

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

子計畫三：鈦氧 2116 系相圖鎢氧化物與製程之研究

計畫類別：整合型計畫

計畫編號：NSC91-2112-M-032-018-

執行期間：91 年 08 月 01 日至 93 年 01 月 31 日

執行單位：淡江大學物理系

計畫主持人：錢凡之

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 93 年 5 月 3 日

過去一年多以來，我們對於鎢的氧化物體系做了更多的研究，發現在以 WO_6 八面體為基本建構元素，滲雜鹼金屬 M ($M = K, Na, Rb$) 後所形成的超導材料 M_xWO_3 [1] [2] 中，有一些過去沒有注意到的電性、磁性行為與奈米結構。

一、 $WO_{3-\delta}$ 系統的磁性與電性

在 Rb_xWO_y 系列中，我們觀察到了因為材料中氧含量 y 的改變引起的金屬與非金屬相變 [3][4]，而其中 Rb 原子的滲雜量 x 對這個現象並沒有明顯的影響。如圖一與圖二， $Rb_{0.23}WO_y$ 的相變氧含量 y 為 3.0 時，室溫電阻率從氧含量 y 小於 3.0 的 10^{-4} -cm，躍升為 y 大於等於 3.0 的 10^1 -cm，增加了約四個數量級。但是當我們改變 Rb_xWO_y 的 Rb 原子的滲雜量 x ， $0.19 < x < 0.27$ 時，其金屬與非金屬相變發生時的氧含量值，卻沒有隨之變化。而 x 光繞射結果顯示出， Rb_xWO_y 的晶格結構參數受到氧含量變化的影響較大，相對的，Rb 原子的滲雜量對晶格結構參數的影響則很不顯著。因此可能是晶格結構的變化對傳導能帶產生了重要的影響，譬如說，在傳導帶與共價間形成了能隙，而傳導帶則可能是由 $W5d(t_{2g})$ 與 $O2p$ 混成的軌域。但是在我們最近的吸收光譜與 photoemission 實驗中並沒有觀察到預期中的效應。我們需要更多與更仔細的實驗數據來驗證我們的想法。

另外，在根據 Rb_xWO_y 的超導溫度 T_c 、氧含量 y 與 Rb 原子的滲雜量 x 所建構的相圖 [4]，如圖三與圖四，我們發現一個超導壓抑區塊（或非超導區塊），夾在兩個超導區域中間，其中超導壓抑區塊的 T_c 不高於 2K，在氧含量較小的超導區域中 T_c 約為 3K，而在氧含量較大的超導區域中 T_c 約為 3K 與 7K 之間。這個非超導區塊的邊界同時受到了 Rb 原子的滲雜量與氧含量的影響，隨著 Rb 原子的滲雜量的增加，邊界朝著氧含量大的方向移動。而根據初步 Meisner 效應的量測結果，這兩個超導區域呈現出顯著不同的反磁效應，氧含量較大的超導區域的反磁效應非常微弱，較氧含量較小的超導區域的小了兩個數量級，顯示出這兩塊區域的超導緣由可能不一樣，這也可能是長期以來 Rb_xWO_y 的超導溫度 T_c 與 Rb 原子滲雜量的關係引起困擾的地方 [5]，造成這個現象的原因正是我們要探討的課題之一。

第三是在具有正立方體晶格結構 $Na_xGe_yWO_3$ 的單晶中，我們觀察到約在 340K 附近的一個磁相變 [6]，至於它是類似 spin glass 或 ferrimagnetism 的行為，還需要更多的證據來決定，但是對上述的磁性行為而言，如此高的相變溫度是不太尋常的 [7]。

