

文章编号: 1000-324X(2018)09-1001-05

DOI: 10.15541/jim20170568

A位La掺杂的单晶化合物Sr₂IrO₄电输运特性

段天赐^{1,2}, 王好文³, 王伟³, 裴玲^{1,2}, 胡妮^{1,2}

(1. 湖北工业大学 太阳能高效利用湖北省协同创新中心, 武汉 430068; 2. 湖北工业大学 理学院, 武汉 430068; 3. 华中科技大学 物理学院, 武汉 430074)

摘要: 5d 强自旋轨道耦合氧化物 Sr₂IrO₄ 中的电输运物理是该领域存在争议的一个科学问题。本研究应用 flux 法成功制备(Sr_{1-x}La_x)₂IrO₄(x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05)等系列单晶样品, 并通过综合物性测量仪对样品电输运特性进行表征。研究表明: 随着 La 掺杂浓度的增加, 样品体系电阻率显著下降, 并在 x≥0.03 时出现金属性(dρ_{ab}/dT>0)。通过对样品电阻率的一系列拟合发现, 未掺杂的 Sr₂IrO₄ 单晶样品在高温部分(T>140 K)和较低温区(40 K<T<80 K)导电机制符合三维变程跳跃模型, 中温部分(80 K<T<140 K)导电机制则符合热激发机制; 而掺杂样品仅在较低温部分(T<90 K)呈现出明显的变程跳跃电导, 并且样品中的激活能随掺杂量增加而减小。通过变程跳跃电导模型拟合发现, 掺杂样品中的局域化长度明显大于 Ir-O 键长, 可能是源于系统中载流子产生的退局域化效应。

关键词: Sr₂IrO₄ Mott 绝缘体; 电输运; 热激活; 三维变程跃迁

中图分类号: O513 文献标识码: A

Electrical Transport Property of A-site La Doped of Sr₂IrO₄

DUAN Tian-Ci^{1,2}, WANG Hao-Wen³, WANG Wei³, PEI Ling^{1,2}, HU Ni^{1,2}

(1. Hubei Collaborative Innovation Center for High-efficient Utilization of Solar Energy, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China; 2. School of Science, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China; 3. School of Physics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The physics of electric transport in iridate Sr₂IrO₄ has been a long term controversial issue in the field of 5d oxides. A series of single crystal samples (Sr_{1-x}La_x)₂IrO₄ were prepared by flux method, and their electrical transport properties were investigated. The results reveal that the sample shows metallic transport at x≥0.03. A close examination of the transport data reveals drastic modulation for the conduction mechanism upon La-doping. For the non-doped sample, three-dimensional Mott variable range hopping conduction is respectively identified at T>140 K and 40 K<T<80 K, and thermal activation conduction is revealed at 80 K<T<140 K. For the doped sample, the Mott variable range hopping conduction is only found at T<90 K, and the activation energy is revealed to decrease with the La-doping content increasing. In addition, the localization length of the doped samples is found to be much larger than the Ir-O bond length, which may due to delocalization effect of the carriers in the systems.

Key words: Sr₂IrO₄ Mott insulator; electric transport; thermal activation; 3D variable range hopping

5d 铱基过渡金属氧化物(Transition Metal Oxides, TMOs)由于在晶体场、自旋轨道耦合以及库仑相互作用下展示出丰富的物理性能, 引起凝聚态物理学

界高度重视并得到广泛研究^[1-12]。相比于 3d 过渡金属氧化物, 5d TMOs 的 d 轨道在空间上延展导致库仑排斥能(U)减小, 并且自旋轨道耦合效应(SOC)随

收稿日期: 2017-11-27; 收到修改稿日期: 2018-03-23

基金项目: 国家自然科学基金(11374112, 11304091, 11604089)

National Natural Science Foundation of China (11374112, 11304091, 11604089).

