

自旋梯状化合物 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41+\delta}$ 的 Raman 散射谱的研究*

程 莉¹⁾ 熊 锐^{1)†} 石 兢¹⁾²⁾

1)(武汉大学物理科学与技术学院, 教育部声光材料与器件重点实验室, 武汉 430072)

2)(中国科学院国际材料物理中心, 沈阳 110016)

(2009 年 8 月 22 日收到; 2009 年 11 月 24 日收到修改稿)

利用常规的固相反应法制备了单相多晶样品 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41+\delta}$, 并在不同的温度下进行退火, 改变样品中的氧含量. 能量色散谱(EDS)显示样品中的氧含量随退火温度的增加而减少. 磁化率温度特性的研究显示, 600 °C 下退火的样品中的二聚体数最多. Raman 光谱的研究显示, 伴随着样品中氧含量的偏离, 由无序或低能磁激发诱导的一些 Raman 振动模出现规律性的变化. 进一步的分析证实这种 Raman 光谱的变化行为与晶体结构中由于氧含量的不同导致的 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 中晶格失配比率为 10/7 的不同偏离程度有关.

关键词: Raman 散射, 自旋梯状化合物, $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, 氧含量

PACC: 7830, 7360J, 7540C

1. 引 言

高 Ca 含量掺杂的自旋梯状化合物 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 具有超导特性的研究报道^[1], 使得人们对 Heisenberg 自旋反铁磁系统 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 的实验和理论研究更加系统深入. 结构上, 该体系是包含了两类不同的 Cu—O 亚结构的准一维体系, 即边界共享的 CuO_2 链和两条腿 Cu_2O_3 梯子. 自旋链层和自旋梯子层沿 b 轴方向交替堆垛, 中间由 Sr 原子层隔开, 形成层状的三明治结构(如图 1 所示)^[2]. 自旋梯子层分别沿 a 轴和 c 轴延伸, 而自旋链层则只沿 c 轴展开, 不同的自旋链平行排列; 两套亚结构几乎具有相同的晶格常数 a 和 b , 但是沿 c 轴方向存在周期性失配, 这种周期性失配导致了调制结构的存在^[3]. 理想结构的 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 是自掺杂体系, 在没有其他元素掺杂时, 就已经存在了 6 个空穴^[4]. 绝大多数空穴存在于自旋链上, 且这些自旋链上的空穴局域在氧的 2p 轨道上, 与两个相邻的 Cu^{2+} 形成 Zhang-Rice 单态^[5,6], 导致 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 体系具有许多独特的物理性质. 变温磁测量的结果显示, 温度在 80 K 以下, $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 体系的磁化率随温度变化存

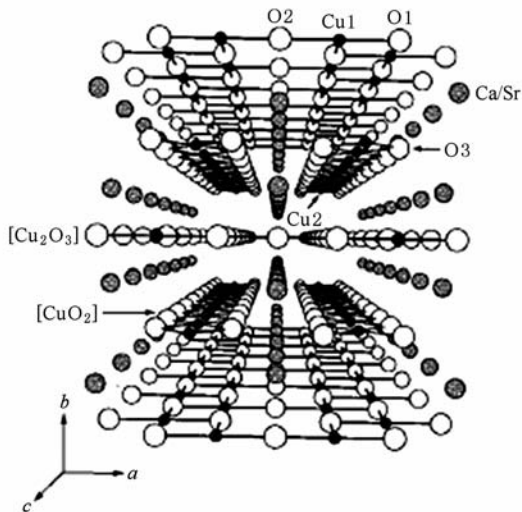


图 1 沿 c 轴方向观察得到的理想的 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 晶体结构^[2]

在一个特征性的改变, 此改变归结于一个 Zhang-Rice 单态与相邻的两个自旋 Cu^{2+} 形成的二聚体的贡献^[7,8]. 另外, 具有 5 倍 c_c (c_c 为自旋链 c 方向上的晶格常数) 周期的空穴有序超结构也为实验所证实, 这种超结构由被两个相连 Zhang-Rice 间隔的邻近的二聚体构成^[8]. 显然, 在 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 中, 被氧局域在自旋链上的空穴对二聚体的形成及排列有着

* 国家自然科学基金(批准号:10674105)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: Xiongrui@whu.edu.cn

