

准二维电荷密度波导体钾紫青铜 $K_x Mo_6 O_{17}$ 单晶样品的制备*

王俊峰¹⁾ 熊 锐¹⁾ 余 恒¹⁾ 李 慧¹⁾ 汤五丰¹⁾ 余祖新¹⁾
石 兢^{1)†} 田德诚¹⁾ 田明亮³⁾ 张裕恒³⁾

¹⁾ 武汉大学物理科学与技术学院, 武汉 430072)

²⁾ 中国科学院国际材料物理中心, 沈阳 110016)

³⁾ 中国科学技术大学结构分析中心, 合肥 230026)

(2003 年 4 月 15 日收到, 2003 年 6 月 25 日收到修改稿)

采用碳酸盐替代高钼酸盐电解还原的方法成功制备出了准二维电荷密度波导体钾紫青铜单晶. 通过 x 射线衍射、透射电子显微术等方法对单晶进行结构分析表明: 晶胞参数 $a = b = 0.5540\text{nm}$, $c = 1.3508\text{nm}$, 单晶为三角晶系, 对称群为 $P\bar{3}$. 电阻温度关系曲线的测量显示: 钾紫青铜 $K_x Mo_6 O_{17}$ 单晶在 112K 附近发生金属到金属的 Peierls 相变.

关键词: 钾紫青铜, 电荷密度波, Peierls 相变

PACC: 7145L, 6110M

1. 引 言

钼类青铜 $A_x Mo_y O_z$ (A 通常为碱金属或 Tl) 是一类典型的低维材料, 由于它们具有与电荷密度波 (CDW)、自旋密度波 (SDW) 及超导相联系的奇异性质^[1,2], 因而受到了人们广泛的关注. 已知钼类青铜 $A_x Mo_y O_z$ 晶体主要有三种, 分别为蓝青铜 $A_{0.33} MoO_3$ 、紫青铜 $A_x Mo_6 O_{17}$ 和红青铜 $A_{0.33} MoO_3$. 蓝青铜 $A_{0.33} MoO_3$ 在常温下是一种准一维导体, 在 180K 附近发生金属到半导体的 Peierls 相变, 并伴随产生电荷密度波. 电荷密度波的耦合电子集体行为, 使得蓝青铜在低温下具有如非线性电导、窄带噪声、阈值电场等一系列奇异性质^[3,4]; 钼紫青铜 $A_x Mo_6 O_{17}$ 通常是准二维结构导体, $Na_x Mo_6 O_{17}$, $K_x Mo_6 O_{17}$ 和 $Tl_x Mo_6 O_{17}$ 紫青铜, 分别在 80, 120 和 113K 附近发生金属到金属的 Peierls 相变, 并具有正磁阻效应和 Shubnikov-de Hass 量子振荡效应等^[5,6]; 钼红青铜 $A_{0.33} MoO_3$ 同样是准二维结构导体, 在实验已观察的温区内表现出典型的半导体特征行为^[7,8]. 长期以来, 对钼青铜的

研究主要集中在准一维蓝青铜中. 从 20 世纪 90 年代中后期开始, 人们逐渐重视起准二维紫青铜的研究^[5,6]. 然而到目前为止, 对于紫青铜仍然有一些问题有待进一步研究. 首先, 对于二维紫青铜导体中正的磁阻效应是由磁击穿所致, 还是弱的反铁磁自旋密度波行为^[9], 尚无定论. 第二, 关于低温电荷密度波态钼紫青铜费米面的结构, 不同的理论之间, 理论与实验之间尚存在差异^[10-12]. 第三, 紫青铜 $A_x Mo_6 O_{17}$ 化合物中 x 含量的问题, 不同的文献给出了不同的紫青铜化学式, 如文献 [1,9,10] 给出 $x = 0.9$; 文献 [2-8,11,12] 给出 $x = 1.0$; 文献 [13] 给出的化学式则为 $Na_{0.88} Mo_6 O_{17}$, $Na_{0.9} Mo_6 O_{17}$ 和 $K_{0.85} Mo_6 O_{17}$. 另外, 比较准一维钼蓝青铜, 准二维钼紫青铜单晶生长的难度大, 得到的单晶尺寸小, 这是阻碍紫青铜研究深入的一个主要原因. 因此制备出相对尺寸大、质量高的单晶对紫青铜的深入研究很有必要. 我们经过长期探索已生长出相对大尺寸、高质量的钼青铜单晶, 最近已报告了关于钼紫青铜单晶磁量子输运性质等研究成果^[5,6]. 本文则着重报道关于单晶生长的详细结果.

