

YBa₂Cu₃O_x 红外吸收谱随氧含量变化的研究

赵永刚 施天生 顾为芳 蔡培新 傅耀先 谢雷鸣

(中国科学院上海冶金研究所, 上海)

摘要——YBa₂Cu₃O_x 红外吸收谱中有两个特征吸收峰 P_1 (620~642 cm⁻¹)、 P_3 (540~585 cm⁻¹)，它们的频率和 YBa₂Cu₃O_x 中的氧含量密切相关，并且 P_1 、 P_3 吸收峰的频率在不同范围内分别对应 YBa₂Cu₃O_x 的正交相、四方相及正交相向四方相的过渡。根据实验结果，我们提出了一个简单模型来解释 YBa₂Cu₃O_x 的 T_c 值与其氧含量 x 之间的 S 形关系曲线。

关键词——YBa₂Cu₃O_x，红外吸收，超导。

1. 引 言

自从 Bednorz^[1] 等人发现高 T_c 超导材料以来，这方面的研究已取得了相当大的进展，研究表明：YBa₂Cu₃O_x ($6 \lesssim x \lesssim 7$) 具有缺氧的钙钛矿结构^[2]，Ba-Ba 层间的一维铜氧链和 YBa₂Cu₃O_x 的 90 K T_c 值是直接相关的^[3]，随着温度升高，其平衡氧含量 x 减小，氧原子在 Ba-Ba 层间 a 轴和 b 轴上的占有率趋于相等，一维铜氧链逐渐被破坏，当氧含量 x 减小到 6.5 左右，即发生一可逆的正交相——四方相转变^[4]，并且 YBa₂Cu₃O_x 的 T_c 值随氧含量 x 的减少而相应地降低^[5, 6]，这说明 YBa₂Cu₃O_x 中氧含量对该材料的相结构和超导特性具有决定性的作用^[4, 7~9]。

本文研究了 YBa₂Cu₃O_x 材料红外吸收谱中三个特征吸收峰 P_1 (620~642 cm⁻¹)、 P_2 (590 cm⁻¹)、 P_3 (500~585 cm⁻¹) 与其氧含量、相结构及超导特性的对应关系。其中， P_1 、 P_3 峰的频率随 YBa₂Cu₃O_x 的氧含量变化而单调漂移，并且它们在不同的频率范围内分别对应 YBa₂Cu₃O_x 的正交相、四方相及正交相向四方相的过渡区， P_1 、 P_2 吸收峰的出现和增强分别表征一维铜氧链和二维铜氧网络被破坏的程度。这和 YBa₂Cu₃O_x 的 T_c 值变化密切相关。因此，利用三个特征吸收峰 P_1 、 P_2 、 P_3 ，我们可以估计 YBa₂Cu₃O_x 中的氧含量，也可以推测 YBa₂Cu₃O_x 的相结构和超导特性^[10]。根据红外研究结果，我们提出了一个简单模型来解释 YBa₂Cu₃O_x 的 T_c 值和其缺氧状况的关系。

2. 实验与结果

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 样品是采用硝酸盐共沉淀方法^[1]制备的, 将原子比 $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu}=1:2:3$ 的羟基碳酸盐的混合物在空气中在 910°C 焙烧 8h 后炉冷, 再把焙烧粉研磨、压片, 在空气中 920°C 煅烧 18h 后炉冷。样品 $T_c \geq 90\text{K}$, X 射线衍射相分析表明样品具有单一的正交相, 样品的红外吸收谱中也未发现氢氧化物和碳酸盐的吸收峰。

将块状样品放在直径 2cm, 长 1m 的石英管封口端附近对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 样品进行热处理。温差电偶缚在石英管外部与样品在同一位置。样品在各温度均保温 10h, 使之达到热平衡, 然后将石英管快速插入冰水中淬火, 淬火后, 磨去样品表面, 以消除表面在淬火过程中所受的影响。

