

$K_{0.3}MoO_3$ 和 $Tl_{0.3}MoO_3$ 派尔斯相变 临界行为的比热研究 *

秦晓岗

(同济大学波耳固体物理研究所, 上海 200092)

石 兢

(武汉大学物理系, 武汉 430072)

陈 鸿

(同济大学波耳固体物理研究所, 上海 200092; 中国科学院上海技术物理研究所, 上海 200083)

田明亮

(中国科学技术大学结构分析开放研究实验室, 合肥 230026)

田德诚

(武汉大学物理系, 武汉 430072; 中国科学院国际材料物理中心, 沈阳 110015)

(1995 年 3 月 23 日收到)

采用连续绝热加热法测量了 $K_{0.3}MoO_3$ 和 $Tl_{0.3}MoO_3$ 在 100—220 K 温度范围内的比热. 发现 $K_{0.3}MoO_3$ 和 $Tl_{0.3}MoO_3$ 分别在 177.5 K 和 172.3 K 发生派尔斯相变. 对派尔斯相变附近比热临界行为的研究表明, $K_{0.3}MoO_3$ 和 $Tl_{0.3}MoO_3$ 的临界区域宽度分别为 6 K 和 8 K, 临界行为属于三维 XY 模型普适类.

PACC: 7130; 7145L; 0570; 6540

1 引 言

蓝青铜 $A_{0.3}MoO_3$ ($A = K, Tl$ 等) 是一类典型的具有滑移电荷密度波的材料. 尽管它们的输运性质已经得到了广泛的研究^[1], 但对其热学性质的研究并不充分. 首先, 关于 $K_{0.3}MoO_3$ 的比热已有一些小组进行了研究, 但其结果并不一致. 文献[2]和文献[3]所得到的派尔斯相变的比热跃变 ΔC 分别为 $0.23R$ 和 $0.16R$, 而文献[4]由间接方法测得的 ΔC 则为 $0.7R$. 其次, 是否能在蓝青铜的比热中观察到临界现象以及其临界区域的宽度有多大还有争论^[5]. 文献[4]由其比热数据认为 $K_{0.3}MoO_3$ 的临界区域宽度约为 $0.1 K$ ^[4], 而 X 射线结构分析^[6]及热膨胀系数的实验结果^[7]表明临界区域宽度为 8—10 K. 另外, 文献[6]的序参量、关联长度和磁化率, 以及文献[7]的热膨胀系数的实验结果分析表明,

* 上海市科学技术委员会青年科技“启明星”项目、高等学校博士学科点专项基金及国家自然科学基金资助的课题.

$K_{0.3}MoO_3$ 在派尔斯相变过程中的临界行为可用三维 XY 模型来描述,但其比热的临界行为是否也属于该普适类,目前并不清楚.最后, $Tl_{0.3}MoO_3$ 的比热研究尚未见报道,人们还不清楚以 Tl 替代 K 对蓝青铜的热学性质有何影响, $K_{0.3}MoO_3$ 与 $Tl_{0.3}MoO_3$ 的比热行为是否相似? 为了进一步澄清上述问题,我们测量了 $K_{0.3}MoO_3$ 和 $Tl_{0.3}MoO_3$ 从 100 K 到 220 K 范围内的比热.在文献[8]中已对 $K_{0.3}MoO_3$ 和 $Tl_{0.3}MoO_3$ 的比热进行了初步分析,发现二者行为是类似的,比热跃变都与平均场理论的估计不相符.本文将着重分析 $K_{0.3}MoO_3$ 和 $Tl_{0.3}MoO_3$ 比热在派尔斯相变中临界区域的宽度,并进一步探讨三维 XY 模型是否也可用于描述比热的临界行为.

2 实验方法与结果

实验中所用的单晶由 A_2CO_3 ($A = K, Tl$) 与 MoO_3 在熔融状态下用电化学还原法制备^[9].我们采用电子探针和 X 射线光发射谱对晶体的成分,用四圆单晶衍射仪对晶体的结构进行了研究,结果表明我们的样品与国外用其他方法制备样品的结构与成分基本一致.在比热实验中所用的样品尺寸和质量对 $Tl_{0.3}MoO_3$ 和 $K_{0.3}MoO_3$ 分别为 $7 \times 3.5 \times 1.8 \text{ mm}^3$, 120 mg 和 $7.5 \times 3.2 \times 1.6 \text{ mm}^3$, 114 mg.比热测量采用连续绝热加热法.在绝热条件下,比热可写成

$$C = \frac{P}{m(\Delta T/\Delta t)}. \quad (1)$$

通过精密测量样品质量 m 、加势功率 P 及样品温度上升速率 $\Delta T/\Delta t$ 得到比热数值.在实验中采用双层屏蔽腔来保证良好的绝热条件,所有的温度控制及数据采集均通过 PC/AT 微机实现.利用这套装置,可以进行小样品的比热测量.实验装置详见文献[10].

