研究快讯

准二维电荷密度波导体磷酸钨青铜 $(PO_2)(WO_3)_{2m}(m=6)$ 的磁电阻研究*

田明亮1) 石 兢12) 李世燕1) 曹 强1) 乐 松1) 张裕恒1)

1(中国科学技术大学结构研究开放实验室 合肥 230026)

2(武汉大学物理系,武汉 430072)

(2000年1月25日收到2000年3月27日收到修改稿)

对准二维电荷密度波导体磷酸钨青铜 PO_2 \mathcal{M} WO_3 \mathcal{M}_m (m=6)在 2—300 K 温区内的磁电阻及在 2K 时的 $\Delta \rho / \rho_0$ -B 关系进行了实验研究. 利用电子磁击穿模型对其低温端的磁阻增强行为进行了分析解释 ,理论和实验相符合 ,并估算出高温端第一个 Peierls 能隙的大小为 3.0~meV ,电子在低温下的迁移率为 $0.042~m^2V^{-1}s^{-1}$.

关键词:低维导体磁电阻,电荷密度波

PACC: 7145L, 7270

1 引 言

磷酸钨青铜(PO_2) (WO_3) $_m$ 系列材料属于具有层状结构的准二维金属 12 ,其晶体结构是由 WO_6 八面体共顶点连接构造成一个与 ab 面平行的 ReO_3 型钙钛矿二维层块 ,在二维层块之间被 PO_4 四面体隔开 3A . 这类材料的最大特点是 ,二维层块的厚度随参数 m 的增加而增加 ,但每个单胞内的电子数保持不变 ,仍为 4 个电子. 由于 5d 导带电子位于 WO_6 二维层 ,每个 W 离子位置的平均电子数为 2/m . 因此 ,材料的低维特性和电子结构是随参数 m 的增加而变化的 . 从目前已报道的材料看 ,参数 m 范围为 $2-14^{456}$.

(PO₂)(WO₃)_{2m}(m=6)单晶在低温 $T_{p_1}=120$ K和 $T_{p2}=62$ K分别出现两个电阻异常 6.7],并伴随着无公度的调制结构. 这两个异常被认为是由于Peierls 相变所致. T_{p_1} 和 T_{p_2} 分别在电子费米面的某些片段上打开能隙,使体系能量降低,部分电子电荷发生凝聚而形成电荷密度波(简称 CDW) 1 8 1,但在其他方向上仍然保留残余费米面 (9.10)1. 因此,对准二维金属材料,Peierls 相变是金属-金属转变,而不

是像准一维体系的金属-半导体相变.

准二维 CDW 导体在低温下往往有巨大的正磁电阻效应 ,如对准二维紫青铜 KMo_6O_{17} 单晶样品 ,在 4.2~K 和 20~T 强磁场条件下 $\Delta\rho(H)/\rho_0$ 可达 2000% 左右 11 .目前 ,人们对其巨大磁电阻效应的根源还不能进行很好的定量解释 ,存在争论 .本文拟对准二维磷酸钨青铜(PO_2) $_{4}(WO_3$) $_{2m}(m=6)$ 在 2—300~K 温区内的磁电阻和在 2~K 时的 $\Delta\rho/\rho_0$ -B 关系进行实验研究 ,并对其巨大磁阻效应的机理进行探讨 .

2 实验方法

磷酸钨青铜(PO_2) (WO_3) D_m (m=6) 单晶样品是由美国新泽西州立大学化学系的 Greenblatt 教授提供 D_1 4 中晶为蓝黑色 晶体尺寸在 D_2 5 加州 D_3 6 加州 D_4 6 加州 D_4 6 加州 D_5 6 加州 D_5 6 加州 D_6 6 加州 $D_$

^{*}国家自然科学基金(批准号:19874055)资助的课题.

3 实验结果

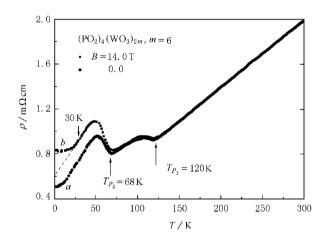


图 1 曲线 a b 分别给出了在 0 和 14 T 磁场下的电阻与温度的 关系曲线 $B \perp ab$ 面即 B 沿 c 方向)