二、 $WO_{3-\delta}$ 系統的奈米結構與其物理特性

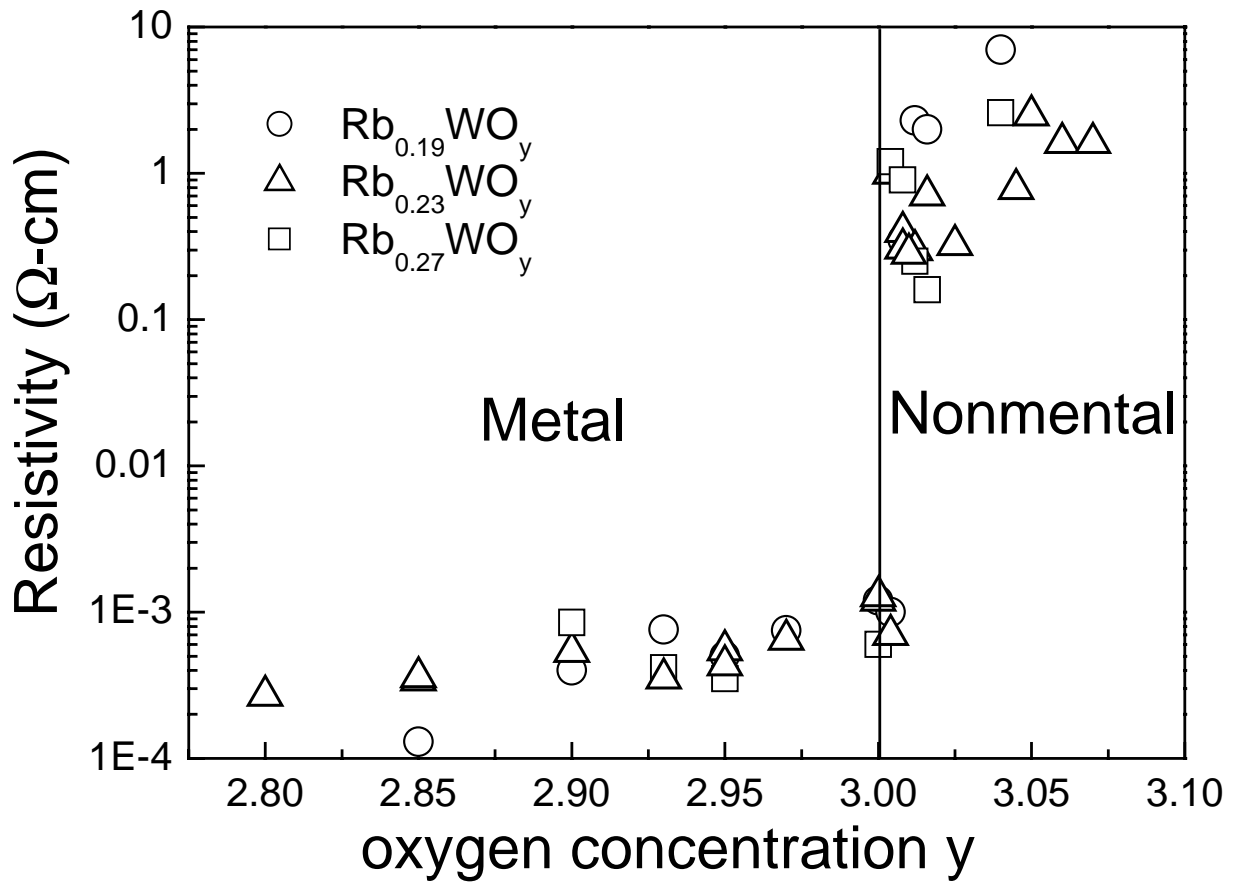
我們製成了一些以起始化學成分為 $Na_{0.25}Ge_{0.09}WO_3$ 的粗細不同材質很脆的奈米線 [6]，如圖五。根據我們從 x 光繞射與 Rietveld 分析的結果，如圖六，發現這些奈米線的主要構成化合物為正交晶體 W_8O_{21} ，其晶格結構屬於 Pbam 空間群，晶格參數 $a = 21.9$ Å、 $b = 19.8$ Å、 $c = 3.76$ Å。EDAX 的結果顯示，其成分中含有少量的 Na，但是 Ge 的成分卻少到無法偵測。而進一步以高解析度穿透式電子顯微鏡 (HRTEM) 探測，發現它們的直徑範圍分布很廣，約為 100 奈米至 10^3 奈米，其表層有良好的層狀結構，週期約為 13 Å，但是在深入到奈米線的內部之後，這個層狀結構逐漸消失而形成非晶體，如圖七。

綜合 HRTEM 與 X 光繞射的數據，我們初步研判，它們可能是由延著 ab 平面攤開的正交晶體 W_8O_{21} 捲曲而成的。它們都具有與銅相當的良好導電性，如圖八。它也有顯著的磁性異常行為，如圖九，至於這個行為具有什麼意義，以及這個行為是來自於表層晶體或內部非晶體，還需要更多的研究。在製備過程方面我們將採用一些新的方法，譬如說，採用 $K_2Ti_6O_{13}$ 製備時所使用的 hydrothermal 方法[8]，來進一步探研這個課題。

