

磁性 和 非磁性 元素 掺杂 的 自旋 梯状 化合物
 $\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{0.97}\text{M}_{0.03})_{24}\text{O}_{41}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}$) 的
结构和 电输运 性质*

程 莉¹⁾²⁾ 汪 丽 莉¹⁾ 蒲 十 周¹⁾ 胡 妮¹⁾ 张 悦¹⁾
刘 雍¹⁾ 魏 伟¹⁾ 熊 锐^{1)2)†} 石 兢¹⁾²⁾³⁾

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) (武汉大学化学与分子科学学院, 湖北省有机高分子光电材料重点实验室, 武汉 430072)
3) (中国科学院国际材料物理中心, 沈阳 110016)
(2009 年 1 月 20 日收到; 2009 年 6 月 20 日收到修改稿)

利用固相反应法制备了 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 及其系列 B 位掺杂 $\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{0.97}\text{M}_{0.03})_{24}\text{O}_{41}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}$) 的样品. X 射线衍射分析显示, 所有样品均为纯相, 晶格常数 a 与 c 没有明显的变化; Zn 掺杂样品晶格常数 b 没有明显变化, 而 Ni, Co 掺杂样品晶格常数 b 分别稍有增加. 选区电子衍射研究揭示: 磁性元素 Ni, Co 及非磁性元素 Zn 掺杂, 可能主要替代了 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 结构中自旋链上的 Cu 原子, 从而影响了自旋链上的 dimer 排列, 破坏电荷有序超结构. 电输运测量显示: $\text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{3+}$ 离子掺杂样品的电阻率降低, 但仍体现半导体行为, 所有的掺杂样品都存在一个渡越温度 T_p , 当 $T > T_p$ 时, 其导电机理是以单空穴热激发导电占主要地位, 在 $T < T_p$ 时, 配对的局域化空穴的一维变程跳跃导电占主要优势; 在相同的掺杂量下, 非磁性元素 Zn 掺杂对电阻率值的影响大于磁性元素 Ni, Co 掺杂的影响, 而磁性元素 Ni, Co 掺杂对渡越温度 T_p 的影响大于非磁性元素 Zn 掺杂的影响.

关键词: 自旋梯状化合物, $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, B 位掺杂, 输运性质
PACC: 6110M, 7630L

1. 引 言

$\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 是由 McCarron 等^[1] 及 Siegrist 等^[2] 在研究 Bi 系高温超导材料时合成的. 该晶体是准一维 1/2 自旋 Heiserberg 反铁磁梯状化合物, 晶体结构属正交晶体系, 具有两套不同的亚结构, 由准一维的 CuO_2 自旋链层和 Cu_2O_3 自旋梯子层交替形成, Sr 原子层夹在 CuO_2 层与 Cu_2O_3 层之间. 这两套亚结构具有几乎相同的晶格常数 a 和 b , 但是沿 c 轴, 却存在着周期性的失配, 其失配比率接近 $C_{\text{ladder}}/C_{\text{chain}} = 10/7$. 掺杂、烧结温度以及压力等因素都可能导致体系沿 c 轴的晶格失配比率的改变, 从而改变该体系的物理性质^[3].

$\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 电子态的特性之一是该化合物为自掺杂体系, Cu 离子的平均化合价为 +2.25, 即室温下该化合物在严格的化学配比时, 每原胞单位中有 6 个空穴, 其中 5 个空穴在自旋链层上, 剩下的 1 个空穴在自旋梯子层中. 由于 Hubbard 关联, 自旋链上的空穴主要局域在氧的 2p 轨道上, 与附近低自旋的 Cu^{3+} 形成 Zhang-Rice 单态^[4], 因此其他元素对 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 中的 Sr 或者 Cu 的部分替代可以影响其空穴状态, 对该体系的掺杂效应的研究具有非常重要的意义.

$\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 体系的掺杂效应的研究, 最初主要集中在不同元素 $\text{Ca}, \text{Ba}, \text{Y}, \text{La}$ 等对 A 位 Sr 原子的取代. Magishi 等^[5] 通过对 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 体系核磁共振研究, Kato 等^[6] 通过对多晶样品 $\text{Sr}_{14-x}\text{A}_x\text{Cu}_{14}\text{O}_{41}$ ($A = \text{Ca}, \text{Ba}$) 电阻率-温度特性的研究, 均证明了

* 国家自然科学基金 (批准号: 10674105) 和国家基础科学人才培养基金 (批准号: J0830310) 资助的课题.
† 通讯联系人. E-mail: Xiongwei@whu.edu.cn