红外样品的制备是采用 KBr 压片法, 将 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 粉和 KBr 粉以 1:100 的重量比配制, 磨细后, 压制成片, 其重量为 250mg, 直径为 13mm。利用 NICOLET 7199C 型傅里叶变换红外光谱仪做室温测量, 分辨率为 4cm^{-1} , 扫描次数为 300 次。

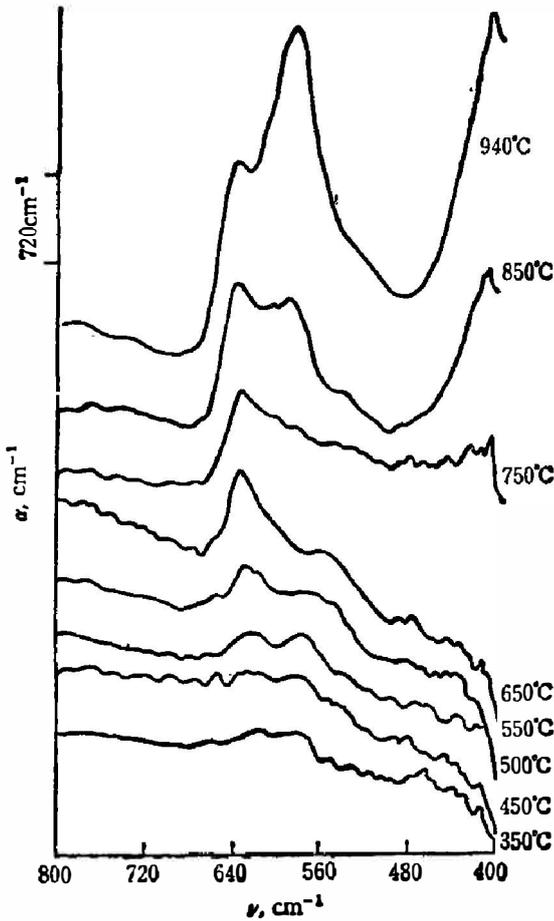


图 1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 样品在不同温度淬火后的室温红外吸收谱

Fig. 1 IR absorption spectra of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ at room temperature with different quenching temperatures.

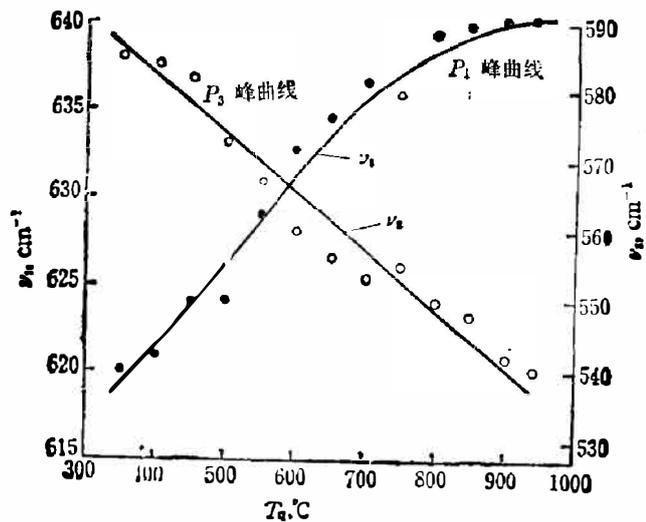


图 2 P_1 、 P_3 峰的频率随淬火温度的变化

Fig. 2 Variation of frequencies of P_1 and P_3 peaks with quenching temperature.

