- 18) J. D. Jorgensen, M. A. Beno, D. G. Hinks, L. Soderholm, K. J. Volin, R. L. Hitterman, J. D. Grace, I. K. Schuller, C. U. Segre, K. Zhang and M. S. Kleefisch : Phys. Rev. **B36**, 3608 (1987).
- 19) F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, N. Watanaabe and T. Nishikawa : Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L649 (1987).
- 20) L. F. Mattheiss and D. R. Hamann : Solid State Commun. **63**, 395 (1987).
- 21) P. W. Anderson, G. Baskaran, Z. Zou and T. Hsu : Phys. Rev. Lett. **58**, 2790 (1987).
- 22) J. E. Hirsch : Phys. Rev. Lett. **59**, 228 (1987).
- 23) T. A. Smith, J. E. Penner-Hahn, M. A. Berding, S. Doniach and K. O. Hodgson : J. Am. Chem. Soc. **107**, 5945 (1985).
- 24) H. Ihara, M. Hirabayashi, N. Terada, Y. Kimura, K. Senzaki, M. Akimoto, K. Bushida : Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L460 (1987).
- 25) A. Fujimori, E. Takayama-Muromachi and Y. Uchida : Solid State Commun. **63**, 857 (1987).
- 26) K. Yamaji : Solid State Commun. **64**, 1157 (1987).
- 27) A. Bianconi, A. Congiu Castellano, M. De Santis, P. Lagarde, A. M. Flank and A. Marcelli : Solid State Commun.

酸化物高温超伝導体の格子振動の 中性子散乱による解析

東京大学・工学部 正 木 篤

Atsushi MASAKI : Analysis of the Lattice Dynamics in High T_c Superconductors by the Neutron Scattering Method.

The results of the neutron scattering experiments of three kinds of superconducting oxides, $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$, $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$, and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, are reviewed. The phonon structures of superconducting compositions are compared with those of nonsuperconducting ones. In each oxide system, the phonons in the high-energy region are softened and become broad in the superconducting materials in contrast with the nonsuperconducting materials. In particular, in $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ case, the obtained spectrum is in good agreement with our previous FIR experimental results.

1. はじめに

1973年に Nb_3Ge で 23.2 K という超伝導転移温度 (T_c) が記録されて以来, その記録は10年以上も破られることがなく, 一時は BCS の壁という言葉がささやかれるようにさえた。しかし昨年 La-Ba-Cu-O 系がこの記録を破る可能性を持つことが報告されて以来状況は一変した¹⁾。昨年末には $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{CuO}_4$ という物質が30 K級の T_c を持つバルク超伝導体であることが示された^{2,3)}。こうして長い間破られなかった Nb_3Ge

の記録が更新され, 超伝導物質開発において大きなブレイクスルーが始まった。まず Ba 置換のかわりに Sr 置換や Ca 置換によってもこの系は超伝導になり, 特に Sr 置換において40 K を越える T_c を持つことが報告された⁴⁻⁶⁾。ここに到って, 従来からの超伝導研究者のみならず産業界まで巻きこんだ大フィーバーが起こった。そして今年になってついに Y-Ba-Cu-O 系において T_c が超伝導研究者の長年の夢であった液体窒素温度を越える90 K 級のものであることが報告された^{7,8)}。これはその後の X 線・中性子線回折実験により

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ という物質であることが判明したが、さらにそれにひき続き Y の代わりに多くのランタノイド元素を用いてもほぼ同程度の T_c を持つことが多くの研究者たちによって報告された。その後さらに新物質の探索は精力的に進められているが、90 K 級超伝導体の発見後新たに別のさらに高 T_c の相を発見したという報告は幾例もあるもののどれも安定性や再現性に欠け、マイスナー効果も小さく、進展は小休止している。

純粋に科学的な興味からだけでなく新物質を開発するためにもこれらの高温超伝導体の超伝導性の起源を探索することは非常に重要であり、世界中で多くの研究者が理論・実験の両面から精力的に研究を進めている。超伝導の起因として、理論上ではいろいろなものが考えられているが、実際の物質においてはそのほとんどが BCS 理論において考えられたようにフォノンが介在していると考えられている。これら高温超伝導体においてもフォノンが何らかの寄与をしていることは十分考えられ、これら高温超伝導体のフォノン構造を調べることは重要であり、実際にいくつかの実験が行われている。格子振動を調べる手段としては、赤外吸収、ラマン散乱といった光学的測定、トンネル分光、及び非弾性中性子散乱等があるが、ここでは中性子散乱の結果をまとめてみる。

