996).
- [54] A. Hewson, *The Kondo Problem to Heavy Fermions* (Cambridge University Press, Cambridge, 1993).
- [55] P. Schlottmann, *Phys. Rev. B***46**, 998 (1992).
- [56] B. S. Sales and D. Wohlleben, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1240 (1975).
- [57] J. Spalek and A. Oleś, *Solid State Commun* **37**, 571 (1981).
- [58] K. Binder, *Rev. Mod. Phys.*,**58** (1986) 801
- [59] A. Ślebarski, M. B. Maple, M. Fijałkowski, and J. Goraus, *J. Phys.:Condens. Matter*. **22** (2010) 165601
- [60] A. Ślebarski, M.Fijałkowski, and J. Goraus, *J. Phys.: Condens. Matter* **24** (2012) 125601
- [61] Pinto H, Mintz M H, Melamud M and Shaked H 1982 *Phys. Lett. A* 88 81
- [62] Perdew J P and Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* 45 13244, Ceperly D M and Alder B J 1980 *Phys. Rev. Lett.* 45 566
- [63] Y. Bando, T. Takabatake, H. Fujii, and G. Kido, *Phys. B* **822** (1995) 206–207., L. Menon, and S. K. Malik, *Phys. Rev. B* **55**, 14100 (1997). A.Ślebarski,M. Radowska, A. Zygmunt, and A. Jezierski, *Phys. Rev. B* **65**, (2002) 205110.
- [64] S. Paschen, H. Winkler, T. Nezu, M. Kriegisch, G. Hilscher, J. Custers, A. Prokofiev and A. Strydom: *J. Phys.: Conf. Ser. Vol.* 200 (2010).
- [65] R.Doradziński, J.Spalek, *Phys.Rev.B***58**,(1998)3293
- [66] J.C.Fuggle, F.U.Hillebrecht, Z.Zolnierrek, R.Lässer,Ch.Freiburg,O.Gunnarsson, K. Schönhammer,*Phys.Rev.B***27**,(1983)7330.
- [67] S.Doniach,M. Sunjića, *J.Phys.C***3**,(1970)286.
- [68] A. Ślebarski, T. Zawada, J. Spalek, A.Jezierski,*Phys.Rev.B***70**,(2004)235112
- [69] S. Doniach, *Physica B and C***91**,(1977)231.
- [70] Y. Baer, R. Hauger, Ch. Zürcher, M. Campagna and G. K. Wertheim *Phys.Rev.B* **18** (1978) 4433
- [71] A. J. Signorelli and R. G. Hayes *Phys.Rev.B* **8** (1973) 81

8. WYKAZ OPUBLIKOWANYCH PRAC

- 1) Ślebarski, A., Fijałkowski, M., Maśka, M. M., Mierzejewski, M., White, B.D., and Maple, M.B. Superconductivity of $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{La}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$: A comparative study
Phys. Rev. B 89, 125111
- 2) Goraus, J., Ślebarski, A., Fijałkowski, M.
Experimental and theoretical study of CePdBi(2013) Journal of Physics Condensed Matter 25
- 3) Ślebarski, A., Fijałkowski, M., Goraus, J.
Evolution from a magnetically correlated state to a single impurity state in heavy fermion system $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$, (2013) Physica Status Solidi (B) Basic Research 250 (3) PP. 472 - 475
- 4) Goraus, J., Ślebarski, A., Fijałkowski, M.
Electronic and magnetic properties of CeCoGa, (2013) Intermetallics 32 PP. 219 - 224
- 5) Ślebarski, A., White, B.D., Fijałkowski, M., Goraus, J., Hamlin, J.J., Maple, M.B.
Electronic, magnetic, and electric transport properties of $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$: A comparative study(2012) Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics 86 (20)
- 6) Ślebarski, A., Goraus, J., Fijałkowski, M.
Short-range ferromagnetic correlations in disordered Fe₂VGa with distinct similarities to the Griffiths phase(2011) Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics 84 (7)
- 7) Malicka, E., Groń, T., Ślebarski, A., Pacyna, A.W., Goraus, J., Fijałkowski, M., Heimann, J. Specific heat and magnetic susceptibility of single-crystalline $\text{ZnCr}_{2-x}\text{Al}_x\text{Se}_4$ ($x=0.15, 0.23$)(2011) Journal of Physics and Chemistry of Solids 72 (8) PP. 974 - 979
- 8) Goraus, J., Ślebarski, A., Fijałkowski, M.
Electronic and thermal properties of non-magnetic CeRhGa. (2011) Journal of Alloys and Compounds 509 (9) PP. 3735 – 3739
- 9) Goraus, J., Ślebarski, A., Fijałkowski, M., Hawełek, Ł.
Inhomogenous magnetic ground state in CeAgGa. (2011) European Physical Journal B 80 (1) PP. 65 – 71

- 10) Goraus, J., Fijałkowski, M., Ślebarski, A.
Complex magnetic behavior in $Ce_5Rh_4Sn_{10}$ doped with La (2011) Philosophical Magazine 91
(4) PP. 640 - 654
- 11) Ślebarski, A., Spałek, J., Fijałkowski, M., Goraus, J., Cichorek, T., Bochenek, Ł.
Kondo-hole conduction and magnetism of the lightly La-doped Kondo insulator CeRhSb
(2010) Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics 82 (23)
- 12) Ślebarski, A., Maple, M.B., Fijałkowski, M., Goraus, J.
Specific heat and magnetic susceptibility of CeNiSn doped with Rh
(2010) Journal of Physics Condensed Matter 22 (16)
- 13) A. Ślebarski, M. Fijałkowski
Specific heat of CeRhSb doped with Pd Solid State Phenomena 170 (2011) 51-54
- 14) J. Goraus, A. Ślebarski, M. Fijałkowski
Electronic and thermal properties of non-magnetic CeRhGa
J. Alloys Compd, 509 (2011) 3735-3739.
- 15) A. Ślebarski, J. Spałek, M. Fijałkowski, J. Goraus, T. Cichrek, Ł. Bochenek
Kondo-hole conduction and magnetism of lightly La-doped Kondo insulator CeRhSn
Phys. Rev. B 82 (2010) 235106-235115.
- 16) J. Goraus, A. Ślebarski, M. Fijałkowski
Complex magnetic behavior in $Ce_5Rh_4Sn_{10}$ doped with La
Phil. Mag. 91 (2011) 640-654.
- 17) A. Ślebarski A., M.B. Maple, M. Fijałkowski, J. Goraus
Specific heat and magnetic susceptibility of CeNiSn doped by Rh.
J. Phys.: Condens Matter 22 (2010) 165601.
- 18) A. Ślebarski, M. Fijałkowski.
Kondo insulating state in $CeNi_{1-x}Rh_xSn$ as a function of carrier number.
Physica B 404 (2009) 2969-2971

9. NAJWAŻNIEJSZE MOJE PRACE ZWIĄZANE TEMATYCZNIE Z ROZPRAWĄ DOKTORSKĄ

Specific heat and magnetic susceptibility of CeNiSn doped with Rh

This article has been downloaded from IOPscience. Please scroll down to see the full text article.

2010 J. Phys.: Condens. Matter 22 165601

(<http://iopscience.iop.org/0953-8984/22/16/165601>)

[The Table of Contents](#) and [more related content](#) is available

Download details:

IP Address: 155.158.103.59

The article was downloaded on 31/03/2010 at 07:36

Please note that [terms and conditions apply](#).

Specific heat and magnetic susceptibility of CeNiSn doped with Rh

A Ślebarski^{1,2}, M B Maple², M Fijałkowski¹ and J Goraus¹

¹ Institute of Physics, University of Silesia, Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice, Poland

² Department of Physics and Institute for Pure and Applied Physical Sciences, University of California, San Diego, La Jolla, CA 92093, USA

E-mail: andrzej.slebarski@us.edu.pl

Received 6 September 2009, in final form 4 February 2010

Published 30 March 2010

Online at stacks.iop.org/JPhysCM/22/165601

Abstract

CeNiSn is known as a semimetallic system with a small pseudogap at the Fermi energy. We investigate the effect of Rh doping on the Kondo insulator CeNiSn by means of measurements of ac magnetic susceptibility and specific heat. We show that the formation of the Kondo insulator narrow gap in CeNi_{1-x}Rh_xSn is associated with disorder-induced f-electron localization. For doped CeNiSn with $x \leq 0.06$, the electrical resistivity data follow an activation and variable range hopping behaviour at low T , consistent with weak disorder and localization, while C/T is large, which is not a common feature of Kondo insulators. For $x > 0.06$, the system is metallic and exhibits non-Fermi liquid behaviour with magnetic susceptibility $\chi \sim T^{-n}$ with $n \sim 0.4$ and electrical resistivity $\rho \sim T$.

1. Introduction

Kondo insulators are rare earth or actinide f-electron compounds with small-gap semiconducting properties [1, 2]. The gap of about 10 K originates from the hybridization between f-electrons and conduction electrons. Most Kondo insulators do not show magnetic order, exceptions being the ferromagnet UFe₄P₁₂ [3] and the antiferromagnet SmTe [4]. It was reported [5] that the formation of the Kondo insulator (KI) gap (Δ) is due to the presence of a collective spin-singlet Kondo state, which is distinguished by a magnetic susceptibility $\chi(T) \rightarrow 0$ and activated behaviour of the electrical resistivity $\rho(T)$ with decreasing T . As a consequence, the universal scaling law $\rho(T)\chi(T) = \text{const}$ represents a universal characteristic of these strongly correlated electron systems and completes the definition of a Kondo semiconductor at $T \rightarrow 0$ from an experimental point of view [5]. The low- T electrical resistivity of CeNiSn approximately follows an exponential activation law [6], consistent with an energy gap in the density of states; however, this system is not a perfect semiconductor because there are impurity states in the bandgap and the gap is only a pseudogap [7]. We have shown that the Rh doping leads to the localization of f-electron states in CeNiSn and, as a consequence, a spin-glass-like state was observed in doped CeNi_{1-x}Rh_xSn alloys for $x < 0.2$. We also showed that the gap is gradually closed by doping, yielding a metallic state for

$x \geq 0.08$. Our systematic study has shown that the gap in doped CeNiSn is very sensitive either to the magnitude of the hybridization energy V or the change in carrier concentration, which is explained well within the framework of the periodic Anderson model [8].

In this paper, we present low temperature measurements of the specific heat for the Rh-doped Kondo semimetal CeNiSn. We found that the low- T specific heat coefficient, $\gamma \equiv C(T)/T$, is rather large and displays a temperature dependence characteristic of Landau–Fermi liquid (LFL) behaviour. The large value C/T is not a common feature of Kondo insulators and appears to be unique to Rh-doped CeNiSn.

2. Experimental details

Pure CeNiSn and CeRhSn samples were first prepared by arc-melting weighed amounts of the elemental constituents. Both samples were carefully examined by x-ray diffraction analysis and found to be single phase with the orthorhombic ϵ -TiNiSi structure (space group $Pnma$) and hexagonal structure of the Fe₂P type (space group $P\bar{6}2m$), respectively. The dilute CeNi_{1-x}Rh_xSn alloys were then prepared by diluting nominal compositions of the master compounds. To ensure homogeneity, each sample was turned over and remelted several times and then annealed at 800 °C for 2 weeks. The samples were carefully examined by x-ray diffraction analysis and found to be single phase of the ϵ -TiNiSi type structure for

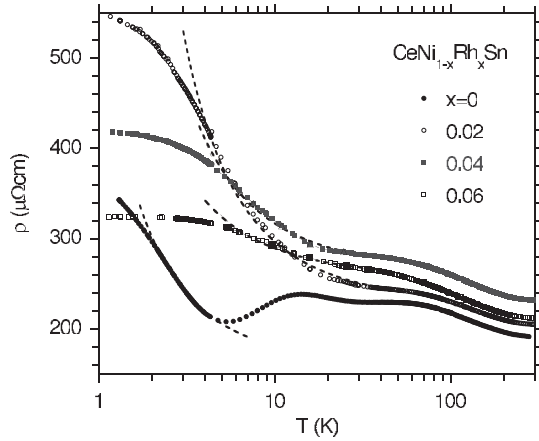


Figure 1. Temperature dependence of the electrical resistivity ρ for $\text{CeNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ samples $x \leq 0.06$. The $\rho(T)$ curves exhibit an activated behaviour; however, the resistivity is also well fitted with a variable range hopping expression, $\rho = \rho_0 \exp(T_0/T)^{1/4}$ (dotted curve).

$x < 0.4$. The sample composition, determined using x-ray energy-dispersive spectroscopy, was found to be very close to the nominal value, consistent with negligible losses (less than 0.2% of the mass) that occurred during the melting process.

The specific heat was measured in the temperature range 370 mK–20 K and in external magnetic fields up to 8 T using a Quantum Design PPMS platform. We also used the PPMS for ac magnetic susceptibility measurements between 1.8 and 300 K.

3. Results and discussion

In figure 1, we display the temperature dependence of the electrical resistivity ρ for the samples with $x \leq 0.06$. The curves in figure 1 exhibit an activated behaviour; however, at low temperatures, the resistivity is also well fitted with variable range hopping: $\rho = \rho_0 \exp(T_0/T)^{1/4}$, with $T_0 \propto [N(E_F)\xi^3]^{-1}$, which indicates the existence of states with disorder in the gap. Here $N(E_F)$ is the density of states at the Fermi level and ξ is the localization length [9]. The fits are presented in the figure as dotted lines. The fits give a T_0 of about 5 K (table 1). The saturation of the resistivity below ~ 2 K may be due to states within the gap.

For the metallic regime (figure 2; $x > 0.06$), the resistivity displays a maximum at ~ 20 K and well-defined logarithmic dependence $\Delta\rho \sim -\ln T$ (not shown here), where $\Delta\rho$ is the difference between the resistivity of the sample and the resistivity of LaNiSn . The x -dependent maximum and the $\Delta\rho \sim -\ln T$ behaviour provide evidence that the maximum results from a competition between quantum coherence (i.e. itinerancy of f-electrons resulting from hybridization) and thermal disorder acting as a decoherence factor. Recently, we reported [7] $\Delta\rho \sim 1 + aT^n$ behaviour with $n \approx 1$ for $\text{CeNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ at $T < 20$ K.

The low temperature specific heat data [10] show that CeNiSn is a metal with no long range magnetic order down to 25 mK with an enhanced density of states [*heavy-fermion*

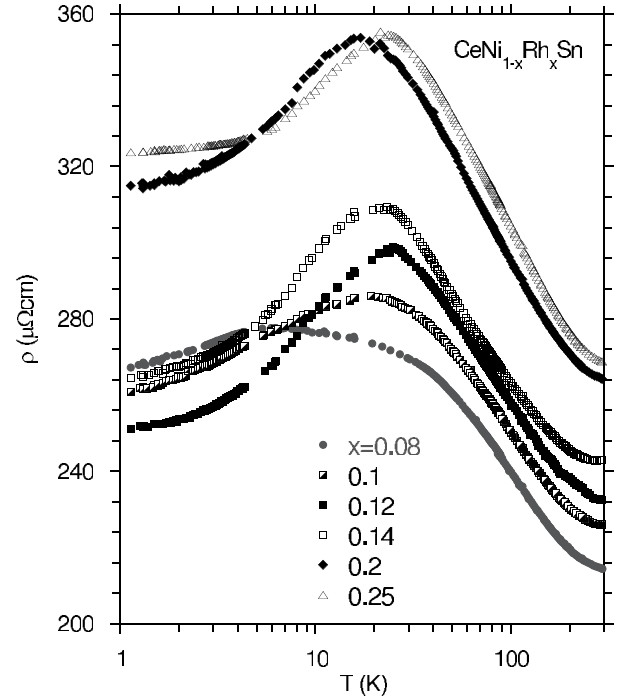


Figure 2. Temperature dependence of the electrical resistivity ρ for $\text{CeNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$, $0.08 \leq x \leq 0.25$.

Table 1. The electrical resistivity parametrization of the $\text{CeNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ samples in the Kondo insulating region; the conductivity gap Δ is obtained from the best fit of the activated expression $\rho(T) = \rho_0 \exp(\Delta/T)$ to the experimental data. The activated behaviour is obtained in the temperature range 2–5 K for CeNiSn and between ~ 5 and ~ 20 K for the remaining $\text{CeNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ samples. The electrical resistivity is also well fitted with variable range hopping, $\rho = \rho_0 \exp(T_0/T)^{1/4}$, in the temperature range 4 to ~ 30 K.

x	Δ (K)	T_0 (K)
0	1.27	5.1
0.02	1.97	10.1
0.04	1.68	6.9
0.06	0.92	4.4

(*HF*) type] at the Fermi level. CeNiSn doped by Rh, on the other hand, has a large value of C/T which is strongly field-dependent. This is not a common feature of Kondo insulators or Kondo semimetals. In figure 3(a), $\Delta C/T$ exhibits pronounced maxima at ~ 7 K and ~ 0.7 K, respectively. The first feature is linked with pseudogap formation on the Fermi surface in $\text{CeNi}_{0.98}\text{Rh}_{0.02}\text{Sn}$. One should note that in the KI state the magnetic susceptibility of CeNiSn , after an impurity contribution has been subtracted, reaches a similar maximum [7] before passing into the $\chi \rightarrow 0$ limit with further decrease of T . The maximum in χ and $\Delta C/T$ at $T_m \approx 6$ K determines the effective binding energy of a collective Kondo-singlet state in the Kondo insulating region (for details, see [5]). For the sample with $x = 0.02$, figure 3(b) displays the frequency-dependent maxima of the χ' and χ'' components of the ac magnetic susceptibility, characteristic of a spin-glass phase. These maxima at ~ 4.5 K appear, however, in a different

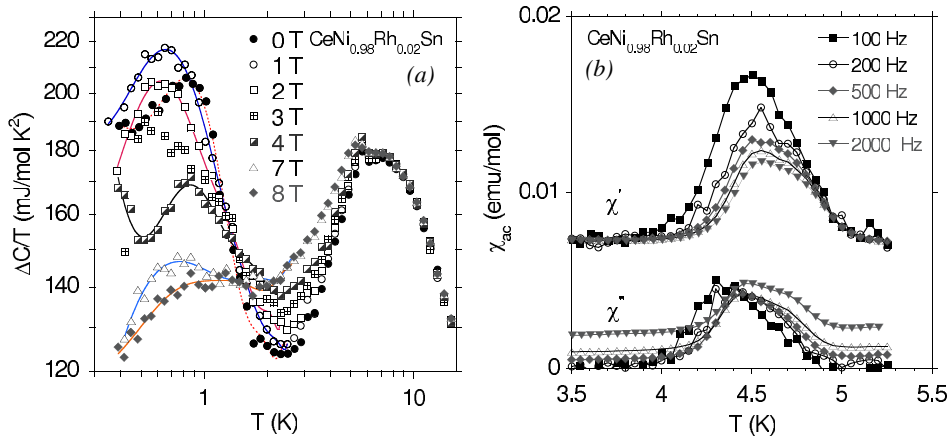


Figure 3. (a) Ce contribution to the specific heat of $\text{CeNi}_{0.98}\text{Rh}_{0.02}\text{Sn}$ as $\Delta C/T$ versus T on a log-log plot, for $B = 0$ and different magnetic fields. A kink at about 6 K is attributed to the extrinsic magnetic impurity phase Ce_2O_3 [11]. (b) Real χ' and imaginary χ'' components of ac magnetic susceptibility versus T measured at different frequencies ν in a field of 10 Oe.

(This figure is in colour only in the electronic version)

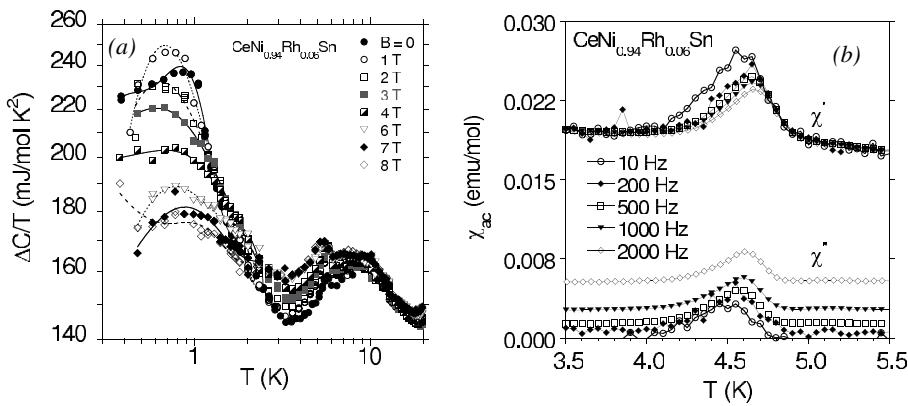


Figure 4. $\Delta C/T$ versus T on a log-log plot for $B = 0$ and different magnetic fields for $\text{CeNi}_{0.94}\text{Rh}_{0.06}\text{Sn}$ (a). Panel (b): real χ' and imaginary χ'' components of the ac magnetic susceptibility versus T , measured at different frequencies ν in a field of 10 Oe.

