

不同碱金属叠氮化物对层状晶体 β -MnCl ($M = \text{Zr}, \text{Hf}$) 电子掺杂的影响*

朱丽萍**, 叶志镇

(浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 通过使用各种不同的碱金属叠氮化物 RN_3 ($R = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) 与层状晶体 β -MnCl ($M = \text{Zr}, \text{Hf}$) 发生反应, 并控制 RN_3 与 β -MnCl 反应的摩尔比对 β -MnCl 进行电子掺杂. 所有的生成物都显示了超导性, β -ZrNCl 系列的起始超导转变温度均为 13.5 K, 而 β -HfNCl 系列的起始超导转变温度均为 23.5 K. 但是, 不同的碱金属叠氮化物具有不同的可反应性, 其反应产物也具有不同的性质, 例如超导体积百分率、晶格常数、热稳定性和在空气中的稳定性等都和碱金属离子有关. SQUID 测试结果表明, NaN_3 和 KN_3 分别是 β -ZrNCl 和 β -HfNCl 最好的电子掺杂反应剂.

关键词: 层状晶体; 叠氮化物; 电子掺杂; 超导体

中图分类号: O649 文献标识码: A

Electron-Doping by Different Alkali Azides in Layer-Structured Crystals of β -MnCl ($M = \text{Zr}, \text{Hf}$) *

Zhu Liping**, Ye Zhizhen

(State Key Laboratory of Silicon Material, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Layer-structured crystals of β -MnCl ($M = \text{Zr}, \text{Hf}$) could be electron-doped by reactions with different alkali metal azides RN_3 ($R = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$), and controlling the amounts with the molar ratios of azides to β -MnCl. All the prepared compounds show superconductivity with the same transition temperatures at 13.5 K for β -ZrNCl and 23.5 K for β -HfNCl. However the different alkali metal azides RN_3 show different reactivity with β -MnCl, and the properties of the products such as superconducting fractions, the lattice constant, and stability against thermal or air, are very dependent on the kinds of alkali metals used. Based on the the results of SQUID measurements, it can be concluded that NaN_3 and KN_3 are the best react agents for β -ZrNCl and β -HfNCl respectively.

Key words Layer-structured crystal, Azides, Electron-doping, Superconductor

1 引言

近年来,层状晶体通过施主或受主杂质插入层

间,引入载流子,从根本上改变二维母晶体电学性能的相关研究在超导体领域中得到了广泛的应用,在石墨、过渡金属硫化物、铜氧化物等晶体上已经有了

* Project supported by the Grant-in-Aid for Scientific Research(B) (14350461), the COE Research (13CE2002) of the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology of Japan.

** Corresponding author, Email: zlp1@zju.edu.cn Received 2 April 2004; in final form 8 August 2004.

比较深入的研究^[1-8].

层状晶体 β -MnCl ($M = \text{Zr}, \text{Hf}$) 结构由被氯原子层夹在中间的双重 MN 层所组成, 其结构模型如图 1 所示. Yamanaka 研究小组发现, 使用丁基锂己烷 BuLi 溶液和锂萘四氢呋喃 THF 溶液, 可以在层状晶体 β -MnCl 的层间插入金属锂, 电子被掺杂在晶体层, 禁带宽度为 3~4 eV 的半导体母晶体变成转变温度 T_c 分别为 14 和 25.5 K 的超导体^[9-11]. 最近, 我们发现了一种通过层状晶体 β -MnCl 与碱金属叠氮化物 RN_3 ($R = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) 发生化学反应的干式法对层状化合物 β -MnCl 进行电子掺杂的新方法, 用这种方法可以使 β -MnCl 结构中部分 Cl 以 RCl 形式脱离到晶体外, 得到的反插层化合物 β -MnCl_{1-x} 的起始超导转变温度与上述用了有机溶剂湿法合成的插层化合物很相近^[12,13]. 实验证明, 反插层化合物和湿法合成的插层化合物相比, 克服了在大气中极不稳定的致命缺点, 给物性研究创造了有利条件. 本工作在以前的研究基础上, 通过比较各种不同碱金属叠氮化物 RN_3 与层状晶体 β -MnCl 的反应物的各种性质, 得到进一步的详细研究结果, 确定对 β -MnCl 进行电子掺杂最适合的反应剂.

