

不同氧含量 YBaCuO 超导体 远红外反射光谱研究

曾文生 张贵忠 李增发 张光寅

(南开大学物理系, 天津 300071)

杨小明 阎杰

(南开大学化学系, 天津300071)

对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 块材料进行了空气淬火实验和红外反射光谱测量. 利用 Drude 模型及 Lorentz 声子研究反射光谱, 得到载流子浓度与淬火温度关系. 利用声子的异常敏感性讨论了反射光谱中声子强度的变化.

关键词: 钇钡铜氧 (YBaCuO), 淬火, 红外光谱, Lorentz 声子.

1 引言

高温氧化物超导体问世以来, 用传统的 BCS 理论解释其物性遇到了一些不可逾越的困难, 因而从理论上又提出了许多新的机制, 但都未得到实验的支持. 人们从实验上作了极大的努力, 其中, 高温氧化物超导体的光学性质无疑是一个重要的研究领域, 虽则目前还未有最后定论, 但已经取得了重大进展^[1].

对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 系列, 氧空位在超导形成过程中起了主导作用, 它决定了样品为正交相还是四方相, 前者是超导相, 后者为半导体非超导相. 值得注意的是四方相和正交相的红外光谱存在着显著的差异. 由群论研究可知, 四方相的振动活性模应比正交相少^[2]. 但实际上, 从红外光谱中可观察到正交相的声子结构比四方相的少^[3]. 有报道用屏蔽效应解释这一异常现象^[2], 但未得到广泛承认^[4]. 外延薄膜的红外光谱研究^[5]证实载流子与声子的强烈耦合是引起这个现象的原因. 研究块材料的不同氧含量的动态光谱有利于进一步解释这种现象. Jorgensen 等人^[6]利用中子衍射研究了不同氧含量块状样品结构, 并给出 YBaCuO 系列的四方 \leftrightarrow 正交相变的温度是 650°C . 本文对此作了深入的光谱研究, 发现反射光谱能给出正交 \leftrightarrow 四方相变的证据, 更进一步说明载流子与声子的耦合由于载流子减少而下降, 并且声子的红外活性加强. 超导红外反射中由于存在自由载流子的本底, 故而存在声子结构的异常敏感性^[7], 我们利用这个敏感性区分表现声子强度的变化, 并指认了声子红外活性的真正恢复, 进一步证实了对外延膜的结论.

2 实 验

用 $T_c=86\text{K}$ 的 YBaCuO 粉末压制成 10 块直径 8 mm, 厚 3 mm 的片状样品. 对其中一个样品不作任何处理, 只抛光以便进行光谱对照. 将另外 9 个样品置于温度不同的空气中, 温度分别是 $T_0=300, 400, 500, 600, 650, 750, 800, 900$ 及 950°C , 7 h 之后马上将样品置于室温, 完成空气淬火, 这样得到 10 片不同淬火温度的样品. 利用 400# 砂纸磨掉样品表面约 1 mm, 以去掉由于高温反应而产生的杂相结构, 再用 M10 金相砂纸抛光, 以提高反射信号. 用 Nicolet 170SX 傅里叶红外变换光谱仪对样品进行室温远红外测量, 分辨率为 8cm^{-1} , 每个样品的扫描次数累计 500 次, 得到谱图如图 1. 多次重复光谱测量得到的结果一致.

3 反射谱的计算与分析

我们对 YBaCuO 超导样品的低温动态光谱进行过较理想的拟合^[8], 本文利用类似原理对不同淬火温度的动态光谱进行研究. 由反射光谱可知, 随着 T_0 的增加, 绝对反射率越来越小. 这意味着载流子密度和背景介电常数 ϵ_∞ 在下降. 根据文献[8], 室温介电函数为

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\Gamma} \right) + \sum_j \frac{s_j \omega_j^2}{\omega^2 - \omega_j^2 - i\omega\Gamma_j}$$

按照表 1 给出的不同参数, 我们得到拟合的不同淬火温度的远红外反射光谱如图 2.