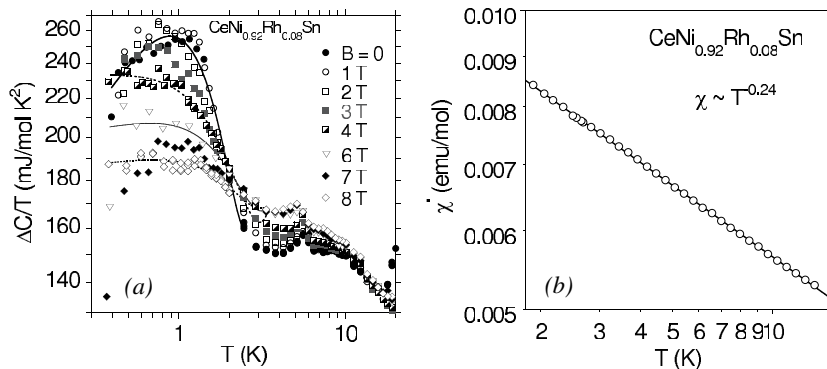


Figure 5. (a) $\Delta C/T$ versus T on a log-log plot for $B = 0$ and different magnetic fields for $\text{CeNi}_{0.92}\text{Rh}_{0.08}\text{Sn}$. The ac susceptibility does not show any frequency dependence (panel (b)); however, $\chi' \sim T^{-n}$ with $n = 0.24$. The concentration $x \equiv x_c = 0.08$ is critical (see text).

temperature range than the low- T rise in $\Delta C/T$ below 2 K. With this and the saturation of $\rho(T)$ at $T < \Delta/k_B$, the low- T rise in $\Delta C/T$ is indicative of Fermi liquid behaviour in the system with a small density of electrical carriers. The weak maximum at ~ 0.7 K in $\Delta C/T$ instead of a saturation effect at the lowest temperatures can result from interplay of the FL

with disordered magnetic moments. Similar dependences of both quantities $\Delta C/T$ and χ_{ac} are displayed in figure 4 for $\text{CeNi}_{0.94}\text{Rh}_{0.06}\text{Sn}$. Figure 4(a) clearly shows that the Kondo gap is strongly reduced for this compound.

Critical behaviour is seen for the sample with $x = 0.08$ in figure 5. In panel (b), the ac susceptibility does not show

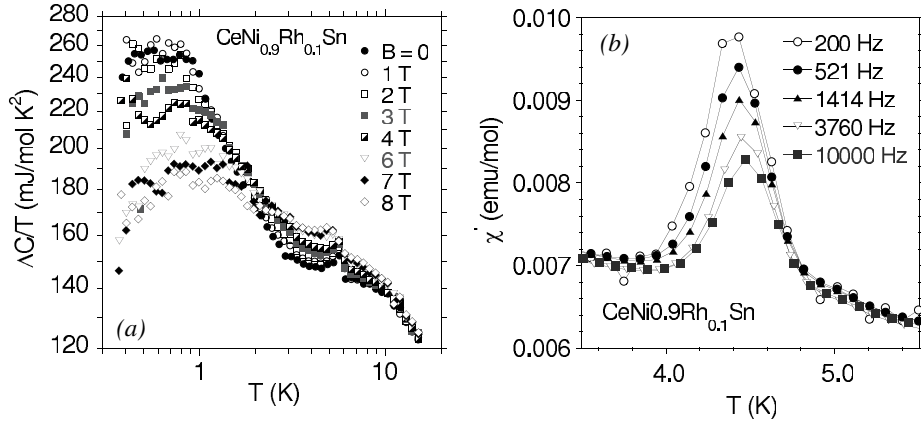


Figure 6. (a) $\Delta C/T$ versus T on a log–log plot at different magnetic fields for CeNi_{0.9}Rh_{0.1}Sn. Panel (b): ac susceptibility χ' versus frequency.

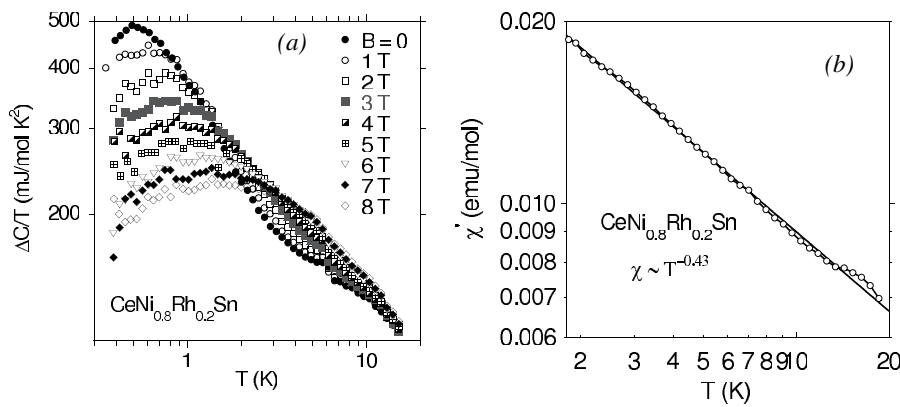


Figure 7. (a) $\Delta C/T$ versus T on a log–log plot at different magnetic fields for CeNi_{0.8}Rh_{0.2}Sn. The ac susceptibility (log–log plot) does not show any frequency dependence (panel (b)). $\chi' \sim T^{-n}$ with $n = 0.43$. The concentration $x \equiv x_c = 0.08$ is critical (see text).

any frequency dependence and $\chi' \sim T^{-n}$ with $n = 0.24$ in the temperature range $1.8 \text{ K} < T < 15 \text{ K}$. In panel (a), $\Delta C/T$ scales with the Kondo temperature T_K in the temperature range $\sim 1.2 \text{ K} < T < 3 \text{ K}$ and can be described by the expression $\Delta C/T = -c \ln T/T_K$ in the limit $T < T_K$ with $T_K \approx 7 \text{ K}$. Below 1 K, there is a crossover to a Fermi liquid phase. In the temperature region $\sim 7\text{--}15 \text{ K}$, the magnetic contribution to the specific heat (not shown in the figure) can be roughly compared to the theoretical ΔC curve of the $S = 1/2$ Kondo model [12]. Analysis of ΔC versus T data (not shown in the figures) confirms that $T_K \approx 7 \text{ K}$, since in the broad ΔC Kondo peak $\Delta C_{\text{max}} \approx 1.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ at $T_{\text{max}} = 0.45 T_K$ [13]. Thus, the Kondo effect appears to be responsible for this specific heat anomaly, when the gap is closed.

The maximum in $\Delta C/T$ at $\sim 6 \text{ K}$ resulting from the formation of the Kondo semimetallic state is strongly reduced with increasing doping. The concentration $x \equiv x_c \approx 0.08$ seems to be critical, separating the KI and disordered metal regions. Figure 6 displays $\Delta C/T$ and χ' data for the sample with $x = 0.1$, which suggest the interplay of magnetic disorder and heavy Fermi-like behaviour. In figure 7, $\Delta C/T \sim -\ln(T/T_K)$ with $T_K = 6.2 \text{ K}$ for $0.5 \text{ K} < T < 3 \text{ K}$ and χ' diverges. In an applied magnetic field, $\Delta C/T$ is suppressed

and levels off towards a constant value as $T \rightarrow 0$, indicating recovery of Fermi liquid behaviour. On the other hand, the resistivity $\Delta\rho \sim 1 + aT^n$ and divergent character of χ observed for $x \geq 0.08$ can be attributed to quantum critical behaviour ($\chi = aT^{-n}$ with $n = 0.24$ and 0.43 for $x = 0.08$ or 0.2 , respectively) in the entire metallic (NFL) regime $x_c \leq x < 0.4$.

In the Kondo semimetallic region, the entropy (figure 8) at $T_K \sim 7 \text{ K}$ is about $0.2R \ln 2$, which indicates that the low temperature specific heat data are associated with a Fermi liquid state. In the metallic state $S \sim \gamma T$, which is found for the system of CeNi_{1-x}Rh_xSn alloys with low density of carriers. The inset displays the entropy of the samples with $x = 0.02$ and 0.2 in magnetic fields of 0 and 8 T. For both compounds, the magnetic field enhances the Fermi liquid state in the low temperature region. In a magnetic field of 8 T the Fermi liquid behaviour $S \sim \gamma T$ is more clearly visible. A slightly larger value of S of the sample with $x = 0.2$ compared to the entropy of the Kondo semimetals ($x \leq 0.06$) is consistent with the metallic character of this sample.

The large value of $\Delta C/T$ and the divergent character of the magnetic susceptibility indicate a different nature of the gap and the in-gap states of the Rh-doped CeNiSn than in normal Kondo insulators. Similar behaviour was recently

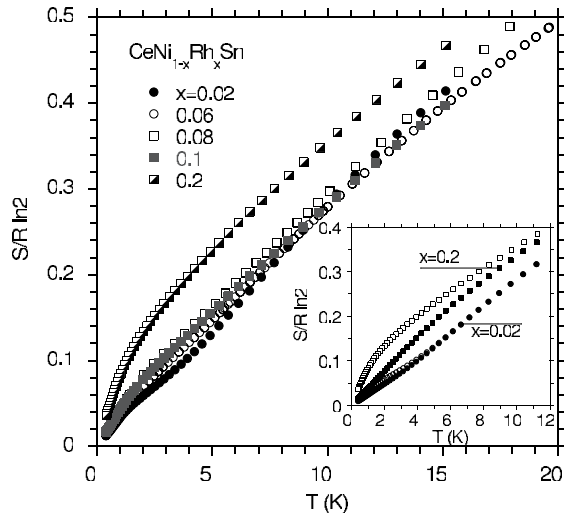


Figure 8. Magnetic entropy $S/R \ln 2$ for different $\text{CeNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ samples versus temperature. The inset compares the entropy in zero magnetic field (open points) to the entropy measured in a magnetic field of 8 T (solid points) for samples with $x = 0.02$ and 0.2 .

reported for $\text{Ce}_3\text{Au}_3\text{Sb}_4$ [14] when the f-band lies inside the gap. The density of in-gap states was suggested to be relevant to the hopping mechanism which then involves localized f-electrons. In the case of $\text{CeNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ alloys, however, atomic disorder has crucial significance. As was mentioned, the resistivity of Rh-doped CeNiSn with $x < 0.06$ in the low- T region is well described by variable range hopping, which indicates the existence of localized f-states in the gap. It is quite likely that Ni/Rh atomic disorder at the 4c sites changes the J exchange coupling between Ce atoms, and this effect could result in the spin-glass behaviour in the $\text{CeNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ series. In classical spin glasses, random freezing of the magnetic moments arises due to the dominant RKKY exchange interaction between the randomly situated magnetic moments. In the compounds studied, the Ce atoms occupy a periodic lattice, but the nonmagnetic elements (Ni, Rh, Sn), if they are disordered, introduce varying electronic environments around the Ce ions. As the Ce–Ce exchange interactions depend on the random occupation in the vicinity of the Ce ions, a spin-glass state would be possible at low temperatures, as shown in several other systems with structural disorder [15]. The atomic disorder strongly reduces the Kondo gap. For higher concentrations of Rh (i.e. for $x > x_c \approx 0.08$), the gap is completely suppressed and the system shows non-Fermi-liquid-like features. The second important effect leading to localization of the f-electron states is the change of hybridization energy V due to Rh doping. Our recent study [16] indicates a nonzero density of states (DOS) at the Fermi level for CeNiSn and a significant change of the hybridization energy V between the f-electron and conduction electrons when CeNiSn is doped with Rh. The stability of paramagnetic versus magnetic ground states in a Kondo insulator is strongly dependent on the magnitude of the on-site hybridization V and the number of valence electrons [8]. Thus the doping, even if small, increases the number of carriers and rapidly decreases the energy V . Therefore, a magnetic ground

state could be formed in the $\text{CeNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ series of alloys simultaneously with the appearance of the Kondo pseudogap.

4. Concluding remarks

CeNiSn is a Kondo semimetal with a low density of carriers at the Fermi level rather than a Kondo insulator. Thus, the low density of carriers plays a destructive role in the formation of the Kondo insulator ground state. We show that the Rh doping increases the density of carriers in $\text{CeNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$. On the other hand, the electrical resistivity, specific heat and magnetic susceptibility indicate that the formation of the inhomogeneous magnetic phase at $T < \sim 4$ K due to the effect of substitutional disorder, essentially for $x \geq 0.02$, is extremely important. Both effects remove the hybridization gap and give rise to a large heat capacity in the insulating state. This kind of behaviour (a very high heat capacity at low temperatures in the nonconducting state) is well known for the compounds with spin chains, which exhibit typical HF behaviour with large linear specific heat coefficient γ [17]. It should be noted that several physical quantities observed in these systems with charge (Yb_4As_3 [18]) or spin ($\text{Y}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Mn}_2$ [19]) degrees of freedom have shown similar heavy-fermion behaviour of extremely low carrier concentration. A giant γT term in the specific heat of these materials (very similar to that observed for $\text{CeNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$) is, however, not due to the usual Kondo-lattice mechanism, but has been discussed [20] as coexistence of an RVB type (resonating valence bound) state and magnetic frustrations. The study of Yb_4As_3 and P, Sb-doped mixed crystals [21] gave support to the existence of spin-glass behaviour in Yb_4As_3 at very low temperatures caused by the interchain coupling and disorder. The spin-glass effect gives a similar contribution to the low temperature specific heat of Yb_4As_3 , as in the case of the doped CeNiSn. The *quasi-one-dimensional spin-chain systems* have, however, activation energy Δ about 100 times larger than the hybridization gap of the Kondo insulators. Thus, the possible magnetic frustration in CeNiSn caused by doping with Rh can easily destroy the coherent Kondo insulator gap and increase the number of the conduction electron states at the Fermi level. As a consequence, the upturn in the low temperature specific heat $C(T)/T$ data can result from both effects: short range magnetic ordering and Landau–Fermi liquid behaviour.

Recently, we argued [5] that, for Kondo insulators, the maximum of χ at T_m determines the effective binding energy of 4f spins into a singlet, while the energy $\Delta < T_m$ is connected with the binding energy of individual carriers into a collective singlet. For CeRhSb doped with Sn, we recently found [5] that T_m is evidently reduced when the doping is increased up to the critical concentration of $\sim 12\%$, which means that the destruction of the Kondo singlet with change of the number of valence electrons does not result from the change of the Kondo coupling, but it is rather due to change in the carrier concentration with doping. With increasing temperature, this collective singlet state is destroyed by the thermal motion at $T > T_m$. A similar effect can be observed when $x > x_c$. For $T_{\text{coh}} > T > T_m$, the f-electrons are itinerant, whereas for

$T < T_m$ the collective spin-singlet state causes a *reentrant localized f-electron behaviour*. In this scenario, the system would remain a heavy-fermion metal at $T \rightarrow 0$ if a collective spin-singlet state could not be formed due to an insufficient number of valence electrons. It could be a case of $\text{CeNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$, where replacement of Ni by Rh leads to a decrease of the number of valence electrons. At very low temperatures, the $C(T)/T$ data show Landau–Fermi liquid behaviour due to a residual density of carriers at ϵ_F . At the lowest temperatures, $C(T)/T$, however, does not saturate. We interpret this anomaly in the specific heat as a result of the interplay of LFL and the weak spin-glass intrinsic effect with the maximum in χ_{ac} at ~ 4.5 K. The in-gap localized f-electron states are formed at low temperatures as a result of disorder. In the disordered $\text{CeNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$, there are two possible mechanisms which lead to localization of the f-electrons: variable range hopping and/or the nonmagnetic atomic disorder, NMAD, mechanism, or both. In effect, weak inhomogeneous magnetism appears, which can remove the gap in $\text{CeNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$.

The effect of localization of the f-electron states in a Kondo insulator can be understood in the Anderson model. It was shown that stability of the paramagnetic versus magnetic ground state in the Kondo-lattice limit [8] is strongly dependent on the magnitude of the on-site hybridization V and the number of electrons n_e . Doradziński and Spátek [8] (DS) discussed the possible magnetic phases in the periodic Anderson model and obtained a phase diagram in the V – n_e plane which provides a qualitative account of experimental results on a series of Ce-ternary intermetallics [22]. In the DS diagram, CeNiSn is located on the line $n_e \approx 2$ in the Kondo insulator region, very close to the critical value of $V \approx 0.3$ eV, which separates the KI and antiferromagnetic Kondo insulator (AKI) phases. Our recent XPS measurements revealed that the hybridization energy V is strongly reduced in CeNiSn with Rh doping [16] when the concentration $x > 0.06$. This experiment implies that doping can easily vary the KI state to the state with the localized f-electrons and simultaneously removes the Kondo gap. On the basis of the simple theoretical model of DS, one can qualitatively explain the existence of the short range ordering or spin-glass state in the Kondo insulator limit, when the number of electrons n_e is almost two.

The interesting question is whether the critical concentration x_c is associated with the quantum critical point. In the phase diagram (see [7]), this concentration separates the KI phase, in which there is an interplay with the weak spin-glass type behaviour, from the metallic phase with a weak magnetic inhomogeneity. At this point, the susceptibility does not show any frequency dependence and $\chi \sim T^{-n}$, $\Delta\rho \sim T$, while $\Delta C(T)/T \sim \ln(T/T_0)$. We also note that these quantities display different behaviours on the right and left side of x_c . It seems to be possible that $x_c \approx 0.08$ is a quantum critical point: However, the explanation of the nature of this unique behaviour will require further investigations.

Acknowledgments

One of us (AŚ) is grateful for the hospitality at the University of California, San Diego (UCSD). The authors also thank the Polish Ministry of Science and Education for financial support from project no. N N202 032137. Research at UCSD was supported by the US Department of Energy under grant no. DE-FG02-04ER46105. This work is partially carried out under the auspices of the COST P-16 European network entitled ‘Emergent Behaviour in Correlated Matter’.