图 1 是 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 样品在不同温度淬火后的室温红外吸收谱。由图可见, 有三个红外特征吸收峰 P_1 ($620\sim 642\text{cm}^{-1}$)、 P_2 (590cm^{-1})、 P_3 ($540\sim 585\text{cm}^{-1}$)。随着淬火温度升高, P_1 峰的强度增大, 频率单调地向高频端移动; P_2 峰是在 700°C 左右开始出现的, 其强度增加很快; P_3 峰的强度无明显变化, 但频率向低频端单调移动。另外, 随淬火温度的变化, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 的红外吸收谱基线也发生明显的变化。图 1 中当淬火温度较高时, 在 400cm^{-1} 处出现一强吸收, 这一现象重复性很好, 我们正在深入研究它的原

因。

图 2 为 P_1 、 P_3 峰的频率随淬火温度 T_q 的变化。图 3 为 P_1 、 P_2 峰的强度随淬火温度 T_q 的变化。

作为一种辅助手段，我们利用粉末 X 射线衍射相分析技术对不同温度的淬火试样进行了测试，发现 650°C 以下的淬火试样具有正交相结构， $650^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$ 之间的淬火试样具有正交相向四方相过渡的性质， 800°C 以上的淬火试样则具有四方相结构。

我们在液氮温区以上对淬火试样进行了测试，发现， 550°C 以上淬火的试样在液氮温区失超； 550°C 以下淬火的试样随淬火温度升高 T_c 值降低，并且转变温区变宽。图 4 是 550°C 以下淬火试样的 $R-T$ 曲线。

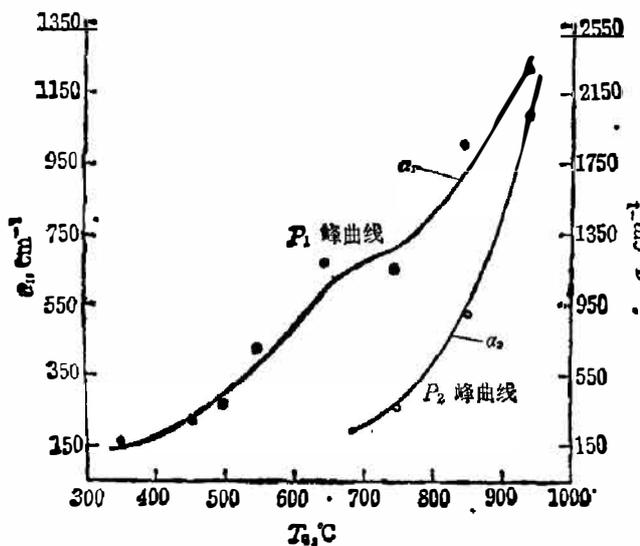


图 3 P_1 、 P_2 峰的强度随淬火温度的变化

Fig. 3 Variation of intensities of P_1 and P_2 peaks with quenching temperature.

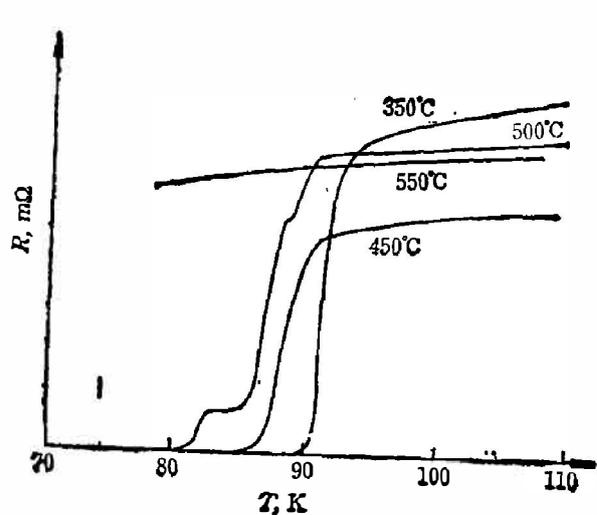


图 4 550°C 以下淬火试样的 $R-T$ 曲线

Fig. 4 $R-T$ curves of quenched $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ below 550°C .

