

掺杂 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_y$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Al}, \text{Zn}$) 红外光谱的研究*

陈建民 谢晓明 赵永刚 蔡培新 谢雷鸣

(中国科学院上海冶金研究所材料物理研究室, 上海, 200050)

首先报道并系统地研究了掺杂 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_y$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Al}, \text{Zn}$) 体系的红外光谱, 证明了 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 中: $p_1(630\text{ cm}^{-1})$ 红外峰在正交相中确实属于一维 $\text{Cu}-\text{O}$ 链上氧空位诱导的准局域模和 a 轴上 $\text{Cu}_1-\text{O}_5-\text{Cu}_1$ 局域模的叠加; $p_2(580\text{ cm}^{-1})$ 红外峰在高氧相中不能观测到是由于受二维电子气的屏蔽, 而并非是二维 CuO_2 网络中氧空位诱发的 $\text{Cu}-\text{O}$ 准局域振动模; $p_3(550\text{ cm}^{-1})$ 红外峰即沿 c 轴 $\text{O}_4-\text{Cu}_1-\text{O}_4$ 局域振动模, 由于 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 的二维特性不受二维电子气的屏蔽效应的影响, 因此它在正交相和四角相强度变化不明显. 同时还讨论了掺杂对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超导电性及结构的影响.

关键词: 高温超导, YBaCuO , 红外光谱, 掺杂.

1 引言

自从1986年高温超导发现以来, 对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 体系红外光谱^[1-9]的研究一直非常热门. 随着理论和实验工作的不断深入, 对 Y 系红外吸收峰的指认及这些峰与结构和超导电性的关系, 正逐步为人们所了解. 但对其中某些红外光谱的基本特征的解释至今没能给出令人信服的证明, 例如, 在高氧相 $\text{YBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$ 的声子吸收谱很弱^[1-6], 几乎难以观察到, 随氧含量的降低才逐渐显露出来. 目前对此现象有两种解释, T. S. Shi^[6] 认为, 在 Y 系中红外吸收峰的强度与氧空位有关, 完整的一维 $\text{Cu}-\text{O}$ 链和二维 $\text{Cu}-\text{O}$ 网络的氧原子振动构成连续声子谱, 为出现红外吸收峰, 不仅要求相应的振动模式必须具有红外活性, 而且要求声子态密度有奇点, 氧空位的引入切断了一维 $\text{Cu}-\text{O}$ 链和二维 $\text{Cu}-\text{O}$ 网络, 同时也影响了周围近邻的 $\text{Cu}-\text{O}$ 键的力常数, 从而导致声子态密度的再分布和出现峰值的可能. 因而, 他们推测 Y 系中 630 和 580 cm^{-1} 红外峰随淬火温度升高出现并逐渐变强是由于氧空位诱发了准局域模, 其行为与氢化非晶硅中由于氢饱和硅的悬键在 210 cm^{-1} 附近产生的准局域模相似^[10]. 另一种普遍解释是^[2-5], 由于高氧相中载流子浓度高, 从而对声子模的屏蔽效应

本文1991年6月21日收到, 修改稿1991年8月12日收到.

• 本工作受国家超导攻关中心资助.

也很大, 导致声子吸收结构湮灭于载流子吸收的背景中, 载流子浓度随氧空位的引入而降低, 声子吸收峰才慢慢显示出来, 这两种解释虽能自圆其说, 但都没有直接证据, 尤其对第一种解释, 在 Y 系中引入氧空位时, 其电阻率也就随之升高, 载流子屏蔽降低, 使得两种因素难以分辨. 因而关键是找到一种实验方法, 使 Y 系结构不变, 同时在氧空位减少或不变的情况下提高电阻率, 研究这些红外峰强度对应的行为, 就能判断以上两种解释正确与否.

