

三元钨基碲化物的单晶生长和电输运性质*

邱航强¹⁾ 谢晓萌¹⁾ 刘艺²⁾ 李玉科³⁾ 许晓峰²⁾ 焦文鹤^{1)2)†}

1) (浙江科技学院理学院, 杭州 310023)

2) (浙江工业大学理学院, 浙江省量子精密测量重点实验室, 杭州 310023)

3) (杭州师范大学物理学院, 杭州 311121)

(2022年5月25日收到; 2022年7月20日收到修改稿)

三元过渡金属硫属化合物是一类兼具低维结构和强关联电子的系列化合物, 依其不同构成呈现出丰富多彩电子基态. 在硫属元素 (S, Se, Te) 中, Te 具有比 S 和 Se 更小的电负性和更大的原子质量, 因而过渡金属碲化物呈现出与硫化物和硒化物不同的晶体结构、电子结构和物理性质. 三元过渡金属碲化物中陆续被发现新超导体 $Ta_4Pd_3Te_{16}$ 和 $Ta_3Pd_3Te_{14}$, 拓扑狄拉克半金属 $TaTMTe_5$ (TM= Pd, Pt, Ni) 等, 进一步拓展了碲化物家族的物性研究, 为该材料体系的潜在应用探究奠定了基础. 本文首先介绍了利用自助熔剂法和化学气相输运法生长 4 种三元钨基碲化物 ($Ta_4Pd_3Te_{16}$, $Ta_3Pd_3Te_{14}$, $TaPdTe_5$ 和 $Ta_2Pd_3Te_5$) 单晶的详细方案, 并给出了化学气相输运法生长 $Ta_2Pd_3Te_5$ 的化学反应方程式. 生长出的 $Ta_4Pd_3Te_{16}$ 和 $Ta_3Pd_3Te_{14}$ 晶体的超导转变宽度仅分别为 0.57 K 和 0.13 K, 通过电阻数据拟合, 得到了拓扑绝缘体 $Ta_2Pd_3Te_5$ 晶体的能隙值为 23.37 meV. 最后, 本文对利用自助熔剂法生长上述 4 种三元钨基碲化物晶体的生长条件和规律进行了对比分析和讨论, 可以为采用类似方法生长其他过渡金属碲化物晶体提供启发和借鉴.

关键词: 三元钨基碲化物, 单晶生长, 助熔剂法, 化学气相输运法

PACS: 74.25.F-, 74.70.Xa, 81.10.Aj

DOI: 10.7498/aps.71.20221034

1 引言

过渡金属硫属化合物通常是指化学式为 TMX_2 的系列化合物, 其中 TM 为过渡金属, X 为硫族元素. 典型的晶体结构包括 2H 相, 1T 相, 1T' 相和 T_d 相等, 具有 X-TM-X 型的三明治层状结构, 层内 TM 与 X 形成很强的共价键, 而层间由很弱的范德瓦耳斯力结合. 此类化合物呈现出了丰富多彩的物理性质, 比如超导电性^[1-3], 电荷密度波^[4-6], 巨磁阻效应^[7] 和拓扑态^[8-9] 等, 在先进纳米电子学和能源相关领域具有极大的应用潜力. 通过元素掺杂或压力的调控, 该体系中的许多超导体表现出了与铜氧化物和铁基超导体类似的相图, 比如对 2H-

TaS_2 和 2H- $TaSe_2$ 施加压力, 随着电荷密度波被压制, 超导转变温度可分别由 1 K 和 0.1 K 提升至 8.5 K 和 8.2 K^[10]. 除此之外, 2H-NbSe₂ 作为典型的超导电性与电荷密度波共存的体系而被广泛研究^[11]. T_d -WTe₂ 和 T_d -MoTe₂ 最近分别被理论计算^[12] 和实验^[8,9] 证实为第二类外尔半金属. 在单层的 WTe₂ 中, Wu 等^[13] 观察到了在高达 100 K 温度下的量子自旋霍尔效应.

相较于层状二元过渡金属硫属化合物, 具有准一维链状结构的三元过渡金属硫属化合物的结构类别更为丰富. 此类化合物由 Ibers 等^[14,15] 在 20 世纪末密集发现, 但关于它们的物性研究和潜在应用价值探索仍然鲜有报道. 最近, 研究人员在三元钨基硫属化合物 $M_2Pd_xX_5$ (M = Nb 或 Ta, X = S 或

* 国家自然科学基金 (批准号: 11974061, U1932155) 和浙江省自然科学基金 (批准号: LY19A040002) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: whjiao@zjut.edu.cn

Se)^[16–19] 和 Nb₃Pd_xSe₇^[20] 中接连发现了超导电性, 最引人注意的是这类具有准一维结构特征的二类超导体有极高的上临界场^[17–19], 预示着非常规超导的可能. Yu 等^[21] 生长出的直径范围在 0.3—3 μm 的 Nb₂Pd_xS_{5-δ} 超导单晶纤维表现出对 x 和 δ 的鲁棒性, 超导转变温度可以达到 7.43 K, 有潜在的工业应用价值. 在硫族元素中, Te 比 S 和 Se 有更小的电负性和更大的原子质量, 因而过渡金属碲化物呈现出与硫化物和硒化物不同的晶体结构、电子结构和物理性质. 但相较于硫化物和硒化物, 过渡金属碲化物的研究仍较为欠缺. 近几年我们陆续发现了三元钽基碲化物超导体 Ta₄Pd₃Te₁₆^[22] 和 Ta₃Pd₃Te₁₄^[23], 进而利用自助熔剂 (Self-flux) 法生长出了新型的三元钽基碲化物 TaPdTe₅ 晶体, 并证实它为拓扑非平庸的狄拉克半金属^[24]. 紧接着, 与 TaPdTe₅ 有相同结构的狄拉克半金属 TaPtTe₅^[25] 和 TaNiTe₅^[26] 相继被发现, 开启了三元过渡金属碲化物体系研究的热潮.

无论是基础研究还是潜在的实际应用, 利用简单可行的工艺获得高质量大尺寸晶体是至关重要的. 由于 Te 的金属特性, 其反应活性明显低于同主族的其他元素, 因而碲化物往往不同于硫化物和硒化物的单晶生长条件, 获得碲化物的晶体有一定的困难. 早期 Pell 等^[14,15] 利用以碘为输运剂的化学气相输运 (chemical vapor transport, CVT) 法获得了一系列的三元过渡金属碲化物晶体. 本工作则是通过更为简单的 Self-flux 法通过调节配料摩尔比陆续成功生长出了尺寸较大的高质量 Ta₄Pd₃Te₁₆, Ta₃Pd₃Te₁₄ 和 TaPdTe₅ 晶体. 本文首先详述了利用 Self-flux 法和 CVT 法生长 4 种三元钽基碲化物 (Ta₄Pd₃Te₁₆, Ta₃Pd₃Te₁₄, TaPdTe₅ 和 Ta₂Pd₃Te₅) 的具体过程, 并给出了 CVT 法生长 Ta₂Pd₃Te₅ 晶体的化学反应方程式. 然后利用变温电阻测量, 讨论了各晶体的电输运性质. 最后, 对比分析了利用 Self-flux 法生长三元钽基碲化物晶体时的配料摩尔比以及生长过程中所采用的温度程序对产物的影响, 为采用类似方法生长其他过渡金属碲化物晶体提供启发和借鉴.