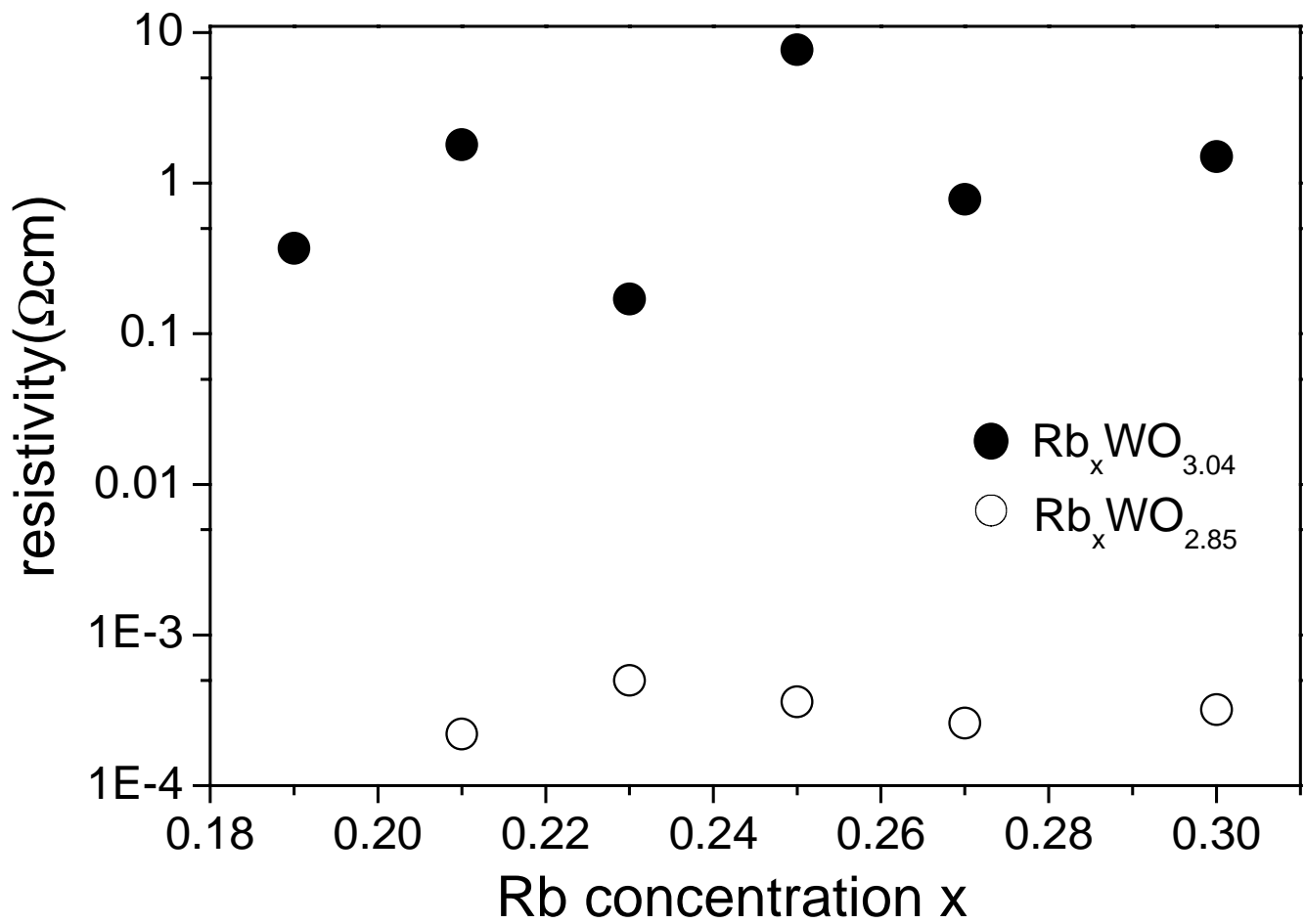
綜言之，我們觀察到了許多新現象，遭遇到了許多新問題。希望這些問題的釐清可以對氧化物超導機制的建立與研發新的超導體材料有一些助益。而鎢系氧化物的奈米結構也是一個新的、有趣的、待探討的課題。

參考文獻：

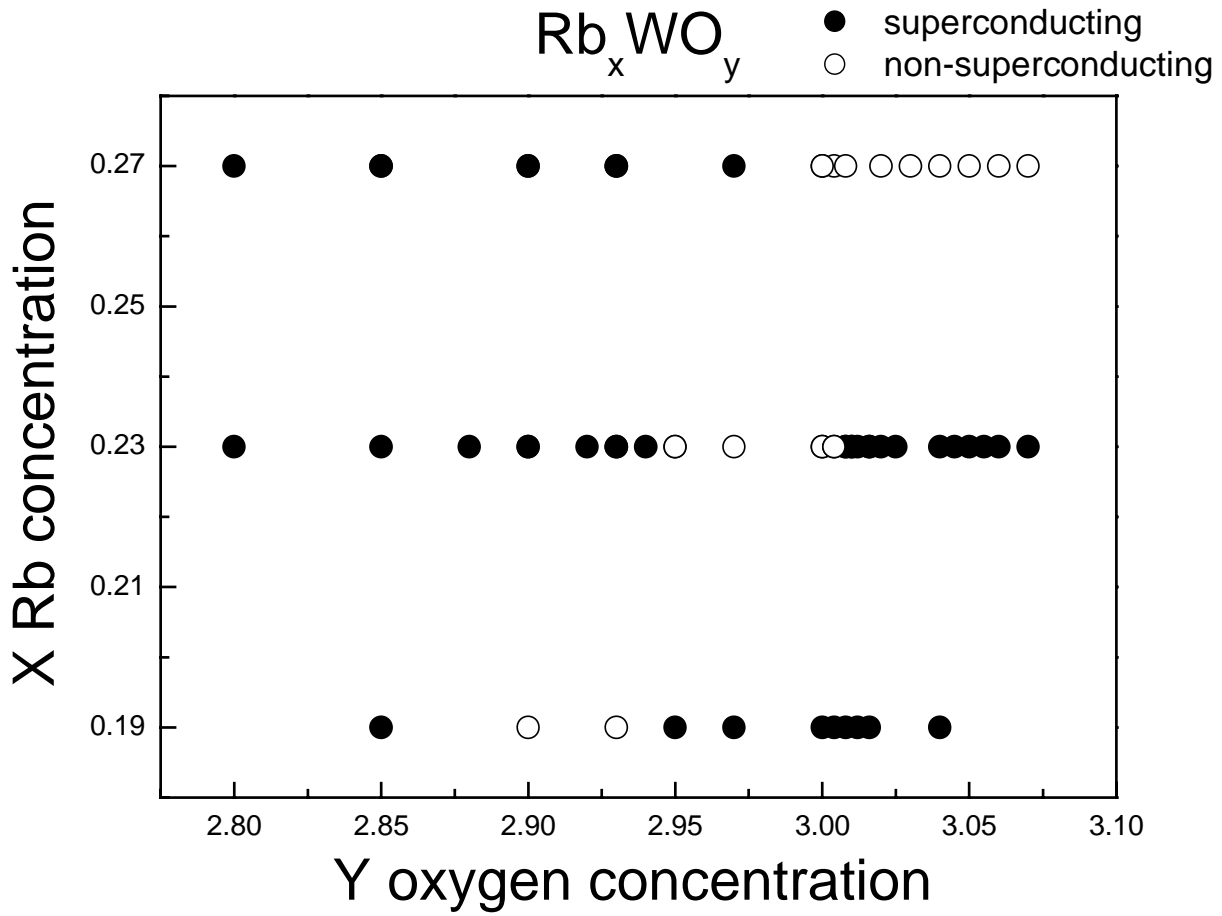
1. C.J. Raub, A.R. Sweedler, M.A. Jensen, S. Broadston, and B.T. Matthias, *Phys. Rev. Lett.* **13**, 746 (1964).
2. A. Magneli, *Acta Chem. Scand.* (1947-1973) **7**, 315 (1953).
3. L. C. Ting, H. H. Hsieh, C. T. Huang, C. B. Wang, D. C. Ling, K. J. Huang, S. J. Chang, H. H. Kang, F. Z. Chien and P. H. Hor, Metal-Nonmetal Transition in Rubidium Tungsten Bronze Rb_xWO_y , *Journal of Superconductivity : Incorporating Novel Magnetism*, Vol. 15, No.6, 675 (2002.12).
4. 康皓翔，淡江大學碩士論文，探討氧含量對鉬鎢氧化物金屬與非金屬相變及超導性質之影響 (2003.6)
5. R. Brusetti, P. Haen, and J. Marcus, *Phys. Rev. B* **65**, 144528 (2002).
6. 張詔智，淡江大學碩士論文，鈉鎢氧化物摻雜鎳之晶體結構、電性與磁性之研究 (2003.6)
7. K. H. Fisher and J. A. Hertz, "Spin Glass", Cambridge University Press 1991.
8. G. H. Du, Q. Chen, P. D. Han, Y. Yu, and L. M. Peng, *Phys. Rev. B* **67**, 035323 (2003).



