

Nd_{0.9}Ca_{0.1}Ba₂Cu₃O_{6+x} 超导体系 的红外光谱研究

赵 芸

(安徽机电学院基础部, 芜湖 241000)

胡克良 黄允兰

(中国科学技术大学结构分析开放研究实验室, 合肥 230026)

摘 要 用固相反应法制备、并通过不同条件的热处理得到了一组不同氧含量的 Nd_{0.9}Ca_{0.1}Ba₂Cu₃O_{6+x} 样品。用 X 射线衍射确定了样品的相结构。随着氧含量的增大, 结构发生从四方到正交相变。进一步用红外吸收谱研究了体系的结构变化特征。谱图上 642 cm⁻¹, 578 cm⁻¹, 538 cm⁻¹ 峰的出现及位移, 与氧含量引起的结构变化是一致的, 并讨论结构与超导电性的关系。

关键词 Nd_{0.9}Ca_{0.1}Ba₂Cu₃O_{6+x}, 结构相变, 红外吸收谱。

1 引 言

元素替代效应是研究高超导临界温度 T_c 氧化物超导体的电子结构、晶体结构以及宏观物性变化之间相互关联、制约的重要途径。对 YBa₂Cu₃O_{7- δ} (Y123), 通常用 Sr、Ca 替代 Ba 以研究晶体结构、氧含量和超导临界温度随组分的变化。Ba 位与 R (稀土) 位在费米能有几乎相同的电荷密度^[1]。Ca (或 Sr) 代 R 及 Ba 可以导致晶体局域结构上的显著差别, 从而导致 T_c 出现很大的差别^[2]。如 NdBa₂Cu₃O_{7- δ} 有 $T_c \approx 90$ K, 而 NdSr₂Cu_{3- x} Mo _{x} O _{y} 却不超导^[3]。最近 Luo 等对 Y_{1- x} Nd _{x} Sr₂Cu_{2.7}Mo_{0.3}O_{7- δ} 的研究表明, 含 Sr 与含 Ba 的 123 相氧化物超导体有不同的结构特征^[4]。而材料的结构特征与晶格振动是密切相关的。红外光谱可以提供晶格振动的信息, 在高温氧化物超导体微观机理的研究中显示出相当的重要性^[5, 6]。但目前这方面的工作还不太多, 即使对 YBa₂Cu₃O_{7- δ} , 模的指认也不尽一致^[5, 7-13], 尚须进行分析和选择。掺杂可以使振动模得以区分。本文制备了不同氧含量 Nd_{0.9}Ca_{0.1}Ba₂Cu₃O_{6+x} 系列样品, 对结构变化特征及其与超导电性的关系进行研究。

2 实 验

样品采用常规的固相反应方法制备。按化学配比称取适量的 BaCO₃、Nd₂O₃、CaCO₃、CuO (纯度 > 99%), 充分研磨, 在 900℃ 预烧 24 hr。为使配料充分反应, 将第一次预烧过的

样品充分研磨, 再于 900°C 二次预烧 48 hr。再次研磨压片后, 放入流动氧气氛中在 900°C 烧结 48 hr, 最后在流动氧气中按 6 s/°C 的速率降温至预定温度, 退火一定时间后迅速淬火至液氮温度, 制备得到相应的 A 至 E 号 5 个不同样品。样品的退火温度和时间见表 1。(+ 表示此样品按与前一样品相同过程处理之后再接着退火)。其中 A 号样品从 900°C 的烧结温度直接至液氮淬火。随序号的增大, 样品在氧气流中降温 and 退火过程中吸收氧的时间增长, 从而相应样品中的氧含量亦增加。

Table 1. The annealing temperatures and times of samples

samples	A	B	C	D	E
annealing temp./°C	900	+ 600	+ 500	+ 400	+ 400
annealing time/hr		12	12	12	48

X 射线衍射实验在 Rigaku Dmax γ A-X 射线衍射仪上进行, 光源为 Cu K α 线。超导临界温度 T_c 用交流磁化率法测量。红外吸收光谱是将样品混入 KBr 研磨压片后, 用 Nicolet Magnana 750 型傅里叶变换红外光谱仪, 在 4 cm⁻¹ 分辨率、室温条件下、扫描 100 次测量得到的。