2 实验

2.1 实验原料和制备方法

以高纯 Ta (99.97%, Alfa Aesar)、Pd (99.995%,

Alfa Aesar)、Te (99.99%, Alfa Aesar) 粉末单质为原料, 分别采用摩尔比 Ta: Pd: Te = 2: 3: 15, Ta: Pd: Te = 2: 3: 10 和 Ta: Pd: Te = 2: 5: 25 配料后装入相应 3 个石英管中, 每个石英管中原料总质量在 3—4 g 范围内, 上述操作在氩气保护的手套箱 (水氧含量 < 0.1 ppm) 中进行. 然后将石英管抽真空至 1×10^{-3} Pa 封结, 以与水平面大约呈 30° 夹角置于箱式炉中. 设置温度从室温缓慢 (2000 min) 升温至 1223 K, 为了保证原料的充分混合和反应, 在 1223 K 停留 1440 min, 而后以 5 K/h 的速度缓慢降温至 923 K, 最后随炉子降至室温. 值得一提的是, 最初在获得 Ta₃Pd₃Te₁₄^[23] 晶体时选用的设温程序在最后一步是以 5 K/h 的速度缓慢降温至 723 K, 而不是 923 K, 但同样成功获得 Ta₃Pd₃Te₁₄ 晶体. 上述这种生长单晶的方式被称为助熔剂 (flux) 法, 是最简单常用的一种单晶生长方法^[27]. 其原理为: 在高温下将晶体的原成分溶解于具有较低熔点的助熔剂溶液内, 形成均匀同质的饱和溶液, 然后通过缓慢降温等方法, 形成过饱和溶液, 从而使晶体在其中析出. Flux 法的原理示意如图 1(a) 所示. 由于 Te 既作为助熔剂, 同时又是目标产物的构成元素之一, 该方法又可称为 Self-flux 法. 多余的助熔剂可以在高温下通过倾析、离心或者冷却后机械剥离的方法分离. 采用机械剥离的方法, 用美工刀片从 3 个石英管取出的块状样品锭中分别剥离出了有金属光泽的灰黑色长条状的 Ta₄Pd₃Te₁₆, Ta₃Pd₃Te₁₄ 和 TaPdTe₅ 晶体如图 1(c)—(e) 所示.

在生长 Ta₂Pd₃Te₅ 晶体时, 除了上述 3 种高纯单质原料外, 还用到了高纯 I₂ (99.99%) 单质作为输运剂, 采用的是 CVT 法^[28], 原理示意图如图 1(b) 所示. 在反应容器中置入原料和某种输运剂, 输运剂通常为具有挥发性的物质, 如 Br₂, I₂, HI, HCl, TeCl₄ 等. 然后将反应容器置入有一定温度梯度的多温区炉中, 输运剂在高温区和固体原材料发生化学反应 (蒸发反应), 产物为气态并在温度梯度的驱使下传输至低温端并发生进一步化学反应 (沉积反应), 最终产物为目标晶体和气态输运剂, 该过程持续进行直至原料消耗殆尽. 在利用输运剂 I₂ 生长 Ta₂Pd₃Te₅ 晶体时, 采用摩尔比 Ta: Pd: Te = 2: 3: 5 配料 (总质量约为 1.5 g), 输运剂 I₂ 按照 2.5 mg/cm³ 配重约 25 mg. 在氩气保护的手套箱中将所有原料置入石英管中, 而后抽真空至 1×10^{-3} Pa 封结.

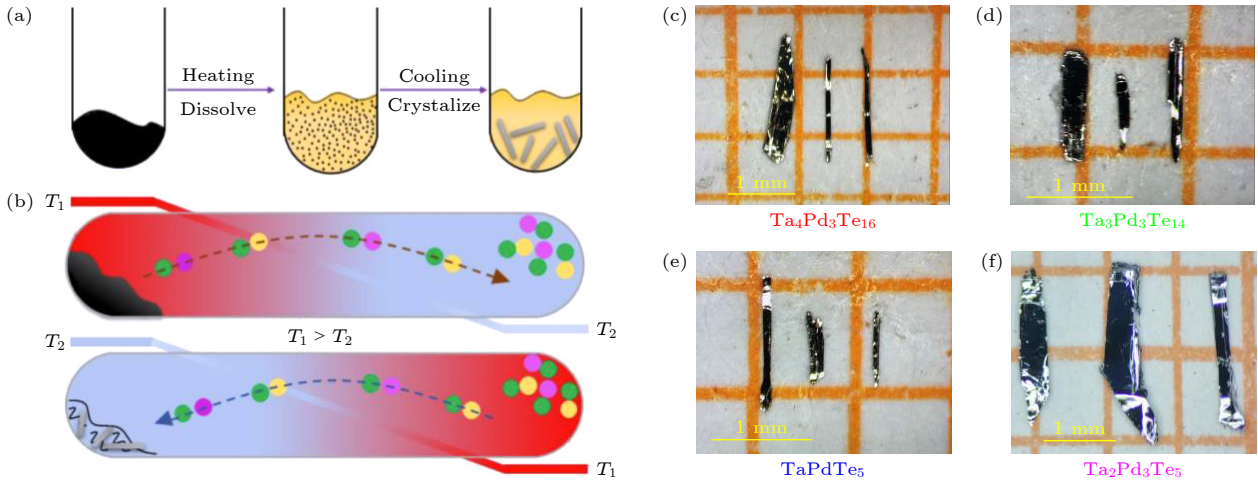
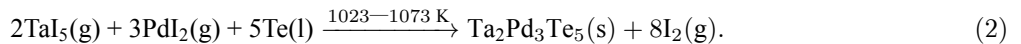
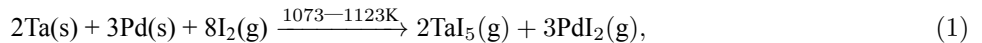


图 1 晶体生长法略图和生长出的单晶照片 (a) 助熔剂法; (b) 化学气相输运法; (c) $\text{Ta}_4\text{Pd}_3\text{Te}_{16}$; (d) $\text{Ta}_3\text{Pd}_3\text{Te}_{14}$; (e) TaPdTe_5 ; (f) $\text{Ta}_2\text{Pd}_3\text{Te}_5$

Fig. 1. Schematic diagrams of the employed methods of crystal growth and the photographs of the as-grown crystals: (a) Flux method; (b) CVT method; (c) $\text{Ta}_4\text{Pd}_3\text{Te}_{16}$; (d) $\text{Ta}_3\text{Pd}_3\text{Te}_{14}$; (e) TaPdTe_5 ; (f) $\text{Ta}_2\text{Pd}_3\text{Te}_5$.