作者简介: 段天赐(1991-), 男, 硕士研究生. E-mail: 237484470@qq.com

通讯作者: 胡 妮, 副教授. E-mail: huni1110@126.com

着原子序数增加($\sim Z^2$)而增强^[13]。由此预判, 5d TMOs 相对于同构型 3d 和 4d TMOs 更具有金属性。

然而, Sr_2IrO_4 是 5d TMOs, 但有很强的绝缘性。目前, 比较认可的一种解释是: 在晶体场作用下, 5d 轨道劈裂成 e_g 和 t_{2g} 能带。然后, 在强 SOC 作用下, t_{2g} 能带再次被劈裂成 $J_{\text{eff}} = 1/2$ 和 $J_{\text{eff}} = 3/2$ 能带。由于 5d⁵ 采用低自旋排布, 所以其中 4 个电子填充在能量较低的 $J_{\text{eff}} = 3/2$ 能带(满带), 另外一个电子填充在能量较高的 $J_{\text{eff}} = 1/2$ 能带。最后, 在较小的库仑排斥能作用下, $J_{\text{eff}} = 1/2$ 能带进一步劈裂出一个 Mott 能隙, 从而生成 $J_{\text{eff}} = 1/2$ Mott 绝缘体^[14]。

K_2NiF_4 结构的层状钙钛矿化合物 Sr_2IrO_4 是典型的 5d TMOs。 Sr_2IrO_4 属于四角晶系, 空间群符号为 $I4_1/acd$ 。它典型的结构特征是 IrO_6 八面体绕 c 轴旋转约 11°。由于这一特殊的结构, 可能就会产生很多奇特的现象。 Sr_2IrO_4 是反铁磁体, 相变温度 $T_c \sim 240$ K, 能隙 $\Delta \leq 0.62$ eV, 并且有很小的耦合能, 大约在 60~100 meV^[15-16]。理论上预言 Sr_2IrO_4 是新型超导体^[3-5], 但还未得到直接证实, 仅仅通过扫描隧道显微镜在能隙上得到间接的验证^[7]。为了实现超导, 通过多种实验方式进行努力, 包括高压、热处理和化学掺杂等。高压效果并不理想, 甚至在 40 GPa 高压下还未出现金属性^[17]。但在 Sr 位掺杂 La/K 和 Ir 位掺杂 Ru/Rh 都有金属性出现, 这应该是实现超导的一种有效方式^[18-20]。因此, 对于化学掺杂引起 Sr_2IrO_4 显金属电输运进行详细研究, 显然十分有必要。到目前为止, 对于在 Sr 位(即 A_2BO_4 中的 A 位)掺杂 La 对样品的电导机制的影响尚不清楚。

本工作通过在 Sr_2IrO_4 A 位掺杂 La 引入电子, 通过对阻温曲线和不同温度区间段进行热激活和变程跳跃等导电机制模型拟合, 得到 $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{IrO}_4$ 体系详细电导机制, 从而揭示出此材料体系载流子传导本征性质。

1 实验方法

采用 SrCl_2 -flux 方法制备 $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{IrO}_4$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05$) 等系列单晶样品。所用试剂均为高纯度 SrCO_3 (纯度 99.95%)、 IrO_2 (纯度 99.99%)、 La_2O_3 (纯度 99.9%)以及 SrCl_2 (纯度 99.5%)。将 SrCO_3 、 IrO_2 、 La_2O_3 按一定的摩尔比混合并在玛瑙研钵中充分研磨 2 h, 再称取定量的 SrCl_2 (摩尔比 $\text{IrO}_2 : \text{SrCl}_2 = 1 : 15$) 于研钵中, 继续充分研磨 2 h。将混合好的粉末置于 50 mL 的铂金坩埚中, 再放置于高温马弗炉内煅烧 1300 °C, 详细制备工艺见参考文献[18]。

采用飞利浦 χ' Pert 衍射仪($\text{Cu K}\alpha$ 辐射, 管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA, 扫描速度为 5°/min, 扫描范围为 $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$) 分析系列单晶样品的结构。使用综合物性测量仪(PPMS, Quatum Design 设计) 测量 $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{IrO}_4$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05$) 等系列样品的电输运性能。其中采用标准四电极法表征电阻率与温度的变化趋势, 以减少测试电路阻抗对被测电阻值的影响^[21]。

