モノづくりとスペクトロスコピー

第5講 酸化物超伝導体をつくる—化学合成と ラマン散乱—

垣花 真人・八島 正知・吉村 昌弘

東京工業大学工業材料研究所 横浜市緑区長津田 4259 (〒227)

(1994 年 9 月 12 日受理)

キーワード: 酸化物高温超伝導体, 化学合成, 錯体重合法, ラマン散乱

Looking at New Materials

V. Synthesis and Raman Scattering of Superconductors

Masato KAKIHANA, Masatomo YASHIMA, and Masahiro YOSHIMURA

Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of
Technology, Nagatsuta 4259, Midori-ku, Yokohama 227

(Received September 12, 1994)

key words: High- T_c superconductors, Chemical synthesis, Polymerized complex method,
Raman scattering

1. はじめに

1986 年中頃, 低温物理学の分野を根底から揺さぶるような出来事が起きた。当時の物理学の常識では考えられない温度での超伝導現象が, よりによって銅を含む酸化物で見い出されたのである。Bednortz と Müller¹⁾により発見されたこの化合物は, ランタン (La) とバリウム (Ba) と銅 (Cu) から成る酸化物であり, 超伝導に転移する温度—臨界温度 T_c —は約 35 K であった。当時, 超伝導体といえば, 合金系の化合物であり, 最高の T_c をもつ化合物は, NMR の超伝導コイルなどですでに実用化されている Nb₃Ge (T_c =23 K) であった。合金系での

超伝導現象は, Bardeen, Cooper, Schrieffer により確立されたいわゆる BCS 理論により見事に説明されていた。一方, 酸化物は金属とは異なり, 典型的な絶縁体である Al₂O₃ をはじめとして半導体としてよく知られている In₂O₃, ZnO, BaTiO₃ など, あるいは ReO₃ や SrVO₃ など金属にも匹敵する高い電気伝導性を示す物質群, そして LiTi₂O₄ のように超伝導 (T_c =14 K) を示す酸化物まで, 実に幅広い電氣的性質を示す。その酸化物系で, しかも BCS 理論で予測される上限の温度を越えて La-Ba-Cu-O 系で超伝導 (T_c =35 K) が見い出されたのであるから, 一般の人から見れば相変らず超低温の世界ではあっても, 低温物理学の分野では, 従来の合

図1 YBa₂Cu₃O₇ 超伝導体の結晶構造.

金系超伝導体と区別してこの新しい化合物を意図的に高温超伝導体と呼ぶに至ったわけである。

さて、Bednortz と Müller によるこの歴史的な発見の後、より高い T_c を持つ酸化物超伝導体の発見に向けて激しい物質探索の研究レースが展開され、1987年にはついに液体窒素温度を越える温度で超伝導 ($T_c=92\text{ K}$) となる化合物、すなわちイットリウムとバリウムと銅の複合酸化物である YBa₂Cu₃O₇ (Y 系超伝導体) が発見されたのである²⁾。この超伝導体の結晶構造を模式的に図1に示す。特徴的なことは、この物質は Y-CuO₂-BaO-CuO-BaO-CuO₂-Y の各シートの繰返しで表わすことができ、全体として2次元的な層状構造をとることである。YBa₂Cu₃O₇ は、役割の異なる2種類の銅原子、すなわち超伝導現象の舞台と考えられている2枚の CuO₂ 面 (伝導層) とその伝導層のキャリアー濃度をコントロールすると考えられている1枚の CuO 鎖面 (電荷貯蔵層) を含んでいる。Y 系超伝導体におけるこのような構造化学の特徴は、引き続いて発見された Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+d} (Bi 系超伝導体: $T_c=110\text{ K}$)³⁾ や Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O_{8+d} (Tl 系超伝導体: $T_c=125\text{ K}$)⁴⁾、あるいは $T_c=135\text{ K}$ の超伝導体として最近名乗りをあげた水銀 (Hg) 系超伝導体 HgBa₂Ca₂Cu₃O_{8+d}⁵⁾ においても共通の特徴となっている。

これまでに発見された酸化物高温超伝導体の種類は、細かく分類すれば100種を越えるといわれており、現在でもまだ盛んに新物質が探索されているが、従来の電気伝導性酸化物と比べて、これらの物質群にみられる目立

った特徴の1つは、その複雑な組成にあるといえる。上述した Y 系超伝導体は単位格子の中に Y と Ba と Cu の3種類の金属を 1:2:3 の比率で含む酸化物であり、また Bi 系超伝導体は Bi と Sr と Ca と Cu の4種類の金属を 2:2:2:3 の比率で含む複雑な酸化物である。このような複雑な組成をもつ酸化物高温超伝導体を純粋で均一な化合物として合成するには、大きな困難を伴うのが普通である。それにもかかわらず、例えば、Chu 等のグループが、乾式固相法と呼ばれる最も原始的なセラミックス作製プロセスを通じて $T_c=92\text{ K}$ の YBa₂Cu₃O₇ の偉大な発見へと導いたのは自然科学史的にも興味深いことである。しかし、この一方で、特に研究の初期の段階では、合成プロセスに含まれる欠陥の可能性を無視したために、同じ物質系を扱っている研究であっても全く異なる測定結果や解釈などが多数出回り、混乱した時期があったのも事実なのである。合成プロセスの欠陥は、新物質探索の研究と並んで、特に重要である超伝導発現機構の解明を目指した研究においては致命的な問題となる。この問題の解決には、大型でかつ良質な単結晶の作製技術の進展、あるいは均一でかつ高純度なセラミックス (単結晶に対して多結晶) の作製技術の確立が欠かせないことは言うまでもない。

ここ数年、酸化物高温超伝導体の単結晶の品質の向上には目を見張るものがあり、結晶構造の2次元性に起因した種々の物性の特異的な異方性の理解を支えている。また近年、材料科学の分野においてよりよいセラミックスを作成するための研究、すなわち成分元素の混合状態を改善させ、均一な組成と組織をもつセラミックスを得ることを目的とした研究、とくに溶液化学のプロセスを重視した研究が脚光を浴びている⁶⁾。溶液化学法は、成分金属の種類が多岐に渡る複雑な固溶系の合成と試料の品質向上にとくに威力を発揮し、そのような良質な試料に基づいた信頼性の高いさまざまな物性測定に大きく貢献している。モノづくりという観点から、あるいは新物質開発の観点からも最近多くの関心を集めているのが、原子層レベルで人工的に制御された薄膜作製プロセスを用いた物質開発であるが、これに関してはすでに多くの優れた解説が書かれており^{7,8)}、また本講座の第1講⁹⁾においても分子線エピタキシー (MBE) をはじめとする関連技術の詳しい紹介がされているので、本講座ではバルク体としての酸化物高温超伝導体の作製技術に絞って解説する。

「モノづくりとスペクトロスコピー」と題された本講座では、まず、酸化物高温超伝導体のような極めて複雑な組成をもつ多結晶セラミックスを高純度でかつ均一に

合成するために開発された溶液化学法の 1 つである**錯体重合法**¹⁰⁻¹³⁾と呼ばれる方法についてその特徴、原理について述べ、合わせてこの方法が従来から用いられているセラミックス作製法とどこが違うのかを解説する (2 章). 次に、酸化物高温超伝導体の物性を研究するために、これまでさまざまなスペクトロスコープが利用されてきたが、本講座ではラマン散乱実験における最近の測定技術の進展 (3 章) も含めて、高温超伝導体の研究にラマン散乱という実験プローブがどのように利用できるのかについて筆者等の最近の研究結果を用いて解説する (4 章). 最後に (5 章), 酸化物高温超伝導体の物性研究に占めるラマン散乱の役割が大きいことと、それを支えるのは良質な試料の化学合成を目指したプロセス研究であることを強調し、本稿のまとめとしたい.