References

- [1] Aeppli G and Fisk Z 1992 *Comments Condens. Matter Phys.* **16** 155
- [2] Reiseborough P 2000 *Adv. Phys.* **49** 257
- [3] Meisner G P, Torikachvili M S, Yang K N, Maple M B and Guertin R P 1985 *J. Appl. Phys.* **57** 3073
- [4] Jayaraman A, Narayanamurti V, Bucher E and Maines R G 1970 *Phys. Rev. Lett.* **25** 368
- [5] Ślebarski A and Spátek J 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 046402
Spátek J, Ślebarski A, Goraus J, Spátek L, Tomala K, Zarzycki A and Hackemer A 2005 *Phys. Rev. B* **72** 155112
- [6] Takabatake T, Teshima F, Fujii H, Nishigori S, Suzuki T, Fujita T, Yamaguchi Y, Sakurai J and Jaccard D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 9607
- [7] Ślebarski A, Maple M B, Baumbach R E and Sayles T A 2008 *Phys. Rev. B* **77** 245133
- [8] Doradziński R and Spátek J 1997 *Phys. Rev. B* **56** R14239
Doradziński R and Spátek J 1998 *Phys. Rev. B* **58** 3293
- [9] Mott N F 1990 *Metal-Insulator Transition* (London: Taylor and Francis)
- [10] Brückl A, Neumaier K, Einzel D, Andres K, Flaschin S, Kalvius G M, Nakamoto G and Takabatake T 1977 *J. Low Temp. Phys.* **115** 291
- [11] Nakamoto G, Takabatake T, Fujii H, Minami A, Maezawa K, Oguro I and Menovsky A 1995 *J. Phys. Soc. Japan* **64** 4834
- [12] Desgranges H-U and Schotte K D 1982 *Phys. Lett.* **91** 240
- [13] Tsvetick A M and Wiegmann P B 1983 *Adv. Phys.* **32** 453
- [14] Lee H-O, Sidorov V A, Schlottmann P, Condrón C, Klavins P, Kauzlarich S M, Thompson J D and Fisk Z 2008 *Physica B* **403** 1476
- [15] Gschneidner K A Jr, Tang J, Dhar S K and Goldman A 1990 *Physica B* **163** 507
- [16] Ślebarski A and Fijałkowski M 2009 *Physica B* **404** 2969
- [17] Fulde P, Thalmeier P and Zwicky G 2006 Strongly correlated electrons *Solid State Physics* vol 60, ed H Ehrenreich and F Spaepen (New York: Elsevier)
- [18] Ochiai A, Suzuki T and Kasuya T 1987 *J. Magn. Magn. Mater.* **52** 13
Ochiai A, Suzuki T and Kasuya T 1990 *J. Phys. Soc. Japan* **59** 4129
- [19] Shiga M, Wada H, Nakamura Y, Deportes J and Ziebeck K R A 1988 *J. Physique. Coll.* **49** (Suppl. 12) C8-241
- [20] Irkhin V Yu and Katsnelson M I 1990 *Phys. Lett. A* **150** 47
- [21] Schmidt B, Aoki H, Cichorek T, Custers J, Gegenwart P, Kohgi M, Lang M, Langhammer C, Ochiai A, Paschen S, Steglich F, Suzuki T, Thalmeier P, Wand B and Yaresko A 2001 *Physica B* **300** 121
- [22] Ślebarski A 2006 *J. Alloys Compounds* **432** 15
Ślebarski A and Spátek J 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **310** e85

Kondo-hole conduction and magnetism of the lightly La-doped Kondo insulator CeRhSbA. Ślebarski,¹ J. Spalek,² M. Fijałkowski,¹ J. Goraus,¹ T. Cichorek,³ and Ł. Bochenek³¹*Institute of Physics, University of Silesia, Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice, Poland*²*Marian Smoluchowski Institute of Physics, Jagiellonian University, Reymonta 4, 30-059 Kraków, Poland*³*Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, P.O. Box 1410, 50-950 Wrocław, Poland*

(Received 24 May 2010; revised manuscript received 26 September 2010; published 3 December 2010)

The effect of La doping of CeRhSb has been studied with the help of electrical resistivity, magnetic susceptibility, and specific-heat measurements for the system of $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{RhSb}$ with $x < 0.2$. Particular emphasis is put on the extreme low-doping regime, $x \sim 0.02$. Namely, we show that the resistivity increase induced by appearance of the Kondo gap for $x=0$ is transformed into that caused by itinerant f holes and appears already for $x=0.02$. The studies indicate also that a spin-glasslike behavior, intermixed with a ferromagnetic component in these materials, is induced by statistical distribution of La ions. Our study also shows that the Kondo gap in CeRhSb is very sensitive to the magnitude of hybridization V between the $4f$ -electron and the conduction-electron states. The results for the system $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{RhSb}$ are interpreted in terms of (narrow) Kondo-hole band, located near at the Fermi level, that gives rise to an abrupt transition from the Kondo-insulator regime to a metallic state via an intermediate step (at very low doping) involving formation of the ferromagnetic clusters containing a Kondo hole (i.e., magnetic polarons). Finally, a comparison between $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{RhSb}$ with $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{NiSn}$ systems is carried out to contrast the concept of the polarons in $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{RhSb}$ with their absence in the latter system due to the dominant antiferromagnetic interaction among the $4f^1$ spins.

DOI: [10.1103/PhysRevB.82.235106](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.235106)

PACS number(s): 71.27.+a, 72.15.Qm, 75.30.Mb

I. INTRODUCTION

Kondo insulators (KI) are stoichiometric or slightly non-stoichiometric compounds with the smallest-gap semiconducting properties.¹ Within the framework of the periodic Anderson model, the energy gap in these materials arises from the strongly renormalized by electronic correlations hybridization between the conduction band and the f -electron states. In contrast to usual narrow-gap semiconductors, the Kondo-insulating gap is strongly temperature dependent,²⁻⁴ and these materials exhibit metallic heavy-fermion properties above relatively low temperatures $T_K \sim \Delta/k_B$, where the gap Δ ranges from 0.1 to 50 meV. Thus, the metallic behavior is easily recovered when the gap closes in by changing external parameters, such as magnetic field,⁵ pressure,^{6,7} or alloying.⁸ Complementary to those are the studies by creating individual hole states by, e.g., doping of a full-gap Kondo insulating state. This is the main subject of the present paper.

CeRhSb is a full-gap Kondo semiconductor with the gap magnitude Δ of about 8 K.⁹ Recently, it has been reported¹⁰ that the formation of the Kondo-insulating gap is due to the presence of a collective spin-singlet Kondo state, which is reflected by the spin magnetic susceptibility $\chi(T) \rightarrow 0$ with decreasing T , as well as with the thermally activated behavior of the resistivity $\rho(T)$. Furthermore, a universal scaling law $\rho(T)\chi(T) = \text{const}$ appears¹⁰ in that state and represents another basic characteristic of that strongly correlated electron system. This type of behavior is also observed for other Kondo insulators, even under the presence of a substitutional atomic disorder.¹⁰ In the present paper we study low-temperature properties of a doped and *strongly correlated* f -electron system starting from a parent compound having a very narrow hybridization gap.

La substitution on the ground-state properties of the Kondo insulators CeNiSn and CeRhSb was reported in Refs.

11–13. A charge-neutral substitution, i.e., a missing f electron at a proper site (e.g., by substituting La for Ce) is customarily termed as a creation of a *Kondo hole*. Such *Kondo hole* in a full-gap Kondo insulator may give rise to a bound state which disappears at higher temperatures.¹⁴ It has to be noted that in contradistinction to the ordinary Kondo effect, the number of hole carriers due to the La^{3+} ions in the present case is very small compared to the number of $4f^1$ spins due to the remaining Ce^{3+} ions. It has been shown¹⁵ that for a low concentration of the Kondo holes (small x), the states are localized, and with their width proportional to $x^{1/2}$. However, as a result of the Kondo-hole band formation, the specific heat $C \sim T$ and the magnetic susceptibility χ is finite as $T \rightarrow 0$. Also, there appears an insulator-metal transition at $x_{cr} \approx 0.1$, since then the Kondo-hole concentration reaches the percolation critical value for both $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{RhSb}$ and $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{NiSn}$.¹² The actual situation may be more involved. Namely, the antiferromagnetic s - f -type coupling may produce a formation of a hole magnetic polaron, particularly in the dilute limit $x < 0.1$, independently of the sign of s - f exchange integral. The $4f^1$ spins within the single polaron form a ferromagnetic cluster and the coupling between the clusters can be antiferromagnetic due to the small hole concentration. In effect, a Kondo-cluster-glass state may be formed, as will be detailed below. Let us only note that an abrupt change in the system properties studied here upon a minute doping ($x=0.02$) speaks in favor of this concept. For this purpose, we carry out a systematic study of magnetic ac susceptibility, resistivity, and specific heat for La-doped Kondo insulator CeRhSb for the concentrations in the range of $0 \leq x \leq 0.14$ with the step $\Delta x = 0.02$. The reasons for this study is as follows. First, we would like to test how the collective Kondo-type insulating state proposed earlier^{11,12} is modified (or destroyed) under the presence of carriers introduced by the Kondo-hole creation in the ground state. Second, to provide

experimental arguments for the previous theoretical studies^{14,15} of the Kondo-hole impurity-band presence in the Kondo insulators. Third, to analyze the insulator-metal transition as a result of a rapid change in the hybridization energy V between the $4f$ electron and the conduction-electron states at the critical concentration $x_{cr} \ll 1$.

Our present studies and a subsequent discussion can be summarized as follows. The Kondo insulating state is destroyed upon a minute doping $x \sim 0.01$. In our view, the absence of a percolation threshold speaks in favor of formation of Kondo ferromagnetic polarons encompassing at least few lattice constants. The metal-insulator transition occurs at concentration $x \cong 0.08$. However, as just said, we have found in $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{RhSb}$ a very strong effect of the hole doping on ρ , χ , and C even for very small x . Namely, the Kondo holes may form a band near the Fermi energy, which strongly alters the nature of Kondo insulating ground state. They also exhibit the Kondo-type behavior while the susceptibility [with the influence of paramagnetic impurities subtracted, $\chi(T) - yC/T$, y concentration of extra impurities] shows an enhanced type of behavior due to the competition of inhomogeneous-ferromagnetic and Kondo-type effects. Both the specific heat C/T and the magnetic susceptibility show well-defined magnetic phase transition appearing at $T_f \sim 1$ K for all samples studied with $x \leq 0.14$ but the effect is the strongest for the lowest x . The low- T magnetic susceptibility is well represented by the modified Curie-Weiss law $\chi = \chi_0 + C/(T - \theta)$ in the temperature range $T_f < T < 70$ K with the positive value of θ . In brief, we have provided several experimental arguments for the formation of Kondo-hole polaronic band in CeRhSb doped with La, which support theory,¹⁵ but with additional magnetic-polaron effects present, particularly at the lowest doping studies.

Our x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) shows that the gap in the doped $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{RhSb}$ is very sensitive to the magnitude of the hybridization energy $V = V(x)$ and which is well explained within the framework of the periodic Anderson model.¹⁶

II. EXPERIMENTAL DETAILS

Pure CeRhSb and LaRhSb samples were first prepared by arc-melting weighed amounts of each component. Both samples were carefully examined by x-ray diffraction analysis and found to be single phase with orthorhombic the $\epsilon\text{-TiNiSi}$ structure (space group $Pnma$). The dilute $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{RhSb}$ alloys were then prepared by diluting nominal compositions of the master compounds. To ensure homogeneity, each sample was turned over and remelted several times and then annealed at 800°C for 2 weeks. The samples were carefully examined by x-ray diffraction analysis and found to be single phase of the $\epsilon\text{-TiNiSn}$ type structure for the $x \leq 0.14$. The powder diffraction patterns were measured on Rigaku-Denki D/MAX RAPID II-R diffractometer with a rotating anode $\text{Ag } K\alpha$ tube, an incident beam (002) graphite monochromator, and an image plate in the Debye-Scherrer geometry. Powder diffraction patterns were refined using FULLPROF program¹⁷ with pseudo-Voigt line shape.

Electrical resistivity ρ of $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{RhSb}$ was investigated by a conventional four-point ac technique using a Quantum

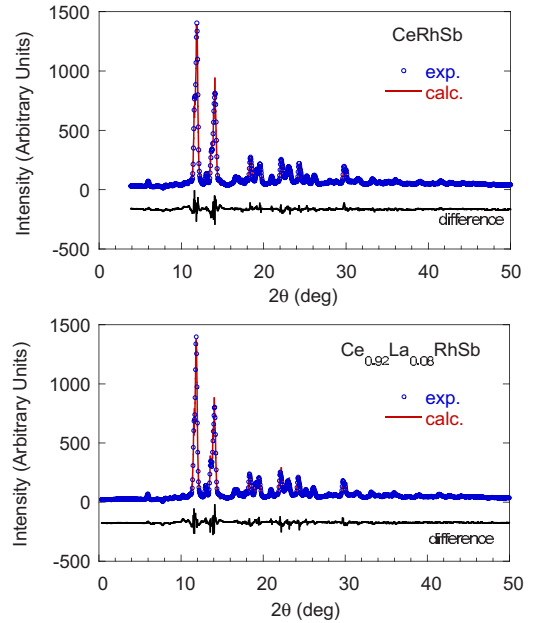


FIG. 1. (Color online) Observed, calculated, and difference x-ray diffraction pattern of CeRhSb and $\text{Ce}_{0.92}\text{La}_{0.08}\text{RhSb}$, the Bragg R factor is $\sim 7\%$. The lattice parameters are: $a=7.426(7)$ Å, $b=4.624(1)$ Å, and $c=7.869(1)$ Å for CeRhSb and $a=7.440(0)$ Å, $b=4.624(1)$ Å, and $c=7.872(5)$ Å for $\text{Ce}_{0.92}\text{La}_{0.08}\text{RhSb}$.

Design physical properties measurement system (PPMS). Electrical contacts were made with $50 \mu\text{m}$ gold wire attached to the samples by spot welding. The specific heat C was measured in the temperature range $0.4\text{--}300$ K and in external magnetic fields up to 5 T using a Quantum Design PPMS platform. Specific-heat $C(T)$ measurements were carried out on platelike specimens with a mass of about $10\text{--}15$ mg utilizing a thermal-relaxation method (PPMS). ac magnetic susceptibility $\chi_{ac}(T)$ results for temperatures 200 mK– 300 K were obtained using a conventional ^4He cryostat (PPMS) and a $^3\text{He}\text{-}^4\text{He}$ dilution refrigerator. Low-temperature $\chi_{ac}(T)$ experiments with the drive field $B_{ac}=2$ Gs were performed at the temperatures $T < 3$ K in different static fields up to 2500 Gs and at frequencies varying between 15.7 and 4733 Hz.

The XPS spectra were obtained with monochromatized $\text{Al } K\alpha$ radiation at room temperature using a PHI 5700 ESCA spectrometer. The polycrystalline sample was scraped with a diamond file under high vacuum of 6×10^{-10} Torr immediately before taking a spectrum. The spectra were calibrated according to Ref. 18. Binding energies were referenced to the Fermi level ($\epsilon_F=0$).

III. RESULTS

A. Sample characterization

It was confirmed by x-ray diffraction that the $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{RhSb}$ and the $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{NiSn}$ ($x \leq 0.14$) systems are good-quality single-phase samples. The observed and the calculated diffraction patterns for two samples from each series are displayed in Figs. 1 and 2. The obtained lattice pa-

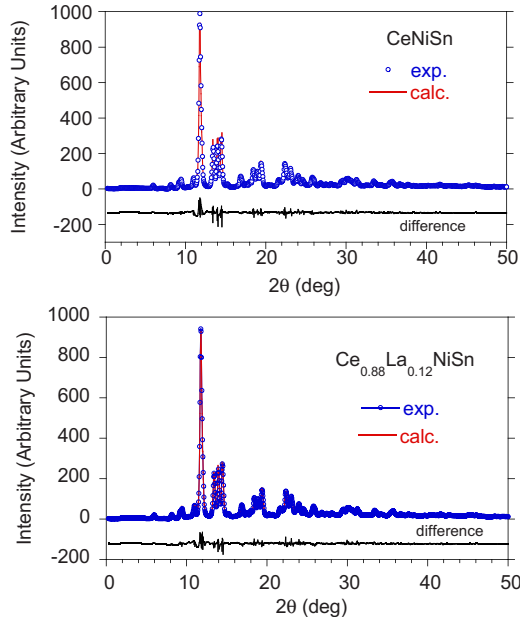


FIG. 2. (Color online) The observed and calculated diffraction patterns for CeNiSn and Ce_{0.88}La_{0.12}NiSn, the Bragg *R* factor is ~5% and the lattice parameters $a=7.562(5)$ Å, $b=4.608(8)$ Å, and $c=7.636(3)$ Å for CeNiSn and $a=7.583(0)$ Å, $b=4.615(5)$ Å, and $c=7.634(1)$ Å for Ce_{0.88}La_{0.12}NiSn.

rameters agree well with those reported in the literature.¹² We found that the unit-cell volume follows lanthanide contraction when CeRhSb or CeNiSn is doped with La. This suggests that the La atoms occupy the Ce sites in both series of alloys.

Surface analysis by the XPS and the microprobe (scanning microscope JSM-5410) techniques have shown small deviations (typically less than 2%) from the nominal stoichiometry and a good inhomogeneity of the samples. We also note that the Ce_{1-x}La_xNiSn system deviates from the nominal composition more than the Ce_{1-x}La_xRhSb. Thus, the off-stoichiometry could be the main reason for a semimetallic behavior of CeNiSn.

The crucial point is to determine the La distribution over the Ce sites. A detailed analysis of the x-ray diffraction data in which the crystal structure was refined with the Rietveld method reveal that the La impurities indeed occupy the Ce sites (cf. Figs. 1 and 2). Nevertheless, it is impossible to determine it in the concentration range $x \leq 0.14$, to what extent the distribution of the La impurities is random. Nevertheless, our most important observation is that the impurities occupy the Ce sites, what leads to the formation of the Kondo holes.

B. Thermodynamic properties of Ce_{1-x}La_xRhSb for $x < 0.2$

The doped Ce_{1-x}La_xRhSb ($x \leq 0.14$) is regarded here as a doped Kondo insulator with the Kondo holes being formed by La³⁺-ion substitution for Ce^{3+δ}. The surprising feature discussed in detail below is a strong dependence of the physical properties upon a minute substitution of La for Ce. This is analyzed first through a quasimetallic state appearance al-

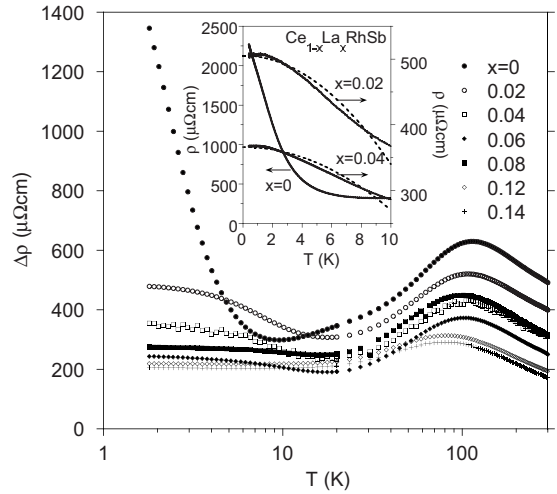


FIG. 3. Temperature dependence (log-log scale) of the resistivity increment $\Delta\rho = \rho(\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{RhSb}) - \rho(\text{LaRhSb})$ for $x \leq 0.14$. The inset displays the low-temperature $\rho(T)$ data for Ce_{1-x}La_xRhSb with $x=0, 0.02,$ and 0.04 (log scale) for applied magnetic field $H=0$. There are slight deviations from the activated behavior suggesting the presence of a residual density of states in the gap of the compounds with $0.02 \leq x \leq 0.04$. The equation $\rho(T) = \rho_0[1 - a(T/T_K)^2]$ fits well the $\rho(T, B=0)$ data for samples $x=0.02$ and 0.04 between 400 mK and 8 K with the fitting parameters: $\rho_0=505.8$ μΩ cm, $a=29.6$ μΩ cm, and $T_K=92.2$ K for sample with $x=0.02$ and $\rho_0=367.5$ μΩ cm, $a=14.5$ μΩ cm, and $T_K=72.2$ K for sample with $x=0.04$.

ready for the doping $x=0.02$, for which resistivity levels off at a finite value of residual resistivity as $T \rightarrow 0$. Below we provide a systematic discussion of the system evolution with the increasing x .

In Fig. 3 we show the resistivity increment $\Delta\rho = \rho(\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{RhSb}) - \rho(\text{LaRhSb})$ vs $\ln T$ for Ce_{1-x}La_xRhSb compounds. For $x < 0.08$ the curves exhibit as activated behavior, where $\rho \sim \exp(\Delta/T)$ behavior appears in a limited temperature regime with an activation energy $\Delta = \Delta(x)$ listed in Table I. In the inset of Fig. 3 slight deviations from a pure Arrhenius type of activated behavior are shown and indicate presence of a residual density of states in original Kondo-gap region near the Fermi energy for the compounds with $0.02 \leq x \leq 0.04$. This last observation is corroborated further by the magnetic susceptibility and the specific-heat measurements described below. Note also that the $\rho(T)$ curves flatten out as $T \rightarrow 0$ meaning that a quasimetallic state is formed even at such small Kondo-hole concentration.