传统的制备钼类青铜单晶的方法主要有三种:

* 国家自然科学基金(批准号: 10174056)资助的课题.

† 通讯联系人.

熔融反应法、温度梯度流法和电解还原法. 第一种方法的生长工艺复杂, 周期长, 且晶体的质量低; 第二种方法虽然能长出高质量的单晶, 但它对温度梯度、原料组分非常敏感, 且单晶制备成功率较低, 体积小, 所以本文采用第三种方法. 通常这种方法所用原料主要是 A_2MoO_4 和 MoO_3 , 但高钼酸盐来源困难且价格昂贵. 本文主要介绍我们用价格较低的常规碳酸盐替代高钼酸盐, 利用电解还原法生长出相对尺寸大、质量高的钾钼紫青铜单晶的方法, 以及对其结构和电输运测量的结果.

2. 实验方法

本文用熔盐电解还原法制备 $K_xMo_6O_{17}$ 单晶样品, 生长装置如图 1 所示. 制备样品的原料为 99% 的无水 K_2CO_3 和 99.5% 的 MoO_3 , 用 JWT-702 型温控仪进行控温, XMZH 数显温度测量仪显示温度, YP-1B 型精密稳流电源提供电压. 阳极通常选用 $6\text{mm} \times 6\text{mm}$ 大小的铂片, 阴极选用直径为 0.5mm 的铂丝. 实验开始时, 将 K_2CO_3 和 MoO_3 按适当的摩尔比例 (总量为 60g) 配制, 混合均匀后倒入刚玉坩埚中. 先将炉温升高到 610°C 附近, 使得混合物原料完全熔化, 保温 2h ; 然后缓慢降温使得温度略高于混合物的熔化温度, 继续保温 2h 后开始电解. 电解数小时后即可在阴极上生长出一定尺寸的单晶样品. 得到的单晶平均尺寸约为 $2\text{mm} \times 3\text{mm} \times 1\text{mm}$, 以上步骤重复进行, 60g 总量的混合物可以电解 15d 左右. 电解过程中化学反应式为



单晶的结构分别采用 x 射线衍射 (XRD) 与透射电子显微术 (TEM) 两种方法进行分析. 将单晶研磨后在 RIGAKU D/MAX-3B 多晶转靶衍射仪上做室温粉末 XRD 实验. 实验中管压为 30kV , 管流为 30mA , 扫描范围为 $10^\circ < 2\theta < 85^\circ$, 扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$; 用 JEM2010 型透射电子显微镜对单晶样品做室温 TEM 衍射花样的拍摄, 加速电压为 200kV (电子波长 $\lambda = 0.00251\text{nm}$).

电阻随温度变化关系曲线的测量采用四端引线法. 用于实验测量的单晶尺寸分别为 $3\text{mm} \times 1\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ 左右. 为保持良好的欧姆接触, 先在样品两端镀上一层金膜, 然后用标准导电银胶粘接所需测量用铜导线, 经过数小时的热处理 (温度为 150°C), 导线电阻和接触电阻远小于样品电阻. 依靠氦循环的

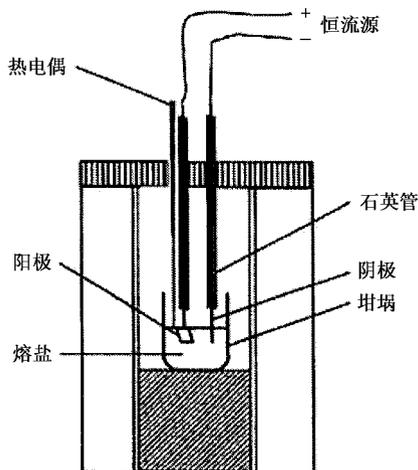


图 1 $K_xMo_6O_{17}$ 单晶生长装置图

G-M 制冷机和 LakeShore 340 型温控仪协同实现程序控制的升降温过程. 测量的温度范围从室温到 10K 附近. 电流由 KEITHLEY 2400 恒流源提供, 电压测量由 KEITHLEY 2182 型纳伏表完成, 整个测量过程由计算机程序自动控制.

