

$\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($M = \text{Y, Sm, Gd, Eu}$) 高温 超导体的远红外反射光谱

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)

曹 宁 郑家琪 陈熙琛

(中国科学院物理研究所)

廖 柏 财

(复旦大学物理系)

1988年7月26日收到

本文报道多晶 $\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($M = \text{Y, Sm, Gd, Eu}$) 高温超导体的远红外反射光谱,其频率和温度范围分别为 $40\text{—}360\text{cm}^{-1}$ 和 $4.2\text{—}300\text{K}$ 。对于不同 M 的样品,反射光谱具有相似的结构。在测量范围内,所有样品都有 5 个反射峰,最低频率的两个峰均属 B_{1g} 对称类,分别对应 Ba , Cu , O 离子团振动以及 M , O 离子团振动,其余 3 个峰来自 Cu—O 键的弯曲振动;另外,不同 M 的样品的反射率曲线都具有三处反转结构,即正常态和超导态的反射率曲线的高低位置发生互换。这些反转结构可能与超导能隙有关。

一、引 言

自高 T_c 氧化物超导体发现以来,为了研究其超导能隙和晶格振动行为,已有不少这类超导体的远红外反射光谱的研究工作^[1-7],但测量的结果分歧很大。例如: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导体的能隙与 T_c 的比值 ($\gamma \equiv 2\Delta/k_B T_c$) 可以从 1.6 到 8.0,对此见解各异。作者曾在文献[8]中提供了超导能隙及声子行为的有关信息,作为研究的深入,我们又测量和分析了一系列样品。本文报道 $\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($M = \text{Y, Sm, Gd, Eu}$) 的研究结果。对于 $\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($M \approx \text{Pr}$) 这类具有三重叠、缺氧、畸变、正交的钙钛矿结构^[9,10]的超导材料,在远红外波段 ($40\text{—}360\text{cm}^{-1}$) 存在 5 个声子反射峰以及三处反转结构。

二、样品的制备和实验方法

本文采用的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 样品由复旦大学物理系提供,其制备过程简述如下: 将各种高纯原料按名义配比混合,在空气中预烧 8—10h,炉温为 $900\text{—}940^\circ\text{C}$ 。将预烧后的混合物充分研细,压片后在流动的氧气流中烧结 8—12h,炉温为 $950\text{—}960^\circ\text{C}$,当随炉冷却到 $700\text{—}750^\circ\text{C}$ 时保温 1—2h,再随炉冷却到室温,这样制成了一次烧结样品。将一次烧结

样品重新研细,压片并按上述条件再烧结一次而成为二次烧结样品。

$\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($M = \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) 样品由中国科学院物理研究所提供,其制备过程简述如下: 将各种高纯的原料按名义配比混合在流动氧气流中焙烧 10h,炉温为 850°C , 然后研细,压片在氧气流中烧结 12h,炉温为 950°C ,随炉缓慢冷却到室温,将一次烧结样品重新研细,研匀,压片再次在氧气流中烧结 12h,炉温也是 950°C ,缓慢冷却到 600°C 时保温 2h,然后缓慢冷却到室温。

用直流四端电阻法测定了 T_c , 表 1 列出了它们的起始转变温度和零电阻温度, X 射线衍射实验表明这些材料是单相样品。

表 1 $\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超导体的起始电阻和零电阻

样 品	$T_c(\text{起始})(\text{K})$	$T_c(0)(\text{K})$	$R_{300\text{K}}/R_{\text{起始}}$
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	94.0	91.0	2.3
$\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	94.9	91.0	
$\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	95.7	93.2	2.7
$\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	~ 92	~ 90	2.8

