

Cr₅Te₈单晶的结构重定和低温拉曼光谱

符博洋, 张敏*

辽宁师范大学, 辽宁 大连
Email: 2535431573@qq.com, *m.zhang@live.com

收稿日期: 2021年3月8日; 录用日期: 2021年4月12日; 发布日期: 2021年4月19日

摘要

本文采用化学气相传输(CVT)法生长了非超晶格Cr₅Te₈单晶。通过单晶X射线衍射重新确定了晶体结构, 弥补了之前这一材料晶体结构来自粉末X射线衍射数据精修的不足。本文中的Cr₅Te₈属于 $P\bar{3}m1$ 空间群, 晶胞参数为 $a = 3.8989 \text{ \AA}$, $c = 5.9911 \text{ \AA}$ 。X射线能谱(EDS)表明Cr和Te的比例分别为38.5%和61.5%。用四电极法测量的电阻表明, 在20 K左右有一个异常趋势。然而, 低温下的拉曼光谱直到8 K都没有明显的变化, 这表明Cr₅Te₈在低温下有较高的结构稳定性, 即磁性或电学性质都与低温下的晶体结构变化无关。考虑到前人报道的20 K左右的磁性异常, Cr₅Te₈晶体有望成为一种潜在的磁电耦合材料。

关键词

Cr₅Te₈合金, 单晶生长, 晶体结构, 低温拉曼

Structure Redetermination and Low Temperature Raman of Cr₅Te₈ Single Crystal

Boyang Fu, Min Zhang*

Liaoning Normal University, Dalian Liaoning
Email: 2535431573@qq.com, *m.zhang@live.com

Received: Mar. 8th, 2021; accepted: Apr. 12th, 2021; published: Apr. 19th, 2021

Abstract

Single crystal Cr₅Te₈ with basic cell was grown by the chemical vapor transport (CVT) method. The crystal structure was redetermined by single crystal X-ray diffraction. The Cr₅Te₈ in this work was crystallized in space group $P\bar{3}m1$ with $a = 3.8989 \text{ \AA}$ and $c = 5.9911 \text{ \AA}$. Typical energy-dispersive X-ray spectra (EDS) suggesting the ratio of Cr and Te is around 38.5% and 61.5%. The electrical

*通讯作者。

resistivity measurements performed on the four types of anodes suggested an abnormal trend around 20 K. However, the Raman spectroscopy at low temperature don't show any obvious changes until 8 K, which revealing any magnetic or electrical properties are independent of structural changes under low temperature. The Cr_5Te_8 crystal was expected as a potential magnetoelectric coupling material, considering the magnetic transition around 20 K.

Keywords

Cr_5Te_8 Alloy, Single Crystal Growth, Crystal Structure, Low Temperature Raman

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

过渡金属二硫族化合物(TMDCs)由于其显著的电学和光学性质, 如电荷密度波(CDW)、超导性质或反常霍尔效应[1]-[8], 自 1923 年以来得到了广泛的研究。TMDCs 具有一般化学式 MX_2 , 其中 M 代表过渡金属($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{Cr}, \text{Ta}, \text{Ti}$), X 代表非金属元素 S、Se 或 Te。通常来说, 在晶体结构上, TMDCs 晶体是由 MX_2 层沿着 c 轴堆积而成, 层间是金属空位[4] [9]。它们也可以看作是金属原子插层在层状 TMDCs 的范德华禁带中的排列, 以方便研究[9] [10]。根据插层元素的不同比例, 可以得到一系列 MX_2 衍生物。通常可以观察到自插层化合物 Cr_5Te_8 (单斜和三方结构)、 Cr_2Te_3 (三方结构)和 Cr_3Te_4 (单斜结构), 而 TMDCs 层之间的附加 Cr 原子具有 1T- CrTe_2 族中的 1/4、1/3 或 1/2, 由于其铁磁性, 因此在理论和实验上进行了广泛的研究[11] [12] [13] [14] [15]。插层原子相对于 TMDCs 的 1×1 晶胞呈超结构排列。Cr 空位出现在每一第二层金属中, 因此金属缺陷层和金属全层沿 c 轴交替堆叠。Cr 空位的分布形式不仅取决于 Cr 的浓度, 而且还取决于制备样品的热处理方式。对 Cr-Te 相图进行了广泛的研究, 得到了 Cr_5Te_8 的三种结构, 即三方基础单胞[15]、超晶格(super cell, 空间群为 $\text{Pm}1$)和单斜超晶格(空间群为 $\text{F}2/\text{m}$) [16]。在 Te 含量较低(59.5%~61.5%)时, Cr_5Te_8 呈单斜对称, 富 Te 的 Cr_5Te_8 呈三方对称。1983 年 Ipser 等首次在空间群 $\text{P}\bar{3}m1$ 中报道了具有超晶格的三方型 Cr_5Te_8 , 直到 1997 年 Bensch 等从单晶中确定了空间群 $\text{P}\bar{3}m1$ 。但对于具有基本晶格(非超晶格)的三方型 Cr_5Te_8 晶体的结构细节, 目前还仅来源于粉末 XRD 精修的结果[17] [18]。