非常重要的作用,然而 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 体系中空穴的数目以及空穴在自旋链或梯子上的分布,一直是一个令人感兴趣的问题.最近对于 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 和 $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{13.6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 体系中的氧过量以及氧缺失引起的调制变化已有报道^[9-12].研究指出,针对非理想结构的 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41+\delta}$ 体系,由于 $\delta < 0$ 或 $\delta > 0$,不同的氧缺陷的存在,导致了其他原子位置的偏移.原子之间相互作用力的改变,改变了两套亚结构的失配比率,从而导致了调制作用的改变、自旋链上二聚体的不稳定和超结构的不易形成.本文针对这一值得注意的问题,对非理想结构体系 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41+\delta}$ 进行 Raman 散射光谱的研究,探讨在非理想结构下体系 Raman 光谱的特征,以及氧缺陷对 Raman 光谱的影响.

2. 实 验

2.1. 样品的制备

利用文献[13]提出的常规的固相反应法制备多晶 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41+\delta}$.实验原料为按化学配比称量的 SrCO_3 (纯度 $\geq 99.5\%$) 和 CuO (纯度 $\geq 99.5\%$) 粉末,样品的制备过程包括球磨、烘干、预烧和烧结.预烧温度为 $900\text{ }^\circ\text{C}$,重复预烧过程以保证反应完全.预烧的粉末样品用压片机压成 $\Phi 15\text{ mm} \times 1.5\text{ mm}$ 的圆片(压片机工作压强为 12 MPa),最后于 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 24 h 烧结成瓷.取部分样品分别在 $400, 500, 600, 800$ 和 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 退火得到最后的实验样品.

2.2. 样品表征

采用德国产 D8 型的 X 射线衍射仪($\text{Cu K}\alpha$ 辐射,管电压为 40 kV ,管电流为 40 mA ,扫描速度为 $2\text{ }^\circ/\text{min}$)分析样品的晶体结构与物相.在荷兰 FEI 公司的 Sirion 场发射扫描电子显微镜上,利用该显微镜配置的美国 EDAX 公司的 Genesis 7000 能谱仪(EDS)进行成分测试.分别采用 RM 1000 和 LabRAM HR 800 UV 激光共聚焦显微 Raman 光谱仪进行 Raman 散射的测量.RM 1000 激光共聚焦显微 Raman 光谱仪采用 Ar^+ 激光器为光源,激发波长为 514.5 nm ,狭缝宽度为 $50\text{ }\mu\text{m}$,扫描范围为 $100\text{—}1400\text{ cm}^{-1}$,CCD 曝光时间为 50 s ;LabRAM HR 800 UV 激光共聚焦显微 Raman 光谱仪采用 HeNe 激光器为光源,激发波长为 632.8 nm ,扫描范围为 100—

1100 cm^{-1} ,曝光时间为 30 s .利用综合性测量仪 PPMS-9 (Quantum-Disign) 测量了 1 T 磁场下样品的磁化率-温度曲线,温度控制范围为 $10\text{—}300\text{ K}$.

3. 结果及讨论

样品的 X 射线衍射(XRD)结果如图 2 所示,所有衍射峰都与国际 X 射线粉末衍射联合会(JCPDS)给出的标准 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 卡片(卡片号 43-25)相对应,没有观察到杂峰的存在,表明所制备的样品均为单相.利用最小二乘法对衍射峰进行拟合,计算了各样品的晶格常数,晶格常数随退火温度的变化如图 3 所示,退火温度在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 以下时,随着退火温度的增加,晶格常数 a 和 b 增加, c 减小;退火温度在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 以上时,随着退火温度的增加,退火样品的晶格常数 a 和 b 值减小而 c 值增大,在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 退火的样品有最大的 a , b 值和最小的 c 值.表明不同温度下的退火可导致 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 样品一定程度的晶格畸变.

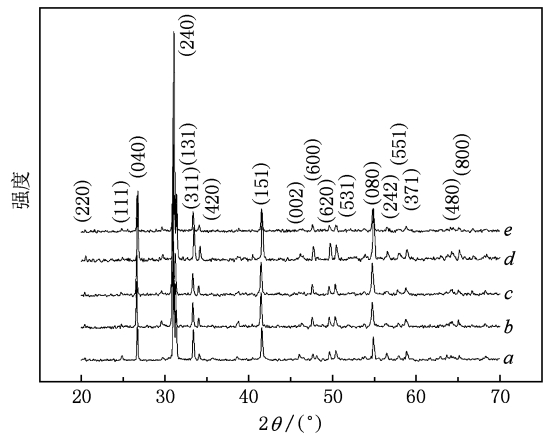


图 2 不同温度下退火后样品的 XRD 衍射结果 谱线 a, b, c, d, e 表示温度分别为 $400, 500, 600, 800, 900\text{ }^\circ\text{C}$

