

不同入射角 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ 薄膜的
红外和远红外反射谱*

叶红娟 李标 陈张海 傅柔励 蒋伟 褚君浩

(中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家实验室, 上海, 200083)

熊光成¹ 连贵君

(北京大学物理系介观物理国家重点实验室, 北京, 100871)

TM263,01

摘要 报道了入射角分别为 7° 、 12° 、 30° 的 c 轴取向 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ 薄膜材料的红外和远红外反射谱. 薄膜样品的基底是 Y-ZrO_2 . 在入射角为 12° 和 7° 的反射谱中观察到 6 个反射峰, 分别位于 110 、 168 、 240 、 350 、 570 和 635cm^{-1} , 它们分别对应于 6 个 a - b 平面振动的 E_u 声子模. 在入射角为 30° 的反射谱中增加了位于 465cm^{-1} 的峰, 此峰是沿着 c 轴振动的 A_{2u} 模. 比较 3 不同厚度薄膜样品的红外光谱, 讨论了 ZrO_2 衬底的反射对样品反射谱的影响.

②

关键词 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ 薄膜, 红外反射谱, E_u 声子模, A_{2u} 声子模.

引言

PBCO 超导体 蒋伟

$\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 材料和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导材料同样有 1-2-3 相, 也有 Cu-O 面, 但其超导性随着 Pr 量的增大而减弱, 因此 Pr 系材料引起了人们的广泛兴趣. Pr 系材料还和 Y 系材料一样, 随着氧含量的变化会发生正交相到四方相的相变, 所以 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ 和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ 是具有四方相结构的半导体, 它的沿着 a 轴和 b 轴的振动模两度简并, 共有 11 个红外活动声子模: $6E_u + 5A_{2u}$.

本文测量了 3 块不同厚度、不同入射角的 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ 薄膜样品的红外和远红外反射谱, 观察到声子模随入射角增大而增多的现象, 并讨论了这些模的归属. 我们还对不同厚度薄膜样品的光谱进行了比较, 讨论了 Y-ZrO_2 衬底反射对样品反射谱的影响.

1 实验和实验结果

薄膜样品是用脉冲激光沉积法制备的, 制备中使用了波长为 248nm 的紫外准分子激光器及不锈钢真空样品制备室. 脉冲激光束经由石英透镜组成的光学系统以 45° 角入射位于样品室的旋转靶面, 靶面处聚焦紫外光斑的能量密度约为 $2.5\text{J}/\text{cm}^2$, 高能量紫外激光束的照射引起光斑处靶物质的瞬间喷发并形成垂直于靶面的等离子体的羽辉. 在等离子喷发的羽辉方向安放有衬底加热器, 衬底加热器距靶约 5cm . 在这样条件下采用 20Pa 氧分压及 780°C 衬底温度的工艺参数生长的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 薄膜有 c 轴垂直于膜面的外延结构. 原位外延生长的薄膜样品一般在约 20Pa 氧气氛中降到 450°C . 为保证氧空位能被填充, 原位生长

* 上海市自然科学基金资助项目, 编号为 94ZA14008
本文 1996 年 4 月 25 日收到, 最后修改稿 1996 年 10 月 9 日收到

的薄膜在 450℃ 保温 10min. 以此工艺制备的外延 YBCO 超导膜的超导零电阻温度高于 90K, 临界电流密度大于 10^6A/cm^2 . 为制备缺氧的 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ 薄膜样品在原位淀积后仍保持较低的氧分压, 即在 20Pa 氧分压由 780℃ 冷却到室温, 样品中氧含量由 X 光衍射测量得出. 薄膜制备系统与工艺的详细描述详见参考文献[1].

用以上工艺制备 3 块 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ 样品, 其衬底为 (100) 取向钇稳定氧化锆 (Y-ZrO_2), 测量表明薄膜的 c 轴垂直于膜面, 厚度分别为 2100 Å (1#)、3000 Å (2#)、6000 Å (3#).

