

$\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($M = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Eu}$) 超导体的红外光谱*

叶红娟 俞志毅 陆卫 陈建湘 沈学础

(中国科学院上海技术物理研究所红外物理开放研究实验室, 上海, 200083)

曹 宁 郑家琪 陈熙琛

(中国科学院物理研究所, 北京, 100080)

摘要——测定了多晶超导体 $\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($M = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Eu}$) 的反射光谱和透射光谱。在远红外 ($40 \sim 360 \text{cm}^{-1}$) 反射谱中观察到 5 个特征反射峰和 3 个反转结构, 在中红外反射谱中有一 580cm^{-1} 峰, 在中红外吸收谱中有 $580 \sim 590 \text{cm}^{-1}$ 和 $615 \sim 627 \text{cm}^{-1}$ 两个峰。本文分析了这些峰对应的振动模, 并由反转结构确定了超导能隙和比值 $\gamma = 2\Delta/k_B T_c$ 。

关键词——氧化物超导体, 红外反射光谱, 反射峰, 反转结构。

1. 引 言

自从发现高 T_c 氧化物超导体以来, 已发表了许多有关能隙和晶格振动的研究结果, 许多实验显示稀土元素氧化物超导体和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超导体有相同的原胞结构和转变温度 T_c ^[1, 2], 本文通过红外光谱来确定它们的共有结构。

将高纯氧化物原料混合并在 $850 \sim 950^\circ\text{C}$ 温度下预烧, 然后充分研磨并压成薄片。在流动氧气氛环境中, 在 $950 \sim 960^\circ\text{C}$ 的温度下将薄片烧结 8~12h, 在随炉冷却到室温的退火过程中, 当炉温降至 $700 \sim 750^\circ\text{C}$ 时保温 1~2h。按与前相同条件再重复研磨、烧结、退火等工艺, 我们用这种两次烧结样品作为远红外和中红外反射谱测试样品。X 光衍射实验表明这些样品是单相样品, 表 1 列出它们的超导起始温度和零电阻温度, 根据 T_c 值估计 δ 值大约为 0.1。所有样品的远红外和中红外光谱测量在 Nicolet-200SXV 和 170SX 傅里叶光谱仪上进行。在远红外反射谱的测量中, 其频率范围和温度范围分别是 $40 \sim 360 \text{cm}^{-1}$ 和 $4.2 \sim 300\text{K}$, 反射光谱测量的入射角为 15° , 用镀金的镜子作为 100% 反射率的参考本底。将少量样品与

本文 1988 年 12 月 26 日收到, 修改稿 1989 年 5 月 9 日收到。

• 国家自然科学基金资助课题。

表1 $\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 样品的 $T_c(\text{onset})$ 和 $T_c(\text{zero})$
 Table 1 $T_c(\text{onset})$ and $T_c(\text{zero})$ of $\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ samples.

M	$T_c(\text{on set})(\text{K})$	$T_c(\text{zero})(\text{K})$	$R(300\text{K})/R(\text{on set})$
Y	94.0	91.0	
Sm	94.9	91.0	2.3
Gd	95.7	93.2	2.7
Eu	92	90	2.8

KBr 粉末混合,充分研磨后再压成薄片,即制成中红外透射测量样品.

2. 远红外反射光谱

不同 M(M=Y, Sm, Gd, Eu) 氧化物超导体 $\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 的远红外反射谱分别示于图 1~4, 我们的实验结果表明这些样品在 $40\sim 360\text{cm}^{-1}$ 波段范围内都有 5 个反射峰和 3 处反转结构, 在反转结构位置超导态和正常态的反射率曲线的走向改变. 表 2 列出 5 个反射峰的频率值.