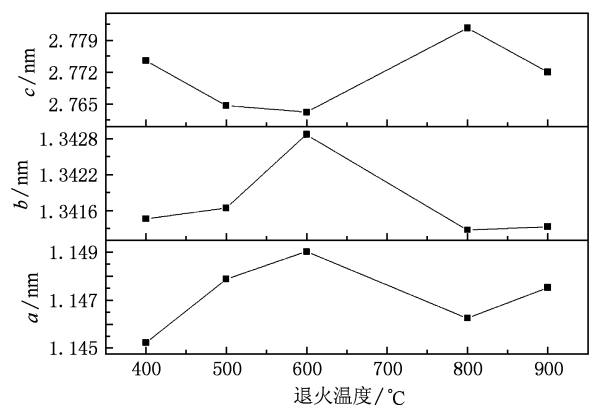


图 3 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41+\delta}$ 的晶格常数随退火温度的变化

退火样品晶格畸变的一个很重要的原因可能与样品中不同氧含量有关^[14],为此我们利用 EDS 谱分析退火样品中氧含量的变化规律. 在 EDS 能谱分析过程中,我们以每一个退火样品中 Cu 原子的百分含量为基准,估算了氧原子的量值,表 1 为测量的结果. 从表 1 中可以看出,随着退火温度的单调增加,氧含量单调减小,即在所有的退火样品中,退火温度为 400 °C 的样品中氧含量最大,而退火温度为 900 °C 的样品中氧含量最小. 在 EDS 能谱分析中,对于氧这种较轻的元素,量值的绝对误差可能较大,不能真实反映样品中的实际氧含量,但由于我们是针对同一系列的样品进行分析,所测量的结果可以反映不同退火样品中氧含量的变化趋势.

表 1 EDS 对 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41+\delta}$ 的含氧量测量结果

退火温度/°C	400	500	600	800	900
氧原子百分含量/%	45.72	45.02	44.4	40.63	39.43
Cu 原子百分含量/%	26.03	25.97	26.10	29.72	30.12
偏差值 δ	1.15	0.59	-0.19	-8.19	-9.58

为了进一步分析氧含量的变化对 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 体系结构的影响. 我们进行了 Raman 光谱的测量. 图 4 和图 5 分别为激发波长为 514.5 和 632.8 nm 时测得的 Raman 光谱.

对于理想的 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 体系结构,一般认为两套亚结构的失配比率为 $\alpha = c_1/c_c = 10/7$ (c_1 代表自旋梯子上沿 c 轴的晶格常数),自旋梯子和自旋链亚结构分别属于 $Fmmm$ 与 A_{222} 空间群. 基于此理想结构的 FGA (factor-group-analysis) 分析认为, $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 体系中存在 39 个振动模式,即 $6A_g(aa, bb, cc) + 6B_{1g}(ab) + 4B_{2g}(ac) + 2B_{3g}(bc) + A_u + 6B_{1u}(E \parallel c) + 7B_{2u}(E \parallel b) + 7B_{3u}(E \parallel a)$ ^[15]. 在所有振动模式中,具有链层结构的铜氧化物中非对角模式的信号很弱,并且峰也很宽,一般还不能识别其产生的原因;但是对角方向的模式 A_g 谱线一般相对强度较大,实验容易测得^[16],并且也容易和文献进行比较分析. 理想结构的 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 中的 6 个 A_g 模式分别为 Sr 原子的振动模式,来源于 Cu 原子振动的两个模式以及氧原子振动的 3 个 A_g 模式. 我们测量得到的主要是 A_g 模式的谱线. 但是对于非理想结构的 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41+\delta}$ 体系,由于多氧或缺氧,导致了其他原子位置的位移,改变了体系的无序程度, Raman 光谱显示更加复杂的特征.

