

文章编号: 1000-324X(2008)03-0607-04

Ce₅AgBi₃ 的合成、结构与磁性性能

鲁玉明, 范 峰, 蔡传兵, 曹世勋, 张金仓

(上海大学 理学院物理系, 上海 200444)

摘 要: 用电弧炉熔炼法制备了新的三元金属间化合物 Ce₅AgBi₃, 用 Rietveld 方法对其结构进行了精修, 该化合物为 Hf₅CuSn₃ 结构 (空间群 p63/mcm), 其中 Ce、Ag 和 Bi 分别占据 Hf、Cu 和 Sn 的位置, 晶胞参数为: $a = b = 9.7163(3)\text{\AA}$, $c = 6.6228(2)\text{\AA}$, $V = 541.47(5)\text{\AA}^3$. 该结构特点是沿着 c 轴方向的层状结构. 其中 $6g$ 的 Ce 和 Bi 组成六边形网状平面结构, $2d$ 的 Ag 和 $4f$ 位置的 Ce 分别占据由 Ce-Bi 六边形所形成的沿着 c 轴方向的两种隧道中. 用 PPMS 对 Ce₅AgBi₃ 的磁性和比热性能做了分析. 该化合物低温下为反铁磁性, 奈尔温度为 3.8K, 高温时符合居里 - 外斯定律, 有效磁量子数为 $2.67\mu_B$, 表明其磁矩都是由 Ce³⁺ 提供.

关 键 词: 金属间化合物; 铈; Ce₅AgBi₃; Rietveld

中图分类号: TQ135 **文献标识码:** A

Synthesis, Structure and Property of New Intermetallic Compound: Ce₅AgBi₃

LU Yu-Ming, FANG-Feng, CAI Chuan-Bing, CAO Shi-Xun, ZHANG Jin-Cang

(Department of Physics, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: The title new compound Ce₅AgBi₃ was synthesized by arc melting method followed by annealing. The crystal structure refined using Rietveld method and X-ray powder diffraction data shows that it is similar to Hf₅CuSn₃ with space group p63/mcm (No.193). The unit cell parameters are $a = b = 9.7163(3)\text{\AA}$, $c = 6.6228(2)\text{\AA}$ and $V = 541.47(5)\text{\AA}^3$. The structure is characterized by layers of Ce-Bi net formed by Ce and Bi at $6g$ position. Ce at $4f$ position and Ag at $2d$ position are separated in those two different kinds of Ce-Bi hexagon tunnels along c axes, respectively. Magnetism and specific heat property of Ce₅AgBi₃ are measured using PPMS. Ce₅AgBi₃ is antiferromagnetism and complies with Curie-Weiss law above $T_N = 3.8\text{K}$. The calculated moment is $2.67\mu_B$, fitted well with μ_{eff} of Ce³⁺, which means that the magnetism of Ce₅AgBi₃ is mainly offered by Ce³⁺.

Key words: intermetallics; cerium; Ce₅AgBi₃; rietveld method

1 引言

在一些含有稀土元素的化合物中, 由于电子之间的强相互作用, 电子有效质量得以大大提高 (大约为自由电子质量的 1000 倍), 这样的体系通常被称作重费米子 (或重电子) 体系. 一些重费米子体系 (特别是基于 Ce 元素的体系) 在外加压力的情况下, 反铁磁相变逐渐消失, 在量子临界点附近出现超导相. 自 1979 年德国科学家 Frank Steglich 发现第一个重费米子超导体 CeCu₂Si₂ 以来^[1], 重费米

子体系由于与铜氧化物体系有许多共同点如电子间的强关联以及磁有序等等, 成为物理界和材料界的研究热点, 对重费米子体系化合物进行研究, 寻找超导电子配对的非寻常机制 (如磁机制), 不仅成为超导理论研究的需要, 而且有望借此找出提高 T_c 的途径^[2]. 目前所发现的重费米子化合物, 以 CeT_xM_y (T 指过渡金属元素, M 指 p 区元素) 或其衍变化合物为主, 如 CeCu₂In、Ce₃Co₄Sn₁₃、Ce(RuRh)₂Si₂、Ce₃Pd₂OGe₆、Ce₂RhIn₈、Ce₅CuSn₃

收稿日期: 2007-06-25, 收到修改稿日期: 2007-09-20

基金项目: 上海市高校选拔培养优秀青年教师科研专项基金

作者简介: 鲁玉明 (1972-) 男, 博士. E-mail: ymlu@staff.shu.edu.cn

等^[3-8]. 本工作报道一个新的 CeT_xM_y 类型金属间化合物 Ce_5AgBi_3 . 用粉末 X 射线衍射法对其结构进行了表征并研究了其磁性和比热性质.