The resistivity maximum at T_{max} appears in the range 80–110 K depending on x and exhibits a well-defined logarithmic dependence of resistivity, $\Delta\rho \sim -\ln T$ for $T > T_{\text{max}}$. The resistivity maximum is typical for a quantum coherence effects appearing gradually for $T \leq T_{\text{max}}$ and resulting from a competition between the quantum coherence (itineracy) of $4f$ states and the thermal disorder acting as a decoherence factor, which leads to a gradual localization of $4f$ electrons for $T \geq T_{\text{max}}$, when it becomes a predominant factor. In effect, above T_{max} magnetic susceptibility exhibits a modified Curie-Weiss law with $4f^1$ localized moments due to Ce³⁺

TABLE I. ac susceptibility and resistivity parametrization of the results for Ce_{1-x}La_xRhSb samples in the regime $x \leq 0.14$. Susceptibility is fitted to the modified Curie-Weiss law $\chi = \chi_0 + C_{CW}/(T - \theta_{CW})$ at $T > 180$ K with the value of the Curie constant $C_{CW} = 0.807(1-x)^{1/2}$ emu K/mol for Ce³⁺.

x	$\chi = \chi_0 + C_{CW}/(T - \theta_{CW}), \chi_0$ (10 ⁴ emu/mol)	θ (K)	$\rho = \rho_0 \exp(\Delta/T), \Delta$ (K)	$\Delta\rho = \rho_0 + AT^2, A$ (10 ² $\mu\Omega$ cm K ⁻²)	$\rho - AT^2 \sim T^n, n$
0	7.6	-258	4.8		
0.02	4.2	-229	3.0		
0.04	2.0	-278	2.5		
0.06	2.2	-258	1.7		
0.08	4.7	-238	0.7		
0.1	1.1	-311		1.78	~ 0
0.12	2.0	-272		3.65	0.40
0.14	1.4	-265		3.39	0.36
$T > \sim 180$ K				$T < 5$ K	

ions (cf. Table I). Also, in Fig. 3 the coherence temperature $T_{\max}(x)$ decreases when the doping of La increases. This behavior is in contrast to the corresponding change in $T_{\max}(x)$ for the CeRhSb_{1-x}Sn_x system,¹⁰ where the doping changes (decreases) the number of valence electrons but does not lead to the hole-band formation. The difference between the two systems is that in the present situation an atomic disorder appears as an additional decoherence factor due to the substitution. Note that the doping in the present situation perturbs the 4*f* states. The standard simple impurity Kondo model predicts $T_K \approx |\theta_{CW}|/4$ (cf. Ref. 19), which yields an estimate for the effective Kondo temperature $T_K \approx 70$ K [θ_{CW} is a Curie-Weiss temperature obtained from the high temperature $\chi(T)$ data (Table I)]. This value roughly correlates with the values of T_{\max} . However, T_K is practically x independent (see Table I). Thus, the $T_{\max}(x)$ change can be due to the formation of the Kondo-hole band. According to Schlottmann,^{14,15} the La nonmagnetic impurities on the Ce sites produce an impurity 4*f*-type band in the energy gap of the Kondo insulator, which has comparable or even larger paramagnetic moment than that corresponding to a Ce ions in the unperturbed lattice. For low Kondo-hole concentrations ($x \leq 0.06$), the susceptibility in the low- T range (cf. Table II) is also Curie-Weiss-type while the ground state is not insulating. In Fig. 4, for $x > 0.1$ a metallic behavior $\rho \sim \rho_0 + AT^2$ is exhibited in the regime $5 < T < 40$ K. In other words, for intermediate temperatures we observe a transformation from a semiconductorlike state ($x < 0.08$) with an impurity band present, to a correlated metal at $x > 0.1$. For $x > 0.1$ resistivity $\rho(T) \sim T^n$, with $n \sim 0.4$ below 5 K.

In Fig. 5(a) we have plotted temperature dependence of the real component of the ac magnetic susceptibility, χ' , measured at the frequency $\nu = 1$ kHz for $x = 0$, which shows a decisive downturn at low temperatures. Figure 5(b) shows $\chi'(T)$ measured at $\nu = 1$ kHz for selected $x > 0$ with an upturn at the lowest temperatures. The ionic-interconfigurational-fluctuation (ICF) model proposed by Sales and Wohllleben²⁰ determines how much of the susceptibility reported in Fig. 5(a) is intrinsic. From the best fit of $\chi(T) = \chi_0 + yC/T + n_f \chi_{4f^i}(T^*)$, where $T^* = T + T_{sf}$ and $n_f = 1 - \delta$, we obtained the impurity concentration $y \approx 0.008$. Then a

small impurity contribution with concentration $y \approx 0.008$ of Ce³⁺ impurities has been subtracted from the data displayed in Figs. 5(a) and 5(b). In the inset we provide the scaling behavior $\rho(T)^{-1}$ vs $\chi(T)$ proposed by us earlier¹⁰ as one of crucial evidences for the KI behavior. The straight-line behavior is observed in the temperature range 1.8 and 6.2 K.

Assuming, that La impurities are responsible for the Kondo-hole contribution to the susceptibility of Ce_{1-x}La_xRhSb, the lower temperature upturn in $\Delta\chi = \chi(\text{sample}) - \chi(\text{CeRhSb})$ is expected [cf. Fig. 5(c)]. For the $x = 0.02$ sample, the $\Delta\chi$ data can be fitted for $T < 70$ K [Fig. 5(c)] with the expression $\Delta\chi = \chi_0 + C_L/(T - \theta)$ with the

TABLE II. The low- T ac susceptibility parametrization of results for Ce_{1-x}La_xRhSb (T range: $T < \sim 70$ K) and Ce_{1-x}La_xNiSn (T range: $T < \sim 30$ K) samples in the regime $x \leq 0.14$. Susceptibility is fitted to the modified Curie-Weiss law $\chi = \chi_0 + C_L/(T - \theta)$. The statistical error when determining the θ values from fitting the Curie-Weiss law was found negligible.

Ce _{1-x} La _x RhSb, x	$\chi = \chi_0 + C_L/(T - \theta), \chi_0$ (10 ³ emu/mol)	C_L/μ_{eff} (emu K/mol)/(μ_B)	θ (K)
0.02	3.0	0.036/0.54	+0.73
0.04	2.8	0.038/0.55	+0.75
0.06	2.7	0.009/0.27	+0.41
0.08	2.6	0.002/0.13	+0.5
0.1	2.2	0.006/0.22	+0.14
0.12	2.0	0.016/0.35	+0.30
0.14	2.3	0.008/0.25	+0.29
Ce _{1-x} La _x NiSn			
0.02	3.9	0.035/0.53	-6.1
0.04	4.2	0.034/0.52	-5.1
0.06	3.9	0.032/0.51	-4.3
0.08	3.9	0.034/0.52	-3.8
0.1	3.8	0.032/0.51	-3.9
0.12	3.8	0.022/0.42	-2.8
0.14	3.7	0.024/0.44	-2.6

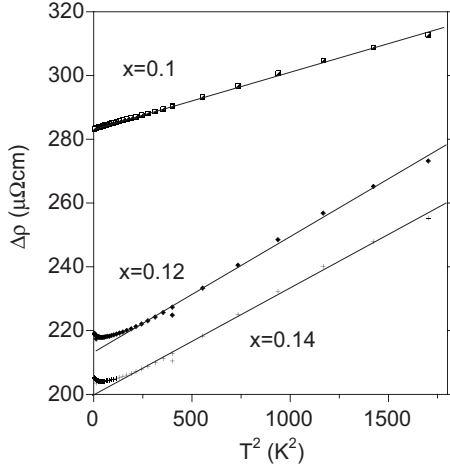


FIG. 4. Low-temperature electrical resistivity $\Delta\rho = \rho(\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{RhSb}) - \rho(\text{LaRhSb})$ vs T^2 for $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{RhSb}$ with $x = 0.1, 0.12,$ and 0.14 , illustrating the Fermi-liquid-type behavior for high concentration of Kondo holes.

parameters $\chi_0 = 0$, $C_L = 0.0197 \text{ emu K mol}^{-1}$ and $\theta = +0.9 \text{ K}$ (cf. Table II), consistent with tendency toward ferromagnetism by $\sim 1.2 \times 10^{-2}$ Kondo-hole impurities per formula unit (determined from the Curie constant of Ce and assuming $J = 1/2$ value for the Γ_7 doublet). In Fig. 5(c) we also display the χ' data very well approximated by the modified Curie-Weiss formula, in the lower T range with the fitting parameters: $\chi_0 = 3 \times 10^{-3} \text{ emu/mol}$, $C_L = 0.036 \text{ emu K mol}^{-1}$, and $\theta = +0.73 \text{ K}$. Similar results are obtained for the sample $x = 0.04$. A possible interpretation of the susceptibility upturn at the lower temperatures can come from the Schlottmann mean-field analysis.²¹ Namely, the presence of a narrow impurity band can lead to a transition to a weak ferromagnetic state.

To analyze in detail the possibility of the ferromagnetism appearance for $T \leq \theta$, we have drawn in Figs. 6(a) and 6(b) the applied-field and frequency dependences of χ_{ac} of the $x = 0.02$ sample. The low-temperature ac magnetic susceptibility data obtained both in different static magnetic fields up to $B = 2500 \text{ Gs}$ (for the drive field $B_{ac} = 2 \text{ Gs}$) and at the constant driving frequency $\nu = 157.1 \text{ Hz}$ are normalized to the corresponding value at $T = 3 \text{ K}$ and 2 K , respectively. Substantial alternations are signaling a spin-glass type of behavior with the characteristic temperature $T_f \approx 1.1$ (cf. the position of the susceptibility maximum for $H = 0$ and for the lowest frequency). Nevertheless, the question remains as to what type of magnetic behavior, concomitant with this glassy-type behavior, can lead to the positive value of θ . With respect to this one can say that a relatively small carrier concentration $n_c \sim 10^{-2}$ per formula may lead to a ferromagnetic Curie-Weiss temperature if the Kondo-type interaction in the impurity band is stronger than the antiferromagnetic superexchange interaction in the impurity band²² (cf. the Appendix).

In Fig. 7 we have plotted low-temperature specific heat divided by temperature, C/T , in the temperature range $350 \text{ mK} - 20 \text{ K}$ for all the samples of $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{RhSb}$ with $x \leq 0.14$. The $C(T)/T$ data contain broad maxima at $\sim 1 \text{ K}$ for $x > 0$. The height of the C/T maximum is largest for the

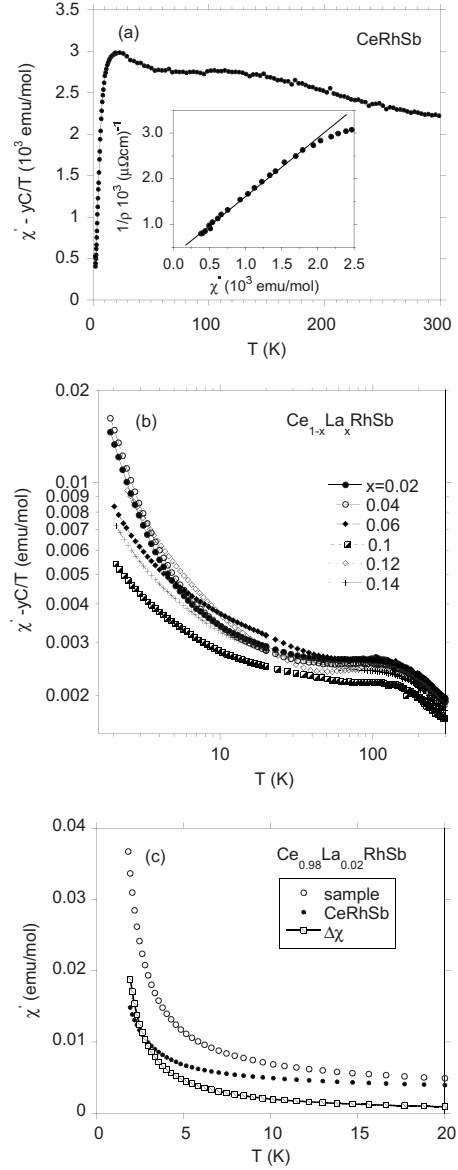


FIG. 5. Temperature dependence of the real part χ' of ac susceptibility for $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{RhSb}$ system for [panel (a)] $x = 0$ and [panel (b)] $0 < x \leq 0.14$. The inset [in panel (a)] demonstrates the linear scaling law between the susceptibility χ' and the inverse resistivity for CeRhSb in the temperature range $1.8 < T < 5 \text{ K}$. In the both panels the impurity contribution ($yC/T, y \approx 0.008$) has been subtracted from the raw χ' data. Panel (c) displays the raw susceptibility χ' of the sample $x = 0.02$ and CeRhSb below 20 K . The χ' and $\Delta\chi' = \chi'(x = 0.02) - \chi'(\text{CeRhSb})$ data are fit well to an expression $\Delta\chi' = \chi_0 + C_L/(T - \theta)$ with $\theta \approx +0.8 \text{ K}$. A well-defined ferromagnetic tendency at low temperature can thus be clearly seen.

sample $x = 0.04$ and then gradually decreases with the increasing doping. The scatter of the C/T data at $T < 1 \text{ K}$ and for the samples with $x > 0.06$ is within the experimental error. We have also found a linear dependence of C (cf. inset). In the temperature region $T < T_f$, the magnetic contribution to the specific heat C can be described by the expression $\Delta C = \gamma_0 T + cT^{3/2}$, which may signal an appearance of ferromagnetic order in the form of spin-wave contribution; it can be also present in an inhomogeneous magnetic state.²³ The

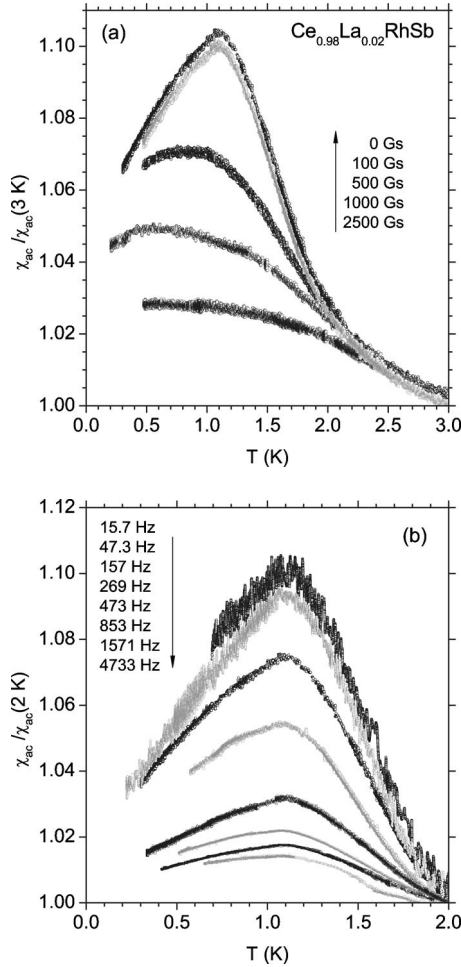


FIG. 6. Low-temperature dependence of ac magnetic susceptibility for $\text{Ce}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{RhSb}$ measured vs temperature in the different static magnetic fields and (a) at the constant driving frequency $\nu = 157.1$ Hz and (b) at the magnetic field of 2 Gs with frequency. The data are normalized to the susceptibility χ_{ac} at $T = 3$ K and $T = 2$ K, respectively. The data trend in both situations indicate the spin-glasslike behavior.

fitting parameters for $\Delta C(T)$ are listed in Table III.

In Fig. 8(a) we display the specific-heat data for $\text{Ce}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{RhSb}$ as a function of applied magnetic field. In panel of Fig. 8(b) we show the shift of the $C(T)/T$ maximum with the increasing field (as marked by an almost vertical line) which is characteristic for the spin-glasslike materials. In the figure, specific heat $C(T)/T$ data show a small peak near 6 K. The previous studies^{24,25} suggest that this arises from presence of Ce_2O_3 , which orders antiferromagnetically at this temperature.²⁶ The value of the C/T peak at $T \approx 6$ K is almost the same for all investigated $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{RhSb}$ samples. The entropy calculated by the integration of $C(T)/T$ under this peak [shown in Fig. 8(c)] indicates that the portion of Ce samples in this second phase is less than 0.1%. The low-temperature specific heat of antiferromagnets typically varies with temperature as $C \sim T^3$; hence we assume that Ce_2O_3 impurity phase will not contribute to $C(T)/T$ at the lowest temperatures.

The Kondo-hole effects have also been reported for the $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{NiSn}$ system.¹² We therefore would like to compare

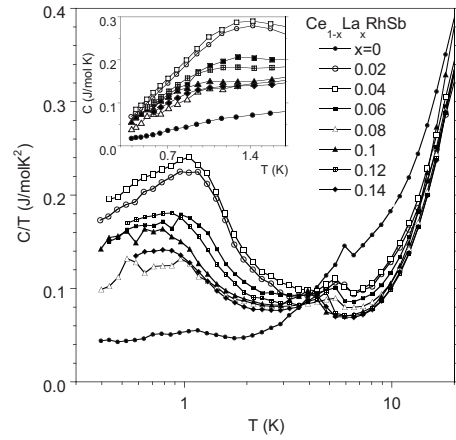


FIG. 7. Temperature dependence (log scale) of the specific heat divided by temperature, $C(T)/T$, of $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{RhSb}$. A characteristic feature for CeRhSb at ~ 6 K results from the formation of the Kondo insulator state. A small kink in C/T of $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{RhSb}$ at about 6 K is attributed to the extrinsic magnetic impurity phase Ce_2O_3 . In the external magnetic fields this maximum shifts to lower temperatures, which signals the presence of the antiferromagnetic impurity phase [cf. also Fig. 8(b)]. The inset displays C versus T for $T < 1.7$ K, with a linear T dependence observed for the samples $x = 0.02$ and 0.04 .

the susceptibility and the specific-heat data of La-doped CeRhSb with those of $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{NiSn}$. It turns out that the analysis of the results obtained for the La-doped CeNiSn is more complicated. It has been reported²⁷ that CeNiSn is a semimetallic Kondo insulator and contains a small amounts of either Ce_2O_3 or CeNi_2Sn_2 impurity phases.²⁸ Since antiferromagnetic impurity effects due to Ce_2O_3 (with $T_N \sim 6$ K) do not complicate our analysis of the lowest- T specific-heat data, that ascribed by us to the Kondo-holes interferes strongly with that of CeNi_2Sn_2 , leading to a spurious peak at $T = 2.2$ K. This is shown explicitly in Fig. 9(a), where we display the low-temperature specific-heat upturn appearing in the relative data $\Delta C \equiv C(\text{sample}) - C(\text{CeNiSn})$. As indicated above, an addition of 2% of La produces a quasimetallic state with saturated $\Delta C/T$ at the lowest temperatures whereas a larger impurity concentration leads to the appearance of a weakly ferromagnetic component in the resultant ground state. In Fig. 9(b), the applied-field dependence of C/T data (for sample $x = 0.14$ of $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{NiSn}$) again provides us with an evidence for a weak ferromagnetic

TABLE III. Specific-heat parametrization of $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{RhSb}$ samples in the Kondo insulator regime. γ_0 and c are the parameters for the best fits of an equation $C = \gamma_0 T + cT^{3/2}$ to the specific-heat data obtained for $T < T_f$, T_f is the temperature of the maximum in C/T vs T .

x	γ_0 (mJ/mol K ²)	c (mJ/mol K ^{5/2})
0.02	83.3	146
0.04	122.2	117
0.06	116.3	60

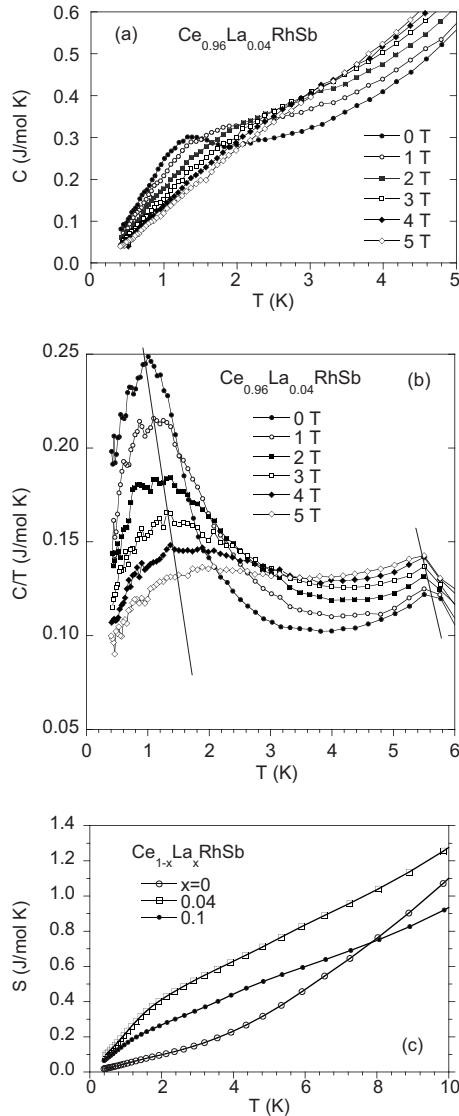


FIG. 8. (a) Specific heat C for $\text{Ce}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{RhSb}$ and specified applied magnetic fields. (b) $C(T)/T$ as a function of the applied fields. Also, the entropy S of samples $x=0.04$ and 0.1 is compared to the entropy of CeRhSb in panel (c). The almost vertical line in panel (b) is guide to eyes of the field-dependent trend of the maximum shift.

or a spin-glass behavior or even a mixture of the two. The susceptibility of that system obeys a modified Curie-Weiss law below $T \sim 30$ K with the parameters also listed in Table III. Note that θ value is negative speaking in favor of a sizable antiferromagnetic interaction. This last result is in variance with those for $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{RhSb}$, discussed above and listed also there.