由图 1 曲线 b 可看出,样品在磁场下,当温度低于第二个 CDW 转变温度 $T_{\rm P_2}$ = 68 K 时,电阻呈现出极大的正磁阻效应。在 $T_{\rm P_2}$ < T < $T_{\rm P_1}$,在实验测量的精度内仅观察到微弱的正磁阻效应,而在 T > $T_{\rm P_1}$ 的正常金属态,没有观察到任何的磁阻效应。图 2 给出了在 14 T 磁场下样品磁阻(ρ (B) - ρ (0) γ (ρ 0)与温度 T 的关系,磁阻的大小随温度降低几乎呈指数增加,在 2 K 时 $\Delta \rho / \rho_0$ 高达 65%.插图为 T < 80 K 时电阻与温度关系的放大曲线。图 3 给出了在 2 K 时样品的磁阻 $\Delta \rho / \rho_0$ 与磁场 B 的关系曲线 $\Delta \rho / \rho_0$ 随磁场 B 的增加而单调增加,无饱和现象。

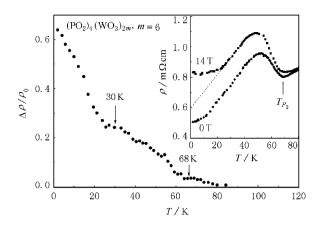


图 2 在 14 T 磁场下的 $\Delta \rho / \rho_0 - T$ 关系 插图为 0—80 K 温区内在 0 和 14 T 磁场下放大的 $\rho - T$ 曲线

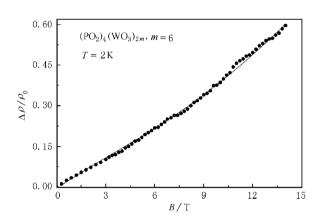


图 3 在 2 K 时样品的 $\Delta \rho / \rho_0$ 和 B 关系曲线

4 结果讨论

根据正常金属体系的半经典理论,正磁电阻大小可表示为

$$\frac{\Delta \rho(B)}{\rho_0} = \mu_e^2 B^2 , \qquad (1)$$

其中 , μ_e 为电子的迁移率. 图 4 给出了 $\Delta \rho / \rho_0$ -B 的 双对数关系 ,在低磁场范围内 ,曲线近似为线性 ,我们得到 $\Delta \rho / \rho_0 = 4.0 \times 10^{-2} B^{\alpha}$, $\alpha = 0.95$,此值远小于理论预言值 2.

对具有电子和空穴两类载流子的金属或半金属 材料 ,人们通常用两带模型去解释观察到的正磁阻 行为 ,如石墨插层化合物 13]. 根据 Nato 和 Tsuzuku 的两带模型 14] ,假设电子和空穴有相同的迁移率 , $\mu_{\rm e}\!\approx\!\mu_{\rm h}$,则

$$\frac{B^2}{\Delta \rho / \rho_0} = \frac{2}{\mu^2} + \left[\frac{n_e - n_h}{n_e + n_h} \right]^2 B^2 , \qquad (2)$$

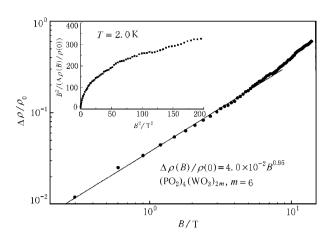


图 4 磁阻 $\Delta \rho / \rho_0$ 和磁场 B 的双对数关系曲线 ;插图为 $B^2 /$ ($\Delta \rho / \rho$)和 B^2 的关系

其中 n_e 和 n_h 分别为电子和空穴的密度 , $\mu = (\mu_e \mu_h)^{1/2}$ 为电子和空穴的有效迁移率. 图 4 的插图给出了 $B^2/(\Delta \rho / \rho)$ 和 B^2 的关系 ,曲线严重偏离理论预言的线性关系. 这说明用以上两种通常的经典磁阻模型不能很好解释在准二维 CDW 导体中观察到的正磁阻效应 ,外加磁场对载流子密度和迁移率两者的影响不能被忽略.

对低维强各向异性金属 Balseiro 和 Falicov 15] 认为 当磁场与电子费米面平行时 强磁场能够改善 费米面的"嵌套(nesting)"特性,使Peierls 相变后仍 然残存的部分费米面片段进一步被破坏,从而导致 能隙增大和正常电子密度减小,这一理论被用来解 释准一维 CDW 导体 NbSe; 低温下的异常大正磁阻 行为[16]. 磷酸钨青铜(PO₂)(WO₃)_m(m=6)单 晶样品的电阻和磁电阻行为与 NbSe3 十分类似, 在 $T_{p_2} < T < T_{p_1}$ 的高温 CDW 态没有观察到明显 的磁阻. 根据两者磁电阻和电子结构的类似性, $(PO_2)(WO_3)_m(m=6)$ 单晶与 NbSe₃ 应该有类似 的正磁阻机制 即其大的正磁阻与磁场诱导费米面 的损失有关(磁场诱导正常电子密度减小),然而,两 者的磁阻也明显存在细节差异,如 NbSea 中巨大磁 阻效应在低温 CDW 态 25 K 附近有个峰值, 当温度 继续降低时 磁阻又变小 而对磷酸钨青铜 当 T <30 K 时,其磁阻反而有明显的增强效应. 我们认为 这些差异可能与电子在磁场下带间磁击穿效应引起 的附加散射机制有关 ,这部分磁阻的根源是磁场诱 导电子迁移率的变化. 因此 ,考虑到磁场对磷酸钨青 铜费米面 嵌套 "特性的修正,总的正磁阻应包括磁 击穿磁阻和磁场诱导电子的费米面损失引起的磁阻

