

# 掺杂 $K_{0.22}WO_3$ 的晶体结构

郜超军, 文炼均, 王梓臣, 郝小雨, 卜坤, 郭佳慧, 郭娟

(郑州大学 物理工程学院, 郑州 450001)

**摘要:**采用固态化学反应法制备了掺杂钾钨青铜  $(K_{1-x}M_x)_{0.22}WO_3$  ( $M=Na, Ca, Sr, Ba, Y$  和  $La; 0 \leq x \leq 0.20$ ). X射线衍射结果表明,在掺杂范围内,样品的晶体结构主相均为六方相,其中除 Na 以外, Ca, Sr, Ba, Y 和 La 都能够部分替代 K 进入六方晶格中.通过对实验结果的分析,提出了由参数  $H(n, x, t)$  决定钨青铜类化合物掺杂机制的新观点.容忍因子  $t$ 、化合价  $n$  和掺杂量  $x$  共同决定了此类材料的掺杂机制.对于不同的掺杂元素  $M$ ,掺杂后样品  $(K_{1-x}M_x)_{0.22}WO_3$  的  $H$  在相同范围内时,其晶胞体积  $V$  随  $x$  的变化规律也相似.

**关键词:**钨青铜;离子掺杂;晶体结构;掺杂机制

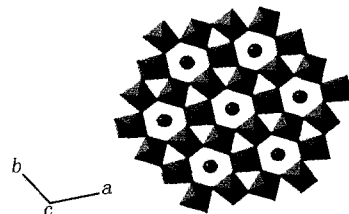
**中图分类号:** O742

**文献标志码:** A

通过在  $WO_3$  中掺入金属离子  $M$  得到非化学计量比的钨青铜化合物  $M_xWO_3$  ( $0 < x < 1$ )<sup>[1-4]</sup>,其被广泛应用于电致变色装置、湿度传感器和光学信号处理等领域<sup>[5-9]</sup>.在此类材料中有一些具有超导电性(SC),其中钾钨青铜  $K_xWO_3$  不仅具有超导电性 SC 而且有电荷密度波(CDW)的转变,因而被广泛研究<sup>[10-14]</sup>.

$K_xWO_3$  的晶体结构类型有四方和六方两种,文献[14-17]中所报道四方相和六方相的单相区所对应的  $x$  的范围分别为  $0.40 \leq x \leq 0.59$  和  $0.18 \leq x \leq 0.33$ .四方相的  $K_xWO_3$  仅具有 SC,而六方相的  $K_xWO_3$  不仅具有 SC 还有 CDW,因而六方相的  $K_xWO_3$  具有更丰富的物理现象,也引起了人们极大的兴趣.图 1 显示了六方相  $K_xWO_3$  的结构示意图,其中 K 嵌套在  $WO_6$  骨架构成的六方型隧道中.