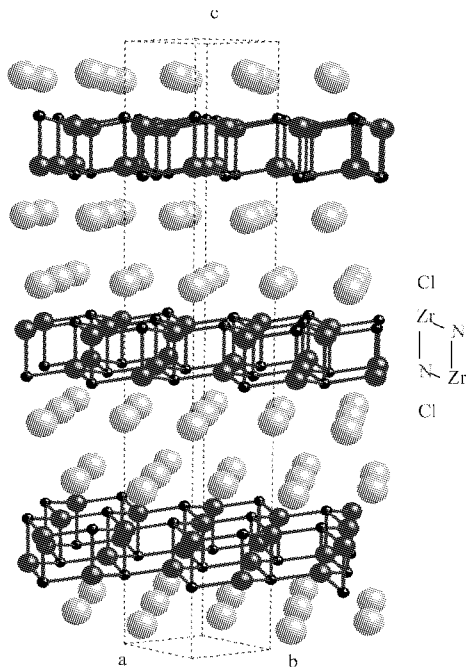


图1 层状晶体 β -MnCl ($M = \text{Zr}, \text{Hf}$) 结构模型

Fig. 1 The structure model of β -MnCl ($M = \text{Zr}, \text{Hf}$)

2 实验

2.1 样品制备

β -MnCl ($M = \text{Zr}, \text{Hf}$) 通过 ZrH_2 (纯度 99%) 或

Hf (纯度 99%) 粉末与 NH_4Cl (纯度 99.5%) 在 650 °C 反应 30 min 制取^[14]. 为了得到纯净的晶体样品, 把初始 β -MnCl 粉末样品 (其中含有少量的 ZrO_2 和 NH_4Cl) 在真空中封入石英管, 并在有温度梯度 750~850 °C 的电炉中, 从低温端向高温端进行化学输送用于除去 NH_4Cl ^[15]. 碱金属叠氮化物 RN_3 ($R = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) 从 NaN_3 通过离子交换制取^[16,17], 并从各自的酒精溶液中再结晶进行提纯.

把化学纯化后的层状晶体 β -MnCl 与各种叠氮化物均匀混合后填充在半径为 8 mm、长度为 1 cm 的六方体氮化硼 (h-BN) 容器里, 然后把氮化硼容器放在玻璃管中抽真空, 同时加热至 300 °C (使用 RbN_3 时为 260 °C) 使叠氮化物分解. 叠氮化物分解开始与否通过真空计指针偏转来判断, 待偏转消失后稍微提高温度, 使氮气全部放出, 然后在 300 °C (使用 RbN_3 时为 260 °C) 下放置 2 h 后, 使其冷却至室温并连同氮化硼容器一起真空封管, 在不同温度下进行退火处理^[12].

2.2 性质测试

粉末 XRD 图谱用石墨单色器 $\text{Cu K}\alpha$ 衍射. JEOL-6640FB 型的扫描电镜. 磁化率是用 Quantum Design 生产的 MPMS-5 型磁力计测定.

3 结果分析与讨论

3.1 β -ZrNCl 与 RN_3 的反应

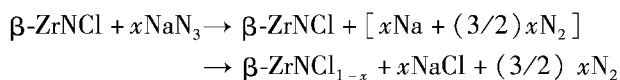
我们首先通过实验测定了 RN_3 在真空条件下的分解温度, 然后把精确称量过的 RN_3/ZrNCl 摩尔比 $x = 0.3$ 的混合物均匀混合后, 真空下分别加热到一定温度让叠氮化物发生分解, 生成的碱金属与 β -ZrNCl 发生反应. 如表 1 所示, RN_3 ($R = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) 单独存在时的分解温度较高, 而与 β -ZrNCl 混合后其分解并发生化学反应的起始温度降低 (我们称为反应温度), 可以认为 β -ZrNCl 在这里起了催化作用. 我们选择不同的退火温度 (表 1) 对各样品进行退火处理后, 用 SQUID 测定了各样品的磁化率, 发现其超导体百分率 (V) 差别较大, 特别是 LiN_3 , 与 β -ZrNCl 反应活性差只是表面发生了一些变化, 其产物的 V 也只有 5%, 而其余反应产物的均在 70% 以上, 具有主体超导特性. 使用不同碱金属叠氮化物时产物的颜色也有所不同, 我们也可以从颜色的深浅来判断超导体的质量.

