

# YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 体系中 620~640 cm<sup>-1</sup> 红外谱峰本质的研究\*

陈建民 赵永刚 赵新安 谢雷鸣

(中国科学院上海冶金研究所, 上海)

**摘要**——在群论分析的基础上, 研究了 620~640 cm<sup>-1</sup> 红外光谱峰的峰型、峰频、峰半宽度及强度随淬火温度的变化规律. 证实了在 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 处于正交相时, 该峰本质上是  $\alpha$  轴 Cu-O-Cu 局域模  $B_{3u}$  和一维 Cu-O 准局域模  $B_{2u}$  迭加而成, 处于四方相时, 两模简并成一个模. 并讨论了 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 中载流子对入射红外辐射的屏蔽效应.

**关键词**——YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 体系, 群论, 红外光谱.

## 1. 引 言

在 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 高  $T_c$  氧化物体系中, 超导相 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 具有层状、缺氧的钙钛矿结构<sup>[1]</sup>, 超导电性、相结构与氧平衡浓度  $7-\delta$  密切相关<sup>[2, 3]</sup>, 因此, 对 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 氧空位的研究已成为十分热门的课题, Stavola 等人<sup>[4]</sup>首次在 Ar 气氛处理的样品中发现了与氧振动有关的 3 个红外吸收峰 (630 cm<sup>-1</sup>, 592 cm<sup>-1</sup>, 520 cm<sup>-1</sup>). 施天生等人<sup>[5]</sup>对不同热平衡温度下淬火得到的 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 样品也发现了  $p_1$  (620~640 cm<sup>-1</sup>),  $p_2$  (590 cm<sup>-1</sup>) 和  $p_3$  (550~580 cm<sup>-1</sup>) 3 个峰, 研究了它们与 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 超导性及相结构、峰位漂移、频率和各 Cu-O 键键长的关系; 对  $p_1$ ,  $p_2$  和  $p_3$  的本质进行了比较深入的讨论, 并指认了它所对应的 Cu-O 振动模式, 从目前情况看, 对  $p_2$ 、 $p_3$  峰的指认比较一致<sup>[4, 5]</sup>, 但对  $p_1$  峰的指认尚未统一. Stavola<sup>[4]</sup> 等人认为  $p_1$  和  $p_2$  峰都产生于二维 CuO<sub>2</sub> 晶格的 Cu-O 振动模, 而施天生<sup>[5]</sup> 等人认为  $p_1$  峰是  $b$  轴一维 Cu-O 链反对称振动模  $B_{3u}$  引起的. 为此, 进一步研究这些峰的本质, 对弄清该超导体体系的结构、声子谱及氧空位与超导电性的关系是十分必要的.

本文在群论分析的基础上, 研究了不同淬火温度下  $p_1$  峰的峰型、峰频及半宽度随淬火温度的变化规律, 证实了在 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 处于正交相时,  $p_1$  峰实质上是  $\alpha$  轴 Cu-O-Cu 局域振动模  $B_{3u}$  和  $b$  轴 Cu-O 一维链的准局域模  $B_{2u}$  叠加而成.

本文 1988 年 9 月 14 日收到, 修改稿 1989 年 1 月 16 日收到.

\* 本工作得到国家超导中心资助.

## 2. 实 验

本文所用的红外测试样品是用  $Y:Ba:Cu=1:2:3$  的羟基碳酸盐共沉淀粉经过烘干、焙烧、压块、最后在空气中  $920^{\circ}\text{C}$  烧结 18 小时炉冷制成的,  $T_0$  在 90 K 以上, X 射线相分析表明, 样品是单相  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  正交结构。

等时退火在管状炉中进行, 试样在各恒定温度下均保温 10 小时, 然后连同石英管一起快速淬入冰水中, 以得到氧含量不同的样品。试样研磨成粉状, 与 KBr 搅拌后压制成  $\sim\phi 13\text{mm}$  的薄圆片, 作为待测样品。红外光谱的测量在室温下进行, 扫描 300 次, 分辨率为  $4\text{cm}^{-1}$ 。