2 结果与讨论

2.1 $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{IrO}_4$ 的 XRD 图谱

图 1 是室温下 $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{IrO}_4$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05$) 样品的 XRD 图谱, 与国际 X 射线粉末衍射联合会(JCPDS)给出的标准 Sr_2IrO_4 的 01-082-1099 PDF 卡片相比, 所有的峰均可以找到且无杂峰, 表明制备的样品均为纯相。需要说明的是, 所有 XRD 数据都是将单晶样品磨成粉末后进行测量。

2.2 La 掺杂对电输运的影响

实验测量了 La 掺杂系列样品 $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{IrO}_4$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05$) 的电输运性质, 图 2 中给出了样品电阻率与温度曲线。由图 2 可以看出未掺杂的 Sr_2IrO_4 单晶样品的电阻率实验曲线的整体趋势和数量级都与文献[18]相符, 表现出明显的绝缘体输运行为。当 La 掺杂量大于 0.01, 电阻率下降明显。在低温条件下, 从最高 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 下降到 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。La 掺杂量为 0.02 时, 电阻率进一步下降, 但仍然没有出现金属性。随着 La 掺杂浓度进一步增加至 $x=0.03$ 时, 在 $T \sim 85$ K 时表现出金属性($d\rho/dT > 0$)^[18]。 $x=0.05$ 时也同样表现出金属性, 见图 2 右上插图。表明电子掺杂能够有效调控 Sr_2IrO_4 中的电输运行为^[17-18, 22]。

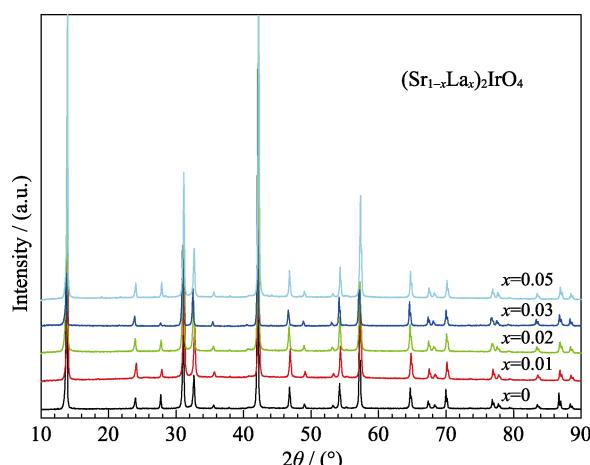


图 1 $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{IrO}_4$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05$) 样品的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{IrO}_4$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05$)

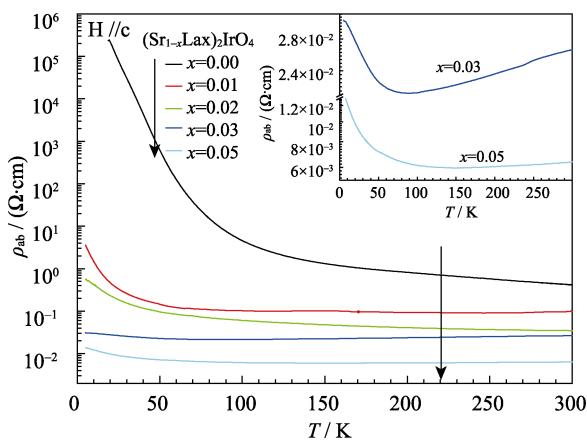


图2 (Sr_{1-x}La_x)₂IrO₄(x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05)的 ρ_{ab} vs T 曲线
Fig. 2 ρ_{ab} vs T plots of (Sr_{1-x}La_x)₂IrO₄(x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05)

From top to bottom: $x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05$, respectively
Inset shows detail of the (Sr_{1-x}La_x)₂IrO₄(x=0.03, 0.05)