由表 1 我们还得到等离子边频率 ω_p 与淬火温度 T_0 的关系, 参见图 3. 从图中可知等离子边频率 ω_p 随着 T_0 的增加而减小. ω_p 满足 $\omega_p = \left(\frac{4\pi N_0 q^2}{m^*} \right)^{1/2}$. 其

中电荷 q 是化合物载流子的属性, 不随淬火温度而改变; m^* 是载流子的有效质量, 由文献[9]可知, 在波数从 0 到 500cm^{-1} 之间, 对于 YBaCuO 系列, m^* 与自由电子质量之比 m^*/m_0 的变化范围为 $4.8 \sim 5.2$ (环境温度为室温), 故而 $\omega_p^2 \propto N_0$, ω_p 随 T_0 的剧烈变化归因于电荷密度 N_0 . 值得注意的是, N_0 在 $650 \sim 750^\circ\text{C}$ 之间有一个跳跃下降, 图 3 示出的这一跳跃预示着一种与载流子相关的相变. 根据 Jorgensen 等人的中子衍射研究^[10], 块状 YBaCuO 系列发生四方 \leftrightarrow 正交的相变温度在 $\sim 650^\circ\text{C}$, 因此我们可以确定 N_0 的这个跳变正是相变的结果. 我们在文献[8]中假设的双极化子, 由此可得到进一步的说明. 根据文献[8], ω_p 在

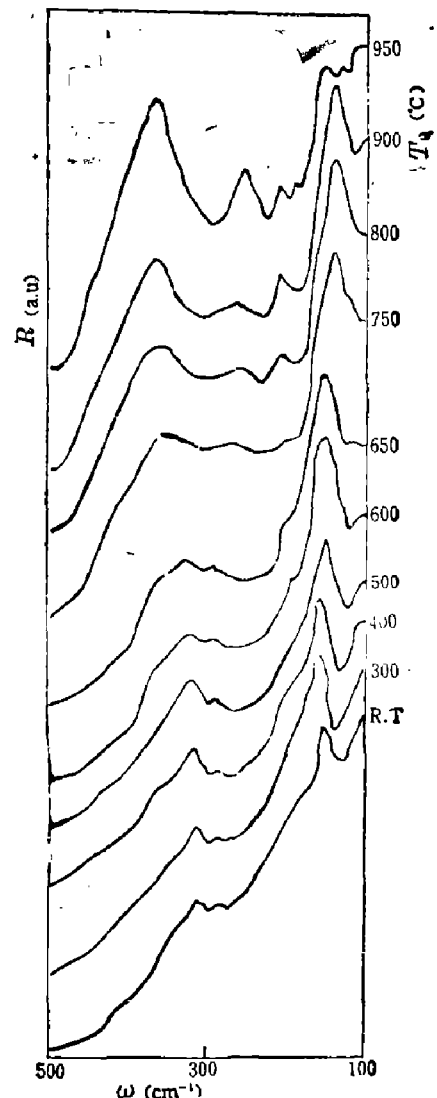


图 1 不同淬火温度下的 YBaCuO 超导体室温远红外反射光谱

Fig. 1 Far-infrared reflectance spectra of YBaCuO superconductor samples with different quenching temperatures

表 1 拟合不同淬火温度 YBaCuO 反射光谱参数
 Table 1 The fitted reflectance spectra parameters of the YBaCuO samples with different quenching temperatures