反应后各样品的 XRD 测试结果如图 2 所示, β -ZrNCl 结构中部分 Cl 以 RCl 形式脱离到晶体外,

表 1 各种碱金属叠氮化物与 β -ZrNCl 反应温度条件以及产物的性质
Table 1 Reaction conditions and properties of the products for the reaction of RN_3 with β -ZrNCl

	$T_{decompose}/^{\circ}C$	$T_{reaction}/^{\circ}C$	$T_{annealing}/^{\circ}C$	Colour	V/% *	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$T_{Non-homogeneity}/^{\circ}C$
LiN_3	320	270 ~ 290	300	Grey	5	—	—	—
NaN_3	380	320 ~ 350	350	Black	90	3.614(2)	29.50(2)	550
KN_3	340	260 ~ 280	300	Black	70	3.596(9)	27.70(7)	450
RbN_3	300	240 ~ 260	260	Black-green	80	3.602(2)	27.70(2)	320

并生成了反插层化合物 $ZrNCl_{1-x}$, 其化学反应方程式可表示如下:



反插层化合物的晶格常数列入表 1 中, 与母晶体 β -ZrNCl 的晶格常数 $a = 3.6046(4) \text{\AA}$, $c = 27.672(4) \text{\AA}$ 相比, NaN_3 系 c 值有所增大, 这是由于发生反应后, 反插层化合物晶体结构由母晶体 β -ZrNCl 的

SmSI 型转变为 YOF 型^[12], 晶格发生畸变所致, 而 KN_3 和 RbN_3 系反插层化合物晶体结构保持 SmSI 型不变, 其晶格常数也基本保持不变.

为了研究所得到的反插层化合物的稳定性, 把各样品真空封管后, 分别在较高温度下退火 24 h, 然后在氩气保护的手套箱内打开玻璃管, 取出样品, 用 SQUID 测定其磁化率. 结果发现, 当退火温度升高至一定温度时, 由于不均化反应的发生, 反插层化合物的超导性消失, 如表 1 所示. 通过比较, 可以认为反插层化合物的热稳定性依赖于不同的碱金属离子. 不均化反应为:

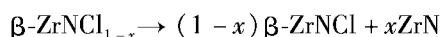


图 3 是 β -ZrNCl 粉末晶体与 NaN_3 和 KN_3 反应后的扫描电镜照片, 和 β -ZrNCl 母晶体一样, 反应后

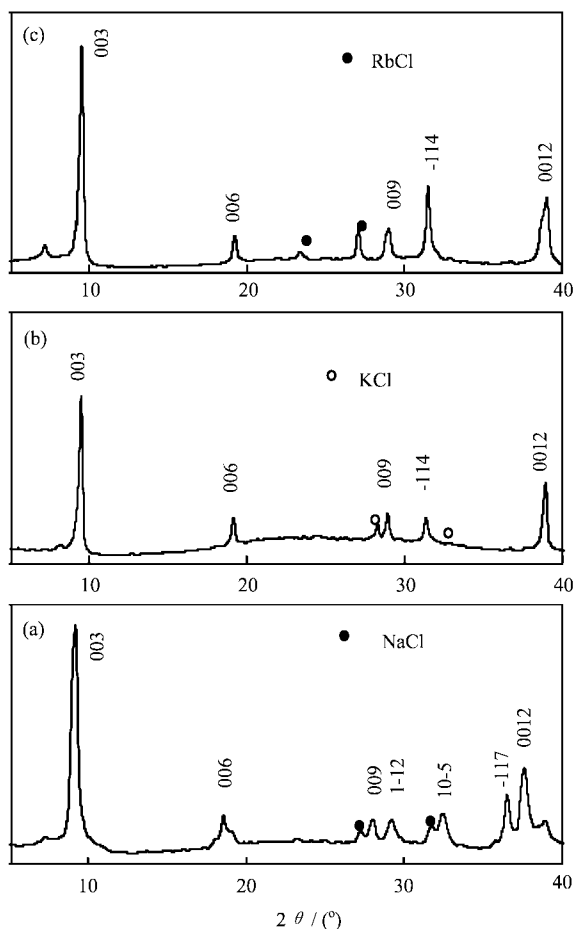
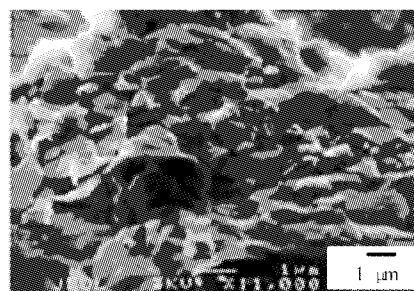
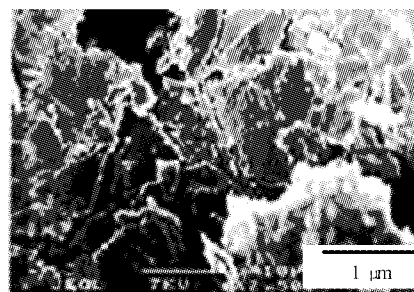


