

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	相互置換(La[1-x]Ca[x])(Ba[1.75-x]La[0.25+x])Cu[3]O[7+d][CLBCO]系酸化物超伝導体の高純度化学合成ならびにラマン散乱による局所構造変化の観察
Title(English)	
著者(和文)	佐藤泰史
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第5336号, 授与年月日:2003年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第5336号, Conferred date:2003/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

目次

第1章 序論 1

- 1-1 Y123 と CLBCO との比較 3
- 1-2 銅系酸化物超伝導体の化学合成 –アモルファス金属錯体法の特徴– 5
- 1-3 局所構造変化の観察 –ラマン分光法の原理と特徴– 7
- 1-4 本研究の意義と各章の内容 11
- 文献 13

第2章 CLBCO 系酸化物超伝導体の高純度化学合成とキャラクタリゼーション 14

- 2-1 緒言 15
- 2-2 実験 17
 - 2-2-1 アモルファス金属錯体法 17
 - 2-2-2 試料合成 17
 - 2-2-3 評価手法 19
- 2-3 実験結果 21
 - 2-3-1 アモルファス金属錯体法の有効性 21
 - 2-3-2 超伝導特性に対する焼成条件の影響 25
 - 2-3-3 単相領域の決定 31
 - 2-3-4 CLBCO 試料のキャラクタリゼーション 33
- 2-4 結論
- 文献 38

第3章 ラマン散乱による CLBCO 系酸化物超伝導体の局所構造の観察 39

- 3-1 緒言 40
- 3-2 実験 41
 - 3-2-1 結晶構造での原子表記ならびにラマン測定での散乱配置表記 41
 - 3-2-2 単結晶試料 42
 - 3-2-3 多結晶試料 43
 - 3-2-4 ラマンスペクトル測定 44
- 3-3 結果と考察 45
 - 3-3-1 正規モードとエクストラモードの分類 45
 - 3-3-2 希土類および Ba ブロック層での置換により誘起されるエクストラモード 53
 - 3-3-3 エクストラモードの振動型に参与する原子サイト 56
- 3-4 結論 60
- 文献 61

第4章 CLBCO 系酸化物超伝導体の元素置換に対する頂点酸素[O(4)]モード変化の観察 62

4-1 緒言 63

4-2 実験 65

4-2-1 多結晶試料の作製と評価方法 65

4-2-2 ラマンスペクトル測定 66

4-3 結果と考察 67

4-3-1 置換により誘起されたエクストラ O(4)モードの属性 67

4-3-2 O(4)モードシフトに対する Ba ならびに希土類ブロック層の置換効果 72

4-3-3 頂点酸素モードに対する希土類置換効果 79

4-4 結論 85

文献 86

第5章 総括と今後の展望 87

5-1 総括 88

5-2 今後の展望 90

謝辞 92

研究業績 94

第1章

第1章 序論

銅系酸化物超伝導体の超伝導転移温度(T_c)が、いわゆる" CuO_2 面"のキャリア量に応じて変化することは広く知られている[1]。超伝導の発現に不可欠である" CuO_2 面"のキャリア量を支配する要因を明らかにし、また" CuO_2 面"にキャリアを注入するルートを解明すること、あるいは注入を阻害する要因を探ることは重要な課題である。

" CuO_2 面"のキャリア量を変化させるのに元素置換は有効な手法である。元素置換によるキャリア量の変化は" CuO_2 面"に関する局所構造の変化と相関があるとされており、これまでに " CuO_2 面"の銅及び酸素の原子座標を高分解能中性子回折により報告した例は数多く知られている[2,3]。元素置換は" CuO_2 面"の局所構造の変化を引き起こすだけではなく、格子欠陥や酸素配列の秩序・無秩序化あるいは局所的な格子の歪みなども同時に引き起こし、これらは" CuO_2 面"へのキャリアの注入を阻害あるいは促進する要素になりうる。したがって、置換により誘起される局所構造変化を精度良く検出する手段を持つことは、銅系酸化物超伝導体の基本的な性質をさらに深く理解する上で有利になる。そのような目的を達成するのに中性子回折やX線吸収スペクトルは優れた手法であり、本研究で採用したラマン分光法もまた局所構造変化をプローブするのに有効な手法である[4]。

銅系酸化物超伝導体は複合酸化物の一種であり、置換を伴う場合には目的とする酸化物の組成はさらに複雑になる。このような複雑な組成の銅系酸化物超伝導体の特性・物性は、構成成分がいかに均一に分散しているのかによって左右される。したがって、元素置換による局所構造変化の研究には、組成の制御された均一な試料を用いることが不可欠となる。良質な大型単結晶を得る手段を持つことは重要であるが、同時に高純度な微結晶を合成する手段を持つこともまた重要である。従来の固相法で銅系酸化物超伝導体の組成の均一性を確保することは困難であるので、溶液法による合成プロセスを確立する必要がある[5]。

そこで本研究では、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+d}$ (Y123) 超伝導体の誘導体とみなすことのできる $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ [CLBCO] を研究対象系として選択し、a) 溶液法の一つであるアモルファス金属錯体法による高純度な CLBCO 微結晶を得る事と、b) 置換により誘起される CLBCO の局所構造変化をラマン分光法により観察することの2点を目的とした。

本章では、本研究の背景となる要素として、

- (1) Y123 と CLBCO との比較[1-1 節]
- (2) 銅系酸化物超伝導体の化学合成 –アモルファス金属錯体法の特徴–[1-2 節]
- (3) 局所構造変化の観察 –ラマン分光法の原理と特徴–[1-3 節]

について順次述べた後、

- (4) 本研究の意義と内容[1-4 節]

を最後に記述した。

1-1 Y123 と CLBCO との比較

銅系酸化物超伝導体に共通する結晶学的特徴は、1枚もしくは複数枚の CuO_2 面が単独あるいはグループで存在し、各々の CuO_2 面は種々多様な枚数の挿入層によって互いに隔てられていることである。1つの例として、Fig.1-1 は、90K 級超伝導体として知られる $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+d}$ (Y123)の層状構造を示している。この構造はイットリウム原子をはさんだ2枚の CuO_2 面(伝導層)を含み、更に、この2枚の CuO_2 面同士を隔てている2枚の BaO 面と1枚の Cu-O_d 面(挿入層: 電荷貯蔵層)を含んでいる。

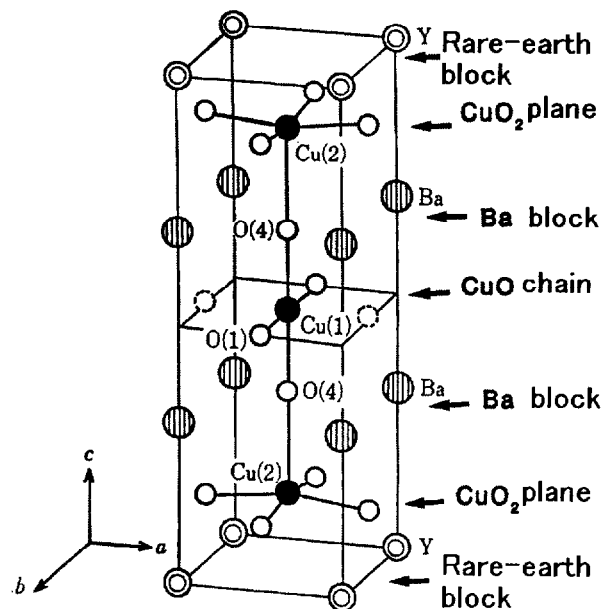
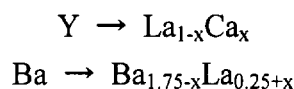


Fig. 1-1 Crystal structure of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+d}$.

Y123 の CuO_2 面(伝導層)に対して、他の挿入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。最も単純なモデルは、Y123 の挿入層が電荷貯蔵層として働き、超伝導の舞台と考えられている CuO_2 面へキャリアを供給するというものである。このようなモデルは電荷移動モデルとして知られている[2,3]。Y123 系の T_c は、 CuO_d 鎖面内の酸素の化学量論と秩序化に応じて大きく変化する[結晶構造は $d=0.4$ 付近で正方晶から斜方晶へ転移し、同時に $0.4 \leq d \leq 1$ の範囲で T_c が最大 90K 程度まで増加する]。電荷移動モデルによれば、酸素量の増加に伴い、初め鎖をつくる銅原子の酸化数が増加し、次に、電荷貯蔵層から伝導層へとホールが移動し、伝導層の正電荷のキャリア濃度すなわち伝導面内の銅原子のみかけの酸化数が増加し、結果として T_c が 92K 程度まで増加する。Cava 等は、構造化学的データから面内の銅原子のボンド・バレンス・サム(bond valence sum)を計算し、その結果、面内銅原子のみかけの酸化数と T_c との間に相関があることを見出し、電荷移動モデルが有効であることを示した[2]。

CLBCO は Y123 の元素置換による誘導体であり[6,7]、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+d}$ (Y123)と $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ [CLBCO]との単純な比較によれば、



のように、イットリウム及びバリウムサイトをそれぞれ $\text{Ca}^{2+}/\text{La}^{3+}$ 及び $\text{La}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$ 置換した系とみなすことができる。CLBCO は、置換量 x の値に関係なく、Cu 以外の陽イオンの価数の総和 Q が一定である($Q=7.25$)ので、酸素量が一定であれば T_c も一定になるはずである。実際の T_c は、 x の増加に伴い 40K ($x=0.0$)から 79K ($x=0.45$)まで上昇する[7,8]。Y ブロック層での $\text{Ca}^{2+}/\text{La}^{3+}$ 置換により注入されるホールと Ba ブロック層での $\text{La}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$ 置換により注入される電子は、 Cu-O_d 鎖上に導入された過剰酸素が一部電子を奪うため、完全にお互いを補償せず、残留ホールが CuO_2 面に入り超伝導に寄与すると考えられる。結晶構造は、 x の値に関わらず全置換領域において正方晶($P4/mmm$)であり、Y123 のように酸素量による相転移を起こさない[7-9]。

1-2 銅系酸化物超伝導体の化学合成 –アモルファス金属錯体法の特徴–

(a) 従来からの合成法

従来法の『固相法』で複合酸化物の化学組成の均一性を実現することは容易でない。最も単純な複合酸化物 ABO_3 を原料 AO と原料 BO_2 との固相反応から合成する場合について記す。Fig.1-2 に模式的に示すように、固相反応は AO と BO_2 との接触点から始まり、その後構成金属イオンが生成相 ABO_3 を通過して内部拡散することにより連続的に進行する。最初の反応は拡散距離が短いため速いが、生成相の成長とともに拡散距離が長くなり反応が進行しにくくなり、未反応の原料が残留することになる。未反応の原料を残さないためには、粉碎と高温での熱処理を何度も繰り返さなければならない。しかし、このような操作によっても完全に均一な拡散の実現は困難であり、しかも得られる粉末は粒径が荒く、サイズ及び形状が不均一なため焼結性が悪い、高温焼成による成分の揮発のため化学量論比の制御が困難等様々な問題がある。

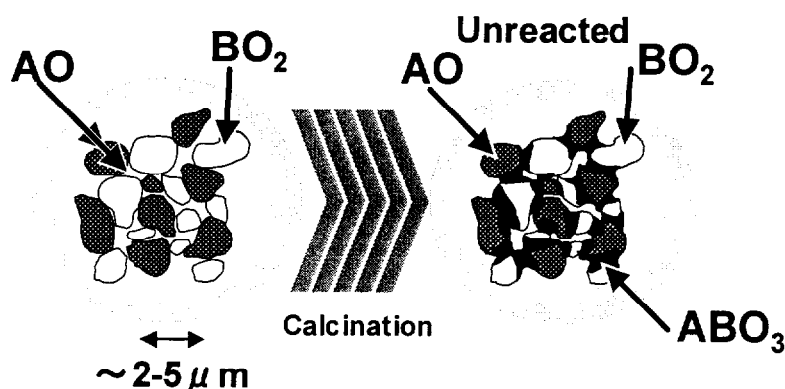


Fig. 1-2 Schematic illustration of solid state reactions between AO and BO_2 with the average particle size of 2–5 μm [10]. Since the reaction, $AO + BO_2 \rightarrow ABO_3$, relies on interdiffusion of the cations, a large part of AO and BO_2 remain unreacted.

銅系酸化物超伝導体を構成する金属は多種に渡り、またその組成も複雑であるため、高純度で均一な試料の合成は至難なことである。固相法の模式図 (Fig. 1-2) から容易に推定されるように、均一性を向上させ成分間の反応を速やかにするためには、原料粉末を微細にし金属の拡散距離が短くて済むようにすればよい。この目的のために、共沈法やゾル・ゲル法に代表される化学的プロセスを重視した溶液法の発展が目覚ましい。溶液法による銅系酸化物高温超伝導体の化学合成について記述した総説がある[5]。

(b) アモルファス金属錯体法の特徴

アモルファス金属錯体法は、金属錯体水溶液を加熱濃縮して得られるアモルファス状物質を熱処理してセラミックスを得る手法である (Fig.1-3)。金属錯体を形成させるために使用する錯形成剤としては、いわゆるキレート剤が有効であり、クエン酸やエチレンジアミン四酢酸塩 (EDTA) などのキレート剤がしばしば用いられる。これはクエン酸や EDTA 錯体は水溶液中で極めて安定であり、濃縮過程において、沈殿生成や各成分の分離偏析を起こしにくいという利点があるからである。アモルファス金属錯体法は溶媒として水を用いるため、実験上取り扱い易いという利点があるのに加えて、錯体重合法やゾルゲル法など有機溶媒を用いる溶液法と比べて有機物の量を減らすことができ、残留炭素分による弊害を軽減することができるという利点があるので、これまでに多くの銅系酸化物高温超伝導体の化学合成に適用されてきた [5,10,11]。

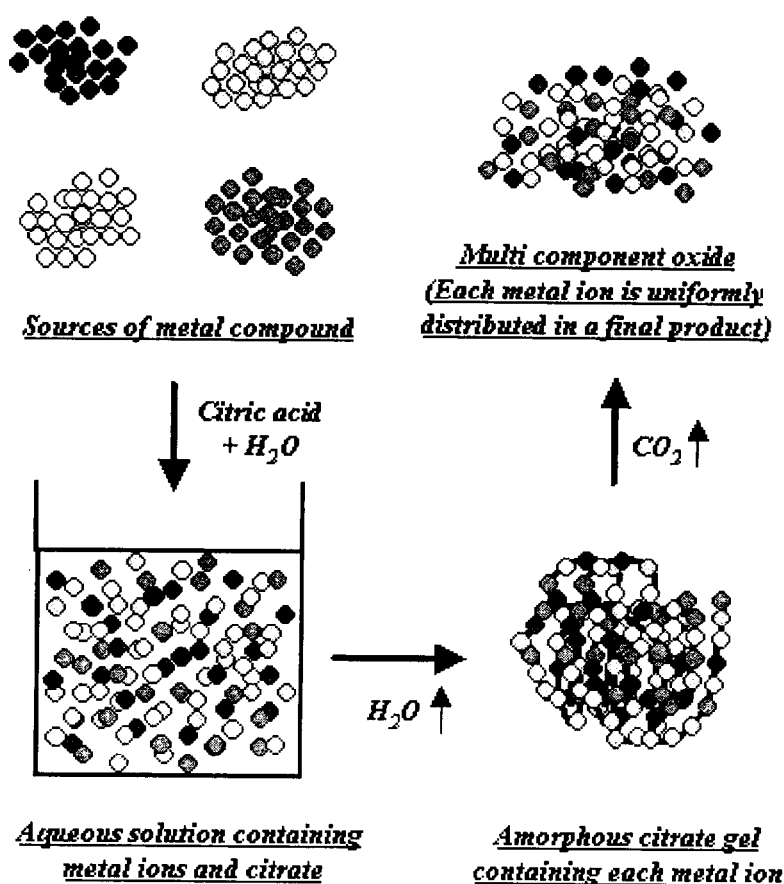


Fig. 1-3 Schematic view of amorphous metal complex method.

1-3 局所構造変化の観察 ―ラマン分光法の原理と特徴―

X線回折や中性子回折などの回折法は、銅系酸化物高温超伝導体の構造を知る上で不可欠である。銅系酸化物超伝導体のように、酸素の位置が相や物性を特徴づける重要な因子になっている物質系における中性子回折の果たす役割は大きい[12]。原子核による中性子の散乱能は、X線のような原子番号に対する比例性はなく、ほとんどの原子核について同程度の大きさをもつ。そのため中性子回折では銅系酸化物超伝導体の構造中の酸素などの軽い原子の位置を精度良く求めることができる。中性子回折の実験には原子炉や加速器など大型施設を利用しなければならないが、熱中性子のエネルギーは原子の運動エネルギーと同程度であるので、物質粒子とのエネルギーの授受によって散乱の際にエネルギーが変わる非弾性散乱の観測が可能となり、これによって格子振動の分散関係など、原子核の空間的配列のみならず、時間変化を伴った動的な構造解析をも行うことができるので、X線回折、電子線回折、X線吸収スペクトルなどと相補的に酸化物高温超伝導体分野に限らず物質科学の広い分野で応用されている。

X線吸収広域微細構造(EXAFS=Extended X-ray Absorption Fine Structure)の略称である EXAFS は、X線吸収スペクトルを得る代表的な分光法である。EXAFS には物質中における特定の吸収原子の周囲の局所構造に関する情報が含まれており、これを解析することによって、通常のX線回折とは異なり、非晶質物質の局所構造、結晶中の金属の配位数および結合距離、あるいは結晶中の原子の局所構造歪みなど、特定の原子の周囲の局所構造が選択的に得られる。銅系酸化物超伝導体の EXAFS による研究例も非常に多い。Y123 系に関しては、CuO 鎖サイトへの Co 置換[13]や Ba サイトへの Sr 置換[14]により誘起される局所構造歪みに関する EXAFS による研究報告がある。

ラマン分光法は酸素など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という特徴をもつので、酸素イオンの位置や振動状態が相や物性を特徴づける重要な因子になっている銅系酸化物超伝導体の研究において有効である[15,16]。散乱現象を利用したラマン分光法は、長距離的な秩序や周期性の保たれていない中間的な周期構造に対しても適用できるので、1)無秩序さの度合いや局所構造変化を調べるのに有効であり、また、2)結晶子径の小さな試料に対しても有効である。以下に、ラマン分光法の原理、試料純度評価法としてのラマン分光法、局所構造変化の観察手段としてのラマン分光について説明を加える。

(a) ラマン分光法の原理

Fig.1-4 にラマン散乱現象を赤外吸収現象と比較して模式的に示す。物質に一定振動数の ν_0 の単色光(レーザー光)を照射し、散乱される光を分光器を通じてスペクトルを観測すると、 ν_0 の光の他に $\nu_0 \pm \nu_i$ ($i=a,b,c,\dots$) の光が含まれている。散乱光のうち大部分は同じ振動数 ν_0 の光で、この現象をレイリー散乱と呼ぶ。入射した光と異なる振動数 $\nu_0 \pm \nu_i$ の光を散乱する現象をラマン散乱と呼ぶ。ラマン散乱のうち、振動数の小さくなった成分 $\nu_0 - \nu_i$ をストークス散乱、大きくなった成分 $\nu_0 + \nu_i$ をアンチストークス散乱という。ラマン分光で重要なのは入射光 (ν_0) とラマン散乱光 ($\nu_0 \pm \nu_i$) の振動数の差 ($\pm \nu_i$) であり、これを入射光 ν_0 からのラマンシフトと呼ぶ。この時ラマンシフトのエネルギーは、分子が吸収した赤外線エネルギーと同じ量である。従って、横軸にラマンシフトを目盛り(普通、波数/ cm^{-1} で目盛る)、縦軸に散乱光の強度を目盛って得られるラマンスペクトルは、赤外吸収スペクトルと同様に分子の振動や固体結晶の格子振動などに関する情報(構造に関する情報)を提供する。ラマンスペクトルの横軸の原点、すなわち 0 cm^{-1} はレイリー散乱光 (ν_0) に対応している。

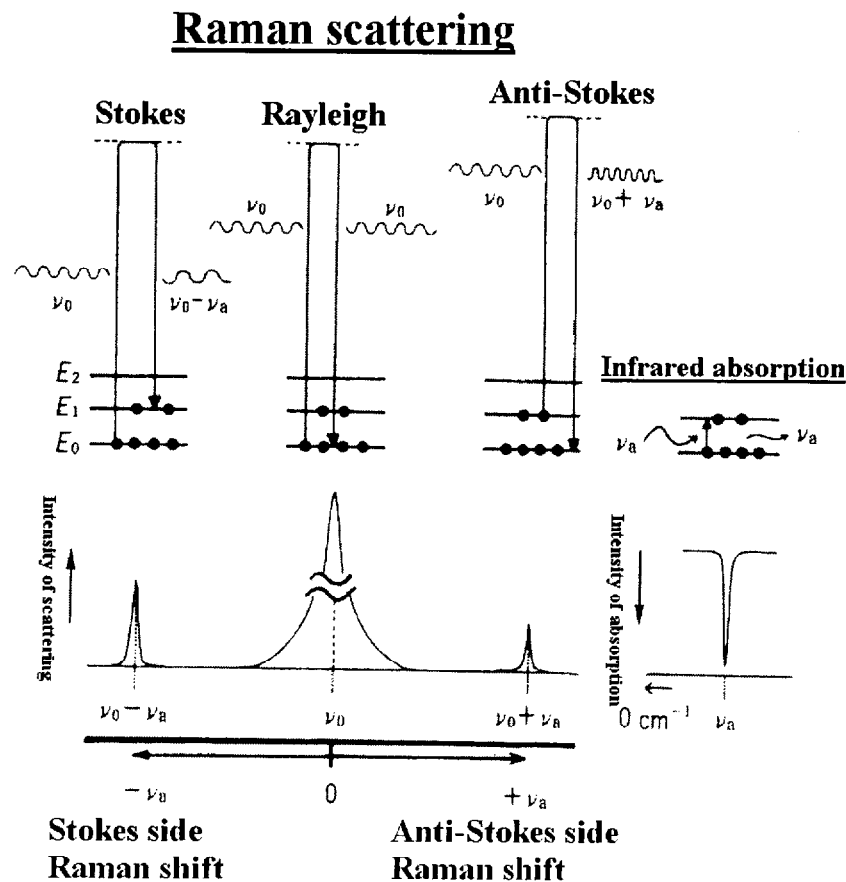


Fig. 1-4 Transitions involved in Raman scattering process as compared with in infrared absorption process.

(b) 試料純度評価法としてのラマン分光法

粉末 X 線回折法は、微量の結晶性不純物の検出に欠く事のできない分析手段であるが、非晶質性物質や結晶子径の小さい微粒子状態の不純物、あるいは非常に狭い領域に存在する粒界不純物を往々にして見逃すことがあるので注意が必要である。ラマン分光法による結晶性不純物の検出は、X 線回折法のそれに比べしばしば上回る場合がある[17,18]。これは、ラマン分光法が非晶質性の強い不純物の検出にもしばしば有効であり、さらに半導体的あるいは絶縁体的不純物のラマン散乱強度が、金属的超伝導相のそれと比べて一般にはるかに強い事が理由である。

Fig.1-5 は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+d}$ (Y123) 系超伝導体をベースに Y と Ba のサイトを 3:1 の割合で Ca 置換固溶を試みた試料($\text{Y}_{1-0.75x}\text{Ba}_{2-0.25x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$)について、ラマン分光法と通常の粉末 X-線回折法とを不純物検出という立場から比較したものである。 $x=0.1$ 試料においては、どちらの手法を用いても不純物は検出されておらず、したがってその純度はかなり高いと考えられる。いっぽう $x=0.3$ 試料においては、X 線回折法では不純物は検出されていないにもかかわらず、ラマン分光法では明瞭に BaCuO_2 不純物が観測されている。これは、ラマン分光法の方が X 線回折法より不純物検出に関して有利であった場合の一例である[18]。

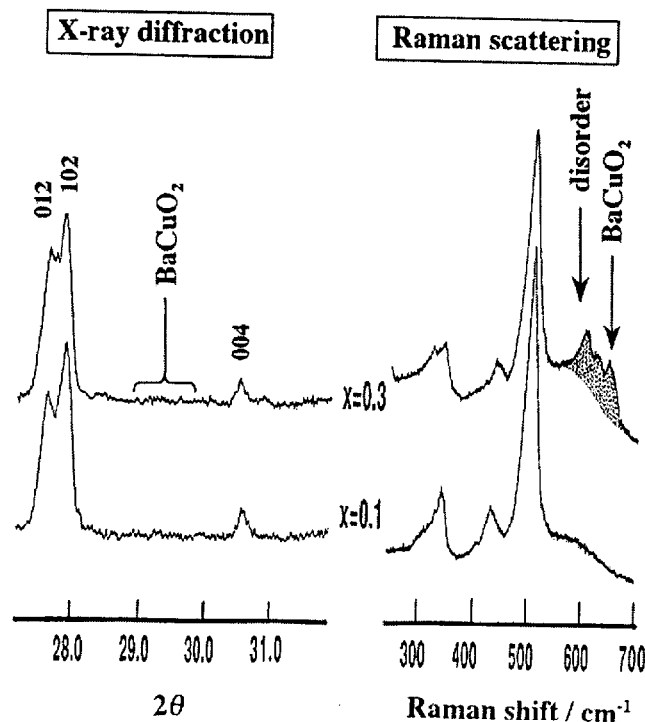


Fig. 1-5 X-ray diffraction (left) and Raman scattering (right) patterns of $\text{Y}_{1-0.75x}\text{Ba}_{2-0.25x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$. BaCuO_2 was detected only by Raman scattering [18].