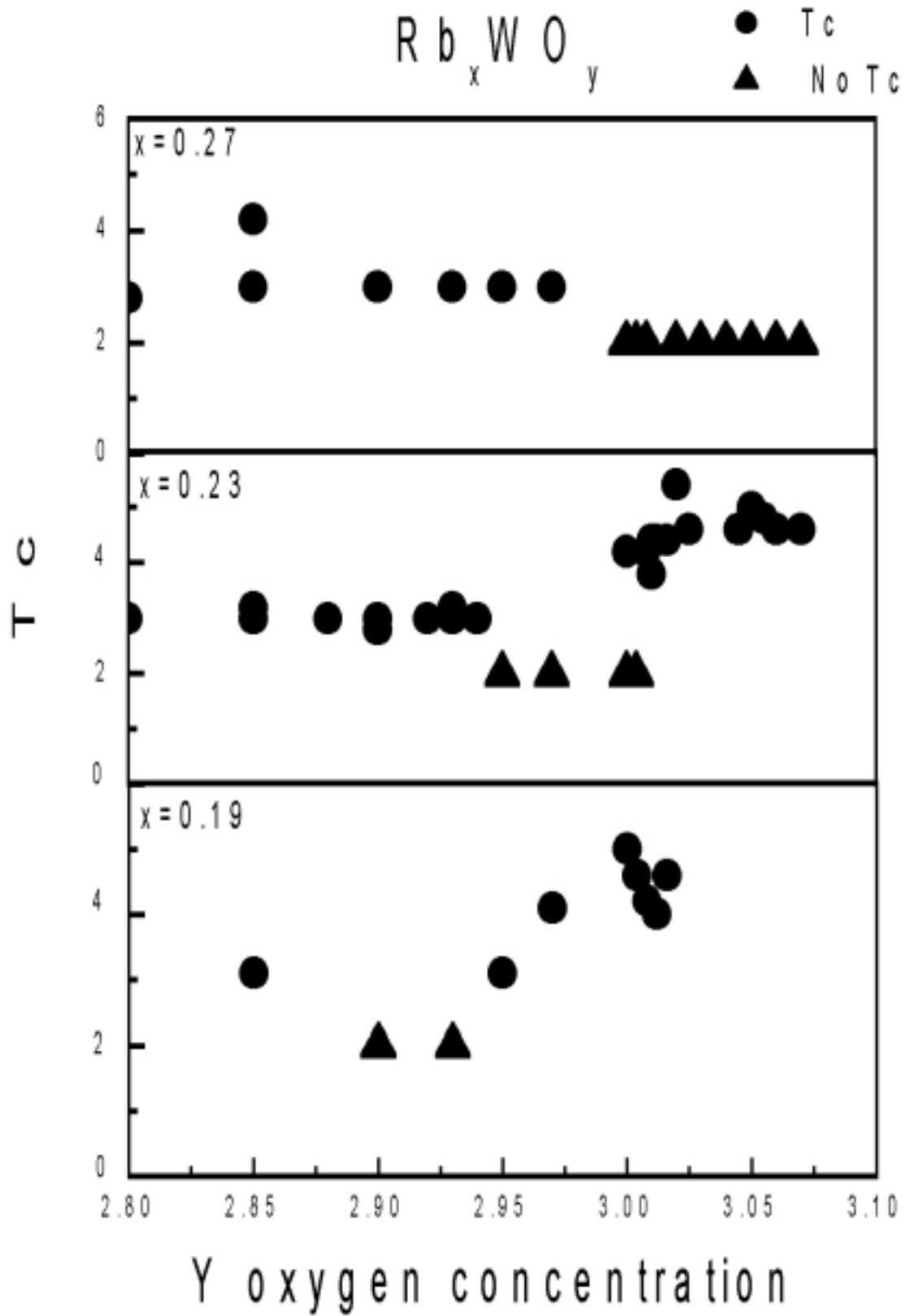
圖一 當 Rb 原子含量 x 為 0.19, 0.23 與 0.27, 氧含量 y 介於 2.8 到 3.1 之間, Rb_xWO_y 的室溫電阻率變化圖



圖二 氧含量為 2.85 與 3.04 時, Rb_xWO_y 室溫電阻率隨 Rb 原子含量的變化圖.