$T_Q(^{\circ}\text{C})$	0	300	400	500	600	650	750	800	900	950
ϵ_{∞}	94	30	30	20	20	13	10	7	6	3
$\omega_p(\text{cm}^{-1})$	530	530	530	480	450	250	180	187	140	140
$\Gamma(\text{cm}^{-1})$	300	400	400	400	400	500	560	600	750	900
声子 $\omega_1(\text{cm}^{-1})$	150	150	150	150	150	150	145	145	145	145(130)
I S_1	6	6	5.17	5.16	5	5	4.5	5	5	5(2.7)
I $\Gamma_1(\text{cm}^{-1})$	7	10	10	10	12	15	15	12	20	20(20)
声子 $\omega_2(\text{cm}^{-1})$					210	210	210	210	210	210(190)
II S_2	0	0	0	0	0.06	0.08	0.1	0.1	0.15	0.15(0.15)
II $\Gamma_2(\text{cm}^{-1})$					8	8	12	8	9	25(9)
声子 $\omega_3(\text{cm}^{-1})$	280	280	280	280	280	280	250	250	250	250
III S_3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.33	0.1	0.28	0.29	1.2
III $\Gamma_3(\text{cm}^{-1})$	30	20	20	30	45	20	20	25	25	30
声子 $\omega_4(\text{cm}^{-1})$	320	320	320	320	320	320	350	350	350	350
IV S_4	2.3	2.5	2.3	2.5	2.5	2.7	0.5	0.7	1.0	1.5
IV $\Gamma_4(\text{cm}^{-1})$	34	35	40	40	44	46	40	40	40	40

注 对于声子 I 及 II, 在淬火温度 $T_Q \geq 650^{\circ}\text{C}$ 时, 会发生分裂, 括号中为另一声子参数.

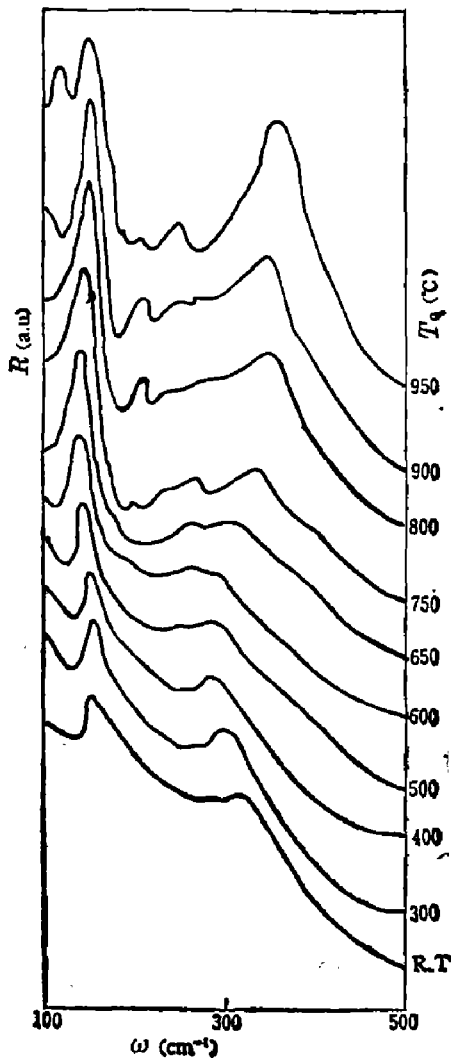


图 2 不同淬火温度的计算反射光谱

Fig. 2 The calculated reflectance spectra of the YBaCuO samples with different quenching temperatures

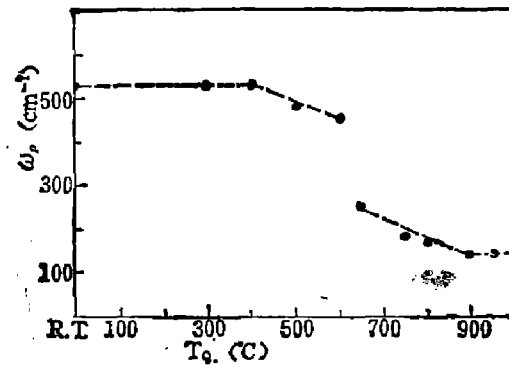


图 3 等离子边频率与淬火温度关系
 Fig. 3 The curve of the plasma frequency vs quenching temperature