当 Ca 部分代替 Sr 原子时,自旋梯子层上的自旋能隙随掺杂量的增加而逐渐减小,电导也逐渐增加. Adachi 等^[7]研究 $\text{Sr}_{14-x}\text{A}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Y}, \text{La}$) 体系时,发现 Y, La 元素部分替代 Sr 原子时,体系的电阻是增加的,电导下降,另外 $\text{Sr}_{14-x}\text{A}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 系列样品存在一个温度点 T_p ,在 $T < T_p$ 时, Cu_2O_3 自旋梯子内的空穴是局域化的,梯子上配对的局域化的空穴的一维跳跃移动,对体系电导起决定作用;而在 $T > T_p$ 时,电导主要来源于 Cu_2O_3 自旋梯子上的非局域的自由空穴载流子的热激发贡献. 近年来, +2 价或 +3 价元素对 B 位 Cu 元素的替代研究逐渐受到人们的重视. Lin 等^[8]研究了非磁性元素 Zn, Al, Ga 分别替代 Cu 原子后的电阻率随温度的变化规律,元素 Zn, Ga 掺杂能有效地减小体系的低温区域的电阻,而 Al 掺杂则使体系的高温区电阻明显增加. Akimitsu 等^[9]报道了 A 位和 B 位同时掺杂的样品 ($\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}$)₁₄ $\text{Cu}_{24-y}\text{Co}_y\text{O}_{41}$ 的电阻率测量结果,在 Co 掺杂量 x 在 2.9 - 4.5 之间,样品经过高压氧退火后,体系存在金属到半导体的转变. 本工作主要报道了磁性元素 Ni, Co 的 B 位掺杂对 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 化合物的结构和电输运性质的影响,为了比较也同时考察了非磁性元素 Zn 的掺杂效应. 首先利用选区电子衍射研究并讨论了 B 位掺杂可能主要是替代自旋链上的 Cu 原子;其次从自旋链上的 Cu 原子被替代的角度出发,深入分析了 Cu 元素被取代对电输运性质的影响及其内在的行为机理.

2. 实 验

$\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 及 $\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{0.97}\text{M}_{0.03})_{24}\text{O}_{41}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}$) 多晶样品采用常规固相反应法制备^[10,11]. 纯度均优于 99.5% 的 SrCO_3 , CuO , ZnO , NiO , Co_2O_3 粉末,经过球磨充分混合后在 850 和 900 °C 下多次预烧直至为单相,然后在 14 MPa 压强下成片,空气中 950 °C 烧结 24 h. 采用德国 D8 型的 X 射线衍射仪分析样品的晶体结构,电子显微学表征在 JEOL JEM2010(HT) 型透射电镜上进行,加速电压为 200 kV. 电阻测量采用四端引线法,电流由 Keithley 2400 恒流源提供,电压由 Keithley 2182 型纳伏表测量,低至 10 K 的温度在美国 Janis 公司氮循环制冷机 CCS-300S/202 上实现,低温控制仪为 Lake Shore 公司生产的 332 型控温仪,整个测量过程由计算机程序自动控制.

3. 结果及讨论

3.1. 晶体结构

所考察的样品的 XRD 结果如图 1 所示, $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 及 $\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{0.97}\text{M}_{0.03})_{24}\text{O}_{41}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}$) 的晶体结构属于超空间群,所有样品的 XRD 衍射反射均用 ($hklm$) 表示: ($hkl0$) 代表了自旋梯子亚结构的反射, ($hk0m$) 代表了自旋链亚结构的反射, ($hk00$) 是自旋链和自旋梯子两套亚结构的共同部分结构的衍射反射,同时满足 $l \neq 0$ 与 $m \neq 0$ 时为两套亚结构相互调制的衍射反射^[12]. 从图 1 可以看到,自旋链亚结构与自旋梯子亚结构共同结构的衍射 ($hk00$) 的反射强度最大, ($hkl0$) 自旋梯子亚结构衍射的反射强度次之, ($hk0m$) 自旋链亚结构衍射的反射强度最小,没有清楚地观察到自旋梯子与自旋链之间的相互调制作用的衍射反射,同时也注意到在所考察的浓度范围内, Zn, Ni 和 Co 掺杂样品并没有改变 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 的主结构. 利用 Jade 5 软件计算得到的样品的晶格常数如表 1 所示(括号内的数值为误差范围),与纯 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 比较, Ni, Co 和 Zn 掺杂样品的晶格常数 a, c 没有显著变化,但是 Ni, Co 掺杂样品晶格常数 b 稍有增加, Zn 掺杂样品晶格常数 b 没有显著变化.

由 XRD 衍射分析得到的样品结构是宏观区域的平均结构,从图 1 中我们注意到自旋链上的衍射强度是很小的,也没有清楚地观察到自旋梯子与自旋链两套亚结构相互调制作用的衍射的反射峰,因

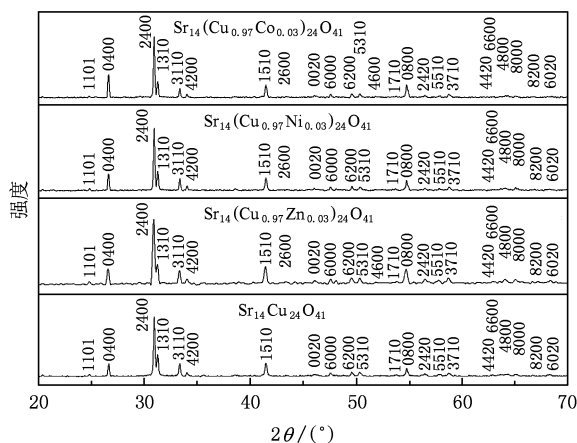


图 1 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 及 $\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{0.97}\text{M}_{0.03})_{24}\text{O}_{41}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}$) 的 XRD 图

表 1 $\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{0.97}\text{M}_{0.03})_{24}\text{O}_{41}$ ($M = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}$) 的晶格常数及转变温度 T_p

	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c_{\text{ladder}}/\text{\AA}$	T_p/K
$\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$	11.4640(12)	13.3950(6)	3.9421(1)	205
$\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{0.97}\text{Zn}_{0.03})_{24}\text{O}_{41}$	11.4633(79)	13.3978(12)	3.9417(12)	209
$\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{0.97}\text{Ni}_{0.03})_{24}\text{O}_{41}$	11.4637(26)	13.4031(36)	3.9427(84)	227
$\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{0.97}\text{Co}_{0.03})_{24}\text{O}_{41}$	11.4629(19)	13.4015(44)	3.9444(42)	227

注:括号内的数值为误差范围.

