

强自旋轨道耦合化合物 $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$ 的掺杂和拉曼谱学

刘胜利 厉建峥 程杰 王海云 李永涛 张红光 李兴鳌

Doping and Raman scattering of strong spin-orbit-coupling compound $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$

Liu Sheng-Li Li Jian-Zheng Cheng Jie Wang Hai-Yun Li Yong-Tao Zhang Hong-Guang Li Xing-Ao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 207103 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.207103

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.207103>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I20>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

金属表面 Rashba 自旋轨道耦合作用研究进展

Recent progress in Rashba spin orbit coupling on metal surface

龚士静段纯刚

物理学报.2015, 64(18): 187103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.187103>

HF^+ 离子在旋轨耦合作用下电子态的特性

The characteristics of excited states for HF^+ ion under spin-orbit coupling

物理学报.2014, 63(12): 127102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.127102>

界面自组装的金/氧化石墨烯复合材料的表面增强拉曼散射行为研究

Surface-enhanced Raman scattering of gold/graphene oxide composite materials fabricated by interface self-assembling

物理学报.2014, 63(10): 107801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.107801>

缺陷单层和双层石墨烯的拉曼光谱及其激发光能量色散关系

Raman spectra of mono and bi-layer graphenes with ion-induced defects and its dispersive frequency on the excitation energy

物理学报.2013, 62(13): 137801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.137801>

等离子体增强化学气相沉积法制备含氢类金刚石膜的紫外 Raman 光谱和 X 射线光电子能谱研究

UV Raman and XPS studies of hydrogenous diamond-like carbon films prepared by PECVD

物理学报.2013, 62(1): 017802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.017802>

强自旋轨道耦合化合物 $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$ 的掺杂和拉曼谱学*

刘胜利^{1)2)†} 厉建峰³⁾ 程杰¹⁾ 王海云¹⁾ 李永涛¹⁾ 张红光¹⁾ 李兴鳌⁴⁾

1)(南京邮电大学先进功能陶瓷研究中心, 南京 210003)

2)(南京大学(苏州)高新技术研究院, 苏州 215123)

3)(南京邮电大学电子科学与工程学院, 南京 210003)

4)(南京邮电大学材料科学与工程学院, 南京 210003)

(2015年5月5日收到; 2015年6月16日收到修改稿)

利用固相反应法成功制备了 $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$ 系列掺杂样品, 并详细研究了样品晶体结构随掺杂的演变. 拉曼散射峰向高频移动和X射线衍射谱的结构精修数据发现随着掺杂量的增加, c 轴晶格常数减小, 顶角Ir—O1键键长随之减小, 表明掺杂导致晶格收缩, 而且 IrO_6 八面体畸变程度减弱. 变温拉曼散射谱显示随着温度降低也出现蓝移现象, 且与顶角氧相关的拉曼振动模式的蓝移在110 K附近出现明显跳变, 表明在该温度附近出现了结构变化和磁性质转变.

关键词: 自旋轨道耦合, 拉曼光谱, 晶体结构

PACS: 71.70.Ej, 78.30.-j, 63.22.Np

DOI: 10.7498/aps.64.207103

1 引言

具有层状钙钛矿结构的过渡金属氧化物具有金属-绝缘转变、高温超导电性以及巨磁电阻等许多非常规的物理现象, 一直是凝聚态物理学的研究热点. 3d过渡金属氧化物由于局域化的3d电子具有较大的库仑排斥势(U)和较小的能带宽度(W), 因此有很强的关联效应. 大多数3d过渡金属氧化物都是反铁磁Mott绝缘体^[1], 而临近反铁磁Mott绝缘性被认为是这些非常规物理现象的根源.

由于强的空间扩展性和小的库仑排斥势, 5d过渡金属氧化物被认为是弱关联宽带体系. 但在一些5d过渡金属氧化物中观察到反常绝缘行为, 例如 Sr_2IrO_4 ^[2], 使得人们意识到这些化合物中的关联效应依然重要. Sr_2IrO_4 晶体具有

类似于 La_2CuO_4 和其相应4d化合物 Sr_2RuO_4 的 K_2NiF_4 结构^[2], 空间群为 $I4_1/acd$. Ir^{4+} 离子的电子排列是 $\{\text{Xe}\}4f^{14}5d^5$, 因此根据简单的能带图像 Sr_2IrO_4 应该具有金属性. 事实上, 其对应的4d化合物 Sr_2RuO_4 ($4d^5$)确实是费米液体金属. 然而, Sr_2IrO_4 却是有弱铁磁性的绝缘体^[2]. 一般地, 自旋轨道相互作用 λ 和原子序数相关($\lambda \sim Z^4$)^[3,4], 对于Ir化合物该相互作用大致为0.1—1 eV, 和5d扩展态电子的库仑相互作用 U (0.5—2.5 eV)相当. 因此, 自旋轨道耦合(SOC)可能是绝缘行为的原因. 事实上, 能带计算表明对于5d体系, 如果考虑SOC, 费米能附近的电子态将会受到很大的修正^[5], 并可能导致新的Mott不稳定性, 例如 Sr_2IrO_4 体系中SOC诱导 $J_{\text{eff}} = 1/2$ 的Mott绝缘行为. 该图像得到了第一性原理计算^[6]、共振X射线散射^[7]、角分辨光电子能谱^[6]、光电导等实验的

* 江苏省高校自然科学基金(批准号: 13KJB140012)、江苏省自然科学基金(批准号: BK20130376, BK20130855)、国家自然科学基金(批准号: 51172110, 11405089)、苏州市科技局纳米技术专项基金(批准号: ZXG201444)和江苏省“六大人才高峰”高层次人才基金(批准号: 2014-XCL-015)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liusl@njupt.edu.cn

证实 [6].