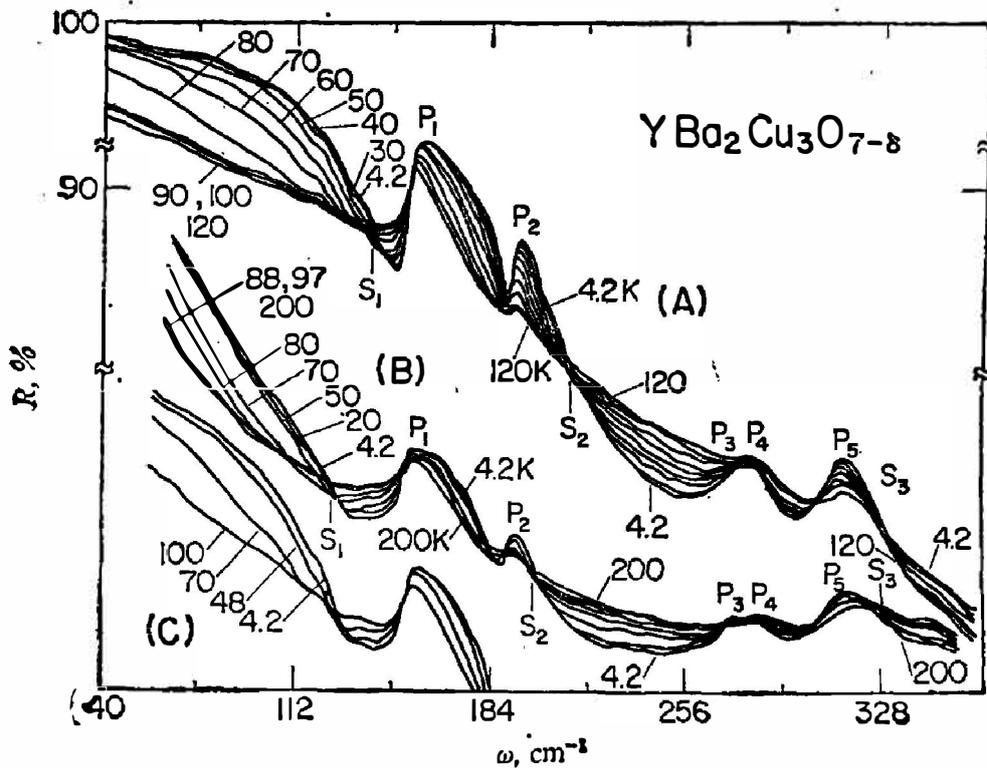


图1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 样品的远红外反射谱

(样品 A 和 C 未经任何表面处理, 样品 B 与 C 是同时制备的, 但用金相砂纸抛光表面)

Fig. 1 Far-infrared reflection spectra of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

(Sample A and C: without any processing on the surface; Sample B: prepared together with sample C but polished by emery paper)

表 2 M₂Ba₂Cu₃O_{7-δ} 样品远红外反射谱的 5 个反射峰的频率值
 Table 2 Positions of reflection peaks in the far-infrared reflection spectra of M₂Ba₂Cu₃O_{7-δ} samples.

M	T(K)	ω_{p_1} (cm ⁻¹)	π_{p_2} (cm ⁻¹)	ω_{p_3} (cm ⁻¹)	ω_{p_4} (cm ⁻¹)	ω_{p_5} (cm ⁻¹)
Y-(A)	4.2	159.2	195.4	267.5	277.2	313.3
	100	156.7	193.5	267.5	277.8	315.2
Y-(B)	4.2	155.4	193.5	275.3	283.5	317.2
	97	155.4	191.6	276.5	282.5	318.4
Eu	4.2	159.9	174.3	271.0	280.0	316
	100	156.0	174.0	271.0	280.0	316
Sm	4.2	157.0	173.5	268	277.5	312
	100	154.5		264	277.5	312
Gd	4.2	157.4	175.5	271.9	280.0	310
	100	154.3	174.2	270.6	279.4	310