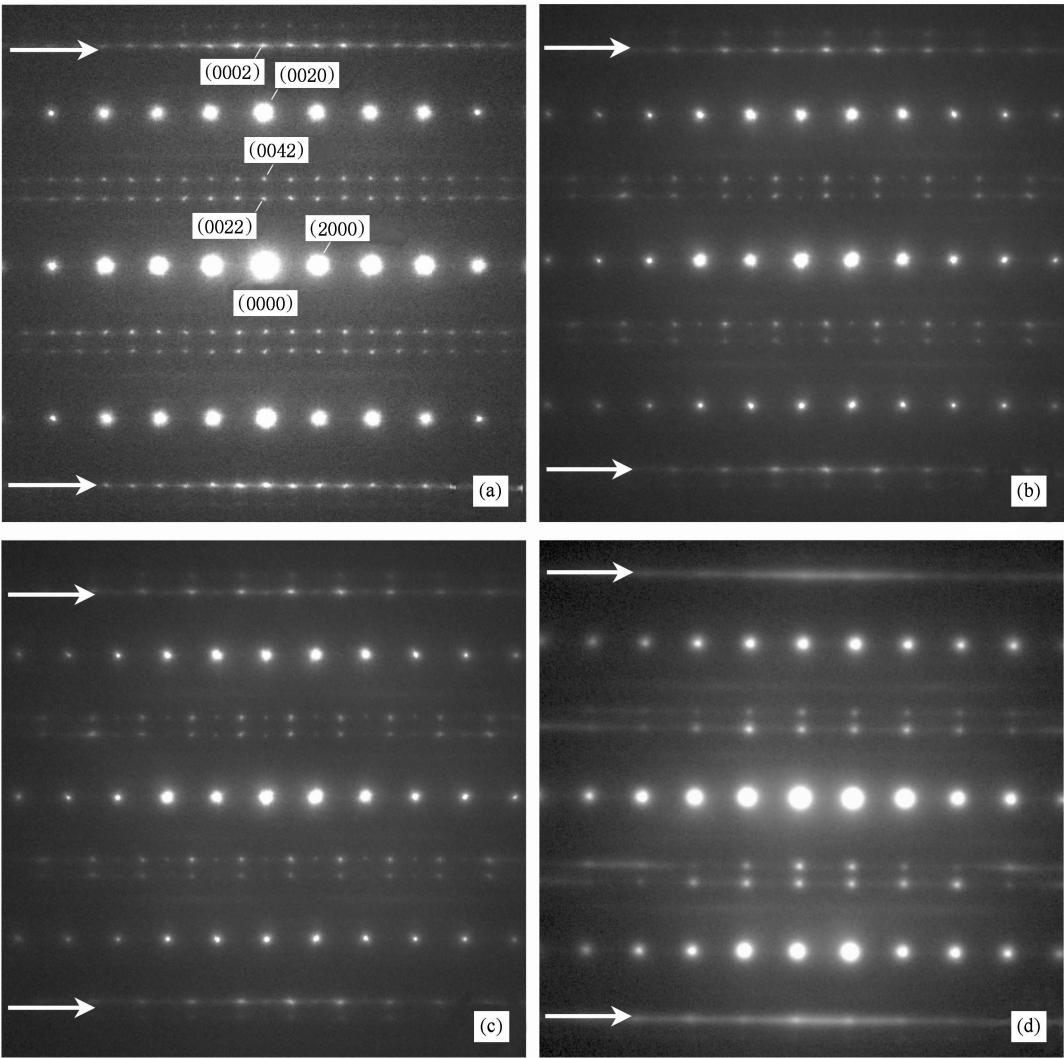


图 2 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 和 $\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{0.97}\text{M}_{0.03})_{24}\text{O}_{41}$ ($M = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}$) 样品 $[010]$ 带轴下的选区电子衍射图 (a) $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, (b) $\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{0.97}\text{Zn}_{0.03})_{24}\text{O}_{41}$, (c) $\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{0.97}\text{Ni}_{0.03})_{24}\text{O}_{41}$, (d) $\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{0.97}\text{Co}_{0.03})_{24}\text{O}_{41}$

此 XRD 衍射分析方法不能精确探测和分析自旋梯子亚结构与自旋链亚结构之间的相互调制作用;借助于选区电子衍射分析,我们则可以在微观区域细致地分析 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 及 $\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{0.97}\text{M}_{0.03})_{24}\text{O}_{41}$ ($M = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}$) 样品的自旋链亚结构、自旋梯子亚结构以及这两者的相互调制作用的衍射. 图 2(a) — (d)