文献研究表明,通过对钨青铜进行元素掺杂,可以在不同程度上对其物性产生影响.钠钨青铜  $Na_xWO_3$  由于具有独特的光学性能和优越的抗酸能力,因而人们对其进行了极其深入的研究<sup>[18-19]</sup>.郭元茹等人研究发现<sup>[20-21]</sup>,当  $x > 0.3$  时在  $Na_xWO_3$  中掺入与  $Na^+$  离子半径相近的稀土离子  $La^{3+}$  时,所得到稀土钠钨青铜  $Na_xLa_yWO_3$  的电导率比未掺杂时高一个数量级.这是由于 La 对 Na 部分替代后其晶体结构及能带结构产生了较大的变化,所以导致电导率得到了显著提高.李昕等<sup>[22]</sup>对四方  $K_xWO_3$  进行了稀土掺杂,在相同扩渗时间和温度下,分别以  $LaCl_3$  和  $CeCl_4$  作渗剂,制备了  $K_{0.57}La_{0.0062}WO_3$  和  $K_{0.59}Ce_{0.0014}WO_3$ ,发现在一定温度下前者的最高电导率为  $2.03 S \cdot cm^{-1}$ ,而后者最高电导率仅有  $0.0834 S \cdot cm^{-1}$ ,说明掺入不同元素会对物性产生不同程度的影响.郭娟等<sup>[14]</sup>曾对钾钨青铜  $K_{0.20}WO_3$  进行了 Ca 掺杂的初步研究<sup>[14]</sup>,制得了  $(K_{1-2x}Ca_x)_{0.20}WO_3$  ( $0 < x < 0.3$ ) 样品,发现随着名义钙含量的增加,当  $x=0.1$  和  $0.2$  时 CDW 转变表现出被抑制的趋势,而当  $x=0.3$  时表现出增强的趋势.这表明利用 Ca 对 K 部分替代后,样品的 CDW 可在一定程度上被调控.但是由于该结果中 Ca 并没有完全掺入晶格,即使在最低掺杂量时 X 射线衍射图上也有很明显的杂相,而且未掺 Ca 的  $K_{0.20}WO_3$  中也有少量杂相.所以为了更系统地对钾钨青铜的元素掺杂进行研究,选择没有杂相的  $K_{0.22}WO_3$  作为研究对象,分别用不同价态和不同半径的离子进行掺



K原子嵌套在六方型隧道中

图1 六方相  $K_xWO_3$  的结构示意图

收稿日期:2016-04-28;修回日期:2016-06-29.

基金项目:国家自然科学基金(51302249)

第1作者简介:郜超军(1978-),男,河南浉池人,郑州大学实验师,主要从事钨青铜材料研究,E-mail: gaochaojun@zzu.edu.cn.

通信作者:郭娟(1978-),女,河南沁阳人,郑州大学副教授,博士,主要从事功能材料研究,E-mail: guojuan@zzu.edu.cn.

杂,研究部分 K 被其他离子替换后钾钨青铜结构的变化,并对掺杂离子是如何影响  $K_{0.22}WO_3$  结构的机制进行了深入的探讨,提出了关于钨青铜类化合物掺杂机制的经验公式.

## 1 样品的制备与表征

以  $K_2WO_4$ ,  $WO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $CaO$ ,  $SrCO_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $La_2O_3$  以及 W 粉为原料( $K_2WO_4$  是由物质的量比为 1:1 的  $K_2CO_3$  和  $WO_3$  在箱式炉中  $850^\circ C$  的温度下烧结 12 h 获得),按一定的物质的量进行配比.反应物充分混合研磨后,用 10 MPa 的压强压成直径为 10 mm 的圆片,然后放入石英管中抽真空密封,最后在箱式炉中以  $650^\circ C$  的温度烧结 12 h 制得样品.

样品的粉末 X 射线衍射(XRD)数据在 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪( $Cu K\alpha$  射线)上搜集,晶胞参数通过 Powder X 程序<sup>[23]</sup>利用最小二乘法计算得到.

## 2 结果与讨论

制备了名义掺杂量为  $0 \leq x \leq 0.20$  的各系列样品  $(K_{1-x}M_x)_{0.22}WO_3$  ( $M=Na, Ca, Sr, Ba, Y$  和  $La$ ).物相分析表明,样品  $(K_{1-x}M_x)_{0.22}WO_3$  的晶体结构主相仍为六方相.

图 2(a)和图 2(b)分别是用  $CaCO_3$  和  $CaO$  为钙源,对  $K_{0.22}WO_3$  进行钙掺杂后得到样品  $(K_{1-x}Ca_x)_{0.22}WO_3$  的 XRD 图谱.通过物相分析可知,各样品中除了六方相的主相外还存在少量  $WO_3$  杂相.通过对比图 2(a)和图 2(b)发现,选用不同的钙源对所制备样品的晶体结构影响很小.因此,在下文中关于钙掺杂的讨论中都用以  $CaCO_3$  为钙源所制备样品的结果进行讨论.