2. 中性子散乱と格子振動

実験結果の紹介をする前に、中性子散乱によって格子振動のどのような情報が得られるかを簡単にまとめてみる。

格子振動に関する情報を得るためには当然非弾性中性子散乱を利用する。試料として十分大きな単結晶が得られればフォノン分散を測定することができるが、高温超伝導体のように、十分な大きさを持った単結晶が得られない場合には、粉末試料を用いてフォノンの状態密度 (PDOS: phonon density of states) を測定することになる。ここで言うフォノンの状態密度とは一般化されたフォノン状態密度 ($G(\omega)$) と呼ばれるもので、

$$F_i(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{j,q} \sum_{\mathbf{B},\mathbf{Z}} |\mathbf{U}_i^j|^2 \delta(\omega - \omega_j(\mathbf{q}))$$

で表わされるいわゆるフォノンの状態密度とは

$$G(\omega) = \left[\sum_i \frac{\sigma_i}{M_i} \right]^{-1} \sum_i \frac{\sigma_i}{M_i} F_i(\omega)$$

ただし、 σ_i : i 番目の原子の全散乱面積

M_i : i 番目の原子の質量

という関係にあるもので、高温超伝導体のような酸化物においては酸素の質量が他の金属原子に比べて軽いいため、酸素の振動モードが強調されることになる。また、酸素の質量の軽さのため、高温超伝導体のフォノンは比較的高エネルギー領域まで広がっており、測定においてはパルス中性子を用いた飛行時間法 (time-of-flight method) が用いられている。

3. 酸化物超伝導体の格子振動

昨年来続々と発見された一連の高温超伝導体はどれも酸素欠損型ペロブスカイトと関連の深い構造を持ち、La-Ba-Cu-O 系発見の当初から本質的には同じペロブスカイト構造を持つ酸化物超伝導体 $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ との関わりが示唆されている¹⁾。ここでは 10 K 級の超伝導体として $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ も含め、30~40 K 級の超伝導体として $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ 、90~100 K 級の超伝導体として $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ という 3 つの系の中性子散乱によって求められたフォノン構造について紹介する。

3.1 $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ の格子振動

$\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ は全組成域で固溶し、第 1 図に示すようなペロブスカイト構造を持つ⁹⁾。Cox らによれば¹⁰⁾、晶系は組成 x とともに斜方晶 ($0 \leq x \leq 0.1$)、正方晶 ($0.1 \leq x \leq 0.35$)、斜方晶 ($0.35 \leq x \leq 0.9$)、単斜晶 ($0.9 \leq x \leq 1.0$) と変化するが、この変化は酸素八面体がほとんど変形せずに回転することによって生じている。また組成によって、金属・半導体転移 ($0 \leq x \leq 0.35$ で金属、 $0.35 \leq x \leq 1$ で半導体) もおこす¹¹⁾。この系はフェルミ面での電子状態密度 $N(0)$ が非常に小さいにもかかわらず、 $x \approx 0.25$ で最高 13 K という比較的高い T_c を持つため、その広い組成範囲で示される半導体性とともに関心を集めてきた。

半導体相の BaBiO_3 においては中性子回折の実験から、breathing mode phonon が凍結し非等価な Bi サイトができていていると考えられている^{12,13)}。著者らはこの系の赤外吸収実験を行い、非等価な Bi サイトの存在に起因すると思われるピークを観測した¹⁴⁾。このピークは Bi を Pb で置換して

第1図 (a) $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ の構造
(b) $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ の酸素八面体の配列