Low-temperature specific-heat, resistivity, and magnetic-susceptibility data show clearly that even a small La doping of CeRhSb leads to the formation of an inhomogeneous magnetic state, in which the original hybridization gap of CeRhSb is suppressed and the number of carriers increased essentially. In other words, the $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{RhSb}$ systems are mixed-valence compounds with the f -shell occupation number $n_f < 1$. For simplicity, let us fit the data within the frame-

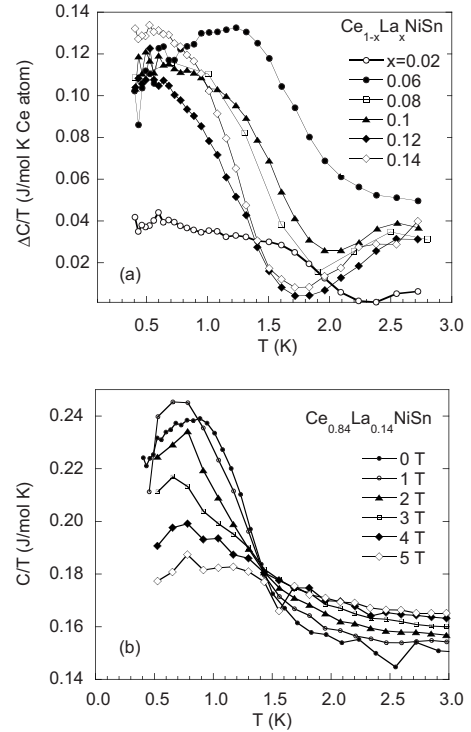


FIG. 9. (a) Specific heat $\Delta C/T$ of the system of $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{NiSn}$ alloys with subtracted specific heat for CeNiSn . (b) Measured specific heat for $\text{Ce}_{0.84}\text{La}_{0.14}\text{NiSn}$ is plotted as $C(T)/T$ at different magnetic fields.

work of the Kondo impurity model in the limit $n_f \rightarrow 1$. Therefore, we expect that a single-ion Kondo temperature should scale the data for different measurements. When comparing with theory, we use the Kondo temperature $T_K \equiv (2J/2J+1)\pi^2 R/3\gamma$ related to the linear γ coefficient (Ref. 29) of the molar specific heat and R is the gas constant. Namely, for the samples with small x value, $T_K = 206$ K is obtained for $J=5/2$ impurity and $T_K = 120$ K for $J=1/2$. The value of T_K of 120 K is closer to the value of T_{\max} appearing in the resistivity data. In the Kondo-effect theory,³⁰ the susceptibility should be related to T_K by $\chi(0) = xC_L/T_K$; for $x=0.02$, $J=1/2$, and $T_K=120$ K, the impurity contribution to the susceptibility is expected to be of the order $\sim 3 \times 10^{-5}$ emu/mole. The experimental value of intrinsic χ is 10^3 times larger due to the formation of the magnetic Kondo-hole impurity band with preponderance to ferromagnetism. Furthermore, in the inset of Fig. 3 we have plotted the low-temperature dependence of the impurity-band contribution to the resistivity of the $x=0.02$ and 0.04 samples; the data are shown to vary approximately $\sim T^2$, namely: $\rho(T) = \rho_0[1 - a(T/T_K)^2]$ with $T_K \sim 92$ K for $x=0.02$ and $T_K = 72$ K for $x=0.04$. This rough estimate provides $T_K \approx 90$ K, which is comparable to that obtained from the susceptibility and the specific-heat data.

C. Change in the hybridization energy V and the coherent gap in $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{RhSb}$: XPS data

Our systematic study has shown that the gap in the doped Kondo insulator is very sensitive to both magnitude of the

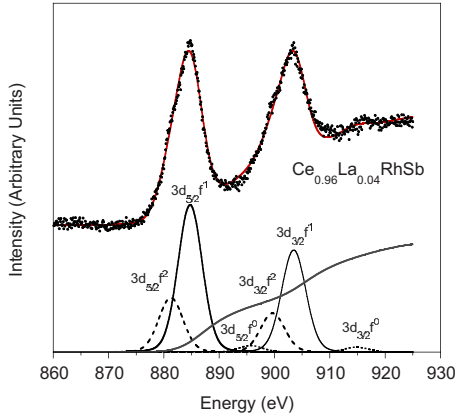


FIG. 10. (Color online) Deconvolution of the Ce 3d XPS spectra of $\text{Ce}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{RhSb}$. The f^0 , f^1 , and f^2 components are separated on the basis of the Doniach-Šunjić approach (Ref. 35). The experimental data (points) are very well fitted (line) by the sum of the deconvoluted lines.

hybridization energy V between f and the conduction electron states and the concentration of carriers, n_e , as is rationalized within the framework of the periodic Anderson model.¹⁶ In the theoretical phase diagram on the V - n_e plane, CeRhSb is located on the line $n_e=2$ in the Kondo-insulator region, very close to the critical value of $V\sim 300$ meV, which separates the Kondo-insulating and antiferromagnetic phases. The microscopic parameters of the Anderson-lattice model: V and the occupancy of the f shell, n_f , can be determined experimentally from the Ce 3d x-ray photoemission spectra using the Gunnarsson-Schönhammer (GS) theory,³¹ which is based on the Anderson-impurity model.³² Our recent XPS measurements revealed that the large hybridization energy V of the Kondo-insulating phase is strongly reduced above the critical concentration of the dopant which separates KI state from metallic phases.^{33,34} This experiment implies that the doping can easily alter the KI state toward the metallic state with a simultaneous destruction of the Kondo gap. Here we find that formation of the Kondo-hole band also reduces drastically the energy V in the metallic region of $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{RhSb}$ when $x > 0.08$.

In Fig. 10 we plot an exemplary deconvoluted Ce 3d core-level XPS spectra for $\text{Ce}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{RhSb}$. The separation of the overlapping peaks in the XPS spectra of $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{RhSb}$ was carried out on the basis of the Doniach-Šunjić interpretation scheme.³⁵ The main components $3d_{5/2}^f 4f^1$ and $3d_{3/2}^f 4f^1$ exhibit a spin-orbit splitting of magnitude $\Delta_{\text{SO}}=18.6$ eV. The presence of the $3d^f 4f^2$ components is a clear manifestation of the intra-atomic hybridization between the $4f$ electrons and conduction band. From the analysis of these spectra (for details on the procedure see also Ref. 36), one obtains the hybridization energy Δ of about 150 meV for the samples $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{RhSb}$ with $x < 0.06$ with the accuracy on the order of 20%. The parameter Δ accounts for the hybridization part of the Anderson Hamiltonian³² and it is defined as $\pi V^2 N(\epsilon_F)$, where $N(\epsilon_F)$ is the density of states at the Fermi level. Within the approximations inherent in the GS theory some error in determination of V is due to the uncertainty in the intensity ratio $3d^f 4f^1 : 3d^f 4f^2$, directly related

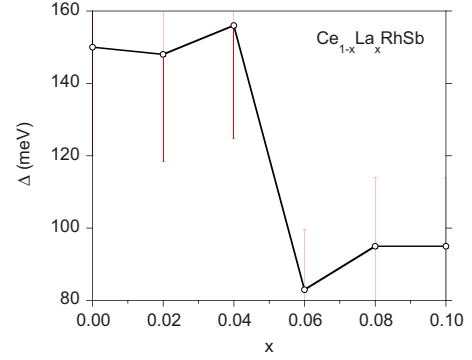


FIG. 11. (Color online) $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{RhSb}$: Hybridization energy Δ vs x for $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{RhSb}$, obtained from the Ce 3d XPS spectra basing on the Gunnarsson and Schönhammer model (Ref. 31). The hybridization magnitude is substantially reduced for larger Kondo-hole concentration.

to the accuracy of the decomposition of the spectrum, as well as due to a proper background subtraction. Such an estimate yields $\Delta(x)$ values presented in Fig. 11. In the Kondo ($x < 0.06$) regime we obtain the value $\Delta \approx 150 \pm 30$ meV. For the metallic samples with $x \geq 0.06$, Δ value jumps to the value $\sim 100 \pm 20$ meV.

The $3d^f 4f^0$ components of the 3d XPS spectra, appearing roughly ~ 11 eV away from the $3d^f 4f^1$ peaks, originate from Ce^{4+} configuration.³¹ In Fig. 10 the $3d^f 4f^0$ final states are also observed for the concentrations $x \leq 0.1$, which indicates that an occupation number of the f shell is $n_f < 1$. This is what happens in all heavy-fermion metals, Kondo insulators, and mixed-valence systems.

IV. PHYSICAL DISCUSSION

The principal purpose of this work was to determine the role of $4f$ holes created in a full-gap Kondo insulator CeRhSb , onto physical properties of resulting heavy-fermion system. It is surprising that a minute ($x \sim 0.02$) doping with La changes essentially the nature of the ground state, i.e., creates a quasimetallicity (with finite conductivity for $T \rightarrow 0$). This surprise is caused by the circumstance that the $4f$ nature of the La^{3+} impurity wave function should, in principle, produce only short-range effects within the correlated $4f$ electronic subsystem composed of mainly $4f^1$ Ce^{3+} states. The presented experimental results point unequivocally to the contrary. Namely, the hole states in the dilute limit are not only itinerant but also show a tendency toward an inhomogeneous magnetic-ordering formation with a strong ferromagnetic component. This circumstance brings into the consideration a possibility of forming ferromagnetic clusters (magnetic polarons?) around a single hole. One should also emphasize that even an antiferromagnetic Kondo-type coupling between the hole and the surrounding $4f^1$ spins can lead to the ferromagnetic alignment of the neighboring spins which is favorable also for the hole hopping throughout the system. Additionally, the Kondo-type coupling leads in a natural manner to a ferromagnetic component of the Curie-Weiss temperature already in the mean-field type of theoretical analysis, as shows in an elementary manner²² (cf. the

Appendix). As pointed out also by Schlottmann,¹⁵ large density at Fermi energy in a very narrow impurity band can make the system composed of diluted holes and localized spins ferromagnetic (or almost ferromagnetic), since the system may approach then the Stoner threshold. In effect, an onset of (inhomogeneous) ordering with substantial ferromagnetic component and a subsequent hole delocalization mutually enhance each other and yield to an abrupt change from the (nonmagnetic) Kondo insulating state for a minute doping. This conclusion constitutes the principal result of our study. Parenthetically, the absence of such ferromagnetic behavior in $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{NiSn}$ system may be due to the dominant role of antiferromagnetic interaction between $4f^1$ spins²² (cf. the Appendix).

From what has been said above, one can estimate the size of the polaron cloud on the order of 4–5 Ce-Ce interatomic distances for to have a ferromagnetic tendency already for 1–2 % of the holes introduced by La^{3+} ions. Finally, as the coupling between the hole and the $4f^1$ is of the (antiferromagnetic) Kondo type, the Curie constant is not much enhanced (cf. the numerator of the expression for the magnetic susceptibility derived in the Appendix).

ACKNOWLEDGMENTS

A.Ś. and J.G., from one side and J.S. thank the Ministry of Science and Higher Education for financial support, through Grants No. N N202 032137 and No. N N202 128736, respectively.

APPENDIX: MAGNETIC SUSCEPTIBILITY OF CORRELATED ELECTRONS IN THE PRESENCE OF KONDO COUPLING—A MEAN-FIELD ESTIMATE

Assume that the itinerant Kondo holes form a narrow band of the width W exceeding the Kondo coupling J_K to the $4f^1$ spins, as well as the magnitude J of the antiferromagnetic coupling J between the $4f^1$ spins. A simple Hamiltonian describing such system is

$$H = \sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} - J_H \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{s}_i + J \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (\text{A1})$$

where the first term of magnitude $t < 0$ of hopping between the nearest neighbors $\langle ij \rangle$ expresses the hole itineracy, the second the Kondo coupling ($J_H < 0$) between the localized $4f^1$ spins $\{\tilde{S}_i\}$ and those of the holes ($\{\tilde{s}_i\}$), and the last an antiferromagnetic coupling between the nearest-neighbor $4f^1$ spins. Strictly speaking the concentration of $4f^1$ spins is $n_f \sim (1-x)$ and that of the holes is $1-n_f \sim x$. To calculate a uniform paramagnetic susceptibility in a weak

applied field H we perform the mean-field approximation on both exchange terms.

$$\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{s}_i \approx \langle S^z \rangle n_f s_i^z + \langle s^z \rangle S_i^z - \langle s^z \rangle \langle S^z \rangle n_f, \quad (\text{A2})$$

$$\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \approx S_i^z \langle S^z \rangle n_f. \quad (\text{A3})$$

This leads to the mean-field Hamiltonian

$$H_{MFA} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \left[\epsilon_{\mathbf{k}} - \frac{1}{2} J_H \langle S^z \rangle n_f \sigma - \frac{1}{2} g \mu_B H \sigma \right] c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + (J_H \langle s^z \rangle \sigma + J_z \langle S^z \rangle + g \mu_B H_a \sigma) \sum_i S_i^z + \text{const.} \quad (\text{A4})$$

We see that the itinerant carriers are subject to the effective field $H_c \equiv H_a + J_H \langle S^z \rangle n_f / g \mu_B$ whereas the localized moments experience the corresponding field $H_s = H_a - J_z \langle s^z \rangle / g \mu_B$. The paramagnetic susceptibility is calculated by written self-consistent equation for the magnetic moments (per site) $g \mu_B \langle s^z \rangle$ and $g \mu_B \langle S^z \rangle$, namely,

$$g \mu_B \langle s^z \rangle = \chi_p H_c, \quad (\text{A5})$$

$$g \mu_B \langle S^z \rangle = \chi_c H_s, \quad (\text{A6})$$

where $\chi_p = \frac{1}{2} (g \mu_B)^2 \rho(\epsilon_F)$ is the Pauli susceptibility and $\chi_c = C_M / T$ is the Curie susceptibility. In these expressions $\rho(\epsilon_F)$ is the density of states at the Fermi energy (per site per spin) whereas $C_M = n_f (g \mu_B)^2 S(S+1) / 3k_B = (g \mu_B)^2 n_f / 4k_B$ is corresponding the Curie constant. Making use of Eqs. (A5) and (A6) we obtain the estimate of the total susceptibility

$$\chi = \frac{1}{2} (g \mu_B)^2 \rho(\epsilon_F) + n_f \frac{(g \mu_B)^2}{4k_B} \frac{[1 - |J_K| \rho(\epsilon_F)]^2}{T + n_f [J_z - J_K^2 \rho(\epsilon_F)] / (2k_B)}, \quad (\text{A7})$$

where z is the number of the nearest neighbors. This simple formula has few attractive features. Namely, the first term represents the Pauli susceptibility in the original narrow band as the effective exchange field has rather small influence on it ($|J_K| \rho(\epsilon_F) < 1$, substantially). The second term represents the renormalized susceptibility of $4f$ electrons: the factor $[1 - |J_H| \rho(\epsilon_F)]^2$ reduces the magnitude of $4f^1$ moments due to the Kondo coupling to the holes whereas in the denominator we have an expression for Curie-Weiss temperature with a competition between the antiferromagnetic exchange and the ferromagnetic tendency due to the Kondo coupling. We believe that this effective Curie-Weiss temperature is negative for $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{RhSb}$ and positive for $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{NiSn}$. Hence expression (A5) rationalizes possibility of having $\theta < 0$ under the presence of the Kondo coupling in a simple manner.

¹G. Aeppli and Z. Fisk, Comments Condens. Matter Phys. **16**, 155 (1992).

²T. Ekino, T. Takabatake, H. Tanaka, and H. Fujii, Phys. Rev. Lett. **75**, 4262 (1995).

³M. Fäth, J. Aarts, A. A. Menovsky, G. J. Nieuwenhuys, and J. A. Mydosh, Phys. Rev. B **58**, 15483 (1998).

⁴J. Spałek, Acta Phys. Pol. A **97**, 71 (2000).

⁵M. Jaime, R. Movshovich, G. R. Stewart, W. P. Beyermann, M.

- G. Berisso, M. F. Hundley, P. C. Confield, and J. L. Sarrao, *Nature (London)* **405**, 160 (2000).
- ⁶Y. Uwatoko, N. Mori, G. Oomi, and J. D. Thompson, *Physica B* **239**, 95 (1997).
- ⁷S. Yeo, S. Nakatsuji, A. D. Bianchi, P. Schlottmann, Z. Fisk, L. Balicas, P. A. Stampe, and R. J. Kennedy, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 046401 (2003).
- ⁸F. G. Aliev, R. Villar, S. Vieira, M. A. Lopez de la Torre, R. V. Scolozdra, and M. B. Maple, *Phys. Rev. B* **47**, 769 (1993).
- ⁹S. K. Malik and D. T. Adroja, *Phys. Rev. B* **43**, 6277 (1991).
- ¹⁰A. Ślebarski and J. Spalek, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 046402 (2005); J. Spalek, A. Ślebarski, J. Goraus, L. Spalek, K. Tomala, A. Zarzycki, and A. Hackemer, *Phys. Rev. B* **72**, 155112 (2005).
- ¹¹S. K. Malik, L. Menon, K. Ghosh, and S. Ramakrishnan, *Phys. Rev. B* **51**, 399 (1995).
- ¹²D. T. Adroja, B. D. Rainford, A. J. Neville, P. Mandel, and A. G. M. Jansen, *J. Magn. Magn. Mater.* **161**, 157 (1996).
- ¹³A. Ślebarski, A. Jezierski, S. Mähl, M. Neumann, and G. Borstel, *Phys. Rev. B* **58**, 4367 (1998).
- ¹⁴R. Sollie and P. Schlottmann, *J. Appl. Phys.* **69**, 5478 (1991); **70**, 5803 (1991).
- ¹⁵P. Schlottmann, *Phys. Rev. B* **46**, 998 (1992).
- ¹⁶R. Doradziński and J. Spalek, *Phys. Rev. B* **56**, R14239 (1997); **58**, 3293 (1998); for brief review see: J. Spalek and R. Doradziński, *Acta Phys. Pol. A* **96**, 677 (1999).
- ¹⁷J. Rodríguez-Carvajal, *Physica (Amsterdam)* **192**, 55 (1993).
- ¹⁸Y. Baer, G. Busch, and P. Cohn, *Rev. Sci. Instrum.* **46**, 466 (1975).
- ¹⁹A. Hewson, *The Kondo Problem to Heavy Fermions* (Cambridge University Press, Cambridge, 1993).
- ²⁰B. S. Sales and D. Wohlleben, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1240 (1975).
- ²¹P. Schlottmann, *Phys. Rev. B* **54**, 12324 (1996).
- ²²J. Spalek and A. Oleś, *Solid State Commun.* **37**, 571 (1981).
- ²³J. M. D. Coey, S. vMolnar, and R. J. Gambino, *Solid State Commun.* **24**, 167 (1977).
- ²⁴G. Nakamoto, T. Takabatake, H. Fujii, A. Minami, K. Maezawa, I. Oguro, and A. A. Menovsky, *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 4834 (1995).
- ²⁵T. Takabatake, H. Tanaka, Y. Bando, H. Fujii, S. Nishigori, T. Suzuki, T. Fujita, and G. Kido, *Phys. Rev. B* **50**, 623 (1994).
- ²⁶H. Pinto, M. H. Mintz, M. Melamud, and H. Shaked, *Phys. Lett. A* **88**, 81 (1982).
- ²⁷K. Izawa, T. Suzuki, T. Fujita, T. Takabatake, G. Nakamoto, H. Fujii, and K. Maezawa, *Phys. Rev. B* **59**, 2599 (1999); A. Ślebarski and J. Spalek, *Philos. Mag.* **89**, 1845 (2009).
- ²⁸G. Nakamoto, T. Takabatake, Y. Bando, H. Fujii, K. Izawa, T. Suzuki, T. Fujita, A. Minami, I. Oguro, L. T. Tai, and A. A. Menovsky, *Physica B* **206-207**, 840 (1995).
- ²⁹P. Schlottmann, *Phys. Rep.* **181**, 1 (1989).
- ³⁰V. T. Rajan, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 308 (1983).
- ³¹O. Gunnarsson and K. Schönhammer, *Phys. Rev. B* **28**, 4315 (1983); J. C. Fuggle, F. U. Hillebrecht, Z. Zolnierrek, R. Lässer, Ch. Freiburg, O. Gunnarsson, and K. Schönhammer, *ibid.* **27**, 7330 (1983).
- ³²P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **124**, 41 (1961).
- ³³A. Ślebarski and M. Fijałkowski, *Physica B* **404**, 2969 (2009).
- ³⁴A. Ślebarski and J. Goraus, *Phys. Status Solidi B* **247**, 710 (2010).
- ³⁵S. Doniach and M. Šunjić, *J. Phys. C* **3**, 285 (1970).
- ³⁶A. Ślebarski, T. Zawada, J. Spalek, and A. Jezierski, *Phys. Rev. B* **70**, 235112 (2004).