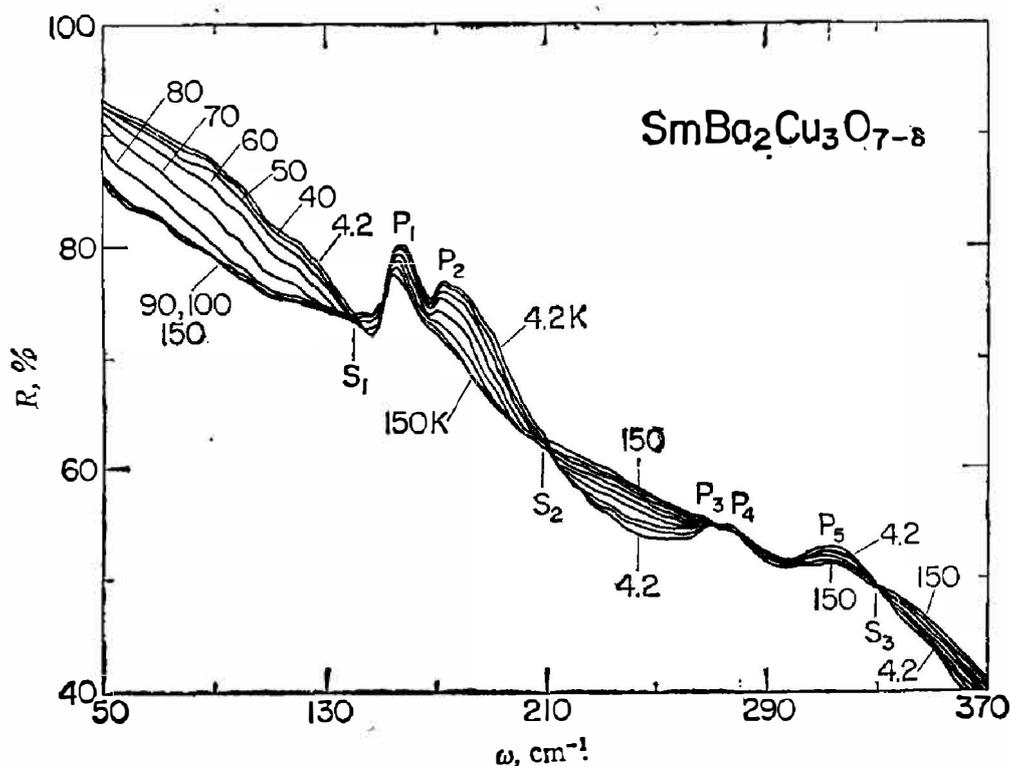
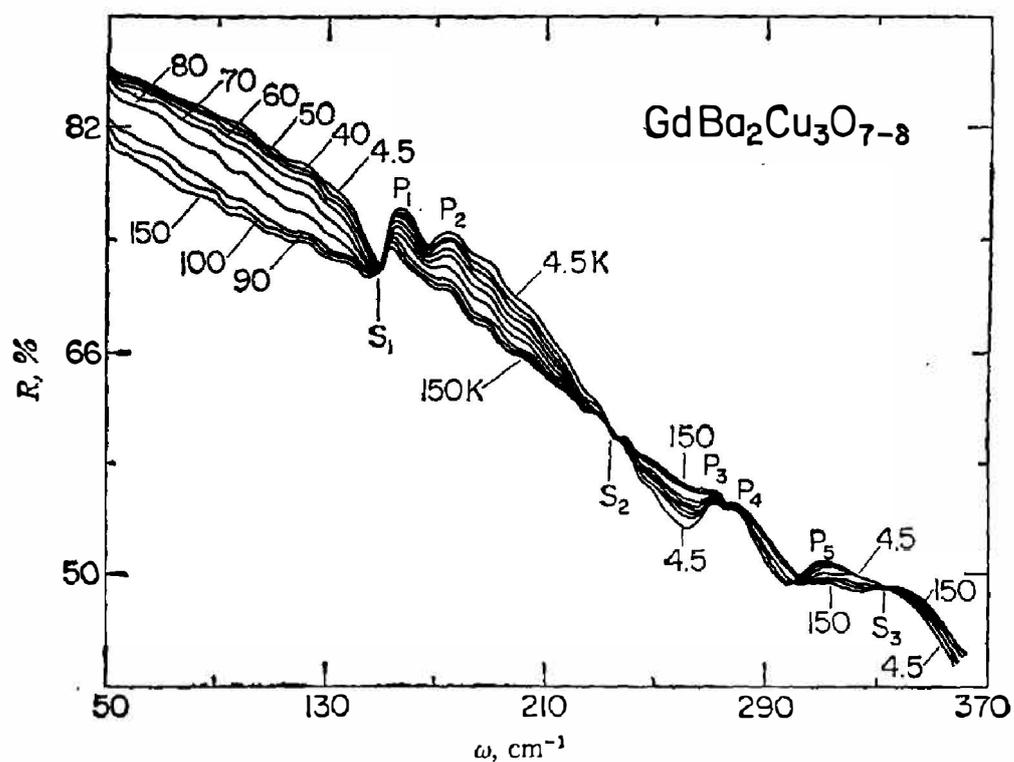
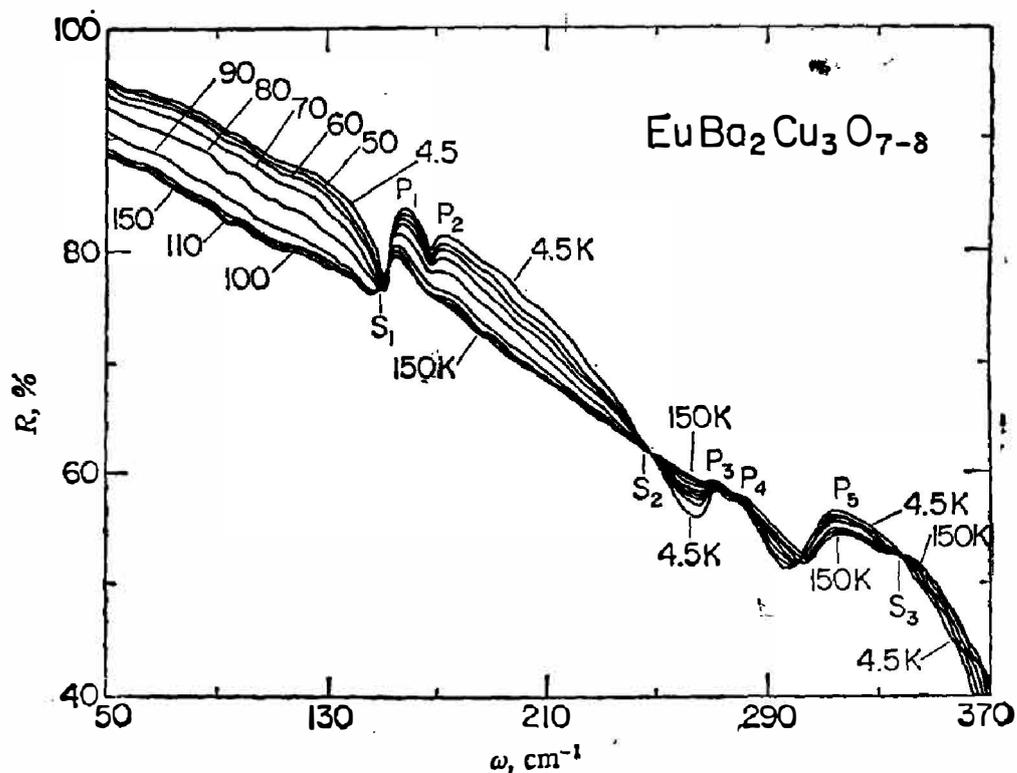