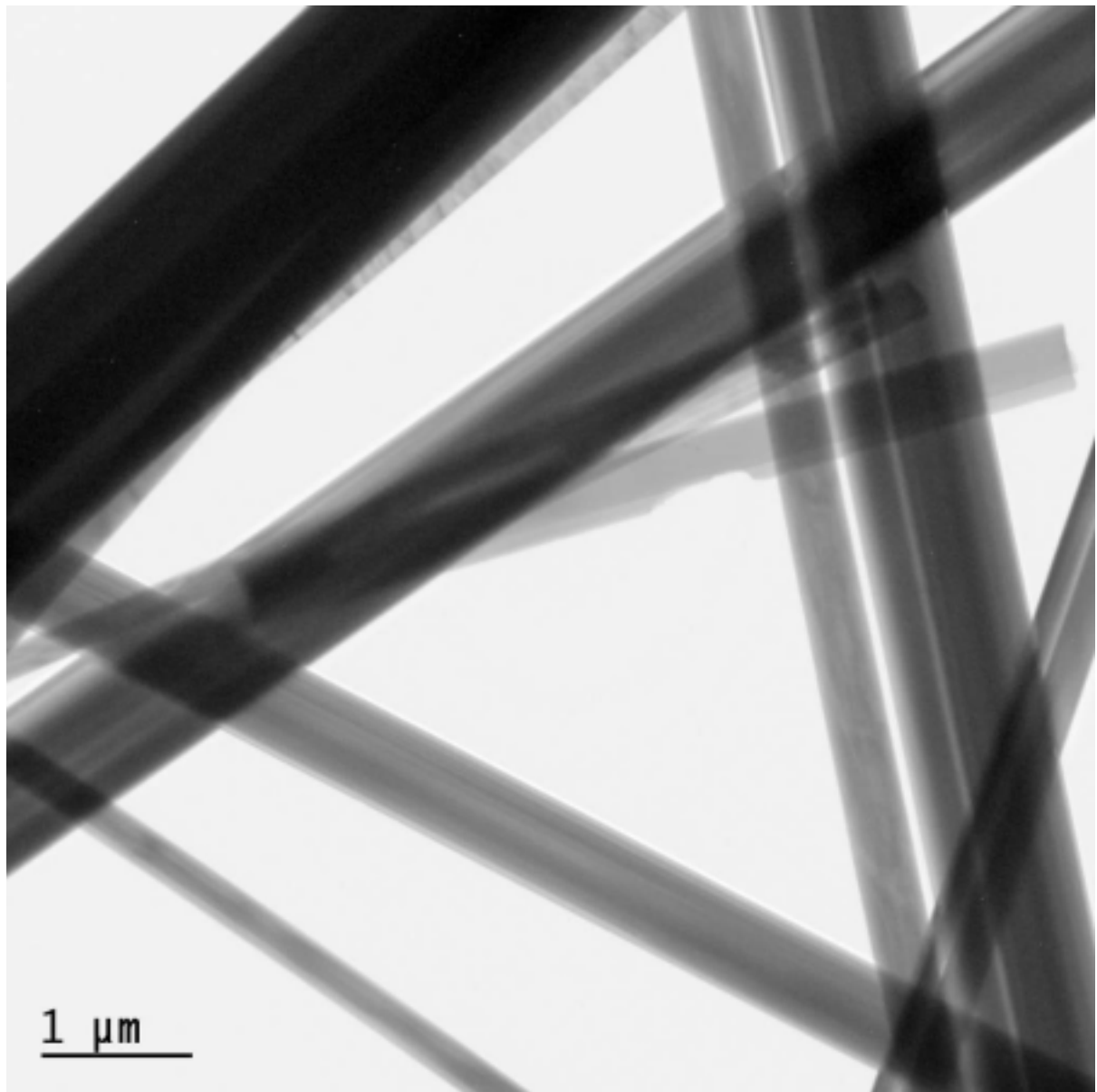


圖三 Rb_xWO_y 的超導相圖，其中空心符號所代表的區域超導溫度小於 2K，會隨著 Rb 原子含量 x 增加，向氧含量大的方向移動

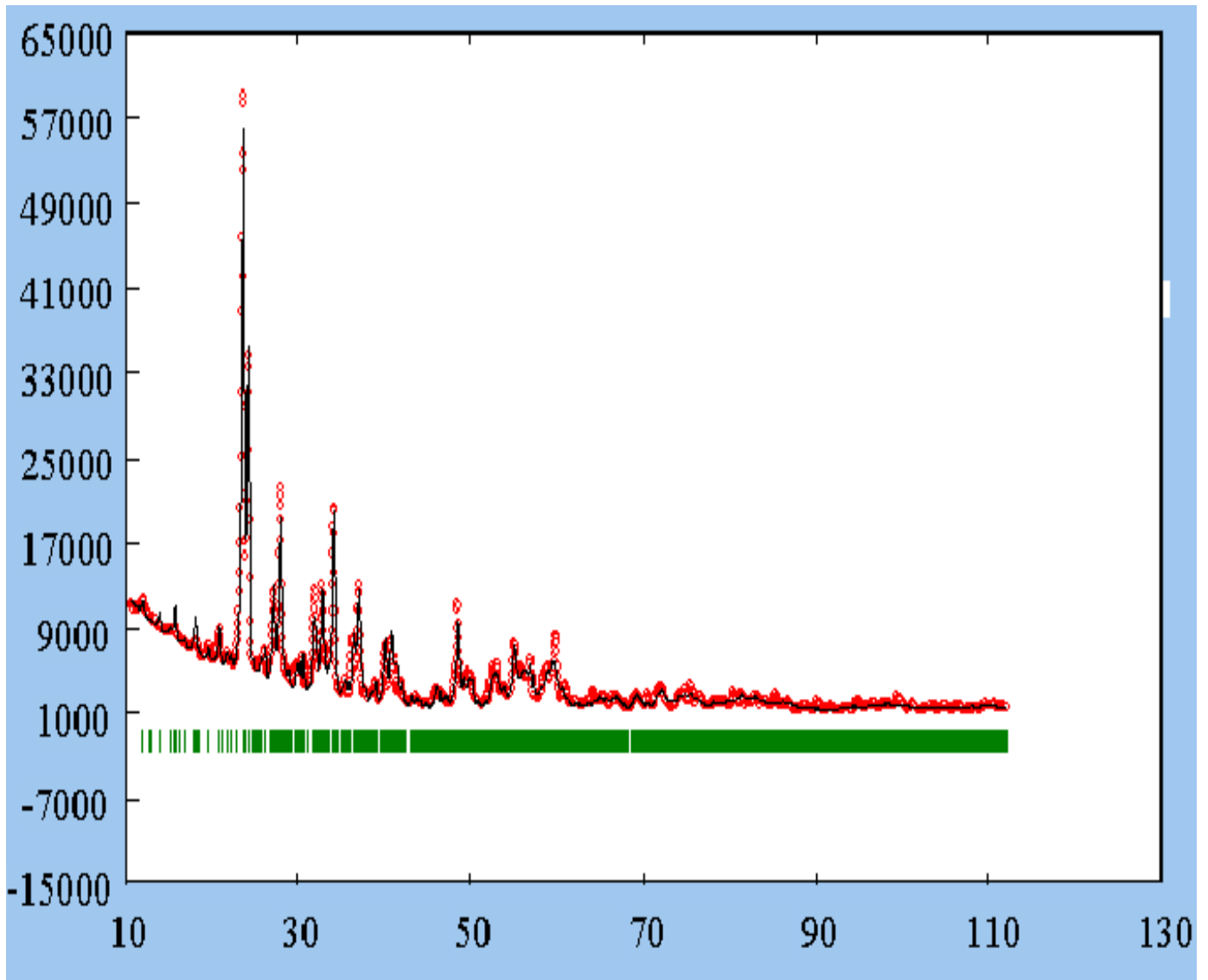


