研 究

希土類と鉛で同時置換した変調構造のない $(\text{Bi}, \text{Pb})_2\text{Sr}_2(\text{Ca}, \text{R})\text{Cu}_2\text{O}_{z+a}$ (R : rare earth = Y)
のフォノンラマン散乱

長田 実^{☆1}, 垣花 眞人^{☆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} 防衛大学校物理学教室, 〒239 横須賀市走水1-10-20.

Phonon Raman Scattering of the Modulation-free $(\text{Bi}, \text{Pb})_2\text{Sr}_2(\text{Ca}, \text{R})\text{Cu}_2\text{O}_{z+a}$ by
Simultaneous Substitution of Bi by Pb and Ca by R (R: rare earth = Y)

Minoru Osada^{☆1}, Masato Kakihana^{☆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 Nagatsuta Midori-ku, Yokohama 227.

^{☆2} Department of Physics, The National Defence Academy, 1-10-20 Hashirimizu, Yokosuka 239.

Received July 27, 1994

Phonon Raman spectra of the modulation-free $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-y}\text{Y}_y\text{Cu}_2\text{O}_{z+a}$ ($0.2 \leq y \leq 0.8$) have been investigated both in polycrystalline and single crystal forms. Polarized Raman spectroscopic measurements of single crystals made it possible to clarify some controversies on the Raman mode assignments for $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+a}$ (Bi2212), most notably in high-frequency three prominent oxygen modes observed at 290, 460 and 630cm^{-1} , which we assigned to $A_g(\text{O}_{\text{Bi}} + \text{B}_{1g}\text{O}_{\text{Cu}})$, $A_g(\text{O}_{\text{Bi}})$ and $A_g(\text{O}_{\text{Pb/Ca}})$, respectively. The energies of the three oxygen modes show drastic change with a decrease of the hole concentration: (1) $A_g(\text{O}_{\text{Bi}} + \text{B}_{1g}\text{O}_{\text{Cu}})$ mode is shifted towards higher frequencies, (2) $A_g(\text{O}_{\text{Bi}})$ mode hardly varies for $y < 0.6$, while softens for $y > 0.6$, and $A_g(\text{O}_{\text{Pb/Ca}})$ mode is shifted towards lower frequencies. The observed changes in these oxygen modes are similar to those observed for the modulated $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-y}\text{Y}_y\text{Cu}_2\text{O}_{z+a}$. We propose that the Y/Ca substitution both in the modulated and modulation-free Bi2212 systems induced a hole filling on the CuO_2 plane, which can explain the behaviour of the oxygen modes observed in their Raman spectra.

1 緒言

銅系高温超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+a}$ (Bi2212) は、変調構造が存在するため、結晶構造や物性の理解が困難である。そのため、Bi2212の発見当初から、変調構造を持たないBi2212を得る研究がなされており、BiサイトにPb, Caサイトに希土類（例えばY）を同時に置換する

ことにより、変調構造を持たないBi2212が広い組成範囲で得られることが報告されている¹⁻⁵⁾。本研究では、高純度・均一試料の合成法として知られている錯体重合法⁶⁾により、希土類としてはYを用い変調構造がないとされる $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-y}\text{Y}_y\text{Cu}_2\text{O}_z$ 多結晶試料を精密合成した。合わせて単結晶の育成も行い、これら

のラマンスペクトルを測定した。特に、測定が困難で報告例が少ないc-軸方向に沿った偏光ラマン測定を実施することにより、帰属が確立していないBi2212のフォノンラマンモードの帰属を再検討し、合わせてY/Ca置換に伴うラマンスペクトルの変化を超伝導-絶縁体転移と関連付けて解釈する。

2 実験方法

$\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-y}\text{Y}_y\text{Cu}_2\text{O}_8$ ($0.2 \leq y \leq 0.8$) 粉末試料の合成には、クエン酸とエチレングリコールとの熱重合によるポリエステル化反応に基礎を置く錯体重合法⁶⁾を用いた。また、単結晶作製には錯体重合法により作製した適当な組成を持つ粉体を基礎にフラックス法を用いて行った。合成した試料の評価には、X線回折法およびラマン分光法を用い、超伝導転移温度 T_c は複素帯磁率測定により精密に決定した。合成および試料評価等の詳細は本号の別稿に記述した。ラマンスペクトル測定は、 Ar^+ レーザーの514.5nm線を用い、Jobin-Yvon/愛宕物産製T64000ラマントリプル分光システムにより行った。迷光の影響を取り除くために前2段のモノクロメーターを差分散モードで用い、分光は3段目のモノクロメーターを用いた。散乱光の検出には、液体窒素で冷却したCCD(電荷結合素子)検出器を用いた。測定は室温、空気中で行った。