图 4 为激发波长为 514.5 nm 时测得的 Raman

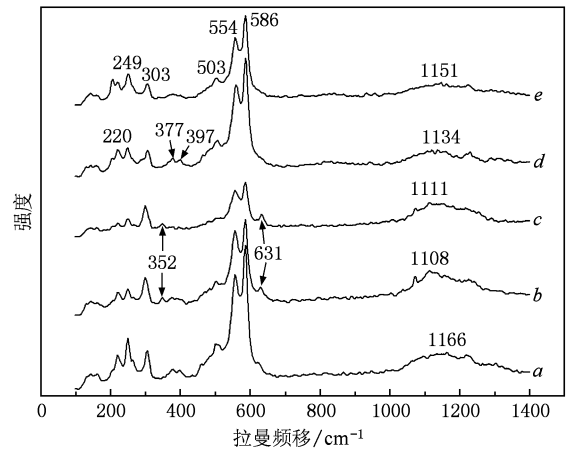


图 4 不同退火温度的样品 Raman 光谱 ($\lambda_L = 514.5$ nm) 谱线 a, b, c, d, e 表示温度分别为 400 °C, 500 °C, 600 °C, 800 °C, 900 °C

光谱. 从图 4 中可以观察到所有样品在 100—700 cm^{-1} 的单声子谱线区域都具有 5 个明显的峰,分别是 220, 249, 303, 554 以及 586 cm^{-1} 峰. 与文献[16—18] 的 Raman 谱线比较,图 4 显示的峰位特征与频率与文献中的 A_g 模式沿 c - c 极化方向 Raman 谱线峰位相似. 我们选择与 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 有相似的 Cu—O 基本结构化合物对应的振动谱进行比较,来确定其对应的振动模式. 理想的 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 体系中包括了与双臂梯状化合物 SrCuO_2 和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ 结构中相同的 Cu_2O_3 自旋梯子以及自旋密度波化合物 CuGeO_3 和 CuO 结构中相同的 CuO_2 自旋链,且 Cu—O 链形成边界共享的 Cu—O 四面体. 在双臂梯状化合物 SrCuO_2 ^[19] 和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ ^[20] 中,相应地 Cu 原子振动的 A_g 模式分别位于 263 和 250 cm^{-1} . 由此我们认为图 4 中的 249 cm^{-1} 对应的振动模式是自旋梯子上的 Cu 原子的振动,比较高的 303 cm^{-1} 模式可以认为是链上的氧原子沿 a 轴的振动模式, CuO 中的氧沿 a 轴的振动频率为 301 cm^{-1} ^[21],两者十分接近. 位于 554 和 586 cm^{-1} 的两个模式的频率接近,并且耦合成呼吸状的具有很大强度的双峰,所以识别其振动模式比较困难. 但是我们首先认为这两个模式对应氧原子的振动. 因为氧是体系中最轻的原子,相应地 Cu—O 键和 Sr—O 键比较短,在大于 500 cm^{-1} 的能量区域,观察到的声子应该是束缚了 Cu/Sr 的氧原子的振动. 此振动能量与考虑到键长,高温超导铜氧化物的 Cu—O/Sr—O 振动能量是相近的^[22]. 其次链上的 O 与梯子上的 O 相当于同位素,相同的对称性和小的频率间隔是两个振动

模式产生共振作用的先决条件. 判断其是梯子上还是链上的氧原子的振动模式, 可行的方法亦如上述, 通过比较其他化合物中相似的结构对应的模式来判断. 从图 1 可以看到梯子上的 O2 原子具有反对称性, 不具有 Raman 活性, 对 Raman 光谱没有贡献; 对于 554 cm^{-1} 的振动模式, 我们注意到在 SrCuO_2 中相似的振动模式出现在 543 cm^{-1} 处^[19], 通过与文献^[16, 17]比较, 该模式可以认为是梯子上的 O1 的振动模式; 最高频率的 586 cm^{-1} Raman 模式是链上的氧原子沿 c 轴振动的振动模式, 因为 CuGeO_3 中相应的振动模式出现在 594 cm^{-1} 处^[23]. 在 SrCuO_2 中 Sr 原子的振动模式出现在 188 cm^{-1} 处^[19], 对于我们的样品, 观察到接近 188 cm^{-1} 的振动模式 220 cm^{-1} . 文献中^[16]出现相近的值 218 cm^{-1} , 但没有确定其振动模式. 由于我们研究的体系是非理想结构的无序系统, 所以我们不能确定该模式是否为 Sr 原子的振动模式.