2. 錯体重合法により超伝導体をつくる

酸化物高温超伝導体の多くは 3 成分以上の金属元素を含み、かつ超伝導特性の改善や物性を系統的に把握するために元素置換による固溶系を扱うことが通例となっており、このため目的とする超伝導体の組成は極めて複雑なものとなる. このような複雑な組成の酸化物の製造においては特に構成成分がいかに均一に分散しているかが最終の材料の特性・物性を規定することになる. 例えば, $T_c=82\text{ K}$ の Bi 系超伝導体は Ca の一部を Y で置換した $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Cu}_2\text{O}_{8.21}$ という組成で T_c が 92 K まで上昇し超伝導特性が改善されることが知られているが¹⁴⁾, このような複雑な固溶体の合成においては, 出発原料の分子レベルでの混ざり具合 (ミキシング) が, また厳密な組成制御が目的とする機能発現あるいは特性向上の成否を決める鍵となるのである. 図 2 は, 2 種類の方法で合成されたこの酸化物高温超伝導体の超伝導特性を複素帯磁率法と呼ばれる方法で調べ, 比較したものである^{14, 15)}. 伝統的なセラミックス製造法である固相法を用いた場合, 成分金属元素の数が 5 種類にも渡るこの超伝導体を合成するのは容易なことではなく, 実際図 2 で明らかなように, 92 K 付近から始まる超伝導状態への転移幅はブロードであり, また試料を 10 K まで冷却しても一定の飽和状態に到達しない. これは, 試料中の金属の混ざり具合が良好でない, つまり純粋な試料でないことを示している. これに対して, **錯体重合法**と呼ばれる方法で合成した試料の超伝導転位は非常にシャープであり, 試料が超伝導的に見て十分に純粋かつ均一であることを示している. このように, 合成方法の良否が結果を支配し, 酸化物高温超伝導体の場合は純粋な相ができてはじめて, 物質としての性質 (あるべき姿) を

図 2 2 種類の方法で合成された $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Cu}_2\text{O}_{8.21}$ の複素帯磁率による超伝導転移.

現わすのである. それでは, なぜ**錯体重合法**で金属の混ざり具合の良好な試料が得られるのであろうか. それについて, 従来から使われている固相法や共沈法などの溶液法と比較しながら以下で解説する.

金属 A の酸化物 AO と金属 B の酸化物 BO_2 とを次の式に従って反応させ, 複合酸化物 ABO_3 を合成する場合について考える (2 種類以上の金属成分を含む酸化物を複合酸化物と呼び, 単成分の酸化物と区別する).

固相法と呼ばれる従来の複合酸化物 (セラミックス) 作製プロセスでは, まず AO の粉末と BO_2 の粉末とをよく混合し, これをたとえば 1000°C 程度的高温で反応させる. 混合したと言っても, 粒子を機械的に混ぜ合わせるだけなので, 分子レベルで AO と BO_2 とが混ざっているわけではなく, 図 3(a) に示すように色々な大きさをもった AO 粒子と BO_2 粒子とが不均一に分散している. 反応式 (1) に従って ABO_3 は, AO 粒子と BO_2 粒子との接触界面で最初生成するが, さらに反応が進行するためには A 成分 (AO) と B 成分 (BO_2) が固相中を拡散して互いに接触しなければならない. 固体の中での金属イオンの拡散速度は小さいので, ある時間を経過すると反応の進行度合いは頭打ちになってしまい, 未反応の AO および BO_2 が残存してしまう. 従って, 固相法を用いる場合は, 通常かなりの高温で反応させ (金属の拡散速度を大きくするため), また数回のサイクルにわたって粉碎 (未反応の AO 粒子と BO_2 粒子との間で新しい反応面としての接触点の数を増やして反応を促進させるため) と高温での熱処理を繰り返すことによって反応を完結させる.

成分元素の混合状態を改善することを目的とし, 近年

(a) 従来法の概念

(b) 錯体重合法の概念

図 3 従来法（固相法，沈殿を伴う溶液法）と錯体重合法の比較。

共沈法やゾーゲル法に代表される溶液法の発展が目まじしい⁶⁾。これらの溶液法は、成分金属元素が均一に溶解している液相から出発するので、固体混合粉末から出発する固相法と比べれば混合状態ははるかに良いはずである。しかしながら、目的とする複合酸化物を得るため

には、どこかで溶液から溶媒を除いて溶質だけを取り出さなければならない。このため、共沈法では溶液の pH をアルカリ性にして金属の水酸化物の沈殿を生成させたり、あるいはゾーゲル法では金属アルコキシド ($A(O-CH_3)_2$ や $B(O-CH_3)_4$ など、アルコールの OH の H が

図 4 金属クエン酸錯体とエチレングリコールとのエステル反応。

解離したアルコラートが金属に配位した一種の錯体)を含む溶液に水を加えて水酸化物の沈殿を生成させ(加水分解操作), 溶媒から分離する。問題はこれらの沈殿生成過程においては, 金属元素の種類により溶解度積や加水分解速度が異なるため, 系が不均一化するいわゆる偏析現象が起きることである¹⁰⁾。従って, 溶液法といっても沈殿生成過程を含む場合は, 本質的に不均一反応系であり, 反応は図 3(a)の固相法と同じように粒子間の接触点を通じて進行する。固相法と溶液法との差は, 粒径の大きさや分布の差として現われ, 前者が粒径の大きい不均一粗粒子系であるとすれば, 後者はいわば不均一微粒子系と言えるものである。当然のことながら, 接触点の数は粒径が小さいほど多くなるので, それだけ反応に要する時間が短縮できるというメリットはでてくる。程度の差はあるが, 固相法, 溶液法のいずれにおいても, 不均一粒子を微細化することによって均一組成に近付けるという考え方は共通している。

これまでに溶液を出発とする酸化物高温超伝導体の合成例は多数報告されているが¹⁷⁾, 最も先進的といわれる金属アルコキンドの加水分解を利用したゾルゲル法においてすら高純度でかつ均一な超伝導体が簡単には合成できないのは, 性質のかなり異なる複数の金属アルコキンドあるいはその誘導体を同時に加水分解させることが本質的に困難なことに起因している¹⁰⁾。酸化物高温超伝導体のように非常に複雑な組成を持つ複合酸化物の合成には, 以下に紹介する**錯体重合法**が最も適していると考えられる^{10-13, 16)}。図 3(b)に概念的に示すように, **錯体重合法**は組成の均一性を確保するために, 目標とする複合酸化物と同じ金属組成を持つ複合高分子錯体を化合物の形であらかじめ合成し, その後の熱処理によって複合