3 結果・考察

これまで、Bi2212のラマンスペクトルの解釈の上で問題となっているのが約200 cm^{-1} 以上で観測される3本

の酸素モードの帰属である。Table.1に今回我々が提案する帰属と既往の研究⁷⁻⁹⁾をまとめてある。これらのモードは対称性が同じでエネルギーが近いため混成している可能性がある。その上、変調構造が存在するためモードの帰属が非常に困難となっている。そこで、変調構造のない単結晶を用いて、特定の振動成分を取り出す偏光ラマン測定を実施した(Fig.1)。この結果から、~290 cm^{-1} (●)、~460 cm^{-1} (▲)モードはx(y)方向、~630 cm^{-1} (■)モードはz方向の偏光依存性を持ち、~290 cm^{-1} 、~460 cm^{-1} モードはxy面内の振動モード、~630 cm^{-1} モードはz方向の伸縮振動モードであると考えられる。最近のBi2212の低温測定では~460 cm^{-1} モードは2本に分裂しており、Y置換に伴いこの両モードの相対強度が変化することが確認されている¹⁰⁾。合わせて~460 cm^{-1} モードで以前から問題となっている CuO_2 面の電子状態を反映した T_c 以下でのソフト化^{9, 11)}は有意な変化でないことが確認されている¹⁰⁾。これらの実験結果と結晶構造および既往の帰属を考慮すると、290 cm^{-1} 、460 cm^{-1} および630 cm^{-1} のモードはそれぞれ、 $A_g O_{Bi} + B_{1g} O_{Cu}$ 、 $A_g O_{Bi}$ 、 $A_g O_{apex}$ (頂点酸素)という帰属が妥当であると考えられる。さらにY置換Bi2212の結果を考慮し、410 cm^{-1} 付近からY置換量の増加とともに高波数側へソフトし、強度が増加するモード(◆)を $A_g O_{Cu}$ と帰属した。

変調構造がない $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-y}\text{Y}_y\text{Cu}_2\text{O}_8$ ($0.2 \leq y \leq 0.8$)におけるY/Ca置換に伴うラマンスペクトルの変化をFig.2に示す。合わせて参照のため、

Table 1. Mode assignment of the three prominent Raman modes in $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$

	Raman shift (cm^{-1})		
	~ 290	~ 460	~ 630
Present work	$A_g O_{Bi} + B_{1g} O_{Cu}$	$A_g O_{Bi}$	$A_g O_{apex}$
Sugai et al. (Ref.7)	$\text{Cu}-O_{apex}(x-y)$	$A_g O_{apex}$	$A_g O_{Bi}$
Liu et al. (Ref.8)	$A_g O_{Bi}$	$A_g O_{apex}$	$A_g O_{Bi}$
Boekholt et al. (Ref.9)	$A_g O_{Bi}$	$A_g O_{Cu}$	$A_g O_{apex}$

Fig.1. Micro-Raman spectra of the modulation-free $\text{Bi}_{1.2}\text{Pb}_{0.8}\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{Cu}_2\text{O}_z$ single crystal in $z(xx)-z$ and $x(zz)-x$ scattering configurations.

PbおよびYを置換していない（変調構造を有する）

Bi2212 のラマンスペクトルを一番下に示す。まず変調構造のない Bi2212 と変調構造を有する Bi2212 とを比較する。特に注目すべき点は、変調構造のない Bi2212 ではサイトの異なる頂点酸素に起因する 650cm^{-1} 付近のモードが消失すること、 520cm^{-1} 付近に新しいモードが出現していることである。これは Bi2212 の変調構造と密接に関係した変化であり、Pb/Bi置換に伴い、Bi-O層の過剰酸素が抜けること、Pb-O結合ができBi-O層の結合形態が変化することにより変調構造が緩和されることを反映した結果と考えられる。

次に、変調構造のない Bi2212 におけるY/Ca置換に伴うラマンスペクトルの変化に注目すると、 CuO_2 面のモード（ 140cm^{-1} , 180cm^{-1} , $290\text{--}325\text{cm}^{-1}$, $400\text{--}460\text{cm}^{-1}$ ）と頂点酸素モード（ 620cm^{-1} ）はそれぞれ、系のホール密度の減少に伴う超伝導-絶縁体転移を反映した特徴的な変化をしている（Fig.3,4）。それに対し、Bi-O層の酸素モードの振動数は、Y/Ca置換に伴い $y < 0.6$ ではほぼ一定であり、一方 $y > 0.6$ では僅かに低波数側へシフトした。このモードの変化は主にBi-O層の構造の変化に起因すると考えられる。また、 CuO_2 面および頂点酸素モードの挙動は、Pb/Bi置換していない（変調構造を有する） Bi2212 における変化と同様であ

Fig.2. Raman spectra of the modulation-free $\text{Bi}_{1.2}\text{Pb}_{0.8}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-y}\text{Y}_y\text{Cu}_2\text{O}_z$ polycrystalline samples as a function of Y content, y . The bottom is a Raman spectrum of the Pb,Y-free Bi2212 .