对于掺杂 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_y$ ($M = \text{Fe}, \text{Al}, \text{Zn}$) 体系^[11~15], 由于 Fe 和 Al 只占据 Cu(1) 位置, 即 Cu—O 链中的 Cu 的位置, 而不影响 CuO_2 二维网络, Zn 只占据 CuO_2 二维网络, 而不引入一维链上的氧空位, 同时掺杂后体系的电阻率都提高, 载流子的屏蔽作用降低, 因而对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_y$ ($M = \text{Fe}, \text{Al}, \text{Zn}$) 红外光谱的研究可以令人信服地弄清 Y 系中红外吸收谱的本质及其掺杂行为与超导电性和结构的关系.

2 实 验

$\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_y$ ($M = \text{Fe}, \text{Al}, \text{Zn}$) 系列样品采用固相反应方法制备. 用高纯 BaCO_3 , Y_2O_3 , CuO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 和 ZnO (99.99%) 粉末以原子比 $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu}:\text{M} = 1:2:(3-x):x$ ($M = \text{Fe}, \text{Al}, \text{Zn}$) 充分混合研磨, 在 900°C 预烧 15 h, 碾碎压块后再在空气中 950°C 下固相反应 15 h, 缓慢炉冷至室温, X 光粉末衍射分析表明我们用于红外测量的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_y$ 试样为单纯相. 对于 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}(\text{Fe}_x, \text{Al}_x)\text{O}_y$, 当 $x \leq 0.1$ 时在液氮温度呈超导特性, $x \geq 0.2$ 时 $R(T)$ 呈半导体特性; 在 $x = 0.05$ 处发生从正交相向四角相的转变. 对于 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_y$, 在 $x > 0.3$ 时有杂相出现, 但无从正交相向四角相的转变.

等时退火在管状炉中进行, 样品在各恒定温度下均保温 10 h, 然后连同石英管一起快速淬入冰水以得到氧含量不同的样品. 将 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_y$ 研磨成粉状后与 KBr 粉以 1:100 的重量比配制, 压成直径 13 mm, 重 200 mg 的 KBr 压片作为红外测试样品. 红外光谱测量用 Nicolet 7199 O 型傅里叶变换光谱仪进行, 扫描 300 次, 分辨率为 4 cm^{-1} .

3 结果和讨论

图 1 给出了 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ 炉冷样品的红外光谱随掺杂浓度 x 的变化, 在频率 700 cm^{-1} 以上未发现本征吸收峰. 但在 $700 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ (Cu—O 伸缩振动频段) 观测到了 5 个红外吸收峰, 其中 $p_1(630 \text{ cm}^{-1})$, $p_2(580 \text{ cm}^{-1})$ 和 $p_3(550 \text{ cm}^{-1})$ 共存于 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 的红外光谱中, 新峰 $p_4(660 \text{ cm}^{-1})$ 和 $p_5(646 \text{ cm}^{-1})$ 频率较高, 且随 x 的增加而增加, 我们推测它们与 Fe—O 振动模有关.

图 2 给出了 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_y$ 掺杂炉冷样品的红外吸收光谱, 与图 1 有明显的相似之处, p_6 峰随 x 的增加逐渐出现并增强, p_6 峰对应于图 1 中的 $p_4(660 \text{ cm}^{-1})$ 和 $p_5(646 \text{ cm}^{-1})$ 峰, 也许由于 Al—O 键的力常数比 Fe—O 键小, 从而使 p_6 峰频率降低.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_y$ 不同掺杂浓度的炉冷样品的红外吸收光谱如图 3 所示, 新峰 p_7 峰强度随 x 增加而增强, 其频率较低 (534 cm^{-1}), 这与 ZnO 的本征频率较低 (500 cm^{-1})^[16] 及 Zn—O 键的力常数较小一致, 因此我们认为 p_7 峰与 Zn 掺杂浓度有关, 是 CuO_2 二维网络