$A_{0.3}MoO_3$ ($A = K, Tl$) 从 100 K 至 220 K 之间的比热随温度变化的实验结果如图 1 所示.

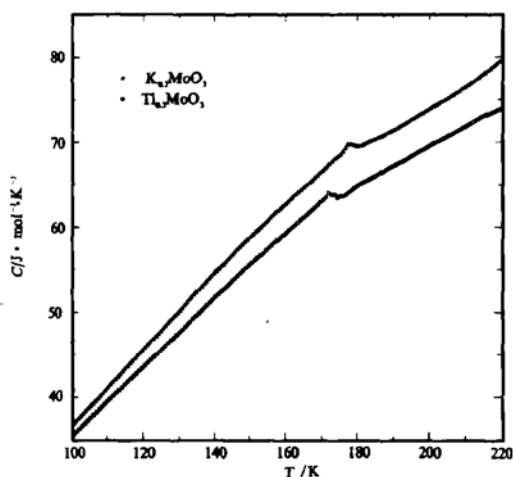


图 1

由于实验中的数据点比较丰富(每 1 K 中约有 20 个数据点),为了看得更加清楚,图中只画出了约 10% 的数据点.图中 $K_{0.3}MoO_3$ 的比热的绝对值与文献[2]和文献[4]的结果非常接近.这表明我们的实验结果是可靠的. $K_{0.3}MoO_3$ 和 $Tl_{0.3}MoO_3$ 的两个比热异常峰值分别位于 177.5 K 和 172.3 K,这与微分电阻、热电势及磁化率的测量结果相一致^[11-13].

将实验结果与平均场理论进行简单比较,发现平均场理论对派尔斯相变中比热跃变大小的估算不能解释我们的实验结果.根据平均场理论,比热跃变为 $\Delta C_{MF}/R = 4.7\Delta\pi_F k_B T_{MF}$.这

里 n_F 为费密面处的状态密度. 对于 $K_{0.3}MoO_3$, $T_{MF} \sim T_p = 180$ K, 由磁化率可估计出 $n_F \sim 0.75 \text{states (eV} \cdot \text{mol)}^{-1}$ [14], 同时它在相变后其状态密度为 0, 所以由平均场理论可得出 $\Delta C_{MF} \sim 0.05 R$. 对于 $Tl_{0.3}MoO_3$, $T_{MF} \sim T_p = 172$ K, 文献[12]由热电势在一级近似下得到 $n_F \sim 1.89 \text{states (eV} \cdot \text{mol)}^{-1}$, 故可得出 $\Delta C_{MF} \sim 0.13 R$. 与此相对照, 对于 $K_{0.3}MoO_3$, 由我们的比热实验数据得到 $\Delta C \sim 0.20 R$ [8], 此结果与文献[3]的数据 $0.16 R$ 和文献[2]的数据 $0.23 R$ 较为接近, 但小于文献[4]用间接方法的测量结果 $0.7 R$; 对于 $Tl_{0.3}MoO_3$, 由我们的比热实验数据得到 $\Delta C \sim 0.23 R$ [8]. 我们的实验结果均大于平均场理论的估计值 $0.05 R$ ($K_{0.3}MoO_3$) 和 $0.13 R$ ($Tl_{0.3}MoO_3$). 这说明平均场理论不足以描述 $K_{0.3}MoO_3$ 和 $Tl_{0.3}MoO_3$ 在派尔斯相变点附近的行为.