3 结果与讨论

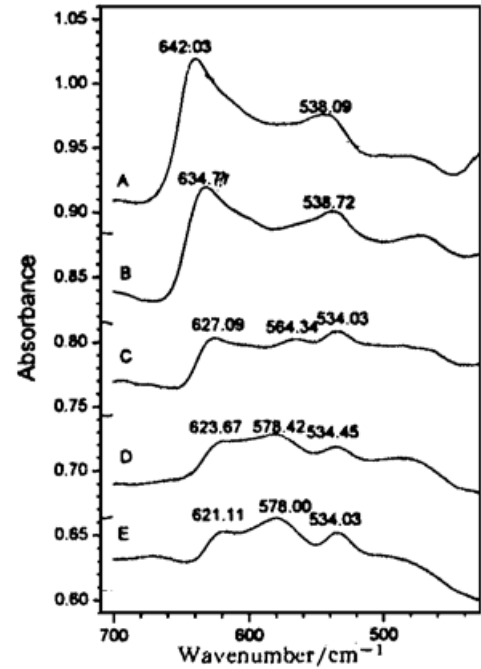
图 1 为 Nd_{0.9}Ca_{0.1}Ba₂Cu₃O_{6+x} 系列样品的粉末 X 射线衍射图, 从图中可以看到, 在 2 θ = 22°~ 24° 和 46°~ 48° 的衍射区域, 样品 A、B 的靠右侧的衍射峰(高角峰), 要比左侧的衍射峰为高; 样品 C 出现了三个衍射峰; 样品 D、E 与样品 A、B 的情形恰好相反, 为左高右低(在 46°~ 48° 区域较为明显)。从而知样品 A、B 为四方相结构, C 为四方到正交过渡相结构, D、E 为正交相结构^[15]。表 2 是由 X 射线衍射图算得的几个典型样品的晶胞参数。四方相的 A、B 样品和过渡相的 C 号样品, 在测量范围内未观测到超导转变。正交相的超导样品, 表现为随氧含量的增加 T_c 增高, 表明样品还处在欠掺杂区。参照对 Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba₂Cu₃O_{7- δ} 的研究结果^[16-19] 和样品的结构、超导电性特点, 可以估计 A、B、C、D、E 号样品的氧含量分别为 6.08、6.22、6.35、6.67、6.70。

Table 2. The lattice parameters of the typical samples

samples	a/nm	b/nm	c/nm
A	0.3894		1.1768
D	0.3863	0.3900	1.1684
E	0.3871	0.3917	1.1718

图 2 为 Nd_{0.9}Ca_{0.1}Ba₂Cu₃O_{6+x} 系列样品的红外吸收谱图。从图 2 中可以看出, 四方相的 A 号样品的 642 cm⁻¹ 峰, 随氧含量的增加, 频率逐渐降低至正交相样品的 621 cm⁻¹, 出现明显位移; 538 cm⁻¹ 峰在过渡相及正交相中降低至 534 cm⁻¹。超导的正交相样品在 578 cm⁻¹ 附近出现一个新的峰, 且 T_c 较高的 E 号样品的 578 cm⁻¹ 峰的峰型, 较 D 号样品的相应峰型变锐。

作者认为, 642 cm⁻¹ 峰为 CuO₂ 面内氧的拉伸振动产生的^[9], 随氧含量的增大, 晶格常数 b 逐渐变大^[19], Cu-O 键作用变弱, 从而使 642 cm⁻¹ 峰表现出向低频端移动。文献[10]中还将此峰的频率范围与四方相、四方到正交过渡相、正交相对应。Nd³⁺ 的半径为 0.115 nm, Ca²⁺ 的半径为 0.106 nm, 而 Y³⁺ 的半径为 0.106 nm, (NdCa) 的平均离子半径大于 Y 的离子

Fig. 1 XRD patterns of Nd_{0.9}Ca_{0.1}Ba₂Cu₃O_{6+x} samplesFig. 2 The infrared absorbance spectra of Nd_{0.9}Ca_{0.1}Ba₂Cu₃O_{6+x} samples

半径。使得本系列样品的晶胞参数(见表 2)大于 YBa₂Cu₃O_{7-δ} 的相应值^[14], 故这里 642 cm⁻¹ 峰波数亦较 YBa₂Cu₃O_{7-δ} 的 648 cm⁻¹ 为低。

538 cm⁻¹ 峰为 Cu(1)-顶氧沿 *c* 轴的伸缩振动产生的^[10, 11], Cu(1)-顶氧键长在四方到正交转变时增大^[19], 使得 538 cm⁻¹ 峰向低频端移动。说明随氧含量的增加, Cu(1) 与氧的配位数增加, 而配位数的增加应以原子间距增长来补偿^[19]。578 cm⁻¹ 峰为链氧原子沿 *c* 轴方向振动而顶氧与钡沿 *c* 轴反向振动^[12], 或链氧在水平面内的弯曲振动^[13] 产生的, 它在四方相中不出现, 与 YBa₂Cu₃O_{7-δ} 体系正交到四方的结构相变主要起源于 Cu-O-链链的消失是一致的^[2]。