图 2 SmBa₂Cu₃O_{7-δ} 样品的远红外反射谱

Fig. 2 Far-infrared reflection spectrum of SmBa₂Cu₃O_{7-δ}.

群论研究指出, YBa₂Cu₃O₇ 有 21 个红外活动声子模^[3,4], 声子数目如此众多, 且许多振动模式叠加在一起, 所以要清楚而正确地指定这些模式是困难的。我们试就实验中发现的峰进行辨认。

比较不同 M 超导体的远红外反射谱, 我们发现它们的 p_1 , p_3 , p_4 , p_5 反射峰的位置没有明显变化, 但 p_2 反射峰的位置变化明显。对于 M=Y 的超导体, 其 $\omega_{p_2} \approx 194\text{cm}^{-1}$, 当 M 为稀土元素时, 其 $\omega_{p_2} = 175\text{cm}^{-1}$ 。这说明 p_2 与 M 元素有关, 是 M-O 离子的振动模。因为稀土元素 Eu、Gd、Sm 的原子量非常接近, 所以在等力常数近似条件下它们的振动频率移动

图 3 $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 样品的远红外反射谱Fig. 3 Far-infrared reflection spectrum of $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.图 4 $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 样品的远红外反射谱Fig. 4 Far-infrared reflection spectrum of $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

不大, Y 比其他 3 个稀土元素都轻, 所以 M=Y 超导体的 ω_{p_1} 应比 M 为其它稀土元素的超导体的 ω_{p_1} 大. 上面我们已判定 p_2 峰与 M-O 离子振动有关, 而 Cu 的原子量又远小于 M 和 Ba 元素, 所以我们认为 p_1 峰是 Ba-O 离子的振动, 而 p_3 、 p_4 、 p_5 峰则是 Cu-O 键的弯曲振动. 我们的结果和 Cardona 等人^[5]的结果不同, 在他们的 YBa₂Cu₃O_{7-δ} 远红外反射谱测量中只观察到 p_4 和 p_5 峰, 并把它们归属于位于 Y 原子层和 Ba 原子层之间的 Cu-O 面上的两个 Cu-O 键的弯曲振动, 而在我们的实验中观察到 3 个峰, 虽然 p_3 峰比较弱, 但在绝大多数样品中都能分辨出来, p_3 峰和 p_4 峰频率相差 $8\sim 10\text{cm}^{-1}$, 我们认为在 Cu-O 面上 a 轴和 b 轴上的 Cu-O 键周围环境差不多, 仅在 Cu-O 键的键长上稍有区别, 所以我们把峰 p_3 和 p_4 归属为 Cu-O 面上两个 Cu-O 键的弯曲振动, 把 p_5 归属于两个 Ba 原子层之间 Cu-O 一维链上的 Cu-O 键的弯曲振动. 对于 M=Gd 的样品, 在 p_2 和 p_3 峰之间还有些小峰, 而在 M=Y 的个别样品中能观察到 Ba-O 振动峰的分裂现象, 它们的起因还不清楚.

每一个 MBa₂Cu₃O_{7-δ} 有 3 个反转结构 s_1 、 s_2 和 s_3 , 在 s_1 和 s_3 附近, 正常态的反射率曲线互相平行或重合, 但超导态的反射率曲线形状随温度变化而有区别. 在反转点左边曲线上升, 温度越低曲线上升得越陡, 且温度降低时反射率曲线开始上升的位置向高波数方向移动. 我们认为 s_1 反转是由 Ba-O 离子振动引起的, s_3 是由 Cu-O 键振动的阻尼引起的, 因为反射峰的高度与振子的阻尼有关, s_2 与超导体的能隙相关. 目前各国科学家对于如何用远红外反射光谱确定多晶超导体的能隙, 尚存在着不同观点^[6~9]. 表 3 中我们列出了 ω_{s_1} 、 ω_{s_2} 、 ω_{s_3} 及与 ω_{s_1} 相应的比值 $\gamma=2\Delta_2/k_B T_c$. 我们是将 4.2K 的反射率曲线与 100K 的反射率曲线的相交点定为 ω_s 值的.