酸化物を作るという新しいセラミックス作製プロセスとなっている。この複合高分子錯体は, たとえば, 金属のクエン酸錯体をエチレングリコール中で重合エステル化させポリエステル樹脂に変換すれば簡単に得られる^{18, 19)}。クエン酸は 1 分子の中に 3 個のカルボキシル基(COOH)と 1 個のヒドロキシル基(OH)を持っているので, 金属イオンと非常に安定なキレートと呼ばれる錯体を形成する(図 4)。エチレングリコールのアルコール性 OH 基は錯形成能力をもつため, この金属クエン酸錯体はエチレングリコール溶液系で更に安定化される。この溶液系を 120-150°C 程度の温度で加熱すると, クエン酸のカルボキシル基とエチレングリコールのヒドロキシル基との間で脱水エステル反応(図 4)²⁰⁾が連鎖的に起こり, ポリエステル高分子が得られる。ここで重要なことは, 安定な錯体を維持したまま重合が進み, しかもコロイドやゾルの形成など不均化の要因となる沈殿生成過程を含まないので, 出発溶液において均一であった金属イオンの分布が高分子マトリックス中においてもほぼ維持されているということである。このようにして得られる複合高分子錯体のネットワーク構造は主としてエステル結合により形成され非常に安定な構造を持つため, 金属イオンの移動度は極端に小さくなり, 従って, その後の高温熱処理過程において金属元素が偏析する程度が低く押さえられ, 結果として所望の組成を持った複合酸化物を高純度で合成することが可能となるわけである。

以上のような特質を持つ**錯体重合法**は, 従来の溶液法と比較しても, 製造工程が簡素で安価なプロセスであり, また成分金属の種類が多岐に渡る非常に複雑な固溶体の合成など適用範囲を大幅に拡げることができるという長所を持ち, 従って酸化物高温超伝導体のように特に厳密な組成制御が要求される研究分野において非常に有用なプロセスとなるであろう。**錯体重合法**は, 超高温や高真空, 高圧力, 高酸化条件など, 極端な反応環境を作り出すことによって物質を合成するこれまでの手段と比べて, できるだけ温和な条件で化学合成をするという「ソフトプロセス」の側面も持ち合わせており, 対地球環境への負荷の少ないプロセス(**EB プロセス: Environmentally Benign Process**)のひとつとして今後さらに発展することが大きく期待されていることを付け加えたい。

3. ラマン分光法の最新技術

近年ラマン分光学の実験的手法には革命的といっても良いほどの進歩が見られ, これに伴って多種多様な先進材料分野における総括的な応用研究への期待が急速に高

まっている。装置面でのラマン分光法の最近の進歩のうち特筆すべきことは、1) CCD (Charge Coupled Device: 電荷結合素子) 検知器の適用による測定時間の短縮、2) トリプル差分型分光器の適用による極低波数域での測定、3) 顕微ラマン法の適用による空間分解能の向上、の3点が上げられる。散乱強度が弱い酸化物高温超伝導体のラマン散乱実験はこれらの装置面での進展があって初めて可能になったと言っても過言ではない²¹⁾。本節では、このような最先端の技術を取り入れたラマン分光法について解説する。

3.1 CCD 検知器

CCD (電荷結合素子) は最初天文学の分野で極微弱光の検出に使用されて評価が確立したものである。1986年頃から、CCD を液体窒素で -130°C 程度まで冷やして熱雑音を減らすことにより、検知器としてラマン分光に応用されるようになった。CCD は、シングルチャンネル測定で一般的に使われてきた PMT (photomultiplier: 光電子増倍管) 検知器や、マルチチャンネル測定で従来から使われてきた IPDA (photodiode array with image intensifier: イメージ増幅管付きフォトダイオードアレイ) 検知器のような増幅部を使うことなく高い量子効率 (よく使われる Ar レーザーの発振波長 514.5 nm で IPDA では 5% 程度に対して、CCD では約 25% に達する: 図 5) で、最大感度 1 カウント/フォトエレクト

図 5 CCD, IPDA 検知器の量子効率の波長依存性。

ロンで同時測光の利点をもつマルチチャンネル測定ができる。酸化物高温超伝導体は金属であり、光が表面から数 $100\text{ \AA}$ 程度しか浸入できないため、有効散乱体積が小さくなる。しかも不透明な黒色物質であるため、レーザーによる試料損傷を防ぐために入射光は出来るかぎり弱くしなければならない。その結果、酸化物高温超伝導体のラマン散乱強度は非常に弱く、常に検出限界の近傍での実験を強いられることになる。CCD は、このような酸化物高温超伝導体のラマン散乱実験をするのにまさに欠かせない検知器となりつつある。

図 6 は、 $T_c=81\text{ K}$ の酸化物高温超伝導体として知られている $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ のラマンスペクトルの PMT による測定と CCD による測定とを比較したものである。使用した分光器や光学系が同じではないので、一概に測定

図 6 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ のラマンスペクトル: (a) PM チューブ検知器とダブルモノクロメーター, (b) CCD 検知器とトリプルポリクロメーター。

の優劣を論じることはできないが、それでも $80\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ の範囲でのラマンスペクトルを得るのに、PMT では試料上約 50 mW の入射光を用いて 15 時間要したのに対し、CCD では 2 mW の入射光出力でわずか 15 分間で良好なラマンスペクトルが得られていることの優位性は動かしがたい。

CCD の作動原理や特徴あるいは微弱ラマン光測定への応用などについては、すでに多くの総説や解説が書かれているので²²⁻²⁵⁾、より詳しい情報の必要な読者は引用文献を参照されたい。

3.2 トリプルポリクロメーター分光器

マルチチャンネル測光が可能な CCD 検出器を有効に利用するために考案されたのが、差分散型ダブル分光器とシングル分光器とを組み合わせたトリプルポリクロメーターである (図 7: 1 例として Jobin-Yvon・愛宕物産 T64000)。差分散型 (ゼロ分散型ともいわれる) とは、2つのシングル分光器の中間スリットでの像を反転させて分散が互いに打ち消し合うような光学配置をとるものと呼ぶ。試料からの散乱光は、入射スリット S1 を通過してダブル分光器に入り、回折格子 G1 で分散される。その分散された光のうち、入射レーザー光の波長の散乱

光 (レイリー光) を除いた必要な波長範囲をもつラマン光だけを中間スリット S2 の幅を適当に設定することにより制限して通過させる。通過した光は、G1 と逆向きに置いてある 2 番目の回折格子 G2 で分散され (すなわち、G1 で分散された光を G2 で逆に戻す)、シングル分光器の入射スリット S3 上に、そのまま集束される。S3 は迷光除去の役割も果たす。この光は、S1 に入射した光と同じ状態であるが、レーザー光の波長の部分がカットされている点異なる。したがって、この差分散ダブルモノクロメーターの部分は、特定の波長の光のみを取り出すバンドパスフィルターの役割を果たしている。この光を、シングル分光器内の 3 番目の回折格子 G3 で分散し、CCD 検知器で受光する。

酸化銅高温超伝導体のラマン散乱強度が非常に弱いことは前述したが、このためレイリー散乱光の影響が深刻であり、焦点距離の長いダブルモノクロメーターを用いても低波数側の測定が非常に困難となる。図 6(a) は、市販の焦点距離 1 m のダブルモノクロメーター (Spex 1403) を用いて $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ のラマンスペクトルを測定した結果であるが、この場合、 350 cm^{-1} あたりからすでにレイリー光の影響が見られ、さらに低波数にいくに

図7 T64000 トリプルポリクロメーターの光学配置。

つれてレイリー光によるバックグラウンドが急激に上昇し、事実上 300 cm^{-1} 以下での意味のあるスペクトル測定は不可能となっている。これに対して、市販の焦点距離 64 cm のトリプルポリクロメーター (Jobin-Yvon・愛宕物産 T64000) を用いた同じ試料のラマン分光では、図 6(b) に示すようにレイリー光による影響が測定波数 ($80\text{--}700\text{ cm}^{-1}$) 範囲の全領域に渡って取り除かれており、この結果、これまで研究が困難であった低波数領域での重原子 (Ba や Cu など) の振動が関与する 4 本のラマンモードを $101, 149, 213, 245\text{ cm}^{-1}$ の位置にはっきりと観測することができた。