SOC 诱导 Mott 绝缘性这一奇异的物理现象引起了研究者的广泛兴趣, 理论上预言了很多非常规的物理现象, 例如非常规超导电性 [8,9]、拓扑半金属 [10]、拓扑超导体等 [11]. Sr_2IrO_4 化合物在 SOC 作用下形成 $J_{\text{eff}} = 1/2$ 的 Mott 绝缘体, 且和铜氧化物高温超导体的母体化合物 La_2CuO_4 有许多相似之处, 如 K_2NiF_4 钙钛矿结构、低能磁激发可用自旋或者赝自旋 $1/2$ 反铁磁海森堡模型描述 [9], 能带结构可以用类似于铜氧化物的单带 Hubbard 模型描述等 [8]. 理论预言对该体系掺杂可能实现非常规超导电性 [9,12,13]. 实验上, 研究人员通过电子或者空穴掺杂, 在 Sr_2IrO_4 化合物中开展了超导电性的探索工作 [14–18]. Cosio-Castaneda 等 [15] 研究了 $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$ 系列样品的电磁学性质, 发现其电导率和材料中的 Ir^{3+} 离子浓度有关. La 替代 Sr 的电子掺杂型多晶样品其电阻行为依然表现为绝缘性 [14,15], 而单晶样品却出现了绝缘-金属转变 [16]. 但 Gd 替代 Sr 的电子掺杂型单晶样品却依然具有绝缘行为 [17]. Lee 等 [18] 和 Qi 等 [19] 详细研究了 Sr_2IrO_4 在能带填充、能带宽度以及 SOC 调控下的绝缘-金属转变, 表明 SOC 和电子关联的共同作用对于 Mott 绝缘行为的重要性. 低浓度氧缺位电子掺杂型 $\text{Sr}_2\text{IrO}_{4-\delta}$ 表现出了绝缘-金属转变以及反常非欧姆行为 [20]. 3d 过渡金属掺杂的 $\text{Sr}_2\text{Ir}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$ 化合物 ($M = \text{Ti}, \text{Fe}, \text{Co}$) 表明该体系的弱铁磁性受到明显的抑制 [21], 似乎和 IrO_6 八面体的倾斜减弱有关. 此外, 电场效应掺杂的 Sr_2IrO_4 样品无论是在电子注入还是空穴注入的情形下均表现出绝缘行为, 并发现磁电阻的符号改变可能与 Mott 变程跳跃电导向 Efros-Shklovskii 变程跳跃电导转变有关 [22]. 迄今为止, 在掺杂的 Sr_2IrO_4 化合物虽然实现了绝缘-金属转变, 但尚未发现超导电性. 因此, 在 Sr_2IrO_4 化合物实现理论预言的非常规超导电性还需要大量细致的研究工作.

本文利用固相反应法成功制备了 $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$ 系列掺杂样品, 并详细研究了样品的晶体结构随着掺杂量的演变, 发现随着掺杂量的增加, c 轴晶格常数减小, 顶角 Ir—O1 键键长随之减小, 表明掺杂导致晶格收缩, 并且 IrO_6 八面体畸变程度减弱, 因此拉曼散射峰向高频移动. 变温拉曼散射谱显示随着温度降低也出现蓝移现象, 且与顶角氧相关的拉曼振动模式的蓝移在 110 K 附近

出现明显跳变, 表明该温度附近出现结构变化和磁性性质转变.

2 实验

采用固相反应法制备掺杂 $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$ 化合物, 所用试剂为高纯度 SrCO_3 (99.95%), IrO_2 (99.99%) 和 La_2O_3 (99.99%) 粉末. 具体步骤为将 SrCO_3 , IrO_2 和 La_2O_3 按摩尔比混合并在玛瑙研钵内充分研磨, 然后在 1200°C 下于高温反应炉内空气中煅烧, 详细制备工艺参见文献 [23]. 所得样品在室温下用 X 射线衍射 (XRD), 扫描电子显微镜 (SEM) 表征样品的结构和形貌, 用能谱仪 (energy dispersive spectrometer, EDS) 能谱分析了样品的元素成分, 并详细研究了样品的变温拉曼光谱学.

3 结果与讨论

为了分析样品中 La 元素的含量, 对制备的系列掺杂样品分别测试了 EDS 能谱, 得到样品的元素组分信息. 对每个样品分别探测了两个区域的元素含量分布, 以便得到更普遍的元素含量数据. 典型的 EDS 能谱分析如图 1 所示. 各掺杂样品的原子百分比列于表 1. 可以看出在实验误差范围内, La 元素的原子百分比随着掺杂量的增加而增加, 基本和名义化学组分相符合.