所有的 $\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超导体的远红外反射谱的测量在 Nicolet-200SXV 傅里叶变换光谱仪上进行,测量的波段范围为 $40-360\text{cm}^{-1}$, 光谱分辨率为 2cm^{-1} ; 被测样品温度范围为 $4.2-300\text{K}$ 。样品被置于窗口为聚合物的用液氮致冷的变温杜瓦瓶的冷指上。为提高测量的信噪比我们使用液氮致冷的 Ge 掺 Ga Bolometer 探测器,低温反射实验装置是我们自行设计的^[11], 入射角小于 15° 。用金镜作为测量的 100% 反射率的参考本底。

三、实验结果与讨论

虽然被测样品由两个单位提供,他们的制备工艺在某些细节上也略有差别,但所有样

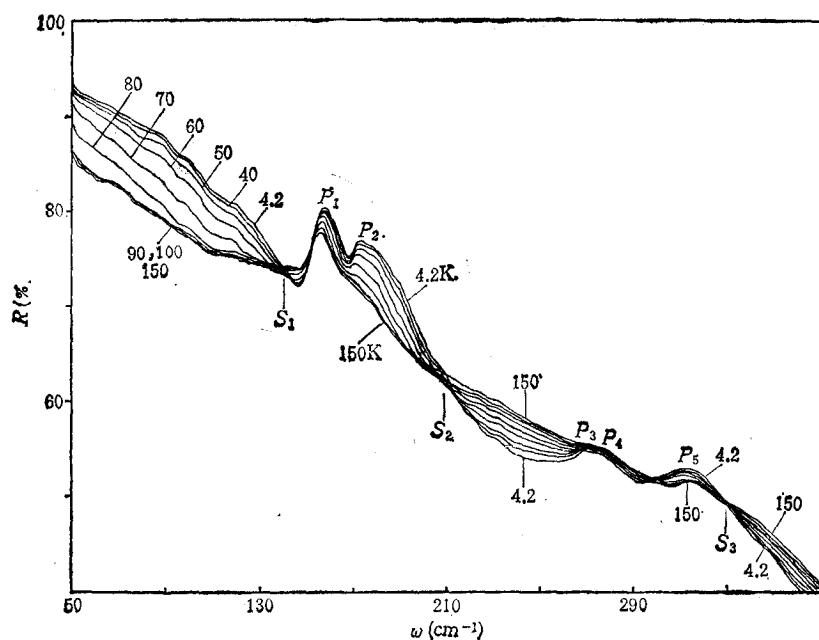
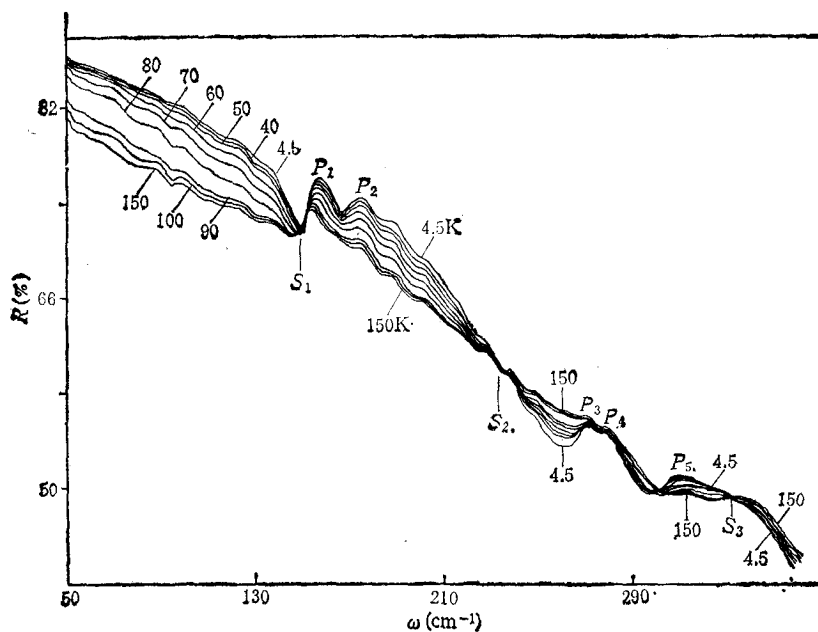
表 2 $\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 样品的远红外光谱中反射峰的位置(单位为 cm^{-1})