分别是室温下 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 及 $\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{0.97}\text{M}_{0.03})_{24}\text{O}_{41}$ ($M = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}$) 样品 $[010]$ 带轴下的选区电子衍射图. 在 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 的衍射图中,中间一系列明亮的点为自旋链与自旋梯子两套亚结构公共的衍射点,代表了 (0000), (2000) 等衍射面族的衍射;分布在这列明亮衍射斑点的两侧的另外两列明亮的斑点为自

旋梯子亚系统的衍射点,代表(0020)等晶面族的衍射;箭头标注的最上、最下两列衍射点为自旋链亚结构的衍射,以(0002)等衍射面族为代表;在自旋梯子的衍射斑点与两套亚结构公共的衍射斑点之间,以(0042), (0022)为代表的衍射斑点是自旋梯子与自旋链相互调制作用的衍射斑点. 从(0000)和(2000)衍射点所构成的方向上的系列衍射点图中,可以看到两个亚结构所共有的斑点都是十分明锐的. 注意到对于 Zn, Ni, Co 掺杂的样品,都出现了自旋链结构的衍射斑点(0002)等被不同程度地扩展成衍射线的现象(如图中箭头所示),尤其是对于图 2(d)掺 Co 的样品,链亚结构对应的衍射斑点几乎构成了一条直线,而以(0020)为代表的自旋梯子亚结构衍射斑点几乎无变化. 因此,可以初步认为, $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 体系中的 B 位 Zn, Ni, Co 掺杂可能主要影响自旋链上的 Cu 离子,或者我们猜测可能直接导致了自旋链上的 Cu 元素被替代.

同步辐射 X 射线实验^[13]和电子自旋共振实验^[14]证实了纯 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 及其 A 位掺杂样品在 $T < 300$ K 的温度区域内,自旋链上存在着电荷有序的超结构. $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 自旋链上存在 dimer 排列的两种模式,第一种模式是最基本的 dimer 模型,由两个邻近且具有相反自旋 $1/2$ 的 Cu^{2+} 离子与一个 Zhang-Rice 单态一起构成,若以 +, - 代表 Cu^{2+} 的自旋, 0 表示一个 Zhang-Rice 单态,则第一种 dimer 排列模式可以表示为 $\langle +0- \rangle \langle +0- \rangle \cdots$; 第二种模式则表示为 $\langle -00+ \rangle \langle -0+ \rangle \cdots$. 在第二种 dimer 排列模式的结构中,包含了一个长周期的 Zhang-Rice 单态(实际上是由两个 Zhang-Rice 单态耦合形成),是由两个氧空穴和两个自旋的 Cu^{2+} 离子耦合形成的单态,两个氧空穴紧密束缚形成空穴对,导致所有自旋形成了自旋对,形成了自旋链上电荷有序的超结构^[15]. 图 2 的实验结果表明了非磁性元素 Zn、磁性元素 Ni 和 Co 掺杂可能主要替代的是自旋链上的 Cu 元素,因而都对其自旋链上的电荷有序超结构有着不同程度的影响. 在没有掺杂情况下,图 2(a) 自旋链亚结构产生的衍射条纹穿过衍射斑点,而且衍射斑点比较强,条纹比较弱,说明仅有小部分自旋链的初相位无序. Zn^{2+} 离子的自旋为零,图 2(b) 表明了 Zn 掺杂对自旋链亚结构产生的衍射条纹影响相对较小;但是当掺入离子的自旋量子数增大时,链亚结构产生的衍射条纹强度增加,衍射斑点的强度减弱,特别是磁性元素 Co 掺杂后,Co 元素是以三

价的 Co^{3+} 离子存在^[16],电子总自旋为 2,掺入 Co^{3+} 离子,图 2(d) 几乎看不到链亚结构产生的衍射斑点,只观察到衍射条纹,说明了随着掺杂离子的自旋量子数增加,自旋链的初相位无序增加. 所以非磁性元素 Zn、磁性元素 Ni 和 Co 掺杂可能不同程度地破坏了 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 体系中的电荷有序的超结构,导致了自旋链的初相位不同程度的无序,自旋链的初相位有序的强弱与衍射图中自旋链上的衍射斑点被不同程度地扩展成的衍射线强度相对应.

3.2. 掺杂对输运性质的影响

图 3 为 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 及掺杂样品 $\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{0.97}M_{0.03})_{24}\text{O}_{41}$ ($M = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}$) 的电阻率与温度的 Arrhenius 曲线. 从图 3 中可以看出, $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 及掺杂样品的电阻率随温度的降低而增大,表现出半导体特性,实验测得的没有掺杂的样品的电阻的数量级与已有文献相符^[6,7,11]. 从图 3 中可以看出, Zn^{2+} , Ni^{2+} 及 Co^{3+} 离子的掺杂均导致电阻率降低,室温下电阻率变化较小,随着温度的降低,电阻率下降的程度增加;在相同的掺杂比例下,非磁性元素 Zn^{2+} 离子的掺杂对电阻率的影响最大, Co^{3+} 磁性离子掺杂比 Ni^{2+} 磁性离子掺杂对电阻率影响大. 与纯的 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 类似,所有的掺杂样品中都存在着一个渡越温度 T_p ,但不同掺杂样品的渡越温度不同,揭示在 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 及掺杂样品 $\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{0.97}M_{0.03})_{24}\text{O}_{41}$ ($M = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}$) 体系中均存在两种不同的导电机理^[7,17].