3.3 顕微ラマン分光

最近、顕微赤外分光や顕微ラマン分光など光を用いた材料の微小領域での分析技術の重要性が高まってきている。微小部の分析といえば、これまでは X 線マイクロアナライザー (EPMA)、オージェ電子分光法 (AES) や二次イオン質量分析法 (SIMS) を代表とする元素分析的手法が主に用いられてきた。これらの方法と比べて、光を用いた微小部の分析手法には次のような優れた特徴がある。

- (1) 元素分析ではなく微小部の分子構造、相状態、配向状態などに関する情報が得られる。
- (2) 真空などの特別の雰囲気を用意を必要とせず、常圧の状態での測定できる。
- (3) 電子やイオンをプローブとして用いる手法と異なり、光を用いているので基本的に非破壊分析であり、また絶縁体試料でのチャージ・アップも起きない。

顕微赤外分光と顕微ラマン分光との比較については、文献を参照されるとよい²⁶⁾。また顕微ラマン法を用いた材料分析への応用に関して優れた総説²⁷⁾が出版されているので合わせて参照されたい。ここでは、ラマン分光では赤外分光と異なり光源としてエネルギー密度の高い紫外・可視光が使用できるのでより高い空間分解能 (赤外でおよそ $10\text{ }\mu\text{m}$ 程度であるのに対し、ラマン分光では $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度) が実現できることを特に強調したい。

市販の代表的なラマンシステムであり筆者らが現在使用している T64000 に取付けられているラマンマイクロプローブ (愛宕物産社製) を例にして説明する。図 8 に示すように、レーザービームは対物レンズで約 $1\text{ }\mu\text{m}$ に絞って試料部に照射される。この段階で、空間分解能の最小径が決まってしまう。これは、用いた光の波長や対

図 8 T64000 顕微ラマンプロブ (愛宕物産) の光学配置。

物レンズの倍率や収差など光学系で規定される。試料からの散乱光は後方散乱として同じ対物レンズで集光され、ビームスプリッター (BS) を通して入射スリットから分光器に導かれる。実際の空間分解能は、単にレーザー光がどの程度まで絞れるかということだけではなく、試料の光に対する吸収係数に依存して大きく変わる。すなわち、ガラスなど透明試料での空間分解能は著しく低下するのに対し、金属材料や黒色の酸化物高温超伝導材料など光を吸収する試料の場合はレーザー光の照射領域は極めて狭くなり、かつ侵入深さも数 $100 \text{ \AA}$ 程度となり、空間分解能は極めて高くなる。空間分解能を改善するためには、適当な位置に空間フィルター (アパーチャ) を置くとよい。光路中の試料の像が焦点を結ぶ位置に数 μm のピンホールを持つ空間フィルター (アパーチャ) を置くことで、焦点からずれた場所からの余分な光を取り除くことができ、結果的に空間分解能を上げることができる。これは、容器など試料近傍からの背景光が目的とするラマン光の観測を妨害するような場合に著しい効果を上げる。例えば、ダイヤモンドアンビルセル内で高圧ラマン測定をするときには、ダイヤモンドからの蛍光がしばしば問題となるが、空間フィルターを用いることにより目的とする試料部位からのラマン光だけを測定することができる。顕微ラマンでは、レーザービームを細く絞るので、入射光の強度を強くすると、酸化物高温超伝導体や C_{60} のような物質系では試料表面の温度が上昇し、試料の分解や損傷を招いたりすることがあるので注意が必要である。このような試料の場合は、図中のレンズ L1-L6 を用いて試料の像は固定したままビーム径だけを $1 \mu\text{m}$ から $10 \mu\text{m}$ 程度まで可変することにより、かなりの程度まで熱による試料の損傷を免れることができる。

前述のように酸化物高温超伝導体の散乱強度は非常に弱いので、顕微鏡を使わない通常のマクロラマン測定 (レーザービーム径が 100 から数 $100 \mu\text{m}$ 程度) では空気中の酸素分子 (O_2) と窒素分子 (N_2) の回転ラマンによる妨害が無視できないことが多い。図 9(a) は、 $T_c = 92 \text{ K}$ の Bi 系超伝導体として知られる $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Cu}_2\text{O}_{8.21}$ の顕微鏡を使わない通常マクロラマンスペクトルの測定結果であるが、低波数領域での空気の回転ラマン散乱が目的とする試料からのラマンスペクトルの観測を妨害していることがわかる。この空気による妨害は、図 9(b) に示すように、回転ラマン散乱を与えない He 雰囲気中での測定により当然回避できるが、より興味深いことは、図 9(c) に示すように、顕微ラマン測定においても空気の回転ラマン散乱による妨害をほぼ完全に取

図 9 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Cu}_2\text{O}_{8.21}$ のラマンスペクトルと空気 (O_2 , N_2) の影響: (a) 空気中でのマクロラマン測定, (b) He 中でのマクロラマン測定, (c) 空気中での顕微ラマン測定。

り除くことができることである。これは、前述のように空間フィルターを顕微ラマン測定にうまく組み込むことにより、試料上のレーザーが照射された非常に狭い部位からのラマン散乱光だけが空間フィルターを通過し、一方焦点からわずかにずれた場所にある空気からのラマン散乱光は空間フィルターの中心孔からずれカットできるからである。

前述したように、可視・紫外光を用いる顕微ラマン分光では、レーザービームを $1 \mu\text{m}$ まで絞ることが可能である。したがって、セラミックスの組織を構成するマイクロ結晶の大きさが $1 \mu\text{m}$ より小さくなければ、個々の結晶粒からのラマン散乱光を測定することが可能となる。サブミクロンあるいはナノレベルで組織制御された先進セラミックス作製技術が急速に進展している現在では、 $1 \mu\text{m}$ の結晶粒というのはかなり粗いスケールと言えそうであるが、それでも結晶粒の大きさが $1 \mu\text{m}$ 以上であれば単結晶のラマン散乱と類似の情報が顕微ラマン法で比較的簡単に得られるメリットは絶大である。すなわち、粒界をもつ多結晶体であるセラミックスを用いても、良質な結晶粒を見出すことで粒界や不純物の影響を事実上無視できるラマン散乱実験を行うことが場合によって可能となるのである。図 10(a) は、 $T_c = 92 \text{ K}$ の超伝導体である $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の多結晶体試料上に約 $100 \mu\text{m}$ の径のレーザービームを照射して得たラマンスペクトルである。このラマンスペクトルは、 $100 \mu\text{m}$ 径の中に含まれる多数の様々な向きに並んでいる結晶粒の各々

図 10 YBa₂Cu₃O₇ 多結晶体のラマンスペクトル：
(a) マクロラマン測定（ビーム径約 100 μm），
(b) 顕微ラマン測定（ビーム径約 1 μm）。

図 11 $x(zx)\bar{x}$ の散乱配置。

●: Y ○: Ba ●: Cu ○: O

図 12 YBa₂Cu₃O₇ の 4 つの A_g モードの原子の動き。

からのラマン散乱が重量して得られた結果である (unpolarized Raman spectra: 無偏光ラマンスペクトル)。一方、図 10(b) は、顕微ラマン分光法により、同じ多結晶試料の特定の結晶粒を選び、その粒の上にレーザー