Lu等^[6]发现Sr₂IrO₄薄膜的 ρ 随着 T 升高而单调减小，并且在低温部分 ρ 的数量级相差较大，他们认为这是由不同的导电机制造成的。由图2可以看出，本实验存在相似的现象，故单晶样品也可能存在不同的导电机制。本研究也通过一系列的拟合来讨论单晶样品(Sr_{1-x}La_x)₂IrO₄(x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05)的导电机制。通过热激活模型(Arrhenius)拟合得到图3(a)~(e)，拟合公式为^[18]:

$$\rho \sim \exp\left(\frac{\Delta}{2k_B T}\right) \quad (1)$$

其中 Δ 为热激活能， k_B 为玻尔兹曼常数。

图3(a)₁~(e)₁均是通过三维变程跳跃(3D Variable Range Hopping, 3D-VRH)电导模型拟合得到，拟合公式为^[23~24]:

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{T_M}{T}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (2)$$

ρ_0 为电阻率系数， T_M 是特征温度。

由图3(a)~(e)可以看出，对未掺杂的样品拟合可以得到良好的线性区间，而所有掺杂的样品的拟合线性度均较差，线性区间较窄。通过计算，可以得到热激活能 Δ ，见表1。未掺杂的单晶样品的热激活能为84.4 meV，与Lu等^[6]制备的Sr₂IrO₄薄膜的热激活能一致，并且与Cao等^[18]制备的单晶样品的热激活能较为接近，表明未掺杂样品的导电机制是符合热激活模型的。随着La掺杂量的增加，热激活能迅速降低，能隙越来越小，与电阻率的变化相一致。当 $x \geq 0.03$ 时，拟合得到的激活能为 $\Delta \approx 1\sim 2$ meV。然而此线性区间只是在中温区部分，其他温区的导电机制仍然不清晰。由图3(a)₁可以看出，未掺杂样品在141~300 K和39~80 K两个温区却能很好地符合3D-VRH机制。进一步对掺杂样品的阻温曲线拟