表 1 掺杂样品 $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$ 的 EDS 分析结果 (原子百分比 at.%)

Table 1. EDS result of $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$ doped samples (atomic percentage at.%).

$\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$	Sr L	La L	Ir M	O K
$x = 0.05$	25.94	1.28	11.28	61.51
$x = 0.10$	24.74	2.22	11.72	61.32
$x = 0.15$	23.88	3.63	11.42	61.07
$x = 0.20$	25.31	4.30	11.44	58.95
$x = 0.25$	25.33	5.43	12.81	56.42
$x = 0.30$	23.71	6.37	11.77	58.15

在室温下测得了系列掺杂样品的 XRD 谱, 如图 2 所示. 根据 XRD 谱, 经过物相检索得到样品所属空间群为 $I4_1/acd$, 与相关的文献报道一致 [2,24]. 从 XRD 谱中可看到所得样品为较纯的 Sr_2IrO_4 相, 样品的衍射峰峰型都比较尖锐, 峰的半高宽值比较小, 通过计算得到晶体的结晶度较高 (三强峰结晶度大于 80%), 结晶较好. 同时, 从各样品的 XRD 谱

中发现在 67.42° 的峰和在 68.14° 的峰随着掺杂量的增加合并成为单峰. 样品衍射峰的合并表明随着掺杂量的增加导致晶体结构在一定程度上发生了变化, 可能有晶相发生变化, 这归结于掺杂导致的不同程度晶格畸变和位错. 散射峰的合并是掺杂导致晶体结构发生变化的直观现象. 此外, 在 32.01° 和 44.06° 附近发现微弱的杂相峰, 与 SrIrO₃ 相的峰位比较一致, 表明样品中有微量的 SrIrO₃ 相.

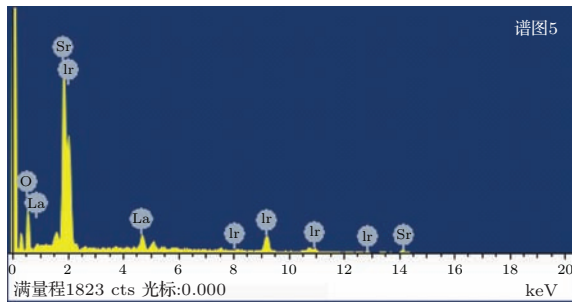


图1 (网刊彩色) Sr_{1.75}La_{0.25}IrO₄ 的EDS能谱分析结果
Fig. 1. (color online) EDS spectrum result of Sr_{1.75}La_{0.25}IrO₄.

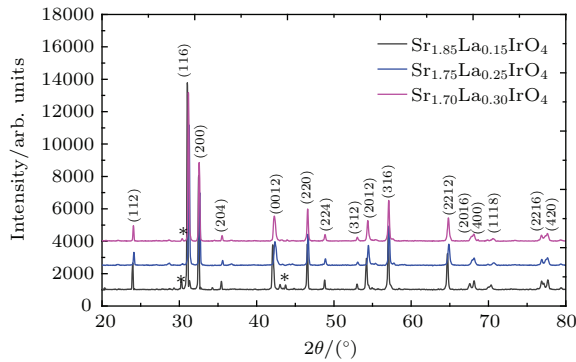


图2 (网刊彩色) 掺杂样品 Sr_{2-x}La_xIrO₄ 的XRD谱
Fig. 2. (color online) XRD spectra of Sr_{2-x}La_xIrO₄ doped samples.

选择母本 Sr₂IrO₄ 化合物作为初始结构模型, 使用 GSAS 程序对实验测得的衍射谱进行 Rietveld 精修, 样品全谱拟合结果如图 3 所示. 对 XRD 谱进行结构精修之后得到样品的晶格常数以及 Ir—O1 键 (IrO₆ 八面体顶角 O 原子与体心 Ir 原子之间形

成的化学键) 和 Ir—O2 键 (IrO₆ 八面体平面 O 原子与体心 Ir 原子之间形成的化学键) 键长数据, 列于表 2. 整体来看, 系列掺杂样品其晶格常数变化呈现出一定的趋势, a 轴晶格常数有增大趋势, c 轴晶格常数有减小趋势, 与文献 [15] 报道的数据变化趋势一致. 随着 La 掺杂量的增加, 顶角 Ir—O1 键长呈现出逐渐减小趋势. 通过 La 替代 Sr 位, La³⁺ 提供的多余的电子将填充 Ir 原子的 d_{xy} 轨道, 导致更多的 Ir³⁺ 离子生成, 且文献 [15] 报道的掺杂样品 Sr_{1.85}La_{0.15}IrO₄ 中证实有 Ir³⁺ 离子生成. 由于 Jahn-Teller 畸变, 导致了 IrO₆ 八面体产生晶格扭曲, 而扭曲程度将随着晶胞中 Ir³⁺ 离子含量的增加而减小, 使得 IrO₆ 八面体结构变得更加对称, 因此, 顶角 Ir—O1 键键长减小. 而 c 轴晶格常数的减小是因为 IrO₆ 八面体结构变得更加对称以及 La³⁺ (1.1 Å) 离子的半径小于 Sr²⁺ (1.21 Å) 离子导致的晶格收缩引起的.