(c) 局所構造変化の観察手段としてのラマン分光法

Y123をCoで置換した $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{6+y}$ のCuO鎖面内の酸素配列は乱れている。結晶の中の特定のブロック層領域に生じる酸素配列の乱れを直接検出するのにラマン分光法は有効な手段となる。Fig.1-6に $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{6+y}$ ($0 \leq x \leq 0.7$)のラマンスペクトルの測定結果を示す[19]。ここで最も注目すべき点は、 600cm^{-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、CuO鎖に関係する振動モードであるが、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ のCuO鎖の酸素が完全に結晶のb軸に沿って並んだ場合はCuO鎖の原子は対称心の位置を占めることになり、群論から導かれる選択律の要請から、これらの原子が関与する振動はラマン不活性モードである。 600cm^{-1} 付近のピークはCuO鎖の酸素の赤外活性モードに帰属されている。したがって、Co置換試料で観測されたこのラマンピークは、CuO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CuO鎖上での酸素配列の乱れた領域が拡大していくためと考えられる[19,20]。

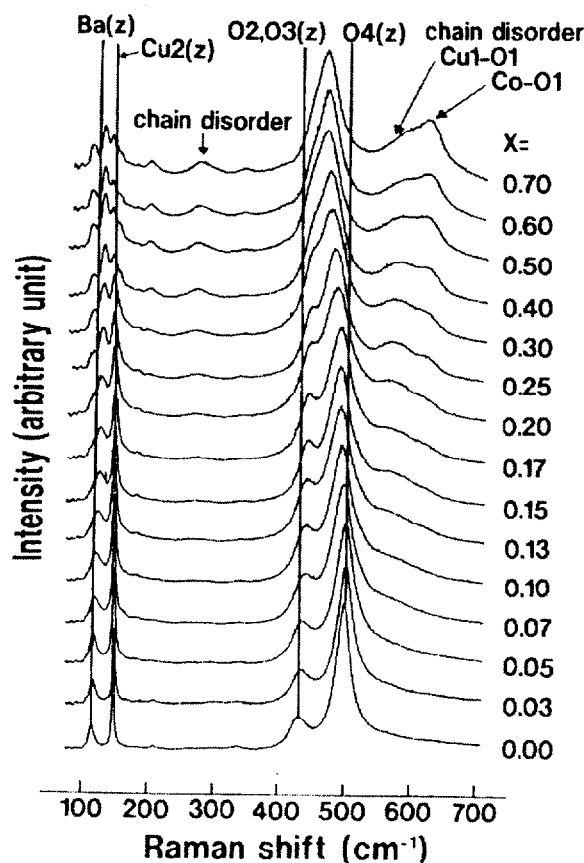


Fig. 1-6 Raman spectra of $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{6+y}$ [19].

1-4 本研究の意義と各章の内容

(a) 本研究の意義

アモルファス金属錯体法は、『水溶液中で安定な金属錯体を形成させ、複数種の金属成分が所望の組成で均一分散したアモルファス状前駆体を合成する』という考え方に基づいており、従来の固相法と比較してより広範囲な金属の組み合わせに対して有効であるばかりか、第3成分元素の均一添加や元素置換による機能の向上や発現を目指した複合酸化物の合成にも威力を発揮する。本研究は、CLBCO のような複雑な組成の固溶系の高純度合成にアモルファス金属錯体法が有効であることを示しており、銅系酸化物超伝導体を含む機能性複合酸化物の信頼性の高い物性研究に発展的に貢献する点において意義がある。

ラマン分光法は結晶の構造を解析する分析法の一つではあるが、回折法や EXAFS 法に代表されるX線吸収法とは異なり、原子座標や原子間の結合距離を定量的に与える分析法ではない。しかしラマン分光は、結晶の中に生じる酸素配列の乱れや元素置換による局所構造の歪みなどを極めて敏感に検出するのに役立つのみならず、物質の電子状態の解明にも役立つので、X線回折、中性子回折、EXAFS などと相補的に応用されることが望ましい。本研究は CLBCO を例に、ラマン分光法が元素置換による局所構造の歪みを研究する手段として有効であることを示しており、機能性複合酸化物の性質の理解にしばしば必要な格子欠陥、酸素配列の乱れ、あるいは局所的な格子の歪みなど、局所構造の研究分野に貢献する点において意義がある。

(b) 各章の内容

第1章「緒論」では、銅系酸化物超伝導体、特に CLBCO 系が属する Y123 系酸化物超伝導体の特徴ならびにそれに対する高純度合成法とラマン散乱による研究例を中心に概説するとともに、本研究の意義と内容を示す。

第2章「CLBCO 系酸化物超伝導体の高純度化学合成とキャラクタリゼーション」では、アモルファス金属錯体法を用いることにより、高純度 CLBCO 試料の合成が可能であることを示すとともに、交流複素帯磁率法により決定された精度の高い超伝導特性に関する情報を提供する。

第3章「ラマン散乱による CLBCO 系酸化物超伝導体の局所構造の観察」では、CLBCO 系酸化物超伝導体の単結晶と多結晶試料で観測されるラマンモードを、正方晶 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ で帰属できる正規モードと元素置換に伴い発生する7本のエクストラモードとに分別するとともに、7本のエクストラモードを希土類ブロック層に関係したモー

ドと Ba ブロック層に関係したモードとに帰属する手順を記述する。

第 4 章「CLBCO 系酸化物超伝導体の元素置換に対する頂点酸素 [O(4)] モード変化の観察」では、頂点酸素 O(4) モードの変化をモニターする事で、元素置換に伴い発生する結晶内の局所構造変化を観察できることを示す。格子力学計算ならびに変位 O(4) モデルに対する O(4) の因子群解析によりエクストラ O(4) モードの存在を確認し、CLBCO のラマンスペクトルで観測された正規 O(4) モード近傍のピークが O(4) のエクストラモードである事を明らかにするとともに、置換による O(4) モードの変化は Ba ブロック層と希土類ブロック層における置換の効果が相殺されたものであることを明らかにする。

RE-CLBCO ($x=0$) の正規 O(4) モードは希土類元素 (RE) のイオン半径の減少に伴い低波数側にシフトすることを示し、これは、RE のイオン半径の減少に伴い Cu(2)-O(4) の結合距離が増加する事に起因することを明らかにする。

Ba ブロック層へ RE を置換した Sm123(Ba/RE) の O(4) モードを構成するピークの本数が RE=La の 2 本から RE=Nd, Sm の 3 本に増加することを示し、これは、RE のイオン半径の減少に伴い Ba ブロック層内の歪みの増加に起因するものであると提唱する。

第 5 章「総括と今後の展望」では、本研究における結果を総括すると共に、今後の展望について提示する。

文献

[1] 例えば,

a) 立木昌, 藤田敏三 編, “高温超伝導の科学”, 裳華房 (1999).

b) 内野倉國光, 前田京剛, 寺崎一郎, “高温超伝導の物性”, 培風館 (1995).

[2] R. J. Cava, A. W. Hewat, E. A. Hewat, B. Batlog, M. Marezio, K. m. Rabe, J. J. Krajewski, W. F. Peck, Jr., L. W. Rupp, Jr., Physica C 165 (1990) 419.

[3] J. D. Jorgensen, B. W. Veal, A. P. Paulikas, L. J. Nowicki, G. W. Crabtree, H. Claus, W. K. Kwok, Phys. Rev. B 41 (1990) 1863.

[4] M. Kakihana, S. Eriksson, L. Börjesson, L. G. Johansson, C. Ström, M. Käll, Phys. Rev. B 47 (1993) 5359.

[5] M. Kakihana, J. Sol-Gel Sci. Technol. 6 (1996) 7.

[6] F. Keller-Berest, S. Megtert, G. Collin, P. Monod, M. Ribault, Physica C 161 (1989) 150.

[7] D. Goldschmidt, G.M. Reisner, Y. Direktovitch, A. Kinzhnik, E. Gartsstein, G. Kimmel, Y. Eckstein, Phys. Rev. B 48 (1993) 532.

[8] D. Goldschmidt, A. Kinzhnik, Y. Direktovitch, G.M. Reisner, Y. Eckstein, Phys. Rev. B 49 (1994) 15928.

[9] D. Goldschmidt, Y. Direktovitch, A. Kinzhnik, Y. Eckstein, Phys. Rev. B 52 (1995) 12982.

[10] M. Kakihana, S. Kato, V. Petrykin, J. Bäckström, L. Börjesson, M. Osada, Physica C 321 (1999) 74.

[11] Y. Sato, M. Kakihana, V. Petrykin, M. Osada, H. Yasuoka, A. Yamaguchi, Y. Tanaka, Physica C 357-360 (2001) 260.

[12] 浅野肇, “高温超伝導体の結晶構造”・物理学最前線, 共立出版 (1989).

[13] K. Zhang, G. Bunker, B. Chance, C. F. Gallo, Phys. Rev. B 39 (1989) 2788.

[14] H. Renevier, J. L. Hodeau, M. Marezio, A. Fontaine, A. Michalowicz, G. Tourillon, Phys. Rev. B 47 (1993) 11398.

[15] R. Feile, Physica C 159 (1989) 1.

[16] 垣花真人, 八島正知, 吉村昌弘, 分光研究, 43 (1994) 320.

[17] H. Rosen, E. M. Engler, T. C. Strand, V. Y. Lee, D. Bethune, Phys. Rev. B 36 (1987) 726.

[18] M. Kakihana, M. Osada, V. Petrykin, Physica C 338 (2000) 144.

[19] 垣花真人, 吉村昌弘, 間崎啓匡, 粉体および粉体粉末冶金, 43 (1996) 168.

[20] 垣花真人, 吉村昌弘, 応用物理 63 (1994) 398.

第2章

第2章 CLBCO 系酸化物超伝導体の高純度化学合成とキャラクター化

2-1 緒言

銅系酸化物高温超伝導体 (HTSC) のキャリアドーピング量と超伝導状態との関係は、従来の BCS 型超伝導体と比較すると特異的である。BCS 型超伝導体ではキャリア量の増加に従い超伝導を担う電子対の量も増加するのに対し、HTSC では、あるキャリア量を境に超伝導を担うホール対の量は減少し金属的な状態へ移行する (いわゆるオーバードープ状態) [1]。HTSC でのホール対生成のメカニズムを明らかにするために、キャリア量をアンダードーピング状態からオーバードープ状態へ変化させる事のできる HTSC 物質系での研究が必要である。本研究で対象としている $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ [CLBCO] はそのような物質系の1つである。

CLBCO は、 Ca^{2+} が希土類ブロック層へ単独に、 La^{3+} が希土類および Ba ブロック層へそれぞれに置換する系であり、これまで固相法を用いて合成した試料について、Goldschmidt らによる報告がある [2-6]。置換量 (x) の増加に応じて超伝導転移温度 (T_c) は、 $x=0.0$ での 40K から $x=0.4$ での 79K まで上昇する事が知られており、これは希土類サイトへの Ca^{2+} 置換により発生したキャリアが CuO_2 面へ注入される事に起因する。 $x=0.4$ を超えるさらに多くの Ca^{2+} を希土類サイトへ置換させる事ができれば、CLBCO においてオーバードープ状態を実現する事ができるであろう。Goldschmidt らは、CLBCO の作製方法として固相法を採用しているので、高純度ならびに高 Ca 置換量をもつ試料の合成にはまだ成功していない。そこで本研究では、アモルファス金属錯体法を CLBCO 試料の合成手法として採用し、①高純度で均一な試料を合成し、超伝導特性 (T_c) と Ca 固容量との関係を明らかにすると共に、② $x=0.5$ を超える高 Ca 濃度の試料を合成し、Ca 固容量範囲を明らかにする事を目的とした。

本章では、以下の4つの項目について検討した。

1) アモルファス金属錯体法の有効性 (2-3-1 節)

CLBCO 試料の前駆体合成方法として、アモルファス金属錯体法と従来法である固相法とを比較し、前駆体段階での金属成分の混合状態が試料純度と超伝導特性に大きく影響する事を示す。 $x=0.5$ 試料について両法を詳細に比較する。

2) 超伝導特性に対する焼成条件の影響 (2-3-2 節)

高純度な CLBCO 系試料を得るためには、適切な本焼成条件を決定する必要がある。 $x=0.2$ 試料に対し3つの条件で焼成を行い、焼成温度の違いが試料に与える影響を複素帯磁率法とラマン分光法を用いて調査し、最適な CLBCO の焼成条件を決定する。

3) 単相領域の決定(2-3-3 節)

既往の固相法による研究での単相領域は、 $x=0.0\sim 0.5$ 程度とされている。金属成分の混合状態が大幅に改善された前駆体が得られるアモルファス金属錯体を用いて、CLBCO 系の正確な単相領域を決定する。

4) CLBCO 試料のキャラクタリゼーション(2-3-4 節)

単相領域内の試料に対し、結晶構造ならびに超伝導特性について検討する。

2-2 実験

2-2-1 アモルファス金属錯体法

アモルファス金属錯体法は、金属錯体水溶液をゲル化する事で、複数の金属元素が均一に化学混合された前駆体粉末を得る手法である。均一な前駆体粉末を得るために、温度コントロールにより沈殿を起すことなく錯体水溶液を濃縮させ、透明な金属錯体ゲル(アモルファスゲル)を形成させる。アモルファス金属錯体法は、銅系酸化物超伝導体の高純度合成に威力を発揮してきた錯体重合法に比べ炭素成分量が少なく、残留炭素分による弊害を軽減できるという利点を持つ。

2-2-2 試料合成

Fig.2-2-1 に CLBCO 試料の作製手順のフローチャートを示す。 La_2O_3 、 CaCO_3 、 BaCO_3 、 $\text{CuCO}_3\text{-Cu(OH)}_2$ を出発原料(Table 2-2-1)とし、それらを目的組成に応じて秤量した(全組成の金属モル数の合計は 60mmol である)。そしてこれを 120°C のホットプレート上で加熱したクエン酸水溶液(300ml ビーカを使用)に溶解させる。水溶液のモル組成比は、[金属:クエン酸:水]=[1:7:40]とした。

出発原料を完全に溶解させた後、溶液の液量が 50ml 以下になるまでホットプレートの温度を 150°C に保持して徐々に濃縮させ、その後 200°C に設定し透明な状態のまま濃縮し錯体ゲルを得る。濃縮に際し特に温度の制御は重要であり、液量の多い状態で液温が 150°C 以上になると、不均一なゲルが得られる。例として、 $\text{Sm}(\text{Ba}_{1.75}\text{Sm}_{0.25})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ でのケースについて取り上げる。Fig.2-2-2 に示すように、濃縮段階で析出を伴い不均一にゲル化した試料(AMC-1)と析出なく濃縮・ゲル化した試料(AMC-2)の X 線回折パターンを比較すると、AMC-1 において不純物相($\text{Sm}_2\text{BaCuO}_5$)の存在が確認でき、組成ずれが発生している事がわかる。このようにアモルファス金属錯体法では、濃縮段階の手順が試料の高純度化にとって最も重要となる。

得られたゲルをビーカごとマントルヒーターへ移し、約 400°C で加熱して、灰化させた後、めのう乳鉢で粉碎し、電気炉により 600°C で 12 時間仮焼する事で前駆体粉末を得た。前駆体をアルミナボートにのせ、空气中 900°C で 12 時間仮焼成を行った後、粉碎しさらにペレット状に成型した。最終的に、これらを酸素雰囲気中 $910\text{-}950^\circ\text{C}$ で 24 時間本焼成し、続けて $1^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で 400°C まで降温させた後、同じ雰囲気下で 24 時間アニーリングを行った。

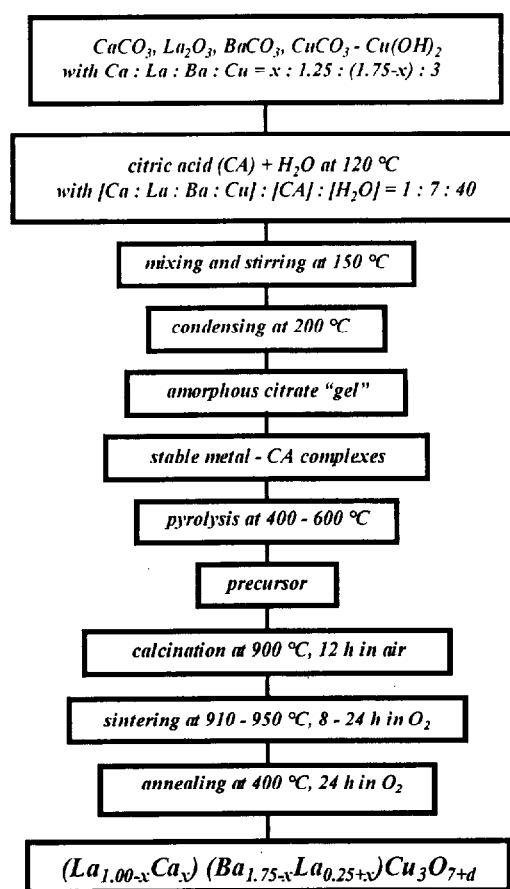


Fig.2-2-1 Flow chart for the amorphous metal complex method to prepare $(La_{1-x}Ca_x)(Ba_{1.75-x}La_{0.25+x})Cu_3O_{7+d}$ polycrystalline samples.

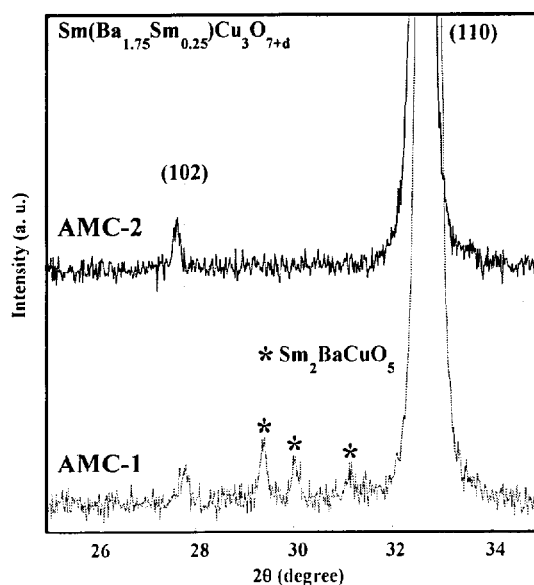


Fig.2-2-2 X-ray diffraction patterns of $Sm(Ba_{1.75}La_{0.25})Cu_3O_{7+d}$ polycrystalline samples prepared by amorphous metal complex method. (AMC-1):non-uniform gelation and (AMC-2): uniform gelation during condensation of solvent.

Table 2-2-1 Starting materials used for synthesis of the CLBCO samples.

原料	メーカー	純度
無水クエン酸	(株)関東化学	98.0%以上
$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (CuO として 69.12%)	(株)セイミケミカル	99.99%以上
BaCO_3 (BaO として 77.55%)	(株)セイミケミカル	99.99%以上
CaCO_3	(株)高純度化学	99.9%以上
La_2O_3 (910°C、12h 熱処理)	(株)フルウチ	99.9%以上

2-2-3 評価手法

一般に超伝導試料の場合、作製条件により X 線回折だけでは検出不可能な微量な絶縁体不純物や複数の超伝導的な生成相の出現が予想される。そこで、本研究では、①X 線回折法に加え、②ラマン分光法ならびに③交流複素帯磁率法による試料評価技術を採用した[7]。さらに、④SEM/EDX による微細構造の範囲での元素分析についても行い、不純物相の検出に加え、目的相のストイキオメリーの確認を行った。以下、この4つの手法ならびに測定条件について記述すると共に、試料純度評価の流れを Fig. 2-2-3 に示す。

①X 線回折

マックスサイエンス社製 MXP^{3VA} 粉末 X 線回折装置を用いた。X 線線源は Cu の K α_1 線 ($\lambda=1.5418\text{\AA}$) を使用し、印加電圧は 40kV、印加電流は 40mA とした。測定は、ステップスキャン法により行い、走査速度は 0.02deg./step、1ステップ当りの測定時間は 5sec とした。

格子定数は、試料粉末に Si 標準粉末を内部標準に混ぜて測定した XRD プロファイルを使いフリーソフトの“Powder X”[8]により算出した。

②ラマン分光法

超伝導体で出現する不純物の多くは絶縁体であり、金属伝導体である超伝導体より高いラマン散乱断面積を持つため、絶縁体に起因したラマン散乱モードは強く現れる。したがって、超伝導体中のごく微量の不純物をラマン分光法において精度高く検

出する事が可能になる。

ラマンスペクトルの測定は、励起レーザー光に Ar^+ イオンレーザーの 514.5nm 線を用い、Jobin-Yvon/愛宕物産社製 T64000 ラマン分光システムで実施した。マクロ測定モードにおいて、直径 100 μm に絞ったレーザー光をペレット状の試料表面に照射した。レーザーパワーは試料表面上で約 8mW になるように調整した。散乱光の検出には液体窒素により冷却した CCD 検出器を使用した。露光時間は 300(s) であり、3 回積算させた。

③交流複素帯磁率法[10,11]

超伝導特性の評価と試料中の超伝導的な不純物の検出には、防衛大学校・安岡研究室所有の Hartshorn ブリッジを用いた交流複素帯磁率測定装置を用いて行った。印加磁場は 0.01mT、周波数は 132Hz、最低測定温度は 4K である。複素帯磁率 $\chi = \chi' - i\chi''$ の実数部 χ' は試料の磁気遮蔽効果に対応し、そのゼロ点のずれから超伝導転移温度(T_c)を精密に決定した。複素帯磁率曲線の虚数部(χ'')のプロファイルに現れるエネルギー損失に起因するピークの形状から T_c の異なる超伝導相の混在を検出する事ができる。超伝導的に単相であれば、その試料の複素帯磁率曲線の虚数部には滑らかな 1 本のピークが現れる[11]。

④SEM / EDX

微細構造の観察は、日立製作所製・電子顕微鏡 Model S-4500 を用いて行った。元素分析は、同装置に付属している EDX および定量 X 線解析プログラム QUASAR-Kevex を用いて行った。

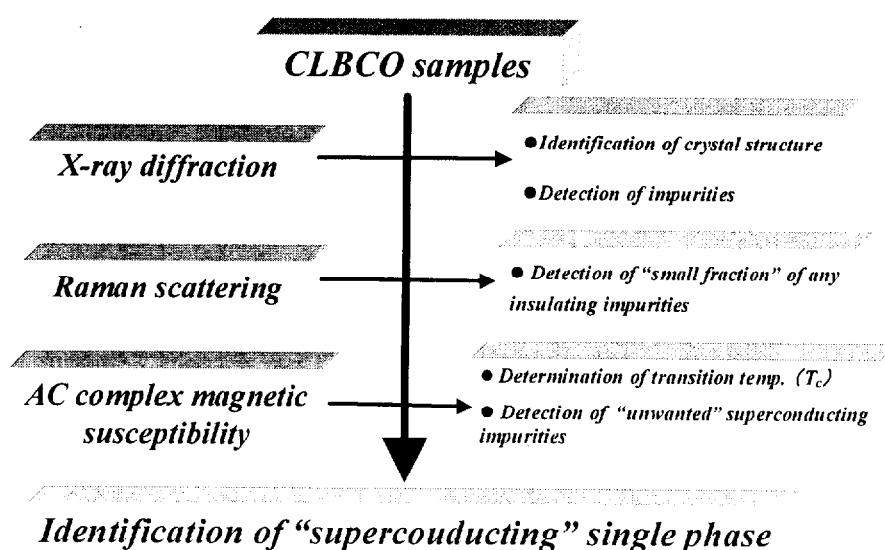


Fig. 2-2-3 A scheme for detecting impurities in HTSC oxides by combined analyses using X-ray diffraction, Raman scattering and ac complex magnetic susceptibility measurement.

