

缺氧条件下准一维自旋梯状结构化合物 ($\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x$) $_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41-\delta}$ 的磁化率特性研究*

汪丽莉¹⁾ 熊锐^{1)†} 魏伟¹⁾ 胡妮¹⁾ 林颖¹⁾ 朱本鹏¹⁾ 汤五丰¹⁾
余祖兴¹⁾ 汤征¹⁾ 石兢¹⁾²⁾

1) 武汉大学物理系声光材料与器件教育部重点实验室, 武汉 430072)

2) 中国科学院国际材料物理中心, 沈阳 110016)

(2007 年 3 月 13 日收到, 2007 年 12 月 18 日收到修改稿)

在空气环境中采用固相反应方法制备出三种 A 位 Ca 掺杂自旋梯状结构化合物 ($\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x$) $_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41-\delta}$ 样品 ($x = 0, 0.25, 0.43$). 能量损失谱 (EDS) 分析表明, 该体系 Ca 掺杂样品均严重缺氧 (分别对应的缺氧含量 $\delta = 7.64, 6.99, 6.67$). X 射线衍射 (XRD) 结果显示, 所有样品均为单相, 并且晶格常数 a, b, c 的值随着缺氧含量 δ 的增加而增大. 1T 直流磁场下的磁化率-温度曲线及其拟合结果表明, 对无 Ca 掺杂样品 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41-\delta}$ ($\delta = 7.64$), 氧含量减少导致自旋链上空穴数的减少, 自旋链上自由自旋的 Cu 离子数目增大, 而参与二聚化的 Cu 离子数目略有减小; 而对 Ca 掺杂样品 ($\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x$) $_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41-\delta}$, 随着 Ca 含量的增加, 样品中氧缺失量降低, 但 Ca 掺杂引起空穴减少的程度更强.

关键词: 自旋梯状结构化合物, 氧缺位, 晶体结构, 磁化率

PACC: 6110M, 7540C, 7550E

1. 引 言

自旋梯状结构化合物是近十几年来关联电子系统中的一个重要研究领域^[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], 压力诱导下的超导行为^[7,8], 高温下滑移密度波和空穴的晶体化行为^[9] 等丰富的物理性质而成为自旋梯状结构化合物中最受人瞩目的一个系统. 结构上, $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 是准一维 $1/2$ 自旋的 Heisenberg 反铁磁层状结构化合物, 由 CuO_2 链层和 Cu_2O_3 面层 (其中 Cu_2O_3 包含双臂梯状结构) 两个相互套构的准一维子晶格构成. 这两种子晶格由 Sr 原子层隔开形成沿 b 轴交替堆垛的层状三明治结构, 晶体结构属于正交晶系^[10,11], 如图 1 所示, 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^[9-11].

强关联电子化合物的研究表明, 氧含量的

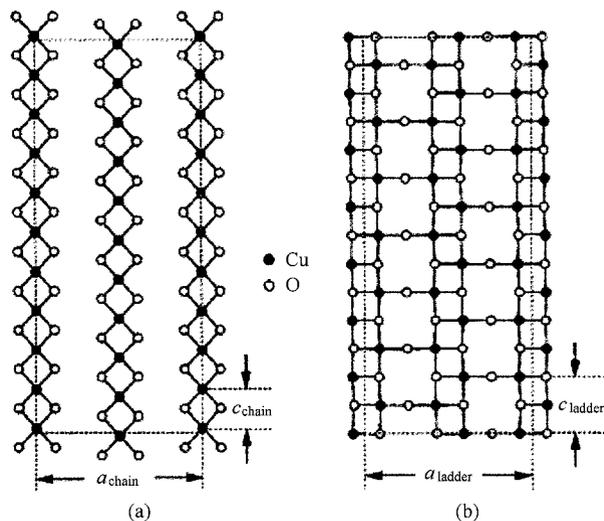


图 1 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 结构中的链结构 (a) 和梯子结构图 (b) (其中实心圆点代表 Cu 原子, 空心圆点代表 O 原子)

偏差对化合物的物理性质有着非常重要的影响, 例如高温超导化合物 $\text{RuSr}_2\text{Gd}_{1.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$ 中, 氧含量的偏差直接影响样品超导转变性质^[12]; 磁电阻

