

掺 Ba 的 Bi-Sr-Cu-O 单晶 Raman 散射研究

毛志强 张宏光 田明亮 喻伟杰 谭 舜 王 瑜 许存义 张裕恒

中国科学技术大学结构分析开放研究实验室, 合肥 230026

(1993 年 2 月 27 日收到)

利用 Raman 散射研究了 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_y$ ($x = 0, 0.2, 0.4$) 单晶样品的声子振动性质。实验结果表明, 在 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_y$ 体系的 Raman 谱中主要出现以下几个频率的特征振动模, 即 $196, 300, 460, 625$ 和 660cm^{-1} ; 而频率为 $196, 300, 625, 660\text{cm}^{-1}$ 的特征峰的强度随着 Ba 掺杂量的增加而增加。在早期的工作中, 我们曾经研究过 Ba 的掺杂对 Bi 2201 相的非公度调制结构的影响。本文在此基础上着重分析了 2201 相中的这种非公度调制结构与其声子振动模的关系, 由此指出超结构调制的增强(即调制周期降低)严重地改变了各原子层的对称特性, 从而使得各原子层的声子 Raman 活性发生明显变化。

PACC: 7470V; 7830

一、引言

尽管人们在 Bi 系材料的 Raman 谱方面做了许多工作^[1-9], 但对于其 Raman 谱中振动模的声子特征的确定至今仍存在着许多争议。这主要是由于 Bi 系材料的结构复杂性所造成的, 而其结构的复杂性主要显示在: (1) 四方单胞中各原子的位置都严重地偏离其对称位置; (2) 非公度的超结构调制。然而, 目前在点阵动力学计算方面的工作却都没有考虑这两种结构畸变因素^[3,10]。另一方面, 由于 2201 相的 T_c 较低, 而其单相样品的制备也较困难, 因此文献对 Bi2201 相 Raman 谱的报道则较少。

在文献[11]中, 我们曾经研究过 Ba 的掺杂对 Bi 2201 相的非公度调制结构及其超导电性的影响, 发现 Ba 对 Sr 的部分替代一方面使得 2201 相的非公度调制趋于增强(即沿 b, c 方向的调制周期明显下降), 另一方面使得 2201 相由超导相向绝缘相转化。文献[12]通过对掺 Ba 体系的 XPS 和 UPS 的测量仔细地分析了这种微结构的转变与其超导电性的相互关系, 指出非公度调制的增强是造成 2201 相由超导相向绝缘相转化的直接原因。根据 Onoda^[13] 和 Torardi^[14] 等人的观点, 调制的加强必然要导致单胞中各原子位置的严重畸变。那么, 掺 Ba2201 体系中的这种结构和性能的转化关系就说明了单胞中的各原子层的对称特性与高 T_c 超导的出现密切相关。因此, 通过 Raman 散射来

系统地研究这种非公度的调制对单胞的各种声子振动模的影响,对揭示高 T_c 超导的机理可能具有十分重要的意义。

二、实验方法

1. 单晶样品的生长

采用助溶剂法生长 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_y$ 体系单晶。按名义组份 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_y$ ($x=0, 0.2, 0.4$) 配料, 将配好的料充分混合。将混合好的料放在坩埚炉中作以下处理: 迅速升温至 800°C 后以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 980°C , 在 980°C 保温 4h 后再以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率降温至 920°C , 并在 920°C 保温 4h, 此后再以 $1^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率降温至 840°C , 在 840°C 保温 5h 后再以 $50^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率降温至 500°C , 最后随炉冷却至室温。

2. 单晶样品的选择与 Raman 谱的测量

采用机械方法将样品从坩埚中取出, 发现生长良好的单晶多是平行于坩埚横方向且发育成片状, 最大尺寸可达 $4\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 1\text{ mm}$, 有较好的解理性和明亮的金属光泽。分别选择质量较好的 $x=0, 0.2, 0.4$ 三个样品的晶体作 X 射线衍射的分析, 发现它们皆为 Bi 系 2201 相的晶体, 样品的表面即为 ab 面。利用这些晶体作 Raman 散射分析。Raman 光谱的测量是在 SPEX (1403) Raman 光谱仪上进行的, 所采用的 Ar^+ 离子激光波长为 514.5 nm 。测量时入射光束平行于样品的 c 轴。