2 实验

实验采用电弧炉熔炼法制备样品. 将金属单质 (Ce: 99.99at%、Ag: 99.999at% 和 Bi:99.999at%) 按表观原子组分 5:1:3 称量配料后置于真空电弧炉中, 将电弧炉抽真空至 10^{-3}Pa , 并用高纯 Ar(99.999%) 清洗炉体两遍, 最后冲入略高于 $1.01\times 10^5\text{Pa}$ 的高纯 Ar 做为保护气体进行熔炼. 由于 Bi 容易挥发, 在配样时预先多加 5% 的 Bi. 熔炼后的样品表面呈现金属光泽, 表明在熔炼过程中没有氧化出现. 将熔炼后的块体称量计算失重并假设都是由于 Bi 的挥发引起的, 补充适量的金属 Bi 使其原子组分恢复为 5:1:3, 一起研磨压片. 将压片置于石英管中并抽真空密封, 最后放入马弗炉中 800°C 保温 7d 后用冰水淬火.

用 EDX 对样品进行成分分析并检查其均一性. 结果表明, 样品没有明显的成分偏析并符合所配组分. 在 Ar 气保护的手套操作箱中将样品研磨成颗粒度 $<20\mu\text{m}$ 的粉末, 在日本理学公司 D/max-2550 粉末 X 射线衍射仪上进行数据收集 ($\text{CuK}\alpha$ 靶, $\lambda=1.54185\text{\AA}$), 并用衍射仪自带的 Jade6.0 软件进行指标化. 由于没有 Ce_5AgBi_3 的标准卡片, 我们判断其为 Hf_5CuSn_3 结构, 并将实验获得的谱图和理论计算的粗图谱进行比较^[9], 最后用 WINCSD 软件包^[10] 对其原子位置、各相同性位移参数等采用全谱拟合最小二乘法进行修正, 精修结果表明模型的正确性. 用物性测量系统 (PPMS) 研究 Ce_5AgBi_3 的磁性和比热性能.

3 结果和讨论

3.1 晶体结构分析

图 1 给出了样品的 XRD 谱图及其指标化结果, 从 XRD 谱图可以看出样品主要由 Ce_5AgBi_3 相组成. 由于该化合物在空气中极不稳定, 在 XRD 测量过程中不可避免的会发生部分氧化, 生成少量的 CeO_2 和 Bi 杂质. 将 CeO_2 和 Bi 杂峰剔除后用 WINCSD 软件对其晶体结构进行了精修, 采用 Hf_5CuSn_3 结构为模型, 其中 Ce、Ag 以及 Bi 分别占据 Hf、Cu 以及 Sn 的位置, 用 Jade6.0 软件指标出的晶胞参数作为起始晶胞参数, 精修得到的原子位置和各相同性位移参数列于表 1 中, 晶胞中的原子间

距列于表 2. 获得的晶胞参数为: $a=b=9.7163(3)\text{\AA}$, $c=6.6228(2)\text{\AA}$. $R_p=0.059$, $R_{\text{brag}}=0.146$. 图 2 给出了实验 XRD 谱图和理论计算 XRD 谱图的比较.

Ce_5AgBi_3 可以看成是 Ce_5Bi_3 的衍生相, 其结构特征是沿着 c 轴方向的层状结构, Ce 原子分别占据 $6g$ 和 $4d$ 两种点阵位置, Bi 占据 $6g$ 位置, 其中占据 $6g$ 位置的 Ce 和 Bi 组成平行于 ab 面的六边行平面网络, 该网络具有两种不同的六边型, A 和

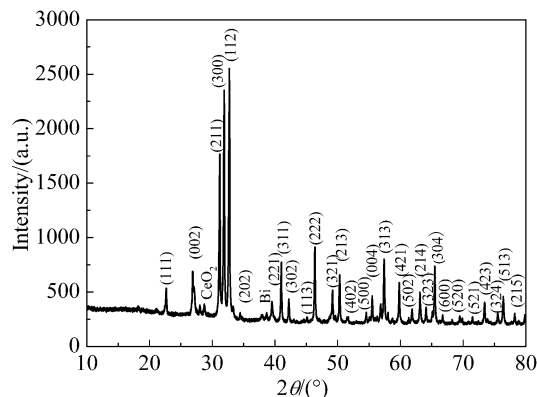


图 1 Ce_5AgBi_3 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of Ce_5AgBi_3 with index

表 1 Ce_5AgBi_3 晶胞中原子位置以及各相同性位移

Table 1 Atomic and thermal parameters for the Ce_5AgBi_3 compound

Atom	Position	x	y	z	Occupancy	B(iso/eq)
Ce1	$6g$	0.2744(2)	0	$1/4$	1	0.75(9)
Ce2	$4d$	$1/3$	$2/3$	0	1	0.30(9)
Ag	$4f$	0	0	0	1	1.80(2)
Bi	$6g$	0.6205(3)	0	$1/4$	1	1.06(6)