* 国家自然科学基金 (批准号: 10474074, 10534030, 10674105) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: xiongrui@whu.edu.cn

材料 $(\text{La})_{1.4}(\text{Sr}_{1-y}\text{Ca}_y)_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ 和 $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_{3-\delta}$ 中,氧含量偏差导致样品磁性能的改变^[13,14]。 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 是自掺杂体系,在没有任何元素替代情况下该体系化合物就带有 6 个本征空穴,这些空穴来源于非化学配比 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 中多出来的 3 个氧原子。因此,在 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 体系中氧含量直接决定了样品中本征空穴的含量,其偏差将导致该体系物理性能的变化。在氧含量的偏差对 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 化合物物理性质的影响方面, Uehara 等人^[15] 在 A 位 Ca 和 B 位 Co 共同替代的缺氧样品中发现了绝缘体—金属相变; Mori 等^[16] 在 Ca 掺杂的富氧样品中(氧含量超过 41)发现了压力条件下的超导转变; Hiroi 等^[17] 则制备了氧含量偏差为 $-0.7 \leq \delta \leq 0.9$ 的系列 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41+\delta}$ 样品,仔细研究了氧含量的偏离对样品磁化率的影响。但到目前为止,这一方面的研究是有限的,例如,对于严重缺氧样品的结构和物理性质,以及缺氧的 A 位 Ca 掺杂样品的磁化率,到目前为止还未见报道。因此,本文制备了严重缺氧的 A 位 Ca 掺杂自旋梯状结构化合物 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_4\text{Cu}_{24}\text{O}_{41-\delta}$ 样品,重点考察了氧的严重缺失对 Ca 掺杂样品的结构和低温磁性质的影响。

2. 实 验

2.1. 样品制备

样品制备采用固相反应合成方法,用 SrCO_3 (纯度 $\geq 99.5\%$), CuO (纯度 $\geq 99.5\%$) 和 CaCO_3 (纯度 $\geq 99.5\%$) 的粉末为原料,按化学配比称量,经球磨、烘干、预烧、烧结几个过程,制备了系列 Ca 掺杂 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_4\text{Cu}_{24}\text{O}_{41-\delta}$ 多晶样品 ($x = 0.0, 0.25, 0.43$)。预烧

温度为 900°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 12 MPa), 最后于 950°C 保温 24 h 烧结成瓷。

$\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 是锶铜氧不同配比系列化合物中唯一能在常压条件下合成的化合物, 通常为了保证该化合物 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 的标准化学配比, 样品均需要进行氧气环境下的烧结处理, 而我们为了确保得到缺氧样品而在空气环境中进行烧结。

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 40 kV, 管电流为 40 mA, 扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$), 分析样品的晶体结构与物相。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 25 kV; EDS 分辨率优于 132 eV, 有效探测面积 10mm^2)。使用综合物性测量仪 PPMS(Quantum Design) 测量 1T 磁场下不同 Ca 含量样品的磁化率-温度曲线(10—200 K 温度范围)。

3. 结 果

3.1. 形貌与缺氧含量的测定

图 2 为无 Ca 掺杂 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41-\delta}$ 和 Ca 含量为 0.43 的 $(\text{Sr}_{0.57}\text{Ca}_{0.43})_4\text{Cu}_{24}\text{O}_{41-\delta}$ 的 SEM 表面形貌图。图中可以看出, 制备的样品晶粒生长完整、结合紧密, 能谱仪 EDS 分析表明, 晶界上无杂质或析出物出现, 照片上的亮点是大晶粒上长出的突出小颗粒产生的衬度亮度而并非杂质相。

