

· 研究简报 ·

$(\text{VNi})_2\text{O}_3$ 陶瓷的绝缘体-金属转变

朱梓英 李景德 陈仁术

(物理学系)

摘 要

$(\text{VNi})_2\text{O}_3$ 陶瓷样品从液氮升温测量电阻率和正电子寿命谱,在 -110°C 附近出现绝缘体至金属转变.发现长寿命 τ_2 的 I_2 在低温下有12%的值,但在转变温度 T_f 上突增至26%. τ_2 由388变至352ps,而短寿命 τ_1 却保持148ps不变.其结果可用Zeiger理论及对 V_2O_3 的绝缘体-金属转变二能带模型解释. τ_2 可考虑为 d_1 能带上电子的贡献, τ_1 的成份和晶体中 $e(\pi)$ 能带有关.

关键词 正电子,绝缘体-金属转变,电阻率,能带模型,陶瓷

V_2O_3 和 Ti_2O_3 等3d族过渡金属氧化物因出现绝缘体-金属相变而引起注意.掺Cr的 V_2O_3 的电学性质已被详细研究过^[1].Yelon等人^[2]还用中子衍射方法对 V_2O_3 在不同温度下的晶体结构作了详细研究.在更高的高温区,掺杂的 V_2O_3 还可能出现由顺磁金属相到顺磁绝缘体相的转变^[1]. V_2O_3 通常是由 V_2O_5 用还原法制成的,纯 V_2O_3 在空气中容易受氧化而部分地变成 V_2O_5 ,其物理性质不容易保持长期稳定,适当掺杂可增加稳定性.

供试样品是用掺杂 V_2O_3 粉料按一般陶瓷工艺在通氢保护气氛下烧成成为 $\phi 14 \times 2.3$ mm的圆形陶瓷片.测出 $(\text{VNi})_2\text{O}_3$ 陶瓷样品中V和Ni的原子百分比分别为96.66%和3.34%.X射线结构分析表明,少量的掺Ni没有使 V_2O_3 的晶体结构发生可觉察的变化.对同一样品在 -200 至 $+200^\circ\text{C}$ 的电阻率和 -160 至 $+110^\circ\text{C}$ 的正电子寿命谱进行多次的观测,先后得到的结果一致,表明材料的性能是十分稳定的.

1 电阻率的测量

$(\text{VNi})_2\text{O}_3$ 在不同温度下的电阻率 ρ 的测量结果如图1.图中还示出了用4电极法测量电阻率时圆片样品上电极安置的方法.4片半月形溅射镀金电极对称地安置在圆片两面,同一侧的两个面上的电极互相短路形成距离 L 为8mm的两个电极,用来通以固定电流.距离 l 约为4mm的两个探针电极用来测量电位差.这种安置电极的方法是为了保持样品的外形不变,以便反复用来进行各种测量;同时还可以利用相同的样品盒在冷却、加热、测量系统来进行电阻和正电子寿命谱的测量.因此,几何尺寸在计算电阻率时造成的误差不超过5%,也不会改变图1中曲线的形状和横坐标位置.

从图1的曲线可以清楚地看出样品升温过程中出现的由绝缘体到金属导电性质的转变.转变温度 T_f 约为 -110°C .在此温度附近电阻率突变超过3个数量级,和纯 V_2O_3

单晶的结果^[1]相比,样品的绝缘体相电阻率减少了一个数量级而金属相的电阻率增大了两个数量级;同时, T_t 也略为升高,而且在 T_t 的低温侧曲线 $\rho(T)$ 的变化出现一个不十分陡的部分,这是掺Ni杂质以及陶瓷中晶粒间界效应所造成的影响。在室温以上,样品呈现金属导电性质;温度升高时电阻率微弱地增大,直到200℃还没发现样品出现其他的转变。

2 正电子寿命谱的测量

采用美国 Canberra 公司生产的40系列快、慢符合正电子湮没寿命谱仪,探头用 B_aF₂闪烁体与高分辨率的光电倍增管改装而成。谱仪的分辨率为220ps,以厚1.2μm 镍箔为衬底的²²Na放射源强度约为15μci,每个谱总累计数为10⁶。采用 Positronfit 去卷积解谱程序对实验数据进行自由拟合,得出两种成份的寿命和相对强度。其结果如图2。因为短寿命 τ_1 的强度 I_1 和长寿命 τ_2 的强度 I_2 之和 $I_1 + I_2 = 100\%$,故图中只给出了 I_2 随温度变化关系而没给出 $I_1(T)$ 曲线。