$\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	$T(\text{K})$	ω_{p_1}	ω_{p_2}	ω_{p_3}	ω_{p_4}	ω_{p_5}
$M = \text{Y(A)}$	4.2	159.2	195.4	267.5*	277.2	313.3
	100	156.7	193.5	267.5	277.8	315.2
$M = \text{Y(B)}$	4.5	155.4	193.5	275.3	283.5	317.2
	97	155.4	191.6	276.5	282.5	318.4
$M = \text{Eu}$	4.5	159.9	174.3	271.0	280.0	~ 316
	100	156.0	174.0	271.0	280.0	
$M = \text{Sm}$	4.2	157.0	173.5	268	277.5	~ 312
	100	154.5		264	277.5	
$M = \text{Gd}$	4.2	157.4	175.5	271.9	280.0	~ 310
	100	154.3	174.2	270.6	279.4	

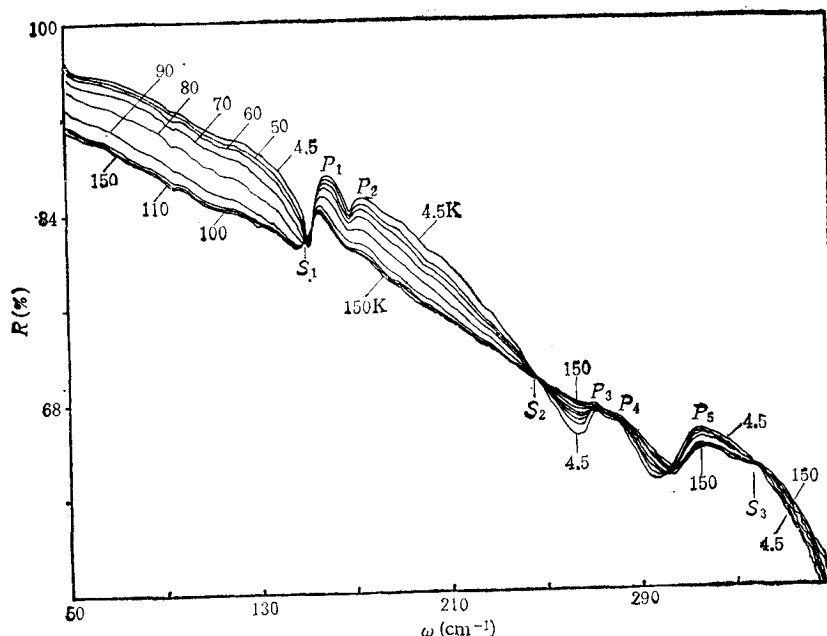
* 不太明显。

比较不同M元素的超导体的反射光谱,可以发现不同M元素的 P_1 , P_3 , P_4 , P_5 峰的位置没有明显变化,而当M为Y时, $\omega_{P_1} \approx 194\text{cm}^{-1}$, 当M为其它元素时, $\omega_{P_1} \approx 175\text{cm}^{-1}$, 因为稀土元素 Eu, Gd, Sm 原子量相差不大,它们 ω_{P_1} 移动不大,所以我们认为 P_2 峰与M元素有关,是M离子和O离子的集体振动,属 B_{1u} 对称性。在等力常数近似下,振子的质量越大,其振动频率越低。既然峰 P_2 与M元素有关,而 Cu, O 元素的原子量远小于M和Ba的原子量,故有理由认为峰 P_1 与Ba元素有关,是属 B_{1u} 对称的Ba离子相对于O离子和Cu离子的集体振动。