Specific heat of CeRhSb doped with Pd

Andrzej Ślebarski^a and Marcin Fijałkowski

Institute of Physics, University of Silesia, Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice, Poland

^aandrzej.slebarski@us.edu.pl

Keywords: strongly correlated electron systems, heavy fermions, Kondo insulators.

Abstract. CeRhSb is known as a Kondo insulator with a hybridization gap $E_g/k_B \approx 7$ K. By doping CeRhSn with Pd this gap is strongly reduced and completely removes for $x > 0.08$ in the system of CeRh_{1-x}Pd_xSb alloys. The specific heat C of the samples $0 < x \leq 0.08$ shows the heavy-Fermi-like behavior in the form of an strongly enhanced Sommerfeld coefficient $\gamma = C(T)/T$, which follows below 8 K a power law over a decade in temperature. Our measurements suggest that the enhanced γ value originates from correlated, residual in-gap states at the Fermi level.

Introduction

The rare-earth and actinide intermetallic compounds are a continuing source of novel and various ground states. Among them the Kondo insulators (KI) (or Kondo semiconductors) have attracted either experimental or theoretical interest [1] due to the opening of a gap in the electronic density of states. The experimental data (electrical resistivity, specific heat, tunneling conductance, e.c.t.) and the energy band calculations predict insulating ground state of KI with small hybridization energy gap of about 10-100 K. Thus, the Kondo insulators can be understood as band insulators with strong correlations, where the Kondo temperature T_K exceeds the gap size E_g ($T_K > E_g/k_B$). In fact, all the known Kondo insulators have even number of electrons which fill the bands below the gap [2]. Therefore, the energy gap in Kondo insulators is very sensitive to the partial heteroelectronic substitution [3]. Recently, we have shown that even a small amount of in-gap states due to the doping of the Kondo insulators CeRhSb [4] or CeNiSn [5] plays a destructive role in the formation of the Kondo insulating ground state and the activated behavior in the resistivity is observed only for concentrations $x < \sim 0.08$ of the substituted element. In this brief paper we present specific heat data to discuss the unique low-temperature behavior of CeRh_{1-x}Pd_xSb, where $x < 0.1$. The existence of in-gap states proven by the large specific heat at low T provide strong indications that the gap formation mechanism in this system is different from that of normal Kondo insulators. The residual in-gap states have also been observed in stoichiometric and undoped Ce₃Au₃Sb₄ [6], Ce₃Bi₄Pt₃ under high pressure [7] and CeRu₄Sn₆ [8]. Considering, that CeRhSb is the full-gap Kondo semiconductor with $E_g/k_B \approx 8$ K and the doping creates the residual in-gap states in CeRh_{1-x}Pd_xSb, we hope that our results may be relevant to better understand the nature of in-gap states in Ce₃Au₃Sb₄-like Kondo semimetals.

Experimental

Pure CeRhSb and CePdSb samples were first prepared by arc melting weight amounts of each component. Next, the both samples were carefully examined by x-ray diffraction analysis and found to be single phase. The diluted CeRh_{1-x}Pd_xSb alloys were then prepared by diluting nominal compositions of the master compounds, and then each sample was annealed at 800 °C for 2 weeks. The samples were examined by x-ray diffraction analysis and found to be single

phase of the ϵ -TiNiSi-type structure for $x < 0.2$. The specific heat was measured in the temperature range 370 mK – 20 K and in the external magnetic fields up to 5 T using a Quantum Design PPMS platform.

Results and discussions

Fig.1 shows the temperature dependence of the electrical resistivity, $\rho(T)$, of the series of $\text{CeRh}_{1-x}\text{Pd}_x\text{Sb}$ compounds on a semi-logarithmic scale. The curves for $x < 0.06$ exhibit activation behavior below ~ 15 K, in this concentration range the low temperature saturation of the resistivity is due to the states within the narrow gap. The ρ -maximum at ~ 100 K results from competition between quantum coherence and thermal disorder (for details see [4]). The resistivity for $x = 0.08, 0.1$, and 0.12 (the inset of Fig.1) has a typical behavior for crystal-field-split Kondo ions [9].

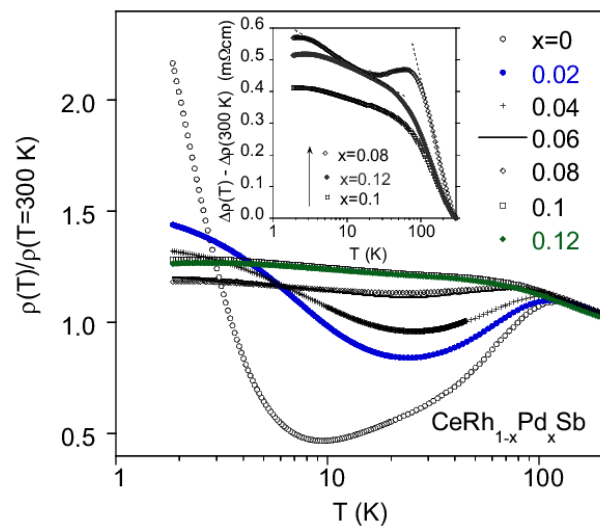


Fig.1 Electrical resistivity $\rho(T)$ divided by ρ at $T = 300$ K vs $\ln T$ for the series of $\text{CeRh}_{1-x}\text{Pd}_x\text{Sb}$ compounds. The activated behavior $\rho \sim \exp(E_g/k_B T)$ is clearly visible for the samples $x < 0.08$. Inset: $\Delta\rho(T) = \rho(\text{Ce-sample}) - \rho(\text{LaRhSn})$ normalized to $\Delta\rho$ at 300 K.

Fig. 2a shows the plot of heat capacity C divided by temperature, C/T , vs T for the samples CeRhSb and $\text{CeRh}_{1-x}\text{Pd}_x\text{Sb}$ with $x = 0.04, 0.06$ and 0.08 in the temperature range 0.37 - 20 K. The major features of C/T are a minimum near 8 K, which is followed upon further cooling by T^{-n} divergence that persists over one decade in T . The coefficient n is 0.35, 0.45 and 0.50, respectively for the samples with $x=0.04, 0.06$, and 0.08 . Recently we have shown [4] that $\text{CeRh}_{1-x}\text{Pd}_x\text{Sb}$ does not have the kind of exchange disorder that is found in spin glasses (e.g., the case of CeNiSn doped with Rh [5]) and there is no cusp in the ac susceptibility taken at small fields, thus an upturn of this nature is reminiscent of quantum critical effects in strongly correlated electron system. Moreover, the electronic specific heat coefficient $\gamma \equiv C(T)/T$ systematically increases with substitution of Pd, which suggests that the density of the residual states at the Fermi level enhanced with doping are responsible for the heavy Fermi-like behavior in $\text{CeRh}_{1-x}\text{Pd}_x\text{Sb}$. In the figure, the specific heat $C(T)/T$ data also show a small peak at ~ 6 K. Our studies suggest, that this arises from presence of Ce_2O_3 , which orders antiferromagnetically at this temperature, the value of the C/T peak at 6K is almost the same for all investigated samples. The calculated entropy indicates that the fraction of this second phase is less than 0.1% of the sample volume.

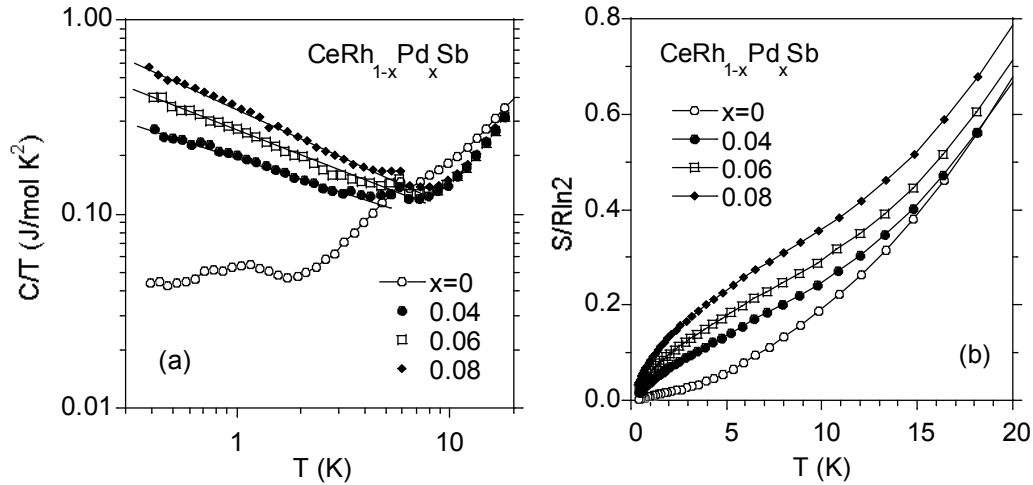


Fig.2 In panel (a), the low temperature specific heat of $\text{CeRh}_{1-x}\text{Pd}_x\text{Sb}$. For temperature range $T < 5$ K, $C(T)/T \sim T^{-n}$, where $n = 0.35, 0.45,$ and 0.50 for $x=0.04, 0.06,$ and 0.08 , respectively. In panel (b), magnetic entropy $S/R\ln 2$.

The low-T specific heat $C \sim T^3$ for antiferromagnets; hence we assumed that Ce_2O_3 impurity phase will not contribute to $C(T)/T$ at the lowest temperatures. In the KI region the entropy (Fig. 2b) is less than $0.1R\ln 2$, which indicates that the low-T specific heat data are associated with a Fermi liquid state. For the doped with Pd alloys with low density of carriers $S \sim \gamma T$ at the lowest temperatures.

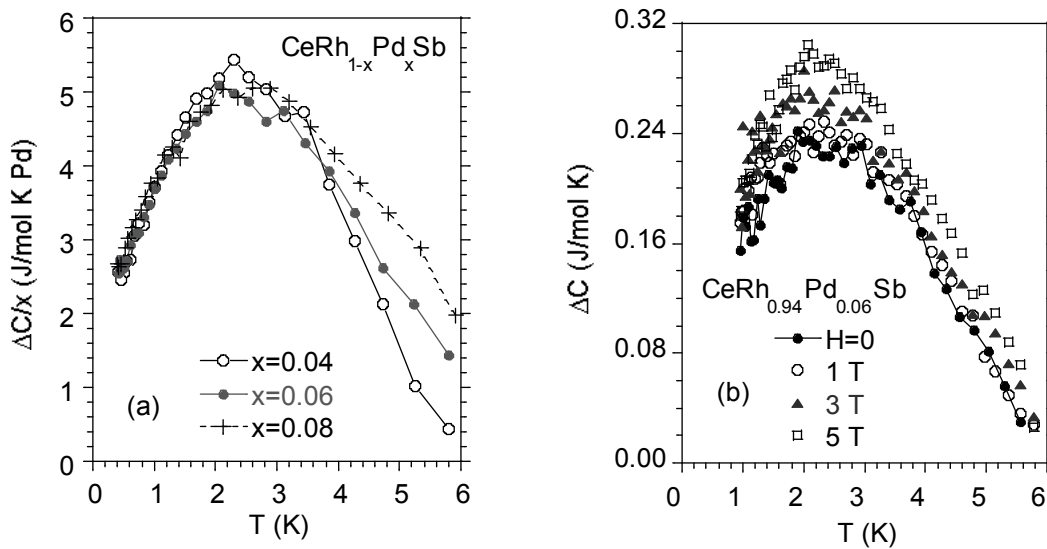


Fig. 3 In panel (a), $\Delta C = C(\text{CeRh}_{1-x}\text{Pd}_x\text{Sb}) - C(\text{CeRhSb})$ vs T at $H=0$. the increment ΔC scales with x . In panel (b), $\Delta C = C(\text{CeRh}_{0.94}\text{Pd}_{0.06}\text{Sb}, H) - C(\text{CeRhSb}, H=0)$. The maximum in ΔC increases in the applied magnetic field.

In Fig. 3a the contribution to the heat capacity, ΔC , for $\text{CeRh}_{1-x}\text{Pd}_x\text{Sb}$ is obtained by subtracting the specific heat of CeRhSb at $H = 0$. In Fig. 2a a small scatter of the C/T data for CeRhSb at $T < 2$ K (probably due to the impurity effect) is negligible in the ΔC data. A plot of ΔC vs T shows a broad maximum at ~ 2.5 K, which increases in applied field (Fig. 3b). If this ΔC maximum could result from an antiferromagnetic intrinsic phase, one expects the value of $S \leq 5.75$ J/mol K assuming that the Ce ions are in a doublet ground state, this is however not the case (an antiferromagnetic ground state has been reported for a rich in Pd $\text{CeRh}_{0.7}\text{Pd}_{0.3}\text{Sb}$ sample [10]). The unusual ΔC vs. H behaviour, missing of the shift of ΔC -maximum to lower T

with the increasing of Pd doping, and almost linear T-dependence of χ rather eliminate the presence of antiferromagnetic ground state, however, an inhomogeneous magnetic state can not be excluded. A two-gap scenario could also be a possible explanation of the maximum in ΔC . This maximum suggests a hybridization gap/pseudogap ΔE_{g2} in the residual states located in the energy gap ΔE_g . This scenario has been very recently proposed for CeRu_4Sn_6 [8]. It also has been shown [11] that the pseudogap ΔE_{g2} in the residual density of states is strongly field dependent (i.e., an applied field enlarges the width of ΔE_{g2} in the limit of $T \rightarrow 0$). In consequence, the value of $\Delta C/T$ is in CeRu_4Sn_6 strongly reduced by external field. The case of the full gap CeRhSb Kondo semiconductor is, however, essentially different. In CeRhSb doped with Pd the residual density of states are located in very narrow Kondo gap $\Delta E_g/k_B < 7$ K (see Fig. 1), that is much narrower than that of CeRu_4Sn_6 . It has been shown [12] that an external field strongly suppresses the KI gap in CeRhSb thus, increasing of the maximum in ΔC at $T=2.5$ K, as shown in Fig. 3, could result from the field dependent suppression of ΔE_g . In the samples $x \leq 0.08$ this effect probably dominates the opening of ΔE_{g1} in the residual density of states. Future studies (low-T susceptibility and NMR spectroscopy) would be helpful to assess the role of residual states at the Fermi energy in CeRhSb .

Acknowledgments: We gratefully acknowledge financial support from the Polish Ministry of Science and Higher Education (project No. N N202 032137).

References

- [1] G. Aeppli and Z. Fisk: *Comments Condens. Matter Phys.* Vol. 16 (1992), p. 155
- [2] R. Doradziński and J. Spalek: *Phys. Rev. B* Vol. 58 (1998), p. 3293
- [3] S. Nishigori, H. Goshima, T. Suzuki, T. Fujita, G. Nakamoto, T. Takabatake, H. Furi and J. Samuray: *Physica B* Vol. 186-188 (1993), p. 406; Y. Bando, T. Takabatake, H. Furi and G. Kido: *Physica B* Vol. 206-207 (1995), p. 822
- [4] A. Ślebarski and J. Goraus: *Phys. Status Solidi B* Vol. 247 (2010), p. 710
- [5] A. Ślebarski, M.B. Maple, M. Fijałkowski and J. Goraus: *J. Phys.: Condens. Matter* Vol. 22 (2010), p. 165601
- [6] H-O Lee, A.A. Sidorom, P. Schlottmann, C. Condrón, P. Klavins, S.M. Kauzlarich, J.D. Thompson and Z. Fisk: *Physica B* Vol. 403 (2008), p. 1476
- [7] J.C. Cooley, M.C. Aronson and P.C. Canfield: *Phys. Rev. B* Vol. 55 (1997), p. 7533
- [8] S. Paschen, H. Winkler, T. Nezu, M. Kriegisch, G. Hilscher, J. Custers, A. Prokofiev and A. Strydom: *J. Phys.: Conf. Ser.* Vol. 200 (2010), p. 012156
- [9] B. Cornut and B. Coqblin: *Phys. Rev. B* Vol. 5 (1972), p. 4541
- [10] L. Menon, F.E. Kayzel, A. de Visser and S.K. Malik: *Phys. Rev. B* Vol. 58 (1998), p. 85
- [11] E.M. Brūning, M. Brando, M. Baenitz, A. Bentien, A.M. Strydom, R.E. Walstedt, and F. Steglich: *Phys. Rev. B* Vol. 82 (2010), p. 125115
- [12] S.K. Malik, L. Menon, V.K. Pecharsky and K.A. Gschneidner, Jr: *Phys. Rev. B* Vol. 55 (1997), p. 11471

Solid Compounds of Transition Elements

doi:10.4028/www.scientific.net/SSP.170

Specific Heat of CeRhSb Doped with Pd

doi:10.4028/www.scientific.net/SSP.170.51

Evolution from a non-Fermi liquid Kondo lattice to intermediate valence behaviour in
 $\text{CeRhSn}_{1-x}\text{In}_x$

This article has been downloaded from IOPscience. Please scroll down to see the full text article.

2012 J. Phys.: Condens. Matter 24 125601

(<http://iopscience.iop.org/0953-8984/24/12/125601>)

View [the table of contents for this issue](#), or go to the [journal homepage](#) for more

Download details:

IP Address: 155.158.103.59

The article was downloaded on 29/02/2012 at 07:50

Please note that [terms and conditions apply](#).

Evolution from a non-Fermi liquid Kondo lattice to intermediate valence behaviour in $\text{CeRhSn}_{1-x}\text{In}_x$

A Ślebarski, M Fijałkowski and J Goraus

Institute of Physics, University of Silesia, Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice, Poland

Received 5 January 2012, in final form 1 February 2012

Published 28 February 2012

Online at stacks.iop.org/JPhysCM/24/125601

Abstract

We present investigations of the magnetic and electric transport properties, specific heat, and electronic structure of the intermetallic and strongly correlated system of $\text{CeRhSn}_{1-x}\text{In}_x$ compounds. The main goal of this paper is to determine the hybridization energy between the f electron and conduction electron states, V_{cf} , and its influence on the ground state properties of the system. The complementary experimental data are discussed on the basis of the Anderson model for a periodic Kondo lattice. CeRhSn is known as a non-Fermi liquid, while CeRhIn is a valence fluctuating system. We discuss the ground state properties of $\text{CeRhSn}_{1-x}\text{In}_x$ and compare the results with those obtained for the doped Ce-based Kondo insulators.