圖四 Rb_xWO_y 的超導溫度 T_c , 隨氧含量 y 與 Rb 原子含量 x 變化圖。

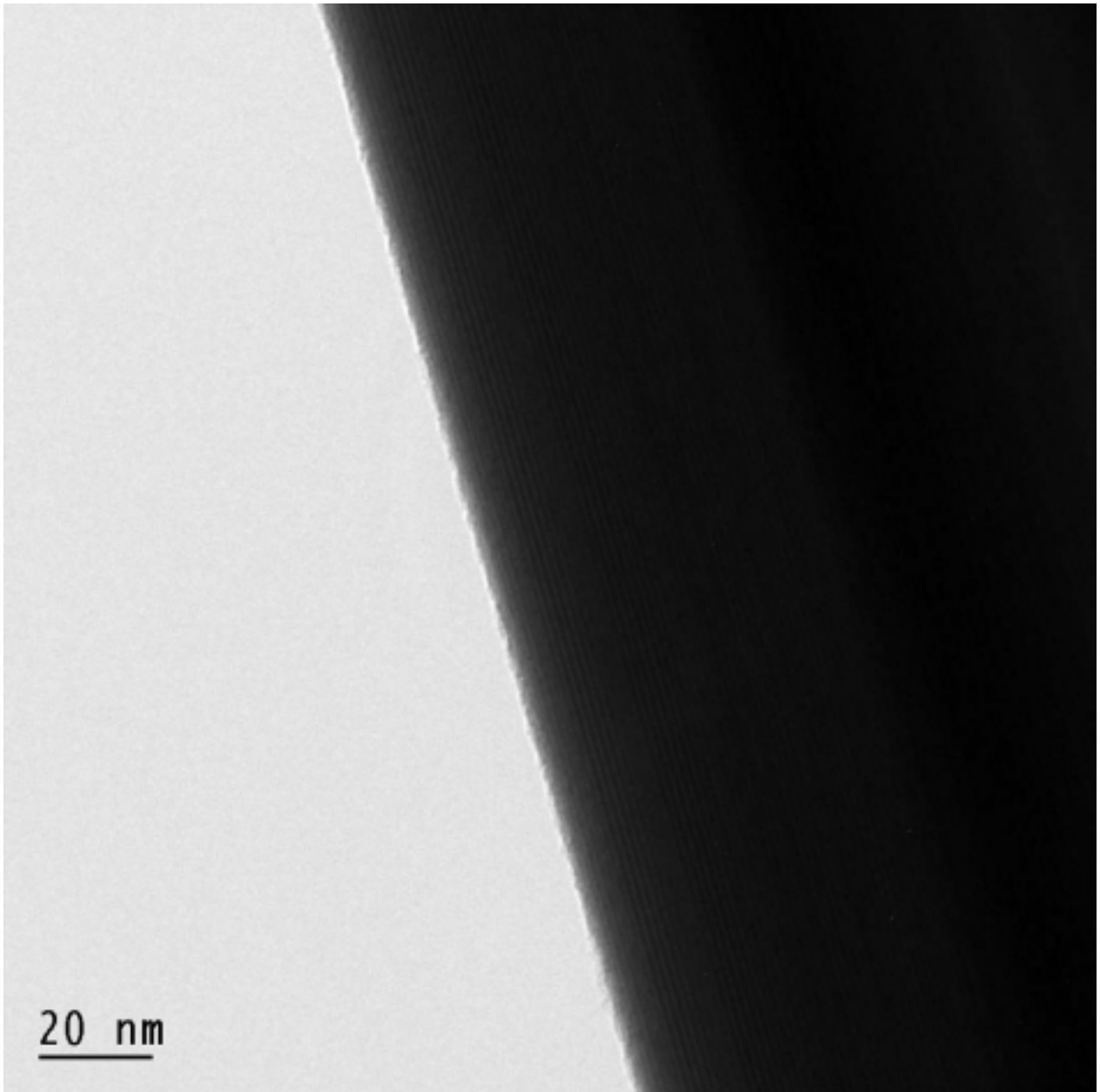
其中三角形符號代表 T_c 小於 2K。



圖五 由高解析度穿透式電子顯微鏡（HRTEM）所攝得的 $\text{Na}_{0.25}\text{Ge}_{0.09}\text{WO}_3$ 粗細不等的奈米線影像。