入射角为 7° 的反射光谱测量用 Bruker-113V 傅里叶红外光谱仪完成, 用镀金玻片作为反射率为 100% 的参考, 探测器是液氮制冷的 Bolometer (远红外光谱测量) 和 TGS 探测器 (中红外光谱测量). 入射角为 12° 和 30° 的反射谱是用 Nicolet-200SXV 傅里叶红外光谱仪完成, 探测器是 TGS 探测器, 也用镀金玻片作为反射率为 100% 的参考.

图 1 是 c 轴取向的 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ 样品和 Y-ZrO_2 衬底基片的室温远红外和红外反射光谱, 测量入射角为 7° . 在 $50 \sim 340 \text{cm}^{-1}$ 波段范围是用高灵敏度的 Bolometer 探测器测量, 其它波段用 TGS 探测器测量. 观察到 7 个反射峰, 分别位于 110、168、240、350、430、570 和 635cm^{-1} , 其中位于 635cm^{-1} 的是弱峰, 位于 430cm^{-1} 的峰呈肩型. Y-ZrO_2 基片的反射曲线无明显的尖锐反射峰, 反射率只是平缓地上升和下降. 这个平坦峰的峰位在 460cm^{-1} , 在 630cm^{-1} 以后的反射率快速下降. 图 2 是测量的入射角为 12° 的 1#、2# 和 3# 薄膜样品的室温反射谱, 其反射峰的峰位与在图 1 中观察到的相同. 图 3 是测量入射角为 30° 的 1#、2# 和 3# 膜样品的室温反射谱, 除了以上所得的 7 个峰外, 还有一个位于 465cm^{-1} 的反射峰, 此峰只在入射角为 30° 的反射谱中出现, 在入射角为 7° 和 12° 的谱中均未观察到.

2 实验结果讨论

比较不同厚度的 3 块样品的反射谱, 发现 3 块样品的反射峰的位置和数量都相同, 但在

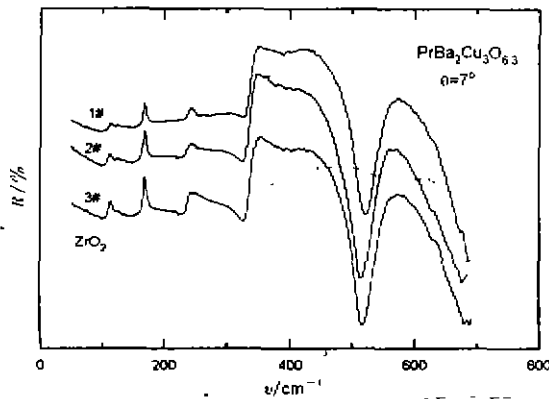


图 1 入射角为 7° 时 c 轴取向的 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ 样品和 Y-ZrO_2 衬底基片的室温远红外和红外反射光谱

Fig. 1 The far infrared and infrared spectra of Y-ZrO_2 substrate and $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ samples with the c -axis perpendicular to the film with 7° incident angle at room temperature

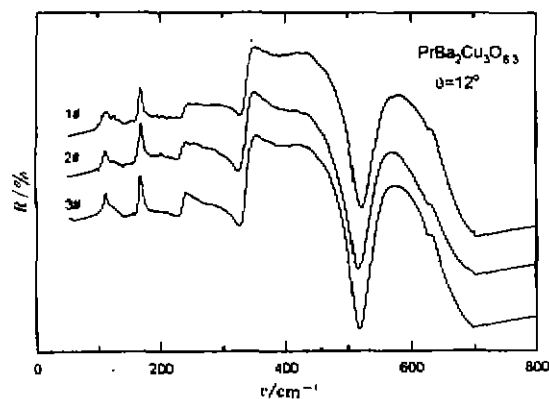


图 2 入射角为 12° 时, 3 块 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ 薄膜样品的室温远红外和红外反射光谱