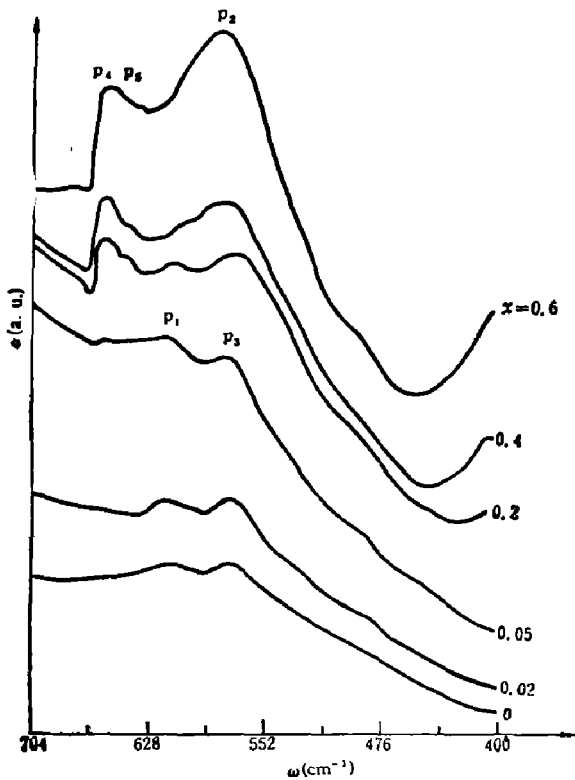


图 1 炉冷掺铁 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ 样品的红外光谱

Fig. 1 The IR spectra of the furnace-cooled $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ samples

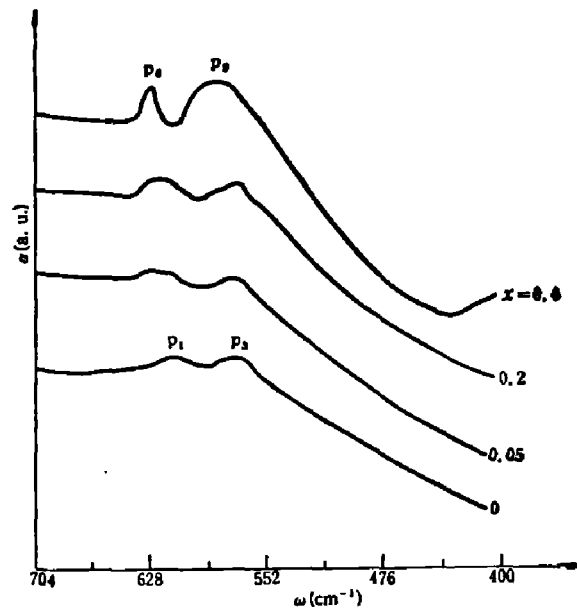


图 2 炉冷掺铝 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_y$ 样品的红外光谱

Fig. 2 The IR spectra of the furnace-cooled $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_y$ samples

上 $\text{Zn}-\text{O}$ 振动 B_{2u} 和 B_{3u} 模式的叠加。

为了比较起见, 我们把未掺杂 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 在不同热平衡温度下淬火样品的红外光谱示于图 4. 根据群论分析可知, 在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 四角相中, $\text{Cu}-\text{O}$ 伸缩振动的红外活性模式为 (B_{1u}, B_{2u}, E_u) . 我们已经系统报道了 p_1 , p_2 和 p_3 本征吸收峰与 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 结构、氧含量及超导电性的关系^[6~9], 并结合群论对这些峰进行了指认: p_2 峰对应于四角相二维 CuO_2 网络中 $\text{Cu}-\text{O}$ 伸缩振动的 E_u 模式; p_3 峰对应于 c 轴 $\text{O}_4-\text{Cu}_1-\text{O}_4$ 反对称 B_{1u} 模式; p_1 峰在四角相中是 a, b 轴上 $\text{Cu}_1-\text{O}-\text{Cu}_1$ 反对称振动 B_{2u} 模式, 在正交相中, 对应于 a 轴上 $\text{Cu}_1-\text{O}_5-\text{Cu}_1$ 及 $\text{Cu}-\text{O}$ 一维链上 $\text{Cu}-\text{O}$ 反对称振动的叠加. B_{1u} 、 B_{2u} 和 E_u 模式的振动方向示于图 5. p_2 峰在高氧相观测不到, 当 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 进入四方相时才逐渐变强, 直到成为最强峰. 从图 1~4 的实验结果可以得出以下几点规律:

(1) p_3 (550 cm^{-1}) 峰强度随样品实验条件的改变 (如是否掺杂, 掺杂浓度大小, 在高温热平衡条件下淬火温度变化) 没有明显的变化, 也就是说, 它对样品的电阻率及氧空位的改变不敏感.