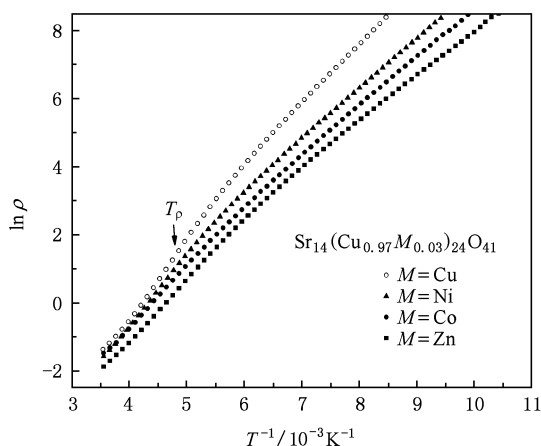


图 3 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 及 $\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{0.97}M_{0.03})_{24}\text{O}_{41}$ ($M = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}$) 样品的电阻率 ρ 随温度变化的 Arrhenius 曲线 电阻率单位为 $\Omega \cdot \text{cm}$

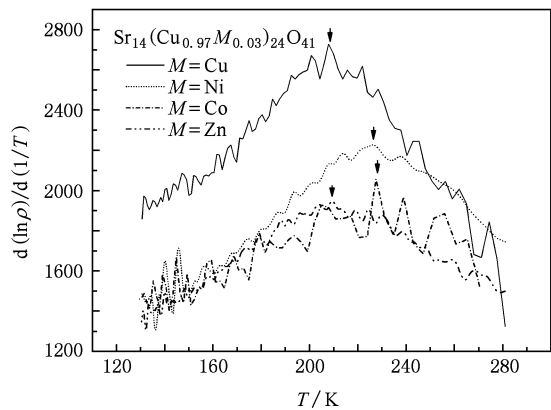


图 4 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 及 $\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{0.97}\text{M}_{0.03})_{24}\text{O}_{41}$ ($M = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}$) 样品 $d(\ln\rho)/d(1/T)-T$ 曲线

为了进一步分析不同温度区域的导电机理以及不同元素掺杂对渡越温度 T_p 的影响,图 4 给出所有样品 $d\ln\rho/d(1/T)-T$ 曲线. 所有曲线都呈现宽的峰形结构,其中峰顶对应的温度为渡越温度 T_p ,表 1 给出了 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 及 $\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{0.97}\text{M}_{0.03})_{24}\text{O}_{41}$ ($M = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}$) 样品的转变温度: $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 的 T_p 大约为 205 K, 与文献报道的 200 K 非常接近^[7], $\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{0.97}\text{Zn}_{0.03})_{24}\text{O}_{41}$ 样品的 T_p 大约为 209 K, $\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{0.97}\text{Ni}_{0.03})_{24}\text{O}_{41}$ 和 $\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{0.97}\text{Co}_{0.03})_{24}\text{O}_{41}$ 样品的 T_p 相近,约为 227 K. 实验结果显示了在相同的掺杂量下, Ni^{2+} , Co^{3+} 磁性离子对渡越温度 T_p 的影响要大于非磁性离子 Zn^{2+} 的影响,特别注意到之前的 B 位掺杂效应研究并没有给出掺杂对 T_p 的影响的报道^[8]. 相对于 A 位掺杂来说,我们的实验 B 位掺杂对 T_p 的影响, T_p 变化方向与 A 位的 Ca 掺杂是相反的,例如,报道的 A 位掺杂的 $\text{Sr}_{13}\text{CaCu}_{24}\text{O}_{41}$ 样品的 T_p 约为 190 K, $\text{Sr}_8\text{Ca}_6\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 样品的 T_p 约为 98 K^[7].

在 $T > T_p$ 的温度区域,如图 5 所示,所有的实验数据都能很好地满足 $\rho = \rho_0 \exp(\Delta_{\text{high}}/k_B T)$ 的关系式,其中 ρ_0 为常数, Δ_{high} 为单空穴的热激活能,表明在此温度区域纯的 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 样品以及所有 B 位掺杂样品都是热激发的载流子对导电机理起主要作用^[7]. 图 5 中的内插图给出了相同掺杂量下热激活能 Δ_{high} 与不同元素之间的关系,从图 5 中可以看出,磁性元素 Ni, Co 和非磁性元素 Zn 掺杂都减小单空穴的热激活能,但定量上非磁性元素 Zn 掺杂对 Δ_{high} 影响最大,而 Co 掺杂对 Δ_{high} 影响大于 Ni 掺杂的影响.