将装有原料的石英管置入双温区炉中, 缓慢升温 (500 min) 至 773 K 并停留 1200 min, 而后高低温端分别经 300 min 升温至 1123 K 和 1073 K, 一周后两端温度设定翻转, 即高温端由 1123 K 改为低

温端 1073 K, 低温端由 1073 K 改为高温端 1123 K, 并保持停留一周, 在低温端即可收获有金属光泽的扁平长条状单晶如图 1(f) 所示. 该过程中可能的反应化学式如下:



由于 Te 在上述温度区间内只有少量蒸发, 大部分 Te 始终停留在初始样品放置端 (即最后的低温端), 因此温度设定翻转的目的是为了让第一步反应的产物 TaI_5 和 PdI_2 在温度梯度的驱使下回到样品放置端与 Te 完成第二步反应, 进而沉积为目标晶体.

2.2 晶体表征与性能测试

单晶 X 射线衍射 (XRD) 使用 PANalytical EMPYREAN X 射线衍射仪, 采用传统的 θ 到 2θ 扫描对上述 4 种晶体进行表征, 挑选出的 4 种单晶样品平放在样品架上. 物相分析采用 $\text{Cu K}\alpha_1$ 辐射, 波长为 0.1541 nm, 扫描步长为 0.013° , 2θ 范围为 $10^\circ-90^\circ$. 成分分析采用 Hitachi S-3400 场发射扫描电子显微镜的 AMETEK©EDAX Octane Plus X 射线能谱仪 (energy-dispersive x-ray spectroscopy, EDS) 进行.

采用美国 Quantum Design 公司的 PPMS dyna-

cool-9T 综合物性测量系统对 4 种单晶进行变温电阻测量. 电阻率测量使用如图 3(d) 插图所示的四电极法, 最外侧两端为电流接线端, 中间两端为电压接线端, 因该方法可消除布线和接触电阻的影响, 从而得到准确的电阻率测量结果, 常应用于实验室变温电阻测量. 使用 DuPont 银胶 (型号: 4929N) 将金线固定到晶体沿长边方向的 4 个对齐位置以尽可能确保测得电阻率为沿准一维链方向的电阻率.

3 结果与讨论

3.1 EDS 和 XRD 分析

表 1 所列为生长出的 4 种单晶样品中 Ta, Pd, Te 三种元素的平均原子百分含量, 从表 1 可知, 4 种单晶的 3 种元素的原子百分比含量分别接近 $\text{Ta}_4\text{Pd}_3\text{Te}_{16}$, $\text{Ta}_3\text{Pd}_3\text{Te}_{14}$, TaPdTe_5 和 $\text{Ta}_2\text{Pd}_3\text{Te}_5$ 的理想化学计量比.

表 1 四种单晶样品的元素组成

Table 1. Element composition of the four kinds of single crystals.

Sample	Ta content/%	Pd content/%	Te content/%
Ta ₄ Pd ₃ Te ₁₆	16.40	11.97	71.63
Ta ₃ Pd ₃ Te ₁₄	14.29	13.67	72.04
TaPdTe ₅	12.52	12.17	75.31
Ta ₂ Pd ₃ Te ₅	19.57	31.51	48.92

图 2(a) 所示自上而下依次为 Ta₄Pd₃Te₁₆, Ta₃Pd₃Te₁₄, TaPdTe₅ 和 Ta₂Pd₃Te₅ 单晶的 X 射线衍射谱, 晶面的衍射峰形尖锐 (半高宽均约为 0.05°), 表明晶体质量很高. 由于 4 种晶体均为层状结构, 可以看到每种晶体的衍射谱分别只呈现 (-103), (-202), (020) 和 (200) 晶面的反射峰. 由衍射峰对应的 *d* 值可得出 4 种单晶样品的晶体层间距 (interlayer spacing, IS) 分别为 6.529(6) Å (1 Å = 0.1 nm), 6.418(8) Å, 6.629(8) Å、6.975(9) Å, 与利用 4 种单晶的晶胞参数计算得到的数值非常相符 (表 2 中列出了 4 种三元钽基碲化物的晶胞参数和由此计算获得的 IS 值). 虽然 4 种晶体的外观形貌完全一致, 但由于它们截然不同的层间距, 单晶

X 射线衍射谱对应的峰位有明显区别, 图 2(a) 中 Ta₄Pd₃Te₁₆ 晶体的 X 射线衍射谱图的左边插图给出了 4 种晶体第 4 个峰位的位置关系, 因此可以通过该方法快速甄别晶体种类.

图 2(b) 所示为原子层构成图, 从其中可以看出各对应钽基碲化物的层状原子层构成单元. Ta₄Pd₃Te₁₆ 原子层由沿晶轴 *b* 方向的八面体配位的 PdTe₂ 链、双帽三角棱柱的 TaTe₃ 链、畸变的八面体 PdTe₂ 链和共边畸变的双八面体 Ta₂Te₄ 链构成. 如果将共边畸变的双八面体 Ta₂Te₄ 链替换为畸变的单八面体 TaTe₂ 链, 即为 Ta₃Pd₃Te₁₄ 的原子层构成. TaPdTe₅ 的原子层构成最为简单, 沿晶轴 *a* 方向只是八面体配位的 PdTe₂ 链和双帽三角棱柱的 TaTe₃ 链交替排列. Ta₂Pd₃Te₅ 的过渡金属配位和上述 3 种碲化物明显不同, 原子层内沿晶轴 *b* 方向 Ta 和 Pd 分别与 Te 配位为畸变三角棱柱的一种 TaTe 链和二种 PdTe 链.