从图 4 中我们也观察到不同温度下退火的样品在单声子谱线区域除了具有相同的 $220, 249, 303, 554$ 以及 586 cm^{-1} 振动模式外, 也出现了不相同的振动模式, 所有样品的振动模式的总数目都超过了 6 个 Raman 活性 A_g 模式. 352 和 631 cm^{-1} 模式随样品的退火温度单调增加, 在退火温度为 500 和 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时出现, 当退火温度增加到 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时消失; 377 和 397 cm^{-1} 的变化则相反, 随样品的退火温度单调增加逐渐变得不明显, 在退火温度为 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时又显现. $352, 631, 377$ 及 397 cm^{-1} 这些强度相对很弱的振动模式可能是由体系无序诱导的, 或者是低能磁激发的结果. 这些振动模式随样品退火温度变化的趋势揭示了样品的无序程度及结构变化随退火温度的变化关系. 此外在 $1000\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ 区域, 所有样品都出现了强度不大且峰很宽的双声子谱线区域的特征峰, 这些特征峰是单声子谱线区域振动模式叠加的结果^[15]. 由于不同的退火温度可能导致每一个体系的不同无序, 在单声子谱线区域出现了不相同的弱小振动模式, 其参与叠加的结果导致了双声子谱线区域的特征峰出现了不同的形状和中心频率值.

图 5 为激发波长为 632.8 nm 时测得的 Raman 光谱. 所有样品都出现了 4 个相同的峰, 即 $126, 201, 246$ 及 580 cm^{-1} . 通过与文献^[16—18]比较, 图 5 所显示的仍是 A_g 模式的 c - c 极化方向 (平行于 Cu_2O_3 自旋梯子平面) Raman 光谱. 这里我们不再讨

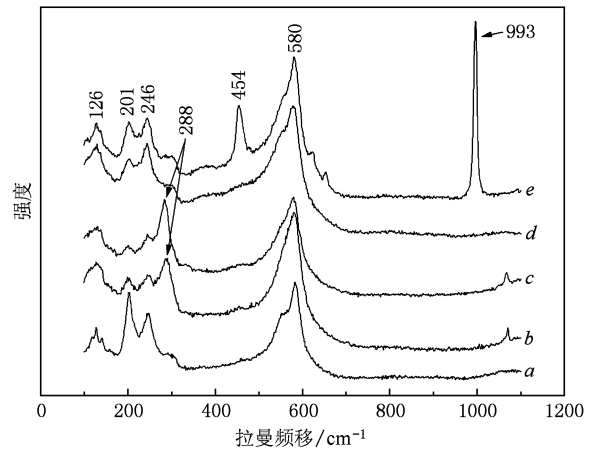


图 5 不同退火温度样品的 Raman 光谱 ($\lambda_L = 632.8\text{ nm}$) 谱线 a, b, c, d, e 表示温度分别为 $400, 500, 600, 800, 900\text{ }^\circ\text{C}$

论这些模式的来源, 仅讨论其变化. 随退火温度的单调增加, 126 cm^{-1} 峰几乎没有任何变化; 而 201 与 246 cm^{-1} 峰则是先慢慢减弱直至消失, 然后在退火温度为 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时又出现; 图中箭头所示的 288 cm^{-1} 峰的变化趋势与 201 和 246 cm^{-1} 峰随温度变化的趋势相反: 在退火温度为 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 仅表示为一个小台阶, 退火温度为 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时变成了一个很明显的峰, 在退火温度为 800 和 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 又变成了一个平台阶. 更为奇特的现象是, 当样品的退火温度为 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 出现了不同于其他退火温度的样品的 Raman 谱线, 明显地出现两个其他样品没有的 454 和 933 cm^{-1} 峰. 这些峰有规律地变化进一步反映了体系的无序度及其结构随退火温度的变化可能存在一定的规律.

图 6 显示了 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41+\delta}$ 样品在 1 T 下的磁化率 (χ)-温度 (T) 曲线 (图中实线是拟合结果). 所有样品在高温区磁化率随温度的降低而逐渐增加, 但对于退火温度为 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 的样品, 在 $36\text{--}100\text{ K}$ 的温度区域内存在一个非常明显的峰. 当温度到达 60 K 附近时, χ 突然下降, 在 36 K 附近达到一个极小值, 然后随温度降低而急剧上升. 对于退火温度为 400 和 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 的样品, 则相应的峰不明显. Kato 等^[4]认为, 室温以下磁化率主要来自 CuO_2 自旋链的贡献, 高温部分磁化率 χ 随温度 T 的降低而缓慢增加, 主要原因是具有 $1/2$ 自旋 Cu^{2+} 的顺磁性随温度降低而增大; 而 60 K 附近 χ 的陡降则是由于链上 Cu^{2+} 的二聚化, 它伴随着一个自旋能隙的打开; 低温下 χ 急剧上升则是由于链上未参与二聚化的 Cu^{2+} 的居