(2) 电阻率较低的样品未出现 p_2 (580 cm^{-1}) 峰, 但由于掺杂或高温淬火使样品电阻率升高时, p_2 随电阻率的升高逐渐增强. 它的出现与是否存在氧空位没有关系, 此峰在炉冷掺杂 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_y$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Al}, \text{Zn}$) 样品的红外光谱中出现足以证明这一点.

(3) p_1 峰 (630 cm^{-1}) 的出现确实与氧空位有关. 在掺 Zn 样品中, 由于 Zn 掺在二维

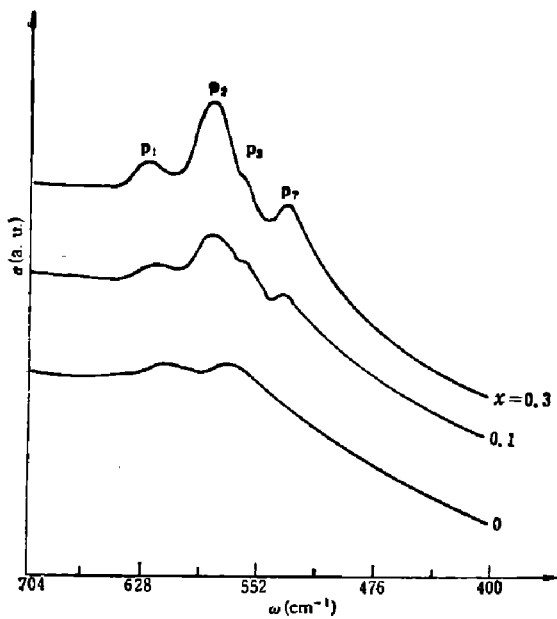


图3 炉冷掺锌 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_y$ 样品的红外光谱

Fig. 3 The IR spectra of the furnace-cooled $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_y$ Samples

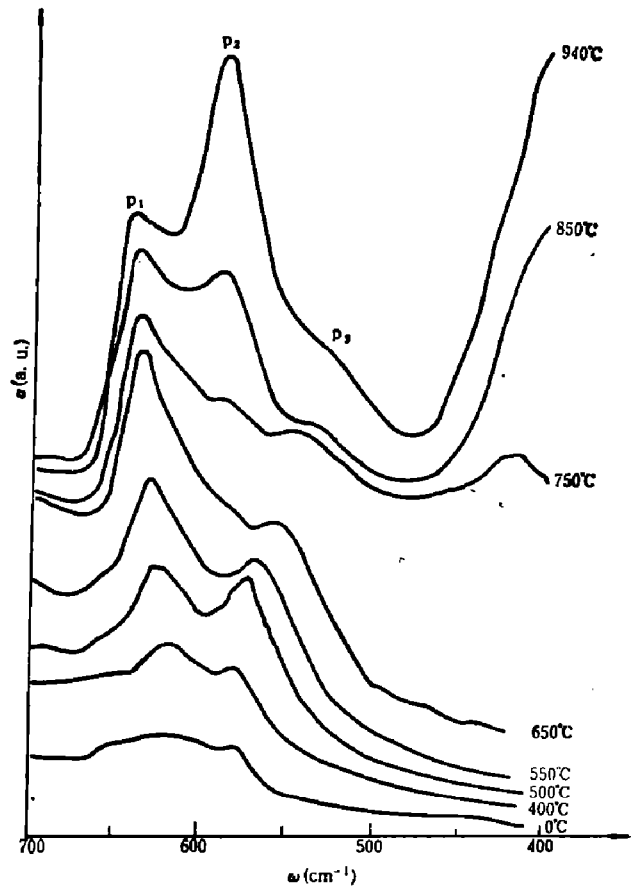


图4 不同热平衡温度淬火 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 样品的红外光谱

Fig. 4 The IR spectra of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ samples quenched at various thermal equilibrium temperatures