图 2 层状晶体 β -ZrNCl 和 (a) NaN_3 、(b) KN_3 、(c) RbN_3 发生反应后的 XRD 谱

Fig. 2 XRD pattern of the products from the reaction of (a) $NaN_3/ZrNCl$, (b) $KN_3/ZrNCl$, (c) $RbN_3/ZrNCl$



a. NaN_3



b. KN_3

图 3 β -ZrNCl 粉末晶体与 NaN_3 和 KN_3 反应后的扫描电镜照片

Fig. 3 SEM of samples obtained from the reaction of β -ZrNCl with NaN_3 and KN_3

的反插层化合物保持着层状晶体的特征,只是 β -ZrNCl 结构中部分 Cl 以 NaCl 或 KCl 形式脱离到晶体外,在原来的 Cl 位置上留下了空位.但由于 Na 和 K 离子由于半径相对 Cl 比较小,可填充进入反插层化合物 Cl 离子的空位上,而 Rb 离子半径较 Cl 离子的大,不能进入其空位.

我们早先对 NaN_3 与 β -ZrNCl 反应后的反插层化合物在空气中的稳定性作了比较详细的研究,发现样品在空气中存放 3 d 后其超导性基本上和没接触空气以前的样品一样,存放 45 d 还具有较好的超导性^[13].为了便于比较,我们也对其它两个超导体作了类似的测试,其结果表明同样在 $x=0.3$ 的条件下, KN_3 系在空气中稳定性比 NaN_3 系差,其磁化率与温度的依存关系见图 4.这可能是由于 K 本身比 Na 化学性质活泼的缘故.而 RbN_3 系超导体在空气中稳定性最差,其颜色很快由黑绿转变为浅绿,这是由于 RbN_3 反应得到的产物,由于 Rb 离子半径大,不能进入 Cl 空位,具有单纯的 Cl 空位缺陷,极易在

空气中发生不均化反应,从而使其超导性消失.

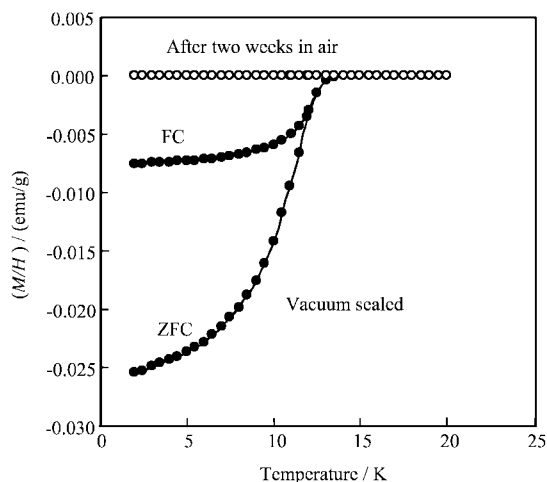


图4 β -ZrNCl 与 KN_3 发生反应后所得反插层化合物在真空下和在有空气的试样瓶中存放两周后磁化率与温度之间的关系
Fig. 4 Magnetic susceptibility of the product obtained from the reaction of β -ZrNCl with KN_3 , vacuum sealed and left with air in a sample bottle for two weeks

表2 各种碱金属叠氮化物与 β -HfNCl 反应温度条件以及产物的性质

Table 1 Reaction conditions and properties of the products for the reaction of RN_3 with β -HfNCl

	Colour	V/%	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$T_{\text{non-uniform}}/\text{^\circ C}$
LiN_3	—	—	—	—	—
NaN_3	Grey-black	0	3.572(7)	27.70(4)	500
KN_3	Black	80	3.567(3)	27.66(3)	500
RbN_3	Black-green	40	3.572(2)	27.74(3)	320

3.2 β -HfNCl 与碱金属叠氮化物 RN_3 的反应

我们同样用 RN_3 与 β -HfNCl 进行了反应,有关测试结果如表 2 所示. LiN_3 不能与 β -HfNCl 发生反应. NaN_3 与 β -HfNCl 反应后,颜色虽然也发生了改变,但其 XRD 谱上并没有出现 NaCl 晶体衍射峰,晶格常数也基本不变,表明反应只在表面进行,而且其几乎接近于零的超导体百分率也证明了这一点,所以用 LiN_3 和 NaN_3 不能对 β -HfNCl 进行有效掺杂.而用 KN_3 和 RbN_3 可以通过 Cl 脱离实现电子掺杂,得到转变温度 $T_c = 23.5 \text{ K}$ 的主体超导体,起始超导转变温度和碱金属离子无关.我们用 SQUID 测定其磁化率,经过 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火的样品测定结果见图 5.表 2 中反插层化合物的晶格常数与母晶体 β -HfNCl 的晶格常数, $a = 3.5767(8) \text{ \AA}$, $c = 27.711(7) \text{ \AA}$ 相比,基本保持不变.通过 XRD 图谱分析其结构, β -HfNCl 系反插层化合物晶体结构保持 SmSI 型不变.

