研 究

Co-置換 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ 超伝導体のラマン分光法による評価 —ラマン分光法の高温超伝導体への応用 (1) —

垣花 真人^{☆1}, 藤森 宏高^{☆1}, 八島 正知^{☆1}吉村 昌弘^{☆1}, 間崎 啓匡^{☆2}, 安岡 宏^{☆2}^{☆1} 東京工業大学工業材料研究所, 〒227 横浜市緑区長津田町4259.^{☆2} 防衛大学校数学物理学教室, 〒239 横須賀市走水1-10-20.

Characterization of Co-Substituted $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ Superconductors by Raman Spectroscopy —Application of Raman Spectroscopy to High-T_c Superconductors (1)—

Masato Kakihana^{☆1}, Hirotaka Fujimori^{☆1}, Masatomo Yashima^{☆1}Masahiro Yoshimura^{☆1}, Hiromasa Mazaki^{☆2} and Hiroshi Yasuoka^{☆2}^{☆1} Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatuta Midori-ku, Yokohama 227.^{☆2} Department of Mathematics and Physics, The National Defense Academy, 1-10-20 Hashirimizu, Yokosuka 239.

Received July 5, 1993

We have investigated the phonon Raman spectra of $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-d}$ ceramic samples prepared by a polymerized complex method using Raman microprobe collection optics. Defect induced Raman scattering from Cu(1)-O(1) chains has been observed in Co-substituted samples, suggesting that Co predominantly enters the chain site. With increasing Co content the frequencies of the Ba, Cu(2), O(2)-O(3) and the apex oxygen O(4) vibrational modes along c-axis change considerably. The changes are compared with those of interatomic bond distances as obtained by neutron diffraction and they indicate charge transfer effects between the CuO chain and the CuO_2 planes with increasing Co substitution. It is suggested that the O(4) mode is sensitive to small changes of the charge balance between the chain and the plane.

1 緒 言

銅系超伝導体物質の高温超伝導性は構造や組成の部分的な変化に非常に敏感である.特に $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ (Y123) 系においては,酸素の化学量論とオーダリングが T_c を決める最も重要な因子であると考えられている.Y123 の CuO 鎖 (あるいは Bi-, Tl-系超伝導体における BiO 及び TlO 層) が超伝導現象に占める役割についてこれまで多くの議論がなされてきた.これら CuO 鎖, BiO 及び TlO 層が電荷溜 (charge reservoirs) として働き,超伝導の舞台である CuO_2 面へホールを供給する際に電荷のバッファー層としての役割を果た

すという概念が提案された¹⁾.更に,いくつかの報告の中で, CuO 鎖がどの位の量のホールを CuO_2 面へ移動させることができるか,すなわち CuO 鎖のホール移動能力は CuO 鎖における酸素のオーダリングの程度に強く依存するという考えが提案された¹⁻³⁾.

本論文では, Y123 の CuO 鎖面に局所的な構造的秩序の揺らぎを誘起させる1つの方法として, Y123 の Cu サイトを Co で部分置換した試料, すなわち $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-d}$ を研究対象として, 超伝導特性に及ぼす CuO 鎖の役割について新たな知見を得ることを目的とした.よく知られているように, Co は CuO 鎖の銅

サイトに独占的に置換し、 T_c は Co 濃度が増加するにつれて急速に減少する^{4,5)}。本研究では、Co-置換 Y123 化合物のフォノン特性をラマン散乱法により検討した。Co-置換により誘起される Y123 の構造とフォノン振動数の変化が、CuO 鎖と CuO₂ 面との間の電荷バランスの変動、すなわち電荷移動を反映した現象であることを示す。Co-置換 Y123 系における T_c の変動は CuO₂ 面へ供給されるホールの移動量に差があるためと解釈される⁵⁾。

2 実験

YBa₂Cu_{3-x}Co_xO_{7-d} ($x=0.0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 試料の合成は、錯体重合法による。合成および試料の超伝導特性評価の詳細は本号の別稿に記述した⁶⁾。ラマンスペクトルの測定は、Jobin-Yvon/愛宕物産製 T64000 顕微ラマンシステムにより行った。励起波長は Ar イオンレーザーの 514.5 nm 線を使用し、×100 の対物レンズ (NA=0.90) を用い試料上に直径約 2~3 μm のスポットとして照射し、散乱光は同じ対物レンズを用いて集光し、前置分光器 (焦点距離 64 cm のダブルモノクロメーター) を差分散モードで用い、不要なレイリー散乱光を取り除いた後、最終的に焦点距離 64 cm のシングルモノクロメーター (スペクトログラフィー) を用いて分光した。散乱光の検出は、CCD (charge coupled device) 検出器を用い、露光時間は 10-15 分間とした。試料のレーザーによる損傷を避けるために、レーザーの出力は試料上で 3 mW 以下になるようにした。

