

Fe 掺杂对自旋梯状化合物 $\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y)_{24}\text{O}_{41}$ 的结构和电输运性质的影响^{*}

胡 妮^{1)†} 谢 卉¹⁾ 汪丽莉¹⁾ 林 颖¹⁾ 熊 锐¹⁾
余祖兴¹⁾ 汤五丰¹⁾ 石 兢^{1)‡}

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)

(2005 年 10 月 28 日收到, 2005 年 11 月 21 日收到修改稿)

采用常规的固相合成法分别制备了 Fe^{3+} 掺杂和 $2/3\text{Fe}^{3+} + 1/3\text{Fe}^{2+}$ 混合 Fe 离子掺杂的两组 $\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y)_{24}\text{O}_{41}$ 系列样品. X 射线衍射分析显示, 当 Fe^{3+} 离子的掺杂量 $y \leq 0.03$ 以及 $2/3\text{Fe}^{3+} + 1/3\text{Fe}^{2+}$ 混合 Fe 离子掺杂量 $y \leq 0.02$ 时, 样品呈较纯的单相, 并且对于每组样品, 随着掺杂离子含量的增加, 样品的晶格常数 a, b 的值逐渐减小. 电输运性质的测试分析表明, Fe^{3+} 掺杂系列样品中随 Fe^{3+} 离子含量的增加, 样品的电阻率单调减小, 揭示了 Cu_2O_3 自旋梯子上的空穴载流子浓度增加. 进一步分析显示在电阻与温度关系曲线上存在一个渡越温度 T_p , 在 T_p 上下 $\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y)_{24}\text{O}_{41}$ 系统存在两种导电机理: 在 T_p 以上, 自旋梯子上单个空穴的热激发对电导有贡献; 在 T_p 以下, 一维配对的局域化的空穴跳跃电导起主要作用. $2/3\text{Fe}^{3+} + 1/3\text{Fe}^{2+}$ 混合 Fe 离子掺杂样品的输运性质呈现非单调变化的趋势. 讨论给出了掺杂引起晶格常数变化与电输运性质变化的关联机理.

关键词: 强关联电子系统, 自旋梯状结构化合物, 晶体结构, 电输运性质

PACC: 5225F, 6110M, 7360J

1. 引 言

自旋梯状结构化合物是十几年来强关联电子系统研究领域的一个重要分支^[1,2], 其中 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 以其典型的 Zhang-Rice 单态^[3], 自旋二聚化^[4], 反铁磁有序^[5], 掺杂导致的绝缘体—金属转变^[6], 乃至化学与力学压力条件诱导的超导行为^[7,8], 高温下滑移的密度波特征^[9]等奇异丰富的物理性质而成为自旋梯状结构化合物中最受人们注目的一个系统.

$\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 是典型的准一维 1/2 自旋的反铁磁系统, 该体系的晶体属于正交晶系, 空间群符号为 $Fmmm$. $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 的结构示意图如图 1 所示^[9], 它包括与双臂梯状结构化合物 SrCu_2O_3 结构中相同的 Cu_2O_3 自旋梯子, 以及与自旋密度波 (SDW) 化合物 CuGeO_3 结构中相同的 CuO_2 自旋链, 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. Cu_2O_3 自旋梯子的横向平行于 a 轴, 纵向和 CuO_2 自旋链的延伸方向一样平行于 c 轴. 两个子结构是无公度的, 即 CuO_2 自旋链子晶格和 Cu_2O_3 自旋梯子的子晶格在 c 轴方向满足 $10c_{\text{ladder}} \approx 7c_{\text{chain}}$ 的比例关系^[10-12].

在梯状结构化合物 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 中, Cu 离子的“实际”化合价由 $[2 \times 41(\text{O}) - 2 \times 14(\text{Sr})]/24$ 可计算得为 + 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, 即没有其他元素的替代时, $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 就已经存在 6 个空穴. 通常的报道^[13,14]认为这些空穴主要局域在 CuO_2 自旋链上, Cu_2O_3 自旋梯子内空穴的含量非常小. 由于 $\text{Cu}3d$ 态的巨大的 Hubbard 关联能使得这些 CuO_2 自旋链上的空穴主要局域在氧元素上^[15], 且与相邻的 Cu^{2+} 离子偶合形成非磁性的 Zhang-Rice 单态^[3].

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 10474074) 资助的课题.

[†] E-mail: Huni1110@126.com

[‡] E-mail: jshi@whu.edu.cn

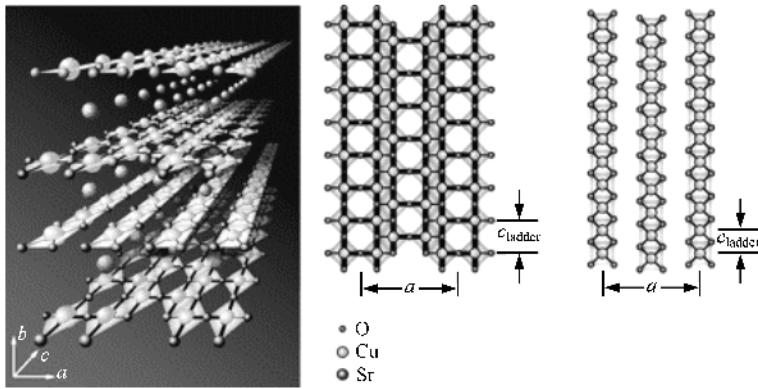


图 1 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 晶体结构的 3D 图(分别给出了三个相邻的 Cu_2O_3 自旋梯子和 CuO_2 自旋链的子单元)