样品A为表面未经任何处理;样品B为表面磨去一层,经细金相砂纸抛光;
样品C为同样品B,但未经任何表面处理

图2 $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 的远红外反射光谱图3 $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 的远红外反射光谱

的 $\text{Cu}_{\text{II}}-\text{O}$ 面上的两个铜氧键 ($\text{Cu}_{\text{II}}-\text{O}_2, \text{Cu}_{\text{II}}-\text{O}_3$) 的弯曲振动, 而在我们实验中观察到三个峰, P_3 峰比较弱, 但在绝大多数样品中都能分辨出来, P_3 和 P_4 峰位置相差 $8-10 \text{ cm}^{-1}$, 我们认为在 $\text{Cu}_{\text{II}}-\text{O}$ 面上分别处在 a, b 轴上两个 $\text{Cu}-\text{O}$ 键的四周环境差不多, 仅有 $\text{Cu}-\text{O}$ 键长的稍许区别, 所以把峰 P_3 和 P_4 归属为 $\text{Cu}_{\text{II}}-\text{O}_2$ 和 $\text{Cu}_{\text{II}}-\text{O}_3$ 键的弯曲

图4 $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 的远红外反射光谱

振动。把 P_5 归属于一维铜氧链上 Cu_1-O_1 键的弯曲振动表现为 B_{1u} 对称性。对于 $M = \text{Gd}$ 的样品,在 P_2 和 P_3 之间有些小峰,在 $M = \text{Y}$ 的样品中,有时会发生 Ba 峰分裂现象,它们的起因还不清楚。

每个 $\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 样品都有三个反转结构 S_1 , S_2 和 S_3 。 S_1 和 S_2 反转结构都有以下两个特点: 对于 $T \geq T_c$ 的温度, 它们的反射曲线趋势在反转点附近变化不大, 它们的曲线是相互平行或者基本重合; 对于 $T < T_c$ 的温度, 当波数小于反转点时, 反射率上升, 温度愈低上升得愈快, 温度愈低反射率曲线偏离正常态曲线开始上升的位置愈向波数大的方向移动。我们认为在正常态时不存在能隙, 对不同频率光子的吸收和反射都是连续变化, 在超导态时电子形成库珀对, 在绝对零度时库珀对全反射 $\hbar\omega < 2\Delta(0)$ 的光子, 反映在反射谱上应在对应的 ω 位置反射率会陡然上升, 在非绝对零度时, 由于热激发准粒子的参与, 对 $\hbar\omega < 2\Delta(T)$ 的光子除了反射外也发生部分吸收, 即 $T < T_c$ 时, 随温度上升, 反射率曲线上升的趋势逐渐减慢, 由于 $\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 具有陶瓷结构, 许多实验表明其中存在着一部分非超导成分, 这些非超导成分也会减慢反射率曲线的上升趋势。从光谱结构上来看, S_1 和 S_2 反转结构与超导相有关, 对于 S_3 反转结构, 在其附近反射率的上升趋势不及 S_1 和 S_2 那样明显, 看来 ω_{p_3} 左边的反射率的上升是由于 $\text{Cu}-\text{O}$ 键振动峰在低温下的阻尼比高温小而引起的(在反射谱中, 反射峰的高度与振子阻尼有关, 阻尼愈小, 峰愈高), 但也不能排斥 S_3 反转结构是与超导能隙有关, 因为从图 1 可以清楚地看到 A 样品的 $T \geq 90\text{K}$ 的三条曲线是重合的, 深低温的几条曲线也靠得很紧。

由于声子峰和能隙混在一起, 很难确切地定出能隙位置, 这三处反转结构可能是能隙的不均匀性或多能隙的反映。目前, 大家对用反射谱定能隙的方法看法不一致^[16,17], 根据 ω_{S_1} 结构左边的光谱形状, 我们认为能隙值不会小于 ω_{S_1} , 从 $M = \text{Gd}, \text{Eu}$ 的光谱来看,

ω_{s_1} 似乎是 Ba—O 振动峰引起的,但从 $M = Y, Sm$ 的光谱结构看, ω_{s_1} 和峰 P_1 是相互独立的结构,所以我们将 4.2K 与 $\approx 100K$ 反射率曲线的交点 ω_{s_1} 定为能隙的上限,将 ω_{s_3} 定为能隙的下限. 表 3 列出不同 $MBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 样品的 ω_{s_1} , ω_{s_2} 和 ω_{s_3} 以及其相应的 $\hbar\omega_s/k_B T_c$ 值.