表 3 在 MBa₂Cu₃O_{7-δ} 样品的远红外反射谱中的反转结构位置及比值 $\gamma=2\Delta/k_B T_c$

Table 3 The positions of inversion structures and the ratio $\gamma=2\Delta/k_B T_c$ in the far-infrared spectra of MBa₂Cu₃O_{7-δ} samples.

M	ω_{s_1} (meV)	ω_{s_2} (meV)	$2\Delta_2/K_B T_c$	ω_{s_3} (meV)
Y-(A)	16.9	26.6	3.43	39.9
Y-(B)	15.9	25.2	3.25	39.7
Sm	17.4	26.2	3.34	40.4
Eu	18.7	29.5	3.80	42.2
Gd	18.5	28.9	3.60	41.2

所有样品都不是刚制备好的, M=Y 的样品已在干燥器中放置了两星期, M=Sm、Gd、Eu 样品先在干燥器中放了两个星期后又在液氮中保存了两个月. 我们的许多实验结果表明, 只要不接触高温和水, 在干燥器内存放几个月不会使样品的光谱结构发生改变. 在一般情况下, 我们不对测量样品的表面作任何处理, 但为了比较, 我们对 M=Y-(B) 的样品进行表面抛光, 并用金相砂纸磨去薄薄一层, M=Y-(B) 和 M=Y-(C) 样品是用同一炉中并列的两块样品和完全相同的工艺制备的, 比较它们的远红外光谱, 可以观察到在低波数范围 M=Y-(C) 样品的反射率曲线有比较陡的上升, 说明样品表面与内部存在着一些差别, 这是由于在制备过程中样品表面与氧的交换比较充分. 图 1~4 中所有的测量样品都是在流动氧气中烧结、退火制备而成的. 而图 5 的样品 M=Y-(D) 是在空气中制备的, 它同样具备 5 个反射峰和 3 处反转结构, 但它的反射率随波数的增加降低很快. 从大量样品的测

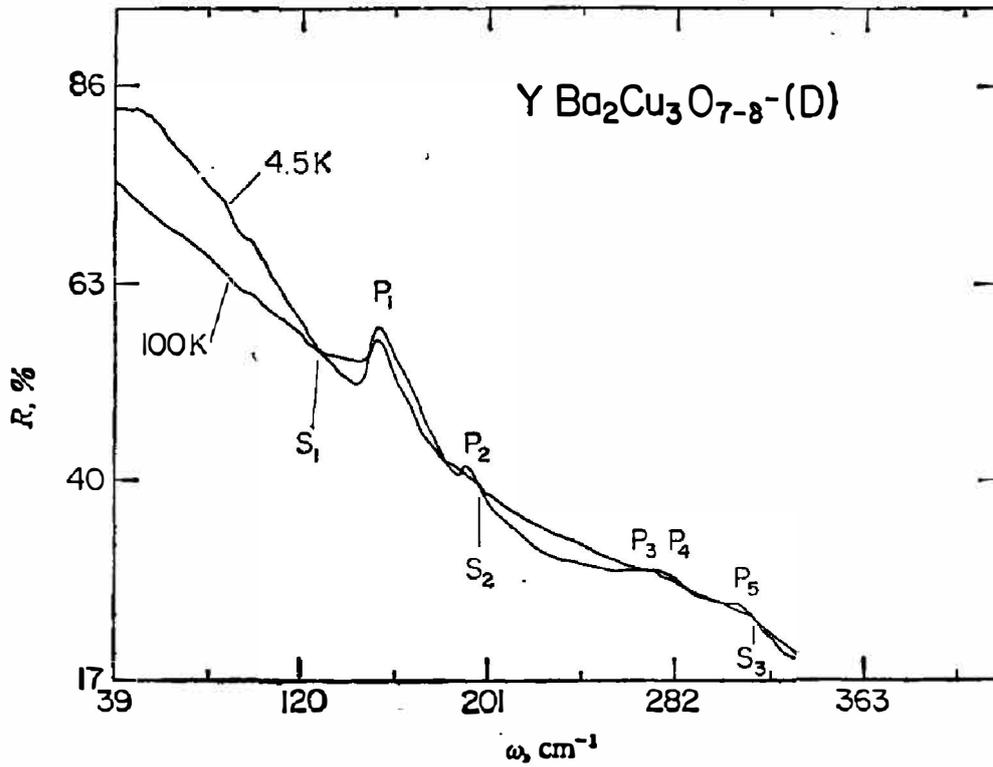


图 5 在空气中烧结的 YBa₂Cu₃O_{7-δ}-(D) 样品的远红外反射谱

Fig. 5 Far-infrared reflection spectrum of YBa₂Cu₃O_{7-δ}-(D) sintered in air.