表 2 Ce_5AgBi_3 晶胞中原子间距离

Table 2 Interatomic distances $d(\text{nm})$ of atoms in the Ce_5AgBi_3 compound

Central atom	Coordinating atom	d/nm	(Δ)
Ce1	2Ag	3.1390(2)	-0.28
	2Bi	3.2975(6)	-0.24
	Bi	3.3630(2)	-0.22
	2Bi	3.4652(6)	-0.20
Ce2	4Ce2	3.9260(1)	-0.27
	2Ce2	3.3114(2)	-0.39
	Bi	3.4612(3)	-0.20
Ag	2Ag	3.3114(2)	-0.05

$\Delta=100(d-\sum r)/\sum r$, where $\sum r$ is the sum of the respective atomic radii

B. 其中 A 类六边形中 Bi-Ce-Bi 的角度为 151° , 使得其近似于三角形. 两种六边形沿着 c 轴方向, 分别形成不同的隧道. 在 Ce_5Bi_3 中, A 类隧道空着, $4f$ 的 Ce 原子处在 B 类隧道之中. 而在 Ce_5AgBi_3 中, $4f$ 的 Ce 同样处于 B 类隧道中, Ag 则分布在 A 类隧道中. 其结构如图 3 所示.

3.2 性能分析

图 4 给出了 Ce_5AgBi_3 的磁化率倒数随温度的变化关系, 在高温阶段, 该化合物为顺磁性, 符合居里 - 外斯定律, 低于 40K 下与居里 - 外斯定律发生偏移, 可能是由于近藤效应以及晶体场的影响.

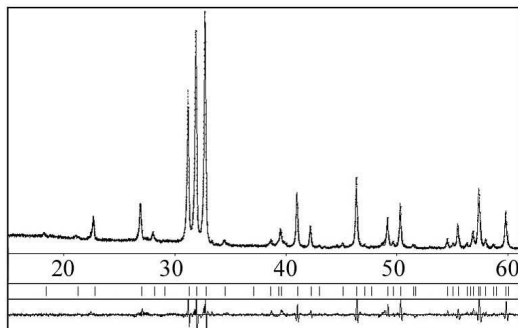


图 2 Ce_5AgBi_3 样品的实验 XRD(实线)、理论 XRD(虚线) 和它们的差值 (最下边的迹线) 以及理论布拉格位置 (中间竖线)

Fig. 2 Experimental and theoretical X-ray diffraction pattern calculated based on the structure refinements (upper part), the calculated diffraction positions (middle part) and the intensity differences (lower part) of Ce_5AgBi_3 compound

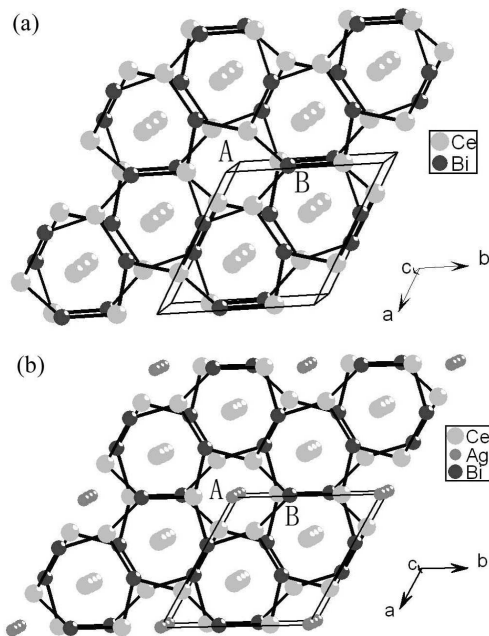


图 3 Ce_5Bi_3 (a) 和 Ce_5AgBi_3 (b) 的结构
Fig. 3 The structure of Ce_5Bi_3 (a) and Ce_5AgBi_3 (b)

对 40K 以上部分拟合后计算得出其有效磁量子数为 $2.67\mu_B/\text{Ce}$, 与理论 Ce^{3+} 离子的有效磁量子数 ($\mu_{\text{eff}} = 2.54\mu_B$) 相吻合. 表明在该化合物中, Ce 以 +3 价阳离子存在. $\Theta_p = -23.3\text{K}$, 为一个很大的负值, 表明在低温下 Ce_5AgBi_3 有一个很强的反铁磁交换作用. 40K 以下的磁化率随温度的变化关系在图 4 的插图中给出, 其奈尔温度为 3.8K.