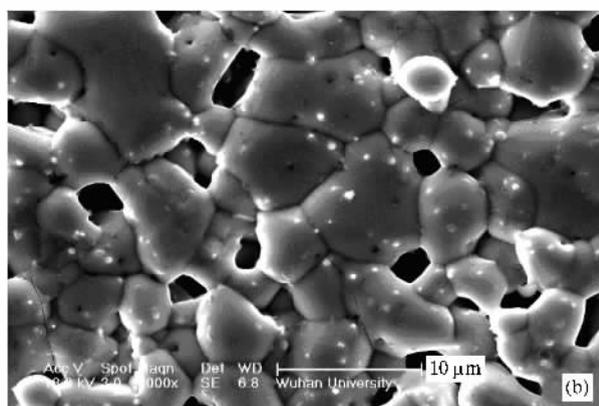
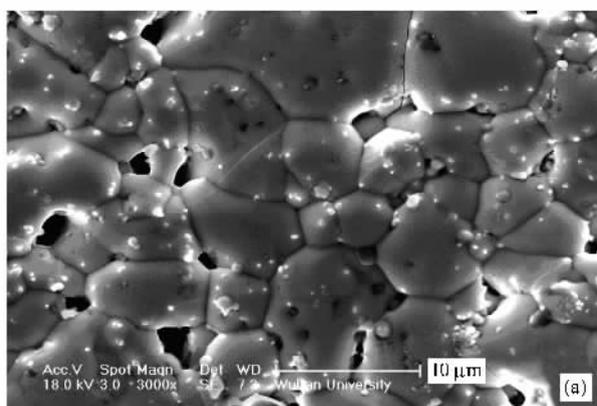


图 2 (a) $x = 0.0$, (b) $x = 0.43$ 放大 3000 倍后的 SEM 形貌相

表 1 为能谱仪(EDS)对各样品氧含量的测量结果. $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 化合物中氧的原子数百分含量的理论值为 $41/(14+24+41) \approx 51.9\%$, 由此可以算出各样品对应的氧含量偏差值. 从表中可以看出, 与标准化学式相比, 所制备的样品中均严重缺氧. 另外, 尽管制备的条件完全相同, 样品中氧含量的缺失程度随 Ca 含量的增加略微减少.

表 1 EDS 对 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_4\text{Cu}_{24}\text{O}_{41-\delta}$ 的含氧量测量结果

x	0	0.25	0.43
氧含量/%	46.75	47.23	47.46
偏差值 δ	7.64	6.99	6.67

3.2. 晶体结构

XRD 结果如图 3 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 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 的卡片(卡片号 43-25)相对应, 没有任何额外的杂峰, 表明所考察的样品均为单相. 利用最小二乘法对衍射峰拟合计算得到了各样品的晶格常数, 晶格常数随缺氧含量 δ 的变化趋势如图 4.

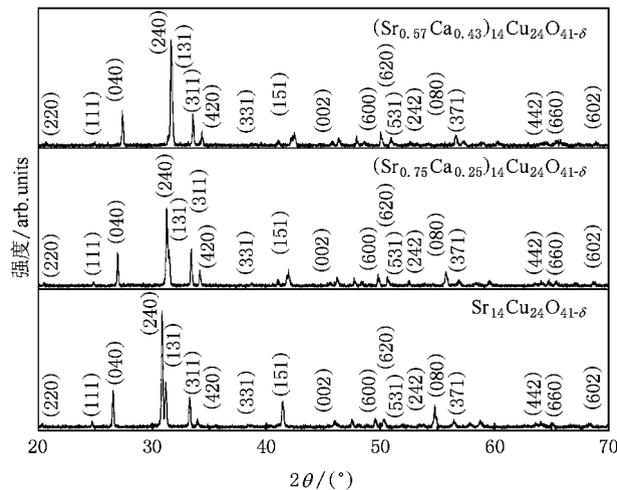


图 3 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_4\text{Cu}_{24}\text{O}_{41-\delta}$ 体系 XRD 衍射测量结果

我们得到的无 Ca 掺杂的 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41-\delta}$ 缺氧样品的晶格常数为 $a = 11.4825 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$), $b = 13.4186 \text{ \AA}$, $c_{\text{ladder}} = 3.9446 \text{ \AA}$, McCarron^[10]报道了非缺氧样品的晶格常数为 $a = 11.469 \text{ \AA}$, $b = 13.368 \text{ \AA}$, $c_{\text{ladder}} = 3.931 \text{ \AA}$, 二者对比可以看出, 我们所考察样品的晶格常数略大. 从图 4 中还可以看出, Ca 掺杂后 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41-\delta}$ 样品的晶格常数 a, b, c_{ladder} 随缺氧含量 δ 的增大而单调增大. 进一步的高分辨电