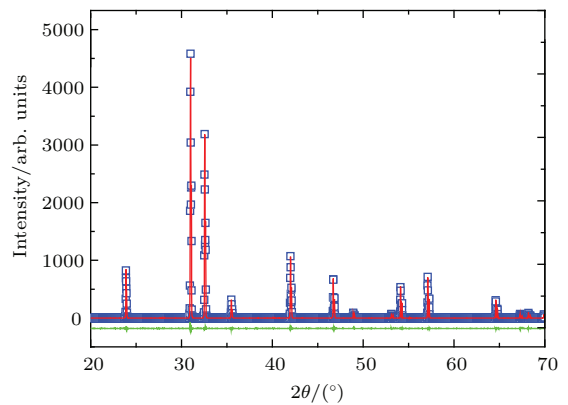


图3 (网刊彩色) Sr_{1.8}La_{0.2}IrO₄ XRD 谱的精修图
Fig. 3. (color online) XRD refinement result of Sr_{1.8}La_{0.2}IrO₄ sample.

此外, 对制备的系列掺杂样品在室温下进行 SEM 表征, 结果如图 4 所示. 从各样品的 SEM 图像可以看到, 样品的结晶较好, 均形成块状颗粒, 而且形貌接近, 基本都呈现规则的块状. XRD 谱分析得到样品的三强峰结晶度都较高, 这与 SEM 分析是一致的.

表2 掺杂样品 Sr_{2-x}La_xIrO₄ 晶格参数随掺杂量改变的变化结果
Table 2. Lattice parameters of Sr_{2-x}La_xIrO₄ doped samples.

	x = 0	x = 0.05	x = 0.1	x = 0.15	x = 0.2	x = 0.25	x = 0.3
Ir—O1/Å	2.35118	2.15126	2.05118	2.01116	1.95810	1.95410	1.95010
Ir—O2/Å	1.97098	1.97615	1.97602	1.97603	1.97595	1.97593	1.97600
a/Å	5.4922	5.4951	5.4955	5.4956	5.4964	5.4966	5.4967
c/Å	25.7634	25.7435	25.7414	25.7029	25.6967	25.6926	25.6829

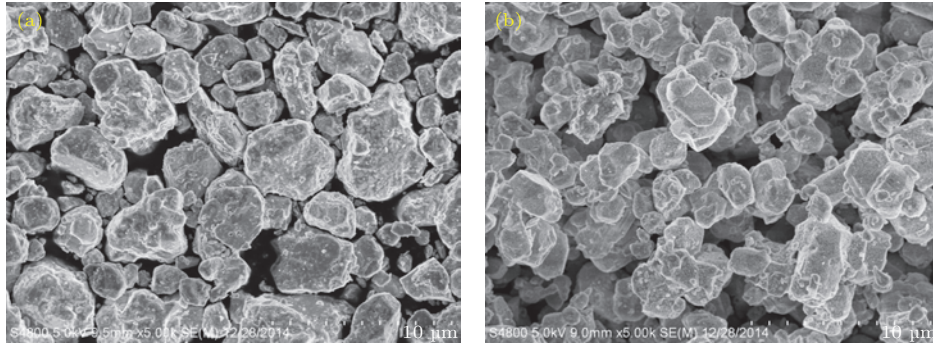


图4 Sr_{1.9}La_{0.1}IrO₄ (a) 和 Sr_{1.8}La_{0.2}IrO₄ (b) 样品的SEM图
Fig. 4. SEM morphologies of Sr_{1.9}La_{0.1}IrO₄ (a) Sr_{1.8}La_{0.2}IrO₄ (b).