いくに従って急速に振動子強度を失っていくが、全半導体領域で有限の振動子強度を持ち、Bi サイトの非等価性が半導体相全域で存在していると考えられる。また同時にこの際に観測された4つのモードの同定も行うことができた。即ち $\sim 100\text{ cm}^{-1}$ のモードが external mode[†], $\sim 150\text{ cm}^{-1}$ のモードが Bi サイトの非等価性により赤外活性化した R 点の acoustic mode, $\sim 220\text{ cm}^{-1}$ のモードが stretching mode, $\sim 440\text{ cm}^{-1}$ のモードが bending mode である。このうち stretching mode と bending mode は比較的組成により変化し、 $x \sim 0.4$ では stretching mode は $\sim 180\text{ cm}^{-1}$, bending mode は $\sim 520\text{ cm}^{-1}$ になる。著者らは粉末試料を用いて超伝導体 $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$ とともに、超伝導性を示さない BaPbO_3 のフォノンの状態密度を測定した。その結果は第2図に示してある。この結果は赤外吸収の結果ともよい一致を示している。またこの2つのスペクトルを比べると、 200 cm^{-1} 以下の低エネルギー領域においては $\sim 50\text{ cm}^{-1}$ で BaPbO_3 がピークを持つことを除けばほぼ同じであるが、それ以上の高エネルギー領域では構造がソフト化し、ブロードになっている。 BaPbO_3 と $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$ とでは晶系は異なっているとはいえ、酸素八面体がほとんど変形することなく回転しているだけで、このような高エネルギー領域のフォノンに大きな変化を与えることは考えにくく、超伝導になる $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$ ではこの領域のフォノン(breathing

mode phonon 等)が強い電子・格子相互作用を持つようになっていると考えられる。

ところでこの系においてはフラックス法等で単結晶を成長させることができるので¹⁶⁾ $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$ についてはフォノン分散が測定されている。第3図が W. Reichardt らによって測定されたフォノンの分散関係である¹⁶⁾。彼らの用いた試料はマルチドメインの結晶であったため、正方晶の a 軸と c 軸は平均化され、擬立方晶のブリルアンゾーンで示されている。この結果は Γ_{15} 及び Bi サイトの非等価により赤外活性化する R_{15} とともに著者らの赤外吸収の結果とよい一致を示しており、 Γ_{15} 及び R_{15} の同定はできるが、水貝らのラマン散乱の結果¹⁷⁾ とはあまりよく一致していない。 $T=28\text{ K}$ で観測される $50, 100, 150\text{ cm}^{-1}$ の

† breathing mode : (酸素八面体内のモードで、酸素と酸素八面体内の金属原子との距離が振動するモード。酸素八面体そのものが変形する。電子・格子相互作用が非常に強いと考えられている。)

external mode : (酸素八面体とその外にある原子との間の振動モード)

stretching mode : (酸素八面体内のモード。酸素八面体自身は変形せずに酸素と、八面体内の金属原子との距離が振動する。電子・格子相互作用はかなり強いと考えられている。)

bending mode : (酸素八面体内のモード。酸素—(八面体内の金属)—酸素のなす角が振動するモード。)

第2図 BaPbO₃, BaPb_{0.75}Bi_{0.25}O₃ のフォノンの状態密度 第3図 BaPb_{0.75}Bi_{0.25}O₃ のフォノン分散

ピークのうち、 50 cm^{-1} のピークは R_{15}' のモードと最もよく対応し、酸素八面体の回転モードであると考えられるが、他の2つのピークは主にBa原子の振動である低い方の R_{25}' モードの近くに位置している。ところが 150 cm^{-1} のピークは強い温度依存性を持ち、酸素八面体の回転のモードであると同定できる。つまり、ラマン散乱で見られる 150 cm^{-1} のピークは中性子散乱の結果では見られていないことになる。これは正方晶の歪によってR点のモードが分裂し、中性子散乱によっては検出できなくなっているものと考えられる。またラマン散乱においては高エネルギー領域にも 42 meV 、 65 meV にかなりブロードなピークが観測されている。Reichardtらは一般化されたフォノンの状態密度 $G(\omega)$ も測定しており、このピークに相当する構造を観測している。しかしながら水貝らはピークの強度などから 65 meV のピークがbreathing mode phononを示しているものだと考えているのに対し、Reichardtらは $G(\omega)$ における 42 meV のピークこそが格子欠陥として静的なbreathing mode変形が生じたあとのbreathingタイプの振動によるものであると結論づけている。ただし、Reichardtらのような考え方をするならば、この系の T_c を説明できるであろうと考えられている非常に強い電子・格子相互作用を持つbreathing mode phononがもはや電子・格子相互作用に寄与しないことになり、この系の比較的高い T_c の説明が困難になってしまう。