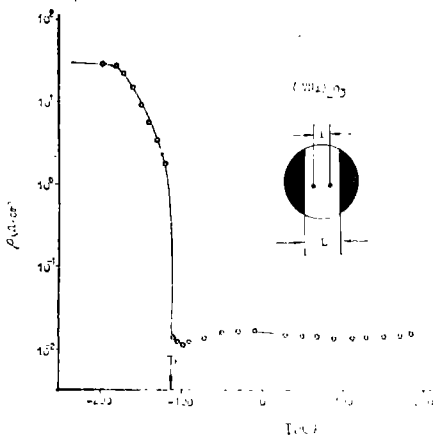


图1 (VNi)₂O₃陶瓷的电阻率
Fig.1 Resistivity of (VNi)₂O₃ ceramics

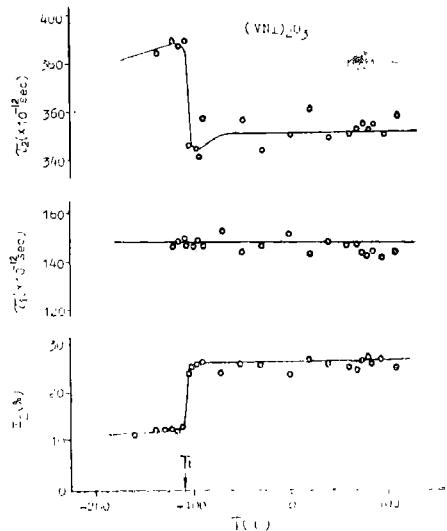


图2 (VNi)₂O₃陶瓷的正电子寿命谱
Fig.2 Life-time spectrum of positron in (VNi)₂O₃ ceramics

图2清楚地表明,当样品的温度升高时,在转变温度 T_t 上, I_2 从约12%突然上升到约26%;而在 T_t 两侧, I_2 保持不同的大致不随温度而变化的值。相应地 τ_2 也在 T_t 附近出现奇异;温度低于 T_t 时 τ_2 约为388ps,而在高于 T_t 时约为352ps。另一方面,在整个测温区, τ_1 大致保持为148ps不变;除由仪器分辨率决定的测量精度所引起的不大的数据随机分散外,没有找到 τ_1 有任何奇异性质。因此,可以肯定,样品的导电性质的转变,决定于长寿命 τ_2 成份相联系的电子态的变化,而与短寿命 τ_1 无关。

图2的测量过程,持续进行了近1个月,半年后又在整个温区进行了重复的测量,除了数据的平均值出现一定偏差外,各曲线均大致保持重视。其中 τ_1 在 -160至0℃的平均值比上面给出的值增大了8%;在金属相成份 I_1 的平均值减小了6%。这些偏差接近仪器精度的许可范围。

3 实验结果的解释

Zeiger^[1]从双能带模型出发,对 Ti_2O_3 和 V_2O_3 的绝缘体金属转变进行了详细的理论计算。本文的实验数据支持Zeiger的理论。由于少量掺Ni只是部份定量地改变 V_2O_3 的性质,而绝缘体金属转变的物理图象没有原则性变化。

Goodenough^[4]指出,由于三方对称晶体的作用,3d过渡族金属原子的3d能级在晶体中分裂成 $e(\pi)$ 能带和 a_1 能带,这是最高的两个成键能带;更低的成键能带已填满,更高的能带属于反键。对于 V_2O_3 两个能带的态密度可用图3的示意图来定性描述。 a_1 能带由双电子能级组成,故态密度很低。 $e(\pi)$ 能带由8电子能级组成,故态密度高得多。一般说来,价电子填充在这两个能带上,并且对正电子湮灭起主要贡献,而其他内层电子的贡献可以忽略^[5]。注意到态密度的高低一定程度上反映了电子波函数在空间取值的大小;故正电子和 a_1 带中的电子湮灭提供的寿命较长而 $e(\pi)$ 能带提供的寿命较短。因此,可以认为短寿命 τ_1 是 $e(\pi)$ 能带的贡献,而长寿命 τ_2 是 a_1 能带的贡献。