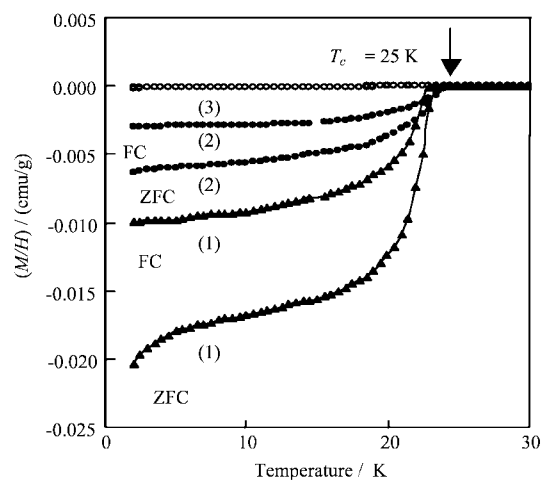


图5 β -HfNCl 与(1) KN_3 、(2) RbN_3 、(3) NaN_3 反应后所得反插层化合物在 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火后磁化率与温度的关系
Fig. 5 Magnetic susceptibility of the product obtained from the reaction of β -HfNCl with KN_3 , RbN_3 , NaN_3 annealed at $300 \text{ }^\circ\text{C}$

作者通过实验比较 β -HfNCl 系各种反插层化合物的热稳定性和在空气中的稳定性, 其中与 KN_3 反应后所得反插层化合物最好; 而比较 β -HfNCl 系与 β -ZrNCl 系反插层化合物, 结果前者不如后者.

综上所述, 通过碱金属叠氮化物 RN_3 与层状晶体 β -MnCl 发生反应, 是一种对层状晶体 β -MnCl 进行电子掺杂的有效手段. 特别是当我们选择合适的碱金属叠氮化物时, 无论是超导性还是热稳定性, 都可以达到较好的状态. 在本工作使用干式反应进行电子掺杂时, NaN_3 是 β -ZrNCl 晶体最合适的反应剂, 而 KN_3 是 β -HfNCl 晶体最合适的反应剂.

致谢: 本研究得到日本广岛大学 (Hiroshima University) 的 Yamanaka S. 教授很多有益的指导和帮助, 作者在这里表示衷心的感谢.

参 考 文 献

- [1] Lévy F A. *Intercalated Layered Materials*. Dordrecht: Reidel, 1979.
- [2] Somoano R B, Woollam J A. *Intercalated Layered Materials*, Dordrecht: Reidel, 1979. 307
- [3] Gamble F R, Osiecki J H, Cais M, Pisharody R, DiSalvo F J, Geballe T H. *Science*, 1971, **174**: 493
- [4] Gamble F R, DiSalvo F J, Klemm R A, Geballe T H. *Science*, 1970, **168**: 568
- [5] Rosseinsky M J. *Chem. Mater.*, 1998, **10**: 2665
- [6] Fleming R M, Rosseinsky M J, Ramirez A P, Murphy D W, Tully J C. *et al. Nature*, 1991, **352**: 701
- [7] Xiang X D, Vareka W A, Zettl A, Corkill J L, Barbee T W, *et al. Science*, 1991, **254**: 1487
- [8] Choy J H, Kwon S J, Park C S. *Science* 1998, **280**: 1589
- [9] Yamanaka S, Kawaji H, Hotehama K, Ohashi M. *Adv. Mater.*, 1996, **8**: 771
- [10] Yamanaka S, Hotehama K, Kawaji H. *Nature*, 1998, **392**: 580
- [11] Uemura Y J, Fudamoto Y, Gat I M, Larkin M I, Luke C M, Merrin J, Kojima K M, Itoh K, Yamanaka S, Heffner R H, MacLaughlin D E. *Phys. B*, 2000, **289** - **290**: 389
- [12] Zhu L P, Yamanaka S. *Chem. Mater.*, 2003, **15**: 1897
- [13] Zhu L P, Ye Z Z. *Acat Chimica Sinica*, 2003, **61**: 1844
- [14] Ohashi M, Yamanaka S, Sumihara M, Hattori M. *J. Solid State Chem.*, 1988, **75**: 99
- [15] Ohashi M, Yamanaka S, Hattori M. *J. Solid State Chem.*, 1988, **77**: 342
- [16] Dion M, Piffard Y, Tournoux M. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1978, **40**: 917
- [17] Andersson S, Wedsley A D. *Nature (London)*, 1960, **187**: 499