该系统的掺杂效应研究大多数集中于 A 位替代,1988 年 Mccarron 等人^[10]给出了 A 位 Ca 掺杂样品 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 的晶格常数随 Ca 含量增加而减小的趋势.1996 年 Kato 等人^[6]详细给出了 A 位掺杂样品 $\text{Sr}_{14-x}\text{A}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($A = \text{Ba}, \text{Ca}$) 的晶格常数变化图,指出各方向的晶格常数随 Ba 的增加而增加,随 Ca 的增加而减小,其中 Ba 和 Ca 的掺杂对层堆积方向 b 轴的晶格常数影响最大.Kato 等人并进一步报道了掺杂对电阻率和热电势的温度特性的影响,随 Ba 掺杂量的增大,电阻率上升,绝缘性增强;而 Ca 掺杂量增大时,电阻率下降,导电性增加.热电势测量显示:当 $x(\text{Ca}) \geq 8.4$ 时, dS/dT 呈正值,在温度约 200K 以下热电势随温度的降低而线性减小,因而可认为在 $x(\text{Ca}) = 6.0-8.4$ 之间发生了金属—绝缘体转变.从这些实验结果,并根据“价键和计算法”,他们认为 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 的半导体特性是由于 CuO_2 自旋链内的空穴处于局域状态,且 Cu_2O_3 自旋梯子内空穴很少引起的;Ca 的替代使得空穴不断从 CuO_2 自旋链向 Cu_2O_3 自旋梯子内转移,使自旋梯子内非局域空穴载流子浓度增加,从而电导率逐渐增大,最终成为导体^[16].1996 年 Adachi 等人^[17]进一步通过 $\text{Sr}_{14-x}\text{A}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($A = \text{Y}, \text{Ca}, \text{La}$) 电阻率的测量揭示了随温度的降低自旋梯子内的空穴由非局域态向局域态的转变,从 Y, Ca, La 掺杂的 $\ln\rho/d(1/T)-T$ 曲线图中可以得到随着温度降低 Cu_2O_3 自旋梯子内空穴开始局域化的温度点 T_ρ ,且该温度点随着空穴浓度的增大而不断减小,进一步的实验证实该温度点与磁化率曲线中 Cu_2O_3 自旋梯子内 Cu^{2+} 离子开始对磁化率有贡献的温度点 T_χ 相对应.虽然在 $T > T_\rho$ 时,一致认为 $\text{Sr}_{14-x}\text{A}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 系列样品的电导主要

来自于 Cu_2O_3 自旋梯子上的非局域自由空穴载流子,但是对于 $T < T_\rho$ 的情况,不同作者给出了两种不同的导电机理:一是 Kudo 和 Chin 等提出的热激活的单个空穴对电导起主要作用^[18,19];二是 Adachi 等提出的配对的局域化的空穴的跳跃电导起主要作用^[17].

B 位的替代与掺杂研究相对较少,仅有 Chin 小组^[19]和 Akimitsu 小组^[20]等少数几篇的报道.Chin 等人^[19]报道了非磁性杂质 Zn, Al 和 Ga 分别替代 Cu 离子引起的晶格常数和电阻率温度特性的变化,当 Cu 被 Zn 替代时,晶格常数 c 有缓慢的增加, a 和 b 在 $y(\text{Zn}) \leq 0.02$ 时基本不变而在 $y = 0.03$ 时减小;当 Cu 被 Al 替代时,晶格常数 a, b 和 c 都缓慢减小,而 Ga 的替代对晶格常数的影响要复杂一些, Ga 替代导致 a 和 b 减小,而 c 基本不变.电阻率的测量表明 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 中当 Cu 被 Zn 和 Ga 替代时,电阻率随温度的变化趋势减小,空穴从 CuO_2 自旋链向 Cu_2O_3 自旋梯子内转移;而被 Al 替代时,电阻率的变化趋势增加.Uehara 等人^[20]报道了 $(\text{Sr}_{0.4}, \text{Ca}_{0.6})_4\text{Cu}_{24-y}\text{Co}_y\text{O}_{41}$ 的电阻率测量结果,发现高压退火条件下烧结的样品在 $y(\text{Co}) = 3.0-4.5$ 之间发生了绝缘体—金属转变,而当 $y(\text{Co}) = 4.8$ 时,电阻率几乎不随温度发生变化.

由于对 B 位掺杂替代 Cu 的研究较少,特别是磁性离子的替代效应讨论的较少,已有的文献并没有给出元素替代后对导电机理的深入分析,本文主要研究了 Fe_2O_3 中高自旋态 $s = 5/2$ 的磁性离子 Fe^{3+} 和 Fe_3O_4 中混合价态的磁性离子 $2/3\text{Fe}^{3+} + 1/3\text{Fe}^{2+}$ ($s = 2$) 对 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 中 Cu 的替代作用.我们制备出系列掺杂量的样品,由相分析与微结构表征揭示出单相形成所限制的最大 Fe 离子掺杂量,给出了

主晶格常数和电输运性质随 Fe 离子掺杂浓度变化的趋势,并由此初步分析了 Fe 掺杂对 CuO_2 自旋链及 Cu_2O_3 自旋梯子内在行为的影响,特别是 Fe 离子替代对其导电机理的影响.