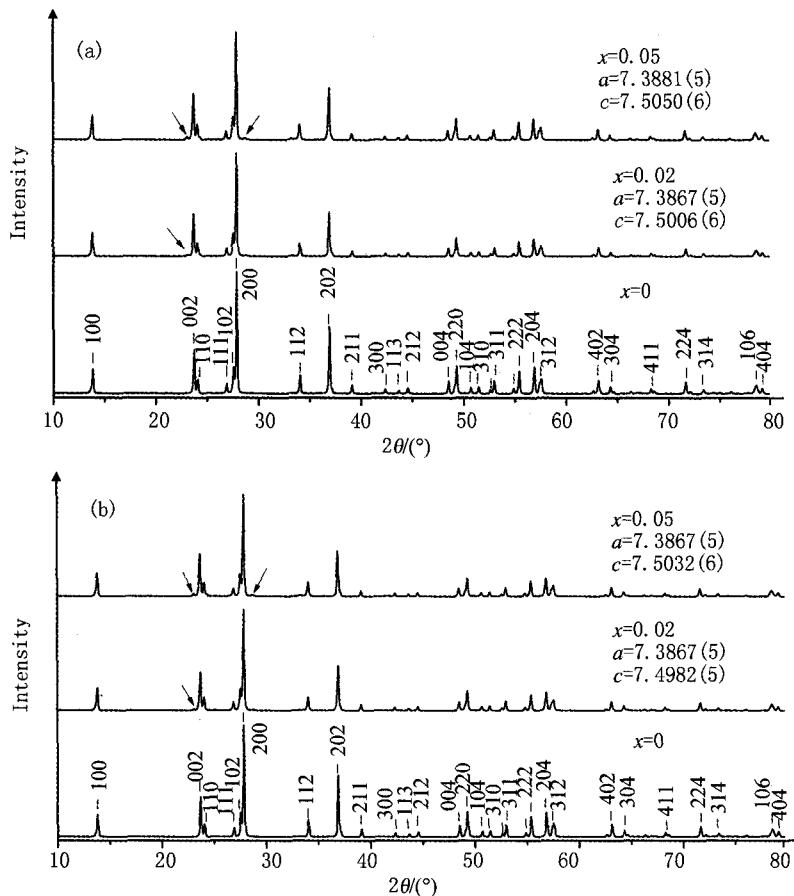


图2 以 (a)  $CaCO_3$ 和 (b)  $CaO$ 为钙源制备的样品  $(K_{1-x}Ca_x)_{0.22}WO_3$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ )的XRD图谱(图中箭头表示  $WO_3$ 的衍射峰)

从图 2a 中可以看出,当  $x=0.02$  和  $0.05$  时,晶胞参数  $a$  和  $c$  有明显的差异,这表明 Ca 掺入了  $K_{0.22}WO_3$  结构中,使  $K_{0.22}WO_3$  的晶胞发生了不同程度的变化.图 2a 中  $WO_3$  衍射峰的出现,表明实验未严格按照配比方程中的化学计量比进行反应, $WO_3$  有剩余.

从图 3 中可以看出,当  $0.02 \leq x \leq 0.20$  时,各样品的 XRD 图谱与未掺杂时基本一致,没有杂峰的出现.该结果表明,实验应该按配比方程中的化学计量比进行了反应,Ba 掺入六方晶格中生成了  $(K_{1-x}Ba_x)_{0.22}WO_3$ .