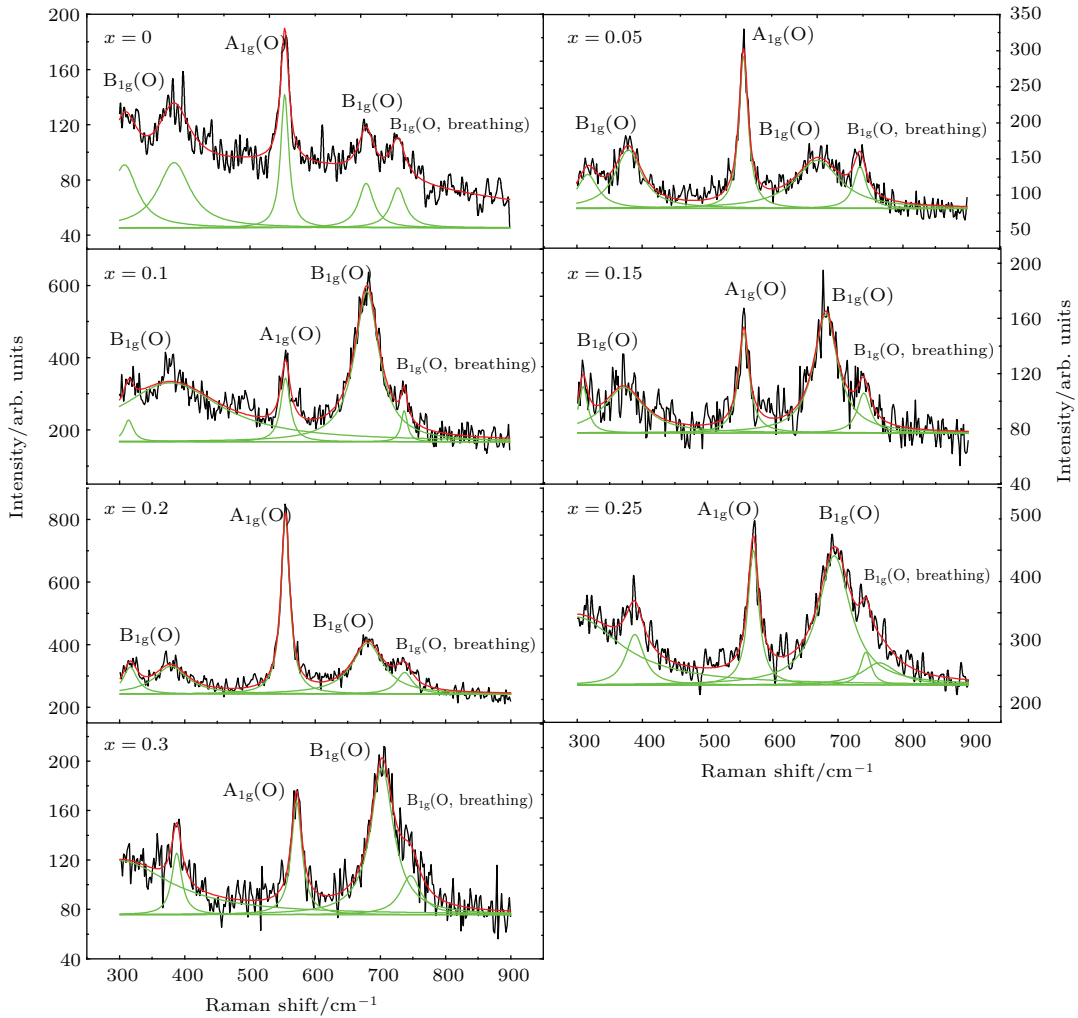


图5 (网刊彩色) Sr_{1-x}La_xIrO₄ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$) 的Raman拟合曲线
Fig. 5. (color online) Fitted Raman spectra of Sr_{1-x}La_xIrO₄ samples ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$).

为了进一步研究样品晶体结构随掺杂量的演变,对掺杂样品进行了拉曼光谱表征,结果如图5所示.据群论分析得到Sr₂IrO₄(四方晶系,空间群为I4₁/acd)化合物的拉曼振动模式^[25], $\Gamma_{\text{Raman}} = 4A_{1g} + 7B_{1g} + 5B_{2g} + 16E_g$.而K₂NiF_{4h}

(空间群为I4/mmm)结构的化合物产生的具有拉曼活性的振动模式为 $\Gamma_{\text{Raman}} = 2A_{1g} + 2E_g$,只有4种拉曼活性的振动模式.利用洛伦兹模型拟合曲线从而确定峰位置,可以看到每个样品至少有4个很明显的拉曼散射峰存在,各峰位置随掺杂量的

演变曲线如图 6 所示. 随着掺杂量的增加, 各散射峰位置均向高频移动, 均有一定程度的蓝移. 在 320 cm^{-1} 附近也有微弱的散射峰存在, 但是随着掺杂量增加而逐渐消失. 散射峰的相对强度和峰半高宽没有呈现出规律性变化, 而且 730 cm^{-1} 附近的散射峰强度逐渐减弱. 线宽和峰强的变化可能由于不同掺杂浓度导致的畸变加剧和无序区域增加的不同引起的.

在观察到的拉曼散射峰中, 727 cm^{-1} 附近的峰属于氧原子的 B_{1g} 振动模式, 该振动模式逐渐宽化, 与文献 [25] 报道的未掺杂单晶样品的结果一致. 文献 [25] 中提到未掺杂单晶样品在 660 cm^{-1} 附近有非常弱的氧原子 B_{1g} 振动模式, 这和我们的掺杂样品稍有差异 (690 cm^{-1}). 而 560 cm^{-1} 附近的峰是氧原子的 A_{1g} 模式. 以上 $500\text{--}850\text{ cm}^{-1}$ 范围内的拉曼散射峰属于 IrO_6 八面体顶角氧原子的呼吸模式 [25]. 在低频 380 cm^{-1} 附近观察到的峰具体的振动模式不能确定, 从 XRD 谱数据中可以看到, 不同掺杂量的样品中杂相有减少趋势, 高掺杂样品已经只有很弱的杂相峰, 但是该散射峰还是很明显, 因此不能将此散射峰归结为杂相的散射峰. 我们认为该峰仍然是母相 Sr_2IrO_4 化合物的散射峰, 但是不能确定具体是 O 原子 (392 cm^{-1}) 或是 Sr 原子 (395 cm^{-1}) 的振动模式, 因此在拟合曲线中没有标注其振动模式, 有待进一步实验确认.