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

1. Introduction

An increasing number of Ce-based heavy fermion (HF) metals have been shown to display a pronounced deviation from the properties of conventional Landau–Fermi liquids (LFL). In a number of cases this non-Fermi liquid (NFL) behaviour can be attributed to the proximity to a quantum critical transition at $T = 0$ between magnetic and nonmagnetic ground states which can be tuned by varying a control parameter such as pressure (p), magnetic field (B), or doping. Such zero-temperature critical points (QCP) can determine an unusual behaviour in thermodynamics, as well as in transport over a wide range of temperatures. Recently, we have observed NFL behaviour in CeRhSn [1] with power-law dependence in the low-temperature magnetic susceptibility χ and the specific heat C/T data, namely $\chi(T) \sim C(T)/T \sim T^{-0.5}$ and the resistivity $\rho(T) \sim T$, which were interpreted as being due to the proximity of the ground state of this compound to a QCP. The NFL behaviour was speculated to originate from Griffiths singularities as a consequence of the interplay between an intrasite Kondo effect and intersite Ruderman–Kittel–Kasuya–Yosida (RKKY) interaction in the presence of disorder and magnetic anisotropy [2]. Very similar low- T power-law dependences of $\chi(T)$ and $C(T)/T$ were later reported for a single crystal, but with an anisotropic $\rho(T)$ [3].

The low-temperature magnetic or nonmagnetic behaviour of a dense Kondo system is largely controlled by the strength of the on-site hybridization V_{cf} among conduction and f electron states. The strength of the c–f exchange interaction can be tuned by either the composition or pressure. The first model of the HF metals was proposed by Doniach [4], who obtained a phase diagram which displays the magnetic ordering temperature T_{RKKY} as a function of $J_{\text{cf}}N(\epsilon_{\text{F}})$, where the exchange-coupling $J_{\text{cf}} \sim V_{\text{cf}}^2$ and $N(\epsilon_{\text{F}})$ is the density of states (DOS) at the Fermi level. The heavy electron Fermi liquid state in the intermetallic f electron compounds is well modelled with the help of the periodic Anderson model. It has been shown [5], that the stability of the magnetic/nonmagnetic ground state in the Kondo-lattice limit is first of all strongly dependent on V_{cf} and the number of valence electrons n_e . The theoretical phase diagram on the $V_{\text{cf}}-n_e$ plane has been shown to provide a qualitative account of the experimental results for a series of Ce ternary intermetallics [6]. In this diagram, CeRhSn has been identified as a possible antiferromagnetic metal or even an antiferromagnetic Kondo insulator based on estimates of $n_e \approx 2$ and $V_{\text{cf}} \approx 150$ meV. In our previous band structure calculations, CeRhSn could indeed be interpreted as a semimetallic and weakly magnetic Kondo-lattice system with a pseudogap in the DOS at the Fermi level [1, 7]. In the mean-field solution [5] there is a possible scenario that

the Kondo-like compensation of the Ce magnetic moments of CeRhSn is not complete, and the small value of the magnetic moment results from the localization of the f states when $n_f \rightarrow 1$.

In this paper we investigate the ground state properties of CeRhSn as a function of variable valence electron number induced by substitution of In for Sn and of the accompanying effect of the hybridization parameter $\Delta = \pi V_{cf}^2 N(\epsilon_F)$. The effect of In doping of CeRhSn has been studied with the help of electrical resistivity, magnetic susceptibility, specific heat, and x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements for the system of CeRhSn_{1-x}In_x. This work has an additional motivation. Namely, in our previous work [8] we doped the Kondo insulator CeRhSb with Sn and observed a spectacular transition from the insulating state to a paramagnetic NFL state with decreasing number of carriers. Now, by starting from CeRhSn and again decreasing a number of carriers by the substitution of Sn for In we expected the formation of the magnetic Kondo-lattice state, but the system exhibits the ground state properties characteristic of the nonmagnetic Fermi liquid ground state with an intermediate valence behaviour of Ce. We found that the evolution from the NFL behaviour in CeRhSn into a LFL state encompass the formation of a weak magnetic state in CeRhSn_{0.95}In_{0.05}. For the dopant concentration $0.05 < x < 0.2$ there is still small amount of the magnetic phase concomitant with the NFL phase. In case of the hybridization parameter $\Delta \sim 200$ meV, which is large and almost not x -dependent in the series, either the weakly magnetic state for $x \sim 0.05$ or the behaviours characteristic of the strongly correlated electron systems found at the limit $x \rightarrow 0$ could result from partial localization of the f states due to a large value of the correlation energy U , while for the components $x \rightarrow 1$ the competitive character of hybridization V_{cf} and Coulomb interaction $U \neq 0$ lead to a valence fluctuation of Ce.

2. Experimental details

Pure CeRhSn and CeRhIn samples were first prepared by arc melting weighed amounts of each component. Both samples were carefully examined by x-ray diffraction analysis and found to be single phase with a hexagonal structure (space group $P\bar{6}2m$). The dilute CeRhSn_{1-x}In_x alloys were then prepared by diluting nominal compositions of the master compounds. To ensure homogeneity, each sample was turned over and remelted several times and then annealed at 800 °C for 2 weeks. The samples were carefully examined by x-ray diffraction analysis and found to be single phase.

Electrical resistivity ρ of CeRhSn_{1-x}In_x was investigated by a conventional four-point ac technique using a Quantum Design Physical Properties Measurement System (PPMS). Electrical contacts were made with 50 μm gold wire attached to the samples by spot welding. The specific heat C was measured in the temperature range 0.6–300 K and in external magnetic fields up to 7 T using a Quantum Design PPMS platform. Specific heat $C(T)$ measurements were carried out on plate-like specimens with a mass of about 10–15 mg utilizing a thermal-relaxation method (2τ).

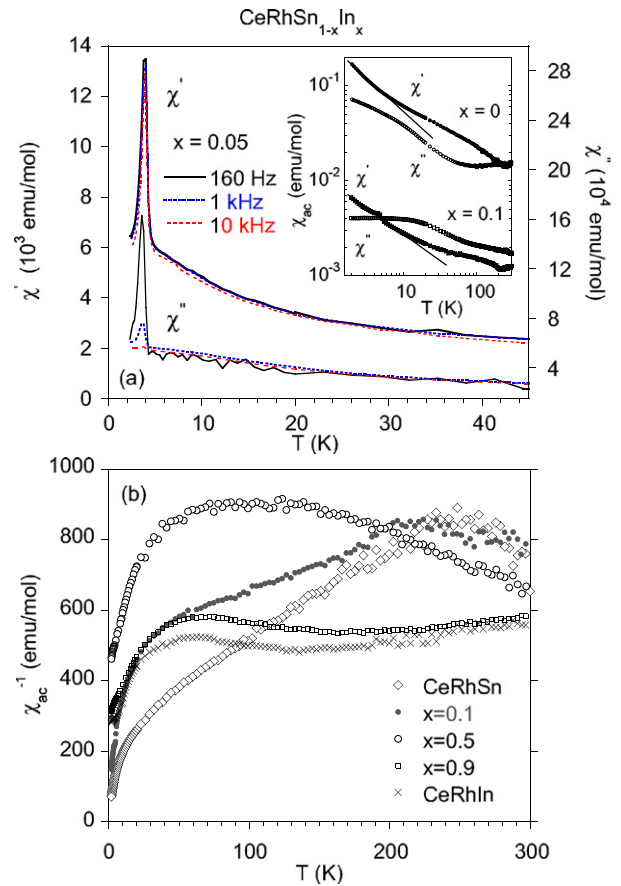


Figure 1. In panel (a) real χ' and imaginary χ'' components of magnetic ac susceptibility χ_{ac} data are plotted as χ' and χ'' versus T for CeRhSn_{0.95}In_{0.05}. The χ' maximum is not frequency dependent, while the χ'' maximum is reduced at the frequency $\nu = 10$ kHz. The inset displays the low- T χ' upturn that decreases with T and can be accurately described by T^{-n} dependence with exponent $n = 0.65$ for the samples CeRhSn and $n = 0.53$ for CeRhSn_{0.9}In_{0.1}. The lower panel (b) displays the inverse susceptibility $1/\chi'$ versus temperature for selected components x of the series of CeRhSn_{1-x}In_x.

Magnetic susceptibility $\chi_{ac}(T)$ results were obtained using a conventional ⁴He cryostat (PPMS).

The XPS spectra were obtained with monochromatized Al $K\alpha$ radiation at room temperature using a PHI 5700 ESCA spectrometer. The polycrystalline samples were broken under a high vacuum of 6×10^{-10} Torr immediately before taking a spectrum. The spectra were calibrated according to [9]. Binding energies were referenced to the Fermi level ($\epsilon_F = 0$).

3. Results and discussion

3.1. Magnetic properties

The doped CeRhSn_{1-x}In_x are single phase materials for $0 \leq x \leq 1$. The surprising feature discussed in detail below is a strong dependence of the physical properties of CeRhSn upon a minute substitution of In for Sn. This is analysed first through the appearance of a magnetic state already for the doping $x = 0.05$ (figure 1(a)). Below we provide a systematic discussion of the system evolution with the increasing x ;

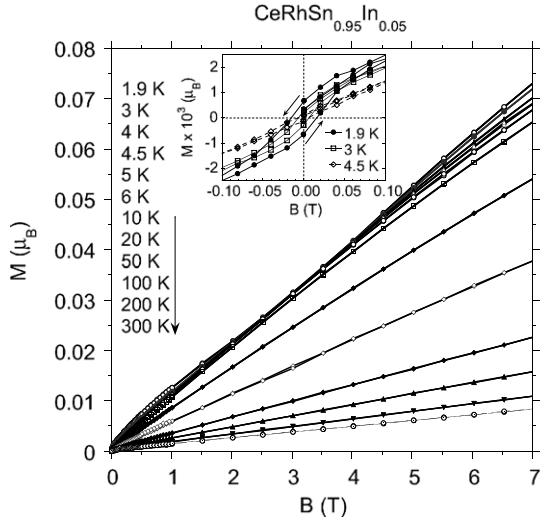


Figure 2. Magnetization M versus magnetic field B measured at different temperatures for $\text{CeRhSn}_{0.95}\text{In}_{0.05}$. The small hysteresis loop is measured at $T < \sim 4$ K. The $M(B)$ deviates from the linear behaviour at the fields $B > 4$ T and below $T = 4.5$ K.

i.e. with quasicontinuous change of the number of valence electrons. Figure 1(b) displays the inverse susceptibility data, $1/\chi'_{ac}$, for the series of $\text{CeRhSn}_{1-x}\text{In}_x$ compounds. The broad χ'_{ac} maxima at T_{max} manifest the valence fluctuation of Ce, $T_{max} \approx 250$ K for CeRhSn systematically decreases with x to the value of about 50 K for CeRhIn .

The susceptibility χ' deviates from the Curie–Weiss (CW) law; in the temperature region $6 \text{ K} < T < \sim 200 \text{ K}$ the χ' data for the components $x < 0.15$ can be well characterized by an expression $\chi(T) \sim (T - \theta)^{-(1-\lambda)}$ with the λ value of about 0.5, fitting a Griffiths phase model [2]. At low- T a χ' upturn that decreases with T and can be accurately described by T^{-n} dependence (cf, figure 1, inset) is observed for the samples CeRhSn ($n = 0.65$) and $\text{CeRhSn}_{0.9}\text{In}_{0.1}$ ($n = 0.53$).

Figure 1(a) shows real (χ') and imaginary (χ'') components of ac magnetic susceptibility χ data plotted as χ' and χ'' versus T for $\text{CeRhSn}_{0.95}\text{In}_{0.05}$. Both (χ') and (χ'') components exhibit a quite marked maxima at 3.9 K with amplitudes and positions of the real component χ' independent of the frequency of the applied magnetic field, while the χ'' is strongly reduced when the frequency increases. This behaviour suggests the appearance of the magnetic phase at 3.9 K. The presence of χ'' can be attributed to the antiferromagnetic-like intrinsic phase with the ferromagnetic component. The weak antiferromagnetic-like phase also results from the magnetization M measured at various temperatures versus magnetic field B (figure 2). At $T < 4.5$ K magnetization has a small hysteresis of about 300 Gs in the forward and reverse direction of the field sweep (see the inset to figure 2); furthermore, M exhibits a small metamagnetic-like behaviour in $T < 4.5$ K at fields $B > 4$ T. Below, we argue that the change of the carrier number (i.e. the change of the density of states at the Fermi energy) could be a reason for the formation of weak magnetic state in $\text{CeRhSn}_{0.95}\text{In}_{0.05}$. This magnetic phase has not explicitly been observed in CeRhSn ; however, its NFL T -dependences

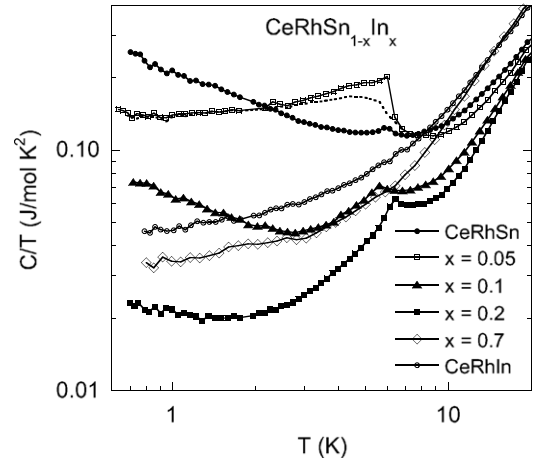


Figure 3. Temperature dependence (log–log scale) of the specific heat divided by temperature, $C(T)/T$, of $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{RhSb}$. A small kink in $C(T)/T$ of $\text{CeRhSn}_{1-x}\text{In}_x$ in CeRhSb at about 6 K is attributed to the extrinsic magnetic impurity phase Ce_2O_3 . For the sample $x = 0.05$ the impurity effect is subtracted from the $C(T)/T$ data (the dotted line). For the samples CeRhSn and $\text{CeRhSn}_{1-x}\text{In}_x$ with $x = 0.1$ and 0.2 $C(T)/T \sim T^{-n}$.

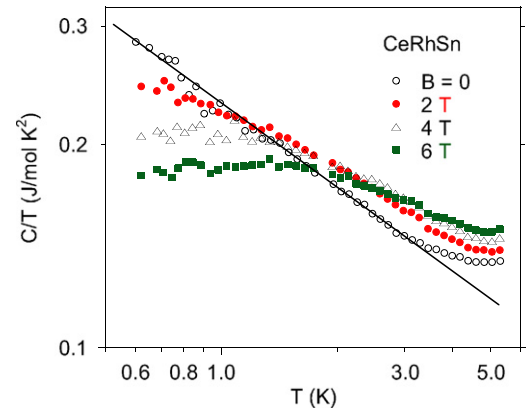


Figure 4. CeRhSn : $C(T)/T$ as a function of the applied field.

of $\rho(T)$, $\chi(T)$, and $C(T)$ at low temperatures were related in [1] to the proximity of a magnetic state. The χ_{ac} maxima with amplitudes depending on the frequency of the applied magnetic field are also observed for $\text{CeRhSn}_{1-x}\text{In}_x$ with $x = 0.1$ and 0.15 , respectively, at $T = 4.8$ and 2.6 K, but the effect is much weaker and rather could be attributed to the short-range magnetic correlations, probably due to atomic disorder [10].

3.2. Thermodynamic properties of $\text{CeRhSn}_{1-x}\text{In}_x$

Figure 3 displays the low-temperature specific heat C divided by temperature, C/T , of the series of $\text{CeRhSn}_{1-x}\text{In}_x$ compounds. For CeRhSn the major feature of C/T is a minimum near 8 K, which is followed upon further cooling by a T^{-n} divergence that persists over one decade in T . A very similar temperature dependence of $C(T)/T$ has been observed for the sample $x = 0.1$. In figure 4 we display the specific heat data for CeRhSn as a function of applied magnetic field.

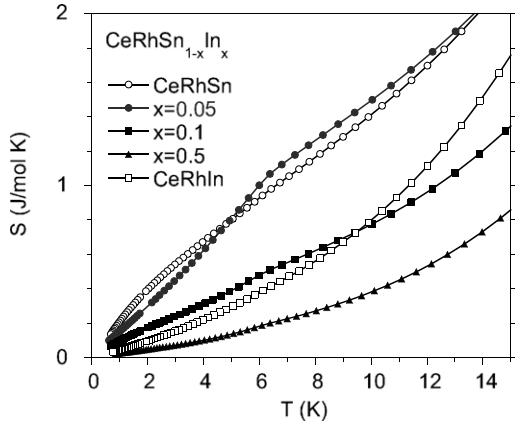


Figure 5. The entropy S of samples $\text{CeRhSn}_{1-x}\text{In}_x$. The S value at ~ 4 K is significantly larger for CeRhSn and $\text{CeRhSn}_{0.95}\text{In}_{0.05}$, which suggests a magnetic contribution to entropy.

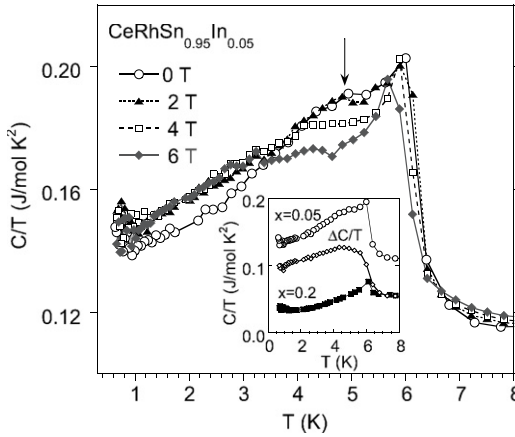


Figure 6. $\text{CeRhSn}_{0.95}\text{In}_{0.05}$; specific heat divided by temperature, C/T , measured versus T at different magnetic fields. The inset displays the difference $\Delta C/T$ between the sample $\text{CeRhSn}_{0.95}\text{In}_{0.05}$ and $\text{CeRhSn}_{0.8}\text{In}_{0.2}$ at the magnetic field $B = 0$.

With increase of the magnetic field the $C(T)/T$ data exhibit a crossover from the NFL to the LFL state. In figures 3 and 4, specific heat $C(T)/T$ data show a small peak near 6 K. The previous studies [11, 12] suggest that this arises from the presence of Ce_2O_3 , which orders antiferromagnetically at this temperature [13]. The value of the C/T peak at $T \approx 6$ K is almost the same for the investigated $\text{CeRhSn}_{1-x}\text{In}_x$ samples with $x < 0.5$. The entropy calculated by the integration of $C(T)/T$ under this peak (shown in figure 5) indicates that the portion of Ce impurities in this second phase is about 0.5%. The low-temperature specific heat of antiferromagnets typically varies with temperature as $C \sim T^3$; hence we assume that the Ce_2O_3 impurity phase will not contribute to $C(T)/T$ at the lowest temperatures. However, the impurity contribution to the specific heat data of $\text{CeRhSn}_{0.95}\text{In}_{0.05}$ has to be considered. In figure 6 we display the specific heat data $C(T)/T$ for $\text{CeRhSn}_{0.95}\text{In}_{0.05}$ as a function of applied magnetic field. The inset to the figure exhibits the low-temperature dependence of $\Delta C/T$, where ΔC is defined as the specific heat of the $\text{CeRhSn}_{0.95}\text{In}_{0.05}$ sample subtracted by the specific heat of the paramagnetic $\text{CeRhSn}_{0.8}\text{In}_{0.2}$

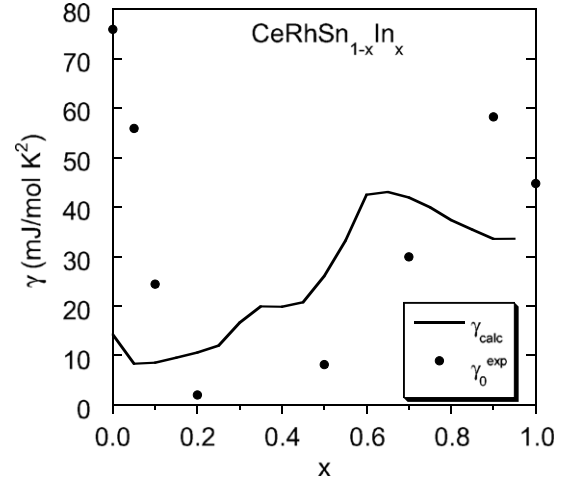


Figure 7. Electronic specific heat coefficient $\gamma_0^{\text{exp}} \equiv C(T)/T$ experimentally obtained from the linear dependence of $C(T)/T$ versus T^2 . The experimental γ_0^{exp} is compared with the calculated Sommerfeld coefficient (γ_{calc}).

sample. Both $x = 0.05$ and $x = 0.2$ samples have very similar low-temperature $C(T)/T$ behaviour in the temperature region $T < 2$ K, moreover the sample $x = 0.2$ shows a clear impurity contribution to the specific heat data at about 6 K (cf figure 3). When the impurity effect is subtracted from the $C(T)/T$ data, as is shown in figure 6, the broad maximum at ~ 8 K contributes to the C/T of $\text{CeRhSn}_{0.95}\text{In}_{0.05}$. This maximum shifts to lower temperature with increasing field, which is characteristic for antiferromagnets. As indicated above, the low-field susceptibilities χ' and χ'' also have a maximum at 3.8 K, indicative of the antiferromagnetic-like state. The entropy $S(T) = \int_0^T \frac{C(T)}{T} dT$ (shown in figure 5) is at $T = 4$ K about three times larger for CeRhSn and $\text{CeRhSn}_{0.95}\text{In}_{0.05}$ than that calculated for the remaining compounds with $x > 0.05$. For the samples $x > 0.05$ $S \sim \gamma T$, which indicates that the low-temperature specific heat data are associated with a Fermi liquid state. The detailed analysis of the entropy for CeRhSn and $\text{CeRhSn}_{0.95}\text{In}_{0.05}$ samples leads to the conclusion that the S value is enhanced by the short-range magnetic interactions in the case of CeRhSn , while for the sample doped by 5% of In the larger value of entropy results from the magnetic order.