Fig. 2 The far infrared and infrared spectra of three $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ film samples with incident angle of 12° at room temperature

形状上稍有区别:(1)在1#(2100 Å)样品的反射谱中位于 240cm^{-1} 的反射峰呈台阶型,而2#(3000 Å)和3#(6000 Å)样品的均呈峰型,(2)1#样品位于 430cm^{-1} 的峰比2#样品明显,前者呈峰型,后者呈肩型,(3)3#样品的 420cm^{-1} 峰也呈肩型,其强度和2#样品差不多,比2#样品似乎还强些.

文献[2]曾报道氧化物超导体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 在 600cm^{-1} 处的穿透深度 λ_L 为 $0.9\ \mu\text{m}$,而氧化物半导体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ 在 600cm^{-1} 处的穿透深度 λ_L 高达 $35.5\ \mu\text{m}$, $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ 不是超导体,它也有较大的穿透深度,所以入射辐射能穿透薄膜到达衬底并再次反射回来,我们测得的样品反射是由两部分反射的叠加而成的,即一部分来自 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ 薄膜的表面,另一部分来自衬底的再次反射.

ZrO_2 衬底反射谱的反射率在 250cm^{-1} 处开始平缓上升,在 460cm^{-1} 处反射率达到峰值然后又平缓下降,所以在整个样品的反射谱中那些起落明显的反射峰不可能是衬底再次反射引起,衬底反射只对峰的坡度有影响,对薄样品的影响比对厚样品影响大.衬底的反射在 240cm^{-1} 处是上升阶段,它的再次反射将样品 240cm^{-1} 峰的下坡撑高,膜厚其撑高的程度小,膜薄其撑高的程度大,所以1#样品的 240cm^{-1} 峰呈台阶型,2#样品的呈峰型.对于 $\text{Y}-\text{ZrO}_2$ 衬底的再次反射对该峰的影响,在 7° 入射角用高灵敏 Bolometer 探测得的远红外反射谱中看得更明显:位于 635cm^{-1} 的是弱模,它的位置正好是 ZrO_2 衬底反射率快速下降位置,但我们并不认为它是衬底再次反射引起的,因为该弱模的形状不随膜的厚度而变,其强度也不随膜厚度增加而减小.

用衬底再次反射的观点也可解释前文提到的第(2)点区别,可以认为位于 430cm^{-1} 处的凸起(不管是呈峰型(1#样品)还是呈肩型(2#样品))都是由衬底表面再次反射引起,因为背衬底反射在 460cm^{-1} 达峰值,位于 350cm^{-1} 的峰的下坡和衬底再次反射形成了该凸起,1#样品薄衬底反射强,所以呈峰型,2#样品厚衬底反射稍弱些,所以呈肩型.用以上的观点解释了前文(1)和(2)区别,但却不能解释(3),因为按衬底反射的影响考虑,最厚的3#样品的衬底的再次反射应最弱,但实验表明2#和3#样品衬底的再次反射影响差不多,3#样品位于 430cm^{-1} 处的肩型凸起似乎比2#样品的还稍强些,这可能是衬底的再次反射影响有厚度极限,过了此限就与厚度无关了.也可能与样品的取向性好坏有关,可能厚3#样品的 c 轴取向性比薄2#样品稍微差些.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导材料随着氧含量的减小会逐渐失去其超导性,以氧含量 6.4 为界,小于 6.4 的材料为半导体,其结构从正交相转为四方相, $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 同样,也有 1-2-3 结构和一维 Cu-O 链及 CuO_2 平面,也会随着氧含量的下降发生正交相到四方相的转变,按晶格动力学考虑, $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 应有 21 个红外活动声子模: $7B_{1u} +$