2-3 実験結果

2-3-1 アモルファス金属錯体法の有効性

Goldschmidt らの固相法による研究によると、CLBCO の Ca 量(x)の固溶限界は $x=0.45\sim 0.50$ 間であるとされている[2,3]。固相法では多数の金属成分を均一に分散する事が現実的に困難であるため、より均一な前駆体を用いた CLBCO の合成研究が必要である。そこで本節では、従来の固相法に比べ、前駆体合成時に複数の金属成分を均一に分散する事ができるアモルファス金属錯体法を用いて $x=0.50$ 組成の試料合成を行い、その有効性を示す事にした。アモルファス金属錯体法と固相法で作製された試料は、それぞれ以下のように表記する。

① アモルファス金属錯体法から作製した試料 → A-1

② 固相法から作製した試料 → A-2

1) 生成相の同定

(1) X線回折

CLBCO 試料に混在しうる不純物としては Ca_2CuO_3 (1st peak: 36.4° , 2nd peak: 35.2°)、 CuO (36.6°)、 CaO (37.4°) が一般的である[2,12]。アモルファス金属錯体法(A-1)と固相法(A-2)により合成された $x=0.50$ 試料の X線回折パターンを Fig. 2-3-1 に示す。A-1 試料では、上記の不純物によるピークはまったく観察されなかったのに対して、A-2 試料ではごく僅かであるが、 35° 付近に Ca_2CuO_3 (2nd peak) ならびに CuO と思われるピークが、また 37° 付近に CaO と思われるピークが観察された。

(2) ラマン分光法

Fig.2-3-2 にA-1ならびにA-2試料のマクロラマンスペクトルを示す。頂点酸素 O(4)モードに対応する 530cm^{-1} と 565cm^{-1} モードの強度比を比較すると、A-1 試料の 565cm^{-1} モードの強度は、 530cm^{-1} モードに比べ高いのに対して、A-2 試料では、 530cm^{-1} モードと 565cm^{-1} モードはほぼ同じ強度である。これは、 530cm^{-1} 付近に強いピークを持つ Ca_2CuO_3 が、A-2 試料において CLBCO の 530cm^{-1} モードと重なり合ったためと考えられる。また、A-2 試料では 300cm^{-1} 付近にも Ca_2CuO_3 と思われるモードを確認する事ができる。すなわち、固相法で作製したA-2試料中には CLBCO の他に Ca_2CuO_3 が微量不純物として含まれていると予想される。

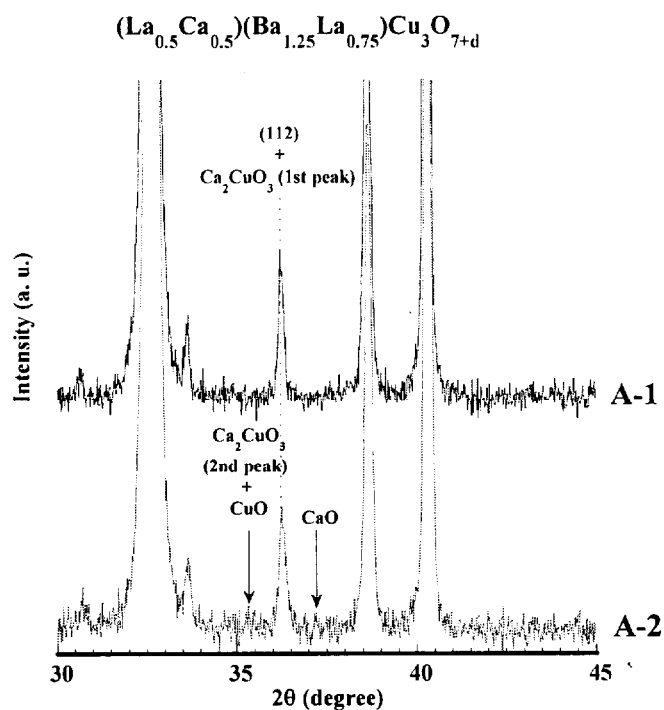


Fig.2-3-1 X-ray diffraction patterns of $(\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})(\text{Ba}_{1.25}\text{La}_{0.75})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ polycrystalline samples prepared by amorphous metal complex method (A-1) and conventional solid state reaction method (A-2).

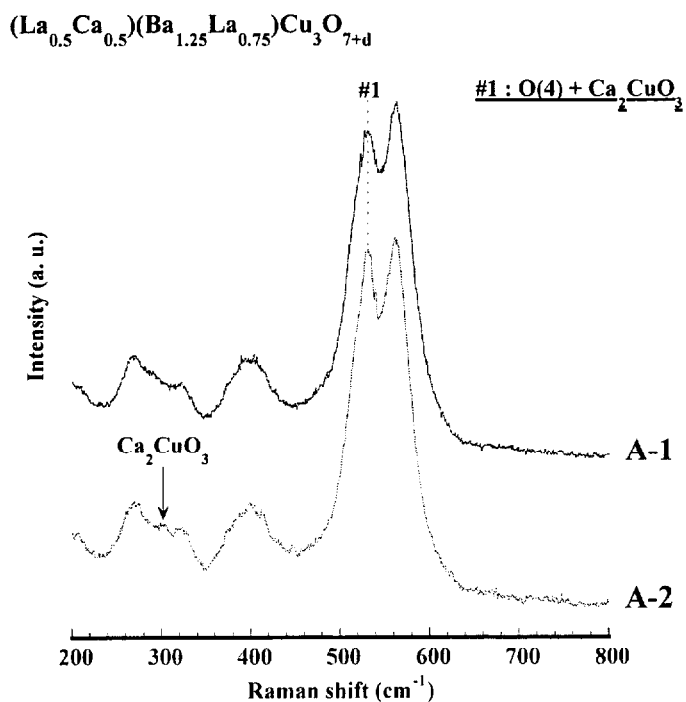


Fig.2-3-2 Raman spectra of $(\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})(\text{Ba}_{1.25}\text{La}_{0.75})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ polycrystalline samples prepared by amorphous metal complex method (A-1) and by conventional solid state reaction method (A-2).

2) 交流複素帯磁率法による超伝導相の評価

Fig. 2-3-3(a)と(b)は、それぞれA-1とA-2試料の温度を関数とした複素帯磁率の測定結果である。実数部 χ' は Meissner 効果および超伝導電流による磁気遮蔽効果を表し、虚数部 χ'' は、ヒステリシス損失を表している[10,11]。 χ' において、ゼロ点からずれる温度は試料内の粒子内の超伝導転移を示しており、これを超伝導転移開始温度(T_c onset)とする。 χ' はさらに低温側で急激に立ち上がる。これは多結晶体での超伝導粒子間のジョセフソン効果による超伝導転移を示しており、 χ' が完全に飽和した時点で試料全体が超伝導状態に移行したと判断できる。一般にオンセット点から χ' 曲線が飽和するまでの温度間隔(転移幅: ΔT_c 、本研究では 10-90%幅を用いている)が狭いほど、試料は超伝導相として均一かつ高純度であると言え、粒子間に不純物が析出したような場合には ΔT_c は大きくなる。この点について、A-1試料の χ' を見ると、 T_c は約 82.2K、 ΔT_c は 1.5K と非常に狭い超伝導転移幅であるのに対し、A-2試料での T_c は 40K と低く、また試料の超伝導状態への転移は 10~20K 付近まで見られず、測定限界の 4K においても完全な転移を示さなかった。このようにA-1試料はX線回折結果と矛盾する事なく高純度超伝導試料であるのに対し、固相法で作製したA-2試料は、所望の組成からずれた T_c の低い複数の超伝導相と複数の不純相から構成された混合物であるといえる。さらにA-1試料の χ'' を見ると、ピークは非常に鋭い単一ピークであり、この試料が超伝導的にも単相試料である事がわかる。

3) アモルファス金属錯体法と固相法との違いについて

固相反応は多種の原料粉体が接触した界面で進行するので、CLBCO のような複数の金属成分から構成される物質系では、前駆体での金属成分の均一性が重要となる。均一性を改善させるために、固相法では機械的な混合と高温下での焼成を何度も繰り返す必要がある。実際、Goldschmidt らは、混合性を高めるためにボールミル法を用いている[2,3]。一方、本研究のアモルファス金属錯体法により合成された前駆体での金属成分の均一性は、大幅に改善されていると考えられ、その結果高純度でかつ超伝導特性の良い試料が得られたと考えられる。

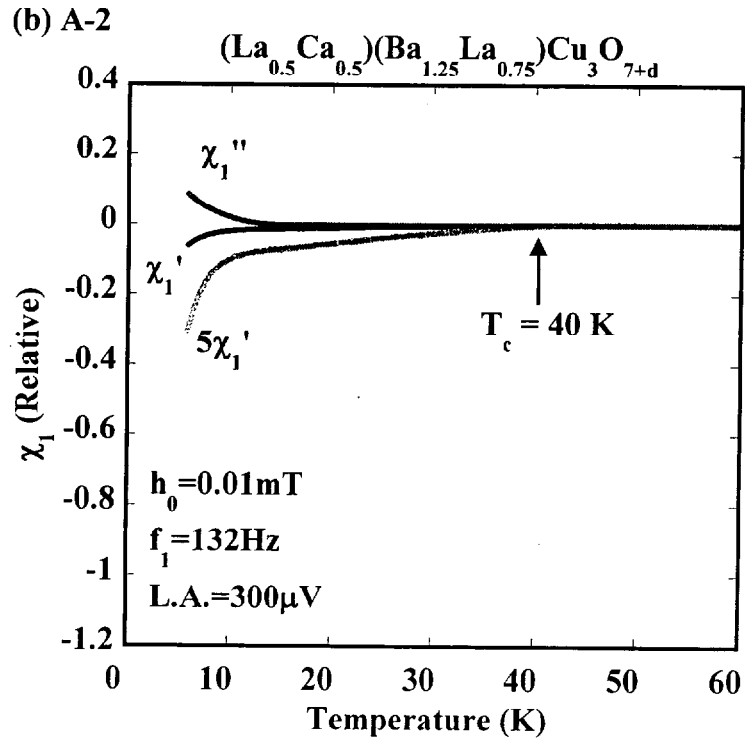
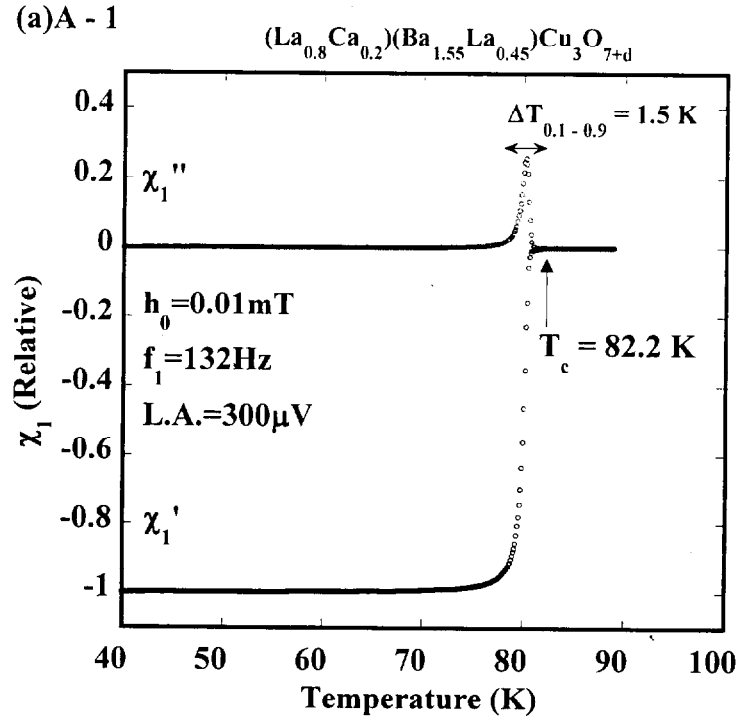


Fig.2-3-3 Real and imaginary components of the complex susceptibility χ_1' and χ_1'' versus temperature T for $(\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})(\text{Ba}_{1.25}\text{La}_{0.75})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ polycrystalline samples prepared by (a) amorphous metal complex method (A - 1) and (b) conventional solid state reaction method (A - 2).

2-3-2 超伝導特性に対する焼成条件の影響

CLBCO の作製では、焼成条件も超伝導特性に大きな影響を与える。実際、Fig.2-3-4 に示すように T_c オンセットは、焼成条件に応じて試料毎にばらつく傾向がある。この傾向は、比較的高い焼成温度である 950°C での焼成の場合に多く、特に低 Ca 置換試料において顕著である。そこで本節では、アモルファス金属錯体法で合成された CLBCO($x=0.20$)試料の前駆体を以下の 3 つの焼成条件

- ① 910°C 、24 時間、酸素雰囲気中 → B-1
 - ② 930°C 、8 時間、酸素雰囲気中 → B-2
 - ③ 950°C 、8 時間、酸素雰囲気中 → B-3
- (酸素アニール条件: ①～③とも 400°C 、24 時間)

で作製し、複素帯磁率法を用いて超伝導特性に対する焼成条件の要因を調べ、超伝導的に単相試料の作製に適した焼成条件を決定した。

1) 複素帯磁率法による超伝導不純物の検出

Fig.2-3-5 に各焼成条件で処理した試料の複素帯磁率測定結果を示す。B-1 試料の χ' 曲線は非常にシャープな転移を示し、 χ'' 曲線は 1 本の鋭いピークであり、この試料が超伝導的にも単相試料である事を示している。これに対し、B-2 ならびに B-3 試料の χ' は階段上の転移曲線を示し、 χ'' 曲線は大きく分けて 2 つのピークから構成されており、これらの試料中には T_c の異なる 2 種類の超伝導相が存在していると考えられる。2 種類の超伝導相が存在する起源としては、

- (1) CLBCO とは結晶構造の異なるカチオン組成のずれた別の超伝導物質の存在
- (2) 異なる酸素量を持つ同じカチオン組成の CLBCO の存在

が考えられる。カチオン組成のズレに関係した超伝導相の存在(上記(1)の可能性)を確認するため、X 線回折ならびに SEM/EDX 測定を行った。

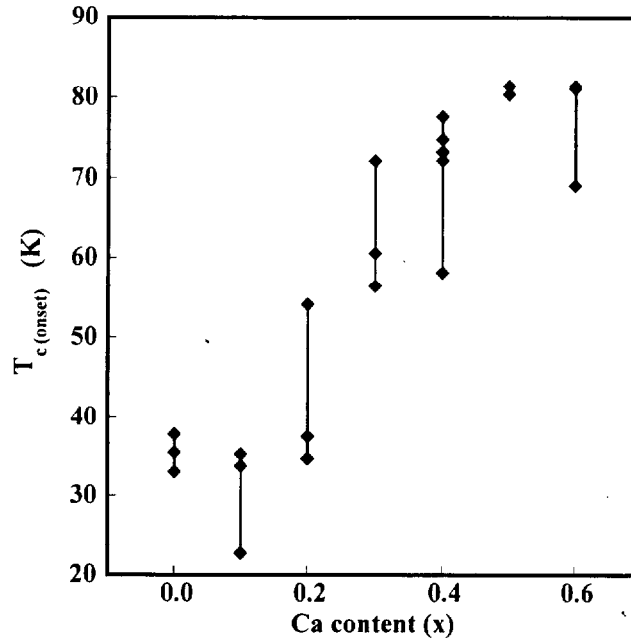


Fig.2-3-4 Dependence of T_c vs. Ca content (x) in $(La_{1-x}Ca_x)(Ba_{1.75-x}La_{0.25+x})Cu_3O_{7+d}$ polycrystalline samples sintered at 950 °C for different batches from x = 0.0 to x = 0.6 prepared by amorphous metal complex method.

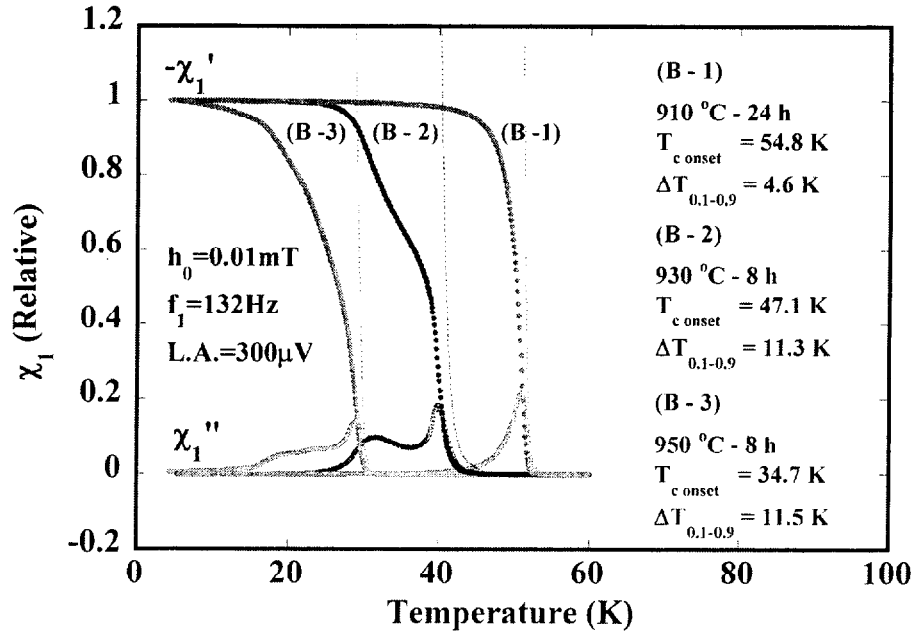


Fig.2-3-5 Real and imaginary components of the complex susceptibility χ_1' and χ_1'' versus temperature T for $(La_{0.8}Ca_{0.2})(Ba_{1.55}La_{0.45})Cu_3O_{7+d}$ polycrystalline samples sintered at 910 (B-1), 930 (B-2) and 950°C (B-3), respectively, where $\mu_0 H_{AC} = 0.01 \text{ mT}$ and $f = 132 \text{ Hz}$. Data are normalized by mass.

2) X線回折ならびに SEM/EDX によるカチオン組成の評価

Fig.2-3-6 に、試料B-1、B-2、B-3の X線回折パターンを示す。いずれの試料においても、カチオン組成のずれにより生じると予想される不純物(Ca_2CuO_3 や CaO 等)や直接超伝導的な不純物となる $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$ (La214 相)は検出されず、焼成条件に関係なくX線的には単相の CLBCO 試料が得られている。微小範囲でのカチオン組成のばらつきの有無を調べるために、SEM/EDX により各結晶粒子の組成を確認した。Fig. 2-3-7(a)~(c)に各焼成温度の結晶粒子の SEM 写真を示す。(a) B-1 ならびに (b) B-2試料の結晶粒は比較的均一な結晶粒であり、平均粒径は $2\sim 3\mu\text{m}$ 程度である。これに対して、(c)B-3試料の結晶粒は、約 $10\mu\text{m}$ と大きく、局所的な融解の痕跡も観察されている。一方、EDX による元素分析は、3 試料とも仕込み組成である $x=0.2$ と同じカチオン組成である事を示し、以上より、カチオン組成のズレに起因した不純物相の存在(前述(1))の可能性は低いと考えられる。したがって、異なる酸素量を持つ CLBCO の存在(前述(2)の可能性)を確認するために、ラマン分光測定を行った。

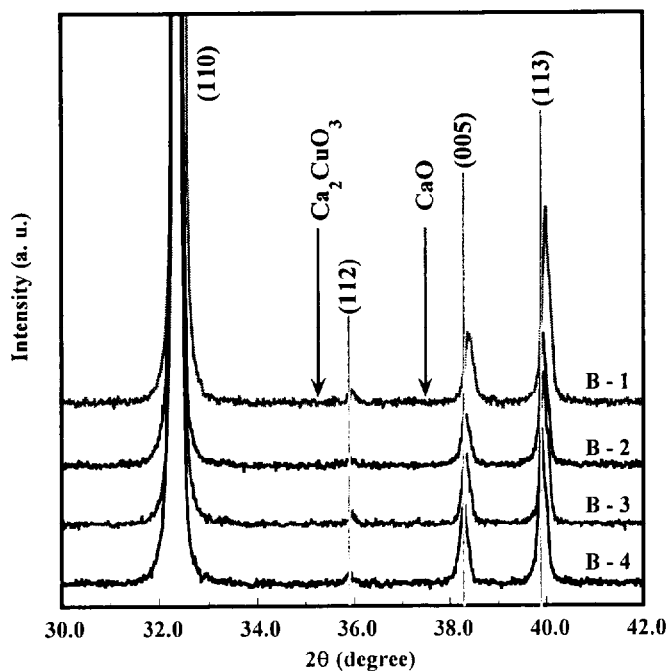


Fig. 2-3-6 X-ray diffraction patterns of $(\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})(\text{Ba}_{1.55}\text{La}_{0.45})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ polycrystalline samples sintered at 910 (B-1), 930 (B-2), 950°C (B-3) and annealed in reduced O_2 atmosphere at 500 °C (B-4), respectively.

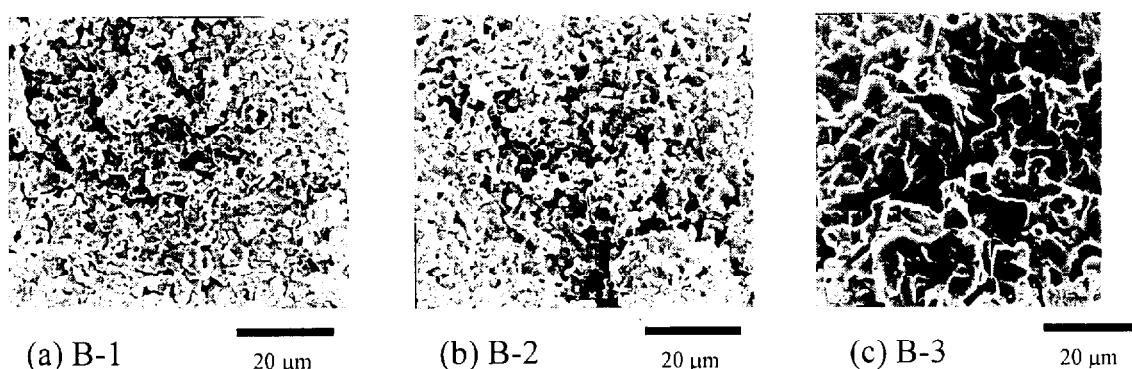


Fig. 2-3-7 Scanning electron microscope photographs of $(\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})(\text{Ba}_{1.55}\text{La}_{0.45})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ polycrystalline samples sintered at (a) 910 °C (B-1), (b) 930 °C (B-2) and (c) 950 °C (B-3), respectively.

3) ラマン分光法による超伝導不純物の同定

Fig.2-3-8 に各試料のラマンスペクトルを示す。B-2とB-3試料については、約 610cm^{-1} 付近にブロードなピークが確認できる。このピークは、Cu 鎖周りの酸素欠陥で誘起されたモード(O(1)モード)に由来すると考えられる[13]。これを確認するため、1%- O_2 (99%- N_2)雰囲気中で500°C、24時間アニールしてCu鎖周りの酸素を意図的に抜いた $x=0.20$ 試料(B-4)を作製し、ラマンスペクトルを測定した。B-4試料のラマンスペクトルでは、B-2ならびにB-3試料と比べて 610cm^{-1} 付近のピーク強度が増大しており、 610cm^{-1} モードが、欠陥誘起された O(1)モードである事を裏付けている。B-2とB-3試料で観測された複数の超伝導相は(Fig.2-3-5(b)と(c))、酸素量が最適な状態に比べ減少した箇所が試料中に存在する事で、異なる超伝導特性を示した結果であり、Cu 鎖での酸素欠陥が原因であると考えられる。これに対して、B-1試料のラマンスペクトルでは、Cu 鎖サイトの欠陥に起因した O(1)モードの強度は弱く、試料全体に渡り酸素量が均一であり、その結果として単一の超伝導特性(超伝導的単相)を示したと考えられる(Fig.2-3-5(a))。

ヨードメトリーにより決定した酸素量は、B-1、B-2、B-3の各試料でほとんど差がなかった。一般に広く用いられているヨードメトリー法は、試料に含まれる全酸素量を定量的に評価できる利点を持つ反面、局所的な領域での微小な酸素量の違いを区別して与えるものではない。これに対し交流複素帯磁率法やラマン分光法は、局所的な僅かな酸素量の違いや不均一性を評価するのに優れた手法であると言える。

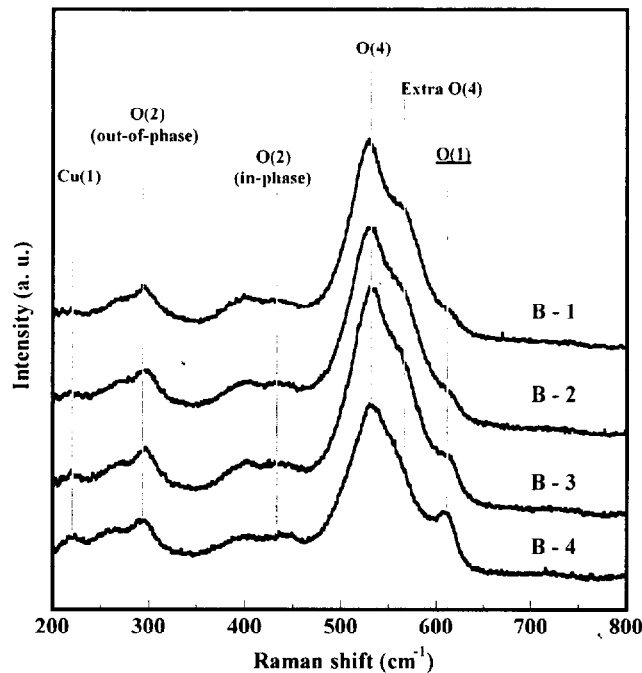


Fig. 2-3-8 Raman spectra of $(\text{Ca}_{0.20}\text{La}_{0.80})(\text{Ba}_{1.55}\text{La}_{0.45})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ polycrystalline samples sintered at 910 (B-1), 930 (B-2), 950°C (B-3) and annealed in reduced O_2 atmosphere at 500 °C (B-4), respectively.