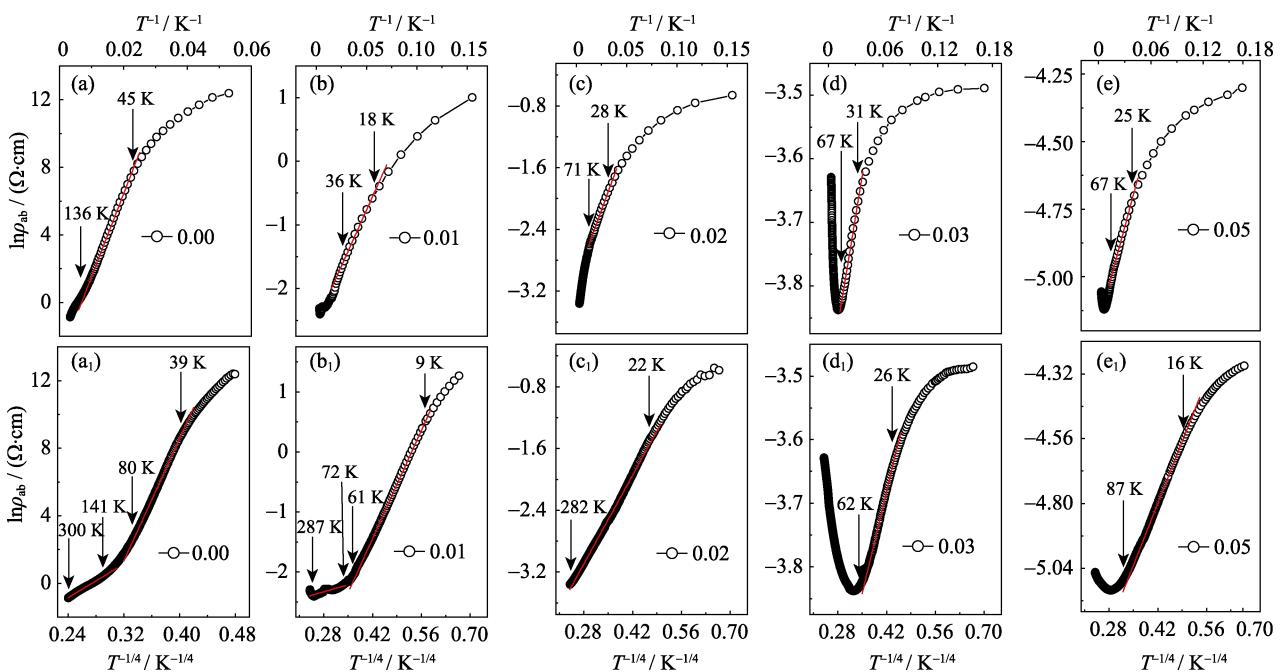


图3 (Sr_{1-x}La_x)₂IrO₄(x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05)的 $\ln\rho_{ab}$ vs T^{-1} 曲线和 $\ln\rho_{ab}$ vs $T^{-1/4}$ 曲线以及对应线性拟合曲线
Fig. 3 $\ln\rho_{ab}$ vs T^{-1} and $\ln\rho_{ab}$ vs $T^{-1/4}$ plot of (Sr_{1-x}La_x)₂IrO₄(x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05)

Upper level from left to right (a)~(e); lower lever from left to right (a₁)~(e₁)

Straight lines (a)~(e) are fitting of data following Eq. (1), straight lines (a₁)~(e₁) are fitting of data following Eq.(2), with vertical arrows mark for the corresponding temperature

表1 热激活模型和3D-VRH模型拟合参数

Table 1 Fitting parameters to the thermal activation model and 3D Mott variable range hopping model for single crystal $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{IrO}_4$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05$)

x	Δ/meV	$T_M/(\times 10^4, \text{K})$	$(R_M/a)/\text{K}^{-1/4}$	a/nm	E_M/meV
0	84.4	$\uparrow 39$	$9.4 T^{1/4}$	0.320	$0.54 T^{3/4}$
		6561	$33.8/T^{1/4}$	0.058	$1.94 T^{3/4}$
0.01	6.4	$\downarrow 0.0016$	$0.75 T^{1/4}$	9.300	$0.04 T^{3/4}$
		2.8	$4.8/T^{1/4}$	0.770	$0.28 T^{3/4}$
0.02	6.2	0.45	$3.1/T^{1/4}$	1.430	$0.18 T^{3/4}$
0.03	1.5	0.0028	$0.9/T^{1/4}$	7.790	$0.05 T^{3/4}$
0.05	2.1	0.0092	$1.2/T^{1/4}$	5.310	$0.07 T^{3/4}$

(↑ marks the high temperature region fitting data of the $x=0$. ↓ marks the high temperature region fitting data of the $x=0.01$)

合发现,掺杂量为 $x=0.01$ 与 $x=0.02$ 的样品均在较大的温度区间内呈现良好的线性度;出现金属电导的两组样品中也有较大线性温区。通过以上分析,初步认为,未掺杂样品在高温区($T>140$ K)和较低温区($40\text{ K}<T<80$ K)符合3D-VRH电导机制,掺杂样品也同样符合这一电导机制。根据Mott变程跃迁理论,平均跳跃距离 R_M 要比局域化长度 a 大,也就是^[23-24]:

$$\frac{R_M}{a} = \frac{3}{8} \left[\frac{T_M}{T} \right]^{1/4} > 1 \quad (3)$$

由表1可知在线性拟合区间内,对于 $x=0$ 的样品, R_M/a 的值大于2,表明未掺杂的样品在高温区与低温区部分符合3D-VRH机制。对于未出现金属性的掺杂样品,虽然呈现出很好的线性度,但只有在相对较低温区线性部分满足这一规律。同样对出现金属电导的样品进行拟合, R_M/a 的值大约在0.01~0.03,远小于标准值。同样,通过以上拟合可以估算出态密度和局域化长度,根据以下公式^[23-24]:

$$T_M = \frac{18}{k_B a^3 N(E_F)} \quad (4)$$

需要知道 $N(E_F)$ 或者 a 的其中一个才能估计另外一个,基于之前文献报道的比热数据^[19],首先假定为 $N(E_F) \sim 10^{47}/(\text{J} \cdot \text{m}^3)$,可以得到所有样品的局域化长度,见表1。未掺杂的样品在 141~300 K 和 39~80 K 两个线性温区的局域化长度分别为 0.32 和 0.058 nm,这与 Ir-O 的键长(~0.2 nm)基本一致,进一步证明未掺杂样品在这两个温区确实符合3D-VRH导电机制。所有掺杂样品的局域化长度均在纳米量级,显著大于 Ir-O 键长。这可能是由于随着金属性的出现,载流子退局域化造成的。除此之外,拟合还可以给出 Mott 跃迁能^[23-24]:

$$E_M = \frac{1}{4} \left[\frac{T_M}{T} \right]^{1/2} \quad (5)$$

跃迁能 E_M 在几十个 meV 之内,也与文献[6]相符。

3 结论

采用 SrCl_2 -flux 法成功制备了 $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{IrO}_4$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05$) 系列掺杂单晶样品,XRD 图谱显示制备的一系列样品皆为纯相。通过对样品电输运的测量发现,当 $x=0.03$ 时样品表现出金属性。通过对样品电阻率进行一系列的拟合发现,未掺杂的 Sr_2IrO_4 单晶样品在高温部分($T>140$ K)和较低温区($40\text{ K}<T<80$ K)导电机制符合3D-VRH模型,中温部分($80\text{ K}<T<140$ K)则满足载流子热激发电导机制;通过计算发现掺杂后的样品只有低温部分($T<90$ K)满足3D-VRH机制。样品中的激活能均明显减小。通过变程跳跃电导模型拟合还发现,掺杂样品中的局域化长度明显大于 Ir-O 键长,可能是由于系统中的载流子出现了明显的退局域化效应。

参考文献:

- CAO G, QI T F, LI L, et al. Evolution of magnetism in single-crystal honeycomb iridates. *Phys. Rev. B*, 2013, **88(22)**: 220414-1-8.
- KIM B J, OHSUMI H, KOMESU T, et al. Phase-sensitive observation of a spin-orbital Mott state in Sr_2IrO_4 . *Science*, 2009, **323(5919)**: 1329-1332.
- WANG F, SENTHIL T. Twisted Hubbard model for Sr_2IrO_4 : magnetism and possible high temperature superconductivity. *Phys. Rev. Lett.*, 2011, **106(13)**: 186-197.
- WATANABE H, SHIRAKAWA T, YUNOKI S. Monte Carlo study of an unconventional superconducting phase in iridium oxide $J_{\text{eff}}=1/2$ Mott insulators induced by carrier doping. *Phys. Rev. Lett.*, 2013, **110(2)**: 027002-1-5.
- MENG Z Y, KIM Y B, KEE H Y. Odd-parity triplet superconducting phase in multi-orbital materials with a strong spin-orbit coupling: application to doped Sr_2IrO_4 . *Phys. Rev. Lett.*, 2014, **113(17)**: 177003-1-5.
- LU C L, QUINDEAU A, DENIZ H, et al. Crossover of conduction mechanism in Sr_2IrO_4 epitaxial thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 2014, **105(8)**: 082407-1-5.
- YAN Y J, REN M Q, XU H C, et al. Electron-doped Sr_2IrO_4 : an analogue of hole-doped cuprate superconductors demonstrated by

- scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. X*, 2015, **5**(4): 041018–1–7.
- [8] CAO G, XIN Y, ALEXANDER C S, et al. Anomalous magnetic and transport behavior in the magnetic insulator Sr₃Ir₂O₇. *Phys. Rev. B*, 2002, **66**(21): 214412–1–7.
- [9] FUJIOKA J, OKAWA T, YAMAMOTO A, et al. Correlated Dirac semi-metallic state with unusual positive magnetoresistance in strain-free perovskite SrIrO₃. *Phys. Rev. B*, 2017, **95**(12): 121102–1–5.
- [10] LU C L, DONG S, QUINDEAU A, et al. Dual gate control of bulk transport and magnetism in the spin-orbit insulator Sr₂IrO₄. *Phys. Rev. B*, 2015, **91**(10): 104401–1–9.
- [11] KITTAKA S, TANIGUCHI H, YONEZAWA S, et al. Higher-*T_c* superconducting phase in Sr₂RuO₄ induced by uniaxial pressure. *Phys. Rev. B*, 2010, **81**(18): 180510–1–4.
- [12] CAI X, YING Y A, STALEY N E, et al. Unconventional quantum oscillations in mesoscopic rings of spin-triplet superconductor Sr₂RuO₄. *Phys. Rev. B*, 2013, **87**(8): 081104–1–5.
- [13] GE M, TAN S, SHAO J, et al. Interaction between 3d-, 4d-and 5d-electron in Sr₂Ir_{1-x}(Ru,Ti)_xO₄. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2014, **369**: 223–227.
- [14] KIM B J, JIN H, MOON S J, et al. Novel *J*_{eff}=1/2 Mott state induced by relativistic spin-orbit coupling in Sr₂IrO₄. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **101**(7): 076402–1–4.
- [15] CAO G, BOLIVAR J, MCCALL S, et al. Weak ferromagnetism, metal-to-nonmetal transition, and negative differential resistivity in single-crystal Sr₂IrO₄. *Phys. Rev. B*, 1998, **57**(18): R11039–R11042.
- [16] BAHR S, ALFONSOV A, JACKELI G, et al. Low-energy magnetic excitations in the spin-orbital Mott insulator Sr₂IrO₄. *Phys. Rev. B*, 2014, **89**(18): 180401–1–5.
- [17] CHEN X, HOGAN T, WALKUP D, et al. Influence of electron doping on the ground state of (Sr_{1-x}La_x)₂IrO₄. *Phys. Rev. B*, 2015, **92**(7): 075125–1–11.
- [18] GE M, QI T F, KORNETA O B, et al. Lattice-driven magnetoresistivity and metal-insulator transition in single-layered iridates. *Phys. Rev. B*, 2011, **84**(10): 3382–3391.
- [19] QI T F, KORNETA O B, LI L, et al. Spin-orbit tuned metal-insulator transitions in single-crystal Sr₂Ir_{1-x}Rh_xO₄ (0≤x≤1). *Phys. Rev. B*, 2012, **86**(12): 125105–1–6.
- [20] YUAN S J, ASWARTHAM S, TERZIC J, et al. From *J*_{eff}=1/2 insulator to *p*-wave superconductor in single-crystal Sr₂Ir_{1-x}Ru_xO₄ (0≤x≤1). *Phys. Rev. B*, 2015, **92**(24): 245103–1–6.
- [21] CHENG L, WANG L L, PU S J, et al. Structure and electric transport properties of the spin ladder compound Sr₁₄(Cu_{0.97}M_{0.03})₂₄O₄₁ (M=Zn, Ni, Co). *Acta Phys. Sin.*, 2010, **59**(2): 1155–1162.
- [22] KLEIN Y, TERASAKI I. Insight on the electronic state of Sr₂IrO₄ revealed by cationic substitutions. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2008, **20**(29): 2123–2131.
- [23] MOTTA N F. Conduction in glasses containing transition metal ions. *J. Non-Cryst. Solids*, 1968, **1**(1): 1–17.
- [24] ROSENBAUM R. Crossover from Mott to Efros-Shklovskii variable-range-hopping conductivity in In_xO_y films. *Phys. Rev. B*, 1991, **44**(8): 3599–3603.