

# YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 超导体声子谱的动态研究

张贵忠 李浩亮 李增发 张光寅

(南开大学物理系, 天津)

阎 杰 宋德英 杨小明

(南开大学化学系, 天津)

刘宝瑞 蔡明儒

(南开大学电子系, 天津)

**摘要**——测定了 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 超导体在室温至 10K 的中红外透射光谱, 发现超导相 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 相与其它相的中红外透射光谱存在巨大差异, 且与超导性能密切相关. 从声子选择定则的群论出发, 讨论了强电子-声子耦合对高 T<sub>c</sub> 超导电性的作用

**关键词**——超导体, 超导相, 中红外透射光谱.

## 1. 引 言

自从发现零电阻温度在 90K 范围的 Y-Ba-Cu-O 系列的高 T<sub>c</sub> 超导性<sup>[1,2]</sup> 以来, 已积累了大量关于 Y-Ba-Cu-O 系列的结构和特性的实验数据, 并提出了众多的超导机理模型. 本实验旨在通过研究不同温度下声子的行为, 探讨 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 体系超导机制, 判定声子是否参与超导过程.

## 2. 实 验

与当前大多数研究组采用的制样方法相同, 本实验所用的 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 相超导样品由 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BaCO<sub>3</sub>、CuO 粉末按 Y:Ba:Cu=1:2:3 比例混合研匀, 压片成型后在空气中烧结而成. 不同的烧结温度、烧结时间和退火速率是改变样品超导性能的关键因素. 实验样品的电阻与温度关系曲线以及零电阻温度均用标准的四电极法测定.

本文 1988 年 3 月 22 日收到, 修改稿 1988 年 6 月 22 日收到.

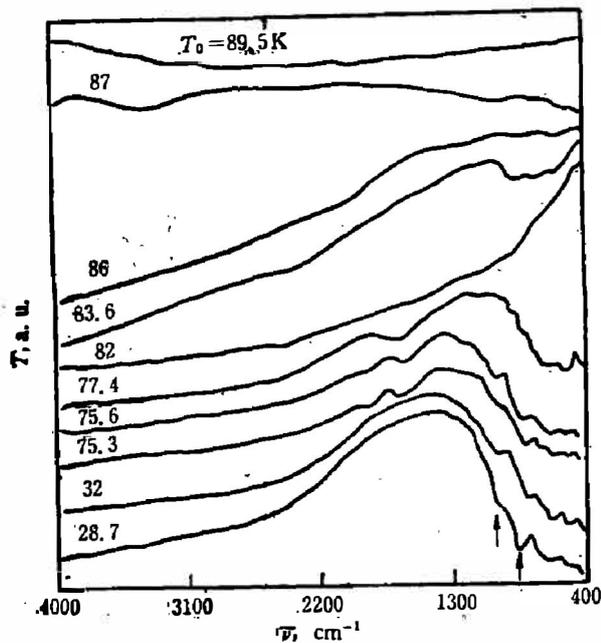


图 1 不同零电阻温度  $T_0$  超导体的中红外透射光谱  
Fig. 1 Mid-IR transmittance spectra of the superconductors with different  $T_0$ .

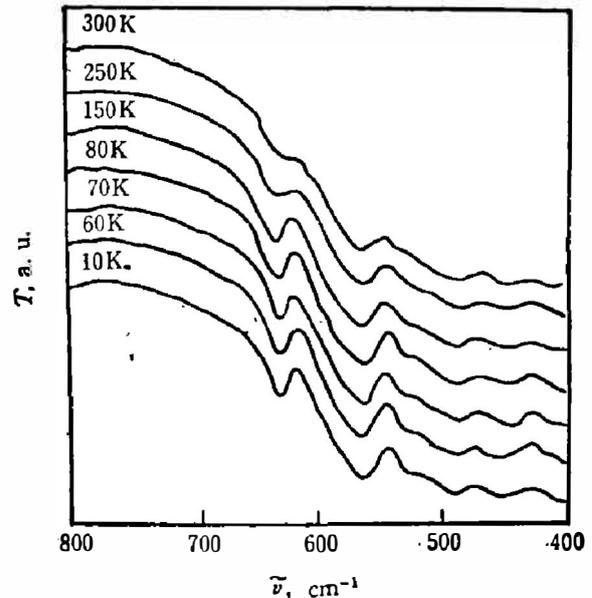


图 2  $T_0=75.3\text{K}$  超导体的低温中红外透射光谱

Fig. 2 Mid-IR, low temperature transmittance spectra of the superconductor with  $T_0=75.3\text{K}$ .