三、实验结果

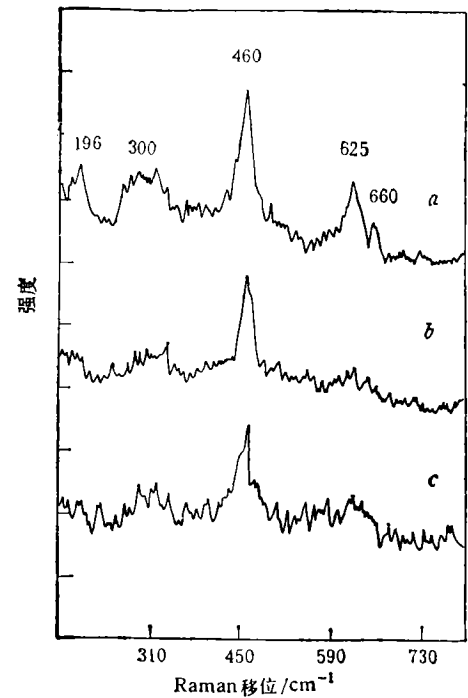


图 1 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_y$ 单晶样品的 Raman 散射谱 曲线 a 为 $x=0.4$; 曲线 b 为 $x=0.2$; 曲线 c 为 $x=0$

图 1 分别展示 $x=0, 0.2, 0.4$ 三个单晶样品的声子 Raman 散射谱。图 1 的实验结果显示: 对于 $x=0.4$ 的样品, 在频率分别为 $196, 300, 460, 625$ 和 660 cm^{-1} 的位置都出现了强度较大的 Raman 特征峰; 对于 $x=0, 0.2$ 的样品, 频率分别为 $196, 300, 625$ 和 660 cm^{-1} 特征振动模的强度则明显减小, 对于频率为 460 cm^{-1} 的特征峰, 其强度却并没有随 x 的增加而发生明显变化。以上实验结果表明, 2201 相中的 Ba 掺杂严重地影响了单胞中的声子振动性质。

四、振动模声子特征的确定

对于 Bi 系氧化物超导体的声子 Raman 谱,文献中虽然已有过大量报道,但所得结果却不尽相同,这主要表现在对于同一化合物的超导相,不同的作者所给出的 Raman 特征峰的数目、强度及位置不完全相同。表 1 归纳了不同文献所给出的 Bi2201 相和 Bi 2212 相的 Raman 谱中的特征振动模的位置^[1-8] (由于 Bi2201 相和 2212 相的声子 Raman 谱基本相同^[1],所以在表 1 中同时列出两者振动模的位置)。从表 1 可以看出,在这些振动模中,虽然不同的作者的测量结果不完全一致,但对于以下几个频率范围内的振动模,即 115—130,180—200,290—320,460—470 和 620—640 cm^{-1} ,不同文献所给出的测量结果却近乎趋于一致;而且,这些振动模的强度一般较大,易于观测。Cardona^[3] 和 Prade^[10] 等人根据群论分析确定了这几个频率范围内振动模的声子特征,如表 2 所示,即位于 115—130 cm^{-1} 频率范围内的特征峰相应于 Bi 原子沿 c 轴方向的 A_g 振动模;位于 180—200 cm^{-1} 处的特征峰相应于 Sr 原子沿 c 轴方向的 A_g 振动模;位于 460—470 cm^{-1} 处的特征峰相应于 SrO 面中的氧原子沿 c 轴方向的 A_g 振动模;而位于 620—640 cm^{-1} 处的特征峰相应于 BiO 层中的氧原子沿 a 轴方向的 A_g 振动模。近期的一些文献对这些振动模的声子特征的确定基本都持相同的看法。而对于位于 290—320 cm^{-1} 处的振动模,由于群论分析并未预言这一 Raman 特征峰,所以其声子特征的确定至今仍然存在着争议,主要包括以下两种看法:(1) Ran Liu 等人^[1] 认为它同样相应于 BiO 层中的氧原子沿 a 轴方向的振动,但这一振动模是由于单胞的正交畸变所造成的;(2) 而 Sugai 等人^[9] 则认为它相应于 CuO 八面体中顶点氧沿 a 轴方向的振动。