本文采用 CVT 法生长了非超晶格三方 Cr_5Te_8 单晶。用单晶 X 射线衍射法重新确定了晶体结构。用 EDS 测量了晶体的化学成分, 用四电极法对晶体进行了电阻测量。利用不同温度下的拉曼光谱研究了样品的低温晶体结构稳定性。

2. 实验部分

将 Cr (Alfa-Aesa, 99.99%)和 Te (Alfa-Aesa, 99.999%)粉末按质量比 1:10 混合, 研钵中研磨一小时充分混匀, 然后将混合好的反应物装入直径 1.2 cm 的石英管内抽真空密封。密封石英管置于合肥科晶公司水平管式炉中, 管式炉为冷端热端分别升温, 温度梯度设为 $dT/dt = 200 \text{ K/h}$, 热端加热至 $T_{\text{hot}} = 1073 \text{ K}$, 冷端加热至 $T_{\text{cold}} = 773 \text{ K}$ 。同时保温时间 50 小时, 之后按照温度梯度 $dT/dt = 96 \text{ K/h}$ 将温度冷却至室温。许多晶体在石英管的冷端成核并生长, 或孤立或以小团聚体形式生长, 甚至形成大块的晶体。用扫描电子显微镜(SEM)观察了其微观结构。通过能量色散 X 射线光谱(EDS)测量, 对单晶的组成进行了检测和测定。在综合物性测量系统(Quantum Design, PPMS)上采用四电极技术测量了材料的电阻。

3. 结果和讨论

EDS 是一种应用广泛的元素显微分析方法, 能够识别和定量元素周期表中除 H、He 和 Li 以外的所有元素。图 1(a)是用扫描电子显微镜(SEM)得到的样品图像。用 EDS 对该样品进行分析, 以确定成分。由 Cr 和 Te 的 EDS 光谱确定的平均成分分别为 38.5%和 61.5%, 如图 1(b)所示, 这与 Cr_5Te_8 相的化学计量比一致。图 1(c)和图 1(d)所示的 Cr 和 Te 的 EDS mapping 图证明了元素在晶体中的相对均匀分布, 样品质量良好。