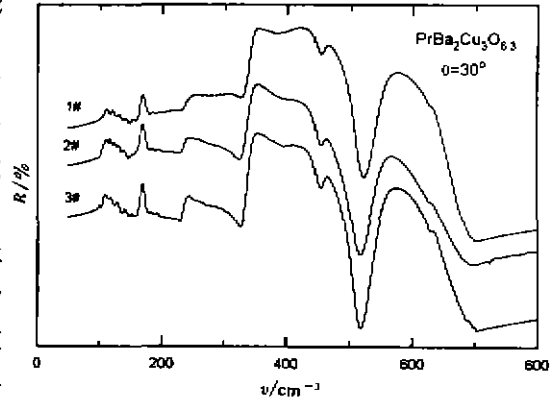


图3 入射角为 30° 的3块 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ 薄膜样品的室温远红外和红外反射光谱
Fig. 3 The far infrared and infrared spectra of three film samples with incident angle of 30° at room temperature

$7B_{2u} + 7B_{3u}$, 其中 B_{1u} 是沿着 c 轴振动的声子模, B_{2u} 和 B_{3u} 是沿着 $a-b$ 平面上振动的声子模, 对 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 而言, 因为这是超导体, 在 $Cu-O$ 面上运动的自由载流子对在 $a-b$ 平面上运动的声子模有屏蔽效应, 致使在红外谱中只能观察到沿 c 轴振动的 B_{1u} 声子模, 而观察不到沿着 $a-b$ 平面振动的 B_{2u} 和 B_{3u} 声子模^[3]. $PrBa_2Cu_3O_7$ 虽有正交的 1-2-3 相结构, 但它是稀土元素替代 Y 材料的一个特殊情况, 它不是超导体, 所以不存在自由载流子对在 $a-b$ 平面振动的声子模的屏蔽效应. 在陶瓷多晶, $PrBa_2Cu_3O_7$ 的红外谱中不仅观察到沿着 c 轴振动的声子模, 还观察到沿 $a-b$ 平面振动的声子模^[4]. 对于半导体材料 $YBa_2Cu_3O_{6.0}$, 它的晶格动力学分析同超导材料 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 相似, 区别仅在于半导体材料不存在 $Cu-O$ 链. 沿着 a 轴和 b 轴振动的声子模简并, 总共有 11 个声子模是红外活性. $PrBa_2Cu_3O_{6.3}$ 是四方相结构, 和 $YBa_2Cu_3O_{6.0}$ 一样也应有 11 个红外活动模: $6E_u + 5A_{2u}$, 其中 E_u 是沿着 $a-b$ 平面振动声子模, A_{2u} 是沿着 c 轴振动声子模. 由于它不是超导体, 在 $a-b$ 面没有大量的自由载流子, 不存在自由载流子对 E_u 模的屏蔽效应, 所以, 在多晶陶瓷 $PrBa_2Cu_3O_{6.0}$ 材料中由于其晶轴取向无序, 入射辐射的 E 矢量在各个晶轴方向都有分量, 应能观察到 11 个声子模.

在红外谱中观察声子模实验的必要条件是入射辐射 E 矢量(或 E 矢量分量)必须与振子方向平行, E 矢量与振子偶极相互作用, 在红外谱中观察到相应的峰, 振动方向 E 矢量垂直的声子模在红外谱中观察不到. 在我们实验中, 被测试的样品是 c 轴取向的薄膜样品, 样品的 c 轴垂直与膜面, 当入射辐射严格垂直入射时, 入射辐射的 E 矢量是在 $a-b$ 平面, E 量在 c 轴分量为零, 此时, 红外反射谱中沿 c 轴振动的 A_{2u} 模是观察不到的, 只能观察到沿 $a-b$ 平面振动的 E_u 模. 但在具体的反射谱的测量中, 入射辐射不可能严格的垂直入射, 总有一定的入射角, 在入射角度很小时, 可以近似认为辐射 E 矢量在 c 轴分量为零, 而在入射角度较大时, 在红外谱中就有可能出现红外活性强的沿 c 轴振动的 A_{2u} 声子模.

