

自旋梯状化合物 $\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y)_{24}\text{O}_{41}$ 的 拉曼散射谱研究*

胡 妮¹⁾²⁾ 熊 锐²⁾ 魏 伟²⁾ 王自昱²⁾ 汪丽莉²⁾
余祖兴²⁾ 汤五丰²⁾ 石 兢^{2)†}

1) 湖北工业大学理学院, 武汉 430068)

2) 武汉大学物理系, 教育部声光材料与器件重点实验室, 武汉 430072)

(2007 年 10 月 25 日收到, 2008 年 3 月 25 日收到修改稿)

利用常规的固相合成法制备了三种 $\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y)_{24}\text{O}_{41}$ ($y = 0, 0.03, 0.05$) 多晶样品, 其中 $y = 0.03$ 是单纯 Fe^{3+} 掺杂, $y = 0.05$ 是 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 混合掺杂. 在 $100\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ 频移范围内测量了这三种样品的偏振拉曼光谱. 首先, 通过与同类结构化合物的谱线比较, 确定了在由两个子晶格组成的简单 $Fmmm$ 结构样品中, 拉曼光谱的测量存在 $(4A_g + 4B_{1g} + 3B_{2g} + B_{3g})$ 模式. 其次, 实验观察到这三种样品都在 1170 cm^{-1} 附近出现一弱峰, 解释为非拉曼散射的红外活性的纵光学声子模, 其中峰强的变化反映了空穴在自旋链与自旋梯之间的重新分布. 导电性较强的 $y = 0.03$ 样品在 1170 cm^{-1} 附近的散射峰强度十分微弱, 原因是 CuO_2 自旋链上的空穴转移到了 Cu_2O_3 自旋梯上.

关键词: 拉曼散射, 电输运性质, 自旋梯状化合物

PACC: 7830, 7360J, 6110M

1. 引 言

最近, 发现高 Ca 含量掺杂的自旋梯状化合物 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 在高压下具有超导特性^[1], 从而使得这个体系受到研究者的广泛关注. 与其他高温超导体不同, $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 体系除了具有非 CuO_2 面的研究重要性外, 还具有对高温超导电性起重要作用的电荷和自旋动力学机制^[2,3]. 拉曼散射能够给出强关联系统物性方面的很多重要信息, 早期主要针对铜氧化物高温超导体, 用它来探测反映 CuO_2 面信息的低维元激发, 从而研究高温超导电性的机制^[4,5]. 近几年, 研究者开始将同类的研究应用到自旋梯状化合物 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 上^[6,7], 从晶体结构出发确定光学模, 讨论掺杂对拉曼光谱的影响并进一步验证导电机理. 然而目前国际上主要关注于 A 位替代 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 体系的多晶和单晶样品的偏振拉曼光谱研究.

$\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 是准一维 1/2 自旋 Heisenberg 反铁磁

层状结构体系, 该体系包括与双臂梯状化合物 SrCu_2O_3 结构中相同的 Cu_2O_3 自旋梯, 以及与自旋密度波化合物 CuGeO_3 结构中相同的 CuO_2 自旋链两个子结构, 它们分别由 Sr 原子隔开形成沿 b 轴交替堆垛的层状三明治结构^[8]. Cu_2O_3 自旋梯的横向平行于 a 轴, 纵向和 CuO_2 自旋链的延伸方向一样平行于 c 轴. 两个子结构是非公度的, 即 CuO_2 自旋链的子晶格和 Cu_2O_3 自旋梯的子晶格在 c 轴方向满足 $10c_{\text{ladder}} : 7c_{\text{chain}}$ 的比例关系^[9,10]. 在梯状结构化合物 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 中, Cu 离子的实际化合价为 +2.25 价, 这意味着和高温超导化合物 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 一样, 该化合物属于自掺杂体系, 即在没有其他元素替代时 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 就已经存在 6 个空穴. 通常的报道^[11,12] 认为, 这些空穴主要局域在 CuO_2 自旋链上, 而 Cu_2O_3 自旋梯内空穴的含量非常少. 此前我们通过电输运性质的测试分析, 表明 Fe^{3+} 掺杂系列样品中随 Fe^{3+} 含量的增加, 样品的电阻率单调减小, 揭示了样品的导电机理是空穴不断从 CuO_2 自旋链向 Cu_2O_3 自旋

* 国家自然科学基金(批准号: 10474074, 10534030)资助的课题.