2. 实 验

2.1. 样品制备

利用常规的固相合成方法制备了两组 B 位 Fe 掺杂 $\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y)_{24}\text{O}_{41}$ 样品:第一组,利用 SrCO_3 (纯度 $\geq 99.0\%$), CuO (纯度 $\geq 99.0\%$) 和 Fe_2O_3 (纯度 = 99.5%) 制备出七种 $\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y)_{24}\text{O}_{41}$ 的样品,其中 y 值分别为 0, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.07, 0.13. 第二组,原料同样采用 SrCO_3 和 CuO , 但是铁氧化物改为 Fe_3O_4 (Fe 是混合价态,即 $2/3\text{Fe}^{3+}$ 和 $1/3\text{Fe}^{2+}$), 制备出六种 $\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y)_{24}\text{O}_{41}$ 的样品,其中 y 值分别为 0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.07, 0.13. 原料经充分混合与碾碎后,分别经 850°C 和 900°C 保温 24h 的多次预烧,以保证固相反应的完成和单相产物的生成. 最后样品在经 18MPa 压强压片,在 950°C 保温 24h 烧结成 ($\phi \sim 15\text{mm}$, $d \sim 1.5\text{mm}$) 待测圆片样品.

2.2. 样品表征

采用德国产 D8 型的 X 射线衍射仪($\text{CuK}\alpha$ 辐射,管电压为 40kV,管电流为 40mA,扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$,扫描范围为 $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$),分析样品的晶体结构与物相,并计算其晶格常数. 采用荷兰 FEI 公司的 Sirion 场发射枪扫描电子显微镜(Sirion FEG SEM),并配置美国 EDAX 公司一体化的 Genesis 7000 能谱仪(EDS),分析样品的形貌和成分(SEM 的加速电压是 25kV;EDS 能够探测到低至铍 Be^4 及以上的所有元素,分辨率优于 132eV,有效的探测面积 10mm^2).

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 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 20K 附近,电流由 KEITHLEY2400 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^[21].

3. 结果与讨论

3.1. 结构与形貌

图 2(a)(b)分别是在室温下测得的样品 $\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y)_{24}\text{O}_{41}$ 中掺 Fe_2O_3 时不同 Fe^{3+} 离子的含量和掺 Fe_3O_4 时不同 $2/3\text{Fe}^{3+} + 1/3\text{Fe}^{2+}$ 离子含量的 X 射线衍射(XRD)图,小空心圆标记的峰可以在国际 X 射线粉末衍射联合会(JCPDS)给出的标准 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 的 PDF 卡片(JCPDS 卡片号 43-25)中找到,杂质峰用小正方形标记. 从图 2(a)中可以观察到:单纯 Fe^{3+} 离子的掺杂量为 $y \leq 0.03$ 的 $\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y)_{24}\text{O}_{41}$ 系列样品基本上为较纯的单一相,属正交晶系,具有 $Fmmm$ 的空间群;当 Fe^{3+} 离子掺杂量 y 分别为 0.04, 0.05 时,两样品的 XRD 图中都出现了少许可观察到的小杂峰;当 Fe^{3+} 离子掺杂量 y 增至 0.07 时, XRD 图中可以观察到较为明显的一组杂质峰,通过 PDF 卡片鉴定给出它们来自于未反应的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的相(JCPDS 卡片号 33-664). 图 2(b)揭示:当 $2/3\text{Fe}^{3+} + 1/3\text{Fe}^{2+}$ 混合离子的掺杂量 y 为 0.03 时, XRD 图中就开始出现了少许可观察到的小杂峰;当 $2/3\text{Fe}^{3+} + 1/3\text{Fe}^{2+}$ 混合离子的掺杂量 y 增至 0.07 时, XRD 图中同样有较为明显的一组杂质峰,通过 PDF 卡片鉴定也为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的相,这可能是未反应完全的剩余 Fe_3O_4 进一步氧化的结果. 这揭示对 $\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y)_{24}\text{O}_{41}$ 系统,形成单相 Fe^{3+} 掺杂量的极限是 $y = 0.03$,而对 $2/3\text{Fe}^{3+} + 1/3\text{Fe}^{2+}$ 混合离子掺杂,极限量为 $y = 0.02$.

我们考察了 $\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y)_{24}\text{O}_{41}$ 系统的成分和微观形貌相. 成分分析利用 EDS 方法对样品面扫描三次求平均值,计算得到的 Fe 的含量比例与实验配比在误差范围内一致. 实验结果给出 Fe^{3+} 与 $2/3\text{Fe}^{3+} + 1/3\text{Fe}_2$ 掺杂量相同时,其样品的微观形貌图基本相似,然而深入的考察揭示,当 $y < 0.05$, $y = 0.07$ 和 $y > 0.07$ 时,系统呈现出三种不同的典型表现形貌,图 3(a)(b)(c)分别是三类形貌中一个典型代表. 观察与比较各图,发现在 Fe 的含量 y 小于 0.05 时,晶粒基本生长完整,晶体的大小均匀,形似椭圆形结构,颗粒尺寸在 $5\text{--}10\mu\text{m}$ 间,晶粒之间界限分明,结合紧密. 在 Fe 的含量 $y = 0.07$ 时,在晶体表面出现纳米量级的针状物质,长度一般在 $1\mu\text{m}$ 左右;通过

在其底部进行微区的 EDS 分析, Fe 元素的含量很大, 初步估计纳米线状物质是富铁的化合物(如 $\alpha-Fe_2O_3$), 具体成分和结构有待以后用透射电镜

(TEM) 技术进行更深入的分析. 在 Fe 的含量 $y > 0.07$ 时, SEM 所观察的晶体表面晶粒间几乎没有清晰的界面, 这可能是由于 XRD 结果揭示的杂质衍生