3 結果と考察

図1に斜方晶 YBa₂Cu₃O₇ の模式的構造を示す。CuO 鎖の銅を Cu(1) とし、酸素 O(1) は b 軸に沿ってオーダーしており、酸素欠損は a 軸に沿った O(5) サイトにある。また CuO₂ 面の銅を Cu(2) とし、その面内酸素を O(2), O(3) とする。更に、Cu(1) と Cu(2) とを結合する酸素、いわゆる頂点酸素を O(4) とする。

図2に YBa₂Cu_{3-x}Co_xO_{7-d} ($0 \leq x \leq 0.5$) のラマ

Fig.1 Schematic structure of the orthorhombic phase of YBa₂Cu₃O₇ showing each atom designation used in text.

ンスペクトルの測定結果を示す。 $x=0$ 試料において、115, 155, 340, 440 及び 500 cm⁻¹ 付近に観測されているラマンピークは、c 軸に沿った変位を持つ A_g モードであり、それぞれ Ba, Cu(2), O(2)-O(3) (逆位相), O(2)-O(3) (同位相) そして O(4) の c 軸変位モードに帰属されている⁷⁾。200, 300 cm⁻¹ 付近の微弱なラマンピークは B_{2g}/B_{3g} モードと考えられている⁷⁾。この Y123 のラマンスペクトルは Co 添加により大きな影響を受ける。Co 添加により誘起されるラマンスペクトルの変化は、要約すると、次に示す 2 つのカテゴリーに分類できる：

- 1) 275 及び 580 cm⁻¹ 付近に新しいラマンピークが出現し、その強度が Co 濃度と共に急速に増加する。

Fig.2 Raman spectra of $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-d}$ samples prepared by the polymerized complex technique. Each spectrum was excited using the 514.5 nm line of an argon laser, the light was focused on the sample with a 100x objective lens produced a laser spot about 2-3 microns in diameter keeping the laser powers below 3 mW, and the scattered light was analyzed with the Atago-Jobin Yvon T64000 triple spectrometer with the first two stages connected in a subtraction dispersion and collected with a liquid nitrogen cooled CCD detector for 15 minutes.

2) $x=0$ から $x=0.5$ に至るまでに, Ba モードは約 20 cm^{-1} 高波数シフト, Cu(2) モードは約 6 cm^{-1} 低波数シフト, 0(2)-0(3) モード (同位相は約 18 cm^{-1} 高波数シフト, 0(4) モードは約 22 cm^{-1} 低波数シフトする。

第1のカテゴリーで, Co 置換 Y123 に観測された $275, 580 \text{ cm}^{-1}$ モードは本来ラマン不活性 (赤外活性) モードであり, それぞれ Cu(1), 0(1) の変位モードに帰属される⁸⁾. 従って, この2つのラマンモードは, Cu(1)0(1) 鎖上に何らかの要因で欠陥あるいは原子配列のディスオーダーが生じ, これにより誘起されたラマンモードであると考えられる^{5, 8, 9, 10)}.

この解釈は, Co が選択的に Cu(1) サイトに置換し, CuO 鎖の酸素が $a-b$ 面内でディスオーダーするという中性子回折の結果^{4, 5)}と矛盾しない. すなわち, Co が Cu(1) に置換することにより, $x=0$ 試料では近似的に対称中心であった Cu(1), 0(1) サイトはその対称中心性を失い, その結果これらの原子の変位を含むモードがラマン活性となるわけである. ここで観測された現象は, Y123 系化合物の CuO 鎖面に生じる欠陥や酸素配列のディスオーダーなどをモニターする方法として使い, 興味深い。

次に, 各モードの振動数の変化について考察を加える (上述の第2のカテゴリー). まず始めに, Co 置換により観測された頂点酸素 0(4) モードの低波数シフトを中性子回折により決定された結合距離の変化から予測される振動数シフトと比較する. ここで, 力の定数は調和振動子から成るイオン結晶に対して導出された $1/r_{ij}^3$ 則に従うものと仮定する¹¹⁾. 頂点酸素 0(4) の c 軸に沿った振動においては, r_{ij} として Cu(1)-0(4) 及び Cu(2)-0(4) の2つの結合距離を考慮すればよい. 従って, 0(4) モードの振動数 $\omega_{0(4)}$ は (1) 式で近似的に書くことが出来る。

$$\omega_{0(4)} = [A/r_{\text{Cu}(1)-0(4)}^3] + [B/r_{\text{Cu}(2)-0(4)}^3] \quad (1)$$