3 分析与讨论

3.1 临界区域的宽度

比热在相变点对温度的依赖并不像平均场理论所预料的简单表现为一个阶梯. 在其相变点附近出现的比热尖峰表明涨落对比热也有一部分贡献. 在相变点附近, 比热的行为可划分为两个不同的区域. 一个是临界区域, 在那里临界涨落起着主要作用. 而在临界区域外, 主要的影响来自高斯涨落. 根据三维高斯涨落理论, 在临界区域 ΔT_{crit} 外比热可表示为[5]

$$C(T) = \sum_{n=0}^3 a_n T^n + GF(T) |T - T_p|^{-1/2} + HS(T). \quad (2)$$

当 $T > T_p$ 时, $F = 1, S = 0$; 当 $T < T_p$ 时, $F = \sqrt{2}, S = T$. 其中多项式代表光滑的本底, 它包括晶格和正常电子的贡献. G 是高斯涨落的强度, HT_p 为 T_p 以下平均场理论比热跃变的大小.

采用下列方法来找出高斯涨落理论适用的范围. 将 a_n, G 和 H 作为可调参数, 在 $|T - T_p| > T^*$ 的范围中用(1)式来对比热 $C(T)$ 进行拟合. 对不同的 T^* 进行拟合, 得到在不同 T^* 下的高斯项强度 G 和方差 σ^2 的数值. $K_{0.3}MoO_3$ 和 $Tl_{0.3}MoO_3$ 的拟合结果分别如图 2 所示.

对于 $K_{0.3}MoO_3$, 在 $T^* > 6$ K 时, σ^2 变化不大, G 随 T^* 的减小而增加, 当 $T^* \approx 6$ K 时, 高斯拟合的结果还比较好. 当 $T^* < 5$ K 时, G 下降同时 σ^2 迅速增加. 这表明此时高斯涨落理论在 $T^* < 6$ K 时是不合适的. 其原因在于比热实验数据的发散不像高斯涨落理论所预料的那样快. 因此, 从上述实验数据的分析可以推出 $K_{0.3}MoO_3$ 比热的临界区域的宽度为 $\Delta T_{crit} \sim 6$ K. 这个结果与热膨胀系数[7]和 X 射线[6]的结果是一致的.

类似于 $K_{0.3}MoO_3$ 的分析, 可以推出 $Tl_{0.3}MoO_3$ 比热的临界区域的宽度为 $\Delta T_{crit} \sim 8$ K.

3.2 临界行为分析

在临界区域内, 对于 $T > T_p$ 比热可描述为

$$C = (A/\alpha) |t|^{-\alpha} + B + Et. \quad (3)$$

其中 $t = (T - T_p)/T_p$ 为约化温度. 对于 $T < T_p$ 比热可用同样的方程描述, 只是参数 A 变为 A' . (3) 式中第一项代表派尔斯相变所带来反常比热. 正常比热在 T_p 附近用一条直