图 5 给出了 Ce_5AgBi_3 比热随温度的变化曲线 $C-T$, 测量的温度范围为 2~200K, 插图以 $C/T-T$ 形式给出了上述比热数据 20K 以下部分. 从图中可以看见两个明显的比热反常: 一个是出现在较低温度 ($T_N = 2.8\text{K}$) 具有 λ 形的比热反常, 这种 λ 形的比热反常峰值比较陡峭, 此处对应于 Ce_5AgBi_3 的反铁磁转变. 另一个是在 $T \approx 9.9\text{K}$ 附近出现的肩膀形

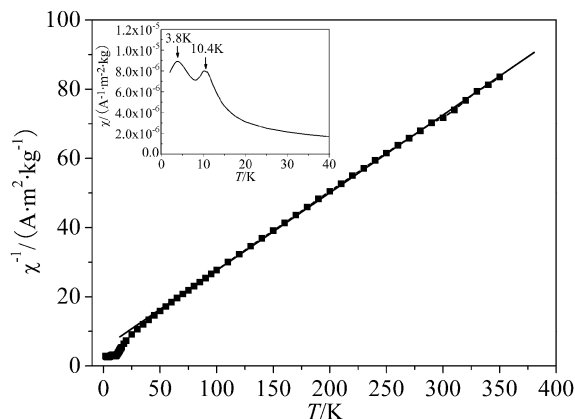


图 4 Ce_5AgBi_3 的 χ^{-1} 随温度的变化曲线

Fig. 4 Temperature dependence of the inverse magnetic susceptibility Ce_5AgBi_3

Solid line is the Curie-Weiss fit to the experimental data of Ce_5AgBi_3 , insert is the temperature dependence of the magnetic susceptibility at 40K

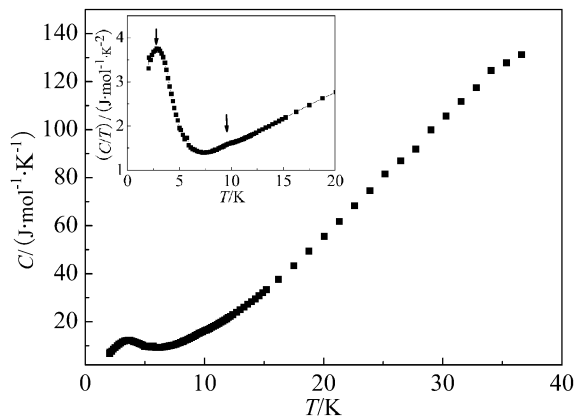


图 5 Ce_5AgBi_3 比热随温度的变化曲线 $C-T$, 插图为 $C/T-T$ 曲线

Fig. 5 Temperature dependence of the specific heat of Ce_5AgBi_3 , insert is the temperature dependence of the specific heat derived by temperature

状的 Schottky 型反常, 此比热反常通常认为来源于稀土元素的 GSD 劈裂, 与 $M-T$ 曲线所表现出的两个磁转变吻合.

4 结论

采用电弧炉熔炼法制备了三元金属间化合物 Ce_5AgBi_3 , 用粉末 X 射线衍射法对其结构进行了精修, 给出了其晶体结构. 测量了其磁性性能, 该化合物为反铁磁性, 奈尔温度为 3.8K. 根据有效磁量子数的计算, 得出其 Ce 原子在化合物中为 +3 价.

参考文献

- [1] Steglich F, Aarts J, Bredl C D, *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1979, **43 (25)**: 1892–1896.
- [2] Rikio S, Tetsuya T, Yoshichika Ō. *J. Phys. Soc. Japan*, 2007, **76 (5)**: 051003.
- [3] Takagi S, Kimura T, Sato N, *et al.* *J. Phys. Soc. Japan*, 1988, **57 (5)**: 1562–1568.
- [4] Christianson A D, Gardner J S, Kang H J, *et al.* *J. Mag. Mag. Mat.*, 2007, **310 (2)**: 266–267.
- [5] Miyako Y, Takeuchi T, Taniguchi T, *et al.* *Z. Physik B Cond. Matter.*, 1996, **101 (3)**: 339–343.
- [6] Tran V H. *J. Alloy Comp.*, 2004, **383 (1-2)**: 281–285.
- [7] Kitagawa J, Takeda N, Ishikawa M. *Phys. Rev. B*, 1996, **53 (5)**: 5101–5103.
- [8] Zapf V S, Frederick N A, Rogers K L, *et al.* *Phys. Rev. B*, 2003, **67 (3)**: 064405.
- [9] Hohnke D, Parthé E. *J. Less-Common Metals*, 1969, **17 (3)**: 291–296.
- [10] Aksel'rud L G, Grin Y N. XIIth European Crystallogr. Meeting, Moscow 3. 1989. 155.