ビームを 1 μm 径で照射して得た偏光ラマンスペクトル (polarized Raman spectra) である。ここでは、 z 方向に偏光した光を結晶の a 軸と垂直にかつ c 軸と平行に入射させ、 $-x(\bar{x})$ 方向に後方散乱されてくる光のうち z 方向に平行な成分のみを取り出している (このような散乱配置を $x(zz)\bar{x}$ と書く：図 11 参照)。ここで、500 cm⁻¹、440 cm⁻¹、150 cm⁻¹、118 cm⁻¹ の位置に観測されている 4 本のラマンモードは、それぞれ O(4)、O(2)O(3)、Cu(2)、Ba の結晶の c 軸方向に添った A_g の対称性をもつ振動に対応している (図 12)²⁸⁾。同様に、散乱配置を $y(zx)\bar{y}$ あるいは $x(zy)\bar{x}$ にとれば、結晶の a 軸あるいは b 軸方向に添ったそれぞれ B_{2g} 、 B_{1g} の対称性をもつ振動のみを選択的に観測することができる。図 10(b) で観測されず、図 10(a) でのみ観測されたラマンピーク (たとえば、300-350 cm⁻¹ 付近のピーク) は、 B_{2g} モードや B_{1g} モードあるいは他の散乱配置 (例えば、 $z(xx)\bar{z}$ や $z(yy)\bar{z}$ など) で観測されるモードなどに対応している²⁸⁾。

このような、偏光ラマン測定を行うことにより、結晶軸の方位を定めることが可能となる。実際、エピタキナル成長した酸化物高温超伝導体薄膜の方位あるいは膜の配向の程度を見積るのにラマン散乱が有効に利用されているので、詳しくは文献^{29,30)}を参照されたい。

4. 高温超伝導体のラマン散乱

従来型の合金系超伝導現象を説明する BCS 理論は、電子・格子相互作用がふたつの電子間の引力を媒介するものであるという考え方に基づいている。従って、酸化物高温超伝導体が発見されてまもない頃から、格子振動 (フォノン) の挙動、とくに電子・格子相互作用を研究する実験プローブとしてラマン散乱が重視されたのは当然であった。ラマン散乱は、光学的フォノンに加えて、結晶内における色々な素励起、たとえば磁気的なマグノン、あるいは電子励起などを研究するのにも有効な手段であり、BCS 型超伝導体との対比で、酸化物高温超伝導体の発現機構の別の可能性を探る上でも興味深い。こうした観点からの議論については、優れた総説^{31,32)}が出版されているので参照されたい。

本講座では、酸化物高温超伝導体の研究にラマン散乱という実験プローブがどのように利用できるのかについて、とくに分析手段としての側面を中心に解説する。

4.1 では、酸化物高温超伝導体の純度評価手段としてのラマン散乱の特殊性について述べ、4.2 では、ラマン散乱が酸化物高温超伝導体の相の同定に有効であることを述べ、さらに 4.3 では、超伝導物性を規定する重要な

図 13 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Ga}_x\text{O}_{7-d}$ と $\text{Y}_4\text{Ba}_{10}\text{CuGa}_5\text{O}_y$ (いずれも仕込み組成) の粉末 X 線回折.

因子である酸素配列の変動や酸素欠陥の形成あるいはその局所的な秩序化などがラマン散乱によって有効にプローブできることについて述べる.

4.1 ラマン散乱による超伝導体の純度評価

酸化物高温超伝導体の物性研究においては、高品質な試料の合成手段を持つことが前提条件となるが、実際には超伝導現象の物理的把握をする以前の問題として、その試料が本当に純粋でかつ均一であるかを確認する分析手段を合わせ持つことが極めて重要となる。大多数の合成研究において、純度評価の方法として粉末 X 線回折法を用いるのが通例となっている。非常に注意深い X 線回折実験により結晶性の不純物は恐らく 0.5 wt% レベルまでは検出可能であろう。しかしながら、結晶性の悪い相の同定・検出あるいは結晶化の初期過程での結晶子径の小さい試料においては、X 線回折法はほとんど無用となるので、これに代る分析法が必要になってくる。

図 14 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Ga}_x\text{O}_{7-d}$ (仕込み組成) のラマンスペクトル.

我々は、ラマン散乱法がこのような目的にふさわしい分析手段であることをこれまで示してきた^{21,33)}。更に注目すべき点としては、非超伝導相である不純物のラマン散乱強度は金属性超伝導相のそれと比べて一般にはるかに強いので、場合によっては結晶性不純物の検出においてさえラマン散乱法は X 線回折法よりもその検出感度が上回ることも珍しくないということである³⁴⁾。

図 13 は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 超伝導体の Cu のサイトを Ga で元素置換した試料の X 線回折の結果である。このような元素置換による固溶系の物性を研究することは超伝導発現機構を理解するうえで有用であり、幅広く試みられているが、同時に母体となる化合物に比べて固溶系では固溶限界を正しく見極める必要があり、また一般に合成はより困難となる。図 13 をみる限りにおいては、Ga の固溶限は $x=0.1$ と 0.2 の間にあるように見受けられる。これは $x=0.2$ から不純物による回折ピークが観測され、 $x=0.3$ 試料では Y_2BaCuO_5 相と $\text{Y}_4\text{Ba}_{10}\text{CuGa}_5\text{O}_y$ (仕込組成) が不純物としてはっきりと観測され

図 15 純粋 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ と一定量の BaCuO_2 を含む $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 試料のラマンスペクトル。

ているからである。ところが同じ試料をラマン散乱で調べてみると、図 14 に示すように事情が一変してしまう。ラマン散乱では、すでに $x=0.05$ 試料で Y_2BaCuO_5 と $\text{Y}_4\text{Ba}_{10}\text{CuGa}_5\text{O}_{37}$ に固有のラマンピークが観測されており、従って Ga の固溶限は極めて低く $x=0.05$ 以下であることがわかる。特に対照的なのは、 $x=0.2$ 試料であり、X 線回折では超伝導相からの回折ピークが支配的であったのに対し、ラマン散乱では $\text{Y}_4\text{Ba}_{10}\text{CuGa}_5\text{O}_{37}$ 不純物からの散乱が支配的になっていることである。このような差が生じた理由には 2 つのことが考えられる。まず第 1 に、図 13(f) に示すように、 $\text{Y}_4\text{Ba}_{10}\text{CuGa}_5\text{O}_{37}$ のような元素比をもつ不純物の X 線回折はブロードであり、結晶性が非常に悪いために、試料中に微量混在したときには X 線回折では検出が困難となる。これに対して、ラマン散乱は、回折とは異なり、長距離的な秩序や周期性が保たれていない中間的な周期構造あるいは結晶子径の小さな試料にも有効であるという特徴をもつため、結晶性の悪い不純物であっても検出できたものと考えられる³⁵⁾。第 2 の理由は、絶縁体である不純物相の有効散乱体積が金属性の超伝導体の有効散乱体積と比べて著しく大きいことに基づく。

図 14 の例では不純物の定量化は行っていないが、図 15 では、純粋な $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Y123) に一定量の BaCuO_2 (超伝導体合成時にしばしば共存する代表的な絶縁体不純物) を意図的に混合した一連の試料のラマンスペクトルを測定することにより、不純物の定量化を試みた³⁴⁾。