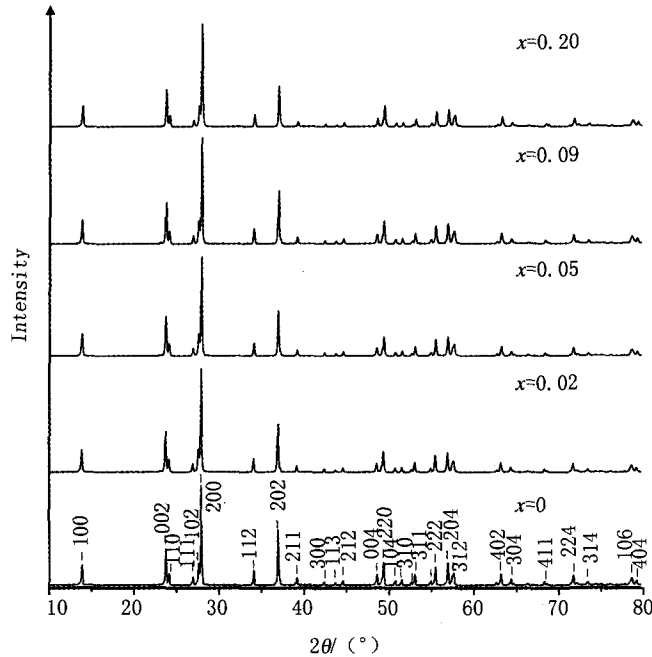


图3 样品  $(K_{1-x}Ba_x)_{0.22}WO_3$  ( $0 \leq x \leq 0.20$ ) 的 XRD 图谱

图 4 为  $(K_{1-x}Ba_x)_{0.22}WO_3$  样品的晶胞参数以及晶胞体积与掺杂量  $x$  的关系图.从图 4 可以看出,在  $0 \leq x \leq 0.20$  的范围内,晶胞参数  $c$  基本不随掺杂量  $x$  变化,而  $a$  与  $V$  随  $x$  呈下降趋势,且  $a$  和  $V$  的变化趋势基本相同,因此 Ba 掺杂样品晶胞  $V$  的变化主要来源于  $a$  的变化.

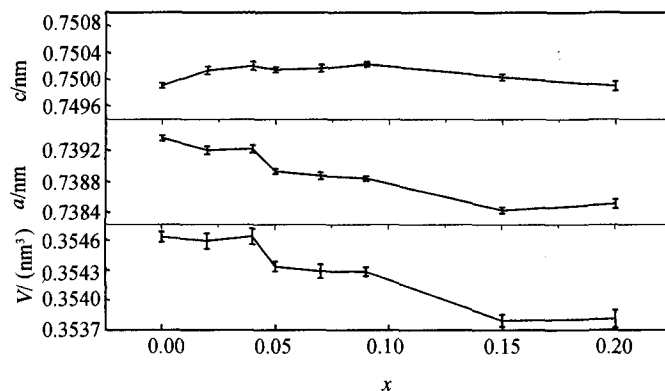
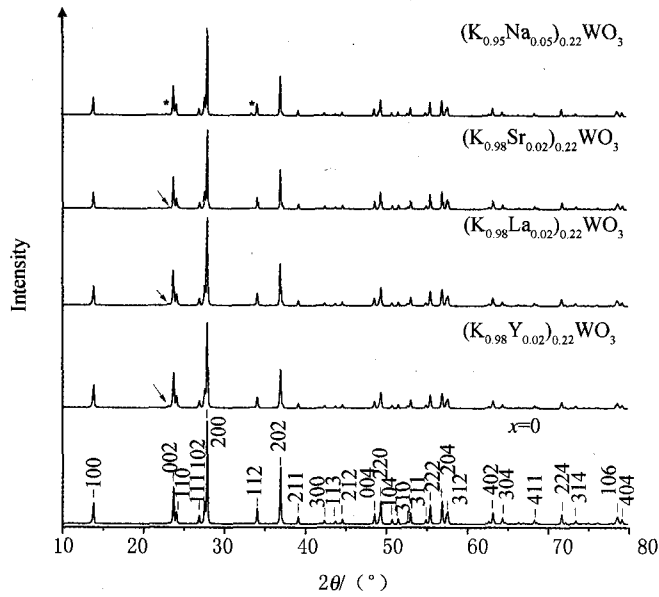


图4 样品  $(K_{1-x}Ba_x)_{0.22}WO_3$  的晶胞参数和晶胞体积与掺杂量  $x$  的关系图

为了研究不同价态离子掺杂对  $K_{0.22}WO_3$  结构的影响,还选用了 Na, Sr, Y 和 La 进行了掺杂,制得的样品  $(K_{1-x}T_x)_{0.22}WO_3$  ( $T=Na, Sr, Y$  和  $La$ ) 的 XRD 图谱如图 5 所示.实验结果表明,Na 掺杂样品的 XRD 图显示很可能生成了  $Na_xWO_3$ ,所以判定 Na 未能掺入六方晶格中,而 Sr, Y 和 La 掺杂的情形与 Ca 掺杂相近,有  $WO_3$  的杂相出现,所以可以判定这些元素进入了晶格.以上实验结果表明,离子的价态对  $K_{0.22}WO_3$  掺杂有一定影响.