我们曾利用热天平称重法测量了 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 试样在空气中不同温度下的氧含量^[12]，其结果见表 1。

表 1 空气中不同温度下 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 的氧含量

Table 1 Oxygen content in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ at different temperatures in the air

温度 ($^\circ\text{C}$)	350	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900	940
氧含量 x	6.82	6.79	6.76	6.71	6.68	6.58	6.50	6.44	6.38	6.29	6.22	6.15	6.09

表 2 P_1 、 P_3 峰频率和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 的相结构及超导特性的关系

Table 2 The relationship between frequencies of P_1 and P_3 peaks and the phase structure and superconducting characteristics of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

频率 (cm^{-1})	相 结 构 及 超 导 特 性			
	正 交 相	正交相→四方相过渡区	四 方 相	$T_c > 78 \text{ K}$
P_1	620~635	635~639	639~642	620~628
P_3	557~585	548~557	540~548	573~585

根据以上结果, 我们可以建立 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 红外特征峰和它的氧含量、相结构和超导特性的对应关系。图 5 是 P_1 、 P_3 峰的频率随氧含量的变化曲线; 氧含量取自表 1。表 2 说明了 P_1 、 P_3 峰的频率范围和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 的相结构及超导特性的对应关系。

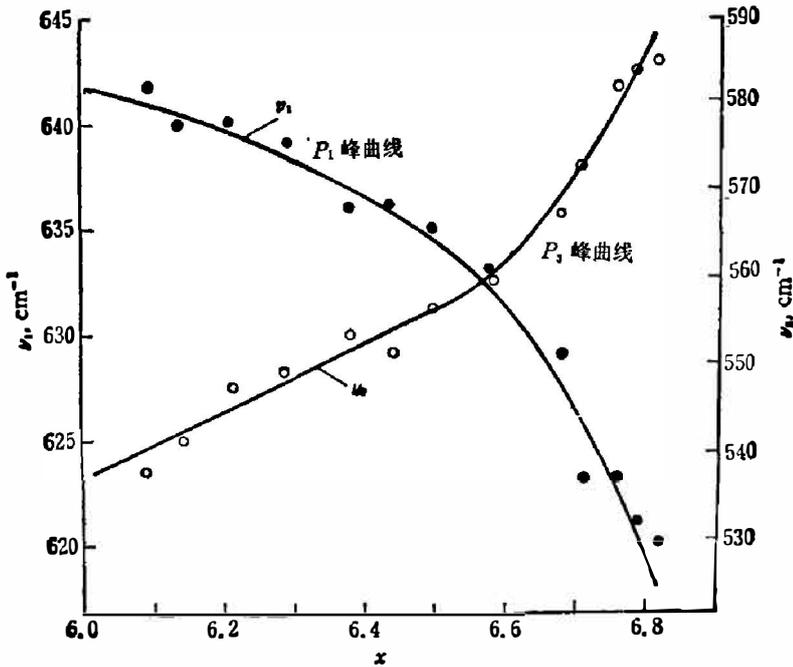


图 5 P_1 、 P_3 峰的频率随氧含量的变化曲线

Fig. 5 Variation of frequencies of P_1 and P_3 peaks with oxygen content.

3. 讨 论

在文献[10]中, 我们已对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 红外吸收谱中的三个特征峰 P_1 、 P_2 、 P_3 进行了确认, 认为 P_1 峰源于 Ba-Ba 层间 a - b 平面出现氧空位后所引起的空位近邻 Cu-O 的准局域振动; P_3 峰是由 Ba-Ba 层间沿 c 轴的 O-Cu-O 反对称振动产生的; 而 P_2 峰是由于 Y-Ba 层间二维铜氧网络出现氧空位后所引起的空位近邻 Cu-O 的准局域振动产生的。

随氧含量 x 的减少, 晶格常数 b 逐渐变小^[5], Cu-O 键变强, 从而使 P_1 峰向高频端移动。随氧含量 x 减少, 晶格常数 c 增大^[5], 而使得 P_3 峰向低频端移动。由于 P_1 、 P_2 峰都是因氧空位的产生而出现的, 因此它们的强度随氧含量 x 减少, 即随氧空位的增多而增强。而 P_3 峰和氧空位无直接联系, 它本身的局域性比较好, 因此, 随着氧含量 x 的减少, 它的强度变化不大。