里-外斯反铁磁的相互作用. 为进一步分析退火温度对体系磁化率的影响, 我们采用以下公式对实验结果进行拟合^[4,7]:

$$\chi_{\text{total}}(T) = \chi_{\text{const}} + \chi_{\text{CW}}(T) + \chi_{\text{dimer}}(T), \quad (1)$$

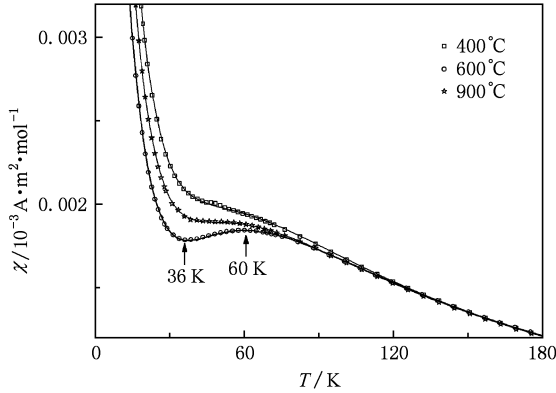


图6 1 T 磁场下 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41+\delta}$ 样品的磁化率-温度曲线, 图中实线为拟合结果

表2 Cu^{2+} 的磁化率-温度曲线的拟合参数

退火温度/°C	$C/10^{-3} \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	Θ/K	N_{F}	N_{D}	J_{D}/K
400	0.00020 ± 0.00001	0.039 ± 0.044	0.291 ± 0.002	0.431 ± 0.004	139.4 ± 0.3
600	0.00020 ± 0.00001	0.274 ± 0.043	0.219 ± 0.002	0.479 ± 0.003	136.2 ± 0.2
900	0.00022 ± 0.00001	0.269 ± 0.047	0.252 ± 0.001	0.445 ± 0.003	138.3 ± 0.4

Hiroi 等^[24]研究了 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41+\delta}$ 体系中晶体结构失配比率与氧含量之间的关系, 研究表明对于氧含量量值 $\delta < 0$ 或 $\delta > 0$, 晶格失配比率 $\alpha = c_1/c_c$ 都增加; 在理想的结构中 $\delta = 0$, 失配比率 $\alpha = c_1/c_c$ 最小, 自旋链上的二聚体数目最多. 其原因是, 自旋梯子上的 Cu—O 键的排列沿 c 轴, 那么自旋链上的 Cu—O 键最有可能的是排列在平行于自旋梯子平面的自旋链平面内, 则二聚体和三聚体分布在二维平面内. 但是对于 $\delta < 0$ 或 $\delta > 0$ 的结构, 多余的氧原子或者缺失的氧原子都可能使 CuO_4 四面体结构变形, 以减小库仑排斥作用力, 自旋链也会相应变形, 相应的二聚体和三聚体的排列在局域区域内变成了一维排列, 二聚体的数目减少, 而有更多的自由自旋的 Cu^{2+} 产生. 图 6 磁性测量结果表明: 退火温度为 600 °C 时, 在 35—100 K 的温度区域存在一个非常明显的峰, 在 80 K 以下, 归一化的磁化率也下降最大, 磁性拟合结果表示了此样品的自旋链上的二聚体数目最多^[13,24]; 而在退火温度为 400 和 900 °C 时, 相应的二聚体峰不明显. 结合 EDS 谱的

其中 χ_{const} 是与温度无关的常数项, 反映 van Vleck 顺磁等与温度无关常数的贡献. χ_{CW} 和 χ_{dimer} 反映自旋链上的居里-外斯和二聚化贡献, 它们分别可表示为

$$\chi_{\text{CW}} = C/(T - \Theta),$$

$$C = N_{\text{F}}(N_{\text{A}}/24)g^2\mu_{\text{B}}^2/4k_{\text{B}}, \quad (2)$$

$$\chi_{\text{dimer}} = 2N_{\text{D}}(N_{\text{A}}/24)g^2\mu_{\text{B}}^2/\{k_{\text{B}}T[3 + \exp(J_{\text{D}}/k_{\text{B}}T)]\}, \quad (3)$$