图中箭头表示 $WO_3$ 的衍射峰, \*表示 $Na_xWO_3$ 的衍射峰.  
图5 样品  $(K_{1-x}T_x)_{0.22}WO_3$  ( $T=Na, Sr, Y$ 和 $La$ ) 的XRD图谱

图 6 中平行于  $x$  轴的线表示  $K_{0.22}WO_3$  的晶胞体积所在位置.  $Y$  和  $La$  掺杂后样品的晶胞体积比  $K_{0.22}WO_3$  的晶胞体积明显增大,  $Ca$  和  $Sr$  掺杂后样品的晶胞体积不仅大于未掺杂样品的晶胞体积, 而且随  $Ca$  含量与  $Sr$  含量的增加逐渐增大. 然而  $Ba$  掺杂后样品的晶胞体积却小于  $K_{0.22}WO_3$  的晶胞体积, 并随  $Ba$  含量的增加而逐渐减小.

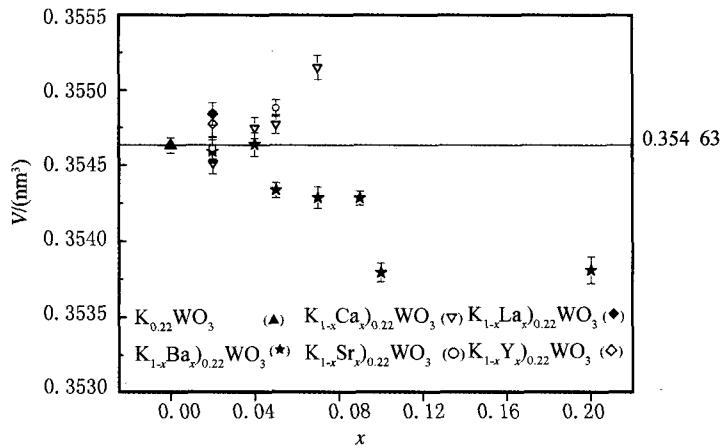


图 6 样品  $(K_{1-x}A_x)_{0.22}WO_3$  的晶胞体积  $V$  与  $x$  的关系图

文献研究表明, 当容忍因子  $t > 1$  ( $t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2}(R_W + R_O)}$ , 其中  $R_A$  表示钨青铜中金属或稀土离子  $A$  的离子半径,  $R_W$  和  $R_O$  分别表示钨青铜中钨和氧的离子半径) 时, 钨青铜易形成六方结构<sup>[24]</sup>. 根据此判据, 当  $t < 1$  时掺杂元素不能掺入六方结构, 而本文的结果中,  $Ca, Y$  和  $La$  的容忍因子均小于 1, 但是它们能掺入六方  $K_xWO_3$  结构中, 因此  $t$  判据不能对其做出合理的解释.

在钨青铜以及钇钨青铜中, 掺入  $WO_6$  骨架中的  $La$  和  $Y$  会贡献其全部价态<sup>[25]</sup>, 以及在本实验中不同价态的离子掺杂后制得的样品晶胞体积  $V$  表现出不同的变化趋势, 表明对  $WO_6$  结构掺入离子的过程中, 化合价可能起了一定作用. 图 6 又表明  $x$  与  $V$  之间存在一定的关系, 因此同时考虑容忍因子  $t$ , 化合价  $n$  以及掺杂量并做如下推测:

1) 钨青铜  $R_yWO_3$  ( $0 < y < 1$ ) 中存在参数  $S = 2n_R t_R$ , 其中  $n_R$  和  $t_R$  分别表示元素 R 的化合价和元素 R 所形成钨青铜的容忍因子. 当在钨青铜  $R_yWO_3$  中掺入 A 元素欲生成  $(R_{1-x}A_x)_yWO_3$  ( $0 < x < 1$ ) 时, 存在参数  $S = xn_A t_A + 2(1-x)n_R t_R$ , 其中  $n_A$  和  $t_A$  分别表示元素 A 的化合价和元素 A 所形成钨青铜的容忍因子.

2) 当  $H(= \frac{S}{S_0}) > 0.990$  时, 易形成  $(R_{1-x}A_x)_yWO_3$ . 当  $H < 0.990$  时, 无法形成  $(R_{1-x}A_x)_yWO_3$ , 即 A 无法替代 R 进入  $R_yWO_3$  结构中.

3) 当  $H > 0.990$  时, 若存在  $0.998 < H \leq 1$ , 则元素 A 几乎全部掺入  $R_yWO_3$  结构中, 且样品  $(R_{1-x}A_x)_yWO_3$  的晶胞体积随  $x$  的增加而减小; 否则当  $0.990 < H \leq 0.998$  或  $H > 1$  时, 其样品的晶胞体积随  $x$  的增加而增加.

以  $Na_xWO_3$  中掺 La 为例<sup>[16]</sup>, 根据上述公式, 可以计算出  $H_{La} > 0.990$ , 因而文献研究表明 La 能够部分替代 Na 进入  $Na_xWO_3$  结构中. 再如, 在  $K_xWO_3$  中掺入 Ce 和 La, 可以计算  $H_{La}$  和  $H_{Ce}$  都大于 0.990, 所以与文献研究结果相一致<sup>[22]</sup>, Ce 和 La 也能够部分替代 K 掺入  $K_xWO_3$  结构中. 表 1 以  $K_{0.22}WO_3$  为例列出了本实验中部分  $H$ .

表 1  $(K_{1-x}M_x)_{0.22}WO_3$  的参数  $H$  值

元素	掺杂量 $x$	$H$	元素	掺杂量 $x$	$H$
Na	0.02	0.989 3	Ba	0.02	0.9998
	0.05	0.973 1		0.05	0.9995
	0.10	0.946 3		0.09	0.9992
		0.20		0.9981	
Ca	0.02	0.998 1	Sr	0.002	0.9987
	0.05	0.9953		0.005	0.9967
	0.07	0.9935			
Y	0.02	1.0027	La	0.02	1.0041

注: 计算  $H$  中的各容忍因子  $t$  时所用到的离子半径均引自文献<sup>[6]</sup>.

从表 1 可以看出, 当掺杂量  $x \geq 0.02$  时, 总有  $H_{Na} < 0.990$ , 所以 Na 无法替代 K 进入六方晶格中, 这与实验相符; 当掺杂量  $x \leq 0.20$  时, Ba 掺杂总有  $0.998 < H_{Ba} \leq 1$ , 因此样品  $(K_{1-x}Ba_x)_{0.22}WO_3$  的晶胞体积随掺杂量  $x$  的增加而减小, 这与图 4 中的实验现象相一致; 当  $x > 0.2$  时, Ca 和 Sr 掺杂有  $0.99 < H_{Ca} \leq 0.998$  和  $0.99 < H_{Sr} \leq 0.998$ , 因此样品的晶胞体积随  $x$  的增加而逐渐增大, 这与图 6 中的变化趋势相符; 对于 Y 和 La 掺杂, 在  $x = 0.02$  时,  $H_y$  和  $H_{La}$  都大于 1, 所以如图 6 所示, 掺杂后样品的晶胞体积明显大于  $K_{0.22}WO_3$  的晶胞体积.