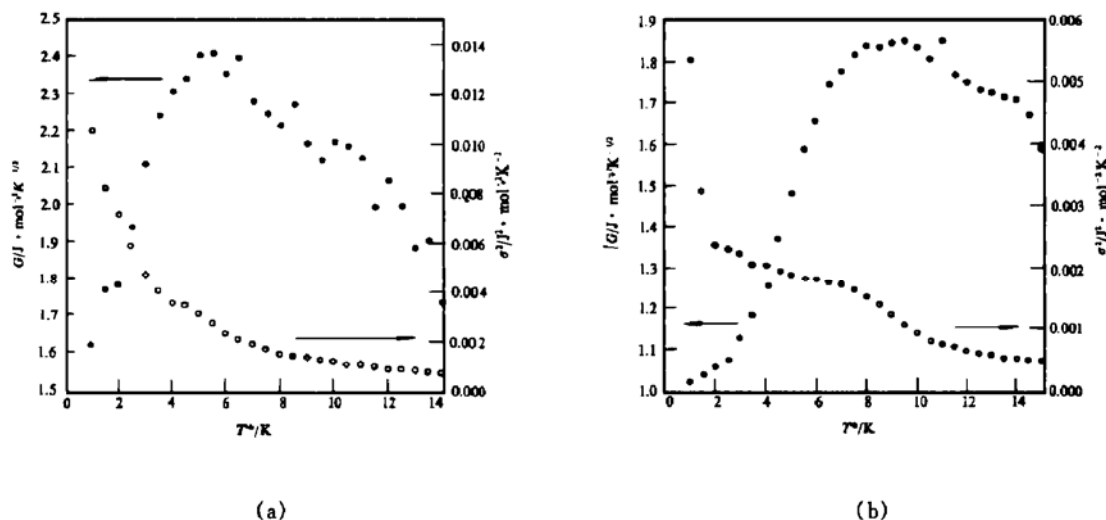


图 2

线 ($B + Et$) 来表示. 对于 $K_{0.3}MoO_3$, 文献[6]中的 X 光散射实验所测得的序参量, 关联长度和磁化率等在临界区域 (约 10 K) 中的临界指数与三维 ($d = 3$) XY ($n = 2$) 模型相一致^[6]; 文献[7]中的热膨胀系数实验也得到了同样的结论^[7]. 因此我们来检验比热是否也可用该模型来描述. 在三维 XY 模型中, 重整化群理论给出比热的临界指数 $\alpha = -0.008$, $A/A' = 1.03 \pm 0.01$ ^[15]. 由于临界指数 α 非常小, 实际上它的值并不重要. 因此在拟合中我们将其固定, 同时以 A/A' 的值来检验我们的实验数据是否与三维 XY 模型相符. 由于在测量中样品内部的温度分布的不均匀及样品本身的不均匀, 会导致 T_p 具有一个分布. 为了更好地描述实验结果, 对于 $K_{0.3}MoO_3$ 和 $Tl_{0.3}MoO_3$ 分别引入一个高斯分布的 $\delta T_p = 0.4$ K 和 0.2 K. 拟合系数如表 1 所示, 拟合曲线如图 3 中实线. 由图可以看出拟合结果与实验数据符合较好. 拟合结果表明, 对于 $K_{0.3}MoO_3$ 和 $Tl_{0.3}MoO_3$, A/A' 分别为 1.00 ± 0.02 和 1.01 ± 0.02 , 与理论预测值相一致. 因此, 我们认为 $K_{0.3}MoO_3$ 和 $Tl_{0.3}MoO_3$ 比热的临界行为符合三维 XY 模型普适类.

表 1 拟合系数表

样 品	A	A/A'	B	E	δT_p
$K_{0.3}MoO_3$	0.373 ± 0.002	1.00 ± 0.02	114.0 ± 0.5	45.1 ± 0.3	0.4
$Tl_{0.3}MoO_3$	0.340 ± 0.002	1.01 ± 0.02	104.1 ± 0.7	47.3 ± 0.4	0.2