## 3. 群 论 分 析

当  $\delta=0$  时, 正交结构  $YBa_2Cu_3O_7$  属于  $D_{2h}$  群, 在  $\Gamma$  点 ( $K=0$ ) 有 7 个 Cu-O 伸缩振动模式, 其中有 4 个 ( $B_{1u}, B_{2u}, B_{2u'}, B_{3u'}$ ) 是红外活性的, 另外 3 个 ( $A_g, B_{2g}, B_{3g}$ ) 是喇曼活性的。  $B_{1u}$  表示  $c$  轴上 O-Cu-O 的反对称振动模,  $B_{2u'}$  和  $B_{3u'}$  表示 Y 和 Ba 原子层间二维  $CuO_2$  网络铜氧反对称振动模,  $B_{2u}$  表示  $b$  轴一维 Cu-O 链中铜氧反对称模。如果进一步考虑  $\delta\neq 0$  的情况, 即氧原子在  $a$  轴上也有一定的占据率, 由于  $a\neq 0$ , 因而  $a$  轴上氧原子引起的另一个新振动模  $B_{3u}$  不和  $B_{2u}$  简并, 并且  $B_{3u}$  为局域振动模。在四方相中,  $B_{2u}$  和  $B_{3u}$  相互等价, 转变成一个模,  $B_{2u'}$  和  $B_{3u'}$  简并成  $E_u$  模, 这样, 红外活性的振动模减少到 3 个 ( $B_{1u}, B_{2u}, E_u$ )。

在  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  的红外光谱中,  $p_3$  峰同时存在于正交相和四方相中, 而  $p_2$  只有在四方相才出现, 根据其频率与键长及峰频与淬火温度的变化关系, 我们认为把  $p_3$  和  $p_2$  峰分别指认为沿  $c$  轴 O-Cu-O 的反对称振动模  $B_{1u}$  和  $CuO_2$  网络中  $E_u$  模是正确的。这使我们很自然地想到, 当  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  中  $\delta\leq 0.5$  时,  $p_1$  峰应该是余留的  $B_{2u}$  和  $B_{3u}$  的叠加, 这一指认不同于 Stavola<sup>[5]</sup> 和 Shi<sup>[6]</sup> 的结果, 我们的实验支持了这一模型。

## 4. 讨 论 与 证 明

### 4.1. $p_1$ 峰峰型随淬火温度的变化

图 1 给出了不同热平衡温度下  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  样品的红外光谱的 3 个特征吸收峰  $p_1, p_2$  和  $p_3$ , 经 X 射线相分析可知,  $p_2$  峰仅存在于四方相, 这一结果与文献 [5] 基本一致。注意观察图 1 中的  $p_1$  峰, 当淬火温度低于  $750^{\circ}\text{C}$  (即  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  呈正交相) 时,  $p_1$  峰明显地由频率差不多的两个峰 ( $p_1'$  和  $p_1''$  峰) 叠加而成。在  $\delta<0.5$  时, 晶格常数  $a$  小于  $b$ , 因而频率略高的  $p_1'$  峰属于  $a$  轴上的 Cu-O-Cu 局域振动模  $B_{3u}$ ; 频率略低的  $p_1''$  峰对应于铜氧一维链  $B_{2u}$  模。用非线性函数最小二乘法分解  $p_1$  峰示于图 2。

从不同平衡温度下,  $a, b$  轴氧的占据率实验数据<sup>[2]</sup> 可以推得: 在热平衡温度小于  $400^{\circ}\text{C}$  时,  $a$  轴上氧占据率很小, 而  $b$  轴缺氧较多, 可以产生准局域振动模, 正是这个原因使  $p_1''$  峰的出现先于  $p_1'$  峰。随淬火温度的进一步升高,  $a$  轴的氧占据率很快增加,  $p_1'$  峰的强度渐渐

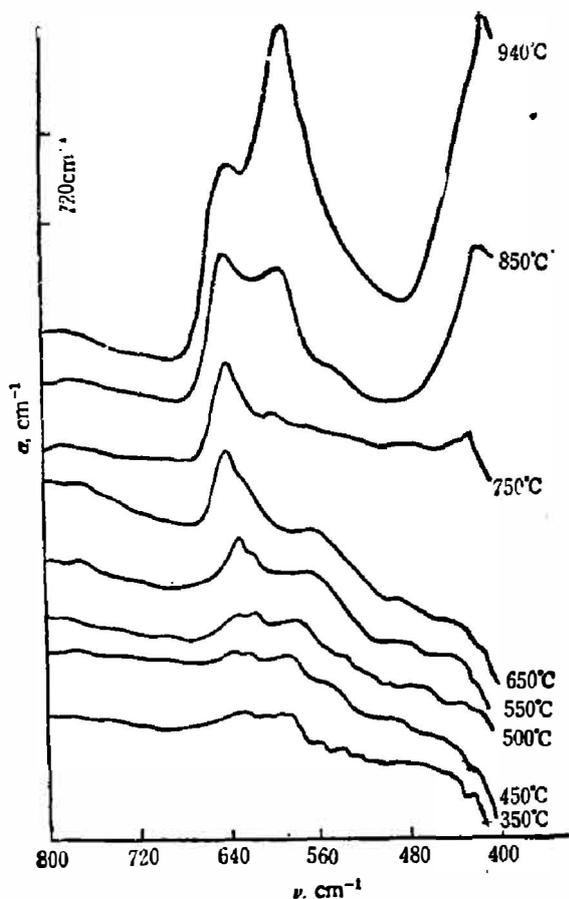


图1 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 样品的红外光谱

Fig. 1 The IR spectra of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> air-annealed at various temperature for 10h, followed by a rapid cooling in ice-water.