两部分. 假设图 1 曲线 b 中外延的虚线表示磁场诱导电子的费米面损失引起的磁阻贡献 $\rho_{\rm B}$,那么偏离线性的超出部分被归属于磁击穿效应磁阻 $\rho_{\rm BD}$.

根据 Falicov 等人早期提出的磁击穿理论^{17]}, 认为电子在磁场中存在着从一个轨道的某些态转变到其他轨道某些态的概率,且在转变过程中电子会受到一个附加的散射,导致电阻率的增加,从而产生正磁阻效应. 当电子发生磁击穿转变的这些量子态间的能量差很小的时候,这些电子轨道能被看成是相互耦合的,能造成电子的带间磁击穿. 对准二维CDW 材料,由于发生相变后在费米面上打开一个小的能隙(一般为几个 meV),电子在磁场下穿过能隙的带间磁击穿效应将对电阻率有重要影响. 人们曾利用该模型对准二维 CDW 导体 2H-NbSe₂^[18]和铊紫青铜 TlMo₆O₁₆的磁阻进行了成功的解释^[19].

$$1/\tau_{\rm eff} = 1/\tau_0 + 1/\tau_{\rm m}$$
,
 $1/\tau_{\rm m} = \omega_{\rm c} f(P)$, (3)

其中 τ_0 , τ_m 分别为电子的本征弛豫时间和磁击穿附加散射弛豫时间 . $\omega_c = eB/m^*$ 是电子在磁场下的回旋频率 ,而 B 和 m^* 分别为磁场强度和电子回旋的有效质量 . f(P) 为与击穿事件有关的函数 ,P 为击穿概率 ,其表示式为

$$P = \exp(-B_0/B),$$

$$B_0 = K\Delta^2 m^*/\epsilon_F \hbar,$$
(4)

其中 B_0 为磁击穿特征磁场 $\mathfrak{s}_{\mathrm{F}}$ Δ 和 \mathfrak{h} 分别为 Feimi 能 ,发生磁击穿的两带间的能隙和普朗克常数. K 为量级为 1 的常数. 利用上述的有效弛豫时间 ,磁击穿效应的磁阻 ρ_{RI} (B)可表示为 [18]

$$\rho_{BI}(B) = \frac{m^*}{ne^2 \tau_{eff}} \left[1 + (\omega_c \tau_{eff})^{\circ} \right],$$

$$\Delta \rho_{BI}(B) \rho_{BI}(0) = \frac{\tau_0}{\tau_m} + \frac{\tau_{eff}}{\tau_0}(\omega_c \tau_0)^{\circ}.$$
(5)

在磁击穿过程中,Falicov等人 $^{[17]}$ 指出,电子轨道的耦合强度比例与 1/B,当磁场 $B\to\infty$ 时,电子的轨道是去耦的。因此,在磁击穿过程中,应存在两个特征磁场,即开始击穿场 B_0 和终止场 B_0 . B_0 由(4)式中涉及到电子击穿的两带间的能隙决定。而 B_1 为轨道开始去耦合时的磁场。Naito等人 $^{[18]}$ 研究认为,与击穿事件有关的函数 f(P)一般具有如下形式,

 $f = C \exp(-B_0/B I 1 - \exp(-B_1/B)]$,(6) C 为一正的常数 ,而 B_0 和 B_1 分别为电子的开始击

穿磁场和终止磁场, 因此(5)式可表示为

$$\Delta \rho_{\text{BI}}(B) / \rho_{\text{BI}}(0) = c\mu_{\text{e}} B \exp(-B_0 / B I 1 - \exp(-B_1 / B)) + (\mu_{\text{e}} B)^2 / (1 + c\mu_{\text{e}} B \exp(-B_0 / B) \cdot [1 - \exp(-B_1 / B)] \}, (7)$$