表 1 Bi₂Sr₂CuO₇ 和 Bi₂Sr₂CaCu₂O₇ 体系的 Raman 谱特征振动模的位置 (cm^{-1})

Bi ₂ Sr ₂ CuO ₇			Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O ₇					
文献 [1]	[2]	[3]	[4]	[5]	[3]	[6]	[7]	[8]
20							27.5	
41						56	51.5	
67							61	
106	81							
120			120	130	122	115	118	
155								164
200		192	195		184	190		
290	316	313	295		296	290	300	292
325					313			
386				462			385	
459	568	469	462	492	469	463	463	464
625	627	635	625	587	631	620	620	625
660				650	659			

根据上述文献的结论,再来分析图 1 所示的振动模的声子特征。很明显,图 1 所展示的 $x = 0, 0.2, 0.4$ 这几个样品的 Raman 特征峰(包括 196, 300, 460 和 625 cm^{-1}) 都位

表 2 Bi 系材料中常见振动模的声子特征的确定

频率/ cm^{-1}	对称性	振动特征	文 献
115—130	A_g	Bi c -axis vibration	[1,3—7]
180—200	A_g	Sr c -axis vibration	[1,3,4,6]
290—320	A_g	O _{Bi} a -axis vibration	[1,3]
		apical O c -axis vibration	[9]
460—470	A_g	O _{Sr} c -axis vibration	[1—8]
620—640	A_g	O _{Bi} a -axis vibration	[1—8]

于表 2 所给出的频率范围内。由此,可以直接将 196, 460, 625 cm^{-1} 这几个频率的特征峰分别归结为 $\text{Sr}(c)$, $\text{O}_{\text{Sr}}(c)$ 和 $\text{O}_{\text{Bi}}(a)$ 的 A_g 振动模;而对于频率为 $\sim 300\text{cm}^{-1}$ 的 Raman 特征峰,我们则比较倾向于 Sugai 等人的观点,即它相应于 CuO 八面体中的顶点氧的振动。那么,对于由 Ba 的掺杂所造成的 196, 300 和 625 cm^{-1} 这几个频率特征峰的强度的变化,显然只应将它归因于由掺杂所造成的结构畸变,即调制结构的变化明显改变了各原子层的对称性,从而严重地影响了单胞中的声子振动性质。而这种振动模特征的改变(尤其是 CuO 面)可能直接影响体系的超导电性, $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_y$ 体系的超导——绝缘相的转化可能正源于这种由结构调制的变化所造成的各原子层对称特性的变化。另外,对于 $x = 0.4$ 的样品在其高频端出现一个频率为 660 cm^{-1} 特征峰,但此峰在 $x = 0, 0.2$ 的样品中却没有明显地观察到。Ran Liu^[1] 和 Cardona^[3] 等人在 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$ 和 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 的单晶样品中也都观察到过类似的特征峰,他们将此振动模归结为 BiO 层中额外氧原子的振动。那么,根据这一点,可以认为随着 Ba 对 Sr 的部分替代,2201 相中的 BiO 层中的额外氧含量呈增加趋势。这跟文献 [11] 中的推测完全一致。在文献 [11] 中曾提出非公度调制结构源于 BiO 层和钙钛矿层间的晶格错配,而由掺杂所造成的这种点阵错配的加剧必然要在 BiO 层中引入更多的额外氧。那么,上述这种由掺 Ba 所造成的 660 cm^{-1} 频率特征峰的变化则更进一步证实了文献 [11] 中所提出的关于非公度调制起因的晶格错配模型。