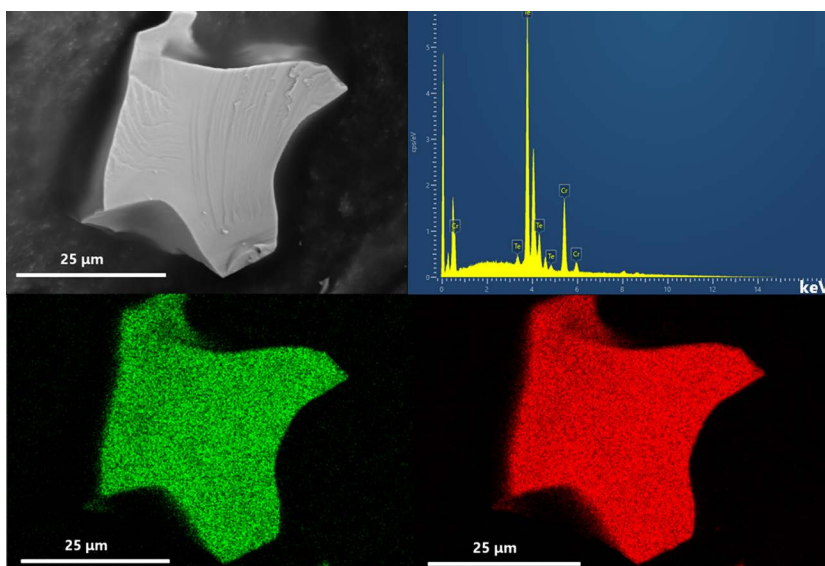


Figure 1. (a) SEM image of single crystal of Cr_5Te_8 ; (b) Typical energy-dispersive X-ray spectra suggesting the ratio of Cr and Te is around 38.5% and 61.5%; (c) and (d) Energy-dispersive X-ray spectra (EDS) color-maps of Cr (green) and Te (red)
图 1. (a) 单晶 Cr_5Te_8 的 SEM 图像; (b) 经归一化子厚能谱结果显示 Cr 和 Te 元素比例 38.5%和 61.5%; (c)和(d)能量色散 X 射线光谱(EDS)元素分布图 Cr (绿色)和 Te (红色)

单晶 X 射线衍射技术相对于粉末 X 射线衍射, 晶体结构的解析直接来源于数据, 不依赖模型的选择, 所以具有更高的可靠性。在确定了元素的比例之后, 本文使用单晶 X 射线衍射技术重新确定产物的晶体结构。单晶数据收集采用了德国 Bruker D8 Venture 单晶衍射仪。用直接法解析 Cr_5Te_8 的晶体结构, 并用 SHELXL97 软件通过最小二乘法进行精修。 Cr_5Te_8 晶体结构示意图如图 2 所示。表 1 列出了晶体数据

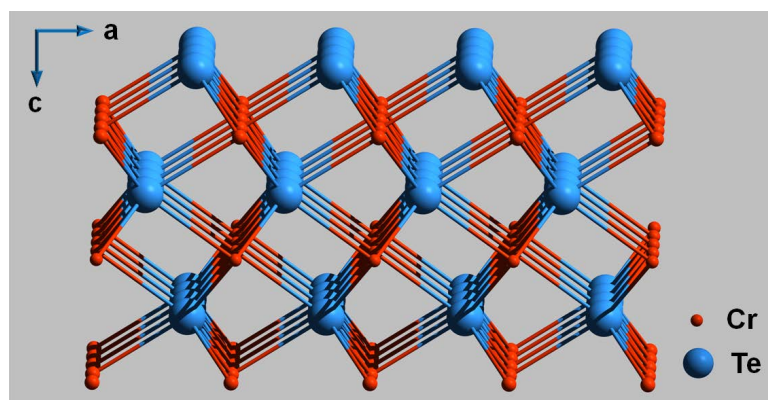


Figure 2. Schematic diagram of Cr_5Te_8 crystal structure
图 2. Cr_5Te_8 晶体结构示意图

和采集信息。原子位移参数如表 2 所示。以前报道的 Cr_5Te_8 用粉末精修的方法测量出的晶胞参数为 $a = 3.914 \text{ \AA}$, $c = 5.998 \text{ \AA}$ [18], 本文得出的 Cr_5Te_8 单晶的晶格参数为 $a = 3.899 \text{ \AA}$, $c = 5.991 \text{ \AA}$, 通过单晶 X 射线衍射, 本文给出了更精确的晶胞参数以及其他结构信息。精修因子 $R_1 = 0.009$, $\omega R = 0.017$ 都证明了单晶结构解析结果的高可信性, 以及较高的单晶质量。TMDCs 层的堆积使得我们能得到大块的 Cr_5Te_8 晶体的, 而 TMDCs 层之间随机空置的额外 Cr 原子(表示为红色和黄色双色球)导致这种“自插层”化合物。合成过程中的大温差导致了插层金属离子的随机分布。插层金属离子的这种随机分布很可能导致三方的 Cr_5Te_8 的电学性质有所不同。