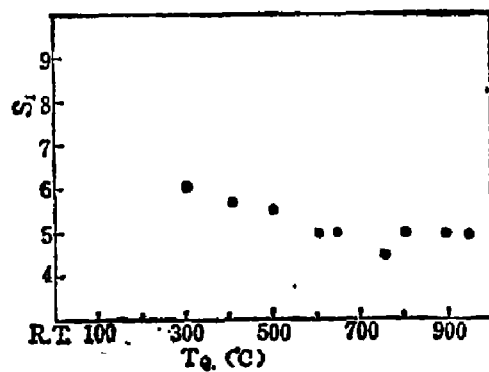


图 4 150cm^{-1} 声子 (I 声子) 真实强度与淬火温度的变化关系

Fig. 4 Strength of the I phonon (150cm^{-1}) vs quenching temperature

300~100 K 之间发生显著的变化,而在 T_c 以下却变化甚微,我们认为这是由于在 T_c 以上有大量的载流子结合成双极化子,故而使 ω_p 减小,但在 T_c 只发生由双极化子向超导对子产生的相变,故而 ω_p 在 T_c 以下不发生变化. 本文中未处理样品的 $\omega_p \approx 530 \text{ cm}^{-1}$, 与文献[8]的室温结果一致,而正交 \rightarrow 四方相变后 $\omega_p \approx 250 \text{ cm}^{-1}$ 与文献[8]的 T_c 附近值相同. 因为温度始终保持在室温,所以我们的样品不会发生由载流子转化成双极化子的相变. $T_c > 650^\circ\text{C}$, $\omega_p \leq 250 \text{ cm}^{-1}$ 的样品正处于四方相,即使温度下降,也不可能形成超导对. 也就是说,对于 $\omega_p \leq 250 \text{ cm}^{-1}$ 的样品,在室温下没有足够的载流子以形成双极化子,故而处于四方相,没有超导性. 据此认为对于 YBaCuO 样品,存在一个临界电荷密度 N_0 满足 $\omega_p(N_0) = \omega_{pc} = 250 \text{ cm}^{-1}$, 如果样品的 $\omega_p - \omega_{pc} > 0$, 则有足够的载流子形成双极化子而可能具有超导性,且为正交相; $\omega_p - \omega_{pc} \leq 0$ 的样品没有足够的载流子形成双极化子,不可能形成超导相变,而处于四方相,可以预言,当 $\omega_p - \omega_{pc} (> 0)$ 值越大,超导越容易形成, T_c 值也就越高,反之则相反.

进一步可以计算临界电荷密度 N_0 . 根据文献[9]可以认为 $m^* = 4.5m_0$, $N_0 = \frac{\omega_{pc}^2 m^*}{4\pi q^2}$, 取 $q = e$ 为电子电荷,得到 $N_0 = 2.6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, 与 Hall 效应结果一致^[10]. 由于 N_0 与 ω_p 是一一对应的增函数关系,所以样品的载流子密度 $N > N_0 = 2.6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 时,样品才有可能存在超导相. 这对 YBaCuO 系列是有效的,但 N 是否存在上限还是一个值得研究的问题.

从图 1 可知,声子结构随着淬火温度的提高变得丰富起来. 群论研究表明正交相应比四方相有更多的声子模^[2]. 淬火温度提高使样品从正交相向四方相转变,也使载流子密度极大减弱. 外延膜的红外光谱研究表明^[5,11],在 z 轴(c 轴)上振动的声子模在淬火过程中几乎没有变化,但在 ab 面(Cu-O 面)内振动的声子模却有极大变化. 我们从外延膜的研究可以断定多晶 YBaCuO 块材料样品光谱的极大变化归因于 $E \perp C$ 模的变化,而 $E \parallel C$ 模无大的变化,仅有 $B_{1u} \rightarrow A_{2u}$ 模且发生声子分裂,但强度无大变化. 由于 YBaCuO 系列样品的各向异性,载流子几乎不能在 c 轴方向移动,而只限于 Cu-O 面,所以,声子结构的丰富与载流子变化有极大关系. 淬火温度提高促使样品向四方相转变,Cu-O 面上载流子也极大减弱,这也使得载流子与 Cu-O 面内振动声子的耦合变弱,而恢复了声子的红外活性,使得声子结构随着淬火温度的提高而更为丰富.