由此可知, 离子能否替代 K 掺入  $K_{0.22}WO_3$  结构中, 以及掺杂后样品的晶胞体积随掺杂量如何变化, 是离子半径、化合价和掺杂量共同作用的结果, 即由参数  $H$  决定晶体的结构变化.

### 3 结 论

采用固态化学反应法制备了  $(K_{1-x}Na_x)_{0.22}WO_3$   $(K_{1-x}Ca_x)_{0.22}WO_3$   $(K_{1-x}Sr_x)_{0.22}WO_3$   $(K_{1-x}Ba_x)_{0.22}WO_3$   $(K_{1-x}Y_x)_{0.22}WO_3$  和  $(K_{1-x}La_x)_{0.22}WO_3$ , 其中  $0 \leq x \leq 0.20$ . 实验表明, 不同掺杂元素对  $K_{0.22}WO_3$  晶体结构的影响也不同. XRD 分析结果显示, 所有样品的主相均为六方相. 通过对实验数据的分析发现, 掺杂元素能否部分替代 K 进入六方晶格取决于参数  $H(n, x, t)$  值的大小, 即当  $H$  大于某一临界值时, 掺杂元素能够替代 K 进入晶格, 反之则不行, 而且不同元素掺杂后, 样品的晶胞体积随  $x$  的变化也和参数  $H$  的大小有一定关联.

### 参 考 文 献

- [1] Gardner W R, Danielson G C. Electrical Resistivity and Hall Coefficient of Sodium Tungsten Bronze[J]. Phys Rev, 1954, 93(1): 46-51.
- [2] Mott N F. The degenerate electron gas in tungsten bronzes and in highly doped silicon[J]. Philos Mag A, 1977, 35(1): 111-128.
- [3] Brown B W, Banks E. The Sodium Tungsten Bronzes [J]. J Am Chem Soc, 1954, 76(4): 963-966.