CuO_2 网络中, 尽管掺杂使样品电阻率提高而出现 p_2 峰, 但是没有氧空位引入, 因而 p_1 峰较弱. 在掺 Fe 和 Al 的样品中, 一维链上的氧空位减少, 从而导致 p_1 峰消失. 另一方面, 对未掺杂的样品 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 样品, p_1 峰随淬火温度的升高 ($\leq 750^\circ\text{C}$) 而迅速增强 (氧含量从 7 变到 6.5), 但这一过程中样品的电阻率改变并不很大.

我们用 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 二维层状模型来解释以上实验结果. 众所周知, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 的各向异性很强, 沿 ab 平面为金属性, 沿 c 轴呈半导体性. 由于各红外活性振动模偏振方向不同 (如图 5 所示), 因而二维载流子对其影响也不同. 对于光在固体中的传播, 其强度由于载流子的吸收引起的衰减为^[17]

$$I(x) = I(0)e^{-\alpha x}, \quad (1)$$

其中 $\alpha = 2\omega n_2/c$, n_2 为复数折射率 $n_s = n_1 + in_2$ 的虚部, ω 为入射光的角频率, 穿透深度为 $d = 1/\alpha$. 当光沿 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 的 c 轴方向传播时, 有

$$n_2^2 = \left(\frac{1}{2}\right) \varepsilon_{ab} \left[\sqrt{1 + \frac{\sigma_{ab}^2}{\omega^2 \varepsilon_{ab}^2 \varepsilon_0^2}} - 1 \right]. \quad (2)$$

在高氧相中, $1/\sigma = 5 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$, $\varepsilon_{ab} = 45$ ^[18], 取光频率为 600 cm^{-1} , 沿 c 方向的穿透深度为

$d_{\perp} = 0.90 \mu\text{m}$. 经高温淬火而失氧的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ 样品, 电阻率为 $1/\sigma = 200 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$, 沿 c 方向的穿透深度变为 $d_{\perp} = 35.5 \mu\text{m}$.

由计算可知, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 样品从超导体变成半导体后, 光沿 c 轴的传播的穿透深度变化了约 39 倍. 虽然在 KBr 压片中的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_y$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Al}, \text{Zn}$) 晶粒方向是杂乱的, 但我们总可以把入射光分解为垂直于 c 轴和平行于 c 轴来处理. 在实验室中, 红外样品是用研磨后的超导粉和 KBr 混合压片法制成, 用扫描电镜观察研磨后的超导粉末的颗粒尺寸平均为 $2\sim 3 \mu\text{m}$, 因而对于 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 超导样品, 电场沿 ab 方向分量的穿透深度只有 $0.90 \mu\text{m}$, 无法穿透一个晶粒, 因而难以观察到沿 ab 面内的振动模式. 随样品电阻率的升高, 红外光沿 c 轴的穿透深度增加, 这些振动模式才逐渐显示出来. P_2 (580 cm^{-1}) 峰与氧空位是否存在无关, 只要样品的电阻率增加到一定值就出现, 并随电阻率的增加而变强, 就是受二维电子气屏蔽之影响.

众所周知, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 呈二维特性, c 轴方向的电阻率为半导体型, 并且 $\rho_{1c}/\rho_{\perp c} \approx 10^3$, 其穿透深度约为 $20 \mu\text{m}$, 因而 P_3 峰在高氧相也能被观察到(图 4), 并且强度不会象 ab 平面内的振动模的强度变化那样大. 我们的实验结果与这一分析十分吻合. P_3 峰在高氧相, 低氧相及各种掺杂相中, 强度变化都不大.