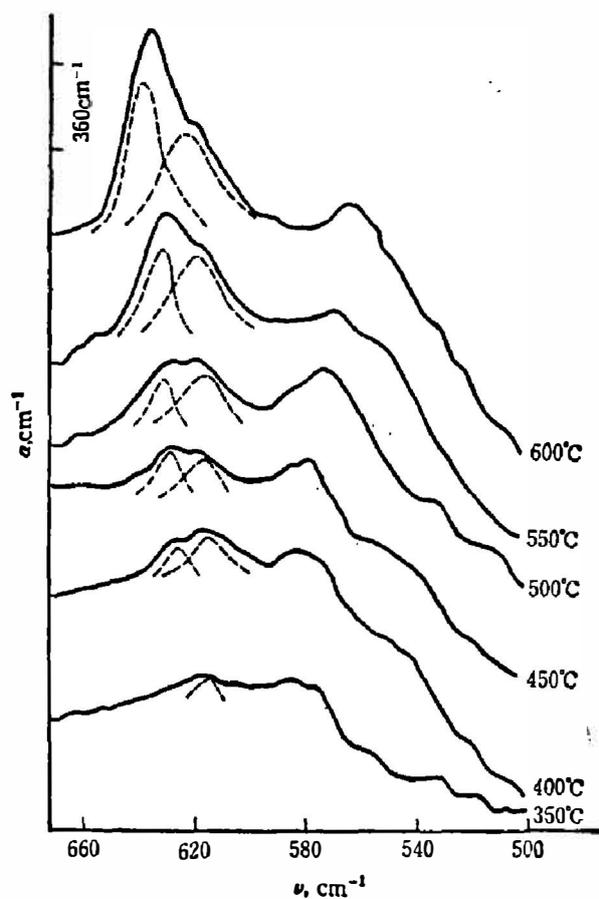


图2 用非线性函数最小二乘法分解 p<sub>1</sub> 峰

Fig. 2 Decomposition of peak p<sub>1</sub> by the least square method of nonlinear function.

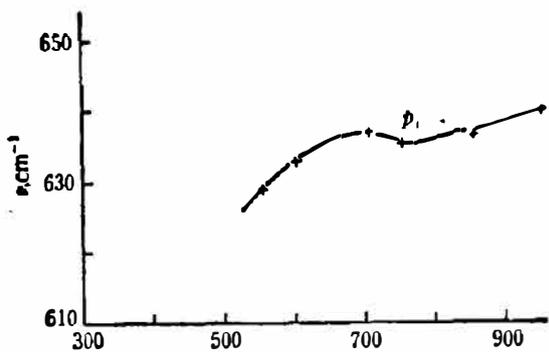
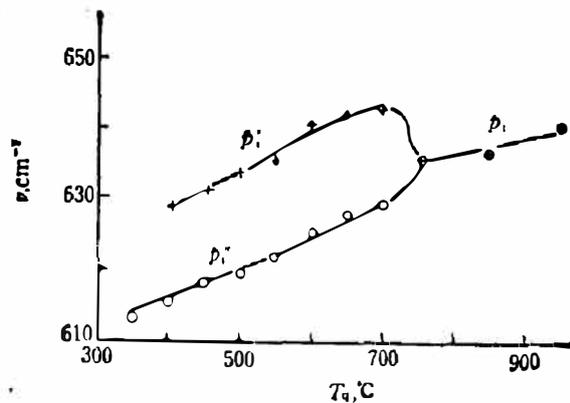


图3 (a) p<sub>1</sub> 峰峰频与样品淬火温度 T<sub>q</sub> 的关系



(b) p<sub>1</sub>' 和 p<sub>1</sub> 峰峰频与样品淬火温度 T<sub>q</sub> 的关系

Fig. 3 (a) The frequency shift of peak p<sub>1</sub> vs the quenching temperature T<sub>q</sub>;  
(b) The frequency shifts of peaks p<sub>1</sub>' and p<sub>1</sub> vs T<sub>q</sub>.

变强;另一方面  $p_1'$  峰是局域振动模,它的半宽度小于  $p_1''$  峰,这也使得  $p_1'$  峰峰高很快超过了  $p_1''$  峰.