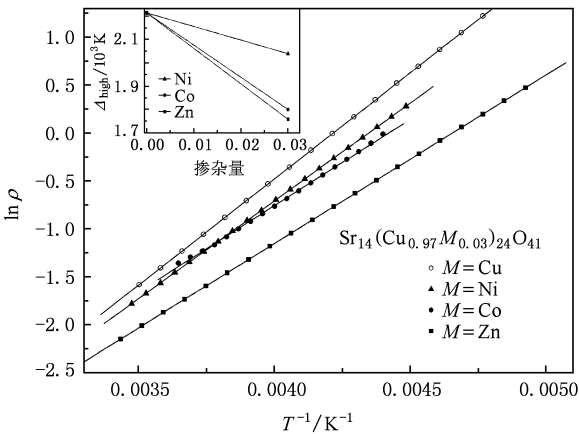


图 5 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 及 $\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{0.97}\text{M}_{0.03})_{24}\text{O}_{41}$ ($M = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}$) 样品在 $T > T_p$ 区域的 $\ln\rho-1/T$ 图 点为实验数据,实线为拟合曲线.内插图为 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 及 $\text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}$ 掺杂量为 0.03 时的激活能曲线

在 $T < T_p$ 的温度范围内,如图 6 所示电阻率 ρ 与温度的关系满足公式 $\rho = A \exp[(T_0/T)^{1/2}]$,其中 A 和 T_0 为常数,此为颗粒金属或无序半导体中跳跃导电满足的电阻率温度关系^[7]. 图 6 揭示了在 $T < T_p$ 的温度范围内,体系是一个强的局域化的系统,其导电机理是以配对的局域化空穴的一维变程跳跃导电占主导地位. 图 6 中内插图给出了纯样品以及 $\text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}$ 的掺杂量与局域态势垒相关的参数 T_0 ($T_0 = E_0/k_B$) 的关系; $\text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}$ 的掺杂都使得 T_0 减小,表明掺杂导致在跳跃电导中局域态之间的相互作用势垒变弱,定量上非磁性元素 Zn 掺杂减小 T_0 值最大,而磁性元素 Co 掺杂对 T_0 的影响大于磁性元素 Ni 掺杂的影响.

$\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 系统的电输运性质主要由 Cu_2O_3 自旋梯子上的空穴载流子的浓度决定^[18]. 掺杂后 Cu_2O_3 自旋梯子上的空穴载流子的浓度变化有两种趋势:一种是由于不同价态的元素替代导致总空穴载流子浓度的改变;另一种是总的空穴载流子浓度不发生改变,但掺杂导致了空穴载流子在自旋梯子与自旋链上重新分布. 等价的 Ca^{2+} 部分替代 A 位的 Sr^{2+} ,体系的总空穴载流子浓度不发生改变,但结构中 Sr 原子层中的 Ca^{2+} 的随机占位导致了该层的势函数的改变,间接地影响 CuO_2 链,导致部分 dimer 的脱耦,空穴由自旋链层向自旋梯子转移,所以 Ca 掺杂后的样品电阻率明显减小^[19]. NMR 研究揭示了 Y^{3+} , La^{3+} 替代 A 位的 Sr^{2+} 后,也改变了 Sr 原子的势函数,但因为 Y^{3+} , La^{3+} 离子的化合价与 Sr^{2+} ,

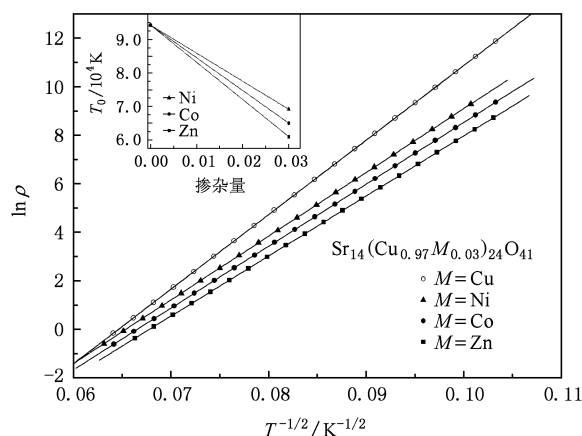


图6 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 及 $\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{0.97}\text{M}_{0.03})_{24}\text{O}_{41}$ ($M = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}$) 样品在 $T < T_p$ 区域的 $\ln \rho - T^{-1/2}$ 图. 点为实验数据, 实线为拟合曲线. 内插图为 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 及 $\text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}$ 掺杂量为 0.03 时势垒 T_0 的值

Ca^{2+} 的化合价不同, 所以体系的自旋梯子上和自旋链上的空穴载流子浓度都是减小的^[20], 因而 Y^{3+} , La^{3+} 掺杂后的样品电阻率明显增加. 本文对于 B 位 Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{3+} 掺杂, 选区电子衍射研究表明 Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{3+} 替代的可能是自旋链上的 Cu 原子, 因而 B 位掺杂具有与 A 位掺杂不同的特征. 利用 The bond-valence-sum method (BVS) 计算研究表明, 一维的 CuO_2 自旋链和二维 Cu_2O_3 自旋梯子的 Cu 的化合价以及空穴分布是通过 CuO_2 自旋链上的氧原子进行调制的^[21,22], 而自旋链上的空穴数目与自旋链上 dimer 相关联, 当自旋链上的 Cu 离子被不等量的自旋离子替代时, 导致自旋链上 dimer 的部分脱耦, 自旋链的部分区域可能处于非 dimer 化的状态, 不同自旋结构的互相竞争^[23], 通过氧原子的调制, 可能实现了空穴从自旋链层上到自旋梯子上的转移, 导致自旋梯子上空穴浓度的增加. 因此, 尽管 B 位掺杂主要是替代自旋链上的 Cu 离子, 同样可以导致电阻率下降. 注意到已报道的 B 位与 Cu^{2+} 同价态的 Zn^{2+} 掺杂磁性测量结果^[8] 以及我们对 Zn^{2+} , Ni^{2+} 离子掺杂磁性测量的结果, 在掺杂量均为 0.03 的情况下, 非磁性 Zn^{2+} ($s=0$) 离子和磁性 Ni^{2+} 离子掺杂, 均导致体系的 $\langle -0+ \rangle$ dimer 数目减少; 在掺杂量均为 0.01 的情况下, 非磁性 Zn^{2+} ($s=0$) 离子掺杂使体系的 $\langle -0+ \rangle$ dimer 数目少量增加, 而 Ni^{2+} 离子掺杂是导致体系的 $\langle -0+ \rangle$ dimer 数目减少, 此结果可以帮助我们理解 Ni^{2+} 离子掺杂后电阻率的测量结果. Ni^{2+} 离子的自旋量子数不等于零, 替代