对零电阻温度分别为  $T_0=28.7\text{K}$ ,  $32\text{K}$ ,  $75.3\text{K}$ ,  $75.6\text{K}$ ,  $77.4\text{K}$ ,  $82\text{K}$ ,  $83.6\text{K}$ ,  $86\text{K}$ ,  $87\text{K}$ ,  $89.5\text{K}$  共 10 个超导样品, 将其研碎后按同样比例与 KBr 粉混合研匀压片, 用 Nicolet 5D X 和 170 SX 傅里叶变换光谱测量中红外透射光谱. 对测试结果三次重复测定, 结果完全一致(参看图 1). X 射线衍射实验表明,  $T_0 \geq 80\text{K}$  的超导样品结构是正交相  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [3].

为观测声子的动态行为, 对  $T_0=75.3\text{K}$  超导样品用上述方法测量其低温透射光谱, 温度变化范围是室温至  $10\text{K}$ , 测量结果见图 2, 对波数为  $628\text{cm}^{-1}$  吸收带, 其位置和强度在转变温度附近均未发生突变, 而在低温时频率变大几乎是所有声子都具有的特性. 对  $T_0=86\text{K}$  的超导样品, 此时测得的低温透射光谱与其室温光谱几乎完全一样, 没有探测到新的光谱结构.

### 3. 结果与讨论

如图 1 所示, 对  $T_0 \geq 80\text{K}$  超导样品, 中红外透射光谱均相似, 未出现声子吸收带结构; 对  $T_0 < 80\text{K}$  样品, 中红外透射谱也相似, 但有明显如图中箭头所指的位置为  $628\text{cm}^{-1}$  和  $562\text{cm}^{-1}$  (室温下) 的声子带. 对  $T_0 \geq 80\text{K}$  超导体, 其结构为正交相  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , 即已由射线和中子衍射实验证实的超导相结构. 该实验表明, 真正缺氧的变形的钙钛矿结构即正交相  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  在中红外区是无声子结构的. 换言之, 该超导结构在中红外区的声子是红外非活性的. 与  $T_0 < 80\text{K}$  样品的光谱相比, 其相对丰富的声子结构表明,  $T_0 < 80\text{K}$  的超导体的光谱主要反映非超导相, 即四角相  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  的特性, 因为这类样品虽有超导性,

但非超导相 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 占主要比例,这已由 X 射线衍射实验所证实<sup>[3]</sup>. 所以,图 1 中超导转变温度低时,628 cm<sup>-1</sup> 和 562 cm<sup>-1</sup> 谱带较强,向着超导转变;温度高时,这些谱带较弱,直至  $T_0 \geq 80\text{K}$  以后完全消失,从这种系统性变化可得出:随着超导性能的改善(零电阻温度增加),四角相逐渐向正交相转化,伴随着这种转化,原来的活性声子在不断减弱,最后在超导的正交相 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 中变得几乎在实验上探测不到. Taylor<sup>[4]</sup> 等人报道过类似结果,但只给出了 Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> 相的中红外透射谱,没有给出 Y-Ba-Cu-O 体系中红外谱的系统结果和讨论.

我们认定 628 cm<sup>-1</sup> 和 562 cm<sup>-1</sup> 声子是以 Cu—O 化学键伸展振动为特征的晶格振动带.

现已确认,正交相 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 是超导的. 其空间群为  $D_{2h}$ . 对该相的正则模进行群论分析,得到红外活性模为  $8B_{1u} + 8B_{2u} + 8B_{3u}$ .

对四角相 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 也进行群论正则模分类,并与正交相 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 进行相类分析,得到

$$\begin{array}{ccc} D_{4h}^1 & & D_{2h}^1 \\ 6A_{2u} & \longrightarrow & 8B_{1u} \\ 2B_{2u} & & 8B_{2u} \\ 8E_u & & 8B_{3u} \end{array}$$

在四角相所具有的  $D_{4h}^1$  对称性中,  $B_{2u}$  模是红外非活性的,但当 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 组分的结构从四角相向正交相转化时,该模式在  $D_{2h}$  对称群中变为红外活性. 因此,当四角相变成正交相时,由上述计算得知红外活性模数目应该增加. 但实验事实却与此相反,四角相 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 出现了较多声子,而正交相几乎探测不到声子. 这种声子活性的选择定则是基于晶体中电子和声子的运动在绝热近似条件下分别独立处理时得出的. 本实验所发现的与该定则不符的事实就表明,在新型高  $T_0$  YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 超导体中电子-声子作用很强,导致了在室温下电子和声子的运动不能再分别单独处理,因此,原来红外活性的声子由于受电子的强耦合作用而变为红外非活性,在实验上表现出无声子带结构的光谱.