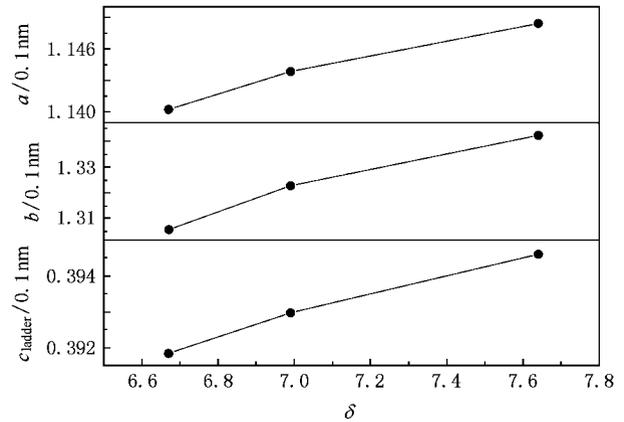


图 4 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_4\text{Cu}_{24}\text{O}_{41-\delta}$ 的晶格常数随氧含量 δ 的变化

子衍射分析揭示: 随着 Ca 掺杂含量的增加, 缺氧样品的自旋链子晶格的空间群会发生变化, 由 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 自旋链子晶格空间群 $Ammn$, 变成 $Fmnm$ 群, 而自旋梯子的空间群则保持不变, 为 $Fmnm$ ^[23].

3.3. 磁化率

图 5 为严重缺氧且无掺杂的 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41-\delta}$ ($\delta = 7.64$) 样品 1 T 下的磁化率-温度曲线. 图中实线是拟合结果, 与 Hiroi 等人^[17]报道的少量缺氧 ($\delta = 0.5$) 以及不缺氧样品的结果比较, 磁化率 χ 随温度变化的总趋势基本不变, 在高温区磁化率随温度的降低而逐渐增加, 当温度到达 65 K 附近时, χ 突然下降, 在 27 K 附近达到一个极小值, 然后随温度降低而急剧上扬. 进一步分析显示, 随氧缺失量的提高, 系统的磁化率数值增加, 磁化率开始减小的温度点降低, 并且低温下磁化率上扬的斜率增加.

Kato^[6]和 Hiroi^[17]等人认为, 室温以下磁化率主要来自于 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 65 K 附近 χ 的陡降则是由于链上 Cu^{2+} 离子的二聚化, 它伴随着一个自旋能隙的打开, 低温下 χ 急剧上扬则是由于链上未参与二聚化的 Cu^{2+} 离子的居里-外斯反铁磁的相互作用. 图 5 的实验结果初步显示, 氧缺失导致 Cu^{2+} 离子的二聚化相互作用能下降且反铁磁相互作用增强.

至今为止, 对 Ca 掺杂缺氧样品磁化率, 仅 Uehara 报道了缺氧的 $(\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{0.6})_4\text{Cu}_{24}\text{O}_{41-\delta}$ ($\delta \approx 1.1$) 在较弱的磁场下 (100 Oe) 的磁化率-温度曲

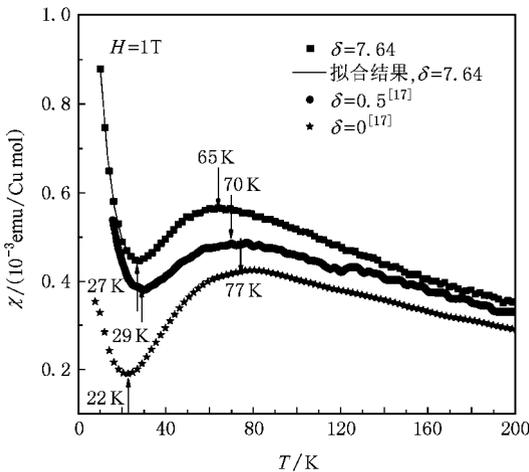


图 5 1 T 磁场下 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41-\delta}$ ($\delta = 2.11$) 样品的磁化率-温度 $\chi(T)$ 曲线

线^[15], 而对于 Ca 掺杂对氧缺失的影响, 以及氧含量缺失的 Ca 掺杂样品在较强磁场下的磁化率的研究没有报道. 因此, 我们较细致考察了磁场强度 $H = 1 \text{ T}$ 条件下, 不同 Ca 掺杂缺氧样品 ($\delta = 7.64, 6.99, 6.67$) 的磁化率-温度曲线 (10—200 K), 结果如图 6 所示 (图中实线是拟合结果).