Table 1. Crystal data and collection information
表 1. 晶格信息以及测试参数

Crystal data	
Chemical formula	$\text{Cr}_{1.19}\text{Te}_2$
M_r (g/mol)	317.20
Crystal system, space group	Trigonal, $P\bar{3}m1$
Temperature (K)	296
a, c (\AA)	3.8972 (11), 5.9965 (18)
V (\AA^3)	78.87 (5)
Z	1
Radiation type	Mo K
M (mm^{-1})	22.06
Data collection	
Diffractometer	APEX III D8 Venture
Absorption correction	Multi-scans SADABS
No. of measured, independent and observed [$I > 2\sigma(I)$] reflections	1054, 94, 92
R_{int}	0.023
$(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}}$ (\AA^{-1})	0.661
Refinement	
R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$], ωR (F^2), S	0.009, 0.017, 1.24
No. of reflections	94
No. of parameters	10
Δ_{max} , Δ_{min} (e \AA^{-3})	0.48, -0.47

Table 2. Anisotropic thermal vibration factor information of Cr_5Te_8

表 2. Cr_5Te_8 的各向异性热振动因子信息

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Te01	0.01130 (18)	0.01130 (18)	0.0147 (2)	0.00565 (9)	0.000	0.000
Cr1	0.008 (2)	0.008 (2)	0.006 (3)	0.0041 (11)	0.000	0.000
Cr2	0.0163 (4)	0.0163 (4)	0.0116 (5)	0.0081 (2)	0.000	0.000

我们对样品进行了高分辨透射电镜的表征, 如图 3 所示, 通过高分辨透射电镜照片(图 3(a))可以测量出照片中的晶面间距(图 3(b))为 3.38 \AA , 与 X 射线衍射得到的晶体学数据比对, 符合样品(010)晶面方向,

确定了样品为 Cr_5Te_8 。并且在电子衍射实验中观察到了具有超晶格结构样品及本实验中非超晶格结构的电子衍射花样的区别, 从图 3(c)中可以看到倒易空间中红色方框圈出的为超晶格结构的部分衍射花样, 证明了图 3(c)中样品的晶格在某一方向是图 3(d)图中非超晶格结构晶格参数的二倍。

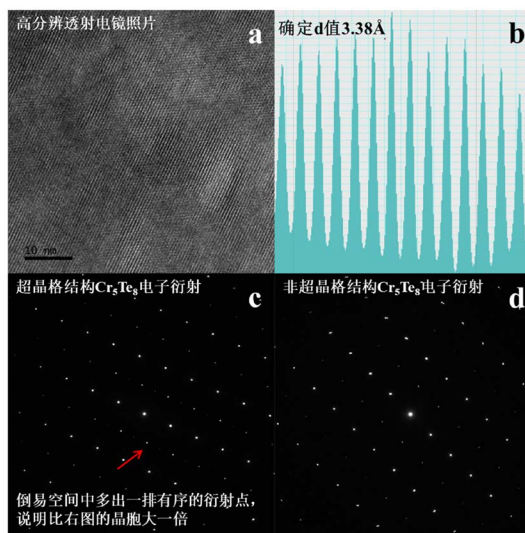


Figure 3. High resolution transmission electron microscope photographs of the samples
图 3. 样品的高分辨透射电镜照片