† E-mail: jshi@whu.edu.cn

梯内转移, Cu_2O_3 自旋梯上的空穴载流子浓度增加的结果^[13].

本文对 B 位 Fe 离子掺杂的 $\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y)_{24}\text{O}_{41}$ ($y = 0, 0.03, 0.05$) 系列样品的拉曼散射光谱进行了研究, 并将拉曼散射光谱结果与样品的电输运性质作了比较.

2. 实 验

2.1. 样品制备

利用常规的固相合成方法制备了三种 $\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y)_{24}\text{O}_{41}$ ($y = 0, 0.03, 0.05$) 多晶样品, 其中 $y = 0.03$ 是单纯 Fe^{3+} 掺杂, $y = 0.05$ 是 $2/3\text{Fe}^{3+} + 1/3\text{Fe}^{2+}$ 混合掺杂. 原料经充分混合与研磨后, 分别经 850 和 900 $^{\circ}\text{C}$ 保温 24 h 的多次预烧, 以保证固相反应的完成和单相产物的生成. 最后, 在压强为 18 MPa 的压力下压片成形, 在 950 $^{\circ}\text{C}$ 保温 24 h 烧结成直径约为 15 mm、厚度约为 1.5 mm 的待测圆形样品.

2.2. 拉曼散射的测量

实验使用的是 RM 1000 型激光共聚焦显微拉曼光谱仪, 主要技术指标如下: Ar^+ 激光器作为光源, 激发波长为 514.5 nm, 最小测试面积为 1 μm^2 , 分辨率为 1 — 2 cm^{-1} , 狭缝宽度为 50 μm , 扫描范围为 80 — 1500 cm^{-1} , CCD 曝光时间为 30 s. 拉曼散射光谱的频移范围约为 50 — 2000 cm^{-1} (1 $\text{cm}^{-1} = 3 \times 10^{10}$ Hz), 这是由晶体中光学模晶格振动(光学声子)或其他高频率的激发所引起的光散射.

2.3. 电输运性质的测量

电阻随温度变化关系曲线的测量采用标准的四端引线法, 导线电阻和接触电阻远小于样品电阻. 将制作好电极的样品置于样品台上, 保持基片与样品台之间的热接触良好. 实验依靠氦循环的 G2M 型制冷机和 LakeShore 340 型温控仪协同实现程序控制的升降温过程, 测量的温度范围从室温到 20 K 附近. 电流由 Keithley 2400 型恒流源提供, 电压测量由 Keithley 2182 型纳伏表完成. 整个测量过程由计算机程序自动控制.

3. 结果及讨论

$\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 是由两个 Cu - O 子晶格组成的复合晶

体如图 1 所示, 第一个子晶格 $[\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_3]_{\infty}$ 是由 (Cu_2O_3) 自旋梯面和 Sr 原子组成; 在第二个子晶格 $[\text{CuO}_2]_{\infty}$ 中, CuO_4 四方形沿 c 轴方向共边连成一维的 CuO_2 自旋链. 两个子晶格间的相互作用导致结构表现为不对称调制的原子失谐^[14]. 由于该系统的原子失谐无法用单一的空间群进行精确地描述, 所以我们只考虑理想的结构, 此时两个子晶格都属于正交晶系, 具有简单的 $Fmmm$ 结构. 在理想结构的基础上, 运用群论的对称性分析, $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 体系中应存在 12 个拉曼活性的声子, 其对称性的分类为 $(4A_g + 4B_{1g} + 3B_{2g} + B_{3g})$ ^[6, 15, 16]. 图 1 中的 $\text{Cu}(2)$ 和 $\text{O}(2)$ 原子具有反对称性, 因此只有 Sr 、梯上的 $\text{Cu}(1)$ 、梯上的 $\text{O}(1)$ 和链上的 $\text{O}(3)$ 原子对拉曼活性模起作用.

