

蓝青铜 $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ 单晶 Peierls 相变研究

殷 江 奚敖川

(镇江师范专科学校物理系, 镇江 212003)

刘治国 冯 端

(南京大学固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210008)

(1995 年 9 月 27 日收到; 1996 年 3 月 19 日收到修改稿)

测量了蓝青铜 $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ 单晶 R-T 曲线, 发现曲线在 280 K 左右有异常变化, 计算得到 180 K 以下的半导体能隙为 1320 K (0.11 eV). 液氮温度下测量了晶体的非线性导电性, 得到电场阈值为 0.129 V/cm. 样品 DSC 研究表明, 样品在 240 K 处经历一新的 Peierls 相变, 且为一级相变, 据此对相变的微观性质进行了定量计算. 180 K 附近 Δc_p -T 曲线表明, 180 K 处的相变为一个二级相变加一个一级相变.

PACC: 4822; 4824; 4825

1 引 言

蓝青铜 $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ 是一种准一维的导电氧化物, 当温度下降到 180 K 时发生 Peierls 相变^[1], 由金属转变成半导体. 随着 Peierls 相变的发生, 晶格发生畸变而产生一维电荷密度波 (CDW). CDW 的形成使得准一维导体有其独特的性质, 如非线性导电性和窄带噪声等等. 近十多年来, 人们对准一维导体, 诸如 TaS_3 和 NbSe_3 等^[2,3] 的研究空前活跃. 由于 $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ 单晶是块状晶体, 表面光滑, 所以它有着广泛的应用前景. 长期以来, 由于传统的制备方法只能提供很小的样品, 其应用一直未能付诸实现. 本文介绍一种制备 $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ 单晶的新方法, 利用该方法我们获得了大块的蓝青铜单晶. 对此单晶的输运性质和热力学性质等进行了测量, 发现蓝青铜在 240 K 左右发生一新的 Peierls 相变, 且是一级相变, 另外还发现 180 K 处的 Peierls 相变为一个二级相变加一个一级相变.

2 单晶的制备

蓝青铜 $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ 单晶传统的制备方法是电解还原法^[4], 其配料以 MoO_3 和 K_2MoO_4 以摩尔比 3.35:1 配成, 电解温度控制在 540 °C 左右. 在电解过程中如温度发生偏差, 会有红青铜 ($\text{K}_{0.33}\text{MoO}_3$) 产生, 单晶质量不太可靠. 我们在实验中使用 K_2CO_3 和 MoO_3 混合物为配料, 其摩尔比为 1:4.32.

电解还原过程在高纯的氧化铝坩埚内进行. 我们在制备样品过程中只使用一个 100 ml 的氧化铝坩埚, K_2CO_3 和 MoO_3 按比例充分混合后盛进坩埚, 加温至熔化, 冷却后在室

温下用研钵研成粉末,再装进坩埚.氧化铝坩埚被放进一个立式的大热容的电炉的中央部位,以尽量减小温度梯度.坩埚上盖一氧化铝圆片,圆片沿直径钻三个小孔,尽量扩大三个小孔间的距离,中间小孔放置用套管保护的 PtRh-Pt 热电偶,热电偶及电炉丝的两端都接到 JT-702 控温仪上,另外两个小孔放置 Pt 阴极和 Pt 阳极,如图 1 所示.电解过程中温度被恒定在 $559.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$,电解电流由恒流源提供,数值为 10 mA,电解时间持续一星期左右.反复实验表明,上述实验条件最为理想.

电解结束后,迅速将坩埚取出并倾出其中熔融的液体,在坩埚底部表面有些许附着的块状物质,这就是蓝青铜 $K_{0.3}MoO_3$ 单晶,尺寸约为 $2\text{ cm} \times 1.5\text{ cm} \times 1\text{ cm}$.这样大块的单晶在传统的制备方法中未曾见过.轻轻敲击晶体,大块晶体很容易沿解理面($\bar{2}01$)解理开来.蓝青铜单晶表面非常光滑、明亮,经 X 射线衍射实验检测,它具有单斜晶体结构,晶格常数分别为 $a = 1.8249\text{ nm}$, $b = 0.7560\text{ nm}$, $c = 0.9855\text{ nm}$, $\beta = 117.52^\circ$.这样制备的单晶质量可靠,因为 K_2CO_3 具有很好的活性,在电解过程中,反应产生的 CO_2 全部逸出,不像传统制备方法中杂质会不适当地残留在样品中.三次电解过程中均未发现红青铜($K_{0.33}MoO_3$)产生.