- [4] Bullet D W. Bulk and surface electron states in  $\text{WO}_3$  and tungsten bronzes [J]. *J Phys C Solid State Phys*, 1983, 16(11): 2197-2207.
- [5] Tsuyumoto I, Kudo T. Humidity sensor using potassium hexagonal tungsten bronze synthesized from peroxo-polytungstic acid and its resistivity change mechanism [J]. *Materials Research Bulletin*, 1996, 31(1): 17-28.
- [6] Hutchins M, Kamel N, Abdel-Hady K. Effect of oxygen content on the electrochromic properties of sputtered tungsten oxide films with Li+insertion [J]. *Vacuum*, 1998, 51(3): 433-439.
- [7] Massarotti V, Capsoni D, Bini M, et al. Structural and Spectroscopic Properties of Pure and Doped  $\text{Ba}_6\text{Ti}_2\text{Nb}_8\text{O}_{30}$  Tungsten Bronze [J]. *Phys Chem B*, 2006, 110(36): 17798-17805.
- [8] Zhu Z T, Musfeldt J L, Teweldemedhin Z S, et al. Vibrational Properties of Monophosphate Tungsten Bronzes  $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$  ( $m=4,6$ ) [J]. *Chem Mater*, 2001, 13(9): 2940-2944.
- [9] Andrew J G, Lain M, Madeleine H. The First Structural and Spectroscopic Characterization of a Neptunyl Polyoxometalate Complex [J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(45): 13350-13351.
- [10] Stanley R K, Morris R C, Moulton W G. Conduction properties of the hexagonal tungsten bronze,  $\text{Rb}_x\text{WO}_3$  [J]. *Phys Rev B*, 1979, 20(5): 1903-1914.
- [11] Cadwell L H, Morris R C, Moulton W G. Normal and superconducting properties of  $\text{K}_x\text{WO}_3$  [J]. *Phys Rev B*, 1981, 23(5): 2219-2223.
- [12] Shanks H R. Enhancement of the superconducting transition temperature near a phase instability in  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  [J]. *Solid State Communications*, 1974, 15(14): 753-756.
- [13] Skokan M R, Moulton W G, Morris R C. Normal and superconducting properties of  $\text{Cs}_x\text{WO}_3$  [J]. *Phys Rev B*, 1979, 20(9): 3670-3677.
- [14] 郭娟, 郜超军, 朱志立, 等. 钾钨青铜  $\text{K}_x\text{WO}_3$  的晶体结构和电输运特性研究 [J]. *低温物理学报*, 2014, 36(04): 270-275.
- [15] Hussmn A, Kihlberg L. Intergrowth tungsten bronzes [J]. *Acta Cryst A*, 1976, 32: 551-557.
- [16] Wu P M, Hart C, Luna K, et al. Synthesis and transport properties of superconducting thin films of  $\text{K}_{0.33}\text{WO}_3$ : Tc reduction due to disorder [J]. *Phy Rev B*, 2014, 89(18): 1493-1507
- [17] Haldolaarachchige N, Gibson Q, Krizan J, et al. Superconducting properties of  $\text{K}_x\text{WO}_3$  tetraonal tungsten bronze and the superconducting phase digram of the tungsten bronze family [J]. *Phys Rev B*, 2014, 89(10): 231-236.
- [18] Greenblatt M, Monophosphate T B. A New Family of Low-Dimensional, Charge-Density-Wave Oxides [J]. *Acc Chem Res*, 1996, 29(5): 219-228.
- [19] Straumanis M E. The Sodium Tungsten Bronzes. I. Chemical Properties and Structure [J]. *J Am Chem Soc*, 1949, 71(2): 679-683.
- [20] 郭元茹. 多元渗法制备稀土钨青铜及其磁电性能与结构研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2005.
- [21] 庞晓红, 张桂玲, 杨路清, 等. 稀土钠钨青铜  $\text{Na}_x\text{La}_y\text{WO}_3$  结构与导电性的理论研究 [J]. *化学学报*, 2007, 65(13): 1197-1201.
- [22] 李昕, 刘冰, 谢成德. 稀土气相扩渗法制备稀土钨青铜  $\text{K}_x\text{Ln}_y\text{WO}_3$  及电性能 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2008, 37(5): 900-904.
- [23] Dong C. PowderX: Windows-95-based program for powder X-ray diffraction data processing [J]. *J Appl Cryst*, 1999, 32(4): 838.
- [24] 郭娟, 卢喜凤, 郜超军, 等. 元素 A 对钨青铜  $\text{A}_x\text{WO}_3$  晶体结构的影响 [J]. *功能材料*, 2015, 46(17): 17008-17013.
- [25] Kasl C, Hoch M J R. Properties of trivalent-ion doped tungsten bronzes [J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 48(7): 3003-3012.
- [26] 梁敬魁. 粉末衍射法测定晶体结构 [M]. 北京: 科学出版社, 2003.

## Doped $\text{K}_{0.22}\text{WO}_3$ Crystal Structure

GAO Chaojun, WEN Lianjun, WANG Zichen, HAO Xiaoyu, BU Kun, GUO Jiahui, GUO Juan

(School of Physics and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** Doped potassium tungsten bronzes  $(\text{K}_{1-x}\text{M}_x)_{0.22}\text{WO}_3$  ( $\text{M}=\text{Na}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Y}$  and  $\text{La}$ ;  $0 \leq x \leq 0.20$ ) were synthesized with solid state reactions. X-ray diffraction analysis results reveal that the main phase of crystal structure for all samples is the hexagonal phase. In  $\text{K}_{0.22}\text{WO}_3$ , K can be partially substituted by all the doped elements except Na. The parameter  $H(n, x, t)$  about the doping mechanism of the tungsten bronzes is given according to the experimental data. The doping of the tungsten bronzes depends on parameters tolerance factor  $t$ , valence  $n$  and doping concentration  $x$ . For different doped element M, the cell volume of samples  $(\text{K}_{1-x}\text{M}_x)_{0.22}\text{WO}_3$  has the similar  $x$  dependence as the parameter  $H$  falling into the same range.

**Keywords:** tungsten bronzes; ion-doping; crystal structure; doping mechanism