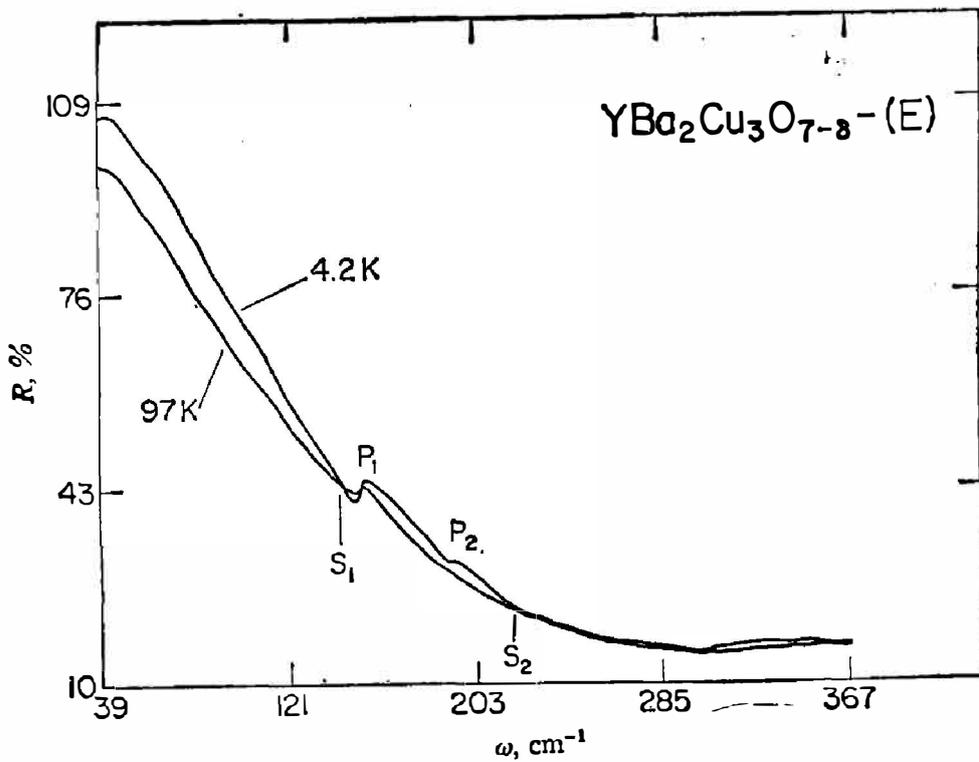


图 6 一次烧结 YBa₂Cu₃O_{7-δ}-(E) 样品的远红外反射光谱

Fig. 6 Far-infrared reflection spectra of YBa₂Cu₃O_{7-δ}-(E) sintered in oxygen once (without the procedures of grinding and sintering once again).

试中我们得到经验值: 对于在流动氧气氛中烧结和退火的样品, 其 $R(50\text{cm}^{-1})/R(300\text{cm}^{-1}) \approx 2$, 对于在空气中烧结和退火的样品, 其 $R(50\text{cm}^{-1})/R(300\text{cm}^{-1}) = 3 \sim 4$, 这是低氧接触的结果. 图 6 显示 $M=Y-(E)$ 样品的远红外反射谱, $M=Y-(E)$ 是一次烧结样品(没经过再一次的研磨、烧结、退火等工艺), 它的 Cu-O 键振动和反转结构 s_3 都不明显, 这也说明氧在烧结过程中扮演了重要角色.

3. 中红外反射谱和透射谱

图 7 是 $\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 的室温中红外反射谱, 在 $350 \sim 1600\text{cm}^{-1}$ 范围内, 各样品都有 2 个峰, 在 $1600 \sim 3000\text{cm}^{-1}$ 内没有结构. 对于所有样品, 位于 $\omega \approx 580\text{cm}^{-1}$ 的反射峰是共有的; 对于 $M=Y$ 的样品, 另有一个反射峰位于 850cm^{-1} ; 对其它 $M=Eu, Gd, Sm$ 的样品, 另一个峰在 1050cm^{-1} 附近. $M=Y-(E)$ 样品是在空气中制备的 ($T_c=82\text{K}$), 在它的曲线上我们同样观察到位于 580cm^{-1} 的反射峰. 我们认为 $\omega \approx 580\text{cm}^{-1}$ 的反射峰与氧含量关系不大, 是沿着 c 轴的 Cu-O 键的伸缩振动, 位于 850cm^{-1} 和 1050cm^{-1} 的反射峰可能涉及到 Y 和稀土元素的双声子或多声子过程.