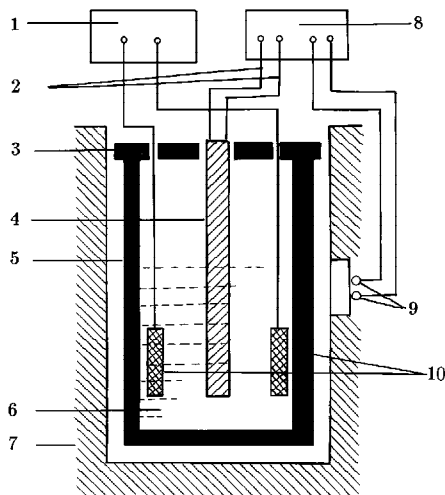


图1 蓝青铜 $K_{0.3}MoO_3$ 单晶制备装置示意图 1 为恒流源;2 为 PtRh-Pt 热电偶;3 为氧化铝圆片;4 为氧化铝套管;5 为氧化铝坩埚;6 为熔融的 ($K_2CO_3 + MoO_3$) 混合物;7 为立式电炉;8 为 JT-702 控温仪;9 为电炉丝引线;10 为铂金片电极

3 性能测试

用四电极法测量了蓝青铜单晶沿大分子 $K_3Mo_{10}O_{30}$ 链方向(b)电阻随温度变化关系曲线.导线与样品用银浆连接,样品长度为 4.5 mm.把样品浸在液氮中,在样品中通以直流电流,用直流数字电压表记录样品两端的电压,得到了蓝青铜单晶的直流 E-R 曲线,在 180 K 温度以上也重复了上述测量过程.我们还用 Perkin-Elmer DSC-2 型仪器对样品做了 DSC 研究.实验中使用的 $K_{0.3}MoO_3$ 单晶质量为 56.9 mg,在升温 and 降温过程中温度扫描速率均为每分钟 20 K.另外为了更清楚地了解蓝青铜单晶在 180 K 处相变的热力学性质,我们用高分辨率的差示量热仪对样品在相变点附近的比热变化做了精确测量.实验中采用铜作为参考样品,因为铜在该温度附近无相变发生,这样当相变发生时差示量热仪可给出比热的变化部分.实验中使用的样品质量为 238 mg,参考样品铜的质量为 119 mg.

4 实验结果与分析

图 2 为蓝青铜单晶电阻随温度变化关系曲线.对图 2 数据作适当处理,得到蓝青铜单

晶的 $\log[R(T)/R(235\text{ K})] \cdot 10^3 T^{-1}$ 曲线, 如图 3 所示. 图 2 和图 3 示出在 $T \approx 180\text{ K}$ 时, $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ 单晶发生了 Peierls 相变, 由金属转变成半导体, 我们发现在 $T = 280\text{ K}$ 附近 R - T 曲线有一异常变化. 运用关系式 $R(T) \propto \exp(\Delta/2kT)$ (k 为玻耳兹曼常数), 可以得到半导体的能隙为 1320 K (约合 0.11 eV). 图 4 为蓝青铜单晶在液氮温度的 E - R 曲线. 从图 4 可看出, 电场的阈值 $E_T = 0.129\text{ V/cm}$. 这意味着当电场超过阈值时, CDW 被解除钉扎, 产生滑移, 从而导致单晶电阻的下降. 我们在 180 K 以上温区没有能发现上述非线性导电现象. 图 5 为蓝青铜单晶的 DSC 实验结果, 可以粗略地认为图 5 表示样品的热容量随温度的变化关系. 升温曲线在 180 和 240 K 处显示样品比热有异常变化. 样品电阻和比热的异常变化并非偶然, 它们与蓝青铜单晶磁化率及热电势的变化行为是一致的^[5,6]. 如果假设蓝青铜单晶在 240 K 左右发生一新的 Peierls 相变, 则这些异常变化能够很好地被解释. 从图 5 还可看出 180 K 的比热异常, 约含 $\Delta T = 10\text{ K}$ 的温区, 而 240 K 的比热异常的温区约为 13 K , 并且在降温曲线上可以清楚地看出, 高温相变温度存在滞现象, 属于一级相变.