4) 酸素量減少の原因

銅系酸化物超伝導体の多くは、キャリアの注入を目的として結晶内へ多くの酸素を導入させる必要があり、200～500°Cの温度範囲で酸素アニールを行う。結晶格子内での酸素の拡散速度は、200～500°Cでのアニールでは低いので、結晶粒が比較的大きな試料や単結晶では、100 時間を越える長時間のアニールや高酸素圧による処理が必要となり[14]、試料の酸素量は結晶粒や処理方法に大きく依存する。

B-1、B-2、B-3各試料のSEM写真(Fig.2-3-7(a)～(c))によると、(c)のB-3試料の結晶粒子は局所的に融解した痕跡があり、結晶粒は5～10μmと大きい。一方、B-1(a)とB-2(b)で焼成した試料では、結晶粒は2～3μmと小さく、比較的均一な結晶粒である事がわかるが、B-2試料は試料中の所々に部分融解により成長した結晶粒が観測されている。B-2、B-3試料で観測された大きな結晶粒子内に酸素を十分に拡散させる事ができず、その結果、試料中の所々にCu鎖酸素の欠陥を持つ領域を出現させたと考えられる。一方、B-1試料で、焼成温度が粒子間の焼結に対し適切であり、異常な粒成長が抑制された結果、酸素が各結晶粒中に十分均一に拡散され、その結果Cu鎖の酸素欠陥を持たない均一な試料が得られたものと考えられる。

(5) 超伝導的な単相試料を得るための評価方法と焼成条件

以上より、僅かな焼成条件の違いが酸化物超伝導体の結晶粒子の性質を変えて

しまい、超伝導特性を大きく左右するような結果を与える事が明らかになった。X線回折による評価から単相であると判断された試料であっても、超伝導的な意味での単相試料が得られたかどうかについては、ラマン分光法、SEM/EDX、そして交流複素帯磁率法の結果を含めて判断する必要がある。本研究において 910°Cで焼成したB-1試料は、各分析法の結果から真の意味での“単相試料”であると結論できる。

2-3-3 単相領域の決定

本節では、2-3-2 節で示された適正な焼成条件である 910°C、24 時間、酸素雰囲気下での CLBCO 単相試料の合成が可能な領域を検討する。

1) CLBCO ($x=0.0$)

Fig.2-3-9 の(A)は、 $x=0.0$ 試料のラマンスペクトルである。CLBCO のモードに加え、 640cm^{-1} 付近に BaCuO_2 として帰属されるモードが観測された。過去の La123 系固溶体の研究によると、酸素雰囲気中で試料を焼成した場合、 La^{3+} は希土類サイトに加えて Ba サイトへも占有する傾向があるので[15]、Ba サイト中の La^{3+} 量が少ない組成において単相試料を合成するには焼成雰囲気を還元側へ変更する必要がある。CLBCO($x=0.0$)について、酸素雰囲気の代わりに純空気 ($\text{N}_2:\text{O}_2=80:20$) を用いて仮焼成ならびに本焼成を行った。Fig.2-3-9 の(B) に示すように、対応するラマンスペクトルでは BaCuO_2 は確認されず、正方晶の単相試料を得る事に成功した。

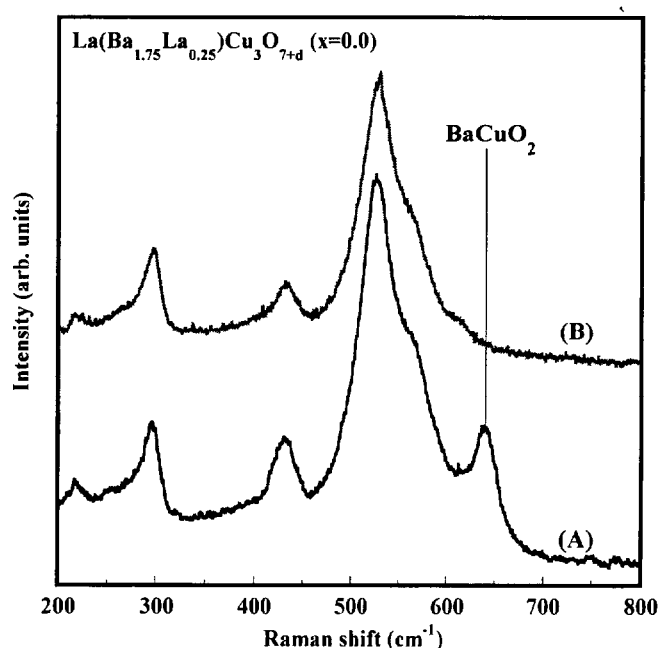


Fig.2-3-9 Raman spectra of $\text{La}(\text{Ba}_{1.75}\text{La}_{0.25})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ ($x = 0.0$) polycrystalline samples. The trace of BaCuO_2 only appears in Raman spectra (A).

2) CLBCO ($x=0.1\sim0.5$)

この組成領域については、X 線回折、ラマン分光法、複素帯磁率測定の結果より、単相試料である事が確認された。

3) CLBCO($x=0.6\sim0.7$)

$x=0.6$ ならびに $x=0.7$ 試料については、X 線回折やラマン分光法による評価では不純物の存在は確認されなかったが、SEM 観察では $x=0.7$ 試料の 123 相の粒子表面に異なるタイプの粒子の成長が部分的に観察された (Fig.2-3-10(a, b))。EDX によるこの粒子の構成元素比は、 $\text{Ca}:\text{Cu}=2:1$ であり、 Ca_2CuO_3 である事がわかる。一方、 $x=0.6$ 試料の SEM 観察より、微細組織はすべて同じ結晶粒子から構成されている事がわかった。また、EDX により複数の粒子の元素構成比を調べたところ、ほぼ同じ 123 相の比率であった。以上より、CLBCO での Ca 固溶限は、 $X=0.6\sim0.7$ 間であると考えられる。

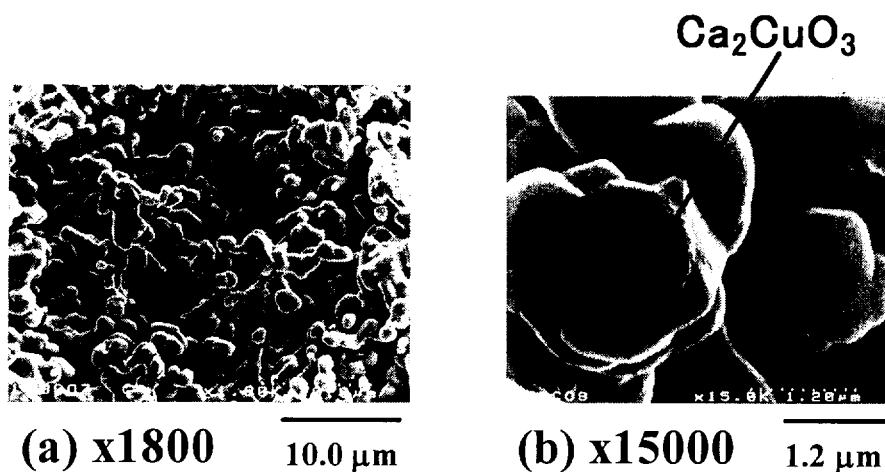


Fig. 2-3-10 Scanning electron microscope photographs of $x=0.7$ composition ($\text{Ca}_{0.7}\text{La}_{1.25}\text{Ba}_{1.05}\text{Cu}_3\text{O}_7$) samples.

4) CLBCO 試料の単相領域

910°C 、酸素雰囲気下での焼成条件において CLBCO の単相合成可能な組成領域は、

$$\text{CLBCO} : x = 0.1 \sim 0.6$$

である。次節 2-3-4 において、 $x=0.1\sim0.6$ の各試料に対し、結晶構造ならびに超伝導特性について調査し、置換量 x と超伝導特性との関係について議論する。

2-3-4 CLBCO 試料のキャラクタリゼーション

1) X 線回折

Fig.2-3-11 に CLBCO ($x=0.1 \sim 0.6$) の X 線回折パターンを示す。すべての組成において正方晶 $P4/mmm$ で指数付けできる[4]。ピーク位置は置換量 x の増加に従い高角側へ全体的にシフトしており、格子長の減少を示している。各 X 線パターンから計算された格子定数の Ca 濃度依存性を Fig.2-3-12 に示す。

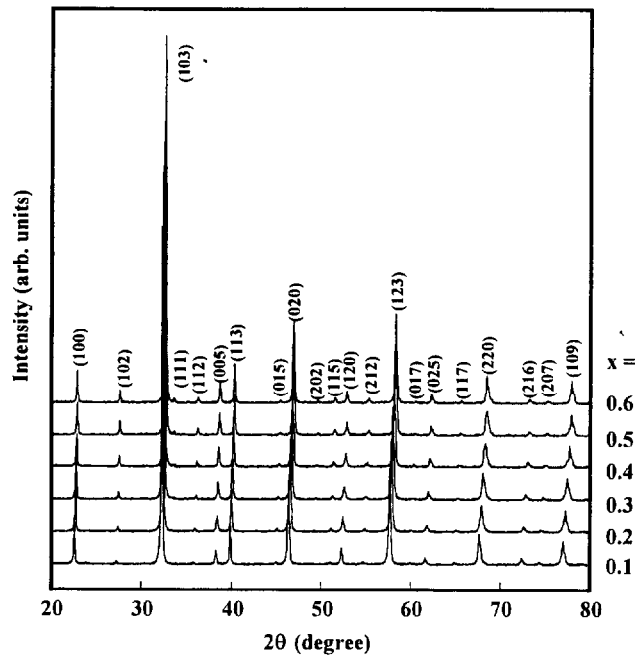


Fig. 2-3-11 X-ray diffraction patterns of $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ polycrystalline samples with $x = 0.1 - 0.6$ prepared by amorphous metal complex method.

2) ラマン散乱

CLBCO ($x=0.1 \sim 0.6$) のマクロラマン測定の結果を Fig.2-3-13 に示す。置換量 x の増加に伴い、 530cm^{-1} 付近に現れる $\text{O}(4)$ モードの相対強度が減少しているのに対し、 565cm^{-1} 付近に現れるエクストラ $\text{O}(4)$ モードの相対強度は増加している。エクストラ $\text{O}(4)$ モードは Ba ブロック層に置換した La^{3+} により変位させられた $\text{O}(4)$ モードであり、強度の増大は x に比例して Ba サイト中の La^{3+} 量が増加している事を示している。 290cm^{-1} と 430cm^{-1} 付近に現れる CuO_2 面に関係したモード ($\text{O}(2)$ の out-of-phase モード) の強度が、置換量 x の増加に伴い減少している。これは、ラマン散乱強度が CuO_2 面上のキャリア濃度に反比例するというスクリーニング効果により解釈でき[16]、 Ca 置換の Y123 系と同じく、希土類サイトでの $\text{Ca}^{2+}/\text{La}^{3+}$ 置換により発生するホールが、置換量 x に応じて CuO_2 面へ注入される事を意味している[17]。

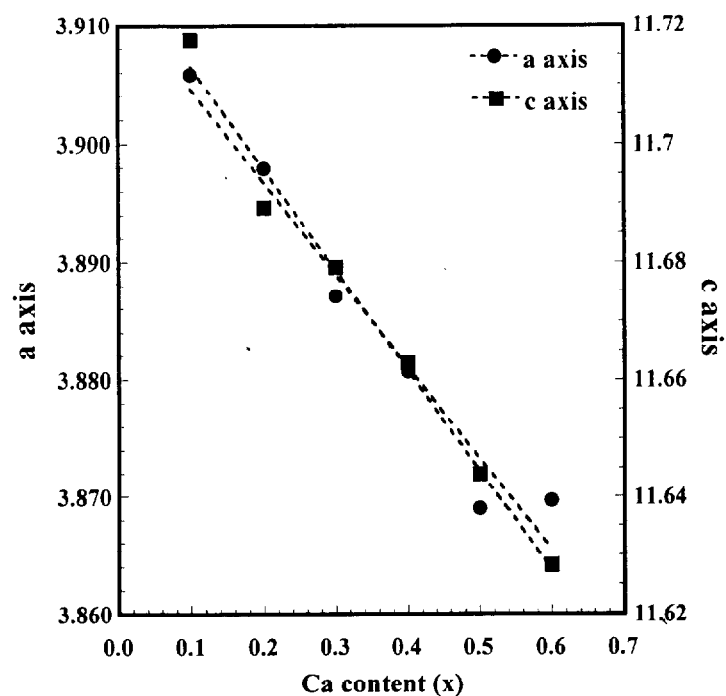


Fig. 2-3-12 Variation of the a and c lattice parameter as a function of Ca content (x) in $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ with $x = 0.1 - 0.6$.

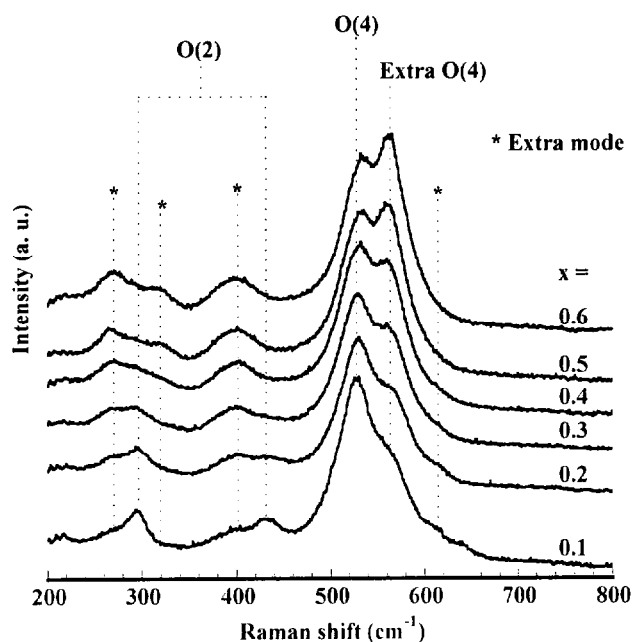


Fig. 2-3-13 Raman spectra of $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ polycrystalline samples with $x = 0.1 - 0.6$ prepared by amorphous metal complex method.

3) 酸素量

CLBCO での酸素量変化は Ba サイト中の La^{3+} 量と強く関係している。Cu 鎖の酸素空孔へ酸素導入する事で、Ba サイトでの置換による局所的な電荷のずれを補償している[18]、 La^{3+} 置換量の増加に伴い酸素量も増加する事になる。実際、Fig.2-3-14 に示すように、本試料に対しクーロメトリ法により測定された酸素量(7+d) (縦軸: 左側)と酸素量を元に計算された平均 Cu 価数(2+p) (縦軸: 右側)は、Ba サイト中の La^{3+} 量に対応する置換量 x に応じて増加している[19]。

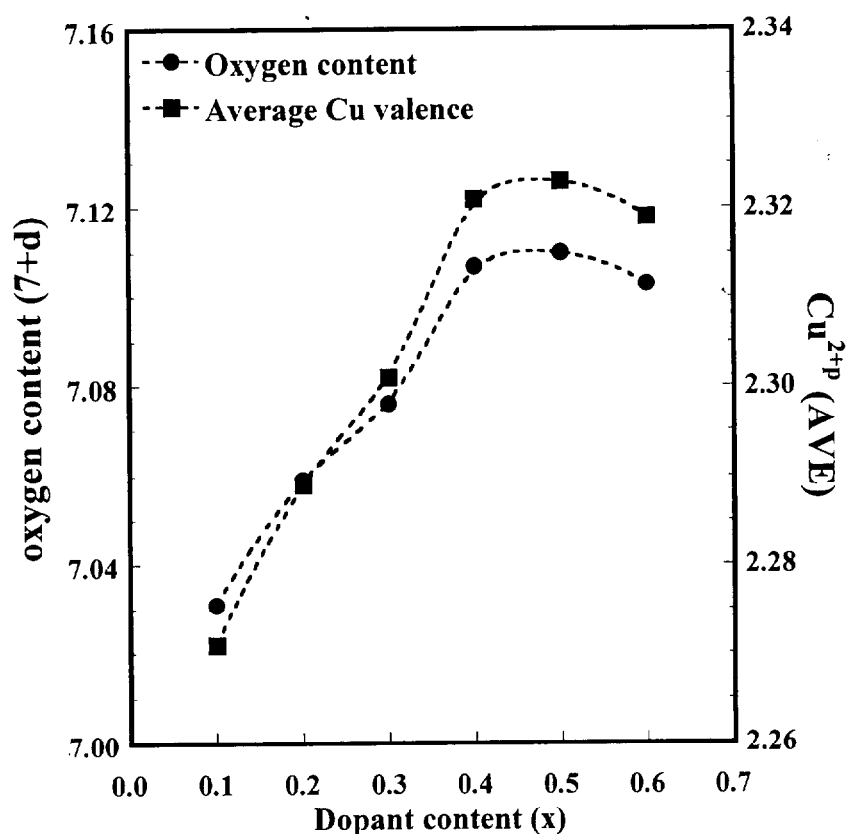


Fig. 2-3-14 Variation of oxygen content (7+d) and average Cu valence (2+p) as a function of dopant content (x) in $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ with $x = 0.1 - 0.6$.

4) 超伝導転移温度 (T_c)

Fig.2-3-15 に、 $x=0.1 \sim 0.6$ までの超伝導転移温度(T_c)の変化を示す。 T_c は、 $x=0.1$ での 39.7K から $x=0.4$ での 78.7K まで上昇し、その後 $x=0.5 \sim 0.6$ では 80~81K と一定になった。すなわち、アンダードープ領域は 0.1~0.4 であり、最適ドープ領域が 0.4~0.6 付近にあると考えられる。

Y123 系でのホール注入は、Cu 鎖サイトの酸素量と配列の仕方と密接に関係している[20]。今回の条件で作製した CLBCO では、Cu 鎖酸素量の変化は、前項 3)でも述べたように、置換した La^{3+} に対する電荷補償に寄与し、実際のホール注入は希土

類サイト上での $\text{Ca}^{2+}/\text{La}^{3+}$ 置換が寄与していると考えられる。そのため、注入されるホール量は置換量 x に従い増加し、超伝導転移温度も Fig.2-3-15 のように上昇する。この CuO_2 面へのホール注入量の増加は、2)で述べた CuO_2 面のラマン強度変化の減少に対応しており、2)の考察とも一致する。また、 Ca^{2+} 置換量によるホール注入が超伝導に寄与している事は、磁化測定で得られた H_{c1} から見積もられた超伝導凝縮対密度(n_s)の増加からも明らかである[21]。

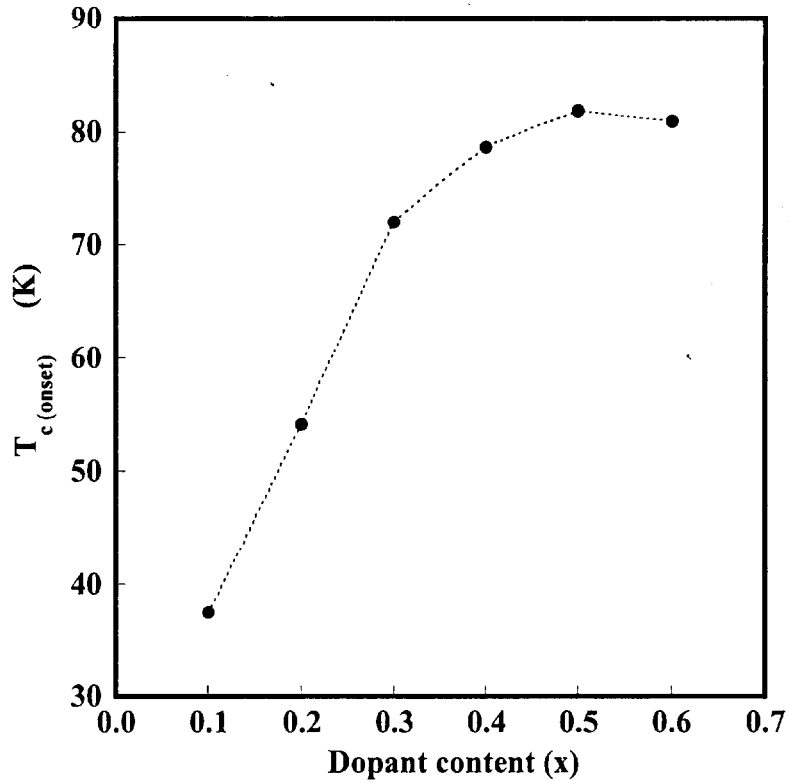


Fig. 2-3-15 Variation of the superconducting transition onset temperature (T_c) as a function of dopant content (x) in $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ with $x = 0.1 - 0.6$.

2-5 結論

本章では、複数の金属元素から構成される CLBCO 系酸化物超伝導体の高純度作製方法について検討し、得られた試料についてキャラクターゼーションを行った。

アモルファス金属錯体法を用いる事で、固相法では合成が困難であった高 Ca 濃度試料の作製に成功し、この方法が CLBCO 試料に代表される複雑組成を持つ複合酸化物の合成に対し有効な合成手法である事を示した。

次に複素帯磁率法ならびにラマン分光法を用いる事で、微妙な焼成条件の違いが CLBCO での Cu 鎖サイトの酸素欠陥を発生させ、試料の超伝導特性に大きな影響を与える事を明らかにした。試料の結晶粒を数 μm 程度の均一な粒として形成させ、十分な酸素の拡散を達成させる事で、Cu 鎖サイトの欠陥を抑制した超伝導的に単相試料を得る事に成功した。

酸素 1 気圧下での作製条件では、置換量 x が 0.1~0.6 の間 CLBCO 単相試料を得る組成領域である事を明らかにした。この組成領域の試料について、置換に伴う結晶構造の変化を確認する事ができた。複素帯磁率法より決定された超伝導転移温度(T_c)は Ca 置換量の増加と共に増加し、 $x=0.5\sim 0.6$ で最適ドープ領域である 80K 付近で一定になる傾向を示した。 T_c の変化は、希土類サイトへ Ca^{2+} 置換により発生したホールが CuO_2 面に注入される事に対応し、ラマン散乱での CuO_2 面のスクリーニング効果ならびに磁化曲線より見積もられた超伝導凝縮対密度(n_s)の置換による変化とも整合した。

以上のように、アモルファス金属錯体法による前駆体合成と結晶粒子中の十分な酸素拡散を可能にする焼成条件とを組み合わせる事で、これまで得る事が出来なかった高純度 CLBCO 試料の合成に成功し、最大置換量ならびにより精度の高い結晶構造と超伝導特性に関する情報を得る事に成功した。

文献

- [1] 立木昌、藤田敏三 編, 高温超伝導の科学, 裳華房 (1999)
- [2] D. Goldschmidt, G.M. Reisner, Y. Direktovitch, A. Kinzhnik, E. Gartstein, G. Kimmel, Y. Eckstein, Phys. Rev. B 48 (1993) 532.
- [3] D. Goldschmidt, A. Kinzhnik, Y. Direktovitch, G.M. Reisner, Y. Eckstein, Phys. Rev. B 49 (1994) 15928.
- [4] D. Goldschmidt, Y. Direktovitch, A. Kinzhnik, Y. Eckstein, Phys. Rev. B 52 (1995) 12982.
- [5] O. Chmaiszen, J. D. Jorgensen, S. Short, A. Kinzhnik, Y. Eckstein, H. Shaked, Nature 397 (1999) 45.
- [6] O. Chmaiszen, Y. Eckstein, C. G. Kuper, Phys. Rev. B 63 (2001) 174510.
- [7] M.Kakihana, J. Sol-Gel Sci. Technol. 6 (1996) 7.
- [8] <http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/powderx>
- [9] 垣花真人, 八島正知, 吉村昌弘, 分光研究, 43 (1994) 320.
- [10] 間崎啓匡, 粉体粉末冶金, 44 (1988) 811.
- [11] M. Kakihana, M. Yoshimura, H. Mazaki, H. Yasuoka, L. Börjesson, J. Appl. Phys. 71 (1992) 3904.
- [12] F. Keller-Berest, S. Megtert, G. Collin, P. Monod, M. Ribault, Physica C 161 (1989) 150.
- [13] M. Kakihana, L. Börjesson, S. Eriksson, P. Svedlindh, P. Norling, Phys. Rev. B 40 (1989) 6787.
- [14] W. Assmus, W. Schmidbauer, Supercond. Sci. Technol., 6 (1993) 555
- [15] C. U. Segre, B. Dabrowski, D. G. Hinks, K. Zhang, J. D. Jorgensen, M. A. Beno, I. K. Schuller, Nature 329 (1987) 227.
- [16] M. Kakihana, M. Osada, M. Käll, L. Börjesson, H. Mazaki, H. Yasuoka, M. Yashima, M. Yoshimura, Phys. Rev. B 53 (1996) 11796.
- [17] 那須野善之, 長田実, 垣花真人, 安岡宏, 栃原信二郎, 間崎啓匡, 藤森宏高, 八島正知, 吉村昌弘, 粉体および粉末冶金, 43 (1996) 1065.
- [18] 中井泉, 泉富士夫, 固体物理, 22 (1987) 989.
- [19] 山口愛, 防衛大学校修士論文, (2001) p23.
- [20] R. J. Cava, A. W. Hewat, E. A. Hewat, B. Batlog, M. Marezio, K. m. Rabe, J. J. Krajewski, W. F. Peck, Jr., L. W. Rupp, Jr, Physica C 165 (1990) 419.
- [21] 田中仁人, 防衛大学校修士論文, (2002) p59.

第3章

第3章 ラマン散乱による CLBCO 系酸化物超伝導体の局所構造の観察

3-1 緒言

銅系酸化物超伝導体の結晶構造を知る上で、X 線や中性子線回折は欠かす事のできない。しかしながら、回折法は結晶の回折現象に基づいているので、これを有効に利用するには、結晶構造としてある秩序の長周期的な秩序や周期性が保たれている必要がある。これに対して、ラマン散乱は散乱現象を利用しているので、中間的な周期構造に対しても有効である。ラマン散乱の特徴が有効に生かされた例として、Iliev らによる $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ 系における Cu 鎖ブロック層内での酸素の配列様式をラマン分光学的に議論した研究例がある[1]。長距離的な秩序や周期性が保たれているとは言い難い微妙な酸素欠陥や局所的な酸素配列の乱れを検出するのにラマン散乱は有効であるとされた。

本研究で取り扱う CLBCO 系酸化物超伝導体のラマンスペクトルにおいても、置換により各サイト近傍の対称性が低下する事により誘起されたエクストラモードが多数観測され、CLBCO 結晶が本質的に内包する局所的な構造歪みが精度よく検出されたものといえる。一方、通常の X 線回折法でこのような局所構造歪みを観測するのは、困難である(第2章、Fig.2-3-13)。

本章では、単結晶ならびに高純度多結晶試料の偏光測定を実施し、置換により誘起されたエクストラモードを抽出し(3-3-1)、エクストラモードがどのブロック層(希土類ブロック層ならびに Ba ブロック層)に属するのかを明らかにする(3-3-2)と共に、エクストラモードの振動型に参加する原子サイトの帰属を試みた(3-3-3)。

3-2 実験

3-2-1 結晶構造での原子表記ならびにラマン測定での散乱配置表記

1) 結晶構造での原子表記

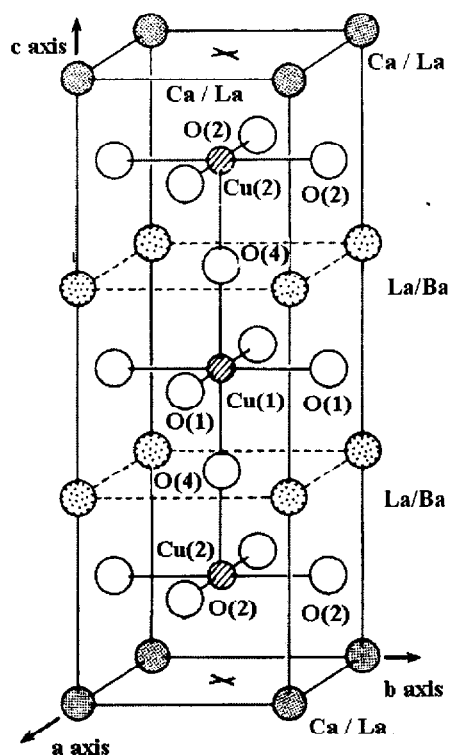


Figure 3-2-1
Crystal structure of
(La_{1-x}Ca_x)(Ba_{1.75-x}La_{0.25+x})Cu₃O_{7+d}

CLBCO 系酸化物超伝導体の基本構造(正方晶 YBa₂Cu₃O₆(空間群:P4/mmm))に相当)を Fig.3-2-1 に示す。各原子の表記と定義を Table 3-2-1 に示す。

Table 3-2-1 Notation of atoms in (La_{1-x}Ca_x)(Ba_{1.75-x}La_{0.25+x})Cu₃O_{7+d} crystal structure.