3.2 $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ の格子振動

$(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ はペロブスカイト構造と関連の深い K_2NiF_4 型構造をとる。構造に関しては、本誌の泉・中井の論文に書かれていると思われるので、ここでは詳しくは記さないが、この系も $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ と同様に、組成によって晶系が変化する。また、この系も組成とともに金属半導体転移をおこし、端組成の La_2CuO_4 は斜方晶系で半導体であるが、金属領域の $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ 付近の組成で正方晶となり T_c が最高になる。この系はフラックス法により比較的大きな単結晶を作製することができるが、現在のところ、単結晶を用いてフォノン分散を調べたという報告はない。

著者らは中性子散乱から La_2CuO_4 と超伝導相

第4図 (a) 実線は300 Kにおける La_2CuO_4 のフォノンの状態密度
破線は300 Kにおける $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ のフォノンの状態密度
(b) 実線は6 Kにおける LaCuO_4 のフォノンの状態密度
破線は6 Kにおける $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ のフォノンの状態密度

の $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})_2\text{CuO}_4$ のフォノンの状態密度にそれほど大きな差が見られないことを報告した¹⁸⁾。さらにその後Renkerらによってフォノンの状態密度のより厳密な測定が行われた¹⁹⁾。彼らは $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ のフォノンの状態密度を300 Kと6 Kで測定しているが、それらの間でピークのシフトなどのフォノンのソフト化の兆しは観測されなかった。彼らの測定したデータを第4図(a), (b)に示した。

(a)に示した室温のデータにおいて、実線で示した La_2CuO_4 のフォノンの状態密度は、破線で示した $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ のフォノンの状態密度に比べると、 8 meV 以下で少し大きくなっているのを除けば、 50 meV 以下ではほとんど変化していない。このことはこの領域でのフォノンモードがこの系の超伝導性に大きな寄与をしていないことを示している。特にパイエルズモードのような特定のフォノンモードが高 T_c の起因となっているといった考えはできないことになる。これ

に対し、50 meV 以上の領域では2つのスペクトルの間には相違が認められる。これは(b)で示した低温(6 K)のデータにおいてより顕著であるが、超伝導性を示さない La_2CuO_4 における 60 meV と 90 meV の主要なピークが超伝導性を示す $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ においては約 4 meV 程低エネルギー側にシフトしている。

Renker らは Born-von-Karman モデルに基づいて、フォノンの状態密度のフィッティングを行いピークの同定をした。それによれば、この 60 meV と 90 meV にある主要なピークはどちらも breathing mode と考えられる。これらのモードが超伝導体である $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ においてソフト化したことは、Sr 置換とともに電子と breathing mode との相互作用が強くなっていると解釈されるから、この系の超伝導には breathing mode のようにエネルギーの高いフォノンが寄与しているという Mattheiss²⁰⁾ や Weber²¹⁾ らの考えを支持する結果となっている。

なお、これら2つの breathing mode 変形もそれぞれ同定されている。 $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ というのは酸素八面体 (CuO_6) が2次的にネットワークを組み、その間に La(Sr) 原子が入るわけであるが、60 meV のものは、ネットワークに加わっていない酸素と Cu との間の breathing mode 変形であるのに対し、90 meV のものは、ネットワークに加わっている酸素と Cu との間の breathing mode 変形である。この結合定数は異例に大きく、Cu-O-Cu の結合が非常に強いことがわかる。また 10 meV 付近のピークは主に La 原子の振動するモードで、 $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ における external mode に対応している。残りの15から50 meV までのスペクトルは、並進、回転、ねじれといった Cu と酸素との間の振動モード(internal mode) である。

3.3 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ の格子振動

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ もその構造に関しては、本誌の泉・中井の論文に書かれていると思われるので、ここでは詳しくは記さないが、酸素欠損型ペロブスカイト構造の一種である。またこの系は酸素のストイキオメトリー x によって構造が変化し、 $x \sim 7$ では斜方晶で90~100 K の T_c を持つ超伝導体になり、 $x \sim 6$ では正方晶で半導体になってしま