3.2 变温电阻测量

图 3(a)–(d) 分别为 Ta₄Pd₃Te₁₆, Ta₃Pd₃Te₁₄, TaPdTe₅, Ta₂Pd₃Te₅ 晶体沿准一维链方向的变温

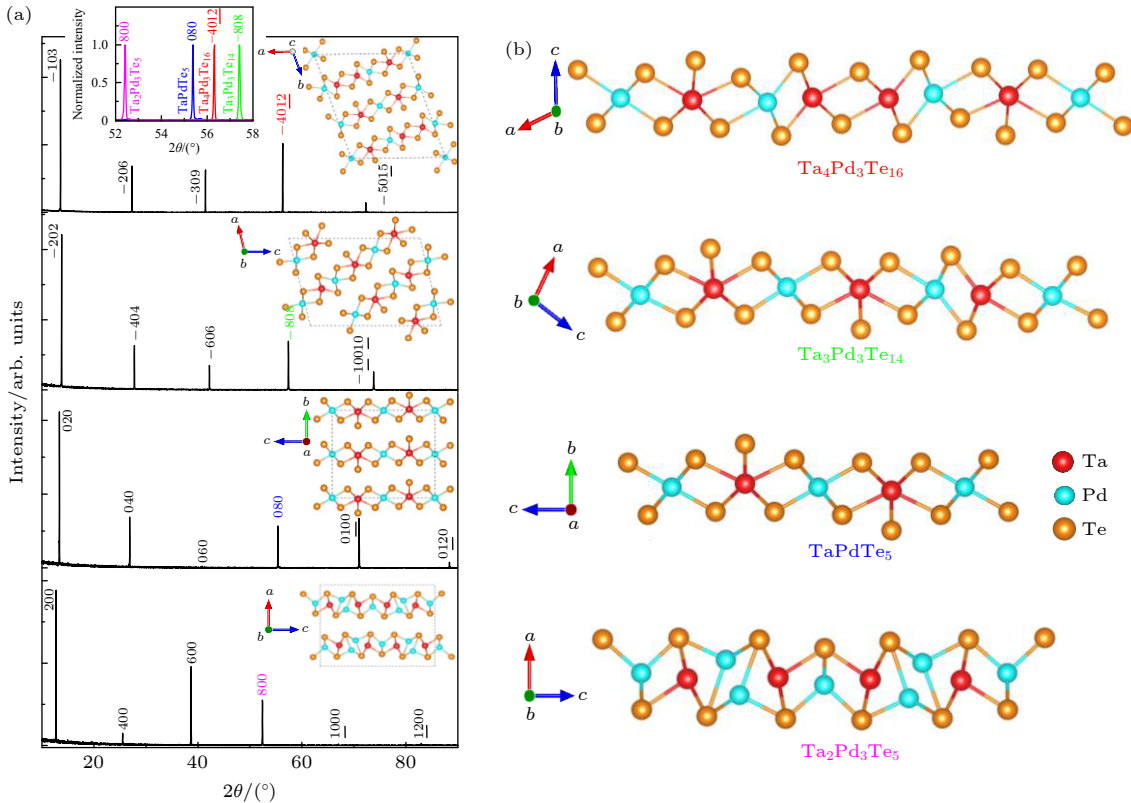


图 2 (a) 三元钽基碲化物单晶的 X 射线衍射图谱; (b) 沿链方向的单个原子层投影图

Fig. 2. (a) XRD patterns and (b) projection view of one atomic layers of the corresponding ternary Pd-based tellurides.

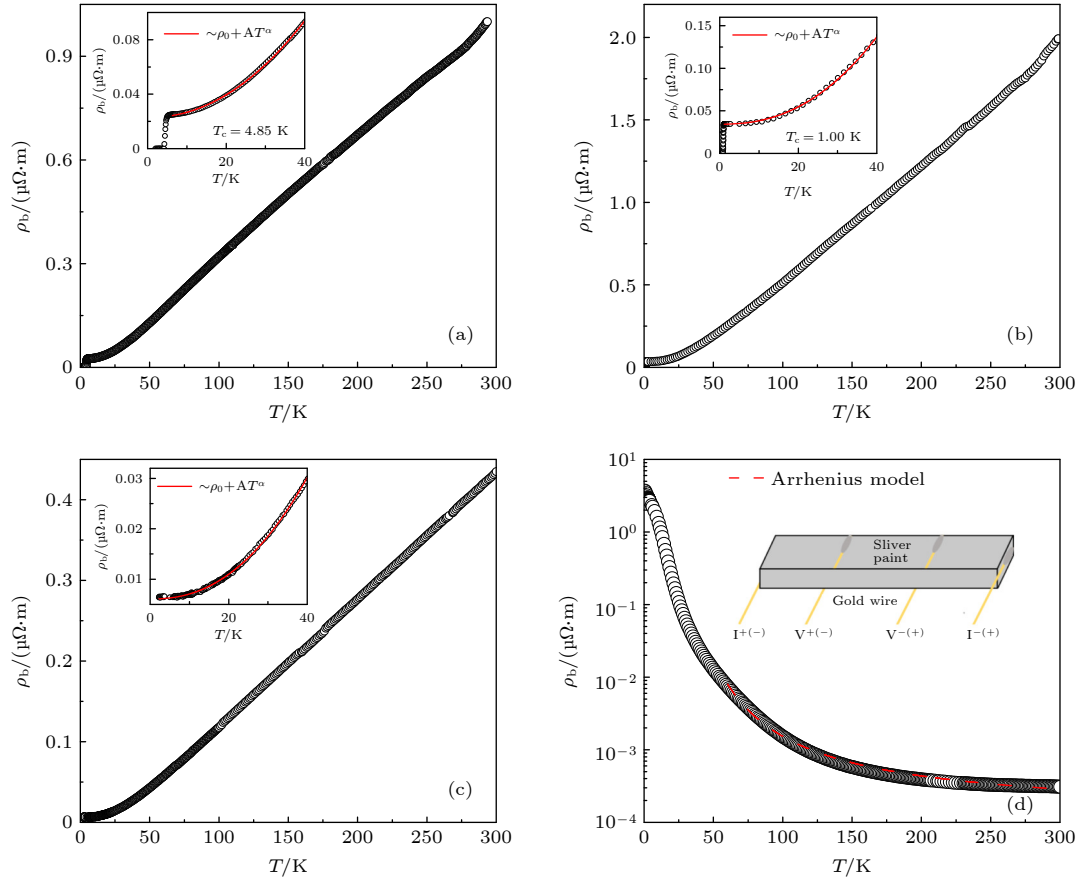


图 3 三元钯基碲化物晶体沿链方向的电阻率-温度关系图 (a) $\text{Ta}_4\text{Pd}_3\text{Te}_{16}$; (b) $\text{Ta}_3\text{Pd}_3\text{Te}_{14}$; (c) TaPdTe_5 ; (d) $\text{Ta}_2\text{Pd}_3\text{Te}_5$
 Fig. 3. Temperature dependence of the electronic resistivity along the chain direction for ternary Pd-based tellurides: (a) $\text{Ta}_4\text{Pd}_3\text{Te}_{16}$; (b) $\text{Ta}_3\text{Pd}_3\text{Te}_{14}$; (c) TaPdTe_5 ; (d) $\text{Ta}_2\text{Pd}_3\text{Te}_5$.

表 2 三元 Pd 基碲化物的晶体参数

Table 2. Crystal parameters of ternary Pd-based tellurides.

Compound	Space group	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\beta/(\text{^\circ})$	IS/ \AA (Calculated)	IS/ \AA (XRD)	Ref.
$\text{Ta}_4\text{Pd}_3\text{Te}_{16}$	$I2/m$	17.687(4)	3.735(1)	19.510(4)	110.42(1)	6.503(5)	6.529(6)	[29]
$\text{Ta}_3\text{Pd}_3\text{Te}_{14}$	$P21/m$	14.088(2)	3.737(3)	20.560(2)	103.73(5)	6.397(1)	6.418(8)	[30]
TaPdTe_5	$Cmcm$	3.693(4)	13.274(0)	15.602(0)	—	6.637(0)	6.629(8)	[24]
$\text{Ta}_2\text{Pd}_3\text{Te}_5$	$Cmcm$	13.989(3)	3.713(1)	18.630(4)	—	6.994(7)	6.975(9)	[31]

电阻率曲线, 前 3 种碲化物表现出典型的金属行为, 用公式 $\rho = \rho_0 + AT^\alpha$ 拟合其 40 K 以下低温电阻率数据, 得到的幂次 α 分别为 2.09, 2.33 和 2.30, $\text{Ta}_4\text{Pd}_3\text{Te}_{16}$ 的 2.09 很接近 2, 表明低温下的费米液体行为, $\text{Ta}_3\text{Pd}_3\text{Te}_{14}$ 和 TaPdTe_5 的 2.33 和 2.30 均大于 2. 对于通常的电子间和电声子散射, α 分别为 2 和 5. 因此, $\text{Ta}_3\text{Pd}_3\text{Te}_{14}$ 和 TaPdTe_5 在低温下表现出特别的金属电子态, 类似的金属行为在其他一些材料中也观察到, 通常归因于声子辅助的 s-d 带间散射 [32]. $\text{Ta}_4\text{Pd}_3\text{Te}_{16}$ 和 $\text{Ta}_3\text{Pd}_3\text{Te}_{14}$ 分别在 5 K 和 1 K 附近出现陡峭的超导转变. 按照线性推演法确定超导转变前的正常态电阻率 ρ_n ,