Notation	Definition
Ca/La	Ca ²⁺ /La ³⁺ in Rare-earth block layer
La/Ba	La ³⁺ /Ba ²⁺ in Ba block layer
Cu(1)	Cu in Cu chain block layer
Cu(2)	Cu in Cu plane
O(1)	Oxygen in Cu chain block layer
O(2)	Oxygen in Cu plane
O(4)	Apical oxygen

2) ラマン測定での散乱配置表記

本論文を通して、散乱配置は Porto 表記法を用いて $z(xy)\bar{z}$ のように記述した(Fig. 3-2-2)。ここで、 $z(xy)\bar{z}$ は、 x 軸方向に偏光した光 I を z 軸に沿って入射させ、 $\bar{z}$ 軸方向に後方散乱されてくる光のうち、 y 軸方向に偏光した散乱光 S を検出する事を意味する。偏光配置における座標軸(x 、 y 、 z)は、結晶軸(a 、 b 、 c)と一致させた。

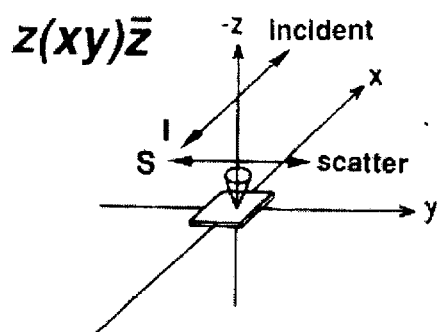


Figure 3-2-2
Geometric relationship between incident and scattered beam on the $z(xy)\bar{z}$ scattering configuration.

3-2-2 単結晶試料

本章で使用した $(\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})(\text{Ba}_{1.25}\text{La}_{0.75})\text{Cu}_3\text{O}_y$ バルク単結晶は、東北大学・小池研究室において、溶媒移動浮遊帯域(TSFZ)法により育成されたものである[2]。表記の組成は、ICP(Inductively Coupled Plasma)発光分析より決定された[2]。結晶内に十分な酸素を導入するために、高酸素圧下(1000 気圧)でのアニールが行われた[3]。本単結晶の空間群、格子定数、超伝導転移温度(T_c)、酸素量(y)を Table 3-2-2 に、また単結晶 X 線回折から決定された結晶構造データを Table 3-2-3 に示す。

Table 3-2-2 Space group, Lattice parameter, T_c and oxygen content for CLBCO single crystal annealed at 430 °C for 48 h in 1000 bar of O_2 [2,3].

Space group	P4/mmm
(Crystal structure)	(Tetragonal)
Lattice parameter (Å)	$a = 3.8744(11)$
	$c = 11.649(3)$
T_c (K)	73
Oxygen content (y)	7.12

Table 3-2-3 Functional atomic coordination in the c direction (z), Site occupancy factor (OF), Equivalent thermal parameter ($B \text{ nm}^2$) and Isotropic thermal parameter ($B_{\text{eq}} \text{ nm}^2$) for CLBCO single crystal annealed at 430 °C for 48 h in 1000 bar of O_2 [2,3].

Site	Parameter	Value
Ca/La (1/2, 1/2, 1/2)	B_{eq}	0.0066(2)
La/Ba (1/2, 1/2, z)	z	0.18282(7)
	B_{eq}	0.01558(23)
Cu(1) (0, 0, 0)	B_{eq}	0.02543(56)
Cu(2) (0, 0, z)	z	0.34877(11)
	B_{eq}	0.00619(24)
O(1) (1/2, x, 0)	x	0.066(10)
	B	0.040(8)
	OF	0.28(2)
O(2) (1/2, 0, z)	z	0.36426(41)
	B_{eq}	0.0088(8)
O(4) (x, x, z)	x	0.0729(28)
	z	0.1594(8)
	B	0.0069(23)

3-2-3 多結晶試料

1) 偏光測定用試料

本章で用いた $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ 偏光測定用多結晶試料は、アモルファス金属錯体法により作製した。焼成は、酸素 1 気圧下で行い、顕微ラマン測定に必要な約 5~10 μm まで結晶粒径を成長させるため、940°C、48 時間とやや高めの温度と長めの時間で行った。アニールは、酸素1気圧下、400°Cで行い、結晶内に酸素を十分に導入するため、72 時間と長めに行った。

2) マクロ測定用試料

3-2-2 に示した多結晶試料のうち A と B は、第 2 章と同様に、アモルファス金属錯体法により作製された。詳しい作製条件は、第2章と同じである。また C については、V. Petrykin 氏より提供された錯体重合法により作製された試料である[4]。

Table 3-2-4 Polycrystalline samples used in the section 3-3-2

Sample number	Sample name	Substituted Block	Compound
A	CLBCO	Rare-earth and Ba	$(\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})(\text{Ba}_{1.25}\text{La}_{0.75})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$
B	La123ss	Ba	$\text{La}(\text{Ba}_{1.25}\text{La}_{0.75})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$
C	La123	Non-substitution	$\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$

3-2-4 ラマンスペクトル測定

ラマンスペクトルの測定は、Jobin-Yvon/愛宕物産製 T64000 ラマン分光システムにより行われた。ラマンスペクトルの励起には Spectra Physics 製 Ar+レーザーの 514.5nm 線を用いた。

(顕微ラマン測定)

ビーム・スプリッターにより入射レーザー光の特定の偏光成分のみを取り出した後、顕微ラマン測定では長焦点対物レンズ $\times 90$ (NA=0.75) を用いて、サンプル上で $1 \sim 2 \mu\text{m}$ のスポットになるように集光させた。散乱光は、ポラロイド偏光子によるアナライザーを通過させ、特定の偏光成分のみを後方散乱配置により取り出した。入射レーザー光の出力は、試料表面上で約 $2 \text{mW}/\text{cm}^2$ となるように調整した。

(マクロラマン測定)

マクロラマン測定では、試料表面上でスポット径が約 $100 \mu\text{m}$ になるように集光させ、後方散乱配置により散乱光を測定した。入射レーザー光の出力は、試料表面上で約 $8 \text{mW}/\text{cm}^2$ となるように調整した。

(分光・検出システム)

散乱光の分光は、トリプルスペクトロメーターを用いた。低波数領域でのレイリー光ならびに迷光を除去するため、最初の2段のモノクロメーター(焦点距離: 640mm)を差分散モードで用い、3段目のモノクロメーター(焦点距離: 640mm)により散乱光を分光した。散乱光の検出は、液体窒素で冷却した CCD(電荷結合素子)検出器を用いた。露光時間は、顕微ならびにマクロラマン測定とも 15~30 分とした。

3-3 結果と考察

3-3-1 正規モードとエクストラモードの分類

一方、CLBCO 系酸化物超伝導体は複数の金属元素が固溶した系であり、Y1236 理想結晶から予想されるフォノンモード(正規モード)に加え、置換に伴う局所的な対称性の低下によって誘起される多くのフォノンモード(エクストラモード)が出現する。CLBCO 系の基本構造は、正方晶の Y1236 である。正方晶 Y1236 の主なフォノンモードは、局所的な歪みを持たない理想的な結晶構造に基づいた因子群解析と実測ならびに計算による結果から、ほぼ完全に帰属がなされている[5]。

本節では、CLBCO の単結晶を用いた偏光ラマン測定から、観測されたモードについて、正規モードとエクストラモードとに分類し、次に多結晶試料を用いた偏光ラマン測定から、両モードに対する置換量依存性を調査する。

1) 単結晶試料の偏光ラマン測定

CLBCO 単結晶に対し偏光ラマン測定を行った。観測されたラマンモードの本数と偏光依存性について以下に述べる。ここで正規モードは“R”、エクストラモードを“E”と表記する。

(1) $y(zz)\bar{y}$ (Fig. 3-3-1(a))

$y(zz)\bar{y}$ の散乱配置では、全部で 9 本のピーク(R1, 2, 6, 7 および E1, 3, 4, 5, 6)が確認された。因子群解析より予想される理想的な正方晶 Y1236 の正規モードの数は 4 本であるので(R1, 2, 6, 7)、残りの 5 本は置換による局所構造変化に誘起されたエクストラモードとなる(E1, 3, 4, 5, 6)。126 cm^{-1} 付近の R1 ならびに 144 cm^{-1} 付近に現れる R2 ピークは、それぞれ La/Ba および Cu(2)に関係した正規モード、432 cm^{-1} 付近のブロードな信号(R6)は in-phase の O(2)の正規モード、そして 530 cm^{-1} 付近の強いピーク(R7)は O(4)の正規モードとして帰属できる。残りの E1(170 cm^{-1})、E3(276 cm^{-1})、E4(316 cm^{-1})、E5(397 cm^{-1})、E6(561 cm^{-1})の各モードは、理想的な Y1236 では出現しないエクストラモードである。

(2) $z(xx)\bar{z}$ 、 $z(yy)\bar{z}$ 、 $y(xx)\bar{y}$ (Fig.3-3-1(b))

$z(xx)\bar{z}$ 、 $z(yy)\bar{z}$ 、 $y(xx)\bar{y}$ の散乱配置において、R2(149, 150 cm^{-1})と R7(517, 522 cm^{-1}) 付近のピークは、それぞれ Cu(2)と O(4)の正規モードとして帰属できる。また、O(2)の out-of phase モードである B_{1g} モードが、290 cm^{-1} 付近にブロードなピーク(R5)として観測された。E1(172, 174 cm^{-1})、E5(398, 400 cm^{-1})、E6(558, 559 cm^{-1})の各モードは、 $y(zz)\bar{y}$ の場合と同様に理想結晶では出現しないエクストラモードであると考えられる。

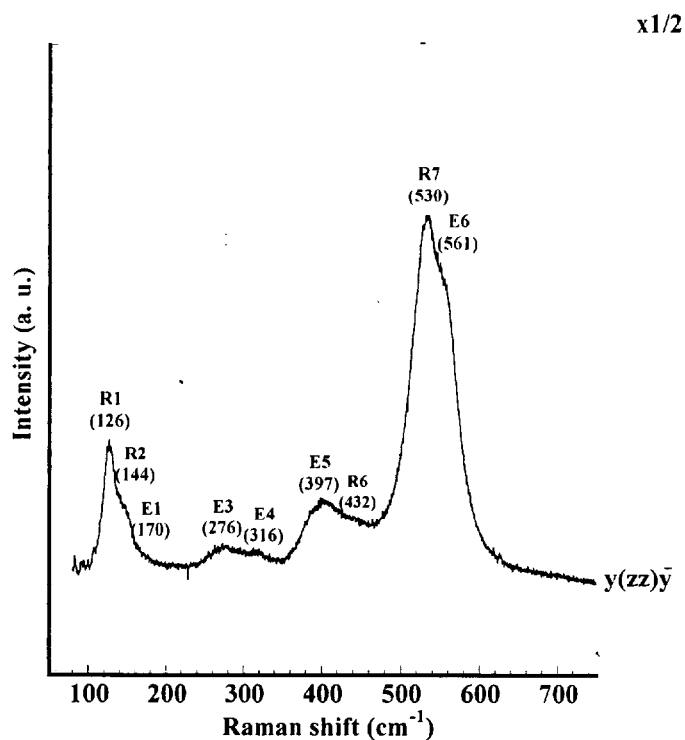


Fig. 3-3-1 (a) Polarized micro-Raman spectrum of $(\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})(\text{Ba}_{1.25}\text{La}_{0.75})\text{Cu}_3\text{O}_{7.12}$ single crystal at room temperature under the $y(zz)\bar{y}$ scattering configuration.

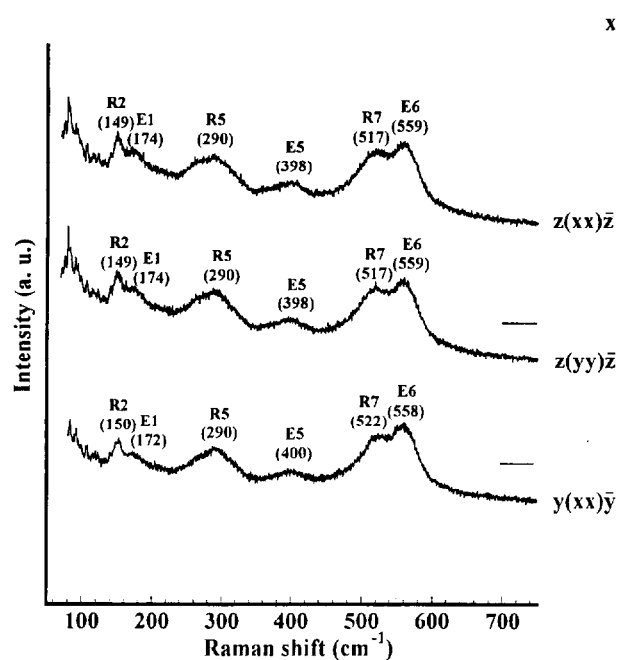


Fig. 3-3-1 (b) Polarized micro-Raman spectra of $(\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})(\text{Ba}_{1.25}\text{La}_{0.75})\text{Cu}_3\text{O}_{7.12}$ single crystal at room temperature under the $z(xx)\bar{z}$, $z(yy)\bar{z}$ and $y(xx)\bar{y}$ scattering configuration.

(3) $y(xz)\bar{y}$, $y(zx)\bar{y}$ (Fig. 3-3-1(c))

$y(xz)\bar{y}$ と $y(zx)\bar{y}$ の散乱配置において観測された5本のピークのうち、R3(187cm^{-1})と R4(262cm^{-1})ピークは E_g モードであると考えられる。一方、E3(276cm^{-1})、E5(400cm^{-1})、E6(558cm^{-1})は、エクストラモードまたは偏光もれにより観測されたピークと考えられる。

(4) $z(xy)\bar{z}$, $z(yx)\bar{z}$ (Fig. 3-3-1(d))

$z(xy)\bar{z}$ と $z(yx)\bar{z}$ の散乱配置で観測されるモードの対称性は、 $P4/mmm$ のキャラクターテーブルにより B_{2g} である。しかしながら、理想的な正方晶 Y1236 結晶の因子群解析によると、 B_{2g} モードはラマン活性モードとしては現れない。したがって、CLBCO のスペクトルで観測された 200cm^{-1} 付近の非対称なピーク(E2)と 556cm^{-1} 付近の微弱なブロード気味のピーク(E6)は、エクストラモードまた偏光もれにより観測されたピークと考えられる。

2) CLBCO 多結晶試料 ($x=0.0\sim0.6$) の偏光ラマン測定

Fig.3-3-2 (a) および (b)に $y(zz)\bar{y}$ および $y(xx)\bar{y}$ の各散乱配置で測定した CLBCO $x=0.0\sim0.6$ 試料のラマンスペクトルを示す。1)の単結晶測定で分類した正規モードとエクストラモードについて、以下に補足する。

(1) 正規モード

$y(zz)\bar{y}$ において観測された La/Ba(R1)、Cu(2)(R2)、O(2)の in-phase(R6)および O(4)(R7)として帰属される正規モードのうち、 CuO_2 面に関係する O(2)の in-phase モードの強度は、置換量 x の増加に従いスクリーニング効果[6]により低下する。置換量 x が増大するにつれて O(4)モードは高波数側に 5cm^{-1} 程度シフトしたが、その他の正規モードの位置はほとんど変化しなかった。一方、 $y(xx)\bar{y}$ 配置では、Cu(2)(R2)、O(2)の out-of-phase(R5)モードならびに O(4)(R7)モードが確認され、O(2)の out-of-phase モードの強度はスクリーニング効果により置換量 x の増大と共に低下した。

(2) エクストラモード

$y(zz)\bar{y}$ および $y(xx)\bar{y}$ の各散乱配置とも、E1(170cm^{-1})、E3(280cm^{-1})、E4(325cm^{-1})、E5(400cm^{-1})、E6(565cm^{-1}) および E7(610cm^{-1})付近にエクストラモードが確認できる。E1 および E3～E6 モードは、置換量 x の増加に応じて概ね成長していることから、希土類ならびに Ba ブロック層への置換により発生したエクストラモードであると考えられる。また、E7 については、Cu 鎖ブロック層での酸素配列の乱れにより誘起された O(1)モードであると考えられる。

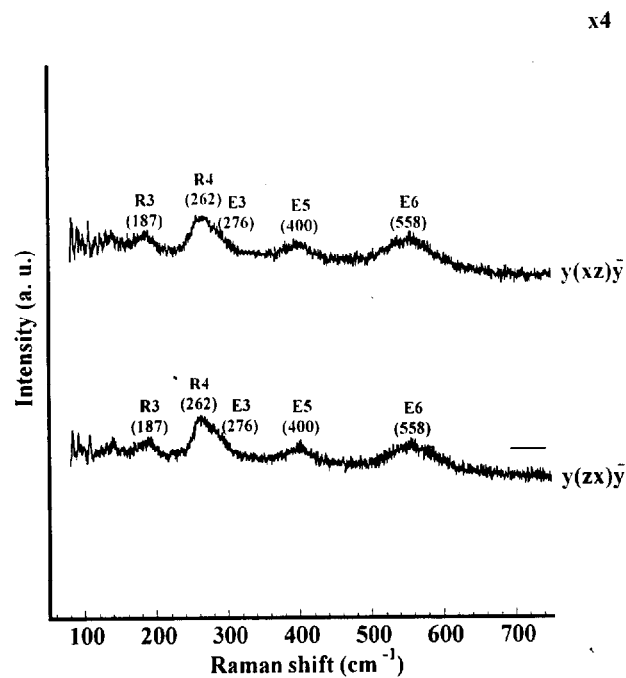


Fig. 3-3-1 (c) Polarized micro-Raman spectra of $(\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})(\text{Ba}_{1.25}\text{La}_{0.75})\text{Cu}_3\text{O}_{7.12}$ single crystal at room temperature under the $y(xz)\bar{y}$ and $y(zx)\bar{y}$ scattering configuration.

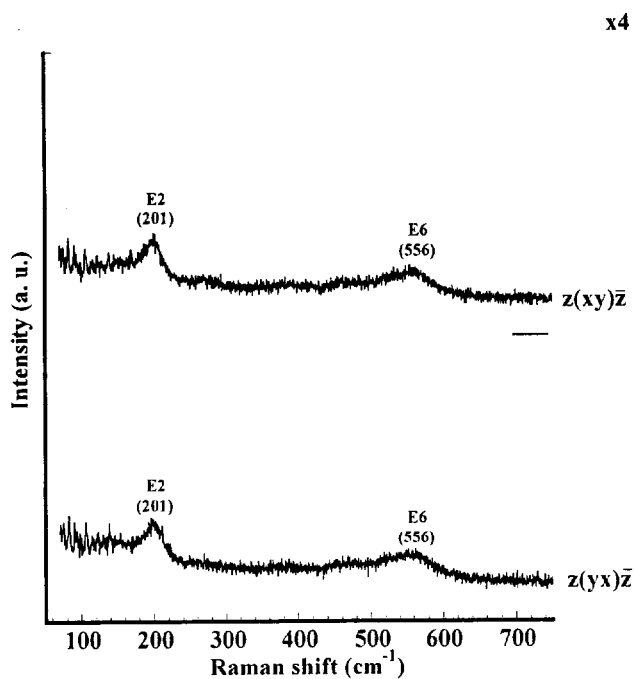


Fig. 3-3-1 (d) Polarized micro-Raman spectra of $(\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})(\text{Ba}_{1.25}\text{La}_{0.75})\text{Cu}_3\text{O}_{7.12}$ single crystal at room temperature under the $z(xy)\bar{z}$ and $z(yx)\bar{z}$ scattering configuration.

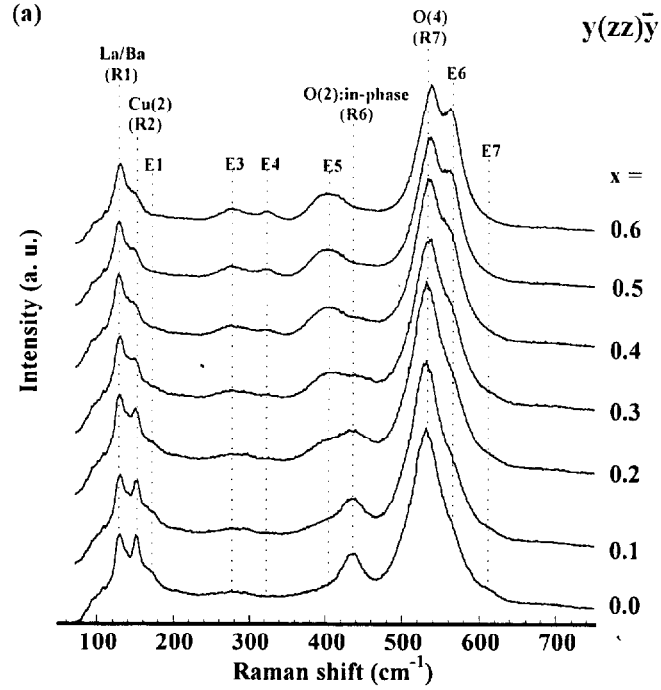


Fig. 3-3-2 (a) Polarized micro-Raman spectra of $(\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})(\text{Ba}_{1.25}\text{La}_{0.75})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ polycrystalline samples with $x = 0.0 - 0.6$ at room temperature under the $y(\bar{z}z)y$ scattering configuration.

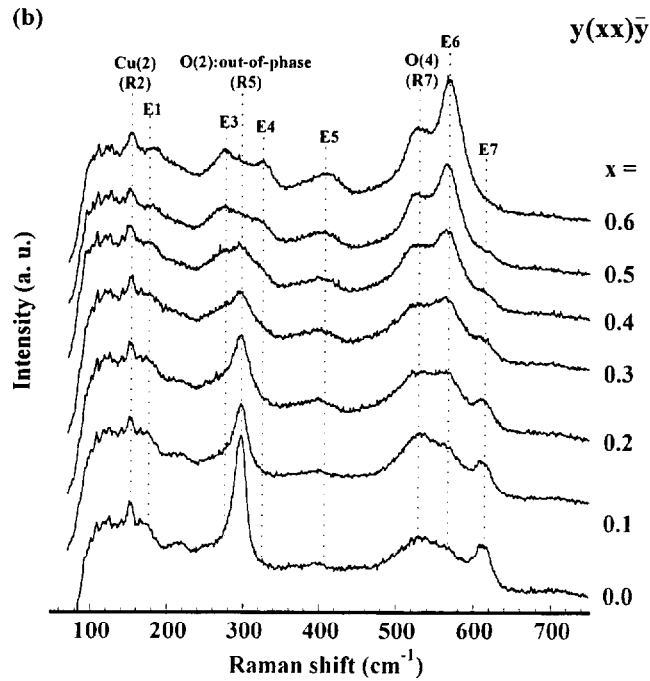


Fig. 3-3-2 (b) Polarized micro-Raman spectra of $(\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})(\text{Ba}_{1.25}\text{La}_{0.75})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ polycrystalline samples with $x = 0.0 - 0.6$ at room temperature under the $y(\bar{x}x)y$ scattering configuration.

Table 3-3-1 (a)に示した理想的な Y1236 の因子群解析結果[5]ならび Table 3-3-1 (b)に示した実測値[7]を参照する事により、CLBCO における正規モード(R1～R7)とエクストラモード(E1～E7)を Table 3-3-2 のようにまとめた。

ここで観測された7本のエクストラモードの起源に、すなわち希土類または Ba ブロック層への置換のどちらに関係しているかについて次節で議論する。

Table 3-3-1(a) List of site symmetry for tetragonal YBa₂Cu₃O₆ [P4/mmm (D_{4h}¹)] [5].

Atom	Wyckoff notation	Irreducible representation
Cu(1)	1a	$A_{2u} + E_u$
Y	1d	$A_{2u} + E_u$
O(2)	2g	$A_{1g} + E_g + A_{2u} + E_u$
Cu(2)	2g	$A_{1g} + E_g + A_{2u} + E_u$
Ba	2h	$A_{1g} + E_g + A_{2u} + E_u$
O(4)	4i	$A_{1g} + B_{1g} + 2E_g + A_{2u} + B_{2u} + 2E_u$
O(1)	2f	$A_{2u} + B_{2u} + 2E_u$
Total for tetragonal YBa₂Cu₃O₆		
Mode	Irreducible representation	
Acoustic	$A_{2u} + E_u$	
Infrared	$5A_{2u} + 6E_u$	
Raman	$4A_{1g} + B_{1g} + 5E_g$	
Silent	B_{2u}	

Table 3-1-1 (b) Raman-allowed phonons of tetragonal YBa₂Cu₃O₆ [P4/mmm (D_{4h}¹)] [7].