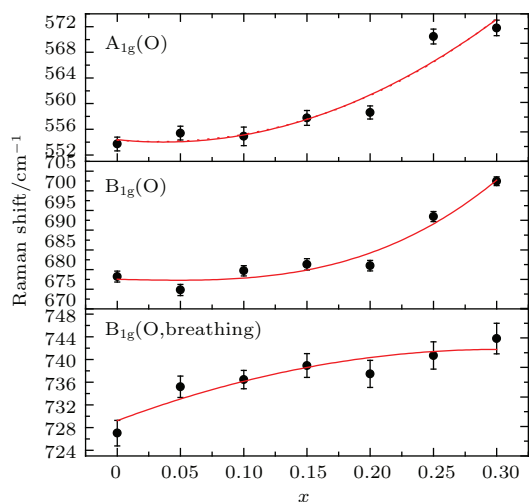


图 6 (网刊彩色) 掺杂样品的各散射峰随着掺杂量改变的变化
Fig. 6. (color online) Evolution of various vibration modes with doping levels.

随着掺杂量的增加, 与顶角氧原子有关的振动模式都有蓝移现象. 通常情况下, 拉曼散射峰的蓝移是由于原子间距变小导致的晶格收缩引起的.

Sr 位于 IrO_6 八面体外部, 使用 La^{3+} 替代 Sr^{2+} 位, 不会改变母本 Sr_2IrO_4 化合物的空间群对称性 [15]. 由 EDS 能谱显示 La 元素确实存在于样品中, 由于 La^{3+} 的离子半径 (1.18 \AA) 小于 Sr^{2+} 的离子半径 (1.26 \AA), La—O 键键长小于 Sr—O 键键长, 因此将导致 c 轴晶格常数有减小趋势. 而且 La^{3+} 离子比 Sr^{2+} 离子具有更高的价态, 掺杂后将向晶胞中提供多余的电子, 导致 Ir^{4+} 离子的价态降低, 有 Ir^{3+} 离子产生. XRD 精修发现, Ir^{3+} 离子的产生将导致 Jahn-Teller 效应减弱引起顶角 Ir—O1 键键长变短 [15]. 这些因素将引起晶格收缩, 改变晶体的畸变程度, 从而影响顶角氧原子相关的振动模式, 使其拉曼散射峰出现蓝移.

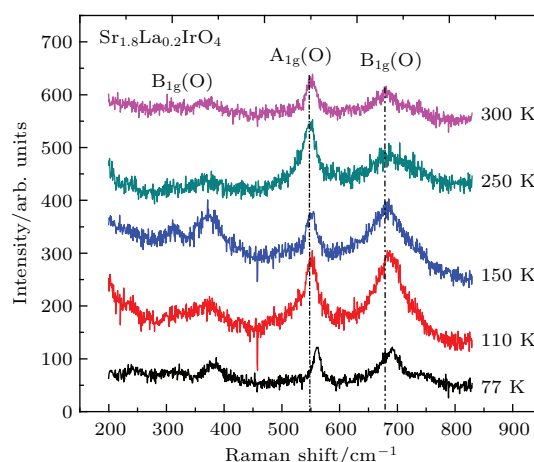


图 7 (网刊彩色) $\text{Sr}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{IrO}_4$ 在不同温度下的拉曼散射谱线

Fig. 7. (color online) Raman spectrum of $\text{Sr}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{IrO}_4$ sample under different temperatures.

$\text{Sr}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{IrO}_4$ 样品在 $77\text{--}300\text{ K}$ 温度范围的拉曼散射谱线如图 7 所示. 由于样品置于恒温容器内, 导致散射信号变弱, 因此仅观察到三个明显的散射峰. 随着温度降低, 三个峰的位置均向高频移动, 即有蓝移现象, 如图 8 所示. 一般情况下, 随着温度的降低, 材料的晶体结构会出现收缩, 而振动频率则会随之增大, 通常用 Gruneisne 关系式描述该现象:

$$\frac{\delta w}{w} = -\gamma \frac{\delta V}{V},$$

式中, w 表示振动频率, V 表示晶胞体积, δw 和 δV 分别表示 w 和 V 随温度变化而产生的变化量, γ 是一个常数. 因此, 随着温度降低导致晶体结构收缩, 振动频率增加引起的拉曼散射峰蓝移. 仔细分析发现与顶角氧相关的两个振动模式的蓝移在 110 K 附近出现明显的跳变. 事实上, 变温 XRD [26] 分析

结果表明随着温度的降低 Sr₂IrO₄ 体系在 240 K 附近和 100 K 附近会出现两次结构变化, 这两次结构变化与该体系的磁性质转变密切相关. 240 K 附近的结构变化对应材料顺磁弱铁磁转变, 而 100 K 附近的结构变化则和零场冷却磁化曲线的突然下降相关. 并且这两次结构变化在拉曼谱中有明显的体现, 例如在 563 cm⁻¹ 附近顶角氧的 A_{1g} 模式分别在这两个温度附近出现异常^[27]. 因此, 本文拉曼散射在 110 K 附近的跳变表明材料在该温度附近的结构和磁性质变化. 类似的现象在空穴掺杂的 Sr₂Ir_{1-x}Ru_xO₄ 体系中也有发现^[27], 例如在 $x = 0.05$ 的掺杂样品中 278 cm⁻¹ 附近的振动模式分别在 210 K 和 70 K 附近出现反常, 而在 $x = 0.2$ 的掺杂样品中 278 cm⁻¹ 附近的振动模式在 90 K 附近出现反常, 该异常被认为与顺磁弱铁磁转变有关.