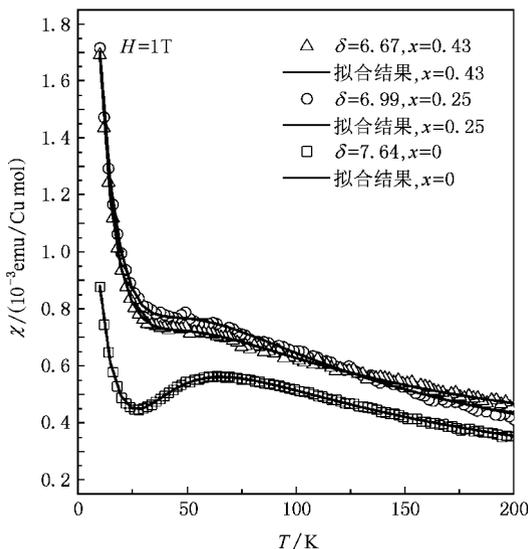


图 6 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_4\text{Cu}_{24}\text{O}_{41-\delta}$ 的样品在 1 T 场下的磁化率-温度曲线及拟合结果 ($\delta = 7.64, 6.99, 6.67$) 分别对应的 $x = 0, 0.25, 0.43$)

与无 Ca 掺杂缺氧样品 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41-\delta}$ ($\delta = 7.64$) 比较, 随着缺氧样品中 Ca 掺杂量的增加, 总的磁化率强度增大, 且由自旋二聚化引起的宽峰变得不明显, 从低温部分磁化率可以看出, 缺氧量减少时磁

化率结果中的居里-外斯部分的贡献增加.

4. 讨 论

准一维 $1/2$ 自旋反铁磁梯状结构化合物 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_4\text{Cu}_{24}\text{O}_{41-\delta}$ 中, 对磁化率的贡献主要来自 CuO_2 自旋链和 Cu_2O_3 自旋梯子上的参与二聚化的自由 Cu 离子以及没有参与二聚化的自由 Cu 离子, 另外还有 Van Vleck 顺磁等与温度无关常数的贡献. 为了深入分析氧缺失对该体系磁化率的影响, 我们采用以下公式对实验结果进行拟合^[18]:

$$\begin{aligned} \chi_{\text{total}}(T) = & \chi_{\text{const}} + \chi_{\text{c-CW}}(T) \\ & + \chi_{\text{c-dimer}}(T) + \chi_{\text{l-CW}}(T) \\ & + \chi_{\text{l-dimer}}(T), \end{aligned} \quad (1)$$

式中, χ_{const} 是与温度无关的常数项, $\chi_{\text{c-CW}}$ 和 $\chi_{\text{l-CW}}$ 分别是自旋链与自旋梯子层的居里-外斯项, $\chi_{\text{c-dimer}}$ 和 $\chi_{\text{l-dimer}}$ 分别是 CuO_2 自旋链和 Cu_2O_3 自旋梯子中的自旋二聚化 (dimer) 即自旋单态-三重态跃迁项. 已有的前期考察已证明 Cu_2O_3 自旋梯子上的 Cu 离子对磁化率的贡献主要是在 300 K 以上, 室温以下梯子上 Cu 离子的作用可以忽略, 对磁化率的贡献主要来自于 CuO_2 自旋链^[18-20].

于是上式可以近似写成

$$\chi_{\text{total}}(T) = \chi_{\text{const}} + \chi_{\text{CW}}(T) + \chi_{\text{dimer}}(T), \quad (2)$$

其中, χ_{CW} 和 χ_{dimer} 仅反映自旋链上的居里-外斯和二聚化贡献, 他们分别可表示成

$$\chi_{\text{CW}} = C(T - \Theta), \quad C = N_{\text{F}}(N_{\text{A}}/24)g^2\mu_{\text{B}}^2/4k_{\text{B}}, \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \chi_{\text{dimer}} = & 2N_{\text{D}}(N_{\text{A}}/24)g^2\mu_{\text{B}}^2 \\ & / \{k_{\text{B}}[3 + \exp(J_{\text{D}}/k_{\text{B}}T)]\}. \end{aligned} \quad (4)$$