る。すなわちY/Ca置換に伴う CuO_2 面および頂点酸素モードの挙動は、変調構造の有無に依存せず、超伝導-絶縁体転移に伴う系の電子状態を反映した本質的な変化であると考えられる。以下では、超伝導状態と密接な関係のある CuO_2 面および頂点酸素モードの変化についてさらに解釈を進める。また、2本のモードが混成する $A_g \text{ OBi} + B_{1g} \text{ OCu}$ （ $290\text{--}325\text{cm}^{-1}$ ）モードの変化は、Bi-O層の酸素モードがY/Ca置換に伴い殆ど変化がないことから、主に OCu の変化を反映しているものとして解釈する。

まず、超伝導現象の舞台と考えられている CuO_2 面のモードに着目する。Y/Ca置換に伴い 140cm^{-1} , 180cm^{-1} , $290\text{--}325\text{cm}^{-1}$, $400\text{--}460\text{cm}^{-1}$ の CuO_2 面に関連するモードの強度が増加している。また、 $290\text{--}325\text{cm}^{-1}$ （ $A_g \text{ OBi} + B_{1g} \text{ OCu}$ ）, $400\text{--}460\text{cm}^{-1}$ （ $A_{1g} \text{ OCu}$ ）に観測される対称性の異なる CuO_2 面の2本の酸素モードは同様に高波数側へシフトしている（Fig.3）。Pb/Bi置換していない Bi2212 では化学滴定¹²⁾およびホール係数測定¹³⁾により、Y/Ca置換に伴い CuO_2 面のホール密度の減少することが示されている。変調構造のない Bi2212 においても、同様に CuO_2 面のホール密度の減少を反映した変化であると考えられる。

Fig.3. Raman shift of the two oxygen modes in CuO_2 plane for $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-y}\text{Y}_y\text{Cu}_2\text{O}_z$ as a function of Y content, y .

次に頂点酸素モードの挙動(620cm^{-1})に着目すると、 T_c および c 軸長の減少と同調し約 20cm^{-1} 低波数側にシフトしている (Fig.4)。この挙動は酸素欠損 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ (Y123) および Co 置換 Y123 における頂点酸素の挙動と類似している。酸素欠損 Y123 および Co 置換 Y123 では、 T_c と頂点酸素モードの振動数との間に特徴的な関係があり、頂点酸素の振動数、頂点酸素の結合および CuO 鎖と CuO_2 面との間の電荷バランスには、密接な相関関係があることが知られている¹⁴⁾。それに対し、Bi2212 では変調構造が存在し構造解析が非常に困難であるため、Y/Ca 置換に伴う構造の変化を中性子回折により系統的に研究した例がない。そのため、Y123 系と同様の頂点酸素を結ぶ Cu-0apex, Bi-0apex 結合長の変化による定量的な解釈はできない。ここで、研究者により差異はあるが Bi2212 の構造解析の研究例をまとめる¹⁵⁻²⁰⁾。まず Pb を置換していない Bi2212 では、Y/Ca 置換に伴い Bi-0apex 距離は $1.9\text{--}2.0\text{\AA}$ であり変化せず、Cu-0apex 距離は $2.4\text{--}2.6\text{\AA}$ の範囲で増加もしくは減少する。それに対し、変調構造のない Bi2212 では、Bi-0apex 距離は約 $2.1\text{\AA}$ 、Cu-0apex 距離は約 $2.4\text{\AA}$ のほぼ一定の値をとり、Y/Ca 置換ではほとんど変化しない^{2, 5)}。これより、変調構造に依存しない低波数側へのシフトは単純に結合長の変化だけでは

Fig.4. T_c , the length of c -axis, and Raman frequency shift of the apex oxygen mode as a function of y in the $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-y}\text{Y}_y\text{Cu}_2\text{O}_z$.

い頂点酸素モード説明できない。

化学滴定により、Bi2212 では Y/Ca 置換に伴い Bi および Cu の価数が減少することが知られている¹²⁾。すなわち、 CuO_2 面、Bi-0 層共にホール密度は減少している。またホール係数測定により系全体のホール密度も減少している¹³⁾。この変化は系全体のホール密度が、ほとんど変化しない Co 置換 Y123 の状況とは異なる¹⁴⁾。つまり、Y123 系においては電荷貯蔵層である Cu-0 鎖に生成する欠損と秩序化が超伝導状態 (ホール密度) を決める鍵であり、頂点酸素モードはこの変化に伴う CuO_2 面と Cu-0 鎖との間の電荷移動を反映した変化をずる¹⁴⁾。一方、Bi2212 における Y/Ca 置換による超伝導-絶縁体転移に伴う変化は緩衝層よりもむしろ、超伝導の舞台である CuO_2 面の電子状態を主に反映していると考えられる。すなわち、Y/Ca 置換による CuO_2 面のホール密度の減少に伴い、頂点酸素との実効的なクーロン引力が低下することを反映し低波数側へシフトする