图 8 是 $\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 样品的室温中红外透射谱, 表 4 列出了它们共有的红外特征吸收峰 N_1 和 N_2 的峰位. Stavola 等人^[10]在四方相的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 样品中观察到 N_1 , 他们认为这个吸收峰与 Cu-O 面上的 Cu-O 键的振动有关, 而我们在不同 M 的正交相样品中都观察到此峰. 在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 样品中, 当氧的含量降低时, 样品的 T_c 将下降, 它的晶格常数 b 将缩短, 而晶格常数 a 和 c 将增长^[11~12], 这意味着沿着 b 轴 Cu-O 键的振动频率将增大, 沿着 c 轴的 Cu-O 键的振动频率将缩小. 为了比较, 我们测量了在空气中烧结的样品 $M=Gd(2)$ 和 $M=Y-(F)$, 它们的 T_c 在 84K 左右. 将它们的光谱与在流动氧气中烧结的氧含量较高样品的光谱进行比较, 发现它们的 N_1 峰值增大而 N_2 峰值减小, 所以我们认为 N_1 峰与沿着

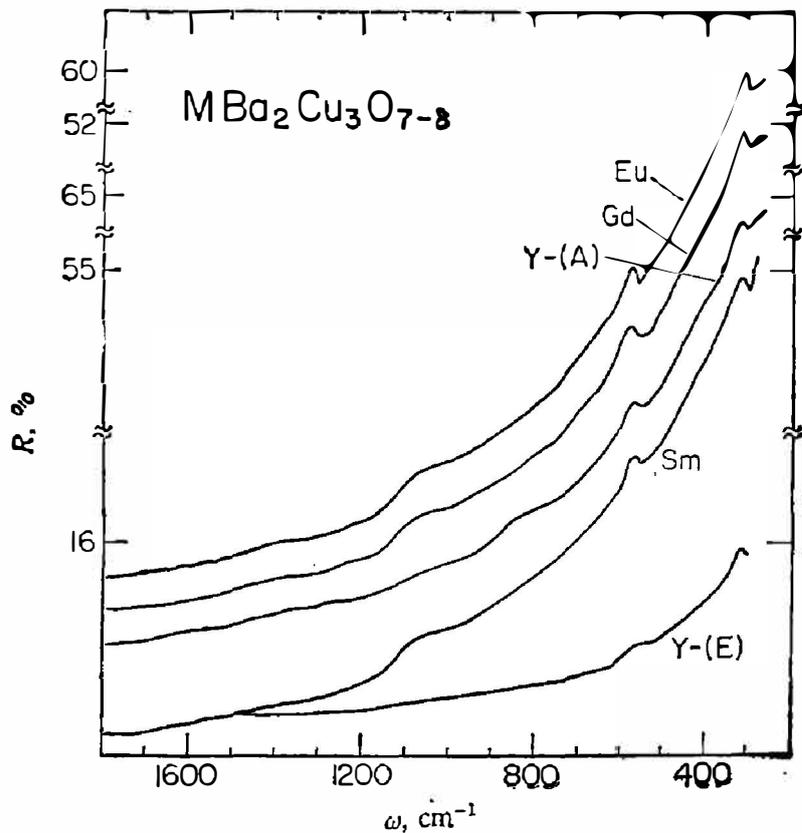


图 7 $\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 样品的红外反射谱
($M=Y-(A)$, $M=Sm, Gd, Eu$ 在流动氧气氛中烧结;
 $M=Y-(E)$: 在空气中烧结)

Fig. 7 Infrared reflection spectra of $\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.
(Samples for $M=Y-(A)$, $M=Sm$, $M=Gd$ and $M=Eu$, were sintered in flowing oxygen; but sample for $M=Y-(E)$, sintered in air.)

