

PrBa₂Cu₃O_{6.3}和 YBa₂Cu₃O_{6.3}材料的 红外声子谱的比较*

叶红娟¹⁾ 李标¹⁾ 熊光成²⁾ 王瑞兰³⁾ 刘鹏⁴⁾

¹⁾中国科学院上海技术物理研究所 红外物理国家重点实验室, 上海 200083

²⁾北京大学物理系介观物理国家实验室, 北京, 100871;

³⁾中国科学院物理研究所, 超导国家实验室, 北京, 100080;

⁴⁾西安交通大学, 电子材料研究所, 陕西, 西安, 710049

TM263,014

摘要 报道了 YBa₂Cu₃O_{6.3} 和 PrBa₂Cu₃O_{6.3} 多晶陶瓷 c 轴取向薄膜样品的红外光谱, 在 PrBa₂Cu₃O_{6.3} 中观察到 9 个声子模, 对应于 5E_g+4A_{2g} 振动。在 YBa₂Cu₃O_{6.3} 材料中观察到 10 个声子模, 对应于 6E_g+4A_{2g} 振动, 其中 Pr 的 E_g 和 A_{2g} 模分别为位于 170cm⁻¹ 和 198cm⁻¹, Y 和 E_g 和 A_{2g} 模分别位于 191cm⁻¹ 和 217cm⁻¹。PrBa₂Cu₃O_{6.3} 和 YBa₂Cu₃O_{6.3} 有类似的晶体结构, 比较和分析它们的 E_g 和 A_{2g} 模, 并根据振动模的频率与质量平方根成反比的规律, 认为 Pr 在缺氧的四方相 PrBa₂Cu₃O_{6.3} 材料中的价态是正三价。

关键词 YBa₂Cu₃O_{6.3}, PrBa₂Cu₃O_{6.3}, 红外光谱, 声子模.

红外声子谱

YBCO PBCO 超导材料

引言

Y_{1-x}Pr_xBa₂Cu₃O_{7-x} 材料的超导性受压制的原因一直是人们关注和研究的问题, Pr 是唯一能像 YBa₂Cu₃O_{7-x} 一样形成 1-2-3 结构, 但又具有 3⁺ 以上价态的元素, 关于其超导性被压制的原因有各种各样的解释, 如空穴填充理论^[1]、磁对打破理论^[2] 和杂化机理^[3] 等, 其中一个非常重要的问题是 Pr 的价态是 3⁺ 价还是 4⁺ 价、或介于两者之间。关于 Pr 价态的各种观点都有自己的实验为根据, 有的实验表现为 Pr 是 4⁺ 价, 例如输运、磁性、热测量等, 而有些光学测量结果指出 Pr 为 3⁺ 价^[4]。

以前我们曾经报道在正交相 PrBa₂Cu₃O₇ 材料的红外光谱中表现为 Pr 的价态是大于 3⁺^[5,6], 本文将通过 Pr 和 Y 在缺氧四方相材料中的 A_{2g} 与 E_g 模频率的比较得出 Pr 在缺氧的四方相 PrBa₂Cu₃O_{6.3} 材料中的价态为 3⁺ 价。

1 实验和结果

所有的反射测量用 Nicolet-200SXV FT-IR 光谱仪完成, 用镀金的玻片作为反射率为 100% 的参考, 测量的反射角度为 15°, 探测器是 Bolometer 测辐射热计或 TGS 探测器。