按照 $90\%\rho_n$ 确定的超导转变温度 T_c 分别为 4.81 K 和 1.00 K, 超导转变宽度 ΔT_c (从 $90\%\rho_n$ 到 $10\%\rho_n$ 的温度间隔) 分别仅为 0.57 K 和 0.13 K, 进一步证明了高质量的单晶样品, 以上数据和文献 [22–24] 报道结果基本一致. $\text{Ta}_3\text{Pd}_3\text{Te}_{14}$ 晶体沿链方向的电阻率在 297 K 下为 $\rho_b(297\text{ K}) = 1.98\ \mu\Omega\cdot\text{m}$, 10 K 下为 $\rho_b(10\text{ K}) = 3.7 \times 10^{-2}\ \mu\Omega\cdot\text{m}$, Liimatta 等 [30] 利用 CVT 法生长的 $\text{Ta}_3\text{Pd}_3\text{Te}_{14}$ 晶体的变温电阻行为虽然与本研究一致, 但他们报道的电阻率数值较大 ($\rho_b(297\text{ K}) = 4.55\ \mu\Omega\cdot\text{m}$, $\rho_b(10\text{ K}) = 6.06 \times 10^{-1}\ \mu\Omega\cdot\text{m}$). $\text{Ta}_2\text{Pd}_3\text{Te}_5$ 晶体沿链方向的电阻率随着温度降低逐渐增大, 表现出明显的半导体行为,

60—300 K 温度区间的电阻率数据可以用 Arrhenius 模型 (3) 式进行拟合:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (3)$$

式中 ρ_0 为前因子, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为温度, E_a 为载流子运输的热激活能, 拟合得到的 E_a 为 23.37 meV, 比 Wang 等 [33] 报道的采用同样拟合得到的结果 14 meV 略大, 但更接近他们通过扫描隧道谱技术观测到的能隙值 43 meV. 值得一提的是, 他们利用角分辨光电子显微镜, 在 $\text{Ta}_2\text{Pd}_3\text{Te}_5$ 晶体的带隙中观测到了拓扑边界态, 表明 $\text{Ta}_2\text{Pd}_3\text{Te}_5$ 为量子自旋霍尔绝缘体. 多晶的 $\text{Ta}_2\text{Pd}_3\text{Te}_5$ 和 Ta 位 Ti 或 W 掺杂的多晶样品还被报道有 2—4 K 的超导电性出现 [34]. 因此, 该体系中是否可以通过掺杂或者加压调控超导和拓扑态, 甚至调控出拓扑超导态, 值得进一步探索.

3.3 单晶生长条件对比和分析

Flux 法生长晶体所需的最高温度通常比 CVT 法高, 例: $\text{Ta}_3\text{Pd}_3\text{Te}_{14}$ (Flux: 1223 K, CVT: 948—998 K [23,30]); $\text{Ta}_2\text{Pd}_3\text{Te}_5$ (Flux: 1223 K, CVT: 1073—1123 K [31,33]), 且 CVT 法的配料摩尔比通常是目标产物的化学计量比 (例: $\text{Ta}_2\text{Pd}_3\text{Te}_5$), 因此早期采用 CVT 法生长晶体是非常自然的一个选择. Self-flux 法除了作为一种最简单可行的晶体生长方法之外, 还有其独特的优势, 比如利用该方法获得的晶体可能存在更少的空位缺陷. Shahi 等 [35] 利用 CVT 法和 Self-flux 法分别生长了 ZrTe_5 晶体, 晶

体表征结果表明 CVT 法生长的晶体存在 Te 空位, Self-flux 法生长的晶体更接近目标产物的化学计量比, 因而晶体具有更小的电阻率、更高的载流子迁移率和更大的磁阻 [36], 获得的 $\text{Ta}_3\text{Pd}_3\text{Te}_{14}$ 晶体的更小电阻率数值也支持这一观点. 除此之外, 在通过改变配料摩尔比进行的新材料探索尝试中, Self-flux 法也有着独特的优势, 可以按照一定的规则来调整原料的配料摩尔比进行新材料晶体的生长探索. 正是通过该方法, 成功获得了新碲化物 TaPdTe_5 晶体.

在上述 4 种三元钨基碲化物中, TaPdTe_5 是利用 Self-flux 法探索合成的新材料 [26], 其余 3 种由 Mar 等 [29,30] 和 Tremel [31] 在 20 世纪 90 年代初期首次生长出相应单晶样品, 他们用 Self-flux 法以配料摩尔比 Ta: Pd: Te = 2: 1: 11 生长了 $\text{Ta}_4\text{Pd}_3\text{Te}_{16}$ 晶体, 用 CVT 法以碘为输运剂分别获得了 $\text{Ta}_3\text{Pd}_3\text{Te}_{14}$ 和 $\text{Ta}_2\text{Pd}_3\text{Te}_5$ 晶体. 后续 Jiao 等用 Self-flux 法分别生长出了 $\text{Ta}_4\text{Pd}_3\text{Te}_{16}$ 和 $\text{Ta}_3\text{Pd}_3\text{Te}_{14}$ 晶体, Wang 等 [33] 用同样的方法生长出了 $\text{Ta}_2\text{Pd}_3\text{Te}_5$ 晶体. 因此, 用晶体生长方法中最为简单的 Self-flux 法均能生长出有重要研究价值的 4 种三元钨基碲化物晶体, 为了便于分析和讨论, 将通过 Self-flux 法生长 4 种晶体时采用的配料摩尔比总结在图 4(a) 中, 各对应晶体生长过程的温度设定程序总结在图 4(b) 中.

如前所述, Self-flux 法是通过冷却过程中在过饱和溶液中析出晶体的一种单晶生长方法, 在生长碲化物晶体的实践中发现该方法有两个重要条件

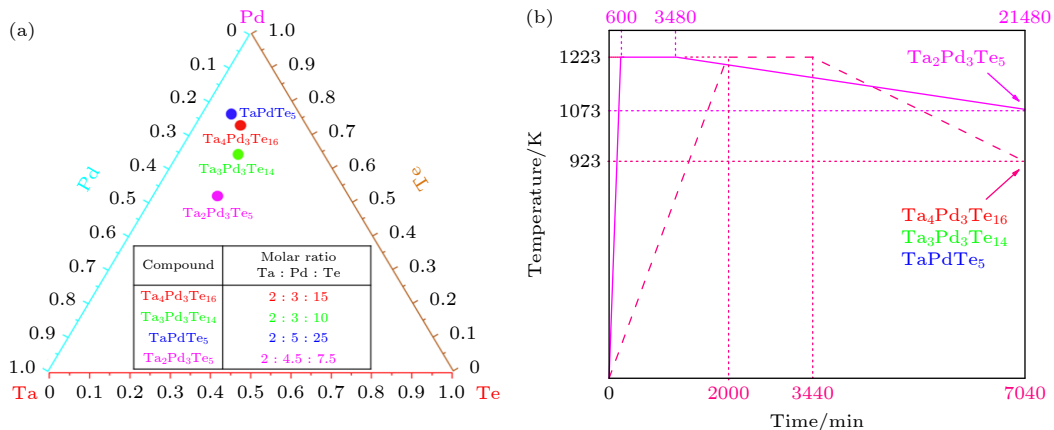


图 4 自助熔剂法生长三元钨基碲化物单晶的 (a) 配料摩尔比和 (b) 温度设定程序

Fig. 4. (a) The Molar ratio and (b) temperature setting procedures employed in growing the single crystals of ternary Pd-based tellurides by self-flux method.