五、结 论

通过对 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_y$ 体系的 Raman 散射分析,可得出以下结论: Bi 系超导体的 Raman 振动模与非公度调制结构密切相关,而这种相互关系则又严重地影响 Bi 材料的超导电性。

- [1] Ran Liu, M. V. Klein, P. D. Han and D. A. Payne, *Phys. Rev.*, **B45**(1992), 7392.
- [2] L. A. Farrow, R. Ramesh and J.-M. Tarascon, *Phys. Rev.*, **B43**(1991), 418.
- [3] M. Cardona, C. Thomsen, R. Liu, H. G. Von Schnering, M. Hartweg, Y. F. Yan and Z. X. Zhao, *Solid State Commun.*, **66**(1988), 1225.
- [4] M. Stavola, D. M. Krol, L. F. Schneemeyer, S. A. Sunshine, R. M. Fleming, J. V. Waszczak and S. G. Kosinski, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 5110.
- [5] Z. V. Popovic, C. Thomsen, M. Cardona, R. Liu, G. Stanisic, R. Kremer and W. Konny, *Solid State Commun.*, **66**(1988), 965.
- [6] D. Kirillov, I. Bozovic, T. H. Geballe, A. Kapitulnik and D. B. Mitzi, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 7392.

- [7] J. Sapriel, L. Pierre, D. Morin, J. C. Toledano, J. Schneck, H. Savary, J. Chavignon, J. Pri-mot, C. Daguet, J. Etrillard and H. Boyer, *Phys. Rev.*, **B39**(1989), 339.
- [8] G. Burns, P. Strobel, G. V. Chandrashekar, F. H. Dacol, F. Holtzberg and M. W. Shafer, *Phys. Rev.*, **B39**(1989), 2245.
- [9] S. Sugai and M. Sato, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**(1989), L1361.
- [10] J. Prade, A. D. Kulkarni, F. W. dewitte, U. Schroder and W. Kress, *Phys. Rev.*, **B39**(1989), 2771.
- [11] Mao Zhiqiang, Fan Chenggao, Shi Lei, Yao Zhen, Yang Li, Wang Yu and Zhang Yuheng, *Phys. Rev.*, **B47**(1 May 1993).
- [12] 毛志强、季朋荣、田明亮、朱医生、张裕恒, 本刊本期.
- [13] M. Onoda and M. Sato, *Solid State Commun.*, **67**(1988), 799.
- [14] C. C. Torardi, M. A. Subramaian, J. C. Calabrese, J. Gopalakrishnan, E. M. Mccarron, K. J. Morrissey, T. R. Askew, R. B. Flippen, U. Chowdhry and A. W. Sleight, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 225.

A STUDY OF RAMAN SCATTERING IN Ba-DOPED Bi-Sr-Cu-O SINGLE CRYSTALS

MAO ZHI-QIANG ZHANG HONG-GUANG TIAN MING-LIANG YU WEI-JIE TAN SHUN

WANG YU XU CUN-YI ZHANG YU-HENG

Laboratory of Structure Analysis, University of Science and Technology of China, Hefei 230026

(Received 27 February 1993)

ABSTRACT

The phonon vibration characteristics of the $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_y$ ($x = 0, 0.2, 0.4$) single crystal samples was studied by using Raman scattering measurement. The experimental results show that in the Raman spectra of the $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_y$ system the typical phonon vibrational modes mainly appear in the frequency range of 196, 282—310, 460, 625 and 660cm^{-1} , and the intensities of the 196, 282—310, 625, and 660cm^{-1} lines enhance with increasing Ba content x . In previous work, we have studied the influence of Ba-doping on the incommensurate modulation structure of the 2201 phase. On the basis of those results, in this article we analyze the relation of the incommensurate modulation structure and phonon vibration characteristics emphatically, thus point out that the intensifying of the superstructure modulation (i.e. the decrease of modulation period) changes the symmetry of the unit cell seriously so that the phonon Raman activity of the unit cell varies obviously.

PACC: 7470V; 7830