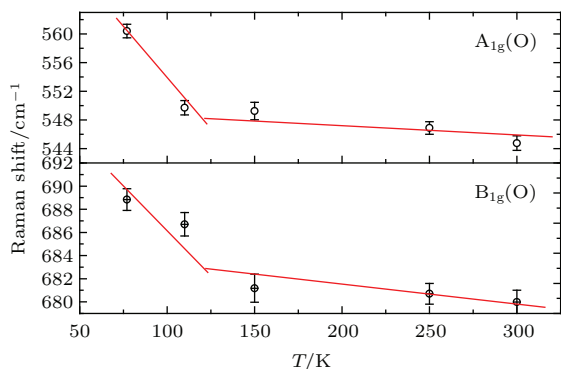


图8 (网刊彩色) Sr_{1.8}La_{0.2}IrO₄ 样品拉曼峰随温度的演变

Fig. 8. (color online) Evolution of the vibration modes with temperature of Sr_{1.8}La_{0.2}IrO₄ sample.

对于 La 掺杂的 Sr_{2-x}La_xIrO₄ 体系, 磁化测量发现其弱铁磁性随着掺杂量的增加逐渐减弱^[15], 表现为随着掺杂量的增加磁化强度逐渐减弱且弱铁磁居里温度由未掺杂的 240 K 降低到 $x = 0.2$ 时的 110 K 左右. 因此, 本文拉曼谱 110 K 附近的跳变应该与 Sr_{1.8}La_{0.2}IrO₄ 样品在 110 K 附近的结构变化和磁性质转变密切相关. 值得注意的问题是: XRD 分析表明与顶角氧相关的键长 $d_{\text{Ir-O1}}$ 随着温度的降低逐渐增大^[26], 这与拉曼峰的蓝移相违背, 其原因有待进一步细致研究.

4 结 论

利用固相反应法成功制备了 Sr_{2-x}La_xIrO₄ 系列掺杂样品, 并借助 XRD, EDS, SEM 和拉曼光谱

表征了掺杂样品的形貌特征、样品组分和晶体结构. XRD 和 SEM 显示样品的结晶较好, 形貌规则. 实验发现随着掺杂量的增加, c 轴晶格常数减小, 顶角 Ir—O1 键键长随之减小, 表明掺杂导致晶格收缩, 并且 IrO₆ 八面体畸变程度减弱, 因此拉曼散射峰向高频移动. 变温拉曼散射谱显示随着温度降低也出现蓝移现象, 且与顶角氧相关的拉曼振动模式的蓝移在 110 K 附近出现明显跳变, 表明了该温度附近出现结构变化和磁性质转变.

参考文献

- [1] Imada M, Fujimori A, Tokura Y 1998 *Rev. Mod. Phys.* **70** 1039
- [2] Crawford M K, Subramanian M A, Harlow R L, Fernandez-Baca J A, Wang Z R, Johnston D C 1994 *Phys. Rev. B* **49** 9198
- [3] Yang J J, Choi Y J, Oh Y S, Hogan A, Horibe Y, Kim K, Min B I, Cheong S W 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 116402
- [4] Li L, Qi T F, Lin L S, Wu X X, Zhang X T, Butrouna K, Cao V S, Zhang Y H, Hu J P, Schlottmann P, Delong L E, Cao G 2013 *arXiv:1301.4135*
- [5] Singh D J, Blaha P, Schwarz K, Sofo J O 2002 *Phys. Rev. B* **65** 155109
- [6] Kim B J, Jin H, Moon S J, Kim J Y, Park B G, Leem C S, Yu J, Noh T W, Kim C, Oh S J, Park J H, Durairaj V, Cao G, Rotenberg E 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 076402
- [7] Kim B J, Ohsumi H, Komesu T, Sakai S, Morita T, Takagi H, Arima T 2009 *Science* **323** 1329
- [8] Wang F, Senthil T 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 136402
- [9] Watanabe H, Shirakawa T, Yunoki S 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 027002
- [10] Zhou Y, Lee P A, Ng T K, Zhang F C 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 197201
- [11] Fu L, Berg E 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 097001
- [12] Meng Z Y, Kim Y B, Kee H Y 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 177003
- [13] Yang Y, Wang W S, Liu J G, Chen H, Dai J H, Wang Q H 2014 *Phys. Rev. B* **89** 094518
- [14] Klein Y, Terasaki I 2008 *J. Phys.: Condens. Matter* **20** 295201
- [15] Cosio-Castaneda C, Tavizon G, Baeza A, de la Mora P, Escudero R 2007 *J. Phys.: Condens. Matter* **19** 446210
- [16] Ge M, Qi T F, Korneta O B, de Long D E, Schlottmann P, Crummett W P, Cao G 2011 *Phys. Rev. B* **84** 100402(R)
- [17] Dong S T, Zhang B B, Zhang L Y, Chen Y B, Zhou J, Zhang S T, Gu Z B, Yao S H, Chen Y F 2014 *Phys. Lett. A* **378** 2777
- [18] Lee J S, Krockenberger Y, Takahashi K S, Kawasaki M, Tokura Y 2012 *Phys. Rev. B* **85** 035101