図 15(e) に示すように BaCuO_2 は 640 cm^{-1} 付近に最強ラマンピークを持つ。一方、純粋な Y123 はこの波数領域では図 15(a) に示すように幅広いラマン散乱を与えるだけであるので、 640 cm^{-1} ピークの有無により BaCuO_2 の検出・定量化が可能となる。この例では、 BaCuO_2 を 3 wt% 程度含む試料の 640 cm^{-1} ピーク強度は Y123 の最強ピーク (500 cm^{-1}) の強度とほぼ同程度であることがわかる (図 15(d))。すなわち、単純な比較によれば、 BaCuO_2 の有効散乱体積は Y123 の有効散乱体積の約 30 倍大きいということになる。従って、微量でも BaCuO_2 が含まれれば、ラマン散乱により検出可能となる。実際、図 15(b) に示すように、0.5 wt% より低い濃度でもラマン散乱法により BaCuO_2 が検出可能なことが類推できる。

以上の例から明らかなように、酸化物高温超伝導体の純度評価には、粉末 X 線回折法だけでは不十分であり、純度評価に占めるラマン散乱の役割は極めて大きいといえる。

4.2 ラマン散乱による相同定

ラマン散乱は、赤外線吸収スペクトルと同様に、ふるくから物質や相の同定あるいは相転移の検出に有効な手段として用いられてきた。こうした観点からの詳しい総説³¹⁾がすでに書かれているので、ここでは代表的な酸化物高温超伝導体であり、互いに類似の構造をもついくつかの Y 系超伝導体あるいは Y 系より多種類の相が存在する Tl 系超伝導体のうちのいくつかの化合物のラマンスペクトルの測定結果を紹介し、それぞれの特徴について解説する。

Y 系超伝導体は、酸素欠損を含まない場合には一般式 $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_{6+n}\text{O}_{14+n}$ で表され、 $n=0$ ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$: Y123), $n=1$ ($\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$: Y247), $n=2$ ($\text{YBa}_2\text{Cu}_5\text{O}_8$: Y124) の 3 種類が、それぞれ $T_c=92\text{ K}$, 93 K , 81 K の超伝導ファミリーとして知られている。図 16 に Y247 の基本構造を示す。Y247 は、すでに図 1 で示した Y123 の基本構造とこれと類似の構造をもつ Y124 の基本構造とが互い違いに積層された構造をとる (図中、123 あるいは 124 と記されている)。このため、構造の繰り返しの最小単位に相当する単位胞 (unit cell) は、Y247 では図に示すように c 軸が約 50 Å と縦長となっている。Y123 と Y124 との差は、Y123 では超伝導の舞台であ

図 16 $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$ 超伝導体の結晶構造。

る 2 枚の CuO_2 面の間に BaO 面が 2 枚、それに CuO 鎖とも呼ばれる層が 1 枚はさまれているのに対して、Y124 では BaO 面の数は 2 枚と同じであるが、 CuO 鎖が倍の 2 枚はさまれている点に現われている (図中 “double” CuO と記されている: 2 重 CuO 鎖)。図 17 にこれら 3 種類の Y 系超伝導体のラマン散乱の結果を示す。もっとも注目すべきことは、Y247, Y124 のラマンスペクトルに 245 cm^{-1} と 600 cm^{-1} の位置に新しいモードが観測されていることであり、しかも、Y124 でのこの 2 つのモードの強度が Y247 で観測された同じモードの強度のおよそ 2 倍になっていることである。 245 cm^{-1} および 600 cm^{-1} モードは、2 重 CuO 鎖を構成する銅と酸素の c 軸に沿って振動する A_g モードにそれぞれ帰属されている³⁰⁾。この 2 つのモードが Y123 では観測されず、Y247 と Y124 のみで観測されたのは、 CuO 鎖の部分の対称性の差、すなわち Y123 の CuO 鎖は D_{2h} サイト対称性をもつのにに対し Y124 および Y247

図 17 3 種の Y 系超伝導体 (下から順に $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$) のラマンスペクトル。

の 2 重 CuO 鎖は C_{2v} のサイト対称性をもつことに由来している。格子を構成する各原子の c 軸に沿った振動モード (ここでは A_g モード) がラマン活性となるためには、その原子が対称心に位置していないことが要請される³⁰⁾。すなわち Y123 の CuO 鎖の銅と酸素原子は対称心に位置しているので、これらの原子の振動モードはラマン不活性となるのに対し、Y247 と Y124 の C_{2v} のサイト対称性をもつ 2 重 CuO 鎖の銅と酸素原子はもはや対称心に位置していないので、この場合はラマン活性となるのである。これらのモードの強度は、 C_{2v} のサイト対称性をもつ CuO 鎖が空間的にどれだけの割合で占めるかに依存すると考えられる。Y124 ではその割合が一番大きく、Y123 ではゼロであり、Y247 は Y123 と Y124 が交互に空間を占めるのでその割合は Y124 の約半分であり、3 種の超伝導体間での 245 cm^{-1} あるいは 600 cm^{-1} モードの観測強度比をよく説明する。 245 cm^{-1} および 600 cm^{-1} モードの観測強度と、 100 cm^{-1} 付近に観測される Ba の c 軸に沿った振動モードが Y123 から Y247, Y124 となるにつれて、 118 cm^{-1} , 109 cm^{-1} , 101 cm^{-1} と低波数側に大きくシフトする (図 18) こと

図 18 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の Ba および Cu(2) ラマンモード.

図 20 Tl 系超伝導体 (下から順に $\text{Tl}(\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5})_2\text{CuO}_y$, $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_y$, $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$) の ラマンスペクトル.

(a) Tl-1201 [P4/mmm] (b) Tl-2201 [4/mmm] (c) Tl-2212 [4/mmm]

図 19 (a) $\text{TlBa}_2\text{CuO}_5$, (b) $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$, (c) $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ の理想的結晶構造.

を考慮すれば、これら 3 種の互いに類似した構造をもつ超伝導体の区別がラマン散乱で可能となる。

つぎに、Tl 系超伝導体においてもラマン散乱を用いて相の同定が可能なことを示す。図 19 に、酸素欠損を含まない理想的な正方晶の $\text{TlBa}_2\text{CuO}_5$ (Tl-1201), $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ (Tl-2201) および $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Tl-2212) の基本構造を示す。格子内で対称心に位置しない原子の c 軸に沿った振動はラマン活性となるという前述した規則³⁷⁾を適用すれば、この構造からは、Tl-1201 では BaO 面の Ba と O の振動が A_{1g} モードとして 2 本観測され、Tl-2201 では BaO 面からの 2 本に TlO 面の Tl と O からの振動 2 本を加えて合計 4 本の A_{1g} モードが観測され、さらに同様に Tl-2212 ではこれらに CuO 面からの 2 本を加えて合計 6 本の A_{1g} モードが観測されるはずである。このような A_{1g} モードを選択的に観測するためには、散乱配置を $\pi(22)\pi$ に取ればよい。図 20