定数 A, B は Y123 の Y サイトの希土類元素置換, Ba サイトの Sr 置換, あるいは圧力によって誘起される 0(4) モードの振動数の変化と結合距離の変化とを用いて計算により決定した⁵⁾. 定数 A, B の計算に使用した系において観測される諸々の変化は, 主として圧縮効果に由来するものであり, CuO 鎖と CuO₂ 面との間での電荷の再分配を伴わないと考えられており, 従って (1) 式の定数 A, B を見積るのに適当であると考えられる. このようにして, $A=5.27 \times 10^5 \text{ cm}^{-2} \text{ \AA}^3$ 及び $B=2.04 \times 10^6 \text{ cm}^{-2} \text{ \AA}^3$ の値を得た。

中性子回折より得られた結合距離を用い, (1) 式から 0(4) モードの振動数を計算し, これを図3に Co 置換量の関数として破線で

示した. 特徴的なことは, このようにして得られたラマン振動数が Co 置換量の低い領域では実測値とほぼ一致し Co 濃度と共に減少するが, およそ $x=0.15$ 付近から計算値の減少量は実測値と比べて目立って緩やかになり Co 置換量が増加するにつれて実測値と大きく食い違うようになることである. この結果は, 0(4) モードの振動数の変化は Cu(1) 及び Cu(2) との結合距離の変動だけからでは記述できないことを意味する. すなわち, Cu(1) サイトへの Co 置換により 0(4) の結合ポテンシャルが実質上変化し, CuO 鎖と CuO₂ 面との間で電荷の再分配 (電荷移動) が起きたことを示唆している. 他のラマンモードにおいて観測された振動数の変化は, 上述の電荷移動の考え方を定性的に支持する. CuO₂ 面内のホール濃度の減少は Ba と 0(2)-0(3) との間のクーロンの引力を増加させ, 従ってこれらが関与するモードの振動数は, 実際に観測されたように, 増加するであろう. 同様に, Cu(2) 及び 0(4) モードの振動数の低波数へのシフトは Cu(2) と 0(4) との間のクーロンの引力の減少によって説明できる. 高温から急冷した酸素欠損 YBa₂Cu₃O_{6-y} 試料の最近のラマン散乱実験によれば, 0(4) モードの振動数は T_c が増加するのとはほぼ同じ速度でアニーリング時間の増加と共に増加することが知られている¹²⁾. このように, 0(4) モードの振動数は CuO 鎖面内の酸素配列のオーダリングに敏感であり, また CuO₂ 面と CuO 鎖との間の電荷バランスに敏感であると考えられる.

Jorgensen 等¹³⁾ は, CuO 鎖の酸素配列のオーダリングが電荷バランスに及ぼす影響について調べるために, 高温からクエンチした酸素欠損 YBa₂Cu₃O_{6-y} 試料をエージングし, 誘起される結晶構造, T_c の変化を研究し, Co 置換 Y123 系において上述したのと同様の結論に到達している. 最近, Poulsen 等²⁾ は, 2-DASYNNI モデルのモンテ・カルロ・シミュレーションを用い, CuO 鎖から CuO₂ 面へホールが移動するためには, 十分にオーダした CuO 鎖領域が最小のある大きさを持たねばならな

Fig.3 Frequencies of the apex oxygen O(4) Raman mode as a function of Co content in YBa₂Cu₃Co_xO_{7-d}. A dashed line represents calculated frequencies of the O(4) mode based on the Cu(1)-O(4) and Cu(2)-O(4) distances using Eq. (1).

いと結論した. このモデルは, Co 置換 Y123系にも適用された¹⁴⁾. モデルから導出された結論, すなわち超伝導が発現するためには, ある大きさ以上にCuO 鎖がオーダリングしていなければならないという要請は, T_c が Co 濃度の増加と共に低下するという実験事実を説明するものである. 本研究で得られた結果はこのモデルで描かれている考えと一致すると考えられる. すなわち, Co 置換により引き起こされる CuO 鎖面内のディスオーダーは CuO₂ 面へ供給されるホールの移動量を減少させ, その結果 T_c の値を低下させるものと考えられる. ここで補足すべき点は, Co 置換 Y123 においては, 系全体に十分なホールが存在しているということであり (すなわち, 一般的傾向として Co 濃度増加と共に酸素量が増加する), 従って過剰ホールは恐らく CuO 鎖面内にトラップされ, そのトラップされる量 (あるいは上述したホールの CuO₂ 面への移動量) は CuO 鎖面のディスオーダーと深く関係しているということである.