入射角为 7° 和 12° 的反射谱中各显示出 6 个反射峰和位于 430cm^{-1} 的凸起, 上面已分析了 430cm^{-1} 凸起的信息来自 $Y-ZrO_2$ 衬底基片的再次反射. 入射角度 ($7^\circ, 12^\circ$) 小, 其 E 矢量在 c 轴分量也小, 薄膜又是 c 轴取向, 所以这些位于 $110, 168, 240, 350, 570, 635\text{cm}^{-1}$ 的 6 个峰是 $PrBa_2Cu_3O_{6.3}$ 沿 $a-b$ 平面振动的 E_u 模. 在入射角为 30° 的反射谱中, 除了上述 6 个峰外, 还有 1 个位于 465cm^{-1} 的峰. 根据以上的解释, 该峰应是沿着 c 轴振动的 A_{2u} 模, 它的出现是因为入射角为 30° , 在 c 轴有相当的 E 矢量的分量, 使该 A_{2u} 模能被测量到. 假如实验条件许可再增大入射角, 还会测到其他 A_{2u} 模. 若有 c 轴躺在膜面上的样品, 则入射辐射的 E 矢量和 c 轴平行, 原则上应能测量到所有的 A_{2u} 模, 可惜这些实验条件目前尚不能达到, 有待于我们进一步工作.

3 小结

我们测量 3 种不同厚度 $PrBa_2Cu_3O_{6.3}$ 薄膜样品在 3 种不同入射角度 ($7^\circ, 12^\circ, 30^\circ$) 下的室温远红外和红外反射光谱, 通过比较这些反射光谱, 去除衬底再次反射的影响, 得到沿 $a-b$ 平面振动的所有 6 个 E_u 模和 1 个沿 c 轴振动的 A_{2u} 模.

致谢 非常感谢中国科学院红外物理国家实验室陆卫教授的有益讨论和帮助.

参考文献

- 1 熊光成, 连贵君, 李 洁. 低温物理学报, 1992, 14, 167
- 2 陈建民, 谢小明, 等. 红外与毫米波学报, 1991, 10, 451
- 3 Collins T, Schlesinger Z, et al. *Phys. Rev.*, 1989, B39, 6571; Ye Hongjuan, Huang Yexiao, et al. *ACTA Physica Sinica* (Overseas Edition), 1993, 12(10), 754
- 4 Ye H J, Hu C M, et al. *Phys. Rev.*, 1993, B46, 6630

INFRARED AND FAR INFRARED-REFLECTION SPECTRA OF PrBa₂Cu₃O_{6.3} FILMS AT DIFFERENT INCIDENT ANGLES*

Ye Hongjuan Li Biao Chen Zhanghai—Fu Rouli Jiang Wei Chu Junhao

(National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Xion Guangcheng Lian Guijun

(Department of Physics, National Mesoscopic Physics Laboratory, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract The far infrared and infrared spectra of PrBa₂Cu₃O_{6.3} films at incident angles of 7°, 12° and 30° were presented. The films with Y-ZrO₂ substrate have *c*-axis orientation, which is perpendicular to the film plane. In the spectra at the incident angles of 7° and 12°, six reflection peaks located at 110, 168, 240, 350, 570 and 635 cm⁻¹, respectively, were observed, which arise from six E_u modes vibrating parallel to the *a*-*b* plane. As the incident angles rise to 30° there presents an additional mode at 465 cm⁻¹ corresponding to an A_{2u} mode vibrating parallel to the *c*-axis. The influence of substrate on reflectivity was also considered by comparing the spectra of films with different thicknesses.

Key words PrBa₂Cu₃O_{6.3} film, infrared reflection spectra, E_u phonon mode, A_{2u} phonon modes.

* The project supported by the Natural Science Foundation of Shanghai