由于超导样品的反射光谱中存在声子的异常敏感性^[7],我们必须将反射光谱中红外活性真正恢复的声子和处于敏感区的声子区分开. 由图 2 可知, 150 cm^{-1} 声子的强度随淬火温度的提高而变大,这个声子的归属已被广泛指认为 Ba 原子在 c 轴上振动的 B_{1u} 模^[12]. 前面已知淬火过程中载流子的减少不会对 $E \parallel C$ 模的声子结构强度产生影响,而 $E \parallel C$ 模的光谱只能反应出在 c 轴方向上振动的声子. 由表 1 得出这个声子实际强度变化与淬火温度的关系,参见图 4. 从图中可看出实际强度变化并不大,这表明其表观强度的增强不是来源于这个声子红外活性增强. 在淬火过程中,等离子边频率 ω_p 从 530 cm^{-1} 开始下降,在 $T_c = 650^\circ\text{C}$ 左右, ω_p 下降到 200 cm^{-1} 以下,这是 150 cm^{-1} 声子区域,当 $T_c = 900^\circ\text{C}$ 时, $\omega_p = 140 \text{ cm}^{-1}$,正好与 150 cm^{-1} 声子区域一致. 在 ω_p 附近的声子都有异常敏感性,声子有极大的表观强度(虽然实际强度不大). 淬火温度提高使敏感区由于载流子下降而向低频红移,达到 150 cm^{-1} 附近,使这个声子变得敏感,表观强度有极大增强.

4 结 论

通过对不同淬火温度的 YBaCuO 超导样品的反射光谱研究,我们得到正交 \leftrightarrow 四方相变的光谱证据,以及在相变过程中伴随着载流子的极大变化. 得出形成超导相的必要条件,即 $N_0 > 2.6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, 这样才有足够的载流子形成双极化子,进而形成超导. 我们还区分了由于耦合的减少而获得红外活性的声子和处于敏感区域的声子,进一步揭示了声子在淬火过程中的行为. 当然,本文并未得到双极化子存在于超导体的直接证据,仅为文献[8]的推测提供了一定的理论依据.

致谢: 我们对南开大学测试中心的徐谨民、王永泰老师及电子工业部 46 所何秀坤在实验过程中给予的协助和有益的讨论表示衷心感谢; 曾文生感谢龙燕在本文写作过程中的关心和支持.

参 考 文 献

- 1 *J. of Optical Soc. of America B*, 1989; **6** (3)
- 2 Stavola M et al. *Phys. Rev.*, 1987; **B36**: 850
- 3 Crawford M K, Burns G, Holtzberg F. *Solid State Commun.*, 1989; **70**: 557
- 4 Ran Liu et al. *Solid State Commun.*, 1987; **63**: 839
- 5 Zeng Wensheng et al. *Chin. Phys. Lett.*, 1990; **7**: 159
- 6 Jorgensen J D et al. *Phys. Rev.*, 1987; **B36**: 3608
- 7 曾文生,李增文,张光寅. *红外研究*, 1990; **9**: 199
- 8 曾文生,李增发,张光寅. *红外研究*, 1988; **A7**: 343
- 9 Thomas G A, Orenstein J, Rapkine D H et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1988; **6**: 1313
- 10 Liu Y, Zhao B R, Yuan O W et al. *Z. Phys.*, 1989; **B74**: 283.
- 11 Zeng Wensheng et al. *Infrared Phys.*, 1991; 30
- 12 Bates F E, Eldridge J E. *Solid State Commun.*, 1987; **64**: 1435

STUDIES OF FAR-INFRARED REFLECTANCE SPECTRA OF YBaCuO SUPERCONDUCTORS WITH DIFFERENT OXYGEN CONTENTS

ZENG WENSHENG, ZHANG GUIZHONG, LI ZENGFA, ZHANG GUANGYIN

(Department of Physics, Nankai University, Tianjin 300071, China)

YANG XIAOMING, YAN JIE

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

The air quenching experiments on the bulk $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{1-\delta}$ superconductors are performed. Their far-infrared reflectance spectra are measured and calculated by the Drüde model and the Lorentzian phonons. The relation between carrier concentration and the quenching temperature is obtained. The changes of the phonon strengths in the spectra are discussed using the phonon's abnormal sensibility.

Key words: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{1-\delta}$, superconductors, quenching, phonons, infrared spectra.