と考えられる。

4 まとめ

変調構造がない $\text{Bi}_{1-2y}\text{Pb}_{0.8}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-y}\text{Y}_y\text{Cu}_2\text{O}_z$ ($0.2 \leq y \leq 0.8$) のラマンスペクトルを測定することにより、 Bi2212 のラマンモードの帰属の再検討を行った。本研究の帰属を用い、 Bi2212 における Y/Ca 置換に伴うラマンスペクトルの変化に注目すると、 CuO_2 面のモード (140cm^{-1} , 180cm^{-1} , $290\text{--}325\text{cm}^{-1}$, $410\text{--}460\text{cm}^{-1}$) と頂点酸素モード (620cm^{-1}) はそれぞれ、系の超伝導状態を反映した特徴的な変化をし、また変調構造の有無に依存しない。これらのラマンモードの変化は、超伝導の舞台である CuO_2 面のホール密度の減少と密接に関わっており、Y/Ca 置換した Bi2212 系超伝導体における超伝導-絶縁体転移時の本質的な振る舞いと解釈できる。また、 Y123 系同様、頂点酸素モードの振動数は系のキャリア数を反映して振る舞い、超伝導状態の変化と密接な関係がある。

謝辞

本研究は文部省科学研究費補助金・重点領域研究「希土類錯体の新展開」(No.06241225)において実施されたものである。

文献

- 1) N.Fukushima, H.Niu, S.Nakamura; S.Takeno, M. Hayashi and K.Ando: *Physica*, C159(1989)777.
- 2) R.Retoux, V.Caigneart, J.Provost, C.Michel, M.Hervieu and B.Raveau: *J.Solid State Chem.*: 79(1989)157.
- 3) H.W.Zandbergen and W.A.Groen: *Physica*, C166 (1990) 282.
- 4) Y.Iwai, N.Sato, T.Sasagawa, H.Saito and M. Takata: *Physica*, C185-189(1991)641.
- 5) G.Calestani, M.G.Franceconi, G.Salsi and G.D. Andreetti: *Physica*, C197(1992)283.
- 6) 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(1993)137.
- 7) S.Sugai and M.Sato: *J.Jpn.Appl.Phys.*28(1989) L1361.
- 8) R.Liu, M.V.Klein, P.D.Han and D.A.Payne: *Phys.Rev.*B45(1992)7392.
- 9) M.Boekholt, A.Erle, P.C.Splittgerber-Hunneks and G.Güntherodt: *Solid State Commun.*74(1990) 1107.
- 10) M.Kakihana, M.Osada, M.Käll, L.Börjesson, H.Mazaki, H.Yasuoka, M.Yashima and M.Yoshimura, to be published.
- 11) G.Burns, G.V.Chandrasekhar, F.H.Dacol and P.Strobel: *Phys.Rev.*B39(1989)775.
- 12) 間崎啓匡, 垣花真人, 安岡宏: 粉体および粉末冶金 38(1991)1066.
- 13) W.A.Groen, D.M.de Leeuw and L.F.Feiner: *Physica*, C165(1990)55.
- 14) M.Kakihana, S.-G.Eriksson, L.Börjesson, L.-G.Johansson, C.Ström and M.Käll: *Phys.Rev.*B47(1993)5359.
- 15) P.Bordet, J.J.Capponi, C.Chailout, J.Chenavas, A.W.Hewat, E.A.Hewat, J.L.Hodeau, M.Marezio, J.L.Hodeau, M.Marezio, J.L.Tholence and D.Tranqui: *Physica*, C153-155(1988)623.
- 16) T.Tamegai, K.Koga, K.Suzuki, M.Ichihara, F.Sasaki and Y.Iye: *Jpn.J.Appl.Phys.* 28(1989)L112.
- 17) C.C.Torardi, J.B.Parise, M.A.Subramanian, J.Gopalakrishnan and A.W.Sleight: *Physica*, C157(1989)115.
- 18) A.Yamamoto, M.Onoda, E.Takayama-Muromachi and F.Izumi: *Phys.Rev.*B42(1990)4228.
- 19) A.I.Beskrovnyi, M.Dlouha, Z.Jirak, S.Vratilav and E.Pollert: *Physica*, C166(1990) 79.
- 20) A.I.Beskrovnyi, Z.Jirak, M.Navriva and I.G.Shelkova: *Physica*, C206(1993)27.