

掺 Pb 的 Bi-Sr-Ca-Cu-O 高 T_c 超导体系的红外光谱*

钟丽云 蔡继业 汤洪高

孙玉萍 杜家驹

(中国科学院安徽光学精密机械研究所,合肥 230031)

(中国科学院固体物理研究所,合肥 230031)

关键词 高 T_c 超导体、Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O 体系、红外光谱

一、引言

高温超导 Y-Ba-Cu-O 体系的反射吸收谱、拉曼光谱和荧光光谱等^[1]光谱研究已获得了不少关于超导体能带结构、振动态密度和电子-声子耦合强度等信息。非稀土高温氧化物超导体 Bi-Sr-Ca-Cu-O 的发现^[2]为高温氧化物超导体的研究指出了一个新的探索方向。人们通过部分元素替代的方法,成功地改善了 Bi 系氧化物超导体的性能,零电阻从 20K 提高到 80K, 目前达到 110K。这个体系有三个超导相,即 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ (221) 相、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (2212) 相和 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (2223) 相,它们分别对出现 20K、80K 和 110K 的超导电性负责。目前对于 (2212) 相的拉曼光谱^[3]、红外光谱^[4]的研究已有报道,但对于掺 Pb 的高温超导(2223)相的光谱研究却很少。我们用正二价的 Pb 替代多价态的 Bi (正三价、四价、五价),使得 Bi-Sr-Ca-Cu-O 体系出现高温相 ($T_c = 110\text{K}$), Pb 的掺杂使该体系结构和性能发生变化。本文研究了掺 Pb 的 Bi-Sr-Ca-Cu-O 体系单相($T_c = 107\text{K}$)、混合相 ($T_c = 110\text{K}$) 和非超导样品在室温下 $400-1800\text{cm}^{-1}$ 范围的红外光谱,发现(2223)相的红外光谱与(2212)相在该区域的红外光谱非常相似,证明了两者在结构上的相似,对其谱带的指认发现 Pb 的掺杂使(2223)相谱带向低频方向移动。超导体系与非超导体系具有完全不同的谱图特征,反映了晶体结构的明显差别,在混合相中出现双声子效应。

二、样品制备及实验方法

样品的制备采用硝酸盐加热分解进行制粉。将高纯粉末 Bi_2O_3 、 PbO 、 SrCO_3 、 CaCO_3 和 CuO 按一定比例混合溶于硝酸,将溶液烘干后在空气中 800°C 恒温 12h,使硝酸盐分解成粉末,将粉末研碎压片在空气中 850°C 烧结 24h,再进行研碎压片,在空气中 850°C 烧结 120h,降温采用先 LN_2 淬火,然后在 800°C 空气中退火 24h。

电阻测量采用四引线接法,交流磁化率测量采用交流互感电场法,样品在 Philips PW-1700X 光衍射仪上作物相分析 (Cu-K_α 射线)。单相、混合相和非超导样品的名义组成分别为 $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_{3.1}\text{O}_{10+y}$ 、 $\text{Bi}_{1.64}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_{10+y}$ 、 $\text{Bi}_{1.9}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.04}\text{Cu}_{3.1}\text{O}_{10+y}$, 样品

本文 1990 年 3 月 20 日收到。

* 国家自然科学基金资助项目。

用 KBr 压片制备后用 Nicolet 50X 傅里叶红外光谱仪测量,频率范围为 $400-1800\text{cm}^{-1}$, 测试温度均为室温。

三、实验结果及讨论

Bi-Sr-Ca-Cu-O 体系(2212)相和(2223)相的晶体结构已由X射线衍射和中子衍射实验给出^[5,6],它们都属于四方晶系 $14/mmm$ 空间群,每个原胞分别有 15 和 19 个原子,它们都是层状结构并且沿[001]方向堆垛,(2223)相比(2212)相多一个 CuO_2 和一个 Ca 原子层,两个相的晶胞参数 a, b 相同,约为 $5.4\text{\AA}$, c 轴不同,分别为 $30.7\text{\AA}$ 和 $37\text{\AA}$ 。两种结构晶格振动的简正模分析表明^[7]: (2212)相有 14 个红外模 ($6\text{Au} + \text{B}_{1u} + 7\text{Eu}$), (2223)相有 20 个红外模 ($8\text{Au} + 2\text{B}_{1u} + 10\text{Eu}$),可以看出两者的振动模式相似,实验结果确实如此。我们对比(2212)相的红外光谱对(2223)相的谱峰进行指认。

图 1 是(2223)单相在 $400-1800\text{cm}^{-1}$ 范围的红外光谱,对比(2212)单相在该区域的红外光谱^[4],我们认为在(2223)相中, $605, 446\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰分别与 Cu-O 及 Bi-O 的伸缩振动有关,这个指认与 Cu-O 键长 0.191nm ^[7] 相符, Bi-O 键长 0.271nm ^[7] 应产生 470cm^{-1} 的吸收峰,由于 Pb^{2+} 的原子半径 $1.19\text{\AA}$ (六配位)大于 Bi^{3+} 的原子半径 $1.03\text{\AA}$ (六配位), Pb 替代使 Bi(Pb)-O 键长增大,因此吸收峰向低频移动产生 446cm^{-1} 的谱峰。 405cm^{-1} 吸收峰与 Cu-O 及 Bi-O 面内 Cu-O 和 Bi-O 的弯曲振动有关,它与 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 中的 410cm^{-1} 峰相似。