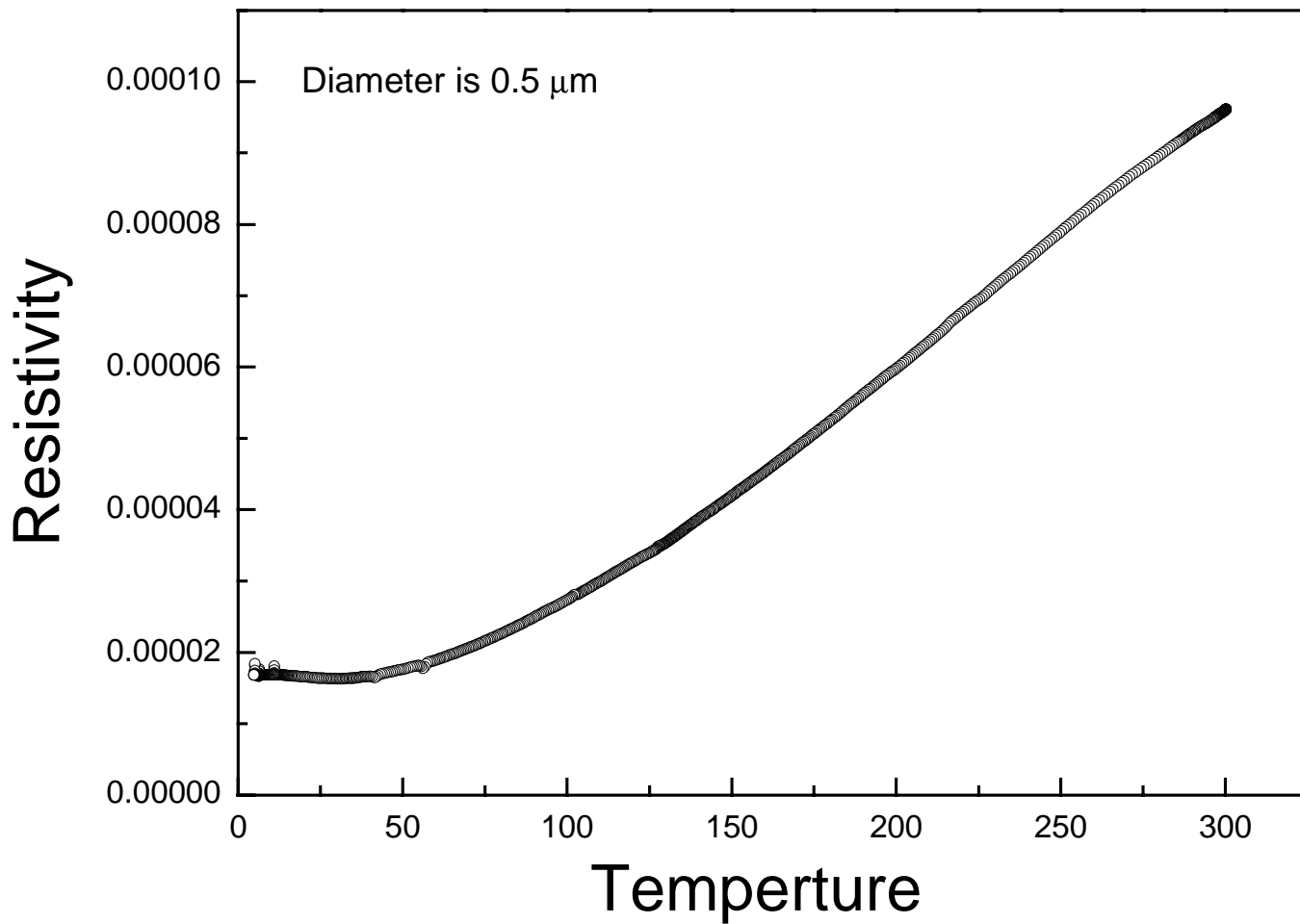


圖六 $\text{Na}_{0.25}\text{Ge}_{0.09}\text{W}_3$ 奈米線經 XRD 分析後, Rietveld 精算結果, 發現其晶格結構為正交晶體 W_8O_{21} .

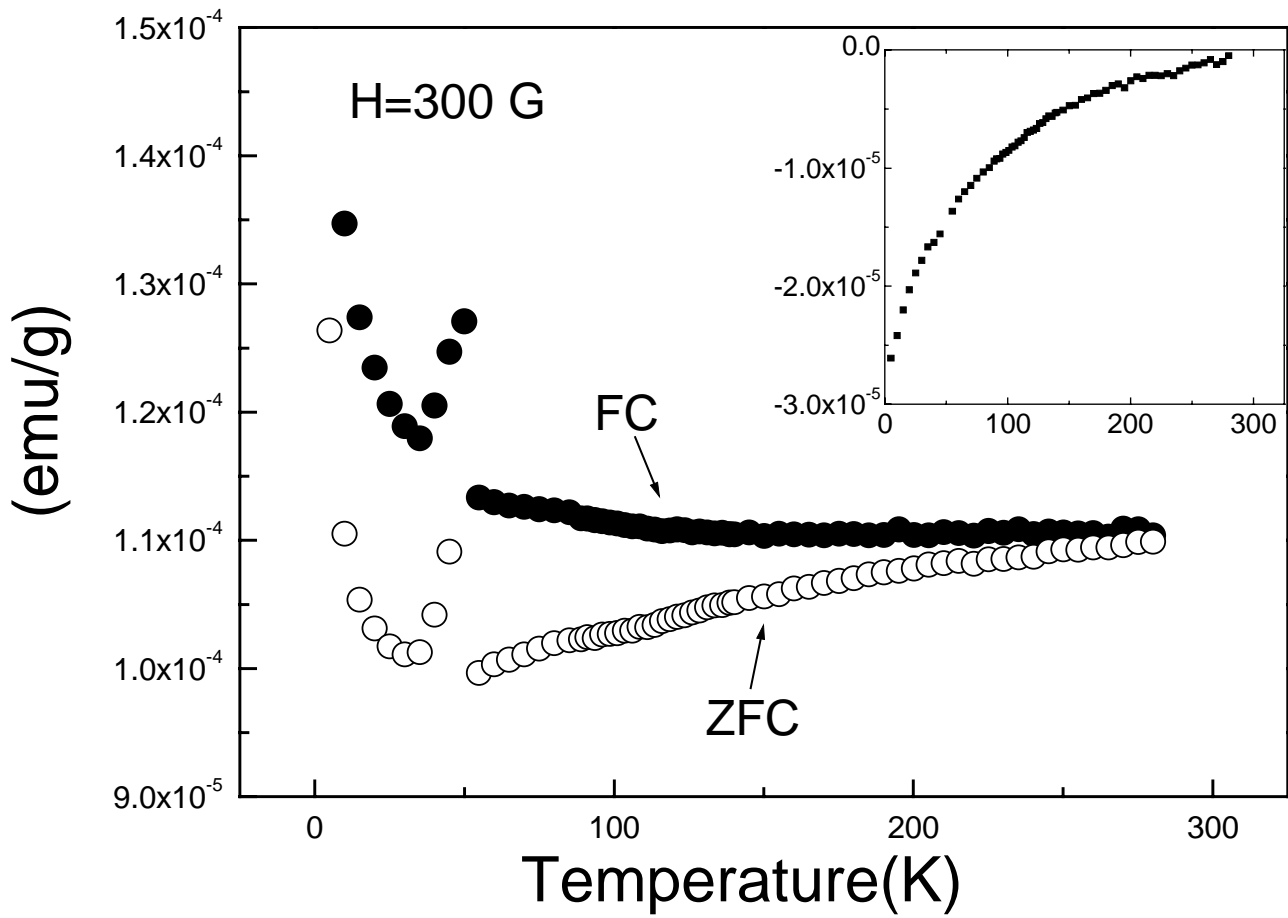


圖七 由高解析度穿透式電子顯微鏡 (HRTEM) 所攝得的 $\text{Na}_{0.25}\text{Ge}_{0.09}\text{WO}_3$ 奈米線影像，其中層狀結構的週期約為 12.6 \AA 。

01/24



圖八 $\text{Na}_{0.25}\text{Ge}_{0.09}\text{WO}_3$ 奈米線的電阻率隨溫度變化圖。



圖九. $\text{Na}_{0.25}\text{Ge}_{0.09}\text{WO}_3$ 之磁化率對溫度變化圖.

小插圖為場冷和零場冷相減的差