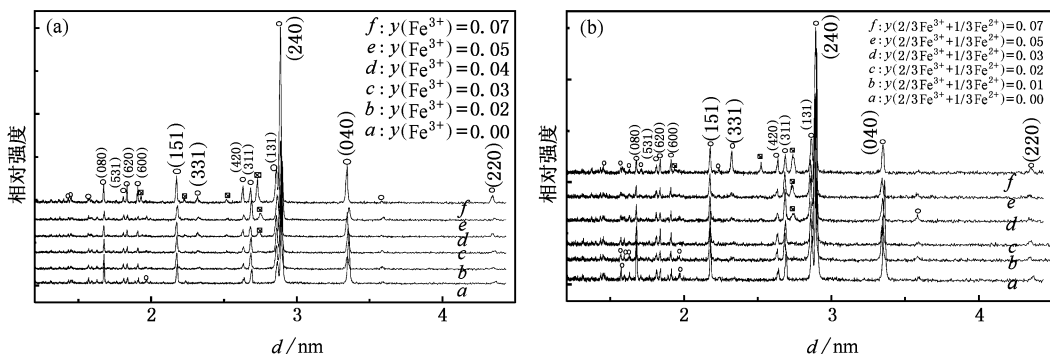


图 2 $Sr_{14}(Cu_{1-y}Fe_y)_{24}O_{41}$ XRD 图谱 (a) 掺 Fe^{3+} 的 XRD 图谱 (b) 掺 $2/3Fe^{3+} + 1/3Fe^{2+}$ 的 XRD 图谱(空心圆标记与 $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ 的 XRD 图中相对应的峰位, 杂峰用小正方形标记)

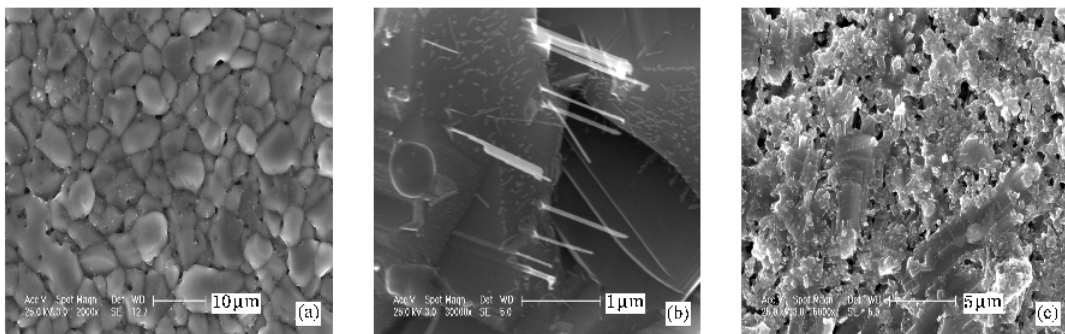


图 3 $Sr_{14}(Cu_{1-y}Fe_y)_{24}O_{41}$ 样品表面的 SEM 形貌图 (a) Fe^{3+} : $y=0.03$ (b) $2/3Fe^{3+} + 1/3Fe^{2+}$: $y=0.07$ (c) Fe^{3+} : $y=0.13$ 物富集在晶界上所致.

3.2. 晶格常数的计算

图 4 是在图 2(a)(b) 给出 XRD 结果基础上, 利用最小二乘法拟合计算得到 $y \leq 0.05$ 各样品的晶格常数. 图中得到的未掺杂 $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ 的结果与文献 [19] 的结果非常接近, 进一步由图可以看出随着 Fe 离子含量的增加晶格常数 a, b 的值有一定的减小, 而 c_{ladder} 的微小变化可能是在实验误差范围内的涨落; 与 $2/3Fe^{3+} + 1/3Fe^{2+}$ 混合价态替代 Cu 离子相比, 单纯 Fe^{3+} 替代 Cu 离子时, 晶格常数 a, b 减小的趋势相对平缓些.

3.3. 电输运性质

图 5(a)(b) 显示的是 $Sr_{14}(Cu_{1-y}Fe_y)_{24}O_{41}$ 系列样品的 $\ln \rho$ 随 $1000/T$ 的 Arrhenius 变化. 测量结果显示掺杂后, 观察的所有样品仍然呈半导体性质, 进一步从图中可知, 在第一组 Fe^{3+} 掺杂的系列样品中,

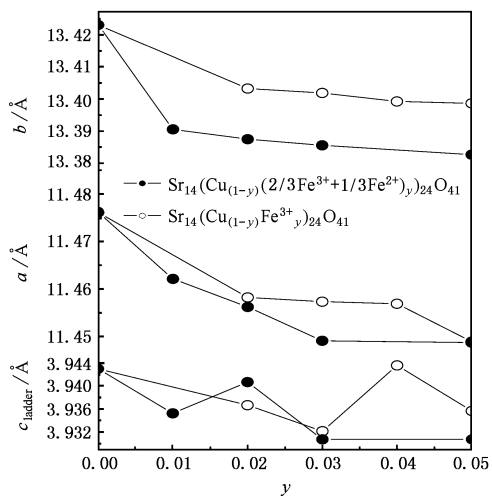


图 4 $Sr_{14}(Cu_{1-y}Fe_y)_{24}O_{41}$ 和 $Sr_{14}(Cu_{1-y}(2/3Fe^{3+} + 1/3Fe^{2+}))_{24}O_{41}$ 两种样品的晶格常数 a, b 和 c_{ladder} 随 Fe^{3+} 和 $2/3Fe^{3+} + 1/3Fe^{2+}$ 含量变化的曲线