将其代入 (2) 式,

$$\begin{aligned} \chi_{\text{total}}(T) = & \chi_{\text{const}} + N_{\text{F}}(N_{\text{A}}/24)g^2\mu_{\text{B}}^2/4k_{\text{B}}(T - \Theta) \\ & + 2N_{\text{D}}(N_{\text{A}}/24)g^2\mu_{\text{B}}^2/\{k_{\text{B}}T \\ & \times [3 + \exp(J_{\text{D}}/k_{\text{B}}T)]\}. \end{aligned} \quad (5)$$

这里 C 为居里常数, N_{A} 为阿佛加德罗常数, g 为朗德因子, μ_{B} 为玻尔磁子, k_{B} 为玻尔兹曼常数, Θ 为外斯温度, N_{F} 为每个分子式中所含的 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).

分别将阿佛加德罗常数 $N_{\text{A}} = 6.0221367 \times 10^{23}$

mol^{-1} 玻尔磁子 $\mu_B = 9.2740154 \times 10^{-24} \text{JT}^{-1}$ 玻尔兹曼常数 $k_B = 1.380658 \times 10^{-23} \text{JK}^{-1}$ 和朗德因子 $g = 2.2$, 1 eV 相当于温度 $1.16045 \times 10^4 \text{K}$ 等分别代入表达式 (5) 中, 得到化简形式如下:

$$\chi_{\text{total}}(T) = \chi_{\text{const}} + \frac{0.189136N_F}{T - \Theta} + \frac{1.513088N_D}{[3 + e^{(J_D/k_B T)}]T} \quad (6)$$

表 2 磁化率-温度曲线的拟合参数

	δ	Θ/K	N_F	N_D	$N_F + 2N_D$	J_D/K
$\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (Hirroi ^[17])	0	0.23	0.157	1.62	3.50	130.9
$\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (Wang ^[21])	?	-0.5	0.51	1.45	3.41	139
$\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41-\delta}$	7.64	-0.25	0.432	1.609	3.65	126.0
$(\text{Sr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})_4\text{Cu}_{24}\text{O}_{41-\delta}$	6.99	-0.37	0.81	1.472	3.75	125.3
$(\text{Sr}_{0.57}\text{Ca}_{0.43})_4\text{Cu}_{24}\text{O}_{41-\delta}$	6.67	-1.2	0.943	1.422	3.79	123.4

从表 2 中可以看出, 相对 Hirroi 等人正常化学配比氧含量的 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 样品, 未掺杂缺氧样品中自由自旋的 Cu^{2+} 数目 N_F 有了一个较大幅度的增加, 而二聚化的 Cu 离子数目以及二聚化相互作用能 J_D 则稍有减少, 然而总的不参与 Z-R 单态的自由自旋数目 $N_F + 2N_D$ 则有一定程度增加. Hirroi 报道的不缺氧样品的外斯温度为正数, 而我们的结果外斯温度是负数. 表 2 中文献 [21] 报道的纯 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 样品的外斯温度为负数, 但其样品制备过程也没有经过氧气环境处理, 因此可以推断他们制备的样品也缺氧, 这进一步说明缺氧样品的外斯温度应为负数.

在引言中我们曾提到严格按照化学配比的 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 中含有 6 个空穴, 且主要局域在 CuO_2 自旋链上^[19], 而每个单胞中自旋链上有 10 个 Cu^{2+} , 其中一部分 Cu^{2+} 由于 $\text{Cu} 3d$ 态巨大的关联能与空穴和 O^{2-} 形成 Z-R 单态, 另一部分 Cu^{2+} 则或者形成带 1/2 自旋的自由离子, 或者两两形成二聚化配对态. 基于哈密顿量的 t-J 模型^[22], 一种可能的自由 Z-R 单态与二聚化电子态构型图如图 7 所示.