Symmetry	Phonon frequency (cm⁻¹)	Atom
A_{1g}	115	Ba
	145	Cu(2)
	454	O(2) in-phase
	472	O(4)
B_{1g}	341	O(2) out of-phase

Table 3-3-2 Raman shifts for $(La_{1-x}Ca_x)(Ba_{1.75-x}La_{0.25+x})Cu_3O_{7+d}$

Polarization geometry	Component of polarizability tensor	Symmetry of phonon	Observed Phonon Raman mode (cm ⁻¹)													
(La _{0.5} Ca _{0.5})(Ba _{1.25} La _{0.75})Cu ₃ O _{7.12} Single crystal																
y(zz) $\bar{y}$	α_{zz}	A _{1g}	126	144	170	-	-	-	276	-	316	397	432	530	561	-
y(xx) $\bar{y}$	α_{xx}	A _{1g}	-	150	172	-	-	-	-	290	-	400	-	522	558	-
z(xx) $\bar{z}$, z(yy) $\bar{z}$	α_{xx}, α_{yy}	A _{1g}	-	149	174	-	-	-	-	290	-	398	-	517	559	-
z(xy) $\bar{z}$, z(yx) $\bar{z}$	α_{xy}, α_{yx}	B _{2g}	-	-	-	-	201	-	-	-	-	-	-	-	556	-
y(xz) $\bar{y}$, y(zx) $\bar{y}$	α_{xz}, α_{zx}	E _g	-	-	-	-	187	-	262	276	-	-	400	-	558	-
(La _{1-x} Ca _x)(Ba _{1.75-x} La _{0.25+x})Cu ₃ O _{7+d} Polycrystalline samples (x = 0.0 - 0.6)																
y(zz) $\bar{y}$	α_{zz}	A _{1g}	128	153	172	-	-	-	277	-	323	404	435	532	565	611
y(xx) $\bar{y}$	α_{xx}	A _{1g}	153	177	-	-	-	-	275	296	325	406	-	528	567	614
Raman mode determine by YBa ₂ Cu ₃ O ₆ single crystal (cm ⁻¹) [Ref. 7]			R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7							
			(Cu(2) $\bar{A}_{1g}$)	(La/B $a_1\bar{A}_{1g}$)	(E _g)	(E _g)	(O(2): B_{1g})	(O(2): $\bar{A}_{1g}$)	(O(4): $\bar{A}_{1g}$)							
Raman mode unexpected from tetragonal YBa ₂ Cu ₃ O ₆ structure			-	-	E1	-	E2	-	E3	-	E4	E5	-	-	E6	E7

3-3-2 希土類および Ba ブロック層での置換により誘起されるエクストラモード

エクストラモードは、希土類ブロック層での $\text{Ca}^{2+}/\text{La}^{3+}$ 置換によるモードと Ba ブロック層での $\text{La}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$ 置換によるモードとに分類できる。置換を伴わない基本物質である $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ (La123)、Ba ブロック層置換系である $\text{La}(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ (La123ss) および CLBCO 試料のスペクトルを相互比較する事により、エクストラモードの起源について考察する。

Fig.3-3-3 に、 $x=0.50$ の CLBCO (A)、 $x=0.5$ の La123ss (B)、そして La123 (C) の $200 \sim 800\text{cm}^{-1}$ の範囲でのラマンスペクトルを示す。図中の R5～R7 と E3～E7 は、それぞれ正規モードとエクストラモードを表し、Table 3-3-2 で示した番号に対応している。

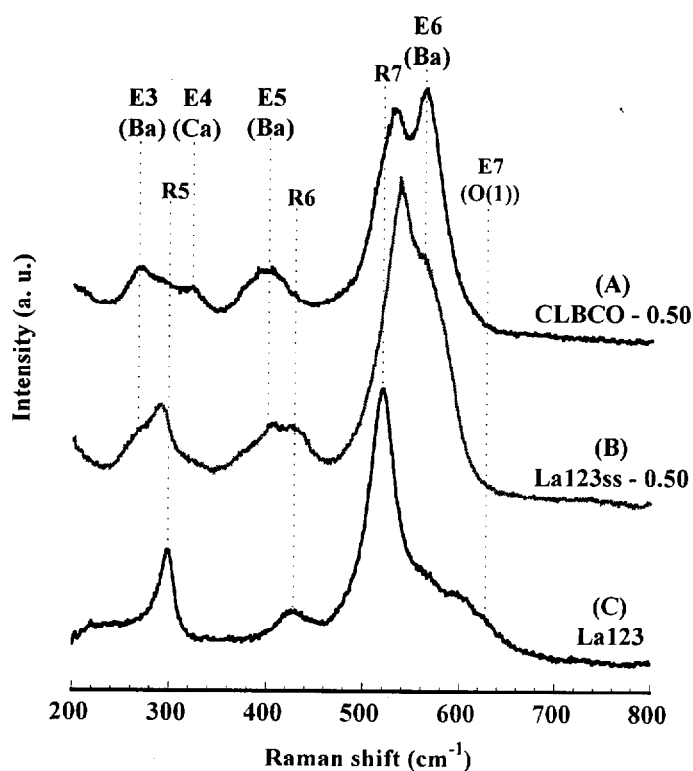


Fig. 3-3-3 Raman spectra of $(\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})(\text{Ba}_{1.25}\text{La}_{0.75})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ (CLBCO-0.5) (A), of $\text{La}(\text{Ba}_{1.25}\text{La}_{0.75})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ (La123ss-0.5) (B), $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ (La123) (C) [4] polycrystalline samples at room temperature.

1) 希土類ブロック層での $\text{La}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$ 置換により誘起されたエクストラモード

組成面での CLBCO と La123ss との違いは、希土類ブロック層での Ca^{2+} 置換の有無だけである。Fig.3-3-3 中の CLBCO(A)と La123ss(B)のラマンスペクトルを比較すると、CLBCO(A)において 325cm^{-1} 付近に現れる E4 は La123ss(B)では観測されないで、E4 は希土類ブロック層での Ca^{2+} 置換により誘起されたエクストラモードであると考えられる。

2) Ba ブロック層での $\text{La}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$ 置換により誘起されたエクストラモード

Ba ブロック層への La^{3+} 置換による効果を確認する。Fig.3-3-3 中の La123ss(B)と La123(C)について比較する事により、La123ss(B)で観測される E3 (268cm^{-1})、E5 (400cm^{-1})、E6 (565cm^{-1})は La123(C)では観測されないで、E3、E5 および E6 は、Ba ブロック層への La^{3+} 置換により誘起されたエクストラモードであると考えられる。E3、E5 および E6 は、CLBCO(A)においてもほぼ同じ位置で観測されている。

La123(C)のラマンスペクトルにおいて観測されている $520\sim 610\text{cm}^{-1}$ 付近の幅広いバンド E7 は、Cu 鎖ブロック層の酸素配列の乱れに起因するものであり、元素置換に関係するエクストラモードとは区別して考えた。

以上の結果を Table 3-3-3 にまとめて示す。 $200\sim 800\text{cm}^{-1}$ の範囲において Ba ブロック層および希土類ブロック層により誘起されるエクストラモードは 3 本であり、一方、希土類ブロック層での置換により誘起されるエクストラモードは 1 本である。次節において、エクストラモードの振動型に直接参与すると考えられる原子(サイト)について議論する。

Table 3-3-3 Raman shift for CLBCO, La123ss and La123 with the range from 200 to 800 (cm^{-1})

Material	Observed Raman mode (cm ⁻¹)							
	E3	R5	E4	E5	R6	R7	E6	E7
La123	-	290	-	-	430	519	-	520-610
La123ss	276	290	-	400	430	535	570	610
CLBCO	276	290	325	400	430	530	565	610
Assignment	Extra mode (Ba Block)	O(2) (out-of-phase)	Extra mode (Rare-earth block)	Extra mode (Ba block)	O(2) (in-phase)	O(4)	Extra mode (Ba block)	Extra mode (O(1))

3-3-3 エクストラモードの振動型に参加する原子サイト

Fig.3-3-4に示すように、CLBCOの基本物質であるY123系において、希土類ブロック層 (a) とBaブロック層 (b) の構造は異なっているので、希土類ブロック層とBaブロック層への置換により出現するエクストラモードの本数や種類も当然異なる。これら2つのブロック層毎にエクストラモードの振動型に参加する原子サイトについて考察する。

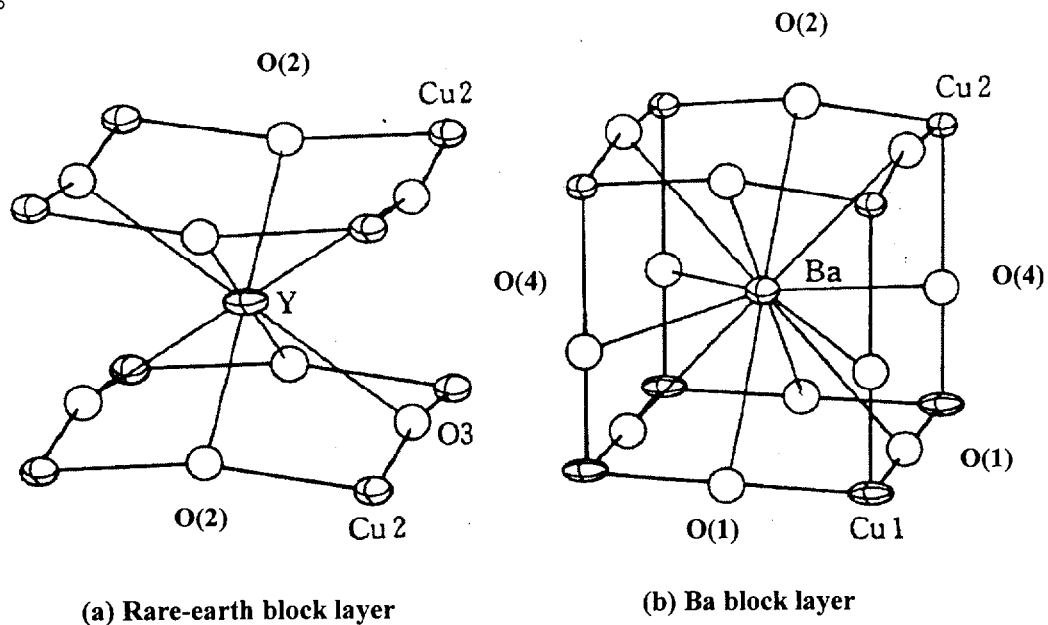


Fig. 3-3-4 Crystal structures of (a) rare-earth block layer and (b) Ba block layer. In the case of CLBCO, Ca/La occupy the position of Y site in rare-earth block layer (a), and La/Ba occupy the position of Ba site in Ba block layer.

1) Ba ブロック層

Ba ブロック層は、Ba サイトを中心に 10 個の酸素とコーナーに 4 つの Cu を有した欠損ペロブスカイ化合物として考える事ができる。CLBCO において 3 価の La が 2 価の Ba で構成される Ba ブロック層へ置換した場合、発生した局所的な電荷のずれを補償するために、置換された La^{3+} 周辺の酸素配位数が増加するか、La と酸素との結合距離が減少する。すなわち、La 置換に伴い Ba ブロック層近傍で局所的な構造変化が発生する。中性子線回折パターンのリートベルト解析から得られた CLBCO (●、■) [8] ならびに La123ss (○、□、◇、△) [9] での各酸素サイトの熱振動パラメーター B を Fig.3-3-5 に示す。置換系 CLBCO および La123ss での Cu 鎖ブロックの O(1) と頂点酸素 O(4) の B 値は、 CuO_2 面の O(2) の B 値に比べ比較的高い値をとる。B 値の高いサイトでは、酸素の欠損や変位の発生がより容易であると推測され、サイト対称性の低下を導き、その結果としてエクストラモードの出現に結びつくと考えられる。一方、無置換系の La123 (×) [10] と Y123 (+) [11]、そして希土類ブロック層への Ca を置換した Y123 ($\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$) (▼) [12] での各酸素サイトの B 値は置換系に比べて小さく、またサイト毎のばらつきも小さいので、結晶構造の乱れは少ないと推定され、エクストラモードが観察されない事実とも整合する [13]。以下、Ba ブロック層内の各サイトに関するエクストラモードについて検討する。

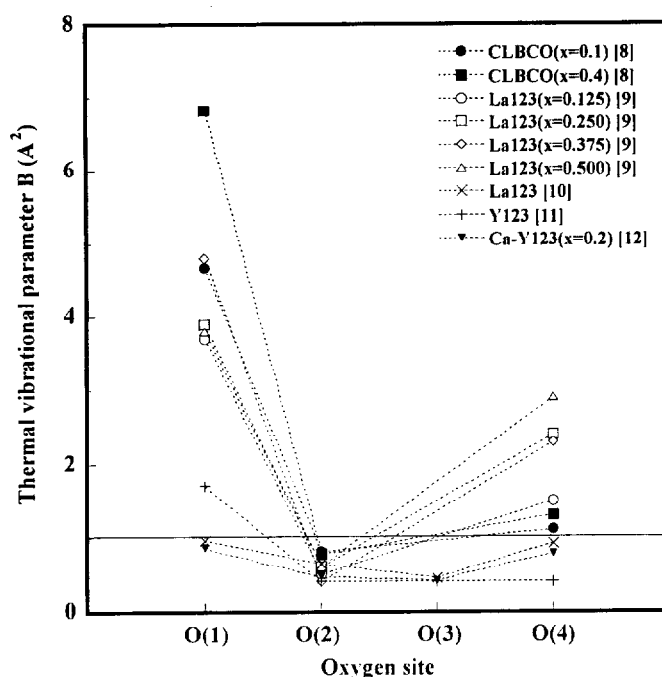


Fig. 3-3-5 Variation with oxygen site of the thermal vibrational parameter of CLBCO ($x=0.1$) (●) and ($x=0.4$) (■) [8], of La123ss ($x=0.125$) (○), ($x=0.250$) (□), ($x=0.375$) (◇) and ($x=0.500$) (△) [9], of La123 (×) [10], of Y123 (+) [11] and of Ca-Y123 ($x=0.2$) (▼) [12].

(1) O(1)サイト

12 配位を取り易い La^{3+} が Ba サイトへ置換した場合、O(1)は空孔サイトを持つことから、外部より酸素を導入し局所的な電荷のずれを補償する。このため、Cu 鎖ブロック上の酸素の配列は不規則な状態となりうる。Y123 系の結晶格子において Cu 鎖ブロックは対称心に位置するため、O(1)は本来ラマン不活性であるが、 La^{3+} 置換に伴う過剰酸素の導入により欠陥により誘起された O(1)モードがエクストラモードとして出現する事がある(例えば E7 モード)[4]。

(2) O(4)サイト

O(4)サイトは、O(1)サイトとは異なり等価な空孔サイトを持たないので、置換による局所的な電荷ずれを補償するために、O(4)は通常位置から La^{3+} の方向へ変位すると推測される。事実、ラマンスペクトルでも変位した O(4)サイトに関するエクストラモードが観測されている。例えば、Fig.3-3-3 (A) で 530cm^{-1} 付近に現れる正規の O(4)モード(R7)に隣接する 565cm^{-1} 付近のピーク E6 は、O(4)サイトに関するエクストラモードである。このモードは、Ba サイトを3価の希土類で置換した $\text{Ln}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) のラマンスペクトルでも観察されている[14,15]。O(4)に関するエクストラモードに関しては、第4章において詳しく議論する。

(3) O(2)サイト

O(2)は Cu(2)と強く結合しており、その B 値は小さく(Fig. 3-3-4)、置換による欠損の可能性は低く、変位の大きさも相対的に小さいと推測される。置換による O(2)に関する欠陥が生じた場合には、出現するエクストラモードの強度は O(4)に関するエクストラモードの強度と比べて弱いと考えられる。例えば、Fig3-3-3 の(A)で観測されている E3(270cm^{-1} 付近)及び E5(400cm^{-1} 付近)は、正規の O(2)モード(290 ならびに 430cm^{-1}) のすぐ近傍に出現していることから、O(2)サイトに関係したエクストラモードと考えられる。

(4) Ba サイト

La^{3+} 置換による Ba サイトに関係したエクストラモードは、観測されたスペクトルの分解能の範囲で確認する事ができなかった。これは、Ba と La の原子量が比較的近いいため、フォノンの質量効果から予測される両イオンに起因するラマンモードの位置が接近し、1本のブロードなモードとして観測されたものと考えられる。 $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_7$ 、 $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_7$ [16]ならびに $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_7$ [18]のような Ba ブロック層置換系においても同様の結果が得られている。

2) 希土類ブロック層

希土類ブロック層の Ca/La サイトは、Y123 の結晶格子では対称心に位置するため、本来ラマン不活性であるが、このサイトへの置換による対称性の低下から、ラマンモードが誘起されうる。Ca/La サイトに近接する酸素は、Cu(2)と強く結合している O(2)であるので、置換による変位の大きさも小さいと推測される。置換により出現するエクストラモードの強度は相対的に弱く、また本数は Ba ブロック層に由来するエクストラモードの本数に比べ少なくなると考えられる。例えば Fig. 3-3-3 の(A)で観測された E4 (320cm^{-1} 付近)は、Ca/La サイトに関係したエクストラモードか、O(2)サイトに関係したエクストラモードのいずれかである。

希土類ブロック層と Ba ブロック層に関係するエクストラモードの数の違いは、Y123 結晶格子におけるブロック層の構造の違いに由来している。これは、Ba ブロック層では置換による影響を受けやすいサイトが多数存在するのに対し、希土類ブロック層では、置換により影響を受けるサイトの数が少数であると事に対応している。

3-4 結論

本章では、CLBCO 酸化物超伝導体で観測されるフォノンラマンモードから元素置換に伴い発生するエクストラモードを抽出し、これらの発生要因とブロック毎での元素置換との関係について検討した。単結晶ならびに多結晶試料を用いた偏光ラマン測定から正方晶 1236 結晶で帰属できる正規モードとエクストラモードとに分別し、ブロック層とエクストラモードの関係について、CLBCO に対し基本物質である $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ (La123) ならびに Ba ブロック層置換系である $\text{La}(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ (La123ss) との比較から、7 本のエクストラモードのサイトに関する起源を考察した。その結果、 320cm^{-1} 付近に出現した希土類ブロック層に関係したモードを除き、残りすべてのエクストラモードは Ba ブロック層への置換に関係したモードであった。Ba ブロック層での置換は、希土類ブロック層に比べ局所構造変化を受ける元素の種類が多くなり、エクストラモードの数も多くなると結論づけられる。

文献

- [1] M. N. Iliev, V. G. Hadjiev, V. G. Ivanov, J. Raman Spectroscopy 27 (1996) 333.
- [2] T. Noji, H. Akagawa, Y. Ono, Y. Koike, J. Low. Temp. Phys. 117, 705 (1999)
- [3] 野地尚、私信.
- [4] V. Petrykin, A. Karpov, V. Poltavec, S. Lee, M. Kakihana, Yu. Tretyakov, Appl. Supercond. 5 (1997) 47.
- [5] G. Burns, F. H. Dacol, P. Freitas, Solid State Commun. 64 (1987) 471
- [6] M. Kakihana, M. Osada, M. Käll, L. Börjesson, H. Mazaki, H. Yasuoka, M. Yashima, M. Yoshimura, Phys. Rev. B 53 (1996) 11796.
- [7] E. T. Heyen, J. Kircher, M. Cardona, Phys. Rev. B 45 (1992) 3037.
- [8] O. Chmaisssen, Y. Eckstein, C. G. Kuper, Phys. Rev. B 63 (2001) 174510.
- [9] J. M. Newsam, A. J. Jacobson, D. P. Mitzi, A. Kapitulnik, D. Xie, W. B. Yelon, Solid State Ionics, 32/33 (1989) 1064.
- [10] M. Izumi, T. Yabe, T. Wada, A. Maeda, K. Uchinokura, S. Tanaka, H. Asano, Phys. Rev. B 40 (1989) 6771.
- [11] R. J. Cava, A. W. Hewat, E. A. Hewat, B. Batlog, M. Marezio, K. m. Rabe, J. J. Krajewski, W. F. Peck, Jr., L. W. Rupp, Jr., Physica C 165 (1990) 419.
- [12] C. Greaves, P. R. Slater, Supercond. Sci. Technol. 2 (1989) 5.
- [13] K. F. McCarty, J. Z. Lin, R. N. Shelton, H. B. Radousky, Phys. Rev. B 41 (1990) 8792.
- [14] R. Nishitani, N. Yoshida, Y. Sasaki, Y. Nishina, Jpn. J. Appl. Phys., 28 (1989) 569.
- [15] N. Yoshida, R. Nishitani, Y. Sasaki, Y. Nishina, Jpn. J. Appl. Phys., 28 (1989) 1757.
- [16] N. Watanabe, K. Kuroda, K. Abe, N. Koshizuka, M. Tagami, Y. Shiohara, Physica C 300 (1998) 301.
- [17] 垣花真人, 長田実, 片野進, 間崎啓匡, 安岡宏, 八島正知, 吉村昌弘, 粉体および粉体粉末冶金, 43 (1996) 195.

第4章

第4章 CLBCO 系酸化物超伝導体の元素置換に対する頂点酸素 [O(4)] モード変化の観察

4-1 緒言

YBa₂Cu₃O_{7-d}(Y123)の CuO₂ 面と CuO 鎖の間に位置する頂点酸素[O(4)]の原子座標は、CuO₂ 面のキャリア量の変動に敏感である[1,2]。CuO₂ 面のキャリア量は、元素置換により変動し、その結果誘起される O(4)近傍の局所構造変化は、ラマン散乱により観測される O(4)モードの変化としてモニターする事ができる[3,4]。元素置換系 CLBCO の O(4)近傍の局所構造変化は典型的な例としてみなす事ができ、観測される O(4)モードは以下の特徴を示す。

(特徴 1)

Ba ブロック層での La³⁺置換は、エクストラ O(4)モードを誘起する (Fig 3-3-1(a)の E6 (561cm⁻¹)に対応)。

(特徴 2)

置換量 x の増加に対する正規 O(4)とエクストラ O(4)モードのシフト幅は、相対的に小さい。 $x=0.0\sim 0.4$ の範囲で CLBCO と La(Ba_{1.75-x}La_{0.25+x})Cu₃O_{7+d} [La123ss]とを比較した例を Fig.4-1-1 に示す。La123ss 系の O(4) (○: $x=0.0$: 527cm⁻¹)とエクストラ O(4)モード (□: $x=0.0$: 567cm⁻¹)は、 $x=0.0$ から $x=0.4$ に至るまで、それぞれ 10cm⁻¹ 程度高波数側へシフトするのに対して、CLBCO では対応する正規 O(4) (●: $x=0.0$: 527cm⁻¹)とエクストラ O(4)モード (■: $x=0.0$: 567cm⁻¹)のシフトは、2~3cm⁻¹ と非常に小さい。

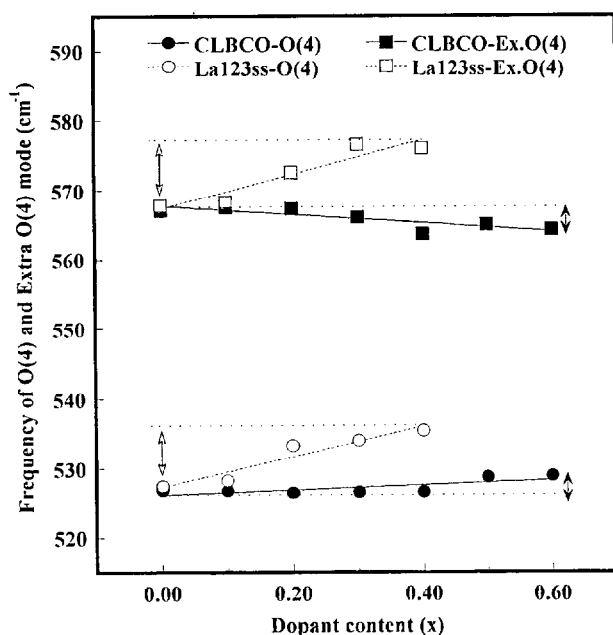


Fig. 4-1-1 Filled symbols show the observed changes in the apical oxygen O(4) [●] and the distorted apical oxygen Ex. O(4) mode frequency [■] in (La_{1-x}Ca_x)(Ba_{1.75-x}La_{0.25+x})Cu₃O_{7+d} as a function of dopant content (x). Open symbols show the observed changes in the apical oxygen O(4) [○] and the distorted apical oxygen Ex. O(4) mode frequency [□] in La(Ba_{1.75-x}La_{0.25+x})Cu₃O_{7+d} as a function of dopant content (x).