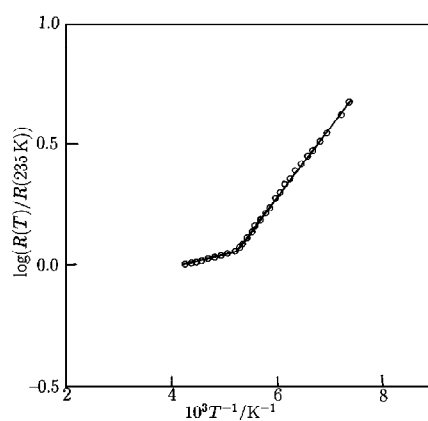
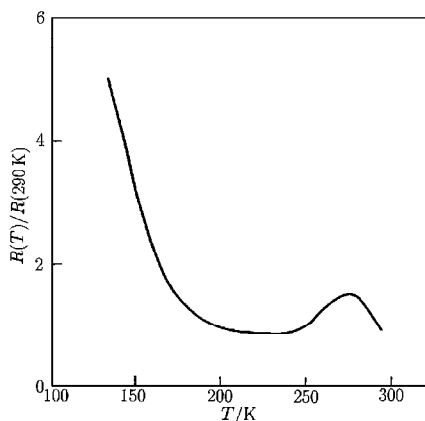


图 2 蓝青铜 $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ 单晶电阻随温度变化关系曲线

图 3 蓝青铜 $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ 单晶的 $\log[R(T)/R(235\text{ K})] \cdot 10^3 T^{-1}$ 曲线

使用图 5 中的背景线计算了异常曲线包围的面积, 由此估计出 240 K 处 Peierls 相变导致的总的熵的变化为 $0.022 R_0$ (R_0 为气体常数). 由于 180 K 处的曲线变化不明显, 我们放弃了对这一相变点的计算. 在相变温度 $T_c = 240\text{ K}$ 处, 总的传导电子的熵为 $\gamma T_c = 0.097 R_0$, 这里

$$\gamma = 1/2 \cdot \pi^2 k^2 n_F,$$

式中状态密度 $n_F = 5.92 \times 10^8/\text{焦耳} \cdot \text{分子}$, 由磁化率数据^[5] 计算而得, 这里忽略了由于 CDW 形成而造成的任何未被“凝结”的电子状态密度的可能变化. 另外在 180 K 附近晶体由顺磁性转变成了抗磁性, 这使得我们难以估计在能隙形成之前费密面上的状态密度. 我们仅估计出约 20% 的传导电子在 240 K 以下被“凝结”起来. 这一结果与 240 K 处磁化率约有 15% 的下降相一致^[5]. 根据平均场近似中 Peierls 半导体的热力学行为^[7], 我们在上述计算中忽略了声子的熵, 也就是说, 靠近能隙边缘的电子不与波矢大于 ζ_0^{-1} 的晶格振

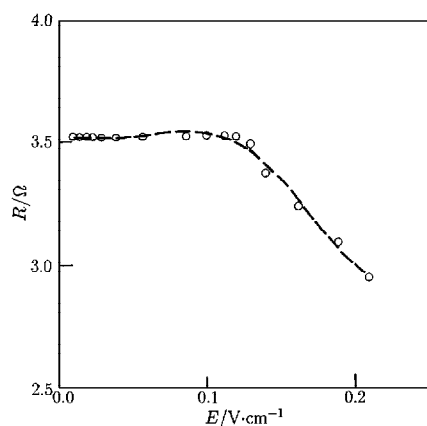


图4 蓝青铜 $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ 单晶在 $T=77\text{ K}$ 时的电阻随电场变化关系曲线 虚线为多项式模拟曲线