- [19] Qi T F, Korneta O B, Li L, Butrouna K, Cao V S, Wan X G, Schlottmann P, Kaul R K, Cao G 2012 *Phys. Rev. B* **86** 125105
- [20] Korneta O B, Qi T F, Chikara S, Parkin S, de Long L E, Schlottmann P, Cao G 2010 *Phys. Rev. B* **82** 15117
- [21] Gatimu A J, Berthelot R, Muir S, Sleight A W, Subramanian M A 2012 *J. Solid State Chem.* **190** 257
- [22] Ravichandran J, Serrao C R, Efetov D K, Yi D, Ramesh R, Kim P 2013 *arxiv:1312.7015*
- [23] Li J Z, Liu S L, Wang H Y, Li G, Chi Q Z, Su D D, Li Y T, Zhang H G, Cheng J, Li X A 2014 *Mater. Rev.* **28** 40 (in Chinese) [厉建崢, 刘胜利, 王海云, 李根, 池庆贞, 苏丹丹, 李永涛, 张红光, 程杰, 李兴鳌 2014 材料导报 **28** 40]
- [24] Huang Q, Soubeyroux J L, Chmaissem O, Natali Sora I, Santoro A, Cava R J, Krajewski J J, Peck Jr W F 1994 *J. Solid State Chem.* **112** 355
- [25] Cetin M F, Lemmens P, Gnezdilov V, Wulferding D, Menzel D, Takayama T, Ohashi K, Takagi H 2012 *Phys. Rev. B* **85** 195148
- [26] Bhatti I N, Rawat R, Banerjee A, Pramanik A K 2014 *J. Phys.: Condens. Matter* **27** 016005
- [27] Glamazda A, Lee W J, Choi K Y, Lemmens P, Choi H Y, Lee N, Choi Y J 2014 *Phys. Rev. B* **89** 104406

Doping and Raman scattering of strong spin-orbit-coupling compound $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$ *

Liu Sheng-Li^{1)2)†} Li Jian-Zheng³⁾ Cheng Jie¹⁾ Wang Hai-Yun¹⁾ Li Yong-Tao¹⁾
Zhang Hong-Guang¹⁾ Li Xing-Ao⁴⁾

1) (Center of Advanced Functional Ceramics, Nanjing University of Posts and Telecommunications,
Nanjing 210003, China)

2) (Nanjing University (Suzhou) High-Tech Institute, Suzhou 215123, China)

3) (College of Electronic Science and Engineering, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210003, China)

4) (College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210003, China)

(Received 5 May 2015; revised manuscript received 16 June 2015)

Abstract

Novel unconventional physical phenomena, such as metal-insulator transition, high temperature superconductivity, colossal magneto-resistance and quantum criticality, are usually found in transition metal oxides (TMOs) with layered perovskite structures. Great success has been achieved in 3d TMOs, in which the localized 3d states yield strongly correlated narrow bands with a large on-site Coulomb repulsion U and a small band width W . Anomalous insulating behaviors are reported in the 5d TMOs, such as Sr_2IrO_4 system, which is surprising since the 5d TMOs are usually considered as weakly correlated wide band systems with largely reduced on-site Coulomb repulsion U due to delocalized 5d states. The crystal structure of Sr_2IrO_4 consists of two-dimensional (2D) IrO_2 layers, similar to the parent compound La_2CuO_4 of the cuprates. Theoretically, a variational Monte Carlo study of Sr_2IrO_4 suggests that d-wave like superconductivity may appear but only within a narrow region of electron doping. In contrast, an s_{\pm}^* -wave phase is established for hole doping deduced from functional renormalization group, and triggered by spin fluctuations within and across the two conduction bands. Moreover, triplet p-wave pairing state with relatively high transition temperature emerges on the hole-doped side when the Hund's coupling is comparable to spin-orbit coupling. Several experiments are tried to search for the predicted unconventional superconductivity due to both electron- and hole- doping. However, to the best of our knowledge, it has not been found yet in the carrier-doped Sr_2IrO_4 system. Hence, more detailed studies are needed to explore the potential superconductivity.

A series of La doped $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$ samples is synthesized based on solid state reaction method. The evolution of the crystal structure is studied by the X-ray diffraction, scanning electron microscopy, together with the Raman spectrum. It is found that the crystal constant of the c -axis decreases with increasing doping level as well as the apical Ir—O1 bond length, indicating the lattice construction. Moreover, the distortion of the IrO_6 octahedron reduces with increasing doping level. Therefore, blue shift occurs of the Raman scattering peaks. The temperature dependence of the Raman spectrum is also studied. It is found that the frequencies of the A_{1g} and B_{1g} vibration modes increase with temperature decreasing and an abnormal jump occurs around 110 K, which is believed to be correlated with the structural change and the magnetic transition around this temperature.

Keywords: spin-orbit-coupling, Raman spectrum, crystal structure

PACS: 71.70.Ej, 78.30.-j, 63.22.Np

DOI: 10.7498/aps.64.207103

* Project supported by the Natural Science Foundation for Colleges and Universities in Jiangsu Province, China (Grant No. 13KJB140012), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant Nos. BK20130376, BK20130855), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51172110, 11405089), the Nanotechnology Foundation of Suzhou Bureau of Science and Technology, China (Grant No. ZXG201444), and the "Six Talent Peaks Project" in Jiangsu Province, China (Grant No. 2014-XCL-015).

† Corresponding author. E-mail: liusl@njupt.edu.cn