其中 $\mu_e = e\tau_0/m^*$. 假设在研究的磁场范围内电子的费米面面积损失量与磁场有近似线性关系 "那么正常导电电子密度的减少量与磁场也有线性关系. 因此 ,由简单金属的 Drude 关系可得知 鬼子密度的减少造成的磁阻可表示为 $\Delta\rho_{\rm H}(B)/\rho_{\rm H}(0) = AB$,A 为一常数系数 与费米面的结构有关. 在 $2~{\rm K}$ 和 $B=14~{\rm T}$ 时,从图 $1~{\rm P}$ 中虚线可得到磁场诱导费米面" 嵌套"修正引起的正磁阻贡献为 $\rho_{\rm H}(14~{\rm T})\sim0.6~{\rm m}\Omega$. cm ,而 $\rho_{\rm H}(0)=0.5~{\rm m}\Omega$. cm ,则得到 $A\sim0.0136$. 因此,总的磁阻可表示为

$$\Delta \rho(B) \rho(0) = c\mu_e B \exp(-B_0/B) 1$$

$$- \exp(-B_1/B) + (\mu_e B) \rho(0)$$

$$\{1 + c\mu_e B \exp(-B_0/B) 1 1$$

$$- \exp(-B_1/B) \} + 0.0136B.(8)$$

由(8)式去拟合图 3 的 $\Delta \rho$ (B) ρ (0) B 关系曲线 实验和理论基本相符合 ,且得到 μ_e ,c , B_0 和 B_1 的 4 个拟合参数分别为 , μ_e = $0.042 \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$,c = 0.49 , B_0 = 0.15 T , B_1 = 5.5 T.

对磷酸钨青铜 $(PO_2)_{n}(WO_3)_{m}(m=6)$ 单晶样 品 .由理论和实验研究可知 .电子有效质量 $m^* =$ $0.3 \, m_{\rm e}$ ($m_{\rm e}$ 为电子的静止质量 $)^{20}$,费米能 $\varepsilon_{\rm F} \sim$ $0.15 \text{ eV}^{[21]}$. 若取 K=1 ,由(4)式计算可得电子磁击 穿的带隙为 : $\Delta \sim 3 \text{ meV}$. 由于磷酸钨青铜在 120 K 和 68 K 有两个相变 分别对应两个 Peierls 能隙 这 里估算的能隙值应该对应第一个 Peierls 相变时打 开的较小的能隙.原因是第二个 Peierls 相变的能隙 大于第一个 Peierls 相变的能隙值 ,且磁场对费米面 的修正使第二个 Peierls 能隙变大,那么磁击穿散射 引起的磁阻效应将远小于第一个 Peierls 能隙间的 磁击穿效应.这一估计值与人们利用磁击穿理论对 准二维 CDW 材料 TlMo₆O₁₇(2 meV) ¹⁹, TaSe₂(4 meV)和 NbSe (18 meV) 18]实验测得的能隙值可比 较.本工作得到的高温端 CDW 态能隙值($\Delta \sim 3$ meV)也是首次在磷酸钨青铜(PO₂) (WO₃) "(m= 6)单晶样品中得到的能隙估计值. 当 T>34 K 时, 因热激活能 $k_{\rm B}T > 3$ meV ,电子带间的磁击穿磁阻 效应可被忽略,这也很好解释了为什么在T < 30 K

时才可观察到明显的磁阻增强效应. Hess 等人[7]通过霍尔系数测量 ,给出 (PO_2) (WO_3) $_m$ (m=6)单晶样品的在 4.2 K 的电子迁移率为 0.3 m^2 V $^{-1}$ s $^{-1}$,比我们利用磁击穿模型得到的迁移率 0.042 m^2 V $^{-1}$ s $^{-1}$ 大 6 倍. 但从分析来看 ,本文的结果应该是比较合理的 ,低的电子迁移率反映了电子有较短的有效 弛豫时间 ,其根源是电子在磁场下因发生磁击穿而受到了附加的散射引起. 磁击穿模型拟合参数 $B_0=0.15$ T , $B_1=5.5$ T 均在合理的范围内 ,且与用磁击穿理论对准二维 CDW 材料紫青铜 T IM O_6 O_{17} 实验测得的值 0.08 T 和 3.6 T 可比较.

综上所述 本文对磷酸钨青铜(PO_2) (WO_3) D_m (m=6)在 2—300 K 温区内磁电阻和在 2 K 时的 $\Delta \rho / \rho_0$ -B 关系进行了详细的实验研究 ,利用电子磁击穿模型对其低温端的磁阻增强行为进行了分析解释 理论和实验相符合 ,并首次估算出高温端第一个 Peierls 能隙的大小为 $3.0~{\rm meV}$,电子在低温下的迁移率为 $0.042~{\rm m}^2{\rm V}^{-1}{\rm s}^{-1}$.