这里 C 为居里常数, N_{A} 为阿佛加德罗常数, g 为朗德因子 2.2, μ_{B} 为玻尔磁子, k_{B} 为玻尔兹曼常数, Θ 为外斯温度, N_{F} 为 Cu^{2+} 自由自旋的数目, N_{D} 为每个分子式中所含的 CuO_2 自旋链内的二聚体的数目, J_{D} 是二聚体内的耦合能 (与二聚化自旋能隙的大小直接相关). 表 2 给出了拟合结果, 结果显示在退火温度为 600 °C 时, 二聚体 N_{D} 数目最多, 二聚体耦合能最小.

分析结果, 我们可以推断退火可能在每一个体系中产生了氧缺陷, 不同的退火温度导致了样品的氧含量可能不同. 在退火温度为 600 °C 时, 样品中的二聚体数最多, 表明样品中氧含量相对理想值 41 的偏离最少, 样品中晶格失配比率在所有样品中最小, 最接近 10/7. 退火温度为 400 和 900 °C 时的样品的二聚体峰不明显, 表明样品中氧量值对理想的氧含量值 41 的偏离最严重. 退火温度偏离 600 °C 越远, 氧含量对理想值 41 的偏离度越大.

因此, 图 4 中 352 和 631 cm^{-1} 以及 377 和 397 cm^{-1} 这些 Raman 振动模强度的变化与 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41+\delta}$ 体系中氧含量的偏离值 δ 有关. 当样品中氧含量的偏离值 δ 较大时, 352 和 631 cm^{-1} Raman 振动模强度减弱甚至消失, 而 377 和 397 cm^{-1} Raman 振动模强度增强. 图 5 中 201 和 246 cm^{-1} 峰的出现或消失对应于样品中氧含量偏离或接近理想值 41, 288 cm^{-1} Raman 振动模表现为台阶或明显的峰的特征同样对应于样品中氧含量偏离或接近理想值 41. 显然, 图 4 和图 5 中这些 Raman 振动模的变化与 Sr_{14}

$\text{Cu}_{24}\text{O}_{41+\delta}$ 体系中晶格畸变密切相关.

4. 结 论

本文研究了氧含量不同的 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41+\delta}$ 样品的 Raman 光谱. 首先, 通过与文献报道的 Raman 光谱的比较, 确定了不同退火温度导致的不同氧含量的非理想结构样品对应的 Raman 光谱中存在的 A_g 模; 其次研究了入射波长为 514.5 nm 的 Raman 光

谱中, 由氧含量变化引起的无序或低能磁激发诱导的弱小振动模式 353 和 631 cm^{-1} 以及 377 和 397 cm^{-1} 随样品退火温度的变化关系; 另外研究了入射波长为 632.8 nm 的 Raman 光谱中, 126, 201, 246 以及 288 cm^{-1} 峰强度的规律性变化. 结合结构、成分以及变温磁化率的测量, 我们认为这种规律性的变化与不同的退火温度导致的样品中不同的氧含量、由此产生的不同的氧缺陷状态及晶格失配比率偏离 10/7 密切相关.