3. 结果与分析

表 1 给出各类钼青铜的生长条件和摩尔配比. 从表 1 可以看出紫青铜的生长由原料摩尔配比、电解温度和电解电流三个条件控制. 不同的摩尔配比将分别得到紫青铜、红青铜和蓝青铜. 紫青铜的电解温度分别在 $590\text{—}610^\circ\text{C}$ 之间, 电解的温度不能太高, 否则熔盐对晶体的溶解速度大于晶体生长速度, 在阴极上就长不出晶体. 电解电流大小要合适, 电流过大, 晶体生长的速度过快, 会带来大量的杂质和缺陷, 影响单晶的质量; 电流太小, 晶体生长的速度慢, 加上熔盐对晶体的溶解作用, 制备晶体的尺寸小. 一般情况下, 电解电流在 $40\text{—}50\text{mA}$ 之内为宜. 实验得到的单晶典型尺寸一般为 $2\text{mm} \times 3\text{mm} \times 1\text{mm}$, 最大尺寸可达 $8\text{mm} \times 5\text{mm} \times 2.5\text{mm}$.

表 1 各类钼青铜的生长条件和摩尔配比

	紫青铜 $K_xMo_6O_{17}$	红青铜 $K_{0.33}Mo_6O_3$	蓝青铜 $K_{0.3}Mo_6O_3$
摩尔配比 ($K_2CO_3 : MoO_3$)	1:5.8	1:3.3	1:4.1
电解温度/ $^\circ\text{C}$	590—610	590—610	570—590
电解电流/ mA	40—60	20—40	20—40

图 2 为单晶样品研磨后的室温粉末 XRD 图, 用

最小二乘法对衍射数据进行计算,得到样品的晶胞参数 $a = b = 0.5540\text{nm}$, $c = 1.3508\text{nm}$,单晶为三角晶系,对称群为 $P\bar{3}$.

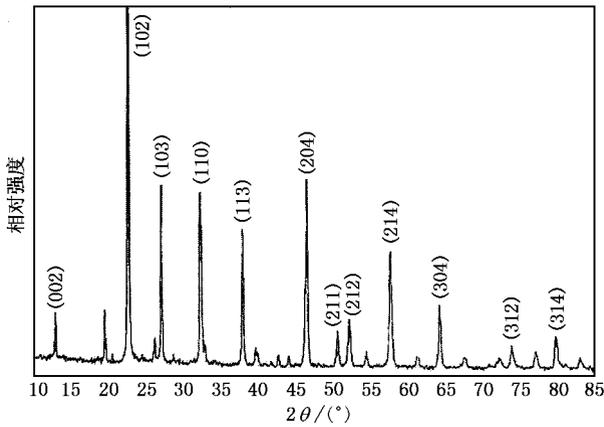


图2 样品的室温粉末衍射图

图3为单晶样品在室温下TEM衍射花样照片.由于单晶电子衍射图实际上是一个二维倒易平面上阵点的投影,因此每一个衍射斑点与晶体的一簇晶面对应.由电子衍射基本公式 $Rd = L\lambda$ 即可求出晶面间距 d (其中 R 为衍射斑点中心到透射斑点中心的距离)通过与标准物质粉末衍射卡片给出的面间距的比较,确定与 d 值相符合的晶面族 $\{h_i k_i l_i\}$,其余各斑点指数可根据已确定的两斑点指数矢量相加来确定.由三角晶系的面间距公式可以求出晶胞参数 a, b, c ,并利用晶带定理给出晶带轴指数 $[uvw]$ ^[14].根据电子显微镜照片给出的数据求得 $a = b = 0.5660\text{nm}$, $c = 1.3940\text{nm}$.用TEM研究紫青铜结构的方法,在文献中尚未发现,本文用这种方法给出了紫青铜的结构参数.