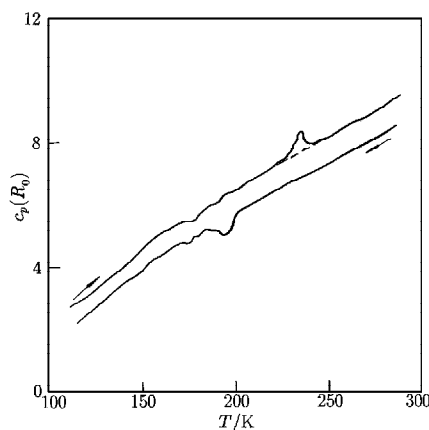


图5 蓝青铜 $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ 单晶的 DSC 研究曲线 升温和降温过程温度扫描速率为 20 K/min , 气体常数 $R_0 = 8.31\text{ J/mol}\cdot\text{K}$

动发生作用, 这里 ζ_0 是晶格畸变的相干长度. 这样参与 CDW 相变的声子模数量是有限的. 所以假如相干长度与晶格间距相比很大, 则声子熵显得并不重要, 唯一重要的部分来自于单粒子的激发. 根据 Pouget 和 Kagoshima^[8] 及 Graham^[9] 等的 X 射线衍射研究结果, ζ_0 大于 5 倍的晶格间距. 这说明我们在计算中作的近似是合理的.

Friend 等^[10] 认为, 无公度的 CDW 调制常与二级相变联系在一起, 而公度的 CDW 调制则与一级相变联系在一起. 我们知道蓝青铜单晶在 180 K 以下的 CDW 具有无公度的性质, 240 K 以下的 CDW 调制很可能具有公度性质, 它不可以用 X 射线来检测. 与 Nb_3Te_4 ^[11] 晶体的两个 CDW 相变类似, 公度的 CDW 一般是被晶格和杂质钉扎住的^[12], CDW 导电的集体行为不能表现出来, 故在 180 K 以上我们未观察到非线性的直流导电特性.

我们认为, 蓝青铜 $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ 单晶像其他准一维导体如 NbSe_3 ^[13], Nb_3Te_4 ^[11] 等一样, 存在两个 CDW 转变温度. 在一个大分子 $\text{K}_3\text{Mo}_{10}\text{O}_{30}$ 中包括 10 个 MoO_6 原子团, 而这 10 个 MoO_6 原子团在大分子中所处的位置并不一样^[14], 它们可以分为两组, 其中两个 MoO_6 原子团离 K^+ 较近, 其余 8 个 MoO_6 则离 K^+ 较远. 正是由于这种结构使得 $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ 单晶在 b 方向存在两种链, 具有两个能带结构, 这与 Matsuoka 等对 $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ 单晶的 ARUPS 谱线^[15] 做出的研究结果一致.

用铜作为参考样品, 由差示量热仪测得的 $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ 单晶在 180 K 左右 Δc_p - T 关系曲线见图 6. 我们发现一个中心在 $T=173\text{ K}$ 处的 λ 型峰, 相应的热力学函数焓的变化 $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT$ 约为 50.03 mJ/g 或 7.79 J/mol . 更有趣的是在 $T=192\text{ K}$ 处存在一个 δ 函数型的峰. 很明显这两个峰对应于一个二级相变和一个一级相变. 从图 2 和图 6 可以看出, 温度升高时 $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ 的半导体—金属转变约在 183 K 才趋于完成, 而 $T=192\text{ K}$ 处

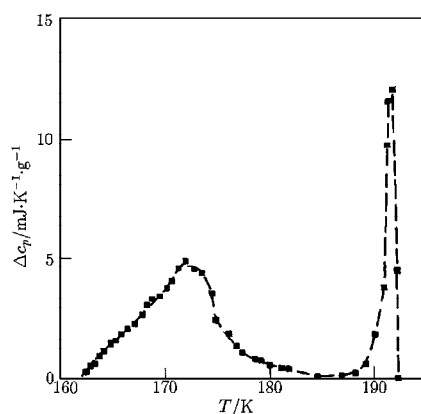


图 6 蓝青铜 $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ 单晶在 180 K 左右 Δc_p -T 曲线

的一级相变是由 180 K 处的 Peierls 相变引起的.