* 上海自然科学基金(编号 942A14008)资助项目
稿件收到日期 1997-07-02, 修改稿收到日期 1997-10-10

c 轴取向 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ 和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ 薄膜材料的衬底是 (100) 取向的钇稳定氧化锆 (Y-ZrO_2), 图 1 是多晶陶瓷 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ 材料的红外吸收谱(取自作者以前的工作^[7]), 在图中观察到 9 个吸收峰. 图 2 是 c 轴取向厚度为 3000 \AA 的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ 薄膜材料的红外反射谱, 在图中观察到 6 个反射峰. 图 3 是两块 c 轴取向 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ 薄膜材料和 Y-ZrO_2 衬底材料的反射光谱, $1^\#$ 和 $2^\#$ 样品膜的厚度分别为 2000 \AA 和 3000 \AA , 两块薄膜样品的红外反射谱有相同数量和相同位置的 7 个反射峰. 但有两处区别 (1) $1^\#$ 样品的反射谱中位于 240 cm^{-1} 的反射峰呈台阶型而 $2^\#$ 样品的此峰呈峰型; (2) $1^\#$ 号样品位于 430 cm^{-1} 的峰比 $2^\#$ 样品的明显, 前者呈峰型, 后者呈肩型. 图 4 为多晶陶瓷 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ 样品的红外反射谱, 在谱中我们观察到 9 个反射峰. 4 张谱图的数据全列于表 1.

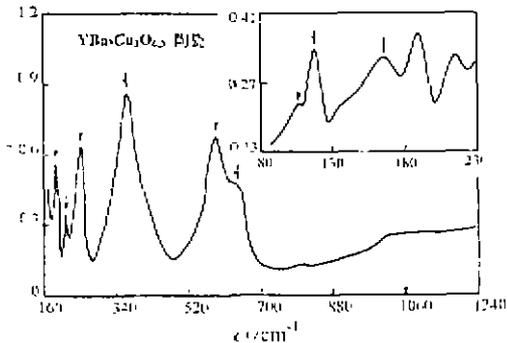


图 1 多晶陶瓷 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ 材料的室温红外吸收光谱(文献[7])

Fig. 1 Infrared absorption spectra of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ ceramic at room temperature taken from the authors' previous work^[7]

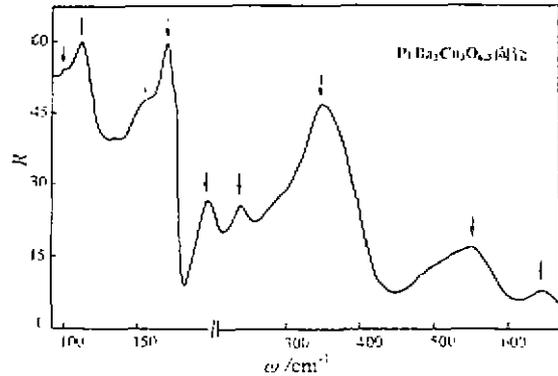


图 2 c 轴取向的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ 薄膜材料的室温反射光谱. 厚度为 3000 \AA

Fig. 2 Infrared reflection spectra for c -axis-oriented $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ film with 3000 \AA thickness at room temperature

2 讨论

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导材料随氧含量的减小逐渐失去其超导性, 以氧含量 6.4 为界, 小于 6.4 材料为半导体, 其结构也从正交相转为四方相. $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 一样也有 $1-2-3$ 结构, 也会随氧含量的下降发生正交到四方相的转变, 按晶格动力学考虑由于四方相 $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ 材料中缺少 Cu-O 链, 沿着 a 轴和 b 轴振动的声子模简并, 所以总共只有 11 个红外活动声子模: $6E_u + 5A_{2u}$, 其中 E_u 是沿着 $a-b$ 平面振动的声子模, A_{2u} 是沿着 c 轴振动的声子模.