Cu^{2+} 离子后, 可以直接导致部分长周期的 Zhang-Rice 单态 $\langle -00+ \rangle$ 和部分 $\langle -0+ \rangle$ dimer 的退耦, 但是体系 $\langle -0+ \rangle$ dimer 总的数目下降, 多余的空穴有部分可能被转移到自旋梯子上, 使自旋梯子上的载流子浓度增加, 电阻率下降; 而 Zn^{2+} 离子的自旋量子数等于零, Zn^{2+} 离子掺杂替代 Cu^{2+} 离子后, 可以理解为, 在掺杂量为 0.01 的情况下, 掺杂导致了长周期的 Zhang-Rice 单态 $\langle -00+ \rangle$ 退耦形成的 $\langle -0+ \rangle$ dimer 数目大于 $\langle -0+ \rangle$ dimer 的退耦的数目, 这样不仅 $\langle -0+ \rangle$ dimer 的数目增加, 而且空穴数目也增加; 但是当掺杂量继续增加, 在掺杂量为 0.03 的情况下, $\langle -0+ \rangle$ dimer 的退耦的数目则大于长周期的 Zhang-Rice 单态 $\langle -00+ \rangle$ 退耦形成的 $\langle -0+ \rangle$ dimer 数目, 体系的总 $\langle -0+ \rangle$ dimer 数量下降, 空穴数目继续增加, 增加的空穴可能部分被转移到自旋梯子上, 导致自旋梯子上的载流子浓度继续增加, 电阻率随着掺杂量的增加也进一步下降. 在相同的掺杂量下, 可能 Zn^{2+} 离子掺杂导致从自旋链上转移到自旋梯子上的空穴数目较多, 因此非磁性 Zn^{2+} 离子掺杂比磁性 Ni^{2+} 离子掺杂电阻率下降得更多.

Co^{3+} 替代与 Zn^{2+} , Ni^{2+} 替代是有区别的. 首先是 Zn^{2+} , Ni^{2+} 替代 Cu 离子, 是相同化合价的替代, 在自旋梯子与自旋链上不改变体系的空穴的总数目, 仅通过氧原子的调制实现空穴从自旋链层和自旋梯子层之间的转移. 而当 Co^{3+} 替代时, 由于 Co 元素以三价的形式存在, 导致体系总的空穴数目减少, 按此分析, Co^{3+} 掺杂后体系的电阻率应升高, 但实验结果表明, Co^{3+} 替代后体系的电导相对于未掺杂样品是增加的, 这实际上揭示了 Co^{3+} 替代后自旋梯子上的空穴是增加的, 可能是自旋链上的由两个 Zhang-Rice 单态耦合而构成的 dimer 决定的电荷有序超结构被严重破坏, 更多的空穴转移到自旋梯子上. 因此, 尽管 Co^{3+} 替代 Cu^{2+} 后导致总的空穴浓度减小, 但由于自旋链上的电荷有序超结构被严重破坏, 不同自旋链的初相位无序程度增加, 释放出来的空穴向自旋梯子上转移, 由此增加的空穴数可能大于由于三价元素替代后的空穴减少的数目, 因而 Co^{3+} 替代后体系的电阻率下降.

4. 结 论

采用固相反应法制备了单相 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 及 $\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{0.97}\text{M}_{0.03})_{24}\text{O}_{41}$ ($M = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}$) B 位掺杂样品.

XRD 分析表明掺杂后所有样品的 a, c 轴晶格常数没有明显的变化, 而 Ni, Co 掺杂样品 b 轴的晶格常数稍有增加, Zn 掺杂样品的 b 轴的晶格常数没有明显变化; 选区电子衍射结果显示上述三种元素的 B 位掺杂可能主要是替代自旋链上的 Cu 离子, 磁性离子特别是 Co^{3+} 离子掺杂能明显破坏自旋链上的电荷有序结构, 导致 dimer 退耦, 自旋链的初相位无序程度增加. 电输运性质测量表明所有掺杂样品均显示半导体特征, $\text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}$ 三种元素掺杂均能导致电阻率的下降, 非磁性元素 Zn 掺杂对电阻率的影响

比磁性元素 Ni, Co 掺杂对电阻率的影响大, 而 $+3$ 价的 Co^{3+} 掺杂对电阻率的影响比 $+2$ 价 Ni^{2+} 掺杂大; $\text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}$ 在相同的掺杂量下没有改变体系在当 $T > T_p$ 时主要为自旋梯子上的单空穴热激发导电机理和在 $T < T_p$ 时配对的局域化空穴的一维变程跳跃导电占主要优势的导电行为, 但非磁性元素 Zn 掺杂几乎不改变两种导电机理的转变温度, 而磁性离子 $\text{Co}^{3+}, \text{Ni}^{2+}$ 掺杂导致转变温度增加, 其原因可能与自旋链上的 dimer 数的变化导致的自旋链层上和自旋梯子上的空穴转移特性有关.