に顕微ラマン法で測定した A_{1g} ラマンスペクトルの測定結果を示す。構造から予想されるラマン活性モードの数と実測での結果とがほぼ一致していることに注目したい。Tl-1201 (ここでは Ba を Sr と La で 50% ずつ置換した試料: $Tl(Sr_{0.5}La_{0.5})_2CuO_y$ を $TlBa_2CuO_3$ のかわりに使用している) のラマンスペクトルでは 540 cm^{-1} 付近に強いピークが 1 本, それに 180 cm^{-1} 付近にブロードな弱いピークが 1 本観測されている。一般に重原子の関与する振動は, 軽元素である酸素の関与する振動に比べて低波数に現われるので, 540 cm^{-1} モードは, (Sr/La)O 面の酸素の c 軸に沿った振動であり, 180 cm^{-1} モードは (Sr/La)O 面の Sr/La の振動である。Tl-2201 のラマンスペクトルでは, $129, 169, 485, 603\text{ cm}^{-1}$ の位置に合計 4 本の A_{1g} モードが観測されており, このうち 169 cm^{-1} と 603 cm^{-1} のラマンピークは TiO 面から新たに加わったモードである。また Tl-2212 のラマンスペクトルでは, $114, 137, 169, 412, 492, 600\text{ cm}^{-1}$ の位置に合計 6 本の A_{1g} モードが検出されており, ここではさらに CuO 面からの 2 本のモード (169 cm^{-1} と 412 cm^{-1} のラマンピーク) が加わっている。Tl 系超伝導体のラマンスペクトルの帰属に関しては, 種々の議論があり, いまだに確立していないが, ここで示したように構造の対称性から予想されるラマン活性モードの本数と実測での結果とを照合させることは, 相の同定をしたりあるいは試料の純度を定める上で極めて重要なアプローチとなる。

4.3 ラマン散乱による酸素欠陥の検出

ラマン散乱は分極率の大きな原子に関係している振動に対して敏感であるので, 酸化物高温超伝導体のように酸素配列の局所的な変動や酸素欠陥の形成につれて大きくその物性が変動する物質系を研究するのに有効な実験プローブとなりうる。これは重原子に敏感な X 線回折と大きく異なる特徴である。本節では, 酸素欠陥の形成に応じて超伝導特性が劣化することの知られている Y 系超伝導体について, そのような酸素欠陥がラマン散乱により敏感に検出できることを示す。

図 1 で示した $YBa_2Cu_3O_7$ 超伝導体の構造をもう少し詳しく眺めてみたい。 $YBa_2Cu_3O_7$ において, Y, Ba, 酸素の価数をそれぞれ $+3, +2, -2$ とすれば, 単純に電気的中性の条件を満たすためには Cu の平均価数は $+(7/3)=2.33$ となる。Cu の通常の価数が $+2$ であることを考えれば, $YBa_2Cu_3O_7$ の結晶には過剰のプラスのチャージ (ホール) が存在することになる。この過剰電荷のホールが図 1 の伝導層と書かれた 2 枚の CuO_2 面に局在すれば, これがキャリアとなって超伝導が発現

すると考えられている。これに対して, 図 1 で電荷貯蔵層と書かれた Cu-O 鎖は, 超伝導発現に関して興味深い役割を果たしている。 $YBa_2Cu_3O_7$ が最高の $T_c (=92\text{ K})$ を示すときは, Cu-O 鎖は図 1 のように結晶の b 軸に沿って完全に秩序立って並んでおり, 斜方晶の結晶構造をとる。ところが, この Cu-O 鎖の酸素は熱的に不安定であり, 酸素欠陥を生じやすい性質を持っている。従って, 酸素欠陥を表わすために, この鎖を $Cu-O_y$ 鎖 ($0 \leq y \leq 1$) と書き, それに応じて $YBa_2Cu_3O_{8+y}$ ($0 \leq y \leq 1$) などのように表記することが通例となっている。極端な例として, 図 1 で Cu-O 鎖の酸素が完全に欠損した場合は $y=0.0$ となり, 正方晶の $YBa_2Cu_3O_8$ と表記される。 $YBa_2Cu_3O_8$ について先程と同様に Cu の平均価数を単純計算してみると $+(5/3)=1.66$ となり, このときには過剰のホールが存在せず, 超伝導は消失する。すなわち, $Cu-O_y$ 鎖の y の値が 0 から 1 に変わるにつれて (酸素量が増加するにつれて), $Cu-O_y$ 鎖内にホールが貯蔵され, ある値 ($y=0.4$ 付近) を境に CuO_2 面にホールが注入されて超伝導が発現すると考えられている。このようなモデルを電荷移動モデルと呼ぶ³⁸⁻⁴¹⁾。さて, $Cu-O_y$ 鎖は酸素の化学量論に応じて電荷を貯蔵し, CuO_2 面の電荷をコントロールする役割を果たしているが, 電荷移動の引き金となる要素として, $Cu-O_y$ 鎖に蓄えられたホール濃度のみを考慮するのでは不十分なことが明らかになってきている。すなわち, $Cu-O_y$ 鎖が充分過剰にホールを持っていたとしても, CuO_2 面にホールが注入されないことがあるのである。これは, $Cu-O_y$ 鎖の CuO_2 面へのホール注入能力は, 酸素の化学量論のみならず $Cu-O_y$ 鎖における酸素の秩序化の程度にも強く依存するからである。こうした酸素の秩序化の度合いをはかるのにラマン散乱は有効な手段となる。ここでは, 系全体にホールが充分にありながら, $Cu-O_y$ 鎖の酸素の配列に乱れが生じたために超伝導特性が劣化する例として知られる, 銅のサイトをコバルトで置換した $YBa_2Cu_{3-x}Co_xO_{8+y}$ のラマン散乱の結果について紹介する^{40,41)}。

図 21 に顕微ラマン法を用いて散乱配置 $\sigma(zz)\sigma$ で測定した $YBa_2Cu_{3-x}Co_xO_{8+y}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) の A_g (斜方晶での表記, 正方晶では A_{1g}) ラマンスペクトルの結果を示す。ここで最も注目すべき点は, 275 cm^{-1} および 600 cm^{-1} 付近に新しいピークが出現し, その強度が Co 量とともに系統的に増加することである。この新しいラマンピークは, $Cu-O_y$ 鎖に関係する振動モードであるが, すでに 4.2 節前半で述べたように $YBa_2Cu_3O_7$ の Cu-O 鎖が完全に結晶の b 軸に沿って並んだ場合は Cu-O 鎖の原子は対称心の位置を占めることになり, 従ってこれ

図 21 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{6+y}$ のラマンスペクトル:
O(1), Cu(1) は Cu-O 鎖の欠陥誘起ラマンモード。

らの原子が関与する振動は本来ラマン不活性モードであり、 275 cm^{-1} および 600 cm^{-1} ピークは Cu-O 鎖のそれぞれ Cu, O の赤外活性モードに帰属されている。従って、Co 置換試料で観測されたこの 2 つのラマンピークは、Cu-O_y 鎖上に生じた酸素配列の欠陥により局所的な対称性が崩れその結果誘起されたラマンモードであると考えられ、Co 量と共にその強度が増大するのは Cu-O_y 鎖上での酸素欠陥領域が次第に支配的になるためと考えられる。ヨウ素滴定やクロメトリなどによる化学分析の結果によれば、Cu の一部を Co で置換したこの系では、超伝導発現に必要なとされるキャリアー (ホール) は Co 濃度にはほとんど依存せずに充分存在していることが知られているが、それにもかかわらず、 $x=0$ で 92 K であった T_c は $x=0.1$ 付近から直線的に減少し、 $x=0.3$ で $T_c=39\text{ K}$ となり、 $x=0.4$ 以降ではついに非超伝導体になってしまうのである。このことより、Cu-O_y 鎖上に酸素欠陥領域が成長するにつれて、ホールは Cu-O_y 鎖上に局在し、超伝導の舞台である CuO_2 面内にホールが有効に注入されないという描像が浮かび上がってくる。興味深いことに、Co 置換試料における T_c と Cu-O_y 鎖上に生じた酸素欠陥により誘起された