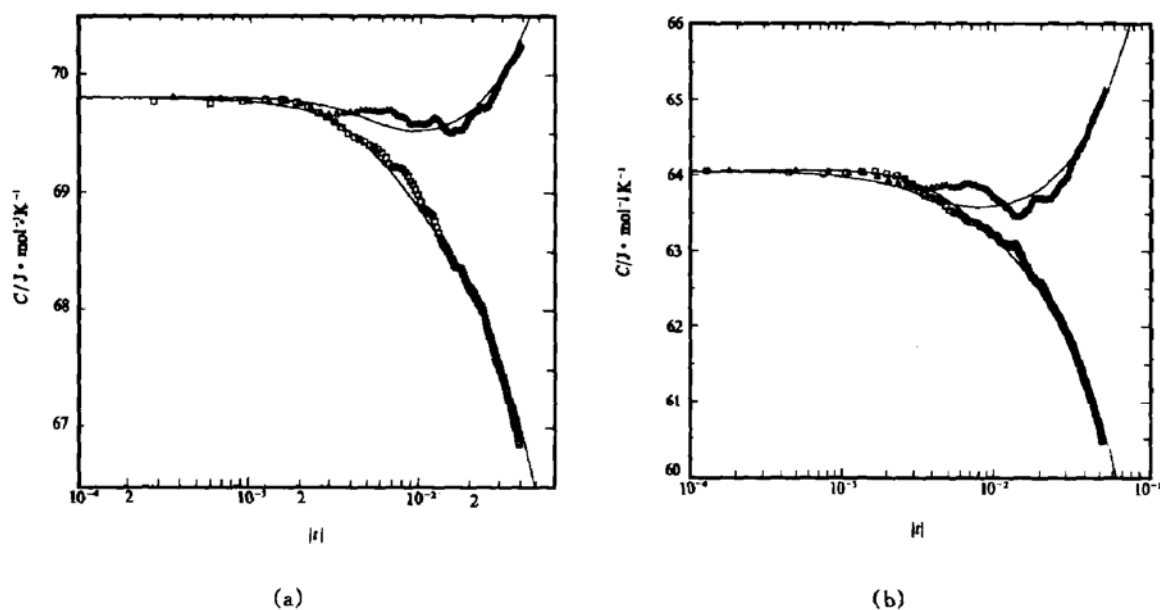


图 3

4 结 论

测量了 $K_{0.3}MoO_3$ 和 $Tl_{0.3}MoO_3$ 在派尔斯相变点附近的比热. 对实验结果的分析表明 $K_{0.3}MoO_3$ 和 $Tl_{0.3}MoO_3$ 的临界区域分别约为 6 K 和 8 K, 其临界行为属于三维 XY 模型普适类.

- [1] G. Gruner, *Rev. Mod. Phys.*, **10**(1988), 1129; L. P. Gor'kov, G. Gruner, *Charge Density Waves in Solids*, Elsevier Science Publishing Company, 1989.
- [2] K. Konate, PhD Thesis, University of Grenoble, France, 1984.
- [3] Y. Wang, M. Chung, T. N. O'Neal and J. W. Brill, *Synthetic Metals*, **46**(1992), 307.
- [4] R. S. Kwok, G. Gruner and S. E. Brown, *Phys. Rev. Lett.*, **65**(1990), 365.
- [5] G. Mozurkewich, *Phys. Rev. Lett.*, **66**(1991), 1645.
- [6] S. Girault, A. H. Moudden and J. P. Pouget, *Phys. Rev.*, **B39**(1989), 4430.
- [7] M. R. Hauser, B. B. Plapp, and G. Mozurkewich, *Phys. Rev.*, **B43**(1991), 8105.
- [8] J. Shi, X. K. Qin, M. L. Tian, H. Chen, X. Wu and D. C. Tian, *J. Phys: Condens. Matter*, **6**(1994), 8521.
- [9] 黄 哲、田明亮、田德诚, *低温物理学报*, **12**(1990), 78.
- [10] 刘 晓、顾国昌、陈 鸿、林学言、李国群、刘钱美、王慧中、蒋家树、吴 翔, *物理*, **20**(1991), 507.
- [11] M. L. Tian, Z. Q. Mao, Y. H. Zhang, J. Shi and D. C. Tian, *Phys. Rev.*, **B49**(1994), 2306.
- [12] M. L. Tian, D. C. Tian, Y. Z. Ruan and R. P. Wang, *Solid State Commun.*, **83**(1992), 171.
- [13] M. L. Tian, D. C. Tian, M. S. Zhang and Q. Chen, *Mod. Phys. Lett.*, **B6**(1992), 803.
- [14] D. C. Johnston, *Phys. Rev. Lett.*, **52**(1984), 2049.
- [15] C. Bervillier, *Phys. Rev.*, **B14**(1976), 4964; **B34**(1986), 8141.

SPECIFIC-HEAT STUDIES OF THE CRITICAL BEHAVIOR FOR $K_{0.3}MoO_3$ AND $Tl_{0.3}MoO_3$ NEAR PEIERLS TRANSITIONS

QIN XIAO-KUI

(*Pohl Institute of Solid State Physics, Tongji University, Shanghai 200092*)

SHI JING

(*Department of Physics, Wuhan University, Wuhan 430072*)

CHEN HONG

(*Pohl Institute of Solid State Physics, Tongji University, Shanghai 200092;
National Laboratory for Infrared Physics, Academia Sinica, Shanghai 200083*)

TIAN MING-LIANG

(*Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

TIAN DE-CHENG

(*Department of Physics, Wuhan University, Wuhan 430072;
International Centre for Material Physics, Academia Sinica, Shenyang 110015*)

(Received 23 March 1995)

ABSTRACT

Specific heat measurements have been made in $K_{0.3}MoO_3$ and $Tl_{0.3}MoO_3$ using an adiabatic continuous heating method from 100 K to 220 K. It is found that Peierl transitions occur at 177.5 K and 172.3 K for $K_{0.3}MoO_3$ and $Tl_{0.3}MoO_3$ respectively. Analyses of specific heat data near Peierls transitions yield that widths of critical regions are about 6 K and 8 K for $K_{0.3}MoO_3$ and $Tl_{0.3}MoO_3$ respectively and the critical behavior belongs to the three dimensional XY model.

PACC: 7130; 7145L; 0570; 6540