在掺 Zn 的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_y$ 的红外光谱图中 P_1 峰不是十分强, 但 P_2 峰却随 Zn 的掺杂出现, 并且迅速变强, 这一事实表明 P_1 峰是氧空位引起的准局域模. 另一方面, 霍尔效应及室温电阻测量表明^[19], 650°C 以下淬火的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 样品(氧含量大于 6.5)的载流子浓度及室温电阻率无明显变化, 因此载流子对声子模的屏蔽变化也应当不大, 但从图 4 可知 P_1 峰的强度随淬火温度从 350°C 到 650°C 明显增强, 这是氧空位增多使一维 $\text{Cu}-\text{O}$ 链振动局域化及 a 轴上出现氧原子形成 $\text{Cu}_1-\text{O}_5-\text{Cu}_1$ 局域振动中心而引起的. 当然, P_1 峰也存在载流子屏蔽效应的影响, 如我们在实验中发现 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 高温淬火的 IR 光谱中, 当淬火温度 $T_0 > 750^\circ\text{C}$ 时, P_1 峰强度不但不减弱反而迅速增强, 直到 $T_0 > 850^\circ\text{C}$ 才下降^[7]. 虽然当 $T_0 > 750^\circ\text{C}$ 时, 氧含量减少使 $\text{Cu}_1-\text{O}-\text{Cu}_1$ 振动中心数目减少, 但此时屏蔽效应减弱对峰强的影响更大, 因此使得该峰强度反而变强. 当 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 的淬火温度大于 900°C 时, P_2 峰的强度超过 P_1 峰. 这是因为随着淬火温度的升高 δ 趋近于 1, $\text{Cu}_1-\text{O}_1-\text{Cu}_1$ 的

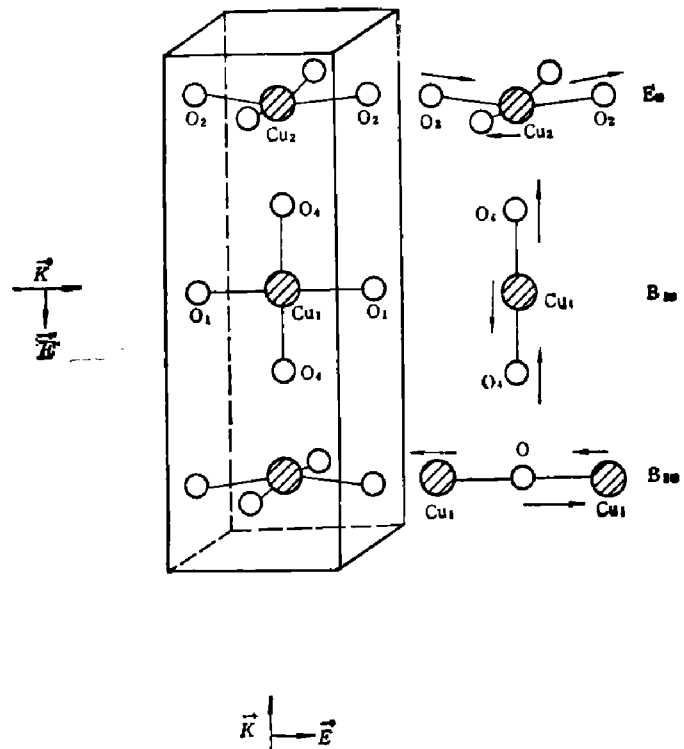


图 5 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 简化结构图及其四角相红外活性 $\text{Cu}-\text{O}$ 伸缩振动模式和振动方向(\vec{K} 表示入射光的方向, \vec{E} 为电场方向)

Fig. 5 The simplified structure of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ and the IR active $\text{Cu}-\text{O}$ stretching vibrational modes in the tetragonal phase (\vec{K} : the direction of incident light; \vec{E} : the electric field)