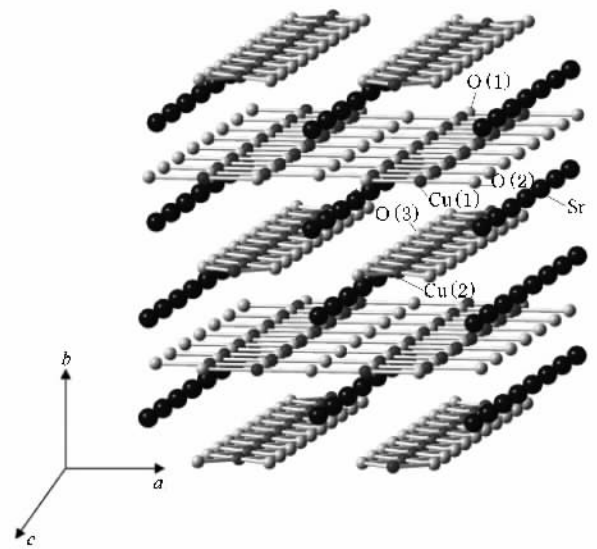


图 1 沿着 c 轴方向观察得到 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 的理想晶体结构

由于 8 个非对角线模式 $(4B_{1g} + 3B_{2g} + B_{3g})$ 信号相当弱且较宽, 并且只出现在单声子区域, 因而不容易被清晰地观察到, 而对角线方向(入射光的偏振方向与散射光的偏振方向相同)的模式 (A_g) 谱线比较强并且易分析比较, 我们测得的是这类模式的谱线. 图 2 显示了 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 多晶样品在室温下的偏振拉曼光谱, 我们将研究的谱区范围分为单声子区域 (100 — 700 cm^{-1}) 和双声子区域 (700 — 1400 cm^{-1}) 两部分. 通过与文献 [7] 中的偏振拉曼谱线的峰强以及峰位的比较, 发现图 2 是 A_g 模式的 z - z 极化方向(平行于 Cu_2O_3 自旋梯面). 我们从图中 z - z 极化方向可以观察到四个明显的峰, 分别位于 $247, 303, 558, 586$ cm^{-1} . 这些峰位的特征和频率与以前多晶的数

据相似^[15],它们都是由偏振拉曼活性光学模 A_g 引起的.与文献[6,7]比较的基础上,我们认为位于 $247, 303 \text{ cm}^{-1}$ 的两个低频模式分别来自于 Sr 和自旋梯上的 Cu(1) 的贡献;位于 558 和 586 cm^{-1} 两个较高频的模式由于频率很接近,所以比较难辨别.一般而言,由于自旋链上的 O 和自旋面上的 O 相当于同位素,因而具有同位素的影响和共振属性,对于判断同位素的先决条件是相同的对称性和两个模式的小频率间隔.解释这两个模式的一种可供选择的方法是比较其他化合物中相似结构的对应模式来判断.我们注意到在 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$ 的 A_g 模式中^[17],由于此化合物中存在共边的 CuO_2 自旋链,代表自旋链上 Cu 周围 O 信息的模式大约位于 535 cm^{-1} ,因此我们认为较低的频率模式是自旋链上的 $(\alpha 3)$ 模式,较高的频率模式是自旋梯上的 $(\alpha 1)$ 模式.由于我们研究的 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 体系是不对称的,因而对某些振动模不能进行识别,位于 217 和 378 cm^{-1} 两个较弱的峰,我们不能准确确定其振动模式.

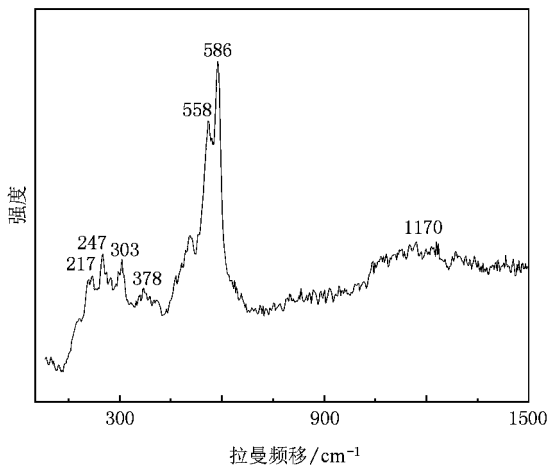


图 2 多晶 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 样品沿 $z-z$ 方向 A_g 对角线模式的偏振拉曼光谱