Co 置換Y123 および酸素欠損 Y123 試料¹⁵⁾の T_c と頂点酸素 0(4) モードの振動数との間には興味深い経験的な関係があるように見受けられる. 図4に示すように, どちらの系においても, T_c は 0(4) モードの振動数とほと

Fig.4 T_c versus Raman frequency of the O(4) mode for $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-d}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) (●) and for oxygen deficient $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9-y}$ ($0.3 \leq y \leq 0.9$) (◆). Dashed curve is a guide to the eye.

んど同じ曲線上にのることがわかる。これは、O(4) 原子の結合が T_c の変動と系統的に関連付けられることを示し、また O(4) の振動が CuO 鎖と CuO_2 面との間の電荷の分布の変動に極めて敏感であることを示唆するものである⁵⁾。

4 結 論

$\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-d}$ 化合物の欠陥誘起ラマン散乱は、Co が Cu(1) 鎖サイトに置換することを示唆し、また観測された各々のフォノンラマンモードのシフトは CuO_2 面内のホール濃度が Co 濃度が増加するにつれて減少することを示唆した。観測された結果は、酸素欠損 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9-y}$ 試料で見い出されている結果と類似している。 CuO_2 面内のホール濃度の減少と T_c の低下は CuO 鎖面内の酸素配列のディスオーダーによって引き起こされることが示唆された。Co 置換 Y123 および酸素欠損 Y123 試料の T_c と頂点酸素 O(4) モードの振動数との間に特徴的な共通の関係が見い出された。頂点酸素 O(4) の結合は CuO 鎖と CuO_2 面との間の電荷バランスと深く係わっており、従って O(4) の結合様式は超伝導の性質を決める上で重要な役割を担うものと考えられる。

謝 辞

ラマン散乱の測定に御協力頂いた愛宕物産株式会社の清水良祐・貝沼数敏両氏に感謝するものである。有益な議論をしていただいたチャルマース工科大学のボルジェソン教授・エリクソン博士に感謝する。

文 献

- 1) J. D. Jorgensen, B. W. Veal, A. P. Paulikas, L. J. Nowicki, G.W.Crabtree, H. Claus and W.K.Kwok: Phys. Rev., **B41** (1990) 1863.
- 2) H. F. Poulsen, N. H. Andersen, J. V. Andersen, H. Bohr and O.G.Mouritzen: Nature **349** (1991) 594.
- 3) R. P. Gupta and M. Gupta: Phys. Rev., **B44** (1991) 2739.
- 4) P. F. Miceli, J. M. Tarascon, L. H. Greene, P. Barboux, M. Giroud, D. A. Nuemann, J. J.Rhyner, L.F.Schneemayer and L. W. Waszczak: Phys. Rev. B, **38** (1988) 9209.
- 5) M. Kakihana, S. G. Eriksson, L. Borjesson, L.G.Johansson, C.Strom and M. Kall: Phys. Rev., **B47** (1993) 5359.
- 6) 間崎啓匡, 安岡宏, 垣花真人, 吉村昌弘: 粉体および粉末冶金, 本号 (1993).
- 7) K.F.McCarty, J.Z.Liu, R.N.Shelton and H.B.Radouski: Phys. Rev., **B41**, 8792 (1990).
- 8) B.Roughani, L.C.Sengupta, S.Sundaram and W. C. H. Joiner: Z. Phys., **B68** (1992) 3.
- 9) M. Kakihana, L. Borjesson, S. G. Eriksson, P.Svelindh and P.Norling: Phys. Rev., **B40** (1989) 6787.
- 10) M. V. Belousov, F.A.Chudnovskii, V. Yu. Davydov, B. Sh.Elkin, S.L.Shokhor and V. Ya. Velichko: Solid State Commun, **81** (1992) 493.
- 11) R.M.Martin: Phys. Rev. ,**1** (1970) 4005.
- 12) K.Matsunishi, Y.K.Tao, H.S.Feng, P. H.Hor and C.W.Chu: Physica, **C185-189** (1991) 827.
- 13) J.D.Jorgensen, S.Pei, P.Lightfoot, H. Shi, A. P. Paulikas and B. W.Veal: Physica, **C167** (1990) 571.

- 14) N. H. Andersen, J. V. Andersen, L. Borjesson, R. Hadfield, M. Kakihana, R. McGreevy, O. G. Mouritsen and H. F. Poulsen: Proceedings for European Materials Research Society 1992 Fall Meeting (3-6 November, 1992).
- 15) R. Sonntag, D. Hohlwein, A. Hoser, W. Prandl, W. Schafer, R. Kiemel, S. Kemmel-Sack, S. Losch, M. Schlienmaier and A. W. Hewat: Physica, **C159** (1989) 141.