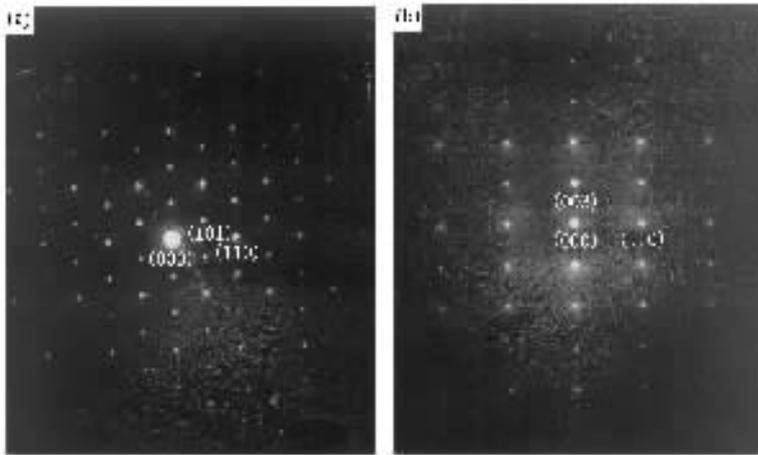


图3 (a) $[1\bar{1}1]$ 晶带上的TEM图 (b) $[3\bar{3}0]$ 晶带上的TEM图

表2 紫青铜 $K_x Mo_6 O_{17}$ 单晶的结构参数

	文献 [15]	PDF 24-0879	XRD 结果	TEM 结果
晶格类型	三角晶系	六角晶系	三角晶系	三角晶系
对称群	$P\bar{3}$	$P\bar{3}$	$P\bar{3}$	$P\bar{3}$
$a, b/\text{nm}$	0.5538	0.5520	0.5540	0.5660
c/nm	1.3656	1.3490	1.3508	1.3940

表2给出紫青铜 $K_x Mo_6 O_{17}$ 单晶的结构参数数据,第一列是 Vincent 等人^[15]用高钼酸盐为原料得到的结构参数,第二列是国际 x 射线粉末衍射联合会 (JCPDS) 给出的 PDF 卡片数据,后面两列分别是我们通过 XRD 和 TEM 计算得到的结果.从表2可以

看出,我们的 XRD 结果比 PDF 卡片给出的结果稍稍偏大,与 Vincent 等人的结果接近,其结果在实验误差允许范围之内;TEM 的结果比 PDF 卡片的结果偏大,误差主要由衍射斑点中心到透射斑点中心的距离测量误差所致.

图4给出单晶样品的电阻随温度变化曲线.从图4不难发现,当温度高于 112K 时,样品电阻随温度下降而减小,呈现出良好的金属特性;当温度降到 112K 以下时,电阻开始随温度的下降而上升,到 80K 时达到最大值;从 80 到 20K 附近,电阻又开始下降,呈现出金属特性.样品在 112K 左右发生了一个 Peierls 相变,由于二维材料的结构畸变所引起的

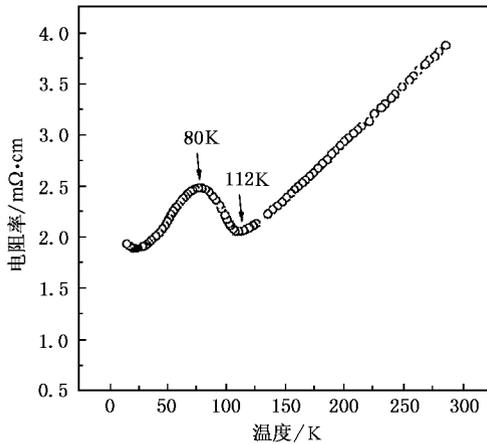


图 4 样品的电阻温度曲线

能谱跳跃通常小于链间耦合引起的能带展宽,费米面并不完全与布里渊区重合,能隙只能部分打开,因此相变后仍为金属态.对于在 80 到 112K 温度范围内,电阻随温度的降低而增大的原因可能有以下两

个方面:1. 由于温度下降造成结构畸变的加剧,使得二维导体由此产生的能谱跳跃增大,费米面逐渐打开,导致了载流子的减少;2. 结构畸变伴随电荷密度波凝聚体的形成,使得参与导电的正常电子数目减少,从而导致电阻的上升.