在红外谱中观察到声子模的必要条件是入射辐射 E 矢量(或 E 矢量分量)必须与振子的振动方向平行, E 矢量与振子偶极相互作用致使在红外谱中出现相应的峰, 振动方向与 E 矢量垂直的声子模在红外谱中是观察不到的. 在我们的实验中, 在多晶陶瓷 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ 和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ 材料的红外谱中, 由于材料的晶轴取向无序, 入射辐射的 E 矢量在各个晶轴方向都有分量, 所以 A_{2u} 模和 E_u 模都能观察到. 而在 c 轴取向的薄膜样品中 c 轴垂直于膜面, 当入射辐射垂直入射时, 入射辐射 E 矢量在 $a-b$ 平面, E 矢量在 c 轴分量为零, 此时沿着 c

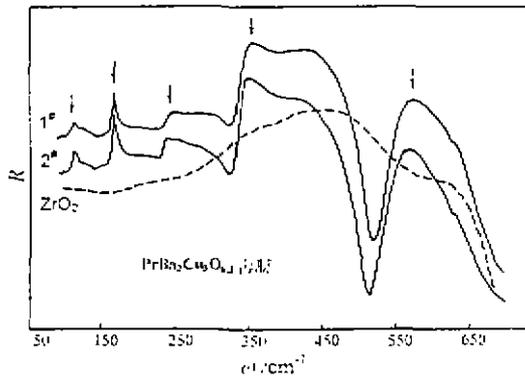


图3 c 轴取向 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ 薄膜材料
和 ZrO_2 衬底材料的室温反射光谱。
(厚度: 1[#]-2000 Å, 2[#]-3000 Å。)

Fig. 3 Reflection spectra of C-axis-oriented $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ film and ZrO_2 substrate at room temperature, the thicknesses for samples 1[#] and 2[#] are 2000 Å and 3000 Å, respectively

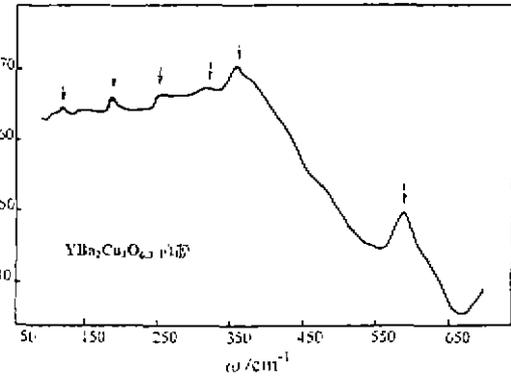


图4 多晶陶瓷 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ 样品的室温反射光谱

Fig. 4 Reflection spectra of $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ ceramic at room temperature

轴振动的 A_{2u} 模是观察不到的, 只能观察到沿着 $a-b$ 平面振动的 E_u 模. 在具体的测量中入射角不可能严格为零, 在入射角小时可以近似认为 E 矢量在 c 轴分量为零, 认为在 c 轴取向薄膜样品的红外谱中观察到的是 E_u 模.

2.1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ 的红外光谱

在多晶陶瓷 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ 样品的室温谱中观察到 9 个声子模 ($A_{2u} + E_u$) 分别位于 107、119、168、191、217、251、363、589、635 cm^{-1} . 在薄膜样品 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ 中观察到全部 6 个 E_u 声子模, 其中 5 个模在多晶陶瓷样品中能观察到, 而位于 315 cm^{-1} 的弱模在陶瓷样品中没有被观察到. 对此模在薄膜样品中出现我们并不感到意外, 因为我们曾在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ 陶瓷多晶样品的低温光谱中观察到这个位于 320 cm^{-1} 的弱模, 并用光诱导光谱得到证实^[7]. 在文献 [7] 中我们判断 Ba 的 A_{2u} 和 E_u 模分别是 107 和 119 cm^{-1} , Y 和 E_u 和 A_{2u} 模分别是 191 和 217 cm^{-1} , 其余是 Cu—O 键的振动模, 这些实验结果和判断与其它作者单晶样品的测试结果相符合^[8].

2.2 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ 的红外光谱

在多晶陶瓷 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ 样品的反射谱中我们观察到 9 个声子模 ($A_{2u} + E_u$), 分别位于 100、112、158、170、198、240、350、555、645 cm^{-1} , 其中 100 cm^{-1} 模是弱模.