需要探索, 其中一个为配料摩尔比. 在生长 $\text{Ta}_4\text{Pd}_3\text{Te}_{16}$, $\text{Ta}_3\text{Pd}_3\text{Te}_{14}$ 和 TaPdTe_5 三种晶体时使用了完全相同的温度设定程序, 但相应的配料摩尔比均不相同. 用 3 种配料摩尔比获得的各目标单晶并未发现有不同种类晶体相互混合的情况 (通过多次随机挑选晶体表征确定), 表明各目标晶体对于配料摩尔比的依赖性. 从图 4(a) 可以看到, 以钽元素含量为基准, 总体上随着相应元素比重的降低, 目标单晶的元素比重也降低. 但其中也有例外, 比如 $\text{Ta}_4\text{Pd}_3\text{Te}_{16}$ 相较于 $\text{Ta}_3\text{Pd}_3\text{Te}_{14}$, 配料摩尔比中的 Ta/Te 比值 ($\text{Ta}_4\text{Pd}_3\text{Te}_{16}$: 0.13, $\text{Ta}_3\text{Pd}_3\text{Te}_{14}$: 0.20) 更小, 但产物化学计量比的 Ta/Te 比值 ($\text{Ta}_4\text{Pd}_3\text{Te}_{16}$: 0.25, $\text{Ta}_3\text{Pd}_3\text{Te}_{14}$: 0.21) 更高. 通过对比配料摩尔比中 Te 的比例, 不难发现过量的 Te 除了作为助熔剂的重要作用外, Te 的比例高低对产物种体的种类也起着不容忽视的重要影响. Yoo 等 [37] 通过控制 Te 流量在 SiO_2/Si 衬底上生长少层 MoTe_2 晶体时发现, Te 较多时会形成符合产物化学计量比的 2H- MoTe_2 晶体, 而 Te 较少时会形成具有 Te 位缺陷的 1T'- MoTe_2 晶体, 他们通过这种方式可控生长出了 2H-1T' MoTe_2 同质结. 第一性原理计算的结果预测 2H- MoTe_2 是符合化学计量比的 MoTe_2 热力学最稳定的相, 而随着 Te 空位增加时, 1T'- MoTe_2 逐渐变为热力学更稳定的相 [38]. 因此, 通过调控外界环境中 Te 的含量, 可以控制生长少层的 2H- MoTe_2 和 1T'- MoTe_2 . 结合上述 4 种晶体的晶体结构构成, 可认为配料摩尔比中 Te 含量最小时, 易于形成 TaTe 链 ($\text{Ta}_2\text{Pd}_3\text{Te}_5$), 随着原料中 Te 含量增加, 有利于 Ta_2Te_4 双链 ($\text{Ta}_4\text{Pd}_3\text{Te}_{16}$) 形成, 当 Te 含量进一步增加, 更有利于形成 TaTe₃ 链 (TaPdTe_5). Kim 等 [39] 在利用化学气相沉积法 (chemical vapor deposition, CVD) 生长 Mo-Te 二元化合物时通过调整原料中 Te 的相对含量, 发现当 Te 较多时倾向于生长出 2H- MoTe_2 晶体, 当 Te 较少时会倾向于生成 Mo_6Te_6 . 他们认为是当 Te 含量较少时先生成了 Mo_6Te_6 , 随着 Te 的增加, Mo_6Te_6 进一步和 Te 反应从而形成 2H- MoTe_2 . Self-flux 法生长 $\text{Ta}_3\text{Pd}_3\text{Te}_{14}$ 和 $\text{Ta}_4\text{Pd}_3\text{Te}_{16}$ 晶体时的唯一区别是配料摩尔比中 Te 的相对含量, 如果按照上述观点, 把 $\text{Ta}_4\text{Pd}_3\text{Te}_{16}$ 视为 $\text{Ta}_3\text{Pd}_3\text{Te}_{14}$ 和 TaTe₂ 的反应组合, 在富 Te 环境下, $\text{Ta}_3\text{Pd}_3\text{Te}_{14}$ 可能作为前驱体与富余的 Te 和 Ta 进一步反应, 从而生成了 $\text{Ta}_4\text{Pd}_3\text{Te}_{16}$, 而相对较少的 Te 原料则

形成了 $\text{Ta}_3\text{Pd}_3\text{Te}_{14}$.

另外一个需要探索的条件为温度设定程序, 尤其是降温速率. 降温太快, 会影响结晶质量, 甚至会导致晶体生长失败; 降温太慢不仅会影响晶体生长效率, 同样会决定晶体生长成功与否. 采用该方法生长单晶时一般的降温速率设定范围为 1—10 K/h, 具体的速率与生长动力学及所成相的浓度-温度关系的斜率有关 [36]. 在生长 $\text{Ta}_4\text{Pd}_3\text{Te}_{16}$, $\text{Ta}_3\text{Pd}_3\text{Te}_{14}$ 和 TaPdTe_5 晶体中采用相同的温度设定程序, 和生长 $\text{Ta}_2\text{Pd}_3\text{Te}_5$ 采用的温度程序有明显的不同, 如图 4(b) 所示, 后者降温速率小于前者. 为了验证这个温度程序能否同样获得 $\text{Ta}_2\text{Pd}_3\text{Te}_5$ 晶体, 采用生长 $\text{Ta}_2\text{Pd}_3\text{Te}_5$ 晶体的摩尔比 Ta: Pd: Te = 2:4.5:7.5 进行配料, 采用前者的温度设定程序, 但未成功获得 $\text{Ta}_2\text{Pd}_3\text{Te}_5$ 晶体. 产物中得到有金属光泽的片状晶体, 如图 5 中插图所示. 通过 EDS 确定了该晶体的化学成分, 即 Ta 为 33.6%, Te 为 66.4%, 可认为它很可能是层状的二元碲化物 TaTe₂ [40]. 因此, 本文的验证实验再次说明了在生长不同三元钽基碲化物时的温度设定程序对于成功获得晶体也至关重要. Flux 法中设定较慢的降温速率不是一定有益于成功获得目标晶体, 类似情况在生长另外一个过渡金属碲化物 TaPtTe₅ 中也出现过 [25], 最初在尝试生长 TaPtTe₅ 晶体时, 采取了与生长 TaPdTe_5 一致的温度设定程序, 但未获成功. 通过多次探索, 最终采用快速降温方式, 即 24 h 从 1273 K 快速降温至室温, 成功获得了 TaPtTe₅ 单晶.