Zeiger指出,当温度很低($T \rightarrow 0$)时, V_2O_3 中的 a_1 能带在费米界之上(图3)。这时价电子主要填充在 $e(\pi)$ 能带,而 a_1 能带中只因杂质和热激发的作用出现为数不多的电子。这说明了在 $T < T_1$ 时长寿命成份 I_2 有很小的值(图2)。Zeiger的计算表明^[3],当温度升高到 T_1 时, a_1 能带中的电子数目有突然的增加,这恰好说明了图2中 I_2 的突增。如果认为样品中的载流子主要是 a_1 能带中的电子,则图1中出现相应电阻率的突然下降,也可得到解释。图3还给出了 $T > T_1$ 时两能带重迭的情况。按照能带理论,参与导电的并不是 a_1 能带中的所有电子,而只是其中处于费米球壳中的一部分。比较图3中不同温区的两种情况,容易看出当 $T > T_1$ 时,不但 a_1 能带上的电子数目增大了,而且费米球壳的体积也将显著增大。这说明了电阻率可以发生高达若干个数量级的突变。

在室温附近, a_1 和 $e(\pi)$ 能带的重迭较多,温度降低到 T_1 时,由于d电子的交换作用加强而出现反铁磁转变,使得 $e(\pi)$ 能带有突然的降低。因此,(VNi)₂O₃中的绝缘体金属转变和反铁磁转变相联系。

4 讨论

在固态理论中,对绝缘体金属导电性能转变的理论,多数理论工作者倾向于两种不同的类型。一种是以Hubbard模型计及电子间的关联所引起单个能带分裂成两个有间隙的子能带时出现的Mott转变理论^[6]。另一种是由于绝缘晶体中无序掺杂而在导带底部产生局域能级而出现迁移率边缘;当费米能级因继续掺杂而通过迁移率边缘时,发生从绝缘体到金属的导电性能转变,称为Anderson转变^[7]。这两种转变在理论方法上是很吸引人的,用这两种理论都很难解释本文的实验结果。

Zeiger理论从多能带Hubbard哈密顿出发,并不需要借助于Mott转变,能令人满

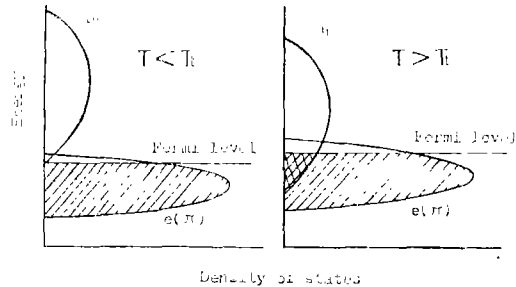


图3 V_2O_3 的能带降低模型示意图

Fig.3 Sketch of reduced band model for V_2O_3

意地解释 $(\text{VNi})_2\text{O}_3$ 的导电性能转变和正电子湮灭寿命谱的实验结果。能带 a_1 和 $e(\pi)$ 在能量值上可以部分重迭,但从空间型可以看出 a_1 轨道和 $e(\pi)$ 轨道在晶体空间分布不同。在多能带Hubbard哈密顿中可以计入两个能带之间的相互作用。这种作用不一定会使两个能带重迭的部分产生重新组合形成单个能带或分裂成两个新的互不重迭的能带。

感谢华南理工大学材料研究所吴柏源先生提供实验样品。

参 考 文 献

- [1] Kuwamoto H et al., *Phys. Rev.*, **B22** (1980), 6, 2626
- [2] Yelon W B, *Phys. Rev.*, **B24** (1981), 4, 1818
- [3] Zeiger H J, *Phys. Rev.*, **B11** (1975), 12, 5132
- [4] Van Zandt L L, *J. Appl. Phys.*, **39** (1968), 594
- [5] 朱梓英等, 中山大学学报(自然科学版), 1987, 4, 38
- [6] Hubbard J, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A281** (1964), 401
- [7] Mott N F et al., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A345** (1975), 169

Insulator-metal Transition in $(\text{VNi})_2\text{O}_3$ Ceramics

Zhu Ziyong* Li Jingde Chen Renshu

Abstract

When a $(\text{VNi})_2\text{O}_3$ ceramics sample is heated from liquid nitrogen temperature, it undergoes an insulator-metal transition near -110°C . Between the temperature range of -200 to $+200^\circ\text{C}$, the resistivity of the sample was measured. The life-time spectrum of positron in the sample has two components. The component I_2 of the long life-time τ_2 has a low value of 12% at low temperature, but increases abruptly to 26% at the transition temperature T_t . The corresponding change of τ_2 is from 388 to 352 psec, but the short life-time τ_1 lies at 148 psec and does not change. The results may be explained with Zeiger's two-band model for insulator-metal transition in V_2O_3 . The long life-time component may be considered as the contribution of electrons in the a_1 band, in which, the number of electrons has an abrupt increase at T_t according to Zeiger's theory. The short life-time component is related to the $e(\pi)$ band of the crystal.

Keywords positron, insulator-metal transition, resistivity, band model, ceramics

* Department of Physics