在薄膜 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ 样品的反射谱中发现有 7 个反射峰分别位于 110、168、240、350、430、570 和 635 cm^{-1} , 其中 635 cm^{-1} 是弱模, 而在理论上最多只能观察到 6 个 E_u 模. 为此我们测量了不同膜厚度的样品的反射光谱, 发现 635 cm^{-1} 和 430 cm^{-1} 这两个模是由衬底的再次反射引起, 真正的 E_u 模是 5 个. 具体分析如下: 多晶陶瓷的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ 和 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ 都不是超导体, 它们都有较大的穿透深度, 入射辐射可以穿透薄膜到达衬底, 并且再次反射回来, 所以我们测到的样品的反射是由两部份反射叠加而成: 一部份来自薄膜表面的反射, 另一部份来自衬底的再次反射. 图 3 中所示的 ZrO_2 衬底的反射谱中反射率在 250 cm^{-1} 处缓

慢上升,在 460cm^{-1} 处反射率达到峰值后平缓变化,但在 630cm^{-1} 处急剧下降,所以在以 ZrO_2 为衬底的薄膜样品中,那些明显起落的反射峰肯定是来自薄膜的本身,不可能是衬底的再次反射引起的,衬底的反射只会对峰的坡度有影响,对薄的样品的影响比对厚的样品大,所以在前节中提到的图 3 中不同厚度的薄膜样品反射曲线形状上的区别是由于衬底的再次反射引起,认为位于 635cm^{-1} 的弱模是由于衬底的反射率在于此位置急速下降引起,那个位于 430cm^{-1} 的凸起在厚样品中呈肩型,可能也是衬底的再次反射引起,不是薄膜反射的真实信息.

根据在薄膜样品中观察到的是 E_u 模,在陶瓷多晶样品中观察到的是 $A_{2u} + E_u$ 模,质量大的元素的振子振动频率低等,我们辨认各个声子模的归属并把 4 种样品的数据全部列于表 1.

表 1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ 和 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ 材料的声子模的能量 (cm^{-1})
Table 1 Phonon energies (in cm^{-1}) for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ and $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$

振动模式		$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ 陶瓷 300K	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ 薄膜 300K	$\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ 陶瓷 300K	$\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ 薄膜 300K
Ba	A_{2u}	107		100	
Ba	E_u	119	119	112	110
Cu-O	A_{2u}	168		158	
Y or Pr	E_u	191	189	170	168
Y or Pr	A_{2u}	217		198	
Cu-O	E_u	251	253	240	240
Cu-O	E_u		315		
Cu-O	E_u	363	363	350	350
Cu-O	E_u	589	585	555	570
Cu-O	A_{2u}	635		645	

对照两组样品的实验结果得到 Pr 的 E_u 模比 Y 的 E_u 模小 21cm^{-1} , Pr 的 A_{2u} 模比 Y 的 A_{2u} 模小 19cm^{-1} , 在文献[8]中用 Sm、Gd、Er 替代 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ 中的 Y, 材料的 E_u 模分别是 166 、 165 和 160cm^{-1} , Pr、Sm、Gd、Er 的原子量分别是 140.9 、 150.4 、 157.2 和 167.2 , 它们与 Y 在 E_u 模的差分别是 21 、 25 、 26 和 31 . Pr 和 Sm、Gd、Er 同属镧系稀土元素, 用 Pr、Sm、Gd、 E_u 替代 Y 后, 其声子模的移动规律符合 $f \propto K/\sqrt{m}$. Sm、Gd、 E_u 是 3^+ 价元素, Pr 虽然有 3^+ 和 4^+ 两种价态, 但其替代 Y 后, 模的频率移动与其它 3 个元素模的频率移动规律一致, 所以在四方相 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ 材料的红外光谱中表现 Pr 为 3^+ 价. 在作者以前的文章^[5,6]中用 Pr 替代正交相 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 中 Y 的红外反射谱表明 Pr 的 B_{1u} 模和 Y 的 B_{1u} 模处于相同的频率 (194cm^{-1}), 而用 Sm、Gd、 E_u 等其它稀土元素替代 Y 时它们的 B_{1u} 模移到 $\sim 175\text{cm}^{-1}$, 由此而推断 Pr 的价态是大于 3^+ 价, 这样借助于红外光谱的方法, 用元素替代后声子模的移动来判断 Pr 的价态, 我们得出 Pr 在四方相 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ 中的价态为 3^+ 价, 而在正交相 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 中 Pr 表现为大于 3^+ 价, 这是一个非常有趣的结果. Pr 在 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 材料中的价态与氧含量和相(正交相、四方相)有关, 这是个很有意思的问题, 有待于我们进一步探讨.