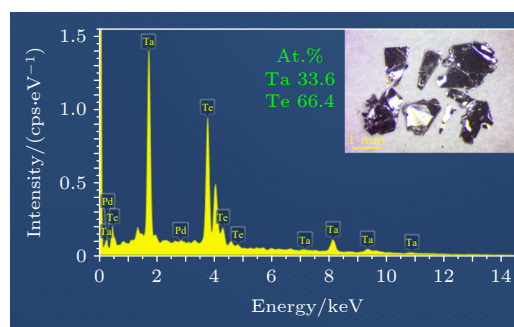


图 5 以摩尔比 Ta: Pd: Te = 2:4.5:7.5 配料和图 4(b) 红线所示温度程序运行后晶体的 EDS 谱图, 插图为显微镜下的晶体照片

Fig. 5. EDS spectrum of the single crystal grown with nominal molar ratio Ta: Pd: Te = 2:4.5:7.5 and heating procedure as shown by the red line plotted in Fig. 4(b). The inset shows the photograph of the as-grown crystals.

4 结 论

本文介绍了利用 Self-flux 法和 CVT 法生长 4 种三元钽碲化物 ($\text{Ta}_4\text{Pd}_3\text{Te}_{16}$, $\text{Ta}_3\text{Pd}_3\text{Te}_{14}$, TaPdTe_5 和 $\text{Ta}_2\text{Pd}_3\text{Te}_5$) 的详细过程, 生长出的数量可观的高质量晶体表面尺寸可以达到 $\sim 2.5 \text{ mm} \times 0.25 \text{ mm}$. 此外, 本文还给出了 CVT 法过程生长 $\text{Ta}_2\text{Pd}_3\text{Te}_5$ 的化学反应方程式, 并对反应的原理进行了介绍. 通过结构表征和变温电阻率数据的分析, 证实了获得的超导体 $\text{Ta}_4\text{Pd}_3\text{Te}_{16}$ 和 $\text{Ta}_3\text{Pd}_3\text{Te}_{14}$ 晶体, 拓扑狄拉克半金属 TaPdTe_5 和拓扑绝缘体 $\text{Ta}_2\text{Pd}_3\text{Te}_5$ 晶体的高质量. 生长出的 $\text{Ta}_4\text{Pd}_3\text{Te}_{16}$ 和 $\text{Ta}_3\text{Pd}_3\text{Te}_{14}$ 晶体的超导转变宽度仅分别为 0.57 K 和 0.13 K, 通过电阻率数据拟合, 获得的拓扑绝缘体 $\text{Ta}_2\text{Pd}_3\text{Te}_5$ 晶体的能隙值为 23.37 meV. 最后, 对利用 Self-flux 法生长上述 4 种三元钽碲化物晶体的生长条件和规律进行了对比分析. 考虑到现存有许多具有类似结构的低维过渡金属碲化物存在, 在其中继续探索超导和拓扑材料并生长出高质量晶体, 无论是对于基础物理研究还是探索潜在的基于量子特性的器件应用都具有十分重要的价值. 因此, 本文讨论的晶体生长规律和详细过程可以为采用类似方法生长其他过渡金属碲化物晶体提供启发和借鉴.

参考文献

- [1] Revolinsky E, Spiering G A, Beerntsen D J 1965 *J. Phys. Chem. Solids* **26** 1029
- [2] Gamble F R, DiSalvo F J, Klemm R A, Geballe T H 1970 *Science* **168** 568
- [3] Morris R C, Coleman R V, Bhandari R 1972 *Phys. Rev. B* **5** 895
- [4] Guillamón I, Suderow H, Rodrigo J G, Vieira S, Rodiere P, Cario L, Navarro-Moratalla E, Martí-Gastaldo C, Coronado E 2011 *New J. Phys.* **13** 103020
- [5] Moncton D E, Axe J D, DiSalvo F J 1975 *Phys. Rev. Lett.* **34** 734
- [6] Wilson J A, Di Salvo F J, Mahajan S 1974 *Phys. Rev. Lett.* **32** 882
- [7] Ali M N, Xiong J, Flynn S, Tao J, Gibson Q D, Schoop L M, Liang T, Haldolaarachchige N, Hirschberger M, Ong N P, Cava R J 2014 *Nature* **514** 205
- [8] Li P, Wen Y, He X, Zhang Q, Xia C, Yu Z M, Yang S A, Zhu Z, Alshareef H N, Zhang X X 2017 *Nat. Commun.* **8** 1
- [9] Deng K, Wan G L, Deng P, et al. 2016 *Nat. Phys.* **12** 1105
- [10] Freitas D C, Rodière P, Osorio M R, et al. 2016 *Phys. Rev. B* **93** 184512
- [11] Malliakas C D, Kanatzidis M G 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 1719
- [12] Soluyanov A A, Gresch D, Wang Z J, Wu Q S, Troyer M, Dai X, Bernevig B A 2015 *Nature* **527** 495
- [13] Wu S F, Fatemi V, Gibson Q D, Watanabe K, Taniguchi T, Cava R J, Jarillo-Herrero P 2018 *Science* **359** 76
- [14] Pell M A, Ibers J A 1997 *Chem. Ber.* **130** 1
- [15] Mitchell K, Ibers J A 2002 *Chem. Rev.* **102** 1929
- [16] Zhang Q, Li G, Rhodes D, Kiswandhi A, Besara T, Zeng B, Sun J, Siegrist T, Johannes M D, Balicas L 2013 *Sci. Rep.* **3** 1
- [17] Lu Y F, Takayama T, Bangura A F, Katsura Y, Hashizume D, Takagi H 2014 *J. Phys. Soc. Jpn.* **83** 023702
- [18] Khim S, Lee B, Choi K Y, Jeon B G, Jang D H, Patil D, Patil S, Kim R, Choi E S, Lee S, Yu J, Kim K H 2013 *New J. Phys.* **15** 123031
- [19] Niu C Q, Yang J H, Li Y K, Chen B, Zhou N, Chen J, Jiang L L, Chen B, Yang X X, Cao C, Dai J H, Xu X F 2013 *Phys. Rev. B* **88** 104507
- [20] Zhang Q R, Rhodes D, Zeng B, Besara T, Siegrist T, Johannes M D, Balicas L 2013 *Phys. Rev. B* **88** 024508
- [21] Yu H Y, Zuo M, Zhang L, Tan S, Zhang C J, Zhang Y H 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 12987
- [22] Jiao W H, Tang Z T, Sun Y L, Liu Y, Tao Q, Feng C M, Zeng Y W, Xu Z A, Cao G H 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 1284
- [23] Jiao W H, He L P, Liu Y, Xu X F, Li Y K, Zhang C H, Zhou N, Xu Z A, Li S Y, Cao G H 2016 *Sci. Rep.* **6** 1
- [24] Jiao W H, Xie X M, Liu Y, Xu X F, Li B, Xu C Q, Liu J Y, Zhou W, Li Y K, Yang H Y, Jiang S, Luo Y K, Zhu Z W, Cao G H 2020 *Phys. Rev. B* **102** 075141
- [25] Jiao W H, Xiao S Z, Li B, Xu C Q, Xie X M, Qiu H Q, Xu X F, Liu Y, Song S J, Zhou W, Zhai H F, Ke X, He S L, Cao G H 2021 *Phys. Rev. B* **103** 125150
- [26] Xu C Q, Liu Y, Cai P G, Li B, Jiao W H, Li Y L, Zhang J Y, Zhou W, Qian B, Jiang X F, Shi Z X, Sankar R, Zhang J L, Yang F, Zhu Z W, Biswas P, Qian D, Ke X L, Xu X F 2020 *The J. Phys. Chem. Lett.* **11** 7782
- [27] Elwell D, Scheel H J, Kaldis E 1976 *J. Electrochem. Soc.* **123** 319C
- [28] Binnewies M, Glaum R, Schmidt M, Schmidt P 2013 *Z. Anorg. All. Chem.* **639** 219
- [29] Mar A, Ibers J A 1991 *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 639
- [30] Liimatta E W, Ibers J A 1989 *J. Solid State Chem.* **78** 7
- [31] Tremel W 1993 *Angew. Chem. Int. Ed.* **32** 1752
- [32] Zhao X M, Zhang K, Cao Z Y, Zhao Z W, Struzhkin V V, Goncharov A F, Wang H K, Gavriluk A G, Mao H K, Chen X J 2020 *Phys. Rev. B* **101** 134506
- [33] Wang X G, Geng D Y, Yan D Y, et al. 2021 *Phys. Rev. B* **104** L241408
- [34] Higashihara N, Okamoto Y, Yoshikawa Y, Yamakawa Y, Takatsu H, Kageyama H, Takenaka K 2021 *J. Phys. Soc. Jpn.* **90** 063705
- [35] Shahi P, Singh D J, Sun J P, Zhao L X, Chen G F, Lv Y Y, Li J, Yan J Q, Mandrus D G, Cheng J G 2018 *Phys. Rev. X* **8** 021055
- [36] Kumar N, Guin S N, Manna K, Shekhar C, Felser C 2021 *Chem. Rev.* **121** 2780
- [37] Yoo Y, DeGregorio Z P, Su Y, Koester S J, Johns J E 2017 *Adv. Mater.* **29** 1605461
- [38] Cho S, Kim S, Kim J H, Zhao J, Seok J, Keum D H, Baik J, Choe D H, Chang K J, Suenaga K, Kim S W, Lee Y H, Yang H 2015 *Science* **349** 625
- [39] Kim H, Johns J E, Yoo Y 2020 *Small* **16** 2002849
- [40] Brown B E 1966 *Acta Crystallogr.* **20** 264