使用综合物性测量系统 (PPMS) 进行电阻率测量。采用四探针法测量电阻率。沿 ab 平面测量 Cr_5Te_8 晶体的四探针示意图如图 4 (插图) 所示。I+ 和 I- 测量产生的电流, 通过 V+ 和 V- 测量电位差。图 4 显示了 Cr_5Te_8 单晶的面内电阻的温度依赖性。结果表明, 随着温度的升高, 合金化程度单调下降, 表明合金在高温区表现出金属化行为。冷却时, 在低温下出现明显的金属 - 绝缘体转变。转变温度 T_{M-I} (定义为 d/dT 的峰值) 为 25 K。因为当样品从 20 K 持续加热到 350 K 时, 没有观察到额外的电阻峰值。此外, 在相对较高的温度 (125 K 到 300 K) 下, 通过计算可以得到电阻率, 电阻率可以通过公式 $\rho(T) = \rho(0) + AT^n$, 得到很好地拟合, 当 $n = 5$ 时, 表明带内 s-s 电子声子散射在室温附近占主导地位, 但这种现象通常发生在较低的温度下。

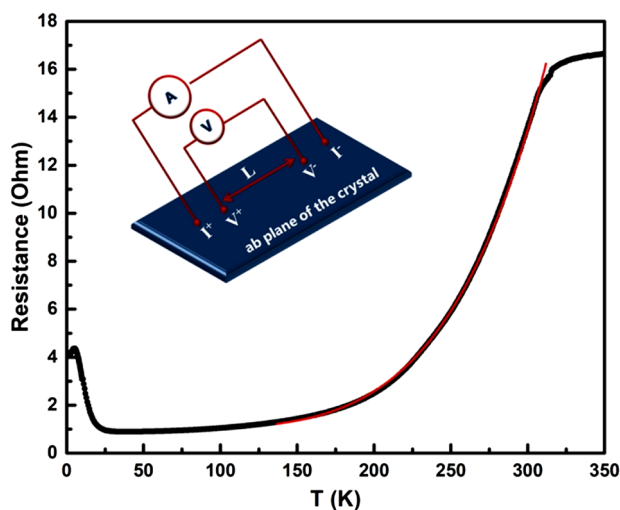


Figure 4. Resistivity of Cr_5Te_8 crystal under different temperatures
图 4. 不同温度下的 Cr_5Te_8 的电阻值

与 X 射线衍射相比, 拉曼光谱技术能够探测样品内部微观的晶格振动信息, 为我们理清金属绝缘体相变的起因提供了新的方法。为了确定 20 K 左右低温下电阻率异常的原因是否为结构相变, 我们对该样品在不同温度下的拉曼光谱进行了一系列研究, 探索 Cr_5Te_8 的晶格动力学信息。在本实验中, 拉曼光谱采用背散射几何配置, 以 532 nm 激光为激发源, 2400 光栅, 激光功率不超过 0.1 mW。如图 5 所示为 Cr_5Te_8 在不同温度下的拉曼图谱, 我们观察到了四个拉曼峰, 分别位于 104, 127, 144, 275 cm^{-1} , 以 1, 2, 3, 4 表示。这些峰随温度的升高而展宽, 与声子-声子散射几率的增加相一致, 并表现出轻微的红移, 这可能归因于温度升高引起的晶格膨胀和声子-声子相互作用。重要的是, 随着温度的升高, 没有出现新的特征峰, 也没有发生现有特征峰的消失, 表明在低温下没有发生结构相变。这表明 20 K 附近的电阻异常与结构相变无关, 但以往报道中提到的 20 K 左右的磁场变化是不容忽视的[6], 这说明电阻的变化可能与其磁有序相关, 具体的机制还有待进一步研究。

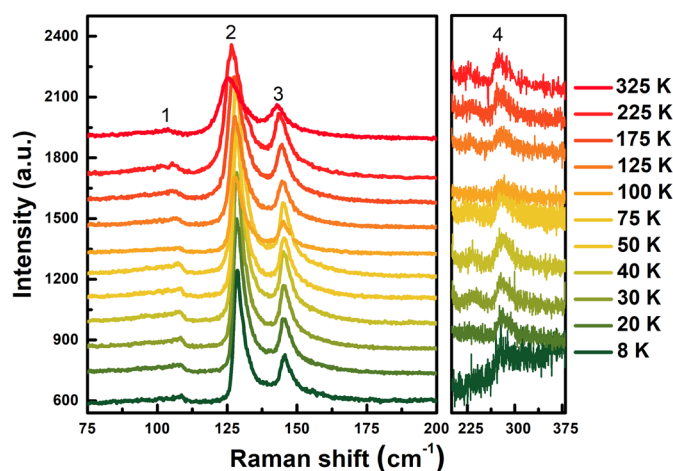


Figure 5. Raman spectrum of Cr_5Te_8 under different temperatures
图 5. 不同温度下的 Cr_5Te_8 拉曼图谱