如上所述, P_1 、 P_3 峰的频率与 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 材料的氧含量 x 有单调的对应关系, 因此我们可以用来估计 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 材料中的氧含量。根据 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 的氧含量和它的晶体结构及超导特性之间的对应关系^{[4][6]}, 我们可以利用 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 的红外特征峰来推测它的相结构和超导特性(见表 2)。淬火试样的 X 射线衍射相分析表明: 650°C 以下的淬火试样具有正交相结构; 在 650°C 淬火试样的红外吸收谱中, P_1 峰的频率在 635 cm^{-1} 左右; P_3 峰的频率在 557 cm^{-1} 左右; 根据 P_1 峰、 P_3 峰的频率随淬火温度的漂移(见图 2), 对于具有正交相

结构的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, P_1 、 P_3 峰的频率分别在 $620\sim 635\text{ cm}^{-1}$ 及 $557\sim 585\text{ cm}^{-1}$ 范围内。同样, 对于正交相四方相过渡的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, P_1 、 P_3 峰的频率分别在 $635\sim 639\text{ cm}^{-1}$ 及 $548\sim 557\text{ cm}^{-1}$ 范围内。而对于四方相结构的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, P_1 、 P_3 峰的频率则分别在 $639\sim 642\text{ cm}^{-1}$ 及 $540\sim 548\text{ cm}^{-1}$ 范围内。液氮温区超导特性测量表明: 550°C 以上淬火试样在液氮温区失超; 550°C 淬火试样的红外吸收谱中, P_1 峰频率在 628 cm^{-1} 左右; P_3 峰频率在 573 cm^{-1} 左右。因此, 对于 T_c 值在液氮温度以上的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, 其 P_1 、 P_3 峰频率分别在 $620\sim 628\text{ cm}^{-1}$ 及 $573\sim 585\text{ cm}^{-1}$ 之间。

研究表明: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 的超导转变温度和它的缺氧状况有关, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 具有 90 K 的 T_c 是和其结构中一维铜氧链密切相关的^[3], 并且, 其中的氧含量变化会导致其 T_c 值的变化^[5, 6, 11, 13]。D. C. Johnston^[13] 研究了不同氧含量 x 的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 的 T_c 变化, 他认为: 如果仅仅是一维铜氧链决定 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 的高 T_c , 那么, 对于不同的氧含量 x , 都应有 $\frac{\partial^2 T_c}{\partial x^2} < 0$, 但实验结果与此不符。因此, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 材料具有高 T_c 是一维铜氧链和二维铜氧网络共同作用的结果。B. Batlogg^[6] 也得到了和 D. C. Johnston 类似的研究结果(见图 6)。

根据我们的结果^[10], 即正交相中一维铜氧链上和四方相中二维铜氧网络上氧空位的形成能分别是 0.34 eV 和 0.93 eV , 可解释 T_c 值与氧含量之间的关系。当氧含量较高时, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 中的一维铜氧链较为完整, 这时 T_c 值在 90 K 左右, 随淬火温度升高, 氧空位形成能比较小的一维铜氧链上氧空位首先增多。淬火温度较低时, 增加的氧空位数目比较少, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 的 T_c 值下降缓慢。当淬火温度逐渐升高时, 氧空位数目增加较多(见图 3 P_1 峰)而使一维铜氧链受到较大的破坏, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 的 T_c 值很快从 90 K 下降到 60 K 左右。这时二维铜氧网络上还未出现氧空位, 它与 K_2NiF_4 结构中的 La-Ba-Cu-O 的二维铜氧网络有相似之处, 具有 60 K 左右的 T_c 值, 当淬火温度进一步升高, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 进入四方相区域时, 二维铜氧网络上出现氧空位, 并且随淬火温度升高, 氧空位增加很多(见图 3 P_2 峰)使得网络被破坏而失去 60 K 左右的 T_c 值。我们可以总结成下列式子:

一维铜氧链 + 二维铜氧网络 $\rightarrow T_c \geq 90\text{ K}$;