(特徴 3)

希土類元素 (RE = La、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Y、Ho) を置換した $\text{RE}(\text{Ba}_{1.75}\text{La}_{0.25})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}[\text{RE-CLBCO}(x=0.0)]$ の正規 O(4)モードは、希土類元素のイオン半径の減少に応じて低波数側へ大きくシフトする (Fig.4-1-2)。

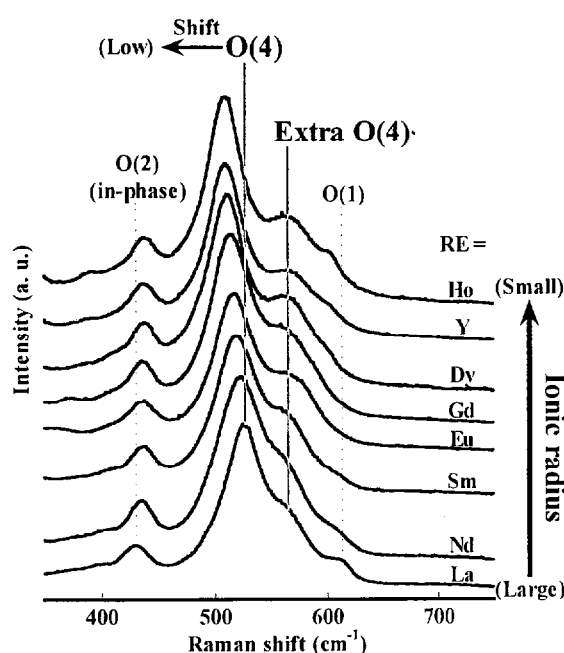


Fig. 4-1-2
Raman spectra of $\text{RE}(\text{Ba}_{1.75}\text{La}_{0.25})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ polycrystalline samples for different rare-earth elements (RE = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Y and Ho). Frequency of O(4) mode is shifted from 527 cm^{-1} for La to 507 cm^{-1} for Ho with decreasing ionic radius.

本章は、CLBCO の O(4)モードに固有な特徴[(特徴1)から(特徴 3)]のそれぞれについて詳述し、その理由を考察する。

(1) 格子力学計算により La^{3+} 置換による O(4)サイトの変位を検証し、変位 O(4)モデルに対する因子群解析からエクストラ O(4)モードの出現を予測する。単結晶の偏光測定で観測された E6 (Fig. 3-3-1(a)の 561 cm^{-1} モード) がエクストラ O(4)モードである事を示す。エクストラ O(4)モードは、 La^{3+} 置換により生じた局所的な電荷のずれを補償するために、O(4)が La^{3+} の方向へ変位する結果、誘起されるものと考えられる (4-3-1 節)。

(2) Ba ブロック層置換の $\text{La}_{123\text{ss}}$ と希土類ブロック層置換の $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ba}_{1.45}\text{La}_{0.55})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}[\text{Ca-La}_{123\text{ss}}]$ での置換量 x に対する正規 O(4)とエクストラ O(4)のモード変化率から、CLBCO の対応するモードシフトが、Ba ブロック層と希土類ブロック層の置換効果の相殺である事を検証する (4-3-2 節)。

(3) RE-CLBCO($x=0.0$)において、正規 O(4)モードが RE イオン半径の減少に伴い低

波数シフトする理由を既知の $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ [RE123]系の結晶構造データと関連付けて議論する。RE イオン半径の減少に伴い増加する結晶内の歪みについて、Ba ブロック層置換系の $\text{Sm}(\text{Ba}_{1.75}\text{RE}_{0.25})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ [Sm123(Ba/RE)]の O(4)モードの変化挙動とも比較して議論する(4-3-3 節)。

4-2 実験

4-2-1 多結晶試料の作製と評価方法

本章で用いた多結晶試料はすべてアモルファス金属錯体法により作製され、その一覧を Table 4-2-1 ならびに 4-2-2 に示す。純度の確認は、X 線回折に加え、ラマン分光法及び交流複素帯磁率法を用いて行った。作製条件ならびに評価方法の詳細は、第 2 章に記述した。偏光ラマン測定用試料(サンプル番号: R-2 [Table 4-2-2])は、第 3 章で示した手順で焼成・アニール処理を行った。

Table 4-2-1 Polycrystalline samples used in the section 4-3-2

Sample number	Sample name	Substituted Block	Compound	x
A	CLBCO	Rare-earth and Ba	$(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$	0.0 - 0.6
B	La123ss	Ba	$\text{La}(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$	0.0 - 0.4
C	Ca-La123ss	Rare-earth	$(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ba}_{1.45}\text{La}_{0.55})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$	0.0 - 0.4

Table 4-2-2 Polycrystalline samples used in the section 4-3-3

Sample number	Sample name	Substituted Block	Compound	RE
R-1	RE-CLBCO (x = 0.0)	Rare-earth	$\text{RE}(\text{Ba}_{1.75}\text{La}_{0.25})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$	La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Y, Ho
R-2	Sm123(Ba/RE)	Ba	$\text{Sm}(\text{Ba}_{1.75}\text{RE}_{0.25})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$	La, Nd, Sm

4-2-2 ラマンスペクトル測定

ラマンスペクトルの測定は、Spectra Physics 製 Ar⁺レーザーの 514.5nm 線を用い、Jobin-Yvon／愛宕物産製 T64000 ラマン分光システムにより、第3章と同じ方法で実施した。

4-3 結果と考察

4-3-1 置換により誘起されたエクストラ O(4)モードの属性

Fig.3-3-1 (a) の $y(zz)\bar{y}$ 散乱配置で観測された $E_6(561\text{cm}^{-1})$ は、Ba ブロック層への La^{3+} 置換により誘起されたモードであり、頂点酸素 O(4) の変位に関係したエクストラモードである。本節では、O(4) のエクストラモード (エクストラ O(4) モード) の属性について、以下の手順により詳しく検討する。

手順① : Ba^{2+} を La^{3+} で置換した $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ 結晶の格子力学計算により O(4) の原子座標を求め、O(4) が理想位置から変位する事を定量的に示す。

手順② : La^{3+} 置換による O(4) 変位モデルを図示する。

手順③ : 各 O(4) 変位モデルについて、O(4) サイトの因子群解析を行い、変位によるエクストラ O(4) モードの出現を予測する。

手順④ : E_6 がエクストラ O(4) モードに帰属できる事を示す。

1) 格子力学計算による O(4) 原子座標計算 (手順①)

Ba ブロック層への La^{3+} 置換による局所的な電荷のずれを補償するために、O(4) は変位すると考えられる。そこで Ba ブロック層へ La^{3+} を置換した La123 の結晶構造の安定性を Shell-model を用いた格子力学計算[5,6]により検証し、「置換により O(4) が変位する」という解釈の妥当性を示す。

(1) 計算方法

格子力学計算は、GULP (General Utility Lattice Program) を用いて行った。Shell-model で用いる各原子の電荷量は、殻(shell)と核(core)それぞれに対し決定されており[5,6]、これらを使う事で GULP により安定な La123 結晶構造を原理的に求める事ができる。しかしながら、La123 は CuO 鎖ブロック層に酸素欠陥を持つため、与えられた電荷量をそのまま使用すると単位格子の総電荷量はゼロにならないので、Cu(1) と O(1) の各電荷量を調整する事で酸素欠損分の電荷補償を行う必要がある。GULP 計算で求めた原子座標が、中性子線回折による実測の原子座標[7]と近くなるように電荷調整を行った[8]。無置換の La123 に対して得られた原子座標と各原子の電荷量を初期値とし、Ba サイトへ La^{3+} を置換した La123 について、格子エネルギーが最も小さくなるような原子座標を格子力学計算により求めた。

(2) 計算結果と考察

La が Ba サイトに固溶した La123 について、Ba サイトにおける Ba^{2+} ならびに La^{3+} 近傍の O(4) の原子座標値と Ba^{2+} ならびに La^{3+} と O(4) 間の結合距離を Table 4-3-1 に示す。Ba サイトの La^{3+} 近傍に位置する O(4) の原子座標は、(0,0,z) に対し La^{3+} 側へ変位し、La-O 間の結合距離は Ba-O 間に比べ短くなる。Fig.4-3-1 に、変位した O(4) の様子を示す。

Table 4-3-1 Displacement of apical oxygen O(4) from ideal position and bond distances between cation substituted on Ba site and O(4).

O(4)	Displacement of apical oxygen (Å)			Distance of Cation-O(4) (Å)
	x	y	z	
Vicinity of Ba^{2+}	0.0000	0.0000	z	2.772
Vicinity to La^{3+}	0.2080	0.1110	z	2.550

Basic lattice parameter : $a = 3.8930(\text{\AA})$, $b = 3.9380(\text{\AA})$, $c = 11.818(\text{\AA})$ [7]

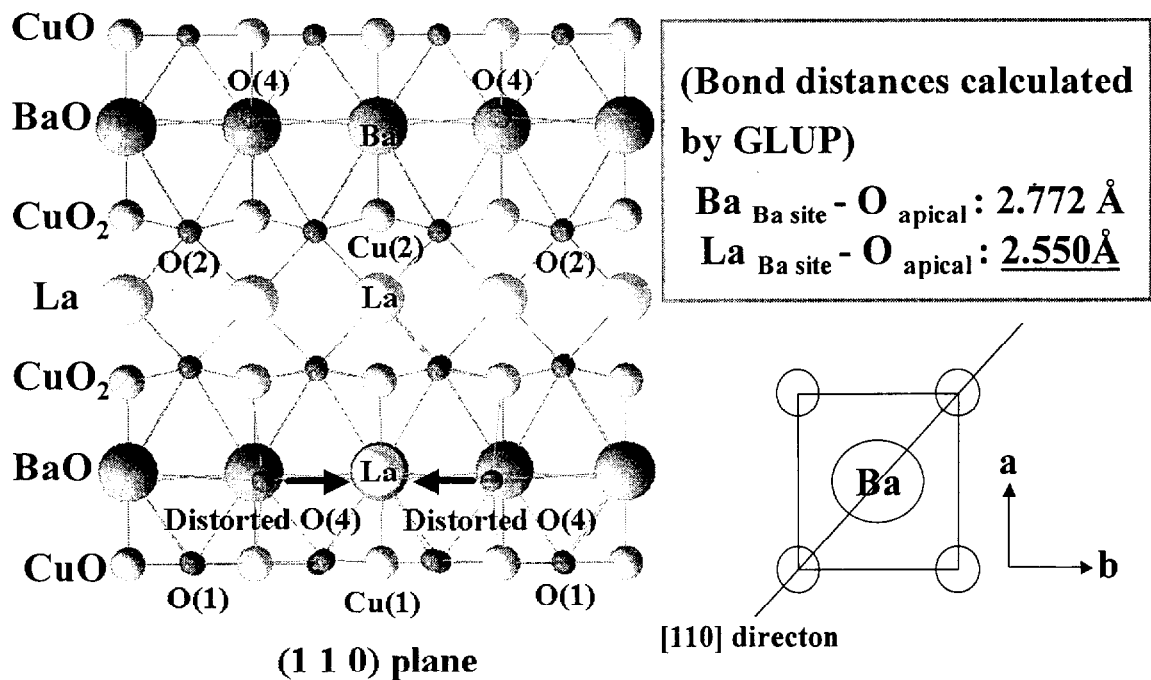


Fig. 4-3-1 Local structure distortion of La123 crystal lattice as a result of La^{3+} atom in Ba site.

計算結果より得られた O(4)の変位に至る過程について、以下にまとめる。

(a) $\text{La}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$ の置換により、Ba ブロック層内の電荷バランスは崩れ、局所的な電荷のずれが発生する。

(b) 局所的な電荷のずれを補償するために、 La^{3+} 近傍の O(4)はエネルギー的に電荷的に安定な座標位置まで変位する。

2) La^{3+} 置換による O(4)変位モデルの図示 (手順②)

Ba ブロック内の Ba^{2+} と La^{3+} の原子配置として考えられるのは、Fig.4-3-2(a~f)に示した6通りが考えられる。 La^{3+} 置換による O(4)変位は3種類のモデルに分類できる。

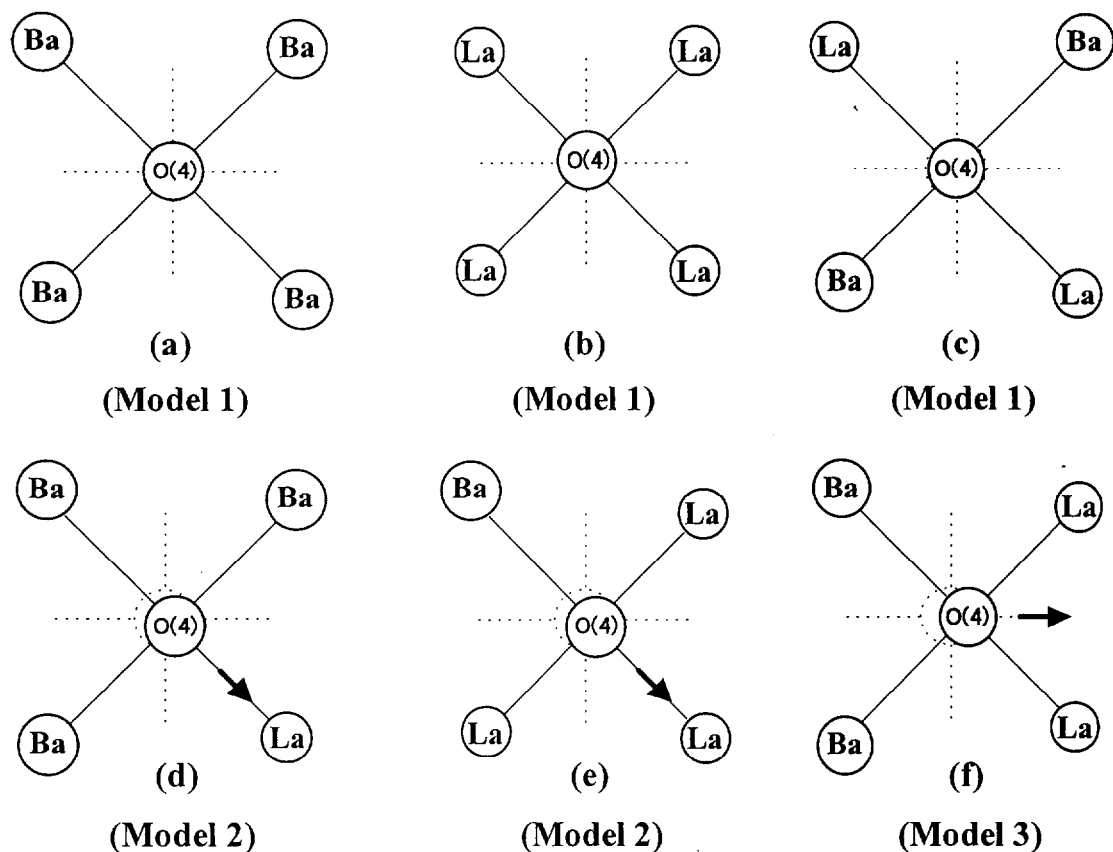


Fig. 4-3-2 Displacement of apical oxygen [O(4)] from the ideal position due to the La^{3+} presence in Ba site.

(1) O(4)が変位しないケース → Model 1

O(4)がそれを囲む Ba^{2+} および La^{3+} と電氣的に釣り合っている場合、O(4)は変位しない。Fig. 4-3-2 の (a)~(c)が該当し、これを Model 1 とする。

(2) O(4)が対角線に沿って変位するケース → Model 2

3つの Ba^{2+} また La^{3+} が Ba/La サイトを占有した場合、O(4)が対角線に沿って変位する。Fig.4-3-2 の(d)と(e)が該当し、これを Model 2 とする。

(3) O(4)が a 軸に沿って変位するケース → Model 3

2つ Ba^{2+} と La^{3+} がそれぞれ左右両端を占有した場合、O(4)が a 軸に沿って変位する。Fig.4-3-2 の (f) が該当し、これを Model 3 とする。

3) 各 O(4)変位モデルに対する O(4)サイトの因子群解析 (手順③)

Model 2 と Model 3 では、O(4)サイトの対称性の低下に伴うエクストラ O(4)モードの出現が予想される。各 Model における O(4)サイトの因子群解析を行い、エクストラ O(4)モードの本数を算定する。Model 1～3 における O(4)サイトの因子群解析結果を Table 4-3-2 に示す。

Table 4-3-2 Results of group theoretical analysis for normal and displaced apical oxygen.

Model	The number of La^{3+} on Ba site	Expected O(4) mode	The number of expected A_{1g} mode
1	0	$A_{1g} + A_{2u} + E_g + E_u$	<u>1</u>
2	1	$2A_{1g} + A_{1u} + A_{2g} + 2A_{2u} + B_{1g} + 2B_{1u} + 2B_{2g} + B_{2u} + 3E_g + 3E_u$	<u>2</u>
3	2	$2A_{1g} + 2A_{1u} + 2A_{2g} + 2A_{2u} + 2B_{1g} + B_{1u} + B_{2g} + 2B_{2u} + 3E_g + 3E_u$	<u>2</u>

(1) Model 1

O(4)サイトの変位の起こらない Model 1 では、エクストラ O(4)モードは出現しない。O(4)に関係したモードは4本であり、ラマン活性モードは $A_{1g} + E_g$ の計 2 本である[9]。

(2) Model 2

Model 2 の O(4)サイトの対称性は、Model 1 の C_{4v} に対し C_s^d へと低下するので、エクストラモードが出現する。O(4)モードに関係したモードの数は4本から 18 本へと大幅に増加し、ラマン活性モードは $2A_{1g} + B_{1g} + 2B_{2g} + 3E_g$ の計 8 本である。

(3) Model 3

Model 3 の O(4)サイトの対称性は、Model 1 での C_{4v} から C_s^v へと低下するので、エクストラモードが出現する。O(4)に関係したモードの数は、4本から 20 本へと大幅に増加し、ラマン活性モードは $2A_{1g} + 2B_{1g} + B_{2g} + 3E_g$ の計 8 本である。

4) E6 のエクストラ O(4)モードへの帰属 (手順④)

Fig.3-3-1(a)の $y(zz)\bar{y}$ 散乱配置で観測された $E6(561\text{cm}^{-1})$ は、O(4)の正規モードである R7 モードと同様に A_{1g} モードである。一方、Model 1、2、3 の因子群解析の結果より、O(4)サイトの A_{1g} モード数は、それぞれ1、2、2本である(Table 4-3-2)。したがって、 $E6(561\text{cm}^{-1})$ は、Ba ブロック層への La^{3+} 置換により変位した O(4)のエクストラモードとして帰属できる。

4-3-2 O(4)モードシフトに対する Ba ならびに希土類ブロック層の置換効果

本節では、CLBCO の正規 O(4)ならびにエクストラ O(4)モードに対する各ブロック層 (Ba ならびに希土類) の置換効果について検討し、観測されるモードシフトと結晶内の局所構造変化との関係について考察する。CLBCO の O(4)サイトは、Ba ブロック層での置換の影響を強く受ける。O(4)モードのシフトは、Ba ブロック層の置換効果を反映し、La123ss 系のように高波数側へシフトすると予想される。また O(4)モードは c 軸長の変化とも対応する[10,11]。CLBCO の格子定数は置換量の増加に従い減少するので、O(4)モードは格子圧縮効果により高波数側へシフトすると予想される。この予想に反して、Fig.4-3-3 に示すように、CLBCO の正規 O(4) (●) とエクストラ O(4)モード (■) の変化は、置換量 x の変化に対しほぼ一定の傾向を示し、格子定数から Grüneisen 近似[10,11]

$$\gamma = - (1/3) [d(\text{Inv}) / d(\text{Inc})] \quad (4-3-1)$$

を使い計算した値 (○と□) と大きく異なる。これは、CLBCO の正規 O(4)ならびにエクストラ O(4)の置換量 x の増加に対するモードシフトが、Ba ブロック層の置換効果だけでなく、希土類ブロック層の置換効果も強く作用しているためと考えられる。

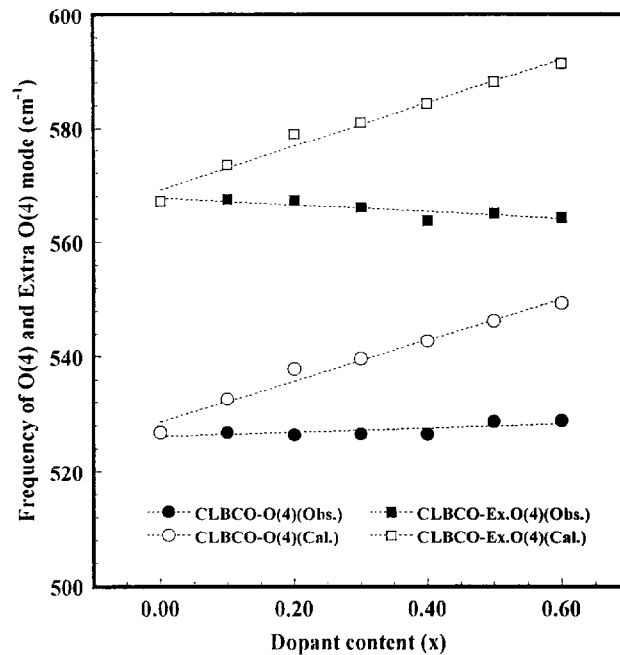
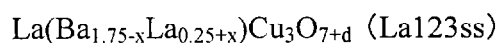


Fig. 4-3-3 Filled symbols (●, ■) show the observed changes in the apical oxygen [O(4)] and extra apical oxygen [extra O(4)] phonon frequencies upon dopant content (x) in $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ [CLBCO]. Open symbols (○, □) show frequencies calculated changes in the O(4) and extra (4) frequencies from the Grüneisen approximation (Eq. 4-3-1, see text). The calculations for $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ are based on Grüneisen parameters $\gamma = 1.35$ [10].

1) Ba ブロック層の置換効果

Ba ブロック層の置換効果を調べるため、置換量 x に対し、Ba ブロック層の組成 ($\text{La}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$) のみを変化させた



の正規 O(4) (○)ならびにエクストラ O(4)モード(□)の置換量 x の増加に対する変化を調査し、その結果を Fig.4-3-4 に示す。どちらの O(4)も $x=0.0$ から $x=0.4$ に至るまで 13cm^{-1} 程度“高波数側”へシフトし、CLBCO の対応する結果(正規 O(4): ●、エクストラ O(4): ■)と比べ大きいシフト幅を示す。

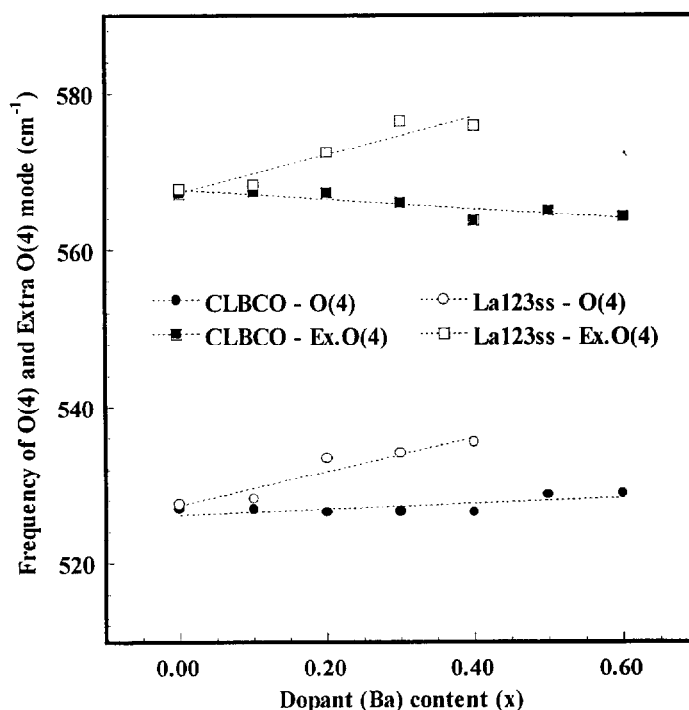
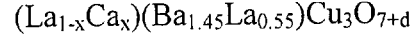


Fig. 4-3-4 Filled symbols (●, ■) show the observed changes in the apical oxygen [O(4)] and extra apical oxygen [extra O(4)] phonon frequencies upon dopant content (x) in $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ [CLBCO]. Open symbols (○, □) show the observed changes in the apical oxygen [O(4)] and extra apical oxygen [extra O(4)] phonon frequencies upon dopant content (x) in $\text{La}(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ [La123ss].

2) 希土類ブロック層の置換効果

希土類ブロック層の置換効果を調べるため、希土類ブロック層の組成 ($\text{Ca}^{2+}/\text{La}^{3+}$) のみを変化させた



の正規 O(4) (○) とエクストラ O(4) モード (□) の置換量 x の増加に対する変化を調整し、その結果を Fig. 4-3-5 に示す。どちらの O(4) モードも $x=0.0$ から $x=0.4$ に至るまで 13cm^{-1} “低波数側”へシフトし、CLBCO の対応する結果 (正規 O(4): ●、エクストラ O(4): ■) と比べ大きいシフト幅を示す。

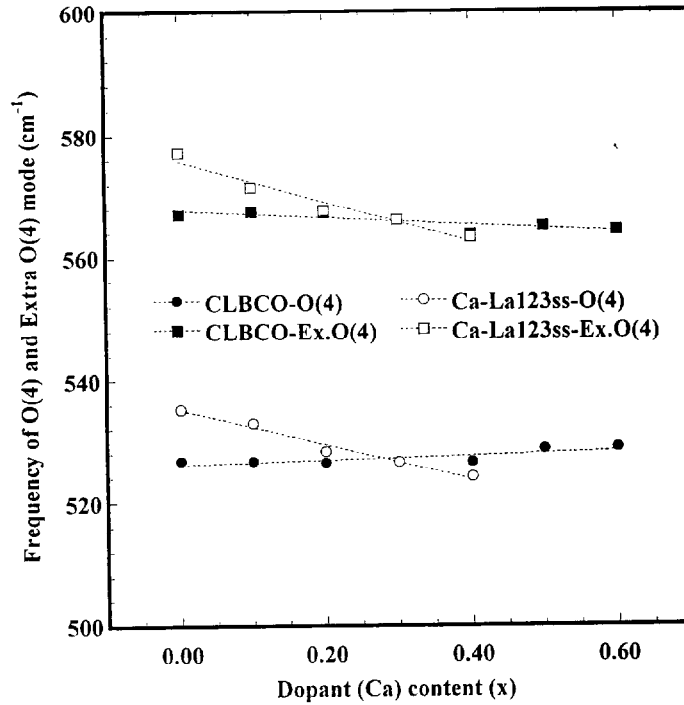


Fig. 4-3-4 Filled symbols (●, ■) show the observed changes in the apical oxygen [O(4)] and extra apical oxygen [extra O(4)] phonon frequencies upon dopant content (x) in $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ [CLBCO]. Open symbols (○, □) show the observed changes in the apical oxygen [O(4)] and extra apical oxygen [extra O(4)] phonon frequencies upon dopant content (x) in $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ba}_{1.45}\text{La}_{0.55})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ [Ca-La123ss].