#### 4.2 $p_1$ 峰频率随样品淬火温度的变化

$p_1$  峰的峰频随样品淬火温度的变化示于图 3(a),从图中可以看到, $p_1$  峰的峰频在 700~750°C 漂移行为不同于其他温区;而该温区恰好对应于正交相-四方相的相变处.图 3(b) 表示由  $p_1$  峰分解成的  $p_1'$  和  $p_1''$  峰峰频随淬火温度的变化,该图清楚地表明,在相变区, $p_1'$  和  $p_1''$  峰峰移方向相反,这与晶格常数  $a$ 、 $b$  的变化趋势吻合<sup>[5]</sup>.在正交-四方相转变区,晶格常数  $a$  随淬火温度升高而增大,而  $b$  却相反,这使  $p_1'$  峰在相变区随淬火温度升高向低频移动.而  $p_1''$  峰则向高频方向移动,这一效应使得它们的叠加峰  $p_1$  在相变区峰频与淬火温度不敏感,从文献 [5] 中的图 5 也可看出这一现象.

#### 4.3 $p_1'$ 和 $p_1''$ 峰宽随淬火温度的变化

如果  $p_1'$  峰对应于  $a$  轴 Cu-O-Cu 局域振动模  $B_{3u}$ ,而  $p_1''$  峰对应于  $b$  轴一维 Cu-O 链准局域模  $B_{2u}$ ,那么它们的峰宽应有差别.由于  $p_1'$  对应于局域模, $p_1''$  峰对应于准局域模,因而  $p_1'$  峰宽小于  $p_1''$  峰宽.并随样品淬火温度升高即  $b$  轴一维铜氧链缺氧的增加, $p_1''$  渐渐趋于局域,峰宽也渐渐减小,到四方相, $p_1'$  和  $p_1''$  完全重合, $p_1''$  转变成局域振动模. $p_1'$  峰峰宽应对样品氧含量的变化不灵敏.图 4 给出  $p_1'$  和  $p_1''$  峰半宽随淬火温度  $T_q$  的变化结果,与预计结果完全吻合.图中我们只给出了淬火温度大于 500°C 时的拟合峰  $p_1'$  和  $p_1''$  的峰宽结果,因为在较低淬火温度时,红外吸收峰比较弱,加上噪声叠加等因素,使峰宽误差较大.

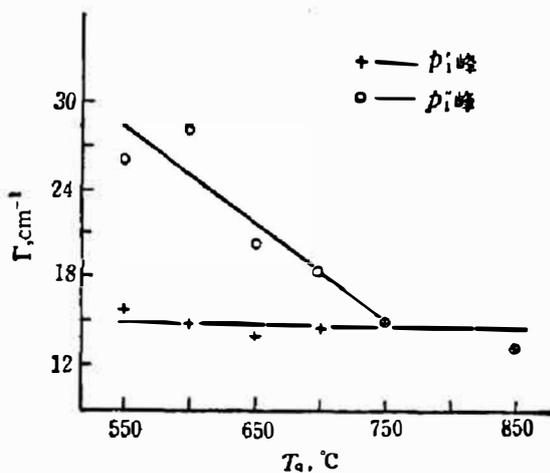


图 4  $p_1'$ 、 $p_1''$  峰半宽与  $T_q$  的关系

Fig. 4 The half widths of peaks  $p_1'$  and  $p_1''$  vs  $T_q$ .

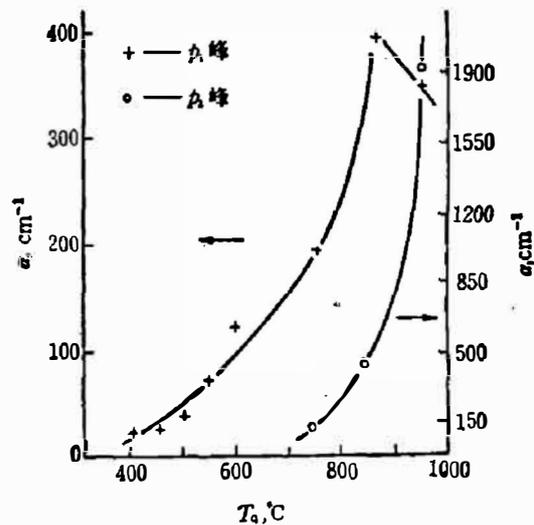


图 5  $p_1$  和  $p_2$  峰强度随淬火温度的变化

Fig. 5 The intensities of peaks  $p_1$  and  $p_2$  vs  $T_q$ .