5 结 论

利用在高温熔融的状态下电解还原的方法,以 MoO_3 和 K_2CO_3 为原料成功地避免了红青铜的形成,获得了大块蓝青铜单晶,通过蓝青铜 $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ 单晶输运性质和热力学性质的测量,发现 $T \approx 180$ K 处金属-半导体转变的能隙约为 1320 K (0.11 eV),这种转变是由一个二级相变加一个一级相变共同产生的.我们发现在 $T = 240$ K 左右 $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ 单晶经历一个新的 CDW 相变,此相变具有一级相变的性质.由于高温 Peierls 相变的产生,蓝青铜单晶 R-T 曲线与其他性质曲线在相变温度上有一些差异.这一现象目前还不太清楚,对蓝青铜单晶 Peierls 相变的进一步研究正在进行.

- [1] W. Fogle and J. H. Perlstein, *Phys. Rev.*, **B6**(1972), 61402.
- [2] E. Amberger, K. Polborn, P. Grimm, M. Dietrich and B. Obst, *Solid State Commun.*, **26**(1978), 943.
- [3] Y. Ishihara and I. Nakda, *Solid State Commun.*, **42**(1982), 577.
- [4] A. Wold *et al.*, *Inorg. Chem.*, **3**(1964), 545.
- [5] B. L. Morris and A. Wold, *Rev. Sci. Instrum.*, **39**(1968), 937.
- [6] G. H. Bouchard, J. Perlstein and M. Sienko, *Inorg. Chem.*, **6**(1976), 1682.
- [7] A. J. Berlinsky, *Contemp. Phys.*, **17**(1976), 3331.
- [8] J. P. Pouget and S. Kagoshima, *J. Phys. Lett.*, **44**(1983), 2114.
- [9] J. Graham and A. D. Wadsley, *Acta Crystallogr.*, **20**(1966), 93.
- [10] R. H. Friend, M. Miljak and D. Jerome, *Phys. Rev. Lett.*, **40**(1978), 1048.
- [11] T. Sekine, Y. Kinehi and E. Matsuura, *Phys. Rev.*, **B36**(1978), 3153.
- [12] M. C. Leung, *Solid State Commun.*, **15**(1974), 879; *Phys. Rev.*, **B11**(1975), 4372.
- [13] J. Chaussy, P. Haen, J. C. Lasjaunias, P. Minceau and G. Waysnd, *Solid State Commun.*, **20**(1976), 759.
- [14] M. Sato, H. Fujishita, S. Sato and S. Hoshino, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **18**(1985), 2603.

- [15] H. Matsuoka, K. Ohtake, R. Yamamoto, M. Doyama, H. Sakamoto, T. Mori, H. Namatame, M. Fujisawa, K. Soda and S. Suga, *Physica*, **143B**(1986), 189.

A STUDY ON THE PEIERLS TRANSITIONS OF BLUE BRONZE $K_{0.3}MoO_3$ SINGLE CRYSTAL

YIN JIANG DOU AO-CHUAN

(*Department of Physics, Zhenjiang Teachers College, Zhenjiang 212003*)

LIU ZHI-GUO FENG DUAN

(*State Key Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210008*)

(Received 27 September 1995; revised manuscript received 19 March 1996)

ABSTRACT

$K_{0.3}MoO_3$ single crystals with the size of $2\text{ cm} \times 1.5\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ have been grown by electrolytic reduction of a K_2CO_3 - MoO_3 melt with a K_2CO_3 -to- MoO_3 mole ratio of 1 to 4.32. The temperature dependence of normalized resistivity $R(T)/R(290\text{K})$ - T of a $K_{0.3}MoO_3$ single crystal has been determined. It is found that the semiconductor gap of the single crystal is $1320\text{ K}(0.11\text{ eV})$. The threshold electric field E_T is 0.129 V/cm derived from the data of nonlinear conductivity at $T=77\text{ K}$. DSC study of the samples shows that the $K_{0.3}MoO_3$ single crystal undertakes a new Peierls phase transition around 240 K and that the phase transition is of first order. The Δc_p - T curve shows that the phase transition around $T=180\text{ K}$ is a combination of a second order and a first.

PACC: 4822; 4824; 4825