随着 Fe^{3+} 含量的增加, 样品的电阻率单调减小, 且

样品之间的电阻率的差异随着温度的下降而逐渐增大,然而对于 $2/3\text{Fe}^{3+} + 1/3\text{Fe}^{2+}$ 混合 Fe 离子掺杂的系列样品,电阻率随着混合 Fe 离子含量的增加先减小然后增大,是非单调变化的.当混合 Fe 离子 $y = 0.05$ 时,样品的电阻率反而大于纯样品的电阻率的值.结合图 2 中 XRD 的结果,此时掺杂超过单相存在的饱和值,其 ρ 不仅含有晶粒的贡献,还可能包含晶界上杂质相 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的贡献.此外,从图 5(a), (b) 还可看出,对 $y = 0$ 的未掺杂样品,存在一个渡越(crossover)温度 $T_\rho = 206\text{K}$,它与相关文献报道的数值非常接近^[17-19].在 T_ρ 上下 $\ln\rho$ 与 T 之间存在着两种不同的依赖关系,揭示可能存在两种不同的导电机理.为了更清楚地分析这个渡越区域,图 6 给

出了 $\ln\rho/d(1/T)$ 与温度的依赖关系,由图 6 可看出对于 $y = 0$,其峰值温度与 $\ln\rho-1000/T$ 图中 T_ρ 对应的较好,而对掺杂样品,虽然在峰值温度两端曲线存在着一些小的涨落,但峰两端单调增加与单调减小的总趋势与未掺杂样品的相一致,由此我们初步认为 $\ln\rho/d(1/T)$ 中的两种不同随温度变化趋势的转折峰值即为两种导电机理的渡越温度 T_ρ .进一步由图 6 可知,这种渡越特征随 Fe 离子掺杂量增加而逐渐模糊,但仍然可看出 T_ρ 随掺杂量的变化趋势:对于第一组样品, T_ρ 随单纯 Fe^{3+} 掺杂含量的增加而减小,对于第二组样品, $2/3\text{Fe}^{3+} + 1/3\text{Fe}^{2+}$ 混合 Fe 离子掺杂含量 $y = 0.02$ 时, T_ρ 减小,而含量 y 达到 0.05 掺杂浓度时,样品的 T_ρ 却增加.

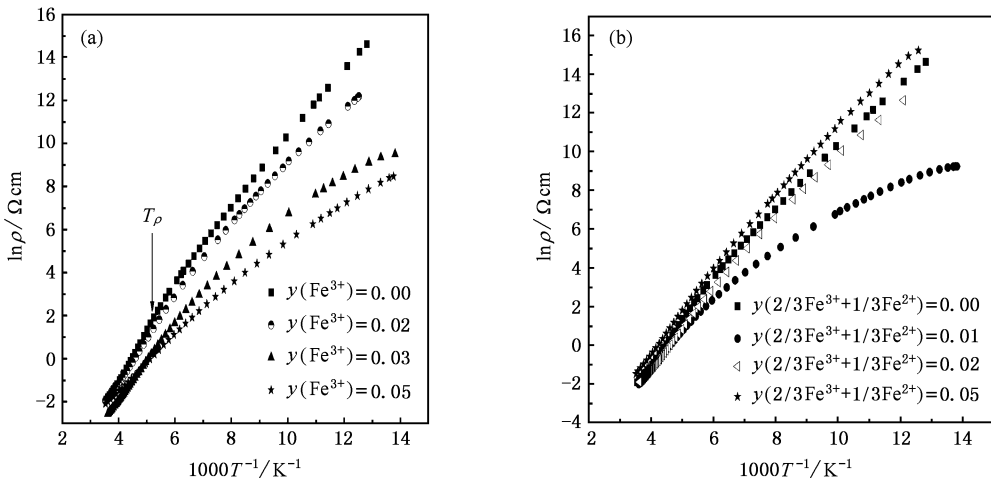


图 5 $\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y)_{24}\text{O}_{41}$ 的 $\ln\rho$ 随 $1000/T$ Arrhenius 图 (a) 是 Fe^{3+} 掺杂后的样品,图中的 T_ρ 对应的是 $y = 0$ 的渡越温度点 (b) 是 $2/3\text{Fe}^{3+} + 1/3\text{Fe}^{2+}$ 混合 Fe 离子掺杂后的样品

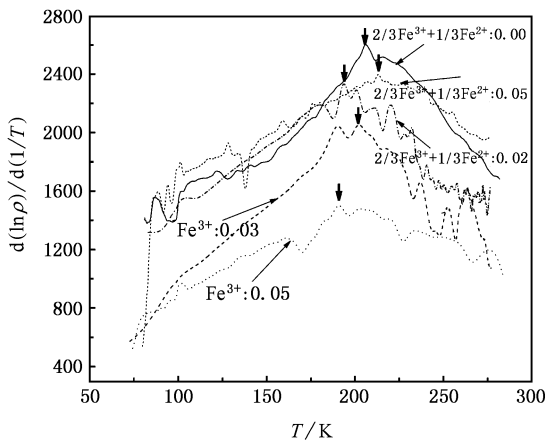


图 6 $\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y)_{24}\text{O}_{41}$ 的 $d(\ln\rho)/d(1/T)$ - T 曲线图(ρ 为电阻率,小箭头标记最高峰对应的温度 T_ρ)

在 $T > T_\rho$ 的温度区域,如图 7 所示实验所测的数据能很好地满足 $\rho = \rho_0 e^{\Delta/k_b T}$ 的关系式,这里 ρ_0 和 T_0 是常数, Δ 为单空穴的激活能,这表明与纯样品一样^[17]掺杂 $\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y)_{24}\text{O}_{41}$ 系统在 T_ρ 以上热激发的载流子对导电机理起主要作用.图 7 中的插图给出了拟合后得到的激活能 Δ 与掺杂量间的关系,从图中可知,所有 Fe^{3+} 掺杂样品的热激活能 Δ 的量级为 10^3 ,与 A 位 Ca 和 La 的替代在同一个量级^[18],且 Δ 随单纯 Fe^{3+} 替代的含量的增加而单调减小,与 Ca 的替代的变化趋势一致.但我们认为与 Ca 掺杂间接影响不同, Fe^{3+} 掺杂可能直接影响 Cu 的能带结构,在导带与价带间引入了一些杂质能级,且激活能 Δ 会随 Fe^{3+} 掺杂含量的增加而减小,导致自旋梯子上单个空穴的热激发更容易.对 $2/3\text{Fe}^{3+} + 1/3\text{Fe}^{2+}$ 混合离子掺杂情况复杂一些,随着掺杂含量的增加,样

品的 Δ 先减小再逐步增加,这里增加可能来自于 Fe^{2+} 离子的影响,具体的机理有待于磁化率与热电势测量后的综合分析.