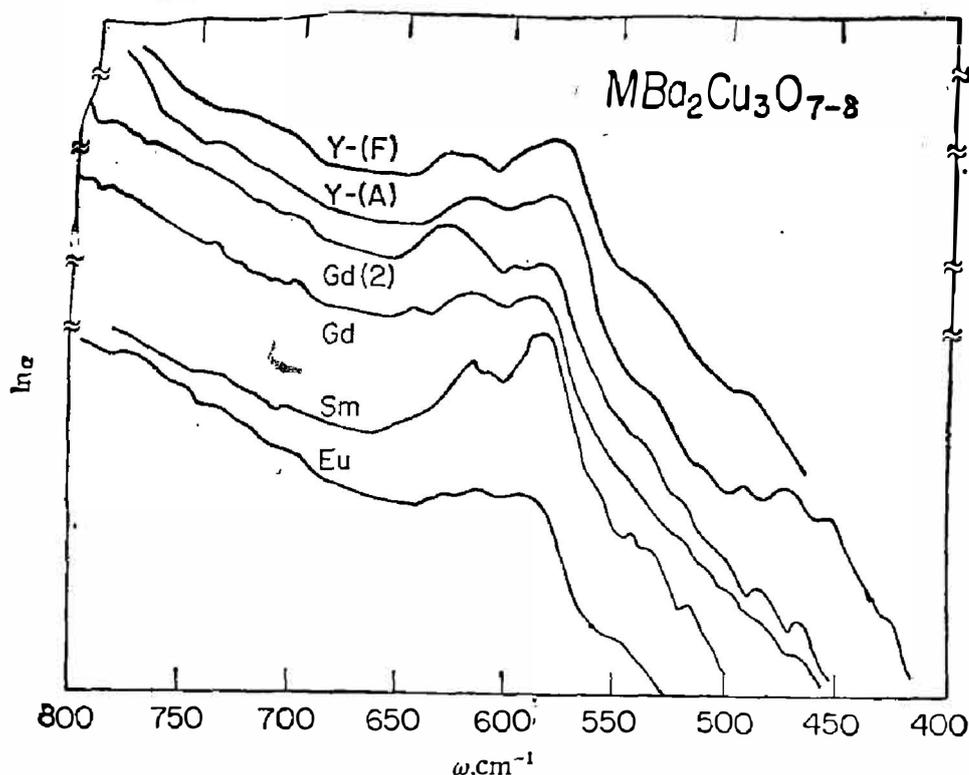


图 8 $MBa_2Cu_3O_{7-8}$ 样品的红外吸收谱

($M=Y-(A)$ 、 $M=Sm$ 、 Gd 、 Eu 在流动氧气氛中烧结; $M=Gd(2)$ 和 $M=Y-(F)$ 在空气中烧结)

Fig. 8 Infrared absorption spectra of $MBa_2Cu_3O_{7-8}$.

(Samples for $M=Y-(A)$, $M=Sm$, $M=Gd(1)$, $M=Eu$, all sintered in flowing oxygen; but samples for $M=Ga(2)$ and $M=Y-(F)$ sintered in air.)

表 4 $MBa_2Cu_3O_{7-8}$ 样品的红外吸收峰的频率值

Table 4 The positions of absorption peaks in the infrared absorption spectra of $MBa_2Cu_3O_{7-8}$ samples.

M	$N_1(\text{cm}^{-1})$	$N_2(\text{cm}^{-1})$
Y-(A)	618	580
Y-(E)	630	577
Sm	617	583
Eu	615	585
Gd	617	590
Gd(2)	627	583

b 轴的 Cu-O 键振动有关, 而 N_2 峰与沿 c 轴的 Cu-O 键振动有关. 中子衍射和其它实验告诉我们: 氧含量的改变最初是发生在 Cu-O 一维链上的, N_1 应与 Cu-O 一维链有关, 可能是 Cu-O 一维链上的氧空位引起靠近 Cu-O 键的定域振动所致.

致谢——感谢中国科学院上海冶金研究所蔡培新, 冷静民等同志在中红外吸收谱实验过程中给予的热情帮助.

参 考 文 献

- [1] Cava R. J. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **58** (1987), 1678.
 [2] Tarascon M. et al., *Phys. Rev.*, **B36** (1987), 226.
 [3] Izumi F. et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26** (1987), L649.
 [4] Siegrist T. et al., *Phys. Rev.*, **B35** (1987), 7137.
 [5] Cardona M. et al., *Solid State Commun.*, **64** (1987), 727.
 [6] Ose W. et al., *Phys.*, **B70** (1988), 307.
 [7] Bonn D. A. et al., *Phys. Rev.*, **B37** (1988), 1574.
 [8] Ye Hong Juan. et al., *Phys. Rev.*, **B36** (1987), 8802.
 [9] Ye Hong Juan et al., *Chin. Phys. Lett.*, **5** (1988), 161.
 [10] Stavola M. et al., *Phys. Rev.*, **B36** (1987), 850.
 [11] Batlogg C.B., in "Novel Mechanisms of Superconductivity", Ed. by S. A. Wolf and V. Z. Werder, Plenum Press, New York, 1987.
 [12] Sawada H. et al., *Jap. J. Appl. Phys.*, **26** (1987), L1054.

INFRARED SPECTRA OF SUPERCONDUCTOR MBa₂Cu₃O_{7-δ} (M = Y, Sm, Gd, Eu)

YE HONGJUAN, YU ZHIYI, LU WEI, CHEN JIANXIANG, SHEN XUECHU
 (Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics,
 Academia Sinica, 200083, Shanghai, China)

CAO NING, ZHENG JIAQI, CHEN XICHEN
 (Institute of Physics, Academia Sinica, 100080, Beijing, China)

ABSTRACT

The reflection and transmission spectra of the polycrystalline superconductors MBa₂Cu₃O_{7-δ} (M=Y, Sm, Gd, Eu) are reported. Five characteristic reflection peaks and three inversion structures have been observed in the far-infrared (40~360cm⁻¹) reflection spectra common to all these materials. In the mid-infrared region, there is another characteristic reflection peak of 580cm⁻¹. In the absorption spectra two peaks have been found at 580~590 and 615~627cm⁻¹. Vibration modes corresponding to these peaks are analyzed and the ratio $\gamma = 2\Delta/k_B T_c$ is determined from the inversion structure.