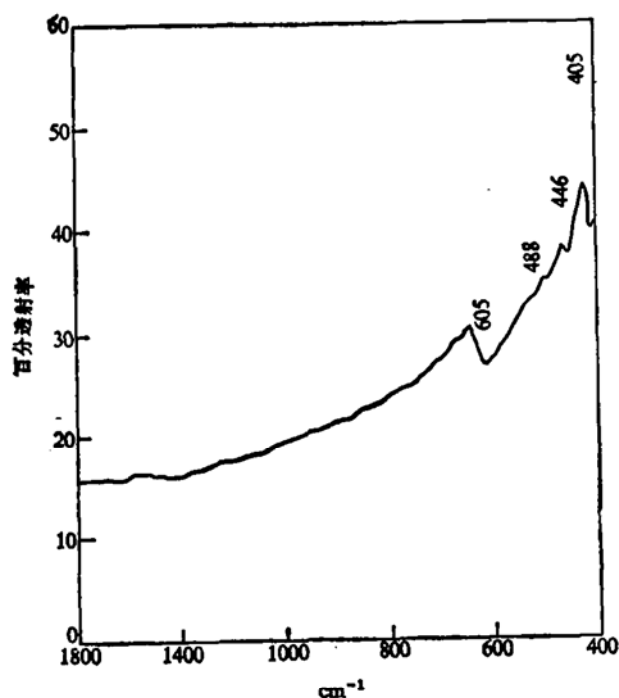


图 1

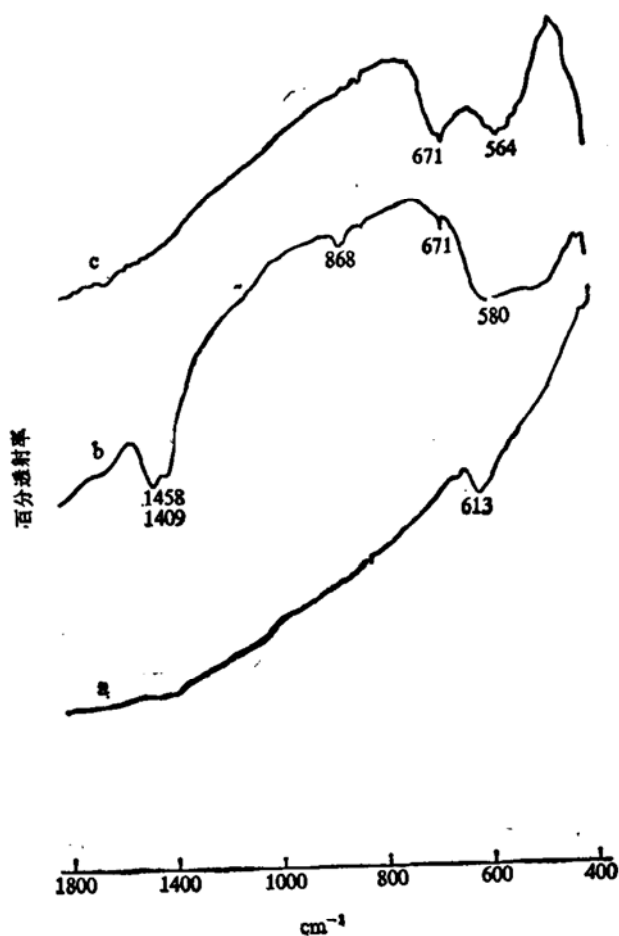


图 2

Stavola^[7] 及 Cardona^[8] 等在(2212)相的拉曼光谱中发现了沿 c 轴对称的 Bi-O-Cu-O-Bi 峰, 其频率约为 480cm^{-1} , 但未发现与之相应的红外峰。我们在(2223)相的红外谱中发现了这个较弱的谱峰, 即沿 c 轴反对称振动的 Bi-O-Cu-O-Bi 峰, 它之所以能出现可能是由于 Pb 取代部分 Bi 使此峰增强不致于被较宽的 605cm^{-1} 的吸收峰掩盖。

如图 2 所示, 超导样品与非超导样品最明显的区别发生在 $500-700\text{cm}^{-1}$ 区域, 在该区域 1[#]样品(单相)只有一个吸收峰 (613cm^{-1}), 而 2[#](混合相)和 3[#](非超导)样品在该区域出现两个吸收峰, 且 3[#]样品的吸收峰较 2[#]增强, 我们有理由认为 671.564cm^{-1} 两个吸收峰可能与非超导相相关。由图 2b 可看出, 2[#]样在高频区域的吸收峰 $1458, 1409, 867\text{cm}^{-1}$ 不可能来源于 Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O 本身的振动, 这些高于 800cm^{-1} 的吸收峰应该来源于较轻原子的振动模式, 由于 Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O 系列样品的红外吸收峰依赖于 Pb 的掺杂、高频吸收峰可能来源于残余 Pb 的吸收。混合相中 $1459, 867\text{cm}^{-1}$ 吸收峰是特别的, 它们不出现在(2212)、(2223)相和非超导样品中, 1459cm^{-1} 吸收峰可能是双声子效应, 可能是 807cm^{-1} 和 580 两个声子的吸收。

参 考 文 献

- [1] Stavola, M. et al., *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 1: 850.
- [2] Michel, C., Hervieu, M. et al., *J. Phys.*, **B68**(1987), 421.
- [3] Sapriel, J., Pierre, L. et al., *Phys. Rev.*, **B39**(1989), 1: 339.
- [4] Oscar, E. et al., *Phys. Rev.*, **B39** (1989), 10: 7255.
- [5] Sunshine, S. A. et al., *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 1: 893.
- [6] Tarason, J. M. et al., *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 16: 9382.
- [7] Stavola, M. et al., *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 7: 5110.
- [8] Cardone, M. et al., *Solid State Commun.*, **66**(1988), 12: 1225.