实验结果是, 578 cm⁻¹ 峰的出现, 与晶体的正交结构及样品在液氮温区上出现超导电性相应, 超导的 E 号样品的 578 cm⁻¹ 峰与 D 号样品的相应峰相比峰型变锐, 与超导转变温度 *T_c* 增高相一致。表明随链氧的加入, 正交相的相结构更趋完整, 晶格有序度加强。氧含量的变化, 会造成电荷在 -BaO-CuO-BaO- 电荷储存层和 -CuO₂-R-CuO₂- 导电层 (R= Nd, Ca) 的重新分布, 改变载流子浓度, 从而对 *T_c* 产生影响。总之随着 Nd_{0.9}Ca_{0.1}Ba₂Cu₃O_{6+x} 体系氧含量的变化, 红外峰表现出有规律的变化, 反映出氧含量对体系结构、载流子浓度以及超导电性的重要性。

结 论 Nd_{0.9}Ca_{0.1}Ba₂Cu₃O_{6+x} 系列样品, 随氧含量的增大, 结构出现四方到正方相变, 同时在红外谱图上, 相应出现 642 cm⁻¹ 峰向低频方向的明显频移。538 cm⁻¹ 峰在四方到正交相变时向低频方向移动, 反映出顶氧在结构相变及 Cu(1) 与氧的配位数的增加中起了重要作用。正交相的超导样品在 578 cm⁻¹ 出现峰型, 且 *T_c* 较高的样品, 578 cm⁻¹ 峰型较锐, 说明正交到四方的结构相变主要起源于 Cu-O-链链的消失。随正交相的相结构更趋完整, 晶格有序度加强, *T_c* 相应增高。

参 考 文 献

- [1] Howard A. Blackstead, John D. Dow, William E. Packard *et al.*, Depression of *T_c* caused by Nd³⁺ pair-breaking in NdBa₂Cu₃O_x. *Physica C*, 1994, (235~240): 1363~1364

- [2] 赵 勇, 张 酣, 谭明秋等, 高 T_c 氧化物超导体的元素替代效应(I). 物理学进展, 1990, **10**(4) : 421 ~ 438
- [3] Q. Xiong, Y. Y. Xue, J. W. Chu *et al.*, High-pressure study of $\text{BSr}_2\text{Cu}_{2.7}\text{M}_{0.3}\text{O}_y$ with R= Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, and Yb. *Phys. Rev. (B)*, 1993, **47**(17) : 11337~ 11340
- [4] Peixun Luo, Ding Jin, Cunyi Xu *et al.*, Study on the phonon spectroscopy and transport properties of $\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Cu}_{2.7}\text{M}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$. *Physica C*, 1997, (282~ 287) : 1033~ 1034
- [5] 曾文生, 张光寅, 李增发等, 高温超导体的红外光谱研究. 中国科学(A 辑), 1993, **23**(2) : 153~ 160
- [6] 曾文生, 张光寅, 晶格振动、载流子与高温超导电性的关系. 物理学报, 1993, **42**(2) : 205~ 213
- [7] Marco Daturi, Guido Busca, Edoardo Magnone *et al.*, FT-IR skeletal study of $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (R= Ln or Y) and $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ cuprate powders. *J. Solid State Chem.*, 1995, **119**(1) : 36~ 44
- [8] S. Sugai, Effects of oxygen deficiency on the infrared spectra in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Phys. Rev. (B)*, 1987, **36**(13) : 7133~ 7136
- [9] France E. Bate, Normal modes of tetragonal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ and orthorhombic $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. *Phys. Rev. (B)*, 1989, **9**(1) : 322~ 327
- [10] 赵永刚, 施天生, 顾为芳等, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 红外吸收谱随氧含量变化的研究. 红外研究, 1988, **7A**(4) : 315~ 320
- [11] C. Thomsen, M. Cardona, W. Kress *et al.*, Raman and infrared studies of the oxygen deficient semi-conducting phase of the superconducting cuprate perovskites. *Solid State Commun.*, 1988, **65**(10) : 1139~ 1144
- [12] Frances E. Bates, J. E. Eldridge, Normal-coordinate calculation of the zero-wavevector vibrations of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. *Solid State Commun.*, 1987, **64**(12) : 1435~ 1439
- [13] R. Liu, C. Thomsen, W. Kress *et al.*, Frequencies, eigenvectors, and single-crystal selection rules of $\text{K} = 0$ phonons in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$: theory and experiment. *Phys. Rev. (B)*, 1988, **37**(13) : 7971~ 7974
- [14] Gerald Burns, F. H. Dacol, P. Freitas, Phonons in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -type materials. *Phys. Rev. (B)*, 1988, **37**(10) : 5171~ 5174
- [15] 张裕恒, 王 军, 岳 弈等, 四方到正交 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 过渡体系的超导电性. 中国科学(A 辑), 1989, **19**(9) : 937~ 942
- [16] T. Honma, K. Yamaya, N. Mori *et al.*, Dependences of Hall coefficient and superconducting transition temperature on oxygen-content and pressure in $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. *Physica C*, 1994, (235~ 240) : 1457~ 1458
- [17] J. W. Radcliffe, N. Athanassopoulou, J. M. Wade *et al.*, Magnetoresistance and dc magnetic susceptibility of $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Physica C*, 1994, (235~ 240) : 1415~ 1416
- [18] I. R. Fisher, P. S. I. P. N. de Silva, J. W. Loram *et al.*, Hall effect and thermoelectric power measurements on $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Physica C*, 1994, (235~ 240) : 1497~ 1498
- [19] 梁敬魁, 车广灿, 陈小龙, 高 T_c 氧化物超导体体系的相关性和晶体结构. 北京, 科学出版社, 1994 : 171 ~ 205