- [1] M. Greenblatt, in Physics and Chemistry of Low-Dimensional Inorganic Conductors, edited by C. Schlenker, J. Dumas, M. Greenblatt and S. van Smaalen, NATO ASI Series, Series B: Physics Vol. 354 (Plenum Press, New York, 1996), p. 15; M. Greenblatt, Chem. Rev., (1988), 8831.
- [2] M. Greenblatt, Int. J. Mod. Phys., B7 (1993), 3937.
- [3] P. Labbe, M. Goreaud, B. Reveau, J. Solid State Chem., **61** (1986), 234.
- [4] J. P. Giroult , M. Goteaud , P. Labbe , B. Raveau , Acta Crystallogr. , B37 (1981) 2139.
- [5] C. Hess, C. Le Touze, C. Schlenker, J. Dumas, D. Groult, J. Marcus, Syn. Metals, 86 (1997, 2419.
- [6] C. Schlenker, C. Hess, C. Le Touze, J. Dumas, J. Phys. (France) I, 6 (1996), 2061.
- [7] C. Hess, C. Schlenker, J. Dumas, M. Greenblatt, Z. S. Teweldemedhin, Phys. Rev., B54 (1996), 4581.
- [8] P. Foury, J. P. Pouget, Z. S. Teweldemedhin, E. Wang, M. Greenblatt, D. Groult, J. Phys. (France) N, 3 (1993), C2-133
- [9] M. H. Whangbo , E. Canadell , P. Foury , J. P. Pouget , Science , 252 (1991) , 96.
- [10] E. Wang, M. Greenblatt, I. E. Rachidi, E. Canadell, M. H. Whangbo, S. Vadlamannati, *Phys. Rev.*, **B39** (1989), 12969
- [11] J. Duams, C. Schlenker, Int. J. Mod. Phys., B7 (1993), 4045.
- [12] P. Foury , J. P. Pouget , Int. J. Mod. Phys. , B7 (1993), 3973.
- [13] L. D. Woolf , J. Chin , Y. R. Lin-liu , H. Ikezi , Phys. Rev. , B30 (1984), 861.

- [14] K. Noto, T. Tsuzuku, Jpn. J. Appl. Phys., 14 (1975), 46.
- [15] C. A. Balseiro, L. M. Falicov, Phys. Rev. Lett., 55 (1986), 2336; Phys. Rev., B34 (1986), 863.
- [16] R. V. Coleman, G. Eiserman, M. P. Everson, A. Johnson, L. M. Falicov, Phys. Rev. Lett., 55 (1985), 863.
- [17] L. M. Falicov, P. R. Sievert, Phys. Rev., 138 (1965), A88.
- [18] M. Naito, S. Tanaka, N. Miura, in Physics in High Magnetic

- Fields edited by S. Chikazumi and M. Miura Springer Series in Solid State Science Vol. 24 (Springer-Verlag Berlin 1981), p. 320.
- [19] X.K. Qin, J. Shi, H. Y. Gong, M. L. Tian, J. Y. Wei, H. Chen, D. C. Tian, Phys. Rev., B53 (1996), 15538.
- [20] C. Le Touze, L. H. Nguyen, C. Schlenker, E. Steep, M. Greenblatt, Synth. Metals, 86 (1997), 2133.
- [21] E. Canadell, M. Whangbo, Phys. Rev. B43 (1990), 1894.

MAGNETORESISTANCE PROPERTIES IN QUASI-TWO DIMENSIONAL CHARGE-DENSITY WAVE COMPOUND (PO₂) $(WO_3)_2 m (m = 6)^*$

TIAN MING-LIANG¹⁾ SHI JING¹²⁾ LI SHI-YAN¹⁾ CAO QIANG¹⁾ YUE SONG¹⁾ ZHANG YU-HENG¹⁾ 1 (Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China) ² (Department of Physics, Wuhan University, Wuhan 430072, China) (Received 25 January 2000; revised manuscript received 27 March 2000)

Abstract

Temperature dependence of magnetoresistance in the range of 2—300 K and the $\Delta \rho / \rho_0$ -B relation at 2 K were measured in quasi-two dimensional charge-density wave compound (PO₂) (WO₃), (m = 6). The enhancement of the magnetoresistance at low temperatures was analyzed by use of the magnetic breakdown model. The first Peierls energy gap in the charge-density wave states was estimated to be about 3.0 meV.

Keywords: megnetoresistance in two-dimensional compounds, charge-density waves

PACC: 7145L, 7270

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19874055).