4. 结论

综上所述, 采用化学气相传输(CVT)方法制备了具有基本格子的 Cr_5Te_8 单晶, 并通过单晶 X 射线衍射技术重新解析了晶体结构, 弥补了之前此材料晶体学数据由粉末 X 射线精修而来的缺憾。单晶 X 射线衍射结果得出了更为准确的晶胞参数及相关晶体结构信息。通过 EDS 和高分辨透射电镜辅助证实了其化学组成和晶体结构的正确性。通过对基本格子和超晶格样品的高分辨透射电镜照片比对证明了本文中合成的样品为基本格子 Cr_5Te_8 单晶。通过单晶体四电极法进行的电阻率测量表明, 在 20 K 左右待测样品的电阻随温度变化曲线有一个异常趋势。但随着温度的升高, 没有出现新的特征, 表明具有良好的低温结构稳定性。同时, 低温拉曼光谱也表明 8~325 K 温度范围内样品晶体具有较高的结构稳定性。排除了 20 K 附近的电阻变化由晶体结构变化引起的可能性, 因此推断 20 K 附近电阻变化为声子-电子相互作用引起。而对比前人文献可知在 20 K 温度附近, 样品会发生铁磁性向顺磁性转变, 因此本文认为样品低温下的电阻随温度变化异常与样品的磁结构变化密切相关。

参考文献

- [1] Dickinson, R.G. and Pauling, L.J.J (1923) The Crystal Structure of Molybdenite. *Journal of the American Chemical Society*, **45**, 1466-1471. <https://doi.org/10.1021/ja01659a020>
- [2] Wang, Y., Yan, J., Li, J., Wang, S., Song, M., Song, J., Li, Z., Chen, K., Qin, Y. and Ling, L.J. (2019) Magnetic Ani-