表 3 $MBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 样品的三个反转点位置及其与 $k_B T_c$ 的比率

$T_c(K)$	$MBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	$\omega_{s_1}(cm^{-1})$	$\hbar\omega_{s_1}/k_B T_c$	$\omega_{s_2}(cm^{-1})$	$\hbar\omega_{s_2}/k_B T_c$	$\omega_{s_3}(cm^{-1})$	$\hbar\omega_{s_3}/k_B T_c$
90	$M = Y-(A)$	136	2.18	215	3.43	322	5.15
90	$M = Y-(B)$	128	2.05	203	3.25	320	5.12
91	$M = Sm$	140	2.22	211	3.34	326	5.15
90	$M = Eu$	151	2.41	238	3.80	340	5.44
93.2	$M = Gd$	149	2.30	233	3.60	332	5.13

所有的测试样品都不能算是“新鲜”的,都是放置了一段较长时间后才进行测试,例如: $M = Y$ 的样品在干燥器皿中放置 1—2 星期后才作光谱测量, $M = Sm, Gd, Eu$ 的样品先在干燥器皿中放了两个星期,又在液氮里保存了两个多月后再测试的. 根据我们的测试经验,只要样品不接触水,不置于高温下,在室温干燥器皿中放置 2—3 个月光谱结构不会发生实质性变化. 在本文报道的测试样品中, $M = Sm, Gd, Eu$ 的样品用细金相砂纸轻轻抛去表面极薄一层, $M = Y-(A)$ 样品的表面没作过任何抛光处理, $M = Y-(B)$ 的样品先用粗金相砂纸磨去较厚的一层,然后再用细金相砂纸抛光, $M = Y-(C)$ 样品与 $M = Y-(B)$ 样品是同一炉中处在并排位置的两块样品,但 $M = Y-(C)$ 样品没有经过任何表面处理,从图 1 可以看到,没有经过任何表面处理的 $M = Y-(C)$ 样品的表面反射率在 $\omega < \omega_{s_1}$ 波段上升得比较快,这可能是由于样品表面的超导成分比体内多的缘故. 我们也测试过几块在空气中烧结和退火的样品,没有什么明显区别, T_c 都可以高达 90K,但在远红外反射光谱中,在流动氧气中烧结的样品的整体反射率都比在空气中烧结的高,在 $\omega < \omega_{s_1}$ 波段,在空气中烧结的样品的反射率是斜着上升,没有平坦的趋势,而绝大多数在流动氧气中烧结的样品反射率上升快,然后趋向平坦. 我们认为这反映了在空气中烧结样品其含氧量小(δ 值较大氧气流中烧结的大),在烧结过程中氧的交换不及在氧气流中烧结的那样充分,从而引起超导成分上的差异.

中国科学院上海技术物理研究所低温车间为本工作提供了液氮,在本文修改过程中得到黄叶肖的帮助,在此一并致谢.