Study on the Infrared Absorbance Spectra of $\text{Nd}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ Superconductors

Zhao Yun

(Department of Base, Anhui Institute of Mechanical and Electrical Engineering, Wuhu 241000)

Hu Keliang Huang Yunlan

(Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

(Received 19 September 1997; revised 25 November 1997)

Abstract A series of $\text{Nd}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ samples with different oxygen content were fabricated by the solid-state reaction method and thermal-treated under different conditions. The

phase structures of these samples have been verified with XRD method. The structural transition from tetragonal to orthorhombic phase appears with increasing the oxygen content. Furthermore, the characteristics of structural phase transition were investigated with the infrared absorbance spectra method. The variations of 642 cm^{-1} , 578 cm^{-1} , 538 cm^{-1} peaks are corresponding to the structure transition induced by the oxygen content. And the relation between the structure and the superconductivity has been discussed.

Key words Nd_{0.9}Ca_{0.1}Ba₂Cu₃O_{6+x}, structural phase transition, infrared absorption spectra.

中国科技期刊排行表

(按被引频次和影响因子排序)

物理学、力学类、天文学:

名次	期刊名称	被引频次	名次	期刊名称	影响因子
1	物理学报	695	1	发光学报	0.3134
2	光学学报	503	2	天体物理学报	0.3028
3	力学学报	266	3	物理学报	0.2669
4	Chin Phys Lett	220	4	光学学报	0.2578
5	高能物理与核物理	196	5	空间科学学报	0.2371
6	声学学报	188	6	力学学报	0.2340
7	天文学报	160	7	天文学报	0.2203
8	光谱学与光谱分析	159	8	高能物理与核物理	0.2166
9	物理	156	9	高压物理学报	0.2151
10	工程热物理学报	143	10	固体力学学报	0.2143

说明:

1. 中国科学引文数据库在连续两年公布《被引频次最高的中国科学期刊 100 名排列表》的基础上,为使统计数据的排列从多种角度反映科技期刊状况,特从 1996 年开始按学科编制《中国科技期刊排行表(按被引频次和影响因子排序)》。

2. 被引频次是在对被中国科学引文数据库 1996 年 582 种来源期刊所引用的数千种中国出版的中英文期刊进行频次统计后编制而成。

3. 影响因子的计算方法如下:

$$1996\text{ 年某刊的影响因子} = \frac{1996\text{ 年引用 }1994\text{ 年和 }1995\text{ 年该刊刊载论文的总次数}}{1994\text{ 年和 }1995\text{ 年该刊刊载论文的总次数}}$$

本表中 1996 年的影响因子是在对中国科学引文数据库 1994~1995 年的来源期刊作了统计后编制而成。由于计算影响因子受到期刊发文量数据的限制,因此,本表中只对能在中国科学引文数据库获得发文量数据的 315 种期刊作了统计。1996 年新增加的 267 种来源期刊因无发文量数据而未作统计。

4. 本着尊重原始数据的原则,本表对变名期刊未作任何合并处理。

① 数据来源:中国科学院文献情报中心中国科学引文数据库 1996 年数据

本表由中国科学引文数据库统计编制。