局域振动中心数目急剧减少所致。总之,无论在正交相还是四角相,氧空位是否存在决定了 P_1 峰是否出现。

另外还有两个实验现象值得注意。第一是 P_2 峰强度对掺 Zn 浓度特别敏感,从以上讨论可知 P_2 峰强度的变化直接反应自由载流子浓度的变化,也就是说,在掺杂浓度一定的情况下,掺 Zn 使自由载流子降低比掺 Al 和 Fe 要快得多。Zn 是掺在 CuO_2 二维网络上,而 Fe 和 Al 则掺在 Cu—O 一维链上^[11-15],因而从我们的红外研究结果可看出,二维网络比一维链对高温超导电性要重要的多。对掺杂 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_y$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Al}, \text{Zn}$) 样品超导电性的测量也证明了这一点。第二,从图 1 可知,掺 Fe 时与 Fe 有关的 p_4 峰比 p_5 峰强的多。假设 Fe—O 和 Cu—O 的力常数分别为 f_1 和 f_2 , 则 Fe—O—Fe , Fe—O—Cu 和 Cu—O—Cu 振动中心的频率为 $\omega_1 \approx \sqrt{\frac{2f_1}{m}}$, $\omega_2 \approx \sqrt{\frac{f_1+f_2}{m}}$ 和 $\omega_3 \approx \sqrt{\frac{2f_2}{m}}$ 。如果我们把 p_4 (660 cm^{-1}) 峰和 p_5 (646 cm^{-1}) 峰分别归属于 Fe—O—Fe 和 Fe—O—Cu 振动中心, 则可以得到, Cu—O—Cu 伸缩振动频率 $\omega_3 = 632 \text{ cm}^{-1}$, 这与我们四角相 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 中 p_1 峰 (635 cm^{-1}) 符合得很好。 p_4 峰比 p_5 峰强, 表示 Fe—O—Fe 振动中心数目远比 Fe—O—Cu 多。在测定掺铁 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ 的氧含量时发现^[13], 每增加两个铁原子就增加一个氧原子, 根据一个晶胞内价态平衡原则, 这个增加的氧原子必定在 a 轴上并形成 $\text{Fe—O}_s\text{—Fe}$ 构型。我们的红外结果也表明 Fe 原子在 a 轴上有形成这种构型的趋势, 这可能与铁原子带有磁性, 其自旋的相互作用力导致了 Fe 原子之间的相互吸引有关。

4 结 论

本文证明了 Y 系中, 在高氧相中观察不到 p_2 (580 cm^{-1}) 峰是由于受到 CuO_2 二维网络中载流子的屏蔽。 P_3 (550 cm^{-1}) 峰由于沿 c 轴方向振动, 因此受二维载流子屏蔽较小, 以至于在高氧相也能被观察到, 并且随样品电阻率的变化不十分敏感。 p_1 (630 cm^{-1}) IR 峰的出现与氧空位有关, 在正交相是氧空位诱导的一维 Cu—O 链振动准局域模和 a 轴 $\text{Cu}_1\text{—O}_s\text{—Cu}_1$ 局域振动模的叠加, 在四角相是 a, b 轴上 $\text{Cu}_1\text{—O—Cu}_1$ 的反对称局域振动模。从掺 Zn 对 p_2 峰强度的影响看, 掺 Zn 引起自由载流子浓度下降比掺 Fe 和 Al 要大得多, 这是由于 Zn 是掺入二维 CuO_2 网络, 而 Fe 和 Al 是掺入一维 Cu—O 链, 因而二维 CuO_2 网络对超导电性的影响比一维 Cu—O 链重要。由于 Fe 原子有磁性, 其自旋之间的相互作用使 a 轴上有形成 $\text{Fe—O}_s\text{—Fe}$ 构型的趋势。