图 7 自旋链上结构示意图

以此模型为基础, 由于氧的缺失, 导致空穴数目的减少, 自然引起单胞中自旋链上 Z-R 单态数目减少, 这样就很容易理解非掺杂情况下氧缺失导致 N_F

利用 (6) 式对 10—200 K 温度范围内实验结果进行拟合, 可以给出各个样品的 N_F , N_D , Θ 和 J_D 等值. $N_F + 2N_D$ 代表每个分子式中自旋链上除参与 Z-R 自旋单态外的所有 Cu 离子数目. 表 2 为拟合的结果 (其中 χ_{const} 包括离子实的磁化率和 Van Vleck 顺磁性, 但其数量级为 $10^{-6} \text{emu/Cu mol}$, 可忽略不计, 故表 2 中未列入).

+ $2N_D$ 增加的现象. 进一步由图 7 的模型可以得到, 自旋二聚化是通过一个 Z-R 单态间接相互作用形成 Z-R 单态的减少, 必将导致二聚化态 N_D 数的减少和自由自旋 Cu^{2+} 数 N_F 的增加.

比较表 2 中三个缺氧态的样品, 由于 Ca 掺杂量的增加, 氧缺失逐渐减少, 二聚化相关的参量 N_D 和 J_D 随氧含量减少而减少, 自由 Cu^{2+} 的数目 N_F 以及 $N_F + 2N_D$ 则随氧缺失少量的减小而增加. 以上各参量随氧缺失量的变化趋势与上述没有 Ca 掺杂时缺氧与不缺氧样品的各量变化趋势正好相反, 我们认为, 对 Ca 掺杂缺氧样品, 除氧缺失的影响外, 还存在着 Ca 掺杂的影响. 前期关于 Ca 掺杂的研究揭示^[19, 20], Ca 替代 Sr 后的主要效应是 CuO_2 链上的空穴向 Cu_2O_3 自旋梯子上转移, 当掺 Ca 量达到一定值, 自旋梯子上空穴载流子浓度逐渐增多实现绝缘体向金属的转变. 因此, 虽然掺 Ca 后样品的氧缺失量比没有掺 Ca ($x = 0$) 样品氧缺失量少, 但对掺 Ca 样品除考虑氧缺失导致空穴的减少外, 还应同时考虑 Ca 掺杂后引起链上空穴向梯子上转移的效应. 比较 $(\text{Sr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})_4\text{Cu}_{24}\text{O}_{41-\delta}$ 和 $(\text{Sr}_{0.57}\text{Ca}_{0.43})_4\text{Cu}_{24}\text{O}_{41-\delta}$, 似乎 Ca 掺杂引起空穴减少的程度更强, 因此氧缺失与 Ca 掺杂两种效应叠加的结果使得掺 Ca 样品总的空穴数减少的量, 即 $N_F + 2N_D$ 增加的量, 比仅有氧缺失而未掺杂的样品大. 另外比较三个样品 N_F 与 N_D 的变化结果揭示, Ca 的掺杂还将进一步引起链上二聚态的减少, 而使自由 1/2 自旋的 Cu^{2+} 数增加. 这与由表 2 中给出氧缺失和 Ca 掺杂导致低温下居

里-外斯温度 Θ 绝对值增加, 反铁磁相互作用增强的拟合结果是自洽的. 最后, 因为 J_D 正比于自旋能隙 Δ_{spin} , 由 J_D 的变化揭示氧缺失与 Ca 掺杂还同时导致 CuO_2 链自旋能隙逐渐减少, 反映在图 5 和图 6 中即为磁化率开始下降的温度随氧缺失和 Ca 掺杂而减小.

5. 结 论

制备了严重缺氧样品 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_4\text{Cu}_{24}\text{O}_{41-\delta}$ 并对

其进行了结构表征和氧含量测定. 磁化率测量及其拟合结果表明, 对无 Ca 掺杂样品 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41-\delta}$ ($\delta = 7.64$), 氧严重缺失导致自旋链上空穴数目减少, 从而 Z-R 单态的数目随之减少, 自旋链上自由自旋的 Cu 离子数目增大, 而参与二聚化的 Cu 离子数目略有减小, 外斯温度为负数. 而 Ca 掺杂样品 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_4\text{Cu}_{24}\text{O}_{41-\delta}$ 中, 氧缺失和 Ca 掺杂两种机理共同作用导致自旋链上自由自旋的 Cu 离子数目增大, 而参与二聚化的 Cu 离子数目减少, 总的自旋 $N_F + 2N_D$ 的值减小.