4. 结 论

本文结果表明,用碳酸盐替代高钼酸盐电解还原的方法能够获得相对尺寸大,质量高的钾紫青铜单晶样品;XRD 测得其晶胞参数 $a = b = 0.5540\text{nm}$, $c = 1.3508\text{nm}$,单晶为三角晶系,对称群为 $P\bar{3}$;TEM 测量结果 $a = b = 0.5660\text{nm}$, $c = 1.3940\text{nm}$,单晶为三角晶系,对称群为 $P\bar{3}$.对电阻温度关系曲线的测量显示,紫青铜 $K_x\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ 单晶在 112K 附近发生金属到金属的 Peierls 相变.

- [1] Greenblatt M 1988 *Chem. Rev.* **88** 31
- [2] Duams J *et al* 1993 *Int. J. Mod. Phys. B* **7** 4045
- [3] Jing X N *et al* 2001 *Phys. Rev. B* **63** 63
- [4] Tian M L, Mao Z Q and Shi J 1997 *Phys. Rev. B* **55** 2107
- [5] Tian M L, Yue S, Li S Y and Zhang Y H 2001 *Appl. Phys. Lett.* **89** 3408
- [6] Tian M L, Yue S, Shi J, Li S Y and Zhang Y H 2001 *J. Phys.: Condens. Matter* **13** 311
- [7] Dumas J and Schlenker C 1993 *Int. J. Mod. Phys. B* **7** 4049
- [8] Xiong R *et al* 2001 *J. Mater. Sci.* **36** 5511
- [9] Schlenker C and Dumas J 1995 *Philos. Mag. B* **52** 643
- [10] Whangbo M H and Schneemeyer L F 1986 *Inorg. Chem.* **25** 2424
- [11] Whangbo M H, Cannadell E, Foury P and Pouget J P 1991 *Science* **252** 96
- [12] Cannadell E and Whangbo M H 1991 *Chem. Rev.* **91** 965
Cannadell E and Whangbo M H 1991 *Phys. Rev. B* **43** 1894
- [13] International Centre for Diffraction Data, ICOD-PDF 24-0879
- [14] Meng Q C 1998 *Transmission Electron Micrology* (Harbin: Harbin Institute of Technology Press) p15 [in Chinese] 孟庆昌 1998 *透射电子显微学* (哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社) 第 15 页]
- [15] Vincent H, Chedira M, Marcus J, Mercier J and Schlenker C 1983 *Solid State Chem.* **47** 113

Crystal growth of quasi-two-dimensional purple bronze $K_x Mo_6 O_{17}$ *

Wang Jun-Feng¹⁾ Xiong Rui¹⁾ Yu Heng¹⁾ Li Hui¹⁾ Tang Wu-Feng¹⁾ Yu Zu-Xin¹⁾
Shi Jing^{1)†} Tian De-Cheng¹⁾ Tian Ming-Liang³⁾ Zhang Yu-Heng³⁾

¹⁾ Department of Physics, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

²⁾ International Center for Materials Physics, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

³⁾ Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(Received 15 April 2003 ; revised manuscript received 25 June 2003)

Abstract

Purple bronze $K_x Mo_6 O_{17}$ single crystals are successfully grown by electrolytic reduction method from the melts of $K_2 CO_3$ and MoO_3 . The detailed process of the preparation is reported. The structure of the single crystals are investigated with x-ray diffraction and Transmission electron microscope. The results show that the crystals have large sizes and high qualities. The unit cell parameters are $a = b = 0.5540 nm$, $c = 1.3508 nm$, and the crystal structure is refined to be trigonal with space group $P\bar{3}$. The temperature dependence of resistance reveals that the compounds undergo Peierls phase transition at 112K.

Keywords : potassium purple bronze , charge density wave , Peierls phase transition

PACC : 7145L , 6110M

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10174056).

† Corresponding author.