图 3(a) 给出了三种典型的掺杂多晶样品 $\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y)_{24}\text{O}_{41}$ ($y = 0, 0.03, 0.05$) 沿 $z-z$ 方向 A_g 对角线模式的偏振拉曼光谱.在单声子谱线区域 ($100-700 \text{ cm}^{-1}$),当 $y = 0.05$ 时,主要的峰位与峰形几乎没有变化,但是来自自旋梯上的 Cu(1) 和 $(\alpha 1)$ 以及自旋链上的 $(\alpha 3)$ 的贡献的峰值强度增加;当 $y = 0.03$ 时,来自 Sr 贡献的拉曼频移的峰位明显增加,从未掺杂的 247 cm^{-1} 变为 264 cm^{-1} ,未掺杂时没有确定的 378 cm^{-1} 处弱峰偏移到 356 cm^{-1} 处,但是来自自旋梯上的 Cu(1) 和 $(\alpha 1)$ 以及自旋链上 $(\alpha 3)$

贡献的峰位及强度随掺杂改变不大.本文对此不作进一步的讨论,将主要关注图 3(b) 中的双声子谱线区域 ($700-1400 \text{ cm}^{-1}$).

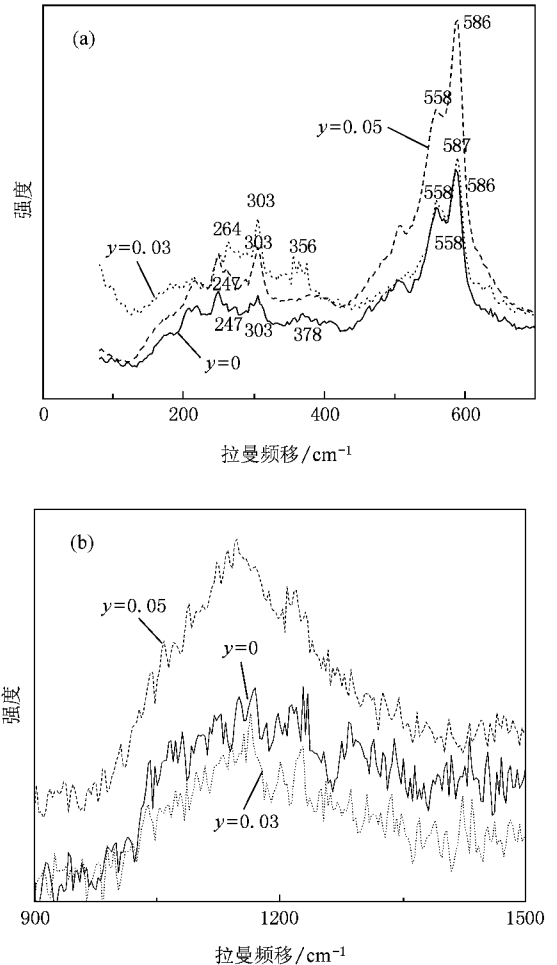


图 3 多晶样品 $\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y)_{24}\text{O}_{41}$ ($y = 0, 0.03, 0.05$) 沿 $z-z$ 方向 A_g 对角线模式的偏振拉曼光谱 (a) 单声子谱线区域 (b) 双声子谱线区域

在前人得到的 $z-z$ 方向的双声子谱线区域中,我们发现绝缘性越强的样品,红外激发的强度越大.在绝缘的层状铜氧化物样品中,当满足偏振方向平行于 Cu-O 面并且外加的激光光源能量接近电荷传递能隙能量 ($1.8-2 \text{ eV}$) 时,可以观察到相同的现象^[6,18-20].Heyen 等^[20]把这一现象解释为 Frohlich 相互作用,导致拉曼活性的红外吸收的 E_u 光学纵波(振动平行于 CuO_2 面).Abrashv 等^[21]指出,在只含有自旋链的正交晶系化合物 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_2$ 中,在相应的拉曼频移处发现相似的峰位,他们认为是非拉曼活性的纵光学声子模式 B_{1u} ,并且只在平行自旋链的极化方向被观察到.所以,比较层状四角形的

铜氧化物的拉曼光谱,对于如图 3(b)所示绝缘性较强样品的拉曼光谱中双声子谱线区域的特征峰(1170 cm^{-1} 附近),我们解释为非拉曼散射的红外活性的纵光学声子模 B_{1u} . 特征峰的强弱反映了样品的绝缘性程度,该峰的强度越大,表明该样品的绝缘性越强,反之亦然.图 3(b)中 $y = 0.05$ 样品与 $y = 0.03$ 样品相比,前者的特征峰较强,表明该样品对应的绝缘性较强.从图 4 给出的电阻率测量结果可知,在三个样品中, $y = 0.03$ 样品的导电性较强,而 $y = 0.05$ 样品的绝缘性较强,未掺杂样品的导电性居中.结合上述拉曼谱双声子区域的讨论,我们认为 Cu_2O_3 自旋面上的空穴数量变化决定了电输运性质,因而特征峰的强弱反映了结构中 Cu_2O_3 自旋面上自掺杂空穴的变化.