- [1] L. Genzel, A. Wittlin, J. Kuhl, H. Mattausch, W. Bauhofer, A. Simon, *Solid State Commun.*, **63**(1987), 843.
- [2] R. T. Collins, Z. Schlesinger, R. H. Koch, R. B. Laibowitz, T. S. Plaskett, P. Freitas, W. J. Gallagher, R. L. Sandstrom and T. R. Dinger, *Phys. Rev. Lett.*, **59**(1987), 704.
- [3] Xiao-Lei Wang, Takao Nanba, Mikihiro Ikezawa, Yosikazu Isikawa, Katsunori Mori, Koichi Kobayashi, Kiichiro Kasai, Kiyoo Sato and Tetsuo Fukase, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**(1987), L1139.
- [4] J. R. Mirtley, R. T. Collins, Z. Schlesinger, W. J. Gallagher, R. L. Sandstrom, T. R. Dinger, D. A. Chance, *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 8846.
- [5] J. M. Wrobel, S. Wang, S. Gygas, B. P. Clayman, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 2368.

- [6] Z. Schlesinger, R. T. Collins, D. L. Kaiser, F. Holtzberg, *Phys. Rev. Lett.*, **59**(1987), 1958.
- [7] M. Cardona, L. Genzel, R. Liu, A. Wittlin, H. J. Mattasch, *Solid State Commun.*, **64**(1987), 727.
- [8] Hong-juan Ye, Wei Lu, Zhi-yi Yu, Xue-chu Shen, Bai-cai Miao, Yi-ming Cai, Yong-jia Qian, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 8802; Hong-juan Ye, Wei Lu, Zhi-yi Yu, Xue-chu Shen, Bai-cai Miao, Yi-ming Cai, Yong-jia Qian, *Chin. Phys. Lett.*, **5**(1988), 161.
- [9] R. J. Cava, B. Batlogg, R. B. Van Dover, D. W. Murphy, S. A. Sunshine, T. Siegrist, J. P. Remeika, E. A. Rietman, S. Zahurak, G. P. Espinosa, *Phys. Rev., Lett.*, **58**(1987), 1676.
- [10] M. Tarascon, W. R. Mckinnon, L. H. Greene, G. W. Hull, E. M. Vogel, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 226.
- [11] 陶凤翔、沈学础, 红外研究, **5**(1986), 65.
- [12] F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki, E. T. Muromachi, Y. Uchida, N. Watanabe and T. Nishikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**(1987), L649.
- [13] T. Siegrist, S. Sunshine, D. W. Murphy, R. J. Cava and S. M. Zahurak, *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 7137.
- [14] Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, "Investigation of High- T_c Superconductivity", Stuttgart, (1987/1988).
- [15] 张贵忠, 博士学位论文, 南开大学, 1988年7月.
- [16] W. Ose, P. E. Obermayer, H. H. Otto, T. Zetterer, H. Lengfellner, J. Keller and K. F. Renk, *Z. Phys.*, **B70**(1988), 307.
- [17] D. A. Bonn, A. H. O'Reilly, J. E. Greedan, C. V. Stager and T. Timusk, *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 1574.

FAR-INFRARED REFLECTION SPECTRA OF THE HIGH- T_c OXIDE SUPERCONDUCTORS $\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($M=\text{Y}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Eu}$)

YE HONG-JUAN YU ZHI-YI LU WEI CHEN JIAN-XIANG SHEN XUE-CHU

(Shanghai Institute of Technical Physics, Academia Sinica)

CAO NING ZHENG JIA-QI CHEN XI-SHEN

(Institute of Physics, Academia Sinica)

MIAO BAI-CAI

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai)

ABSTRACT

The farinfrared reflection spectra of the oxide superconductors $\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($M=\text{Y}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Eu}$) are reported in this paper. The spectra cover the frequency region of $40-360\text{ cm}^{-1}$, and the temperature varies from 4.2 K to 300 K. All the spectra of this series of oxide superconductors exhibit the same kind of structure: there are five reflection peaks and three inversion structures. The first two peaks at lower frequencies are identified to be associated with the collective vibrations of Ba, Cu, O ions and M, O ions, with B_{1u} symmetry; other three peaks result from the bending vibrations of the Cu—O bonds. The three inversion structures in the spectra may be correlated to the superconducting energy gaps.