致谢: 在本工作中, 作者与施天生, 陈廷国教授进行了有益的讨论; 顾惠芳同志在红外测试上提供了帮助, 一并表示感谢。

参 考 文 献

- 1 An D A, Greeden J E, Stager C V et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1987 : **58**: 2249
- 2 Stavola M, Krol D M, Weber W et al. *Phys. Rev.*, 1987: **B36**: 850
- 3 Wrobel J M, Wang S, Gygax S et al. *Phys. Rev.*, 1987; **B36**: 2368
- 4 Sugai S. *Phys. Rev.*, 1987; **B36**: 7133
- 5 Burns G, Dacol F H, Freitas P P et al. *Phys. Rev.*, 1988; **B37**: 5171
- 6 Shi T S, Zhao Y G, Cai P X et al. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1988: **148**: 715
- 7 Chen J M, Zhao Y G, Zhao X A et al. *Chinese Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 1989; **8**: 241
- 8 Chen J M, Xie L M, Zhao Y G et al. *Physica C*, 1989; **159**: 137
- 9 Zhao Y G, Xie L M, Chen J M et al. *J. Phys. Condens Matter*, 1989; **1**: 8235
- 10 Shen S C, Fang C J, Cardona M et al. *Phys. Rev.*, 1980; **B22**: 2913
- 11 Mehbod M, Wyder P. *Phys. Rev.*, 1987; **B36**: 8819
- 12 Kistenmacher T J. *Phys. Rev.*, 1988; **B38**: 8862
- 13 Tarascon J M, Barbour P, Miceli P F et al. *Phys. Rev.*, 1988; **B37**: 7458
- 14 Simopoulos A, Niarchos D. *Phys. Rev.*, 1988; **B38**: 8931
- 15 Tao Y K, Swinnea J S, Manthiram A et al. *J Mater. Res.*, 1988; **3**: 248
- 16 Nyquist R A, Kagel R O. *Infrared Spectra of Inorganic Compounds* ($3800 \sim 45 \text{cm}^{-1}$), New York and London: Academic Press, 1971: 221
- 17 Griffiths D J. *Introduction to Electrodynamics*, Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1981: 325
- 18 Goncharov A F, Zhizhin G N, Kiselev S A et al. *Phys Lett.*, 1988; **A133**: 163
- 19 Wang Z Z, Iayhad J, Ong N P. *Phys. Rev.*, 1987; **B36**: 7223

STUDY OF INFRARED ABSORPTION SPECTRA IN THE YBa₂Cu_{3-x}M_xO_y (M = Fe, Al, Zn) SYSTEM

CHEN JIANMIN, XIE XIAOMING, ZHAO YONGANG,
CAI PEIXIN, XIE LEIMING,

(Shanghai Institute of Metallurgy, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

The infrared absorption spectra of the doped YBa₂Cu_{3-x}M_xO_y (M = Fe, Al, Zn) systems are systematically and unprecedentedly investigated. It is verified that the p₁(630cm⁻¹) IR peak in the YBa₂Cu₃O_{7-δ} orthorhombic phase is indeed corresponding to two overlapped peaks, i. e. a quasi-localized vibrational mode induced by the oxygen-vacancy in one-dimensional Cu—O chain on axis b and a Cu₁—O₅—Cu₁ localized vibrational mode on axis a. The p₂(590 cm⁻¹) IR peak, which is undetectable in high oxygen content phase in YBa₂Cu₃O_{7-δ}, is completely screened by free carriers of two-dimensional CuO₂ networks instead of being a quasi-localized vibrational mode induced by the oxygen vacancies in the two-dimensional CuO₂ networks. Because of the quasi- two-dimensional structure of YBa₂Cu₃O_{7-δ}, the p₃(550 cm⁻¹) peak belonging to the localized vibrational mode of the O₄—Cu₁—O₄ vibrational complex along axis c is weakly influenced by the screening effect of two-dimensional free carriers, which results in the intensity of this peak hardly affected by the thermal-equilibrium quenching temperature. The effects of dopants on the superconductivity and structure of YBa₂Cu₃O_{7-δ} are also investigated.

Key words: YBa₂Cu_{3-x}M_xO_y systems, high T_c superconductors, IR spectra, doping.