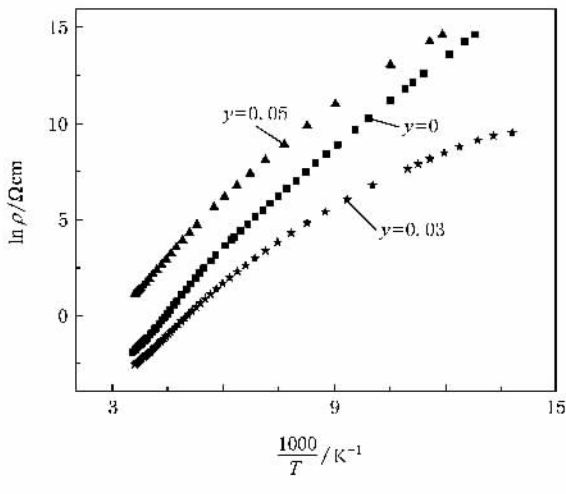


图 4 $\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y)_{24}\text{O}_{41}$ ($y = 0, 0.03, 0.05$) 的电阻率 ρ 与温度 T 的关系

我们认为,Fe 掺杂导致拉曼光谱的改变主要由

晶体结构的微小变化决定,然而,我们也清楚地观察到空穴在自旋梯和自旋链之间的变化,会对谱线的振动模式产生影响.空穴自掺杂对光谱的改变可以从与自旋梯关联的模式(自旋梯上的 $\text{Cu}(1)$ 和 (2))强度的变化得出.我们看到,对于 $y = 0.05$ 绝缘性增强的样品中的 303 和 586 cm^{-1} 处的峰值明显增加.此外,对于 $y = 0.03$ 样品,空穴自掺杂引起的非拉曼的红外活性的纵光学声子模强度虽然减弱,但仍会导致某些峰位发生变化,明显的是 264 和 356 cm^{-1} 处对应的峰值.普遍认为双声子区峰值是导电层的光学模,掺 $y = 0.03$ 的 Fe^{3+} 后,由于自旋梯上空穴载流子的增加,导电性增强,对应双声子区峰强减弱;而掺 $y = 0.05$ 的 $2/3\text{Fe}^{3+} + 1/3\text{Fe}^{2+}$ 混合离子后,自旋梯上空穴载流子减少,导电性减弱,对应双声子区峰强增加.

4. 结 论

本文研究了三种 B 位掺杂样品 $\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y)_{24}\text{O}_{41}$ ($y = 0, 0.03, 0.05$) 的偏振拉曼光谱.首先,通过与文献报道的相同结构化合物中谱线的比较,确定了由两个子晶格组成的简单 $Fmmm$ 结构样品中,相应拉曼光谱中存在 $(4A_g + 4B_{1g} + 3B_{2g} + B_{3g})$ 模式.其次,拉曼光谱结果显示这三种样品在 1170 cm^{-1} 附近均存在一弱峰,解释为非拉曼散射的红外活性的纵光学声子模,其峰强的变化反映了自旋梯上的空穴变化以及空穴在自旋链与自旋梯之间的重新分布. $y = 0.03$ 样品具有较强的导电性,并且其对应于 1170 cm^{-1} 附近拉曼散射峰强很弱,我们认为这是由于空穴转移到 Cu_2O_3 自旋面的结果.