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

[2] Siegrist T, Schneemeyer L F, Sunshine S A, Waszczak J V, Roth R S 1988 *Mater. Res. Bull.* **23** 1429

[3] Vuletić T, Korin-Hamzić B, Ivek T, Tomić S, Gorshunov B, Dressel M, Akimitsu J 2006 *Phys. Rep.* **428** 169

[4] 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

[5] Magishi K, Matsumoto S, Kitaoka Y, Ishida K, Asayama K, Uehara M, Nagata T, Akimitsu J 1998 *Phys. Rev. B* **57** 11533

[6] Kato M, Shiota K, Koike Y 1996 *Physica C* **258** 284

[7] Adachi T, Shiota K, Kato M, Noji T, Koike Y 1998 *Solid State Commun.* **105** 639

[8] Lin C, Chen H Y, Wang Q H 2001 *Phys. Rev. B* **64** 104517

[9] Akimitsu J, Uehara M, Nagata T, Matsumoto S, Kitaoka Y, Takahashi H, Mōri N 1996 *Physics C* **263** 475

[10] 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]

[11] 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]

[12] Zimmermann M V, Geck J, Kiele S, Klingeler R, Büchner B 2006 *Phys. Rev. B* **73** 115121

[13] Cox D E, Iglesias T, Hirota K, Shirane G, Matsuda M, Motoyama N, Eisaki H, Uchida S 1998 *Phys. Rev. B* **57** 10750

[14] Kataev V, Choi K Y, Grüninger M, Ammerahl U, Büchner B, Freimuth A, Revcolevschi A 2001 *Phys. Rev. B* **64** 104422

[15] Takigawa M, Motoyama N, Eisaki H, Uchida S 1998 *Phys. Rev. B* **57** 1124

[16] Lin Y, Hu N, Xiong R, Wang L L, Yu Z X, Tang W F, Shi J 2007 *Physica B* **400** 93

[17] Kudo K, Ishikawa S, Noji T, Adachi T, Koike Y, Maki K, Tsuji S, Kumagai K 2000 *Physica B* **284**—**288** 651

[18] Motoyama N, Osafune T, Kakeshita T, Eisaki H, Uchida S 1997 *Phys. Rev. B* **55** R3386

[19] Wang J, Zon H M, Guo C, Wang L L, Hu N, Shi J 2007 *J. Phys. : Condens. Mat.* **19** 196224

[20] Kumagai K, Tsuji S, Kato M, Koike Y 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 1992

[21] Schmidt K P, Knetter C, Grüninger M, Uhrig G S 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 167201

[22] Gotoh Y, Yamaguchi I, Takahashi Y, Akimoto J, Goto M, Onoda M, Fujino H, Nagata T, Akimitsu J 2003 *Phys. Rev. B* **68** 224108

[23] Ouchni F, Schnack J, Schulenburg J 2007 *Phys. Rev. B* **76** 195106

Structure and electric transport properties of the spin ladder compound $\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{0.97}\text{M}_{0.03})_{24}\text{O}_{41}$ ($M = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}$)^{*}

Cheng Li¹⁾²⁾ Wang Li-Li¹⁾ Pu Shi-Zhou¹⁾ Hu Ni¹⁾ Zhang Yue¹⁾

Liu Yong¹⁾ Wei Wei¹⁾ Xiong Rui^{1)2)†} Shi Jing¹⁾²⁾³⁾

1) (Key Laboratory of Acoustic and Photonic Materials and Devices of Ministry of Education, School of Physical Science and Technology, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

2) (Hubei Key Laboratory on Organic and Polymeric Optoelectronic Materials, College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

3) (International Center for Material Physics, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

(Received 20 January 2009; revised manuscript received 20 June 2009)

Abstract

Polycrystalline samples of $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ and $\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{0.97}\text{M}_{0.03})_{24}\text{O}_{41}$ ($M = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}$) were synthesized by standard solid state reaction method. All samples are single phase as identified by X-ray diffraction, no regular shift of lattice parameters a , c is found, but the lattice parameter b increases slightly with doping magnetic ions Ni and Co, and has no change with doping non-magnetic ion Zn, respectively. Selected area electron diffraction experiments show that Zn, Ni and Co ions may substitute for Cu ions in the chain. All the doping compounds are still semiconductors and have a crossover temperature T_p like the parent phase $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. The influence of magnetic ion Ni or Co doping on the resistivity is smaller than that of non-magnetic ion Zn doping, while the influence of non-magnetic ion Zn doping on crossover temperature is smaller than that of magnetic ion Ni or Co doping.

Keywords: spin ladder compound, $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, B -site doping, transport property

PACC: 6110M, 7630L

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10674105) and the Fund for Fostering Talents in Basic Science of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. J0830310).

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