- [1] Uehara M, Nagata T, Akimitsu J, Takahashi H, Mori N, Kinoshita K 1996 *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** 2764
- [2] Ohta T, Izumi F, Onoda M, Isobe M, Takayama-Muromachi E, Hewat A W 1997 *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** 3107
- [3] Abbamonte P, Blumberg G, Rusydil A, Gozar A, Evans P G, Siegrist T, Venema L, Eisaki H, Isaacs E D, Sawatzky G A 2004 *Nature* **431** 1078
- [4] Kato M, Shiota K, Koike Y 1996 *Physica C* **258** 284
- [5] Nücker N, Merz M, Kuntscher C A, Gerhold S, Schuppler S, Neudert R, Golden M S, Fink J, Schild D, Stadler S, Chakarian V, Freeland J, Idzerda Y U, Conder K, Uehara M, Nagata T, Goto J, Akimitsu J, Motoyama N, Eisaki H, Uchida S, Ammerahl U, Revcolevschi A 2000 *Phys. Rev. B* **62** 14384
- [6] Zhang F C, Rice T M 1988 *Phys. Rev. B* **37** 3759
- [7] Cartre S A, Batlogg B, Cava R J, Krajewski J J, Peck J W F, Rice T M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 1378
- [8] Eccleston R S, Uehara M, Akimitsu J, Eisaki H, Motoyama N, Uchida S 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 1702
- [9] Braden M, Etrillard J, Gukasov A, Ammerahl U, Revcolevschi A 2004 *Phys. Rev. B* **69** 214426
- [10] Smaalen S V 2003 *Phys. Rev. B* **67** 026101
- [11] Gotoh Y, Yamaguchi I, Eisaki H, Nagata T, Akimitsu J 2006 *Physica C* **445—448** 107
- [12] Isobe M, Onoda M, Ohta T, Izumi F, Kimoto K, Takayama-Muromachi E, Hewat A W, Ohoyama K 2000 *Phys. Rev. B* **62** 11667
- [13] Wang L L, Xiong R, Wei W, Hu N, Lin Y, Zhu B P, Tang W F, Yu Z X, Tang Z, Shi J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4334 (in Chinese) [汪丽莉、熊锐、魏伟、胡妮、林颖、朱本鹏、汤五丰、余祖兴、汤征、石兢 2008 物理学报 **57** 4334]
- [14] Lu S P, Dong W C, Li D Z, Li Y Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** S094 (in Chinese) [陆善平、董文超、李殿中、李依依 2009 物理学报 **58** S094]
- [15] Popović Z V, Konstantinović M J, Ivanov V A, Khuong O P, Gajić R, Vietkin A, Moshchalkov V V 2000 *Phys. Rev. B* **62** 4963
- [16] Osada M, Kakihana M, Nagai I, Noji T, Adachi T, Koike Y, Bäckström J, Käll M, Börjesson L 2000 *Physica C* **338** 161
- [17] Abrashe M V, Thomsen C, Surtchev M 1997 *Physica C* **280** 297
- [18] Hu N, Xiong R, Wei W, Wang Z Y, Wang L L, Yu Z X, Tang W F, Shi J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5267 (in Chinese) [胡妮、熊锐、魏伟、王自昱、汪丽莉、余祖兴、汤五丰、石兢 2008 物理学报 **57** 5267]
- [19] Abrashev M V, Litvinchuk A P, Thomsen C 1997 *Phys. Rev. B* **55** 9136
- [20] Heyen E T, Liu R, Thomsen C, Kremer R, Cardona M, Karpinski J, Kaldis E, Rusiecki S 1990 *Phys. Rev. B* **41** 11058
- [21] Kliche G, Popović Z V 1990 *Phys. Rev. B* **42** 10060
- [22] Tajima S, Ido T, Ishibashi S, Itoh T, Eisaki H, Mizuo Y, Arima T, Takagi H, Uchida S 1991 *Phys. Rev. B* **43** 10496
- [23] Popović Z V, Dević S D, Popov V N, Dhalenne G, Revcolevschi A 1995 *Phys. Rev. B* **52** 4185
- [24] Hiroi Z, Amelinckx S, van Tendeloo G, Kobayashi N 1996 *Phys. Rev. B* **54** 15849

Raman scattering study of the spin ladder compound $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41+\delta}$ *

Cheng Li¹⁾ Xiong Rui^{1)†} Shi Jing¹⁾²⁾

1) (*Key Laboratory of Acoustic and Photonic Material and Device of Ministry of Education, School of Physics and Technology, Wuhan University, Wuhan 430072, China*)

2) (*International Center for Material Physics, Shenyang 110016, China*)

(Received 22 August 2009; revised manuscript received 24 November 2009)

Abstract

The spin ladder compounds $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41+\delta}$ were synthesized by conventional solid state reaction method with subsequent annealing at 400, 500, 600, 800 and 900 °C, respectively. The energy dispersive spectroscopy (EDS) measurement confirms that the content of oxygen in the samples decreases with the increasing of annealing temperature. The measurement of magnetic susceptibility reveals that the sample annealing at 600 °C has the largest number of dimers. The measurement of Raman spectrum shows some new Raman vibrational features. Corresponding to $\delta > 0$ or $\delta < 0$ in the sample, some Raman modes appear, and some other Raman modes disappear, which is due to the fact that the lattice distortion $\alpha = c_1/c_c$ is near the minimal value 10/7 and the Cu—O bond has relatively long length.

Keywords: Raman scattering, spin ladder compound, $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, oxygen content

PACC: 7830, 7360J, 7540C

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10674105).

† Corresponding author. E-mail: Xiongrui@whu.edu.cn