[1] Uehara M, Nagata T, Akimitsu J, Takahashi H, Mori N, Kinoshit K 1996 *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** 2764

[2] Dagotto E, Rice T M 1996 *Science* **271** 618

[3] Isobe M, Ohta T, Onoda M, Izumi F, Nakano S, Li J, Matsui Y, Takayama-Muromachi E, Matsumoto T, Hayakawa H 1998 *Phys. Rev. B* **57** 613

[4] Thomsen C, Cardona M, Guntherodt G 1991 *Light Scattering in Solids* (Vol. VI) (Berlin: Springer)

[5] Xu C Y, Shi L, Zuo J, Pang W H, Zhang Y H 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 893 (in Chinese) [许存义, 磊, 左 健, 庞文华, 张裕恒 1996 物理学报 **45** 893]

[6] Abrashev M V, Thomsen C, Surtchev M 1997 *Physica C* **297**—**303** 280

[7] Osada M, Kakihana M, Nagai I, Noji T, Adachi T, Koike Y, Backstrom J, Kall M, Borjesson L 2000 *Physica C* **161**—**165** 338

[8] Blumberg G, Littlewood P, Gozar A, Dennis B S, Motoyama N, Eisaki H, Uchida S 2002 *Science* **97** 584

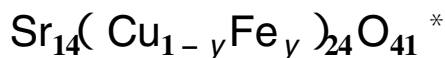
[9] McCarron E M, Subramanian M A, Calabrese J C, Harlow R L 1988 *Mater. Res. Bull.* **23** 1355

[10] Etrillard J, Braden M, Gukasov A 2004 *Physica C* **403** 290

[11] Osafune T, Motoyama N, Eisaki H, Uchida S 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 1980

- [12] Mizuno Y ,Tohyama T ,Maekawa S 1997 *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** 937
- [13] Hu N ,Xie H ,Wang L L ,Lin Y ,Xiong R ,Yu Z X ,Tang W F ,Shi J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3480 (in Chinese) [胡 妮、谢 卉、汪 丽莉、林 颖、熊 锐、余祖兴、汤五丰、石 兢 2006 物理学报 **55** 3480]
- [14] Ohta T ,Izumi F ,Onoda M ,Isobe M ,Takayama-Muromachi E ,Hewat A W 1997 *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** 3174
- [15] Abrashev M V ,Thomsen C ,Surtchev M 1993 *Physica C* **215** 421
- [16] Han L ,Song F ,Wan C S ,Zou C G ,Yan L H ,Zhang K ,Tian J G 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1751 (in Chinese) [韩 琳、宋 峰、万 从尚、邹昌光、闫立华、张 康、田建国 2007 物理学报 **56** 1751]
- [17] Yoshida M ,Tajima S ,Koshizuka N ,Uchida S ,Ishibashi S 1991 *Phys. Rev. B* **44** 11997
- [18] Yoshida M ,Tajima S ,Koshizuka N ,Tanaka S ,Uchida S ,Itoh T 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6505
- [19] Sugai S 1989 *Phys. Rev. B* **39** 4306
- [20] Heyen E T ,Kircher J ,Cardona M 1992 *Phys. Rev. B* **45** 3037
- [21] Abrashev M V ,Litvinchuk A P ,Thomsen C ,Popov V N 1997 *Phys. Rev. B* **55** R8638

Raman scattering study of the spin ladder compound



Hu Ni¹⁾²⁾ Xiong Rui²⁾ Wei Wei²⁾ Wang Zi-Yu²⁾ Wang Li-Li²⁾
Yu Zu-Xing²⁾ Tang Wu-Feng²⁾ Shi Jing^{2)†}

1) *School of Science ,Hubei University of Technology ,Wuhan 430068 ,China)*

2) *Key Laboratory of Acoustic and Photonic Material and Device of Ministry of Education ,
Department of Physics ,Wuhan University ,Wuhan 430072 ,China)*

(Received 25 October 2007 ; revised manuscript received 25 March 2008)

Abstract

Serials of spin ladder compound $\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y)_{24}\text{O}_{41}$ with different doping level have been prepared by conventional solid state reaction method. The polarized Raman spectroscopy shows the existence of $(4A_g + 4B_{1g} + 3B_{2g} + B_{3g})$ modes , and the peak at 1170 cm^{-1} for all the samples are associated with the longitudinal phonon mode which reveals the information of the ladder. Furthermore , we have compared the result of the Raman spectroscopy with the conduction behavior.

Keywords : Raman scattering , electronic transport properties , spin ladder compound

PACC : 7830 , 7360J , 6110M

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10474074 , 10534030).

† E-mail : jshi@whu.edu.cn