う。この系は現在のところ十分な大きさを持った単結晶が作製できないため、粉末試料を用いてフォノンの状態密度が測定されている。Rietschel らは 300 K 及び 6 K で $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($T_c \sim 92$ K) のフォノンの状態密度を測定し、本質的な変化がないことを報告している²²⁾。著者らは超伝導になる斜方晶の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (斜方晶系)) と超伝導にならない正方晶の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (正方晶系)) の室温におけるフォノンの状態密度を測定し、第5図に示すような結果を得た。この2つのスペクトルの違いは $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ や $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ の場合に比べるとずっと大きい。これは各々の系における構造の変化によるところが大きいと考えられる。なぜならば、 $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ や $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ においては、超伝導相と非超伝導相は晶系が異なるとはいえ、酸素八面体がほとんど変形しないで回転しているだけで、低エネルギー領域にある酸素八面体の回転に関するモードが変化することはあっても、高エネルギー領域にある酸素八面体内のモードはほとんど変化しないと考えられる。しかしながら $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ においては状況は異なっている。詳しくは本誌の泉・中井の論文に書かれていると思われるが、超伝導にならない $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (斜方晶系) においては -O-Cu-O- という一次元鎖が存在しているが、超伝導になる $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (正方晶系) においてはその一次元鎖上の酸素がほとんど抜けてしまう。このためフォノン構造には大きな変化が予想される。まずこの一次元鎖に起因する振動モードは消滅し、この酸素が抜けて非常に占有率が小さくなり、等価になった酸素サイトのモードができる。この新たに出現するモードは占有率の非常に小さなサイトの振動モードであり、そのモードはかなり低エネルギーのモードであることが予測される。また酸素原子が抜けてしまうことによりこの一次元鎖を含む酸素八面体(実際には酸素が抜けているため八面体は構成されていないが、この節においては仮想的に酸素八面体が存在すると考える。)の格子系は柔らかくなってしまい、その酸素八面体内のモード及びその酸素八面体の変形モードはソフト化すると考えられる。第5図に示した2つのスペクトルの違いはこの事情を反映しているように思われる。 $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ より低エネルギー領域におい

第5図 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (正方晶系) と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (斜方晶系) のフォノンの状態密度

てはそれ程大きな違いはないが、特に 150 cm^{-1} 以下において $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (正方晶系) のフォノンが $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (斜方晶系) に比べ、ソフト化している。これは、酸素八面体の変形モードが一次元鎖の酸素が抜けることによりソフト化したものであり、また $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (正方晶系) で $200\sim 300\text{ cm}^{-1}$ に新たに現われたモードが占有率の小さいサイトの振動モードであると考えられる。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (斜方晶系) における 350 cm^{-1} のピークは $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (正方晶系) においては消滅しているが、これは、このモードが一次元鎖の振動モードであることを示していると思われる。ところで 400 cm^{-1} より高エネルギーの領域においては、この2つのスペクトルは $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_2\text{O}_3$ や $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ の場合と同様の変化を示している。即ち、超伝導性を示す $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (斜方晶系) のフォノンは超伝導性を示さない $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (正方晶系) のフォノンに比べ、ソフト化しブロードになっている。一次元鎖の酸素が抜けてこのように高エネルギー領域にあるフォノン (breathing mode phonon 等の酸素八面体内の振動モード) が超伝導性を示さない $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (正方晶系) に比べて電子・格子相互作用が強まり、フォノンがソフト化していると考えられる。

4. おわりに

$\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ とともに酸化物高温超伝導体の中性子散乱実験の結果をまとめ、これら一連の酸化物超伝導体のフォノン構造を各々の系の超伝導体及び非超伝導体で対比しながら紹介した (表-1)。これら酸化物超伝導体の超伝導性の起因に関しては多くの理論が考えられているが、 $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$, $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ の順に小さくなっていくとはいえ、すべての系において同位体効果が見られており、フォノンの寄与があることは十分考えられる。90~100 K にも及ぶ $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 系の超伝導をフォノンメカニズムで説明できるとは考えられないが、これら酸化物超伝導体の超伝導性の起源をはっきりさせるためにも、さらに良質で大きな単結晶を作製し、中性子散乱によってフォノン分散を測定し、またトンネル分光を行うことは非常に重要であろう。