以上我们从峰型、峰移和半峰宽度随样品淬火温度的变化,证实了  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  呈正交相时, $p_1$  峰确是由两个峰叠加而成: $p_1'$  对应于  $a$  轴 Cu-O-Cu 局域振动模  $B_{3u}$ , $p_1''$  产生于 Cu-O 一维链准局域振动模  $B_{2u}$ .如不考虑其他效应,原则上  $p_1'$  峰和  $p_1''$  峰的强度与  $a$ 、 $b$  轴氧占据率一一对应,可以利用不同淬火温度下, $p_1'$  和  $p_1''$  峰的强度反过来计算  $a$ 、 $b$  轴的氧占据率.图 5 为  $p_1$ 、 $p_2$  峰强度随样品淬火温度的变化曲线.当  $T_q > 750^\circ\text{C}$  时,样品具有四方相, $p_1$  峰强度应该随淬火温度的升高而下降;但实验结果表明,当  $T_q > 750^\circ\text{C}$  时, $p_1$  峰强度

不但不减小,反而迅速增强,直到  $T_q > 850^\circ\text{C}$  时才下降,这表明还有一个效应在影响红外吸收峰的强度. Z. Z. Wang 等人<sup>[7]</sup>测量了霍尔系数  $R_H$  随氧含量  $7-\delta$  的变化,他们发现当  $\delta \approx 0.5$  时,  $R_H$  陡直上升,说明样品的载流子浓度很快下降. 这一效应使载流子对红外入射的吸收减弱,造成红外峰强度增加. 考虑到载流子对入射红外辐射的吸收作用(即载流子对声子的屏蔽作用),红外峰强度与氧含量的一一对应关系将破坏,对文献[5]中  $p_1$  峰尤其是  $p_2$  峰所对应的氧空位的形成能应适当修正.

## 5. 结 论

在群论分析的基础上,研究了不同淬火温度下,  $p_1$  峰的峰型、峰频、峰宽度和峰强随淬火温度的变化规律,证实了在 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 处于正交相时,  $p_1$  峰实质是  $a$  轴上 Cu-O-Cu 局域模  $B_{3u}$  和  $b$  轴 Cu-O 一维链的铜氧准局域模  $B_{2u}$  的叠加,四方相时两峰合为一峰,在淬火温度  $T_q > 750^\circ\text{C}$  时,  $p_1$  峰强度的异常增强是由于金属-半导体相变导致载流子浓度下降,使声子屏蔽效应减弱而引起的.

致谢——感谢蔡培新同志对本工作的帮助.

## 参 考 文 献

- [1] Siegrist T. et al., *Phys. Rev.*, **B35** (1987), 7137.
- [2] Jørgensen J. D. et al., *Phys. Rev.*, **B36** (1987), 3608.
- [3] O'Bryan H. M. and Gallagher P. K., *Adv. Cer. Mater.*, **2** (1987), 640.
- [4] Stavola M. et al., *Phys. Rev.*, **B36** (1987), 850.
- [5] Shi T. S. et al., *Phys. Stat. Sol.*, (b) **143** (1988), 715.
- [6] Sawada H. et al., *Jap. J. Appl. Phys.*, **26** (1987), 1054.
- [7] Wang Z. Z., Iyhad J. and Ong N. P., *Phys. Rev.*, **36** (1987), 7222.

## STUDY ON THE NATURE OF 620~640 $\text{cm}^{-1}$ IR ABSORPTION PEAKS IN $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ SYSTEM

CHEN JIANMIN, ZHAO YONGGANG, ZHAO XINAN, XIE LEIMING

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica, Shanghai, China)

### ABSTRACT

On the basis of group theory analysis, the variation of the shape, frequency shift, linewidth and intensity of 620~640  $\text{cm}^{-1}$  IR absorption peak ( $p_1$ ) in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  system vs quenching temperature has been systematically studied. It is verified that this peak consists of two overlapped peaks as  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  is of orthorhombic phase at  $\delta < 0.5$ ; one located at high frequency is corresponding to the localized mode  $B_{3u}$  of Cu-O-Cu vibration centre between Ba layers on  $a$  axis, and the other one at low frequency is corresponding to the quasi-localized vibration mode  $B_{2u}$  of Cu-O bond induced by the oxygen-vacancy in one dimensional Cu-O chain on  $b$  axis. These two modes are identical to each other in the tetragonal phase. Meanwhile, it has been also found at orthorhombic-to-tetragonal (O-T) transition that the intensity of the  $p_1$  peak, which should begin to reduce, still increases. This anomalous phenomenon is attributed to the weakening of the effect of carrier screening on infrared radiation.