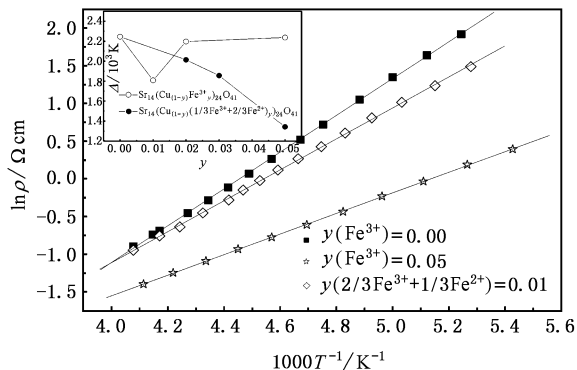


图7 $\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y)_{24}\text{O}_{41}$ 和 $\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{1-y}(\frac{2}{3}\text{Fe}^{3+} + \frac{1}{3}\text{Fe}^{2+}))_{24}\text{O}_{41}$ 两种系列样品在 $T > T_\rho$ 区域的 $\ln \rho$ 随 $1000/T$ 几个代表图(实线为拟合曲线,插图为这两种样品的激活能 Δ 随含量 y 变化的曲线)

在 $T < T_\rho$ 的温度区域,通过拟合可知电阻率 ρ 对温度的依赖关系满足跳跃电导公式 $\rho = \rho_0 \exp\{ (T_0/T)^2 \}$, 这里 ρ_0 和 T_0 是常数,图8中的实线为相关的拟合结果.从图中看出实验数据点与线性拟合后的结果重合得很好,这揭示在 T_ρ 以下一维配对的局域化的空穴的变程跳跃电导的机理起主要作用,这个结果与 Adachi 等的推论一致^[17],而否定了 $T < T_\rho$ 以下仍是单个热激发载流子的导电机理.图8中的插图给出 Fe^{3+} 掺杂成分样品的局域态之间的势垒 E_0 ($E_0 = k_B T_0$) 随掺杂含量的增加而单调减小,而对 $2/3\text{Fe}^{3+} + 1/3\text{Fe}^{2+}$ 混合离子掺杂样品,与 $T > T_\rho$ 的 Δ 一样, E_0 随含量的增加呈先减小再增加的趋势.

大多数实验结果揭示^[6,19] $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 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浓度决定.一般掺杂对自旋梯子上空穴的影响有两种情况:一种是由于不同价态的替代导致总空穴载流子浓度变化;另一种是总的空穴载流子浓度不变,但是掺杂导致空穴载流子在自旋链与自旋梯子上重新分布.不等价的 Y^{3+} , La^{3+} 替代 A 位的 Sr^{2+} 是第一种情况,同价的 Ca^{2+} 替代 A 位的 Sr^{2+} 与 Zn^{2+} 替代 B 位的 Cu^{2+} 是第二种情况.这几个系统的晶格常数变化与电阻率变化有着简单协调一致的结果,使得它们有着较为清晰的物理图像解释其电输运行为^[6,17,19,22].与 Ga^{3+} 替代 Cu^{2+} 情况类似,Fe 离子替代

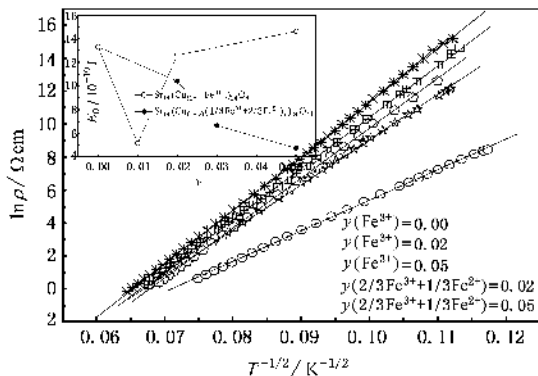


图8 $\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y)_{24}\text{O}_{41}$ 和 $\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{1-y}(\frac{2}{3}\text{Fe}^{3+} + \frac{1}{3}\text{Fe}^{2+}))_{24}\text{O}_{41}$ 两种系列样品在 $T < T_\rho$ 区域的 $\ln \rho$ 随 $T^{-1/2}$ 图(实线为拟合曲线,插图为这两种样品的势垒 E_0 随含量 y 变化的曲线)