- [1] Takahashi T, Yokoya T, Ashihara A, Akaki O, Fujisawa H, Chainani 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. Solid.* **59** 1912
- [3] Zhang F C, Rice T M 1998 *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, Takayama-Muromachi E 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, 1996 *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** 2764
- [8] Isobe M, Ohta T, Onoda M, Izumi F, Nakano S, Li J Q, Matsui Y, Takayama-Muromachi E, Matsumoto T, Hayakawa H, 1998 *Phys. Rev. B* **57** 613
- [9] Blumberg G, Littlewood P, Gozar A, Dennis B S, Motoyama N 2002 *Science* **297** 584
- [10] McCarron E M, Subramanian M A, Calabrese J C, Harlow R L 1988 *Mater. Res. Bull.* **23** 1355
- [11] Kumagai K, Tsuji S, Kato M, Koike Y, Awana V P S, Kishan H 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 1992
- [12] Cardoso C A, Lanfredi A J C, Chiquito A J, Aratijo-Moreira F M, Awana V P S, Kishan H, de Almeida R L, de Lima O F 2005 *Phys. Rev. B* **71** 134509
- [13] Malavasi L, Mozzati M C, Tealdi C, Azzoni C B, Flor G 2006 *Phys. Rev. B* **74** 064104
- [14] Patterson R, Ozeroff C, Chow K H, Junga J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 172509
- [15] Uehara M, Ogawa M, Akimitsu J 1995 *Physica C* **255** 193
- [16] Mori N, Nakanishi T, Takahashi H, Nagata T, Uehara M, Akimitsu J, Motoyama N, Eisaki H, Uchida S 1997 *Physica B* **239** 137
- [17] Hiroi Z, Amelinckx S, Tendeloo G Van, Kobayashi N 1996 *Phys. Rev. B* **54** 15849
- [18] Matsuda M, Katsumata K, 1996 *Phys. Rev. B* **53** 12201
- [19] Cater S A, Batlogg B, Cava R J, Krajewski J J, Peck W F, Jr, Rice T M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 1378
- [20] Ammerahl U, Buchner B, Colonescu L, Gross R, Revcolevschi A 2001 *Phys. Rev. B* **62** 8630
- [21] Wang Q H, Lin C, Ni Y M, Zhang Y Z 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 6061
- [22] Qin J H, Xu S F, Feng S P 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5511 [in Chinese] 秦吉红、徐素芬、冯世平 2006 物理学报 **55** 5511]
- [23] Wang J, Zou H M, Guo C, Wang L L, Hu N, Shi J, 2007 *J. Phys. Condens. Matter* **19** 196224

Study on the magnetic susceptibility of quasi-one-dimensional spin ladder compounds $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41-\delta}$ with oxygen deficiency^{*}

Wang Li-Li¹⁾ Xiong Rui^{1)†} Wei Wei¹⁾ Hu Ni¹⁾ Lin Ying¹⁾ Zhu Ben-Peng¹⁾ Tang Wu-Feng¹⁾
Yu Zu-Xing¹⁾ Tang Zheng¹⁾ Shi Jing¹⁾²⁾

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

2) *International Center for Materials Physics, Shenyang 110016, China*

(Received 13 March 2007; revised manuscript received 18 December 2007)

Abstract

Three samples of spin ladder compounds $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41-\delta}$ ($x = 0, 0.25, 0.43$) were prepared by conventional solid-state reaction in air. The EDS results revealed that all three samples are in the state of oxygen deficiency ($\delta = 7.64, 6.99$ and 6.67 , respectively). X-ray diffraction showed that the samples have single phase, and the lattice parameters a, b, c decrease continuously with the increase of oxygen content. For the sample without Ca doping, the measurement of magnetic susceptibility showed that oxygen deficiency reduces the number of holes and Z-R singlets, and leads to the increase of free spins and the decrease of dimer spins. For Ca doped samples, the oxygen deficiency decreases with the increase of Ca content, but Ca doping enhances the transfer of holes from spin chains to spin ladders.

Keywords: spin ladder compound, oxygen deficiency, crystal structure, magnetic susceptibility

PACC: 6110M, 7540C, 7550E

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10474074, 10534030, 10674105).

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