Crystal growth and electronic transport property of ternary Pd-based tellurides*

Qiu Hang-Qiang¹⁾ Xie Xiao-Meng¹⁾ Liu Yi²⁾ Li Yu-Ke³⁾
 Xu Xiao-Feng²⁾ Jiao Wen-He^{1)2)†}

1) (*School of Science, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China*)

2) (*Key Laboratory of Quantum Precision Measurement of Zhejiang Province, School of Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310023, China*)

3) (*School of Physics, Hangzhou Normal University, Hangzhou 311121, China*)

(Received 25 May 2022; revised manuscript received 20 July 2022)

Abstract

Ternary transition-metal chalcogenides are a series of compounds that possess both low-dimensional structures and correlated electrons, and display rich electronic ground states, depending on their different compositions. Among the chalcogen (S, Se, Te), Te has lower electronegativity and heavier atomic mass than S and Se. Thus, transition-metal tellurides take on distinct crystal structures, electronic structures and physical properties. In recent years, we have successively discovered novel superconductors $\text{Ta}_4\text{Pd}_3\text{Te}_{16}$ and $\text{Ta}_3\text{Pd}_3\text{Te}_{14}$, topological Dirac semimetals TaTMTe_5 (TM = Pd, Pt, Ni), etc., further expanding the investigations of physical properties of the family of tellurides and laying a foundation for exploring their potential applications. The basis of further investigating and exploring the potential applications is the obtaining of the high-quality crystals with large dimensions. In this work, we first introduce the whole procedures of the single-crystal growth in growing the four ternary Pd-based tellurides ($\text{Ta}_4\text{Pd}_3\text{Te}_{16}$, $\text{Ta}_3\text{Pd}_3\text{Te}_{14}$, TaPdTe_5 , and $\text{Ta}_2\text{Pd}_3\text{Te}_5$) by employing the self-flux method and chemical vapor transport method, and then give the chemical reaction equations in chemical vapor transport. The superconducting transition width of the $\text{Ta}_4\text{Pd}_3\text{Te}_{16}$ crystal and $\text{Ta}_3\text{Pd}_3\text{Te}_{14}$ crystal are as small as 0.57 K and 0.13 K, respectively, and by fitting the temperature-dependent resistivity of the topological insulator $\text{Ta}_2\text{Pd}_3\text{Te}_5$, the band gap is derived to be 23.37 meV. Finally, we comparatively analyse the crystal-growth processes of the four ternary Pd-based tellurides by employing the flux method, which can provide the inspiration and reference for growing the crystals of other transition-metal tellurides by employing the similar methods.

Keywords: ternary Pd-based telluride, crystal growth, flux method, chemical vapor transport method

PACS: 74.25.F-, 74.70.Xa, 81.10.Aj

DOI: 10.7498/aps.71.20221034

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11974061, U1932155) and the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Grant No. LY19A040002).

† Corresponding author. E-mail: whjiao@zjut.edu.cn



三元钯基碲化物的单晶生长和电输运性质

邱航强 谢晓萌 刘艺 李玉科 许晓峰 焦文鹤

Crystal growth and electronic transport property of ternary Pd-based tellurides

Qiu Hang-Qiang Xie Xiao-Meng Liu Yi Li Yu-Ke Xu Xiao-Feng Jiao Wen-He

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 227401 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20221034

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221034>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

拓扑半金属材料的单晶生长研究进展

Research progress of single crystal growth for topological semimetals

物理学报. 2018, 67(12): 128102 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180796>

112型铁基化合物EuFeAs₂的单晶生长与表征

Single crystal growth and characterization of the 112-type iron-pnictide EuFeAs₂

物理学报. 2018, 67(20): 207403 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181393>

铁基超导1111体系CaFeAsF的单晶生长和物性研究

Single crystal growth and physical property study of 1111-type Fe-based superconducting system CaFeAsF

物理学报. 2018, 67(17): 177401 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181371>

Straining流对柱状晶体在三元过冷熔体中生长的影响

Effect of straining flow on growth of columnar crystal in ternary undercooled melt

物理学报. 2020, 69(11): 116401 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200233>

Ti:MgAl₂O₄激光晶体的提拉法生长及性能表征

Growth and characterization of Ti:MgAl₂O₄ laser crystal by Czochralski method

物理学报. 2020, 69(1): 014210 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191150>

FeSe基超导单晶与薄膜研究新进展:自旋向列序、电子相分离及高临界参数

New progress of FeSe-based superconducting single crystals and films: Spin nematicity, electronic phase separation, and high critical parameters

物理学报. 2018, 67(20): 207410 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181638>