的情况稍微复杂一些^[16].对于 Fe^{3+} 掺杂,电阻率的减少揭示了可能存在着空穴载流子的增加,进一步,上述的 Y, La, Ca 掺杂的结果显示 T_ρ 的减小也是由于空穴载流子的增加^[17].然而由于 Cu^{2+} 离子半径为 0.73\AA , Cu^{3+} 离子半径为 0.54\AA , Fe^{3+} 离子半径为 0.64\AA , 前面 XRD 实验结果给出由于 Fe^{3+} 掺杂,晶格常数 a 减少,这揭示 Fe^{3+} 离子可能替代的是 Cu^{2+} 离子,这种不等价替代可能导致空穴载流子减少,与电输运给出的结果不一致.显然有另外的因素影响空穴载流子变化的机理. Adachi 等人在 A 位掺杂实验中发现运输机理的渡越温度 T_ρ 与磁化率异常温度 T_χ 近似相等, T_χ 是自旋梯子上自由 Cu^{2+} 对磁化率有贡献的起始温度,即在 T_ρ (T_χ) 以下,所有自旋梯子上的 Cu^{2+} 离子自旋与近邻的另一个 Cu^{2+} 离子自旋形成一个自旋单态束缚对,同时产生一个空穴对;进一步的实验还揭示自旋梯子上 Cu^{2+} 离子配对主要是沿着自旋梯子的横挡方向,即 a 轴方向^[17].以此基础,我们认为 Fe^{3+} 掺杂引起 a 轴晶格常数的变小是由于 Fe^{3+} 替代 Cu^{2+} 离子的结果,这将导致自旋梯子上配对 Cu^{2+} 自旋单态数目减少,由此引起自旋梯子中自由空穴数目增加. Kudo 等人热扩散和磁化率测量也显示, B 位 Zn 与 Ni 离子对 Cu^{2+} 的替代可能改变自旋单态配对的数目^[23,24].前面由于 Fe^{3+} 替代 Cu^{2+} 价态不同引起的载流子减少与这种配对 Cu^{2+} 自旋单态被“拆对”引起的空穴载流子的增加形成一种竞争,掺杂导致 ρ 和 T_ρ 的减少,表明后一种配对 Cu^{2+} 自旋单态被“拆对”机理在 Fe^{3+} 掺杂系统中起主要作用.

而对于 $2/3\text{Fe}^{3+} + 1/3\text{Fe}^{2+}$ 混合掺杂情况更复杂

一些,因为 Fe^{2+} 离子半径为 0.72\AA ,与上面给出的 Cu^{2+} , Cu^{3+} 离子半径比较, Fe^{2+} 离子半径非常接近 Cu^{2+} 离子半径, Fe^{2+} 离子取代 Cu^{2+} 离子的可能性更大一些,但是从晶格常数 a , b 减小的结果,我们判断半径较小的 Fe^{3+} 离子也可能取代了 Cu^{2+} 离子.对于混合价态掺杂,电阻 ρ 与渡越温度 T_ρ 非单调的变化原因,我们认为除了不同价态替代与配对 Cu^{2+} 自旋单态被“拆对”引起空穴载流子浓度变化外,可能还存在着 Fe^{2+} 磁性离子的散射作用^[25],详细的分析有待于磁化率和 NMR 实验测出自旋链和自旋梯子上自由自旋数目 N_F 与二聚化自旋数目 N_D 磁性后给出.

4. 结 论

本文研究了 Fe^{3+} 掺杂和 $2/3\text{Fe}^{3+} + 1/3\text{Fe}^{2+}$ 混合 Fe 离子掺杂的 $\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y)_{24}\text{O}_{41}$ 系列样品. X 射线衍射分析显示,当 Fe^{3+} 离子的掺杂量 $y \leq 0.03$ 以及

$2/3\text{Fe}^{3+} + 1/3\text{Fe}^{2+}$ 混合 Fe 离子掺杂量 $y \leq 0.02$ 时,样品呈较纯的单相,并且对于每组样品,随着掺杂离子含量的增加,样品的晶格常数 a , b 的值逐渐减小.电输运性质的测试分析表明, Fe^{3+} 掺杂系列样品中随 Fe^{3+} 离子含量的增加,样品的电阻率单调减小,揭示了 Cu_2O_3 自旋梯子上的空穴载流子浓度增加.进一步分析显示电阻与温度关系曲线上存在一个渡越温度 T_ρ , $\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y)_{24}\text{O}_{41}$ 系统在 T_ρ 上下存在两种导电机理:在 T_ρ 以上,自旋梯子上单个空穴的热激发对电导有贡献;在 T_ρ 以下,配对的局域化的空穴的跳跃电导起主要作用. $2/3\text{Fe}^{3+} + 1/3\text{Fe}^{2+}$ 混合 Fe 离子掺杂样品的输运性质呈现非单调变化的趋势.综合分析显示, Fe^{3+} 的掺杂引起的电阻率减小和渡越温度降低原因主要是,掺杂引起的自旋梯子横挡方向晶格常数 a 的减小,由此导致自旋梯子上配对自旋单态 Cu^{2+} 离子数目的减少,以至相应的局域的空穴对数目减少,即自由空穴载流子数目增加.