REFERENCES

- 1 Matsuda A, Kinsbita K, Tshii T, *et al.* *Phys. Rev.*, 1988, **B38**:2910
- 2 Peng J L, Klivins P, Shelten R N, *et al.* *Phys. Rev.*, 1989, **B40**:4517
- 3 Neumeier J J, Bjornholm T, Maple M B, *et al.* *Phys. Rev. Letters.*, 1991, **63**:251
- 4 Maple M B M, Lee B W, Neumeier J J, *et al.* *Alloys J, Compounds.*, 1992, **L81**:135
- 5 Ye H J, Hu C M, Huang Y X, *et al.* *Phys. Rev.*, 1992, **B46**:6630
- 6 Ye H J, Fu R L, Jiang W, *et al.* *Chinese Journal of Low Temperature Physics* (叶红娟,傅柔励,蒋伟,等. *低温物理学报*, 1995, **17**:185
- 7 Ye H J, Mc Call R P, Farneth W E, *et al.* *Phys. Rev.*, 1991, **B43**:10574
- 8 Crawford M K, Farneth W E, *et al.* *Phys. Rev.*, 1988, **B38**:11382; Crawford M K, Burns G, Holtzberg F, *Solid State Commun.*, 1989, **70**:557

**A COMPARISON OF INFRARED PHONON SPECTRA BETWEEN
YBa₂Cu₃O_{6.3} and PrBa₂Cu₃O_{6.3}**

YE Hong-Juan¹ LI Biao¹ XIONG Guang-Cheng² WANG Rui-Lan³ LIU Peng⁴

¹ *National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical
Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China*

² *National Mesoscopic Physics Laboratory, Department of Physics, Peking
University, Beijing 100871, China*

³ *National Laboratory for Superconductivity, Institute of Physics, Chinese
Academy of Sciences, Beijing 100080, China*

⁴ *Electronic Material Laboratory, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, Shaanxi 710049, China*

Abstract The infrared spectra of YBa₂Cu₃O_{6.3} and PrBa₂Cu₃O_{6.3} ceramics and films with *c*-axis orientation were reported. In PrBa₂Cu₃O_{6.3}, 9 phonon modes corresponding to 5E_u + 4A_{2u} vibration were observed, where the E_u and A_{2u} modes of Pr element were found at 170 and 198cm⁻¹, respectively. In YBa₂Cu₃O_{6.3}, 10 modes corresponding to 6E_u + 4A_{2u} vibration were observed, where the E_u and A_{2u} modes of Y element were located at 191 and 217cm⁻¹, respectively. Since YBa₂Cu₃O_{6.3} and PrBa₂Cu₃O_{6.3} possess similar crystal structures, by comparing and analyzing their E_u and A_{2u} modes based on the regulation that the vibration frequency is inversely proportional to the square root of the mass, it can be inferred that the valence of Pr in oxygen-deficient tetragonal PrBa₂Cu₃O_{6.3} is 3⁺.

Key words YBa₂Cu₃O_{6.3}, PrBa₂Cu₃O_{6.3}, infrared spectra, phonon modes.

* The project supported by the Natural Science Foundation of Shanghai Municipality, China
Received 1997-07-02, revised 1997-10-10