Figure 7 shows the electronic coefficient in the specific heat, $\gamma = C(T)/T$, as well as $\gamma = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 N(\epsilon_F)$ calculated within virtual crystal approximation (VCA) for the series of $\text{CeRhSn}_{1-x}\text{In}_x$ compounds. Here, tin and indium atoms are consecutive elements in the periodic table which allows the use of the VCA approach. The exchange–correlation potential V_{xc} was used in the form proposed by Perdew and Wang [14]. Figure 7 shows strong deviation between the $\gamma \equiv C(T)/T$ value and VCA calculations in the concentration range $x < 0.2$. This divergence indicates the strong correlation effect which is neglected in the basic LSDA-based calculations. The experimental γ value rapidly decreases with increasing doping and it has a minimum value of $2 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ for the sample $x = 0.2$, then γ again systematically increases with x .

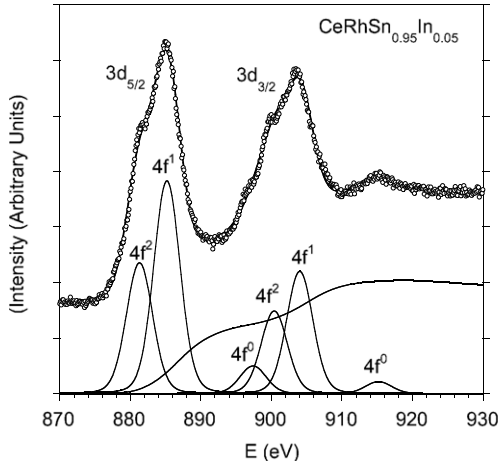


Figure 8. Deconvolution of the Ce 3d XPS spectra of $\text{CeRhSn}_{0.95}\text{In}_{0.05}$. The f^0 , f^1 , and f^2 components are separated on the basis of the Doniach–Šunjić approach [18]. The experimental data (open points) are very well fitted (line) by the sum of the deconvoluted lines.

If the ground state of $\text{CeRhSn}_{1-x}\text{In}_x$ simply results from a competitive character of the Kondo and RKKY interaction [4] and the RKKY interaction temperature $T_{\text{RKKY}} \propto J_{\text{cf}}^2 N(E_{\text{F}})$, while the Kondo temperature is given by $T_{\text{K}} \propto \exp(-1/|J_{\text{cf}} N(E_{\text{F}})|)$, and $J_{\text{cf}} \sim V_{\text{cf}}^2$ [15], one expects the heavy Fermi state for all components x of the series with a strong hybridization effect; however, this is not the case. The hybridization energy Δ obtained from the Ce 3d XPS spectra will be analysed below.

3.3. Anderson width Δ obtained from the core level 3d XPS spectra for $\text{CeRhSn}_{1-x}\text{In}_x$

The ground state of the Ce-based Kondo lattice is very sensitive to both the magnitude of the hybridization energy $V_{\text{cf}} \sim [\Delta/N(E_{\text{F}})]^{1/2}$ between the f and the conduction electron states and the concentration of carriers, n_{e} , as is rationalized within the framework of the periodic Anderson model [5]. The microscopic parameters of the Anderson-lattice model: V_{cf} and the occupancy of the f shell, n_{f} , can be determined experimentally from the Ce 3d x-ray photoemission spectra using the Gunnarsson–Schönhammer (GS) theory [16], which is based on the Anderson-impurity model [17].

In figure 8 we plot an example of deconvoluted Ce 3d core level XPS spectra for $\text{CeRhSn}_{0.95}\text{In}_{0.05}$. The separation of the overlapping peaks in the XPS spectra was carried out on the basis of the Doniach–Šunjić interpretation scheme [18]. The main components $3d_{5/2}^9 4f^1$ and $3d_{3/2}^9 4f^1$ exhibit a spin–orbit splitting of magnitude $\Delta_{\text{SO}} = 18.6$ eV. The presence of the $3d^9 4f^2$ components is a clear manifestation of the intraatomic hybridization between the 4f electrons and the conduction band. From the analysis of these spectra (for details on the procedure see also [19]), one obtains the hybridization energy Δ for the samples $\text{CeRhSn}_{1-x}\text{In}_x$, with an accuracy of the order of 20%. The parameter Δ accounts for the hybridization part of the Anderson Hamiltonian [17]. Within

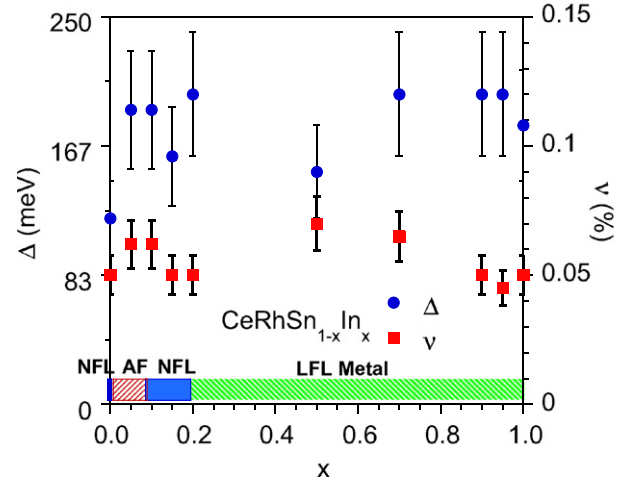


Figure 9. $\text{CeRhSn}_{1-x}\text{In}_x$: hybridization energy Δ versus x and the occupation number of the 4f shell, $n_{\text{f}} = 1 - \nu$, (ν is the fractional valence of Ce) obtained from the Ce3d XPS spectra basing on the Gunnarsson and Schönhammer model [16]. At the bottom, the magnetic diagram for the metallic system of $\text{CeRhSn}_{1-x}\text{In}_x$ alloys is shown.

the approximations inherent in the GS theory some error in determination of Δ is due to the uncertainty in the intensity ratio $3d^9 f^1:3d^9 f^2$, directly related to the accuracy of the decomposition of the spectrum, as well as due to a proper background subtraction. Such an estimate yields the $\Delta(x)$ values presented in figure 9. The $3d^9 f^0$ components of the 3d XPS spectra, appearing roughly ~ 11 eV away from the $3d^9 4f^1$ peaks, originate from the Ce^{4+} configuration [16]. In figure 8 the $3d^9 4f^0$ final states are also observed for the system $\text{CeRhSn}_{1-x}\text{In}_x$, which indicates the fractional valence $3 + \nu$ for all components x (see figure 9), where ν is estimated from the proper intensity ratio [$\nu = 3d^9 f^0 / (3d^9 f^0 + 3d^9 f^1 + 3d^9 f^2)$].

There is further evidence for fluctuating valence of the Ce ion in $\text{CeRhSn}_{1-x}\text{In}_x$, as shown in figure 10. The Ce 4d XPS spectra exhibit two peaks above 120 eV which can be assigned to the f^0 final state [20, 21]. In figure 10, the indicated splitting $\delta = 3.1$ eV has almost the same value as the spin–orbit splitting of the La 4d states.

Figure 11 compares the valence band XPS spectra for the system of $\text{CeRhSn}_{1-x}\text{In}_x$ compounds. The most intensive peak in each spectrum located about 2.5 eV below the Fermi energy originates mainly from the Rh 4d states which cover the 4f Ce states, whereas the Sn and/or In valence electrons form the wide bands in the XPS spectrum distributed around ~ 5 eV [7]. All spectra displayed in figure 11 are similar and suggest a similar hybridization effect between the 4f and conduction electron states in the series of $\text{CeRhSn}_{1-x}\text{In}_x$ compounds (the electronic structure of CeRhSn and CeRhIn is presented in detail in [7]).

4. Physical discussion

The principal purpose of this work was to determine the role of the on-site hybridization between the 4f electron and conduction electron states and the number of valence electrons

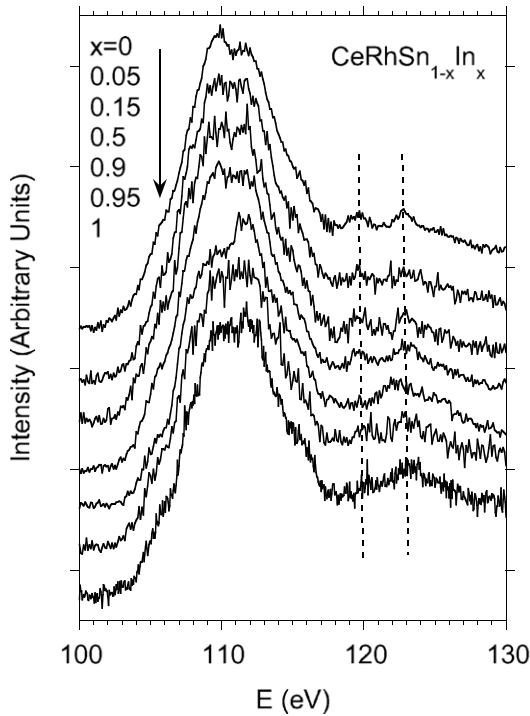


Figure 10. Ce 4d XPS spectra measured for the system of $\text{CeRhSn}_{1-x}\text{In}_x$ compounds. Structure between 105 and 115 eV in Ce is due to the $4d^94f^1$ multiplet interaction. The two peaks above 120 eV are assigned to f^0 final states. The splitting $\delta = 3.4$ K has almost the same value as the spin-orbit splitting of the La 4d states.

in the physical properties of the system of $\text{CeRhSn}_{1-x}\text{In}_x$ compounds, where the carrier concentration diminishes upon In substituting for Sn. The reference compound CeRhSn exhibits magnetic instabilities due to an atomic disorder [1] resulting in the NFL behaviour discussed on the base of Griffiths phase model, while CeRhIn is a nonmagnetic valence-fluctuation system. Therefore, it is surprising that a minute ($x \sim 0.05$) doping with In changes essentially the nature of the ground state of CeRhSn , i.e. creates an antiferromagnetic-like low-temperature state due to a very small change (decrease) of the number of valence electrons, while the remaining components x of the series of $\text{CeRhSn}_{1-x}\text{In}_x$ compounds are paramagnetic. We first concentrate on the paramagnetic and antiferromagnetic states of $x < 0.1$ at the threshold of their stability. In particular we discuss the divergent behaviour of χ and C/T for the x -components of the series in the environment of an antiferromagnetic phase ($x = 0.05$). In the Kondo-lattice limit the magnetic ground state in slightly doped CeRhSn can be understood on the base of the periodic Anderson model [5]. In this approach the magnetic/nonmagnetic behaviour of a dense Kondo system is mostly controlled by the strength of the f - c hybridization matrix element V_{cf} and the number of electrons, n_e . The calculated diagram on the V_{cf} - n_e plane [5] roughly predicts a weakly antiferromagnetic state for CeRhSn (the antiferromagnetic Kondo insulating state would also be possible inside this diagram) which can be transformed to an antiferromagnetic phase by decreasing the number of carriers, as is expected for CeRhSn doped by In. We found, however, that the Anderson width Δ is almost not x -dependent (cf

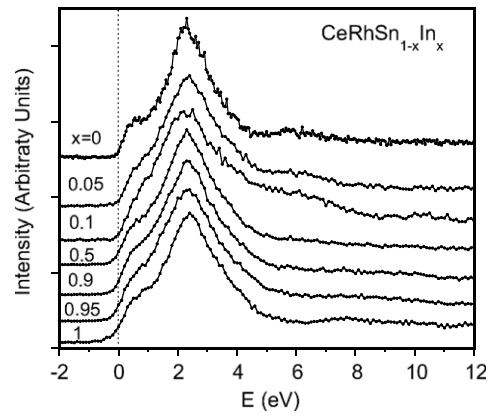


Figure 11. The valence band XPS spectra measured for $\text{CeRhSn}_{1-x}\text{In}_x$.

figure 9) for $\text{CeRhSn}_{1-x}\text{In}_x$; also, the electronic structure, as shown in figure 11, is similar for the all components of the series, which suggests a similar value of the DOS at E_F for each component x . Therefore, the correlation energy U is discussed as the next parameter which could change the ground state properties of the system. To investigate this we calculated the electronic specific heat coefficients γ versus x for the correlation energy $U = 0$, which are then compared with the Sommerfeld coefficients obtained experimentally (cf figure 7). The γ s displayed in figure 7 show the largest discrepancy for $x < 0.2$ between the measured (γ_0^{exp}) and calculated value, which can be interpreted as a result of strong correlations in the real crystals. The electronic specific heat data are consistent with our previous band structure calculations [7], which confirmed the best agreement between the experimental and theoretical XPS VB spectra of CeRhSn for quite large $U \approx 6$ eV. For the concentration region $x < 0.2$ we also observed the critical (divergent) behaviour in $\chi \sim C/T \sim T^{-n}$ characteristic of the strongly correlated electron system and well described by the Griffiths phase model. For $0.2 \leq x < 0.5$, the $\text{CeRhSn}_{1-x}\text{In}_x$ system shows metallicity characterized by the small electronic specific heat coefficient γ . The value of $\gamma \sim 10 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ is typical of a simple metal with $U \approx 0$. For $x > 0.5$ the correlations again become significant (cf figure 7; for CeRhIn the correlation energy U is estimated ~ 6 eV [7]); however, it seems possible that the interplay between U and $V_{cf} \sim N(\epsilon_F)^{-1/2}$ leads to a valence fluctuation of Ce in this concentration region.

The second interesting question discussed here is the Δ versus x relationship (cf figure 9) which, for the series of $\text{CeRhSn}_{1-x}\text{In}_x$ compounds, is almost not dependent on x . We noted quite opposite behaviour in the doped Ce-based Kondo insulators. Our recent study of doped Kondo insulators has shown that the hybridization gap is very sensitive to the degree of hybridization. The transition from a Kondo insulating to a metallic region observed as a function of variable electron number induced by substitution of Rh for Ni in CeNiSn [22], Pd for Rh in CeRhSb [23], or La for Ce in the both KIs [24] and of the accompanying effect of the significant change of hybridization parameter Δ at the critical concentration ~ 6 –10% of the doping element are evidence for the universal behaviour in Kondo insulators.

Recently [8] we have found a quantum critical point with $x = 0.12$, when the system $\text{CeRhSb}_{1-x}\text{Sn}_x$ goes from the Kondo insulator state to the metallic NFL state. In that system the carrier concentration diminishes upon the substitution of Sn for Sb, also the rapid decrease of energy Δ was obtained at the critical concentration. This behaviour is also well argued theoretically for $\text{CeRhSb}_{1-x}\text{Sn}_x$, where the rapid change of hybridization energy between the 4f and 5d electronic states, V_{df} , was calculated for $x = 0.12$ [25]. However, this intriguing behaviour has not been calculated for the metallic system $\text{CeRhSn}_{1-x}\text{In}_x$ [25]. Also, the energy Δ is only slightly x -dependent (cf figure 9) when the number of valence electrons in CeRhSn decreases with doping of In. We therefore conclude that only the abrupt change of hybridization energy V_{cf} observed at the critical concentration of the dopant in the series of doped Kondo insulators seems to be crucial in explaining the transition from the Kondo insulating phase to the metallic one.

Acknowledgment

This research project was supported by grant no. DEC-2011/01/N/ST3/03476 from the National Science Centre, Poland.

References

- [1] Ślebarski A, Maple M B, Freeman E J, Sirvent C, Radłowska M, Jezierski A, Granado E, Huang Q and Lynn J W 2002 *Phil. Mag.* **B 82** 943
- [2] Griffiths R B 1969 *Phys. Rev. Lett.* **23** 17
Castro Neto A H, Castilla G and Jones B A 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 3531
- [3] Kim M S *et al* 2003 *Phys. Rev. B* **68** 054416
- [4] Doniach S 1977 *Physica B* **91** 231
Doniach S 1977 *Valence Instability and Related Narrow Band Phenomena* ed R D Parks (New York: Plenum)
- [5] Doradziński R and Spalek J 1997 *Phys. Rev. B* **56** 14239
Doradziński R and Spalek J 1998 *Phys. Rev. B* **58** 3293
For brief review see: Spalek J and Doradziński R 1999 *Acta Phys. Pol. A* **96** 677
- [6] Ślebarski A 2006 *J. Alloys Compounds* **423** 15
Ślebarski A and Spalek J 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **310** e85
- [7] Gamża M, Ślebarski A and Rosner H 2009 *Eur. Phys. J. B* **67** 483
- [8] Ślebarski A and Spalek J 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 046402
Spalek J, Ślebarski A, Goraus J, Spalek L, Tomala K, Zarzycki A and Hackemer A 2005 *Phys. Rev. B* **72** 155112
Ślebarski A, Spalek J, Gamża M and Hackemer A 2005 *Phys. Rev. B* **73** 205115
- [9] Baer Y, Busch G and Cohn P 1975 *Rev. Sci. Instrum.* **46** 466
- [10] Ślebarski A 2009 *J. Alloys Compounds* **480** 9
- [11] Nakamoto G, Takabatake T, Fujii H, Minami A, Maezawa K, Oguro I and Menovsky A A 1995 *J. Phys. Soc. Japan* **64** 4834
- [12] Takabatake T, Tanaka H, Bando Y, Fujii H, Nishigori S, Suzuki T, Fujita T and Kido G 1994 *Phys. Rev. B* **50** 623
- [13] Pinto H, Mintz M H, Melamud M and Shaked H 1982 *Phys. Lett. A* **88** 81
- [14] Perdew J P and Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
Ceperly D M and Alder B J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 566
- [15] Schrieffer J R and Wolff P A 1966 *Phys. Rev.* **149** 491
- [16] Gunnarsson O and Schönhammer K 1983 *Phys. Rev. B* **28** 4315
Fuggle J C, Hillebrecht F U, Zolnieriek Z, Lässer R, Freiburg Ch, Gunnarsson O and Schönhammer K 1983 *Phys. Rev. B* **27** 7330
- [17] Anderson P W 1961 *Phys. Rev.* **124** 41
- [18] Doniach S and Šunjić M 1970 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **3** 286
- [19] Ślebarski A, Zawada T, Spalek J and Jezierski A 2004 *Phys. Rev. B* **70** 235112
- [20] Baer Y, Hauger R, Zürcher Ch, Campagna M and Wertheim G K 1978 *Phys. Rev. B* **18** 4433
- [21] Signorelli A J and Hayes R G 1973 *Phys. Rev. B* **8** 81
- [22] Ślebarski A and Fijałkowski M 2009 *Physica B* **404** 2969
- [23] Ślebarski A and Goraus J 2010 *Phys. Status Solidi b* **247** 710
- [24] Ślebarski A, Spalek J, Fijałkowski M, Goraus J, Cichorek T and Bochenek L 2010 *Phys. Rev. B* **82** 235106
- [25] Goraus J and Ślebarski A 2011 *Phys. Lett. A* **375** 3469