超导相 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 的原子位置特征标群论分析指出,第一和第二 Cu—O 平面与红外活性声子相关;但只有第二 Cu—O 平面与喇曼活性声子相关. 微区喇曼光谱实验<sup>[5]</sup>证明了 644 cm<sup>-1</sup>、592 cm<sup>-1</sup>、501 cm<sup>-1</sup> 和 433 cm<sup>-1</sup> 的喇曼峰是 Cu—O 键的振动结构.

$T_0 = 75.3\text{K}$  超导样品的中红外透射光谱中的 628 cm<sup>-1</sup> 声子带是非超导的四角型结构所致,其电子-声子耦合的不存在性导致该声子在低温下移向高频,而电子-声子耦合作用则反映在四角型对称性转变为超导的正交型对称性时,该声子活性骤减的特征上.

$T_0 = 86\text{K}$  超导体的无声子带光谱特征表明,声子活性由于电子的制约作用而骤减,而且这种光谱特征可以作为样品单相性和超导性能好坏的判据. 声子活性骤减可能是由于正交型结构中 Cu—O 键伸展振动声子不再产生净电偶极矩,因而红外不激活所致;或者该类振动产生的电偶极矩被电子的运动抵消,因而红外非活性所致. 这种强的电子-声子作用很可能符合近来所提出的极化子或双极化子超导模型<sup>[6]</sup>.

## 4. 小 结

对超导样品进行的中子非弹性散射<sup>[7]</sup>表明,该类样品的高频声子极少, Bonn<sup>[8]</sup>等人测定的  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  超导体的低温远红外反射谱表明, 超导转变温度以下反射谱中 Y 原子特征振动急剧增强, 而且涉及 Cu—O 键弯曲振动的反射带也移向低频, 这意味着声子软化。这些实验结果均与我们的光谱实验结果一致, 证实了 Y—Ba—Cu—O 体系中存在电子-声子作用, 而且对在较高温度下发生超导转变起作用。由此, 我们得出结论:

(1) 80K 是标志  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  超导体超导性能好坏的零电阻温度判据, 由中红外透射光谱可进行这种判定。

(2) 声子活性选择定则的群论分析表明,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  超导体中存在电子-声子作用, 且对高温超导起作用。

对电子-声子作用的超导机理仍需做大量理论及实验研究, 该作用是否是唯一的机制尚待进一步讨论。

致谢——感谢蓝国祥先生给予的群论分析的有益启发。

## 参 考 文 献

- [1] Müller K. A. et al., *Z. Phys.*, **B64**(1986), 189.
- [2] 赵忠贤等, 科学通报, **32**(1987), 412.
- [3] Yan Jie et al., in *Proceedings of Beijing International Workshop on High- $T_c$  Superconductivity*, July 1987, World Scientific, Singapore.
- [4] Taylor, K. N. R., in *Proceedings of Beijing International Workshop on High- $T_c$  Superconductivity*, July, 1987, World Scientific, Singapore.
- [5] Hemley R. J. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **53**(1987), 2340.
- [6] Chakraverty B. K. et al., *Phys. Rev.*, **B17**(1978), 3781.
- [7] Ruan Jinghui et al., in *Proceedings of Beijing International Workshop on High- $T_c$  Superconductivity*, July, 1987, World Scientific, Singapore.
- [8] Bonn D. A. et al., *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987), 2249.

## DYNAMIC STUDY ON PHONON SPECTRA OF YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> SUPERCONDUCTOR

ZHANG GUIZHONG, LI HAOLIANG, LI ZENGFA, ZHANG GUANGYIN  
(*Department of Physics, Nankai University, Tianjin, China*)

YAN JIE, SONG DEYING, YANG XIAOMING  
(*Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin, China*)

LIR BAUYU, CAI MINGRU  
(*Department of Electronic Sciences, Nankai University, Tianjin, China*)

### ABSTRACT

Mid-IR transmittance spectra of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> superconductors are measured in the temperature range of R. T. to 10K. The significant difference in spectra between the superconducting phase YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> and other phases is found and considered to be intimately related to the superconducting behaviors. The effect of the strong electron-phonon coupling on the high-*T*<sub>c</sub> superconductivity process is discussed in terms of the group theory for phonon selection rules.