- sotropy and Topological Hall Effect in the Trigonal Chromium Tellurides Cr₅Te₈. *Physical Review B*, **100**, Article ID: 024434. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.024434>
- [3] Liu, Y., Abeykoon, M., Stavitski, E., Attenkofer, K. and Petrovic, C.J. (2019) Magnetic Anisotropy and Entropy Change in Trigonal Cr₅Te₈. *Physical Review B*, **100**, Article ID: 245114. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.245114>
- [4] Wen, Y., Liu, Z., Zhang, Y., Xia, C., Zhai, B., Zhang, X., *et al.* (2020) Tunable Room-Temperature Ferromagnetism in Two-Dimensional Cr₂Te₃. *Nano Letters*, **20**, 3130-3139. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b05128>
- [5] McGuire, M.A., Garlea, V.O., Santosh, K., Cooper, V.R., Yan, J., Cao, H. and Sales, B.C.J. (2017) Antiferromagnetism in the Van Der Waals Layered Spin-Lozenge Semiconductor CrTe₃. *Physical Review B*, **95**, Article ID: 144421. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.144421>
- [6] Liu, Y. and Petrovic, C. (2018) Anomalous Hall Effect in the Trigonal Cr₅Te₈ Single Crystal. *Physical Review B*, **98**, Article ID: 195122. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.195122>
- [7] Lasek, K., Coelho, P.M., Zberekki, K., Xin, Y., Kolekar, S.K., Li, J. and Batzill, M.J. (2020) Molecular Beam Epitaxy of Transition Metal (Ti-, V-, and Cr-) Tellurides: From Monolayer Ditellurides to Multilayer Self-Intercalation Compounds. *ACS Nano*, **14**, 8473-8484. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c02712>
- [8] Zhao, D., Zhang, L., Malik, I.A., Liao, M., Cui, W., Cai, X., *et al.* (2018) Observation of Unconventional Anomalous Hall Effect in Epitaxial CrTe Thin Films. *Nano Research*, **11**, 3116-3121. <https://doi.org/10.1007/s12274-017-1913-8>
- [9] Hayashi, A., Imada, K., Inoue, K., Ueda, Y. and Kosuge, K. (1986) Phase Diagram of (M [x] M₁-[x])₃ Se₄ (0≤x≤1)(M, M' = 3d-transition metal)(Commemoration Issue Dedicated to Professor Toshio TAKADA On the Occasion of His Retirement). *Bulletin of the Institute for Chemical Research, Kyoto University*, **64**, 186-206.
- [10] Ueda, Y. and Ohtani, T.J. (2017) Mechanochemical Synthesis, Vacancy-Ordered Structures and Low-Dimensional Properties of Transition Metal Chalcogenides. In: Dronskowski, R., Kikkawa, S. and Stein, A., Eds., *Handbook of Solid State Chemistry*, Wiley-VCH, 383-433. <https://doi.org/10.1002/9783527691036.hsscvol11010>
- [11] Freitas, D.C., Weht, R., Sulpice, A., Remenyi, G., Strobel, P., Gay, F., Marcus, J. and Núñez-Regueiro, M.J. (2015) Ferromagnetism in Layered Metastable 1T-CrTe₂. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **27**, Article ID: 176002. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/17/176002>
- [12] Dijkstra, J., Weitering, H., Van Bruggen, C., Haas, C. and De Groot, R.J. (1989) Band-Structure Calculations, and Magnetic and Transport Properties of Ferromagnetic Chromium Tellurides (CrTe, Cr₃Te₄, Cr₂Te₃). *Journal of Physics: Condensed Matter*, **1**, Article No. 9141. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/1/46/008>
- [13] Yamaguchi, M. and Hashimoto, T.J. (1972) Magnetic Properties of Cr₃Te₄ in Ferromagnetic Region. *Journal of the Physical Society of Japan*, **32**, 635-638. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.32.635>
- [14] Wang, F., Du, J., Sun, F., Sabirianov, R.F., Al-Aqtash, N., Sengupta, D., Zeng, H. and Xu, X.J. (2018) Ferromagnetic Cr₂Te₃ Nanorods with Ultrahigh Coercivity. *Nanoscale*, **10**, 11028-11033. <https://doi.org/10.1039/C8NR02272K>
- [15] Kanomata, T., Sugawara, Y., Kamishima, K., Mitamura, H., Goto, T., Ohta, S. and Kaneko, T.J. (1998) Pressure Effect on Spontaneous Magnetization of Cr₂Te₃ and Cr₅Te₈. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **177-178**, 589-590. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(97\)00370-3](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(97)00370-3)
- [16] Tsuji, T. and Ishida, K. (1995) Heat Capacities of Cr₅Te₈ and Ni₅Te₈ from 325 to 930 K. *Thermochimica Acta*, **253**, 11-18. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(94\)02022-G](https://doi.org/10.1016/0040-6031(94)02022-G)
- [17] Herbert, I., Kurt, L. and Komarek, K.O. (1983) Transition Metal-Chalcogen Systems VIII: The CrTe Phase Diagram. *Journal of the Less Common Metals*, **92**, 265-282. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(83\)90493-9](https://doi.org/10.1016/0022-5088(83)90493-9)
- [18] Bensch, W., Helmer, O. and Näther, C. (1997) Determination and Redetermination of the Crystal Structures of Chromium Tellurides in the Composition Range CrTe_{1.56}-CrTe_{1.67}: Trigonal Di-Chromium Tri-Telluride Cr₂Te₃, Monoclinic Penta-Chromium Octa-Telluride Cr₅Te₈, and the Five Layer Superstructure of Trigonal Penta-Chromium Octa-Telluride Cr₅Te₈. *Materials Research Bulletin*, **32**, 305-318. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(96\)00194-8](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(96)00194-8)