- [1] Takahashi T, Yokoya T, Ashihara A, Akaki O, Fujisawa H, Chai-nani A 1997 *Phys. Rev. B* **56** 7870
- [2] Sato T, Yokoya T, Takahashi T, Uehara M, Nagata T, Goto J, Akimitsu J 1998 *J. Phys. Chem. Solids* **59** 1912
- [3] Zhang F C, Rice T M 1988 *Phys. Rev. B* **37** 3759
- [4] Takigawa M, Motoyama N, Eisaki H, Uchida S 1998 *Phys. Rev. B* **57** 1124
- [5] Isobe M, Uchida Y, Muromachi E T 1999 *Phys. Rev. B* **59** 8703
- [6] Kato M, Shiota K, Koike Y 1996 *Physical C* **258** 284
- [7] Uehara M, Nagata T, Akimitsu J, Takahashi H, Mori N, Kinoshita K 1996 *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** 2764
- [8] Isobe M, Ohta T, Onoda M, Izumi F, Nakano S, Li J, Matsui Y, Muromachi E T, Matsumoto T, Hayakawa H 1998 *Phys. Rev. B* **57** 613
- [9] Blumberg G, Littlewood P, Gozar A, Dennis B S, Motoyama N, Eisaki H, Uchida S 2002 *Science* **97** 584
- [10] McCarron E M, Subramanian M A, Calabrese J C, Harlow R L 1988 *Mater. Res. Bull.* **23** 1355
- [11] Siegrist T, Schneemeyer L F, Sunshine S A, Waszczak J V, Roth R S 1988 *Mater. Res. Bull.* **23** 1429
- [12] Etrillard J, Braden M, Gukasov A 2004 *Physica C* **403** 290
- [13] Osafune T, Motoyama N, Eisaki H, Uchida S 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 1980
- [14] Mizuno Y, Tohyama T, Maekawa S 1997 *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** 937
- [15] Nücker N, Merz M, Kuntscher C A, Gerhold S, Schuppler 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
- [16] Li L W, Cao S X, Li W F, Liu F, Chi C Y, Jing C, Zhang J C 2005 *Acta. Phys. Sin.* **54** 3839 (in Chinese) [李领伟、曹世勋、黎文峰、刘芳、池长昀、敬超、张金仓 2005 物理学报 **54** 3839]
- [17] Adachi T, Shiota K, Kato M, Noji T, Koike Y 1998 *Solid State Communication* **105** 639
- [18] Kudo K, Ishikawa S, T. Noji, Adachi T, Koike Y, Maki K, Tsuji S, Kumagai K 2000 *Physica B* **651** 284
- [19] Chin L, Chen H Y, Wang Q H, Ni Y M 2001 *Phys. Rev. B* **64** 104517
- [20] Uehara M, Ogawa M, Akimitsu J 1995 *Physica C* **255** 193
- [21] Wang J F, Xiong R, Yu H, Li H, Tang W F, Yu Z X, Shi J, Tian D C, Tian M L, Zhang Y H 2004 *Acta. Phys. Sin.* **53** 895 (in Chinese) [王俊峰、熊锐、余恒、李慧、汤五丰、余祖兴、石兢、田德诚、田明亮、张裕恒 2004 物理学报 **53** 895]
- [22] Zhang Y F, Zhang J C, Wang X Y, Tubata K, Cao G X, Liu Y S, Shu C, Jing C, Nishimura N, Mori K, Cao S X 2004 *Acta. Phys. Sin.* **53** 2299 (in Chinese) [张玉凤、张金仓、王新燕、Tubata K、曹桂新、刘永生、舒畅、敬超、Nishimura N、Mori K、曹世勋 2004 物理学报 **53** 2299]
- [23] Kudo K, Koike Y, Maki K, Tsuji S, Kumagai K 2001 *J. Phys. Chem. Solids* **62** 361

- [24] Azuma M , Takano M , Eccleston R S 1998 *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** 740
 [25] Zhang W , Qian Z Y , Sui Y , Liu Y Q , Su W H , Zhang M , Liu Z

H , Liu G D , Wu G H 2005 *Acta. Phys. Sin.* **54** 4879 (in Chinese) [张 炜、千正易、隋 郁、刘玉强、苏文辉、张 铭、柳祝红、刘国栋、吴光恒 2005 物理学报 **54** 4879]

B-site Fe doping effect on the structure and electronic transport properties of quasi-one-dimensional spin ladder compound $\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y)_{24}\text{O}_{41}$ *

Hu Ni^{1)†} Xie Hui¹⁾ Wang Li-Li¹⁾ Lin Ying¹⁾ Xiong Rui¹⁾
 Yu Zu-Xing¹⁾ Tang Wu-Feng¹⁾ Shi Jing^{1)‡†}

1) (Key Laboratory of Acoustic & Photonic Material and Device , Ministry of Education , Department of Physics , Wuhan University , Wuhan 430072 , China)

2) (International Center for Material Physics , Chinese Academy of Sciences , Shengyan 110016 , China)

(Received 28 October 2005 ; revised manuscript received 21 November 2005)

Abstract

Two groups of $\text{Sr}_{14}(\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y)_{24}\text{O}_{41}$ compounds with Fe^{3+} doping and $2/3\text{Fe}^{3+} + 1/3\text{Fe}^{2+}$ admixture doping respectively were prepared by conventional solid-state reaction. X-ray diffraction analysis shows that the samples have single phase with $y \leq 0.03$ of Fe^{3+} doping and $y \leq 0.02$ of $2/3\text{Fe}^{3+} + 1/3\text{Fe}^{2+}$ admixture doping. The lattice parameters a and b decrease gradually when the doping content increases for each group. The measurements of electronic transport properties show that the electrical resistivity decreases monotonically with the increase in y of Fe^{3+} doping , which indicates that free hole carriers in the ladder increase. A crossover temperature T_ρ was observed in the Arrhenius plot of the resistivity versus temperature. The decrease of resistivity of the Fe^{3+} doped samples is interpreted in term of the dissociation of spin dimers and hole pairs located in the ladder induced by the substitution of Fe^{3+} for Cu^{2+} . Two kinds of possible conduction mechanisms above and below T_ρ are presented respectively. The fitting of experimental data proves that the conduction mechanism above T_ρ is due to thermal activated single-holes' contribution , while below T_ρ one-dimensional hopping conduction is dominant.

Keywords : strongly correlated electronic systems , spin ladder compound , crystal structure , electronic transport properties

PACC : 5225F , 6110M , 7360J

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10474074).

† E-mail : Huni1110@126.com

‡† E-mail : jshi@whu.edu.cn