破坏的一维铜氧链 + 二维铜氧网络 $\rightarrow T_c \approx 60\text{ K}$;

破坏的一维铜氧链 + 破坏的二维铜氧网络 \rightarrow 失超;

由此, 解释了 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 的 T_c 值与它的氧含量之间的 S 形关系曲线(见图 6)。

另外, 红外吸收方法检测 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 中的氧含量、相结构和超导特性, 具有样品用量少、室温测量、速度快等优点。这种方法提供了超导线材中 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 的氧含量、相结构和超导特性的信息, 对线材制作工艺的改进起了一定的作用。

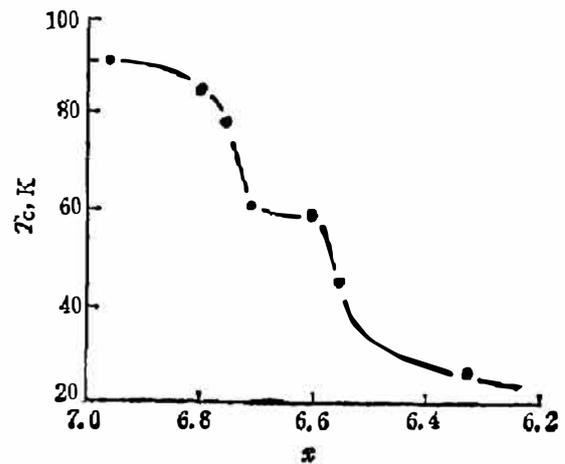


图 6 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 的 T_c 值随其氧含量的变化^[6]

Fig. 6 Variation of T_c value of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ with oxygen content, from Ref. 6.

致谢——本工作得到了吴自良教授的指导,杨宏川、黄信、谢晓明、李廷伟、钟福民、吴美英等同志也在工作中给予很多帮助,中国国家超导攻关中心提供了研究经费,作者在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Bednorz J. G. and Müller K. A., *Z. Phys.*, **B64**(1986), 2:189.
- [2] Siegrist T. et al., *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 13:7137.
- [3] Schuller I. K. et al., *Solid State Commu.*, **63**(1987), 5: 385.
- [4] Jorgensen J. D. et al., *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 7:3608.
- [5] Sawada H. et al., *Jap. J. Appl. Phys.*, **26**(1987), 6:L 1054.
- [6] Batlogg B. in *Novel mechanisms of superconductivity* Wolf S. A. and Werder V. Z. eds. New York: Plenum Press, 1987.
- [7] Cava R. J. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 16:1676.
- [8] Gallager P. K. et al., *Adv. Cer. Mater.*, **2**(1987), 3: 632.
- [9] Wang Z. Z. et al., *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 13: 7222.
- [10] Shi T. S. et al., to be published in *Phys. Stat. Sol. (b)*
- [11] Kini A. M. et al., *Inorganic Chemistry*, **26**(1987), 12: 1834.
- [12] Zhao Y. G. et al., MRS 1988 Spring Meeting, U. S. A., 1988.
- [13] Johnston D. C., *Special adriatico research conference on high T_c superconductors*, Italy, 1987.

VARIATION OF IR ABSORPTION SPECTRA OF $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ WITH OXYGEN CONTENT

ZHAO YONGGANG, SHI TIANSHENG, GU WEIFANG

CAI PEIXIN, FU YAOXIAN, XIE LEIMING

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica, Shanghai, P. R. C.)

ABSTRACT

The frequencies of two characteristic IR absorption peaks P_1 ($620\sim 642\text{ cm}^{-1}$) and P_3 ($540\sim 585\text{ cm}^{-1}$) are found to be closely related to the oxygen content in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. The different frequency ranges of P_1 and P_3 peaks that correspond to orthorhombic, tetragonal and orthorhombic-tetragonal phases of the material are observed. A simple model based on the experimental results is proposed to explain the S-shaped curve of T_c vs x .