図 22 T_c と欠陥誘起 O(1) ラマンモードの相対強度との関係。

600 cm^{-1} モードの強度との間には相関があるように見受けられる (図 22)。図 22 の横軸は Cu-O_y 鎖上に生じる欠陥の量を表す尺度であり、欠陥の量が増加するにつれて T_c は減少するが、ある量を境に突然 $T_c=0\text{ K}$ となってしまう (図の点線で表した部分)。これは、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ 系超伝導体においては、Cu-O_y 鎖に生じる酸素欠陥様式が、超伝導現象を支配するひとつの要因であることを強く示唆しており、また超伝導を維持するためには欠陥の量がある量以下でなければならないことを示している。しかもこのような酸素欠陥による微妙な構造変化は X 線回折では検出困難なのに対し、ラマン散乱では極めて鋭敏に検出できることをもう一度ここで強調して本節を閉じたい。

5. おわりに

以上酸化物高温超伝導体のような複雑な組成をもつ物質の真の姿は純粋な試料を手にして初めて知ることが可能となり、まさに化学合成の良否が物性研究の結果を支配することを述べた。一方、ラマン散乱の最近の測定技術の目覚ましい進歩は酸化物高温超伝導体に特徴的な主要な励起を直接観測することを可能にさせ、超伝導発現機構を研究するうえで重要な実験手段となりつつあるが、同時に本講座で解説したようにラマン散乱は微量不純物の高感度検出、相の同定、酸素欠陥の高感度検出などにおいても独自の威力を発揮する手段であることが明らかにされた。酸化物高温超伝導の分野において今後ラマン散乱の占める役割は重要になると筆者等は確信している。

本講座を執筆するに当たり、測定面で有用な助言をいただいた愛宕物産株式会社の清水良祐、岡本昭一、貝沼数敏の3氏、複素帯磁率のデータを供給していただいた防衛大学校・数学物理学教室の間崎啓匡教授、安岡 宏博士、またラマン散乱実験の一部に協力してもらった藤森宏高、長田 実各氏に感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) J. G. Bednortz and K. A. Müller: *Z. Phys.* **B64**, 189 (1986).
- 2) M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu: *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987).
- 3) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, and T. Asano: *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.* **27**, L209 (1988).
- 4) Z. Z. Sheng and A. M. Hermann: *Nature* **332**, 55 (1988).
- 5) A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo, and H. R. Ott: *Nature* **336**, 56 (1993).
- 6) 作花済夫: ゴルゲル法の科学 (アグネ承風社, 1988).
- 7) 恒藤敏彦, 小菅皓二, 上田 寛, 坂東尚周, 斉藤軍治, 岡田隆夫: 超伝導体の化学と物理 (三共出版, 1990) 第4章,
- 8) 鯉沼秀臣, 吉本 護: 応用物理 **60**, 433 (1991).
- 9) 青柳克信: 分光研究 **43**, 42 (1994).
- 10) 垣花真人, 八島正知, 吉村昌弘, 間崎啓匡, 安岡宏: 粉体および粉末冶金 **40**, 137 (1993).
- 11) 垣花真人, 吉村昌弘, 間崎啓匡, 安岡 宏: NSMF (New Superconducting Materials Forum) NEWS, **35**, 39 (1992).
- 12) M. Kakihana, M. Yoshimura, H. Mazaki, H. Yasuoka, and L. Börjesson: *J. Appl. Phys.* **71**, 3904 (1992).
- 13) P. Berastegui, M. Kakihana, H. Mazaki, H. Yasuoka, S. Eriksson, L. G. Johansson, L. Börjesson, and M. Käll: *J. Appl. Phys.* **73**, 2424 (1993).
- 14) H. Mazaki, M. Kakihana, and H. Yasuoka: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 38 (1991).
- 15) N. A. Babushkina, M. V. Dobrotvorskaya, N. A. Kasatkina, Yu. B. Poltoratsky, V. L. Sobolev, and S. V. Kucheiko: *Physica C* **197**, 299 (1992).
- 16) 垣花真人, 吉村昌弘: ゴルゲル法の現状と展望 (技術情報サービス懇談会, 1992), p. 25.
- 17) E. R. Vance: *Key Engineering Materials*, **66 & 67**, 461 (1992).
- 18) M. Pechini: U.S. Pat. No. 3, July 11, 330 697 (1967).
- 19) P. A. Lessing: *Ceramic Bulletin* **68**, 1002 (1989).
- 20) K. J. Saunders: *Organic Polymer Chemistry* (Chapman-Hall, London, 1973) Chapter 10.
- 21) M. Kakihana, M. Yashima, M. Yoshimura, L. Börjesson, and M. Käll: *Trends in Applied Spectroscopy* (Council of Scientific Research Integration, Research Trends India, 1994).
- 22) J. V. Sweedler, R. D. Jalkian, and M. B. Denton: *Appl. Spectrosc.* **43**, 953 (1989).
- 23) P. M. Epperson, J. V. Sweedler, R. B. Bilhorn, G. R. Sims, and M. B. Denton: *Anal. Chem.* **60**, 327A (1988).
- 24) J. R. Janesick, T. Elliott, S. Collins, M. M. Blouke, and J. Freeman: *Opt. Eng.* **26**, 692 (1987).
- 25) C. A. Murray and S. B. Dierker: *J. Opt. Soc. America*, 2151 (1986).
- 26) B. Wopenka, J. D. Pasteris, and J. J. Freeman: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54**, 519 (1990).
- 27) F. Adar, *Microchem. J.* **38**, 50 (1988).
- 28) K. F. McCarty, J. Z. Liu, R. N. Shelton, and H. B. Radouski: *Phys. Rev.* **B41**, 8792 (1990).
- 29) C. Thomsen, R. Wegerer, H. U. Habermeier, and M. Cardona: *Solid State Commun.* **38**, 199 (1992).
- 30) P. V. Huang: *Physica C*, **180**, 128 (1991).
- 31) C. Thomsen and M. Cardona: *Physical Properties of High Temperature Superconductors* (World Scientific, Singapore, 1989).
- 32) C. Thomsen: *Light Scattering in Solids VI* (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1991), p. 285.
- 33) M. Kakihana, K. Börjesson, and S. Eriksson: *Physica B* **165 & 166**, 1245 (1990).
- 34) M. Kakihana, L. Börjesson, S. Eriksson, and P. Svedlindh: *J. Appl. Phys.* **69**, 867 (1991).
- 35) 八島正知, 垣花真人, 吉村昌弘: 耐火物 **46**, 91, 150 (1994).
- 36) E. T. Heyen, R. Liu, C. Thomsen, R. Kremer, and M. Cardona: *Phys. Rev.* **B41**, 11058 (1990).
- 37) G. Burns and F. H. Dacol: *J. Solid State Chem.* **88**, 188 (1990).
- 38) R. J. Cava, A. H. Hewat, E. A. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K. M. Rabe, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr., and L. W. Rupp Jr.: *Physica C* **165**, 419 (1990).
- 39) J. D. Jorgensen, B. W. Veal, A. P. Paulikas, L. J. Nowicki, G. W. Crabtree, H. Claus, and W. K. Kwok: *Phys. Rev.* **B41**, 1863 (1990).
- 40) 垣花真人, 吉村昌弘: 応用物理 **63**, 398 (1994).
- 41) M. Kakihana, S. Eriksson, L. Börjesson, L. G. Johansson, C. Ström, and M. Käll: *Phys. Rev.* **B47**, 5359 (1993).