第1表 酸化物超伝導体の格子振動

音響型	BaPb _{1-x} Bi _x O ₃				(La _{1-x} Sr _x) ₂ CuO ₄		YBa ₂ Cu ₃ O _z		
	external	translational	rotational	superconductor	nonsuperconductor		superconductor	nonsuperconductor	
					metal	semiconductor			
光学型	external	translational	12 meV	20 meV*1 (Raman)	凍 結	約 4meV ソフト化	60 meV*3 90 meV*4	• ≧50meV で ソフト化	• ≦25meV でソフト化*5 • 43 meV のピーク消滅*6
		rotational	6 meV						
	internal	breathing	42 meV*2 or 65 meV (Raman)	凍 結	15~50 meV	• ≧50meV で ソフト化			
音響型	internal	translational	metal に比べ ソフト化	≥25 meV	R 点のモードが; 赤外活性化	15~50 meV	• ≧50meV で ソフト化	• ≧50meV で ソフト化	• ≧50meV で ソフト化
		rotational	metal に比べ ソフト化	≥25 meV					
		distortional	metal に比べ ソフト化	≥25 meV					

* 1 : 中性子散乱では見られない. 温度依存性が強いモードで正方晶の歪により分裂し, 検出されなかったものと考えられる.
* 2 : 静的な breathing mode が生じたあとの breathing type の振動によるもの.
* 3 : 酸素八面体のネットワークに加わっていない酸素と, Cu との間の振動モード.
* 4 : 酸素八面体のネットワークに加わっている酸素と, Cu との間の振動モード.
* 5 : 一次元鎖上の酸素が抜けたことによる格子系のソフト化
* 6 : 一次元鎖に起因したモード

文 献

- 1) J.G. Bednorz and K.A. Müller : Z. Phys. B **64**, 189 (1986).
- 2) S. Uchida, H. Takagi, K. Kitazawa, and S. Tanaka : Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L 1 (1987).
- 3) H. Takagi, S. Uchida, K. Kitazawa, and S. Tanaka : Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L 123 (1987).
- 4) C.W. Chu, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.G. Huang and Y.Q. Wang : Phys. Rev. Lett. **58**, 405 (1987).
- 5) K. Kishio, K. Kitazawa, S. Kanbe, I. Yasuda, N. Sugii, H. Takagi, S. Uchida, K. Fueki, and S. Tanaka : Chem. Lett., 429 (1987).
- 6) R.J. Gava, R.B. van Dover, B. Batlogg, and E.A. Rietman : Phys. Rev. Lett. **58**, 408 (1987).
- 7) M.K. Wu, J.R. Ashburn, G.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).
- 8) R.J. Cava, B. Batlogg, R.B. van Dover, D.W. Murphy, S. Sunshine, T. Siegrist, J.P. Remeika, E.A. Rietman, S. Zahurak and G.P. Espinosa : Phys. Rev. Lett. **58**, 1676 (1987).
- 9) A.W. Sleight, J.L. Gillson and P.E. Bierstadt : Solid State Commun. **17**, 27 (1975).
- 10) P.E. Cox and A.W. Sleight : Proceedings of the Conference on Neutron Scattering, edited by R.M. Moon (National Technical Information Service, Springfield, VA, (1976).
- 11) T.D. Thanh, A. Koma, and S. Tanaka : Appl. Phys. **22**, 205 (1980).
- 12) D.E. Cox and A.W. Sleight : Solid State Commun. **19**, 969 (1976).
- 13) C. Chaillout, J.P. Remeika, A. Santoro, and M. Marezio : Solid State Commun. **56**, 829 (1985).
- 14) S. Uchida, S. Tajima, A. Masaki, S. Sugai, K. Kitazawa, and S. Tanaka : J. Phys. Soc. Jpn. **54**, 4395 (1985).
- 15) W. Reichardt and W. Weber : Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) Supplement 26-3.
- 16) S. Sugai, S. Uchida, K. Kitazawa, S. Tanaka and A. Katsui : Phys. Rev. Lett. **55**, 426 (1985).
- 17) A. Masaki, H. Sato, S. Uchida, K. Kitazawa, S. Tanaka and K. Inoue : Jpn. J. Appl. Phys. **26**, 405 (1987).
- 18) B. Renker, F. Gompf, E. Gering, N. Nücker, D. Ewert, W. Reichardt, and H. Rietschel : Z. Phys. B **67**, 15 (1987).
- 19) L.F. Mattheiss : Phys. Rev. Lett. **58**, 1208 (1987).
- 20) W. Weber : Phys. Rev. Lett. **58**, 1371 (1987).
- 21) H. Rietschel, J. Fink, F. Gompf, N. Nücher, B. Renker : preprint.