3) 置換による O(4)モードの変化率

CLBCO、La123ss 及び Ca-La123ss の正規 O(4)とエクストラ O(4)の置換量 x の増加に伴いモード変化率を Table 4-3-3 に示す。

Table 4-3-3 Effect on substitution on apical oxygen [O(4)] and extra apical oxygen [extra O(4)] mode for $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ [CLBCO], $\text{La}(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ [La123ss] and $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ba}_{1.45}\text{La}_{0.55})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ [Ca-La123ss].

Sample	CLBCO	La123ss	Ca-La123ss
Composition (x)	0.0 – 0.6	0.0 – 0.4	
O(4) ($\text{cm}^{-1}/\text{mol}$)	3.60	21.8	-28.7
Extra O(4) ($\text{cm}^{-1}/\text{mol}$)	-6.16	24.4	-33.3

CLBCO の正規 O(4)とエクストラ O(4)モードの変化率は、対応する La123ss 及び Ca-La123ss におけるモード変化率の加重平均で近似できると考えられる。La123ss および Ca-La123ss の正規 O(4)とエクストラ O(4)のモード変化率をそれぞれ平均化し、得られた平均モード変化率から CLBCO の正規 O(4)とエクストラ O(4)モードの変化率 ($\text{cm}^{-1}/\text{mol}$)を求め、これを実測値と比較する (Table 4-3-4)。

Table 4-3-4 Observed and calculated apical oxygen [O(4)] and extra apical oxygen [extra O(4)] mode rates of Raman shift for $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ [CLBCO], $\text{La}(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ [La123ss] and $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ba}_{1.45}\text{La}_{0.55})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ [Ca-La123ss]. The calculated value is the weighted average mode rate of Raman shift between $\text{La}(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ [La123ss] and $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ba}_{1.45}\text{La}_{0.55})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ [Ca-La123ss] for each O(4) and extra O(4).

	Observed value ($\text{cm}^{-1}/\text{mol}$)	Calculated value ($\text{cm}^{-1}/\text{mol}$)
O(4)	3.60	-3.46
Extra O(4)	-6.16	-4.44

Fig.4-3-6 に、置換量 $x=0.0\sim0.6$ に至るまでの O(4)とエクストラ O(4)モードの実測 (●、■) 及び計算振動数 (○、□) を示す。各モードとも実測値と計算値との一致は良好であり、CLBCO での O(4)モードが置換量 x の変化に対しほとんどシフトしないのは、希土類ブロック層の置換効果 ($\text{Ca}^{2+}/\text{La}^{3+}$ 置換) と Ba ブロック層の置換効果 ($\text{La}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$ 置換) が互いに相殺し合った結果であると考えられる。

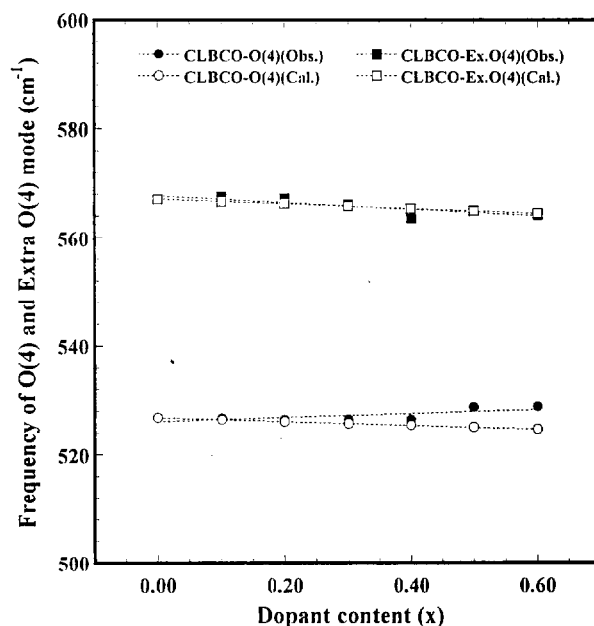


Fig. 4-3-6 Filled symbols (●, ■) show the observed changes in the apical oxygen [O(4)] and extra apical oxygen [extra O(4)] phonon frequencies upon dopant content (x) in $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ [CLBCO]. Open symbols (○, □) show frequencies calculated changes in the O(4) and extra (4) frequencies from weighted average mode rate of Raman shift between $\text{La}(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ [La123ss] and $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ba}_{1.45}\text{La}_{0.55})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ [Ca-La123ss] for each O(4) and extra O(4).

4) モードシフトに關与する Cu(1)-O(4)-Cu(2)間の結合距離の変化

O(4)モードの振動数の変化は Cu(1)-O(4)間及び Cu(2)-O(4)結合距離の変化に敏感である。Chmaissenらの中性子線回折の構造解析データ[12]の中から、本研究で用いた試料の組成と酸素量に適合する試料に対する Cu(1)-O(4)ならびに Cu(2)-O(4)間の結合距離のデータを選択し、O(4)モードのシフト量を予測した。振動数の計算に用いる力の定数は、調和振動子から成るイオン結晶に対し導出された $1/r_{ij}^3$ 則に従うものと仮定し、式 4-3-2 より結合距離のみに依存した O(4)モードの振動数 $\omega_{\text{O(4)-Dis.}}$ を求める[3,4]。

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

A および B は、置換による CuO 鎖と CuO₂ 面との間での電荷再分配の影響を無視できる $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ の $x=0.0$ と 1.0 の中性子線回折およびラマン散乱結果より求め、それぞれ $5.27 \times 10^2 \text{ cm}^{-2} \text{ nm}^3$ および $2.04 \times 10^3 \text{ cm}^{-2} \text{ nm}^3$ と報告されている[3,4]。

Fig.4-3-7 に、置換量xの変化に対する Cu(1)-O(4)(△)ならびに Cu(2)-O(4)(▽)の結合距離(縦軸:右)[12]ならびに O(4)モードの振動数の計算値(■)と実測値(●)モード(縦軸:左)を示す。結合長は、正規 O(4)とエクストラ O(4)に対する平均値である

ので、ここで計算された O(4)モードの振動数は、両モードの“平均値”とみなす事ができる。

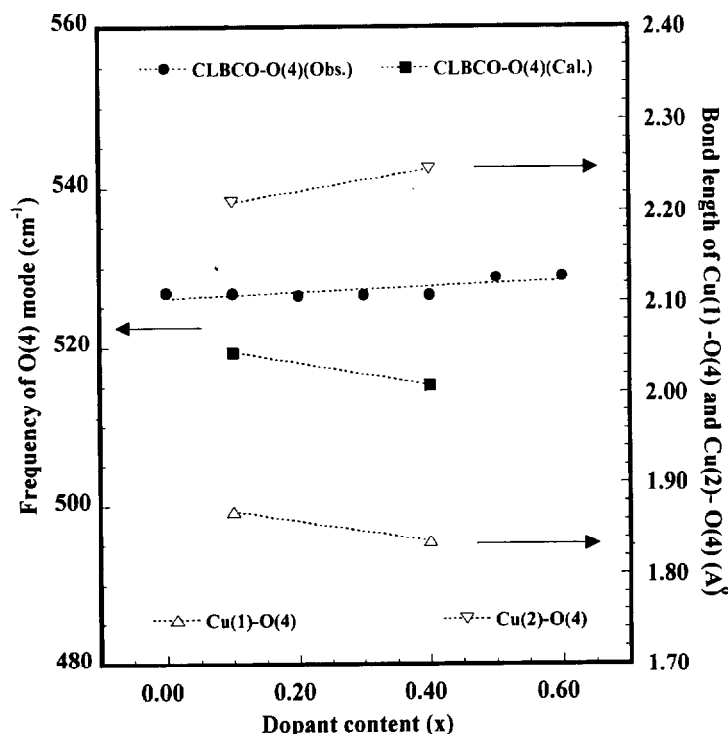


Fig. 4-3-7. Variation with the ionic radius of bond length of Cu(1)-O(4) (Δ) and Cu(2)-O(4) (∇) of $\text{RE}(\text{Ba}_{1.75}\text{La}_{0.25})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ determined from neutron diffraction study by Chmaissem et al. [11] (Right). These results are compared to the frequencies of calculated (■) and observed apical oxygen [O(4)] (●) modes (Left). The calculation is based on the Eq. 4-3-2 (see text).

計算値によれば、 $x=0.1$ と 0.4 の間での O(4)モードのシフト幅は約 4cm^{-1} と非常に小さく、シフトの方向は逆ではあるものの実測されたシフト幅 ($x=0.0\sim0.6$ で約 3cm^{-1}) と大きな差は認められなかった。一方、Cu(1)-O(4)ならびに Cu(2)-O(4)の結合距離は、 $x=0.0$ と $x=0.4$ 間でそれぞれ減少、増加した。Cu(1)-O(4)の結合距離の減少は、La123ssと同様に、 Ba^{2+} に比ベイオン半径の小さい La^{3+} の置換によりBaブロック層が圧縮されたためと考えられる。これに対して、Cu(2)-O(4)の結合距離の増加は、 $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ (Ca-Y123) [13]で報告されている解釈で説明できる[14]。 $\text{Ca}^{2+}/\text{La}^{3+}$ 置換により、希土類ブロック層の平均価数は小さくなるのに対し、希土類サイトを挟むように位置する2つの CuO_2 面の平均価数は、ホール注入のため大きくなるので、 CuO_2 面と希土類ブロック層の距離は短くなり、その結果 Cu(2)-O(4)が増加したと考えられる。なお、これらの変化について模式化したものを Fig.4-3-8 に示す。

以上から、置換量 x の増加に対する CLBCO 系の正規 O(4)とエクストラ O(4)の小幅なモードシフトは、Ba ブロック層での La^{3+} 置換による Cu(1)-O(4)の結合距離の減少

と希土類ブロック層での Ca^{2+} 置換による $\text{Cu}(2)\text{-O}(4)$ の結合距離の増加との相殺が理由であると考えられる。

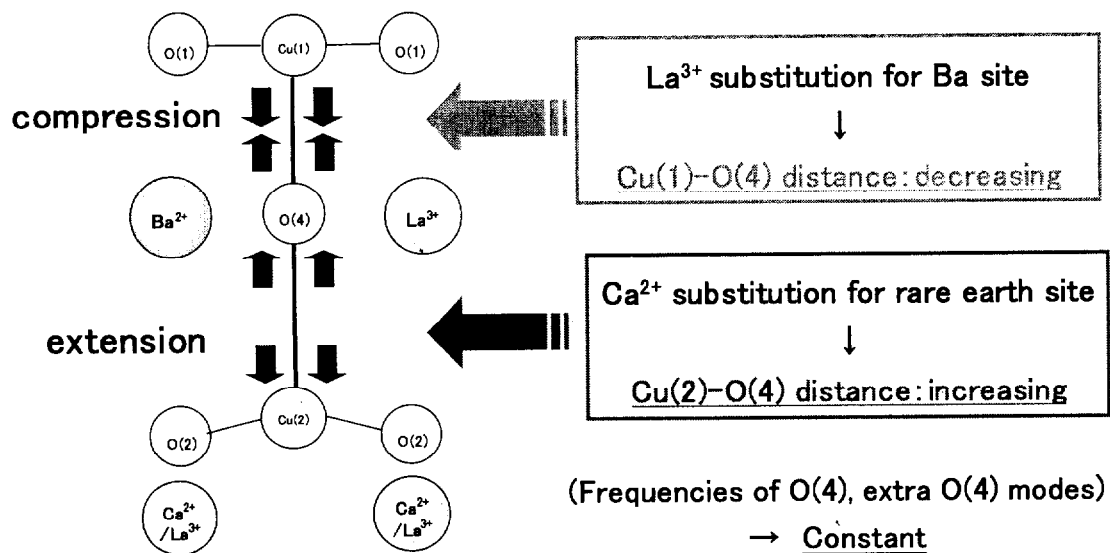


Fig. 4-3-8 Schematic illustration of increasing $\text{Cu}(2)\text{-O}(4)$ distance as the Ca^{2+} substitution for La^{3+} in rare earth site occurs and decreasing $\text{Cu}(1)\text{-O}(4)$ distance as the La^{3+} substitution for Ba^{2+} in Ba site occurs. In such a case softening of $\text{O}(4)$ mode with the increasing of $\text{Cu}(2)\text{-O}(4)$ distance due to the Ca^{2+} substitution for La^{3+} in rare earth site is compensated by hardening of this mode with the decreasing of $\text{Cu}(1)\text{-O}(4)$ distance as the La^{3+} substitution for Ba^{2+} in Ba site occurs, resulting that the frequencies of $\text{O}(4)$ and extra $\text{O}(4)$ modes remain constant with increasing dopant content.

4-3-3 頂点酸素モードに対する希土類置換効果

1) 希土類ブロック層への置換による効果

本節では、希土類ブロック層への希土類元素 RE (= La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Y, Ho) を含んだ $\text{RE}(\text{Ba}_{1.75}\text{La}_{0.25})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ [RE-CLBCO(x=0.0)] の置換により発生する局所構造変化を O(4) モードの挙動を通して観察する。

Fig.4-3-9 に RE-CLBCO(x=0.0) 試料のラマンスペクトルを示す。正方晶 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ [RE1236] で観測されたモードに加え、 $[\text{Ba}_{1.75}\text{La}_{0.25}]$ と表記されるように Ba ブロック層へ置換した La^{3+} に起因した複数のエクストラモード(*)が出現している。この中で 530cm^{-1} 付近のピークは頂点酸素 [O(4)] 正規モードであり、 565cm^{-1} 付近のブロードなピークは $\text{La}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$ 置換により誘起されたエクストラ O(4) モードである。

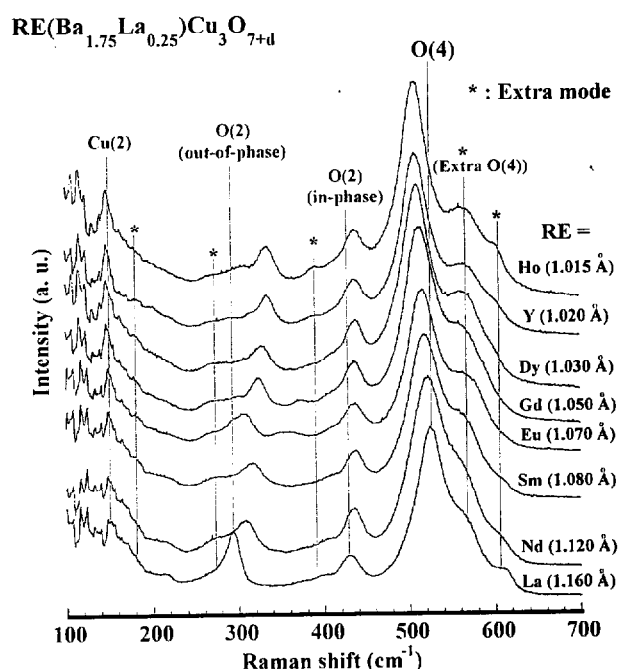


Fig. 4-3-9 Macro-Raman spectra of $\text{RE}(\text{Ba}_{1.75}\text{La}_{0.25})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ polycrystalline samples where RE = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Y and Ho at room temperature.

Fig.4-3-10 に希土類イオン半径の変化に対する正規 O(4) (●)とエクストラ O(4)モード(■)の振動数変化ならびに Grüneisen 近似[10,11]を使い計算した正規 O(4)モードの振動数(○)の変化を示す。正規 O(4)モードの振動数の変化は、実測値と計算値とでは正反対になった。これは、Cu(1)-O(4)-Cu(2)の結合長の変化が、格子の圧縮効果と関係しない事を意味する。一方、エクストラ O(4)モードの振動数(■)は、希土類元素の種類に関らずほとんど一定の値を示した。これは、変位した O(4)が Ba ブロック層に置換した La^{3+} から強い拘束を受けているためだと考えられる。

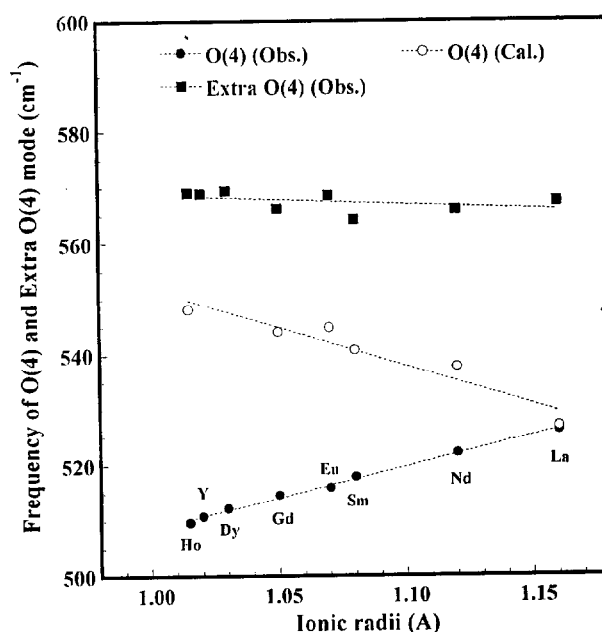


Fig. 4-3-10 Variation with the ionic radius of the frequency of apical oxygen [O(4)] (●) and “extra” apical oxygen [extra O(4)] modes (■) of $\text{RE}(\text{Ba}_{1.75}\text{La}_{0.25})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ where RE = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Y and Ho. These results are compared to calculated frequency of O(4) mode variation (○) of $\text{RE}(\text{Ba}_{1.75}\text{La}_{0.25})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$. The calculation is based on the Grüneisen approximation (Eq. 4-3-1, see text). The calculations for $\text{RE}(\text{Ba}_{1.75}\text{La}_{0.25})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ are based on Grüneisen parameters $\gamma = 1.35$ [11].

Fig.4-3-11 (縦軸: 左)に $\text{RE-CLBCO}(x=0.0)$ (●)と Rose らにより報告された $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ [RE-123] (■) [15]の希土類元素のイオン半径の変化に対する正規 O(4)モードの変化を示す。両系での正規 O(4)モードの変化は、置換した希土類元素のイオン半径に対して同様の傾向を示し、イオン半径の減少と共に正規 O(4)モードは、低波数側にシフトした。Fig.4-3-11(縦軸: 右)に Guillaume らにより報告された RE123 [16] の Cu(2)-O(4)結合距離の変化を示す。イオン半径の減少に伴い Cu(2)-O(4)間の結合距離(□)は増加しており、これはイオン半径の減少に伴う正規 O(4)モードの低波数側へのシフトを合理的に説明しうるものである。置換した希土類元素のボンド・バレンス・サム(BVS)はイオン半径の減少に伴い低下し、Sm を境にしてそれよりイオン半径の小さい希土類元素の価数は、3価を下回る[17,18]。置換した希土類元素の

イオン半径が小さくなるにつれて、 CuO_2 面上へのキャリア注入量は増加する。それに伴い希土類ブロック層と CuO_2 面間の距離は短くなり、その結果 $\text{Cu}(2)\text{-O}(4)$ の結合距離が増加したと考えられる。これは、イオン半径の減少に伴い、RE123 系の希土類原子と CuO_2 面の酸素との間の結合距離が減少する事からも支持される[16]。RE-CLBCO($x=0.0$)や RE123 でのイオン半径の減少に伴う正規 O(4)モードの低波数側へのシフトは、CLBCO や Ca-La123ss 系などの Ca^{2+} 置換系と同じく $\text{Cu}(2)\text{-O}(4)$ 間の結合距離の増加に起因すると考えられる。

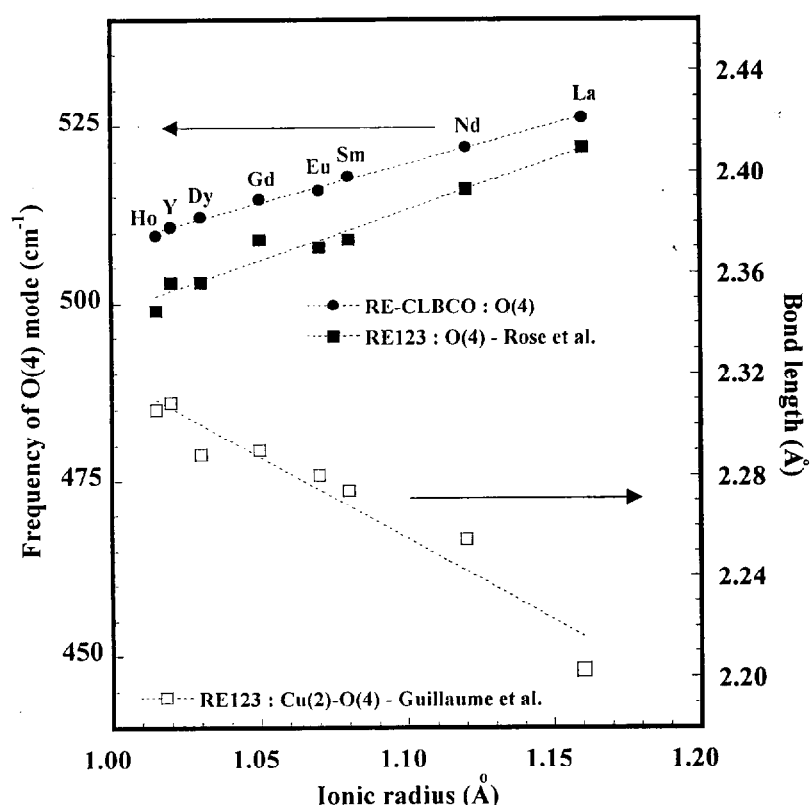


Fig. 4-3-11. Variation with the ionic radius of the frequency of apical oxygen [O(4)] and “extra” apical oxygen [extra O(4)] modes of $\text{RE}(\text{Ba}_{1.75}\text{La}_{0.25})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ (●) and $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ (■) [15] where RE = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Y and Ho (Left). These results are compared to bond length variation (□) of $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ determined from neutron diffraction study by Guillaume et al. [16] (Right).

Fig.4-3-12 に、RE-CLBCO($x=0.0$)における正規 O(4)モードとエクストラ O(4)モードの振動数の差 $[\Delta O(4)]$ をイオン半径に対しプロットした。 $\Delta O(4)$ はイオン半径の減少に伴い増加する。これは、イオン半径が小さくなるにつれて、Ba ブロック層に置換固溶している La^{3+} に起因する O(4)の原子座標の局所的な変位に加えて、希土類ブロック層と CuO_2 面の層間圧縮ならびに $\text{Cu}(2)\text{-O}(4)$ の結合距離の増加に起因する局所的な歪が増加した結果と考えられる。

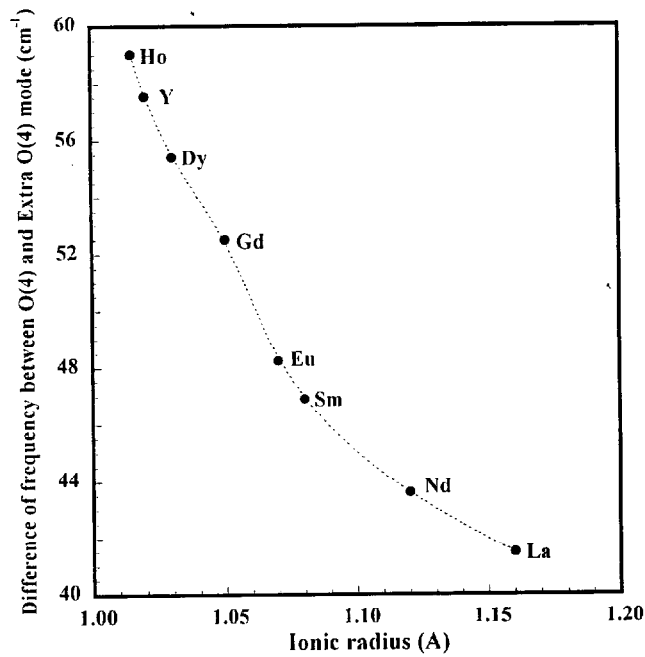


Fig. 4-3-12 Variation with the ionic radius of differences of frequency between apical oxygen [O(4)] and “extra” apical oxygen [extra O(4)] mode of $\text{RE}(\text{Ba}_{1.75}\text{La}_{0.25})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ where RE = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Y and Ho.

2) Ba ブロック層への希土類元素の置換による効果

本節では、Ba ブロック層への希土類元素置換効果を調べるため、 $\text{Sm}(\text{Ba}_{1.75}\text{RE}_{0.25})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ [$\text{Sm}123(\text{Ba}/\text{RE})$] ($\text{RE}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$) の正規 O(4)モードとエクストラ O(4)モードの変化を観察した。

Fig.4-3-13 に $\text{Sm}123(\text{Ba}/\text{RE})$ の $y(\text{zz})\bar{y}$ 散乱配置による偏光ラマンスペクトルを示す。 540cm^{-1} 付近に現れる O(4)バンドのトップ(●)は、 $\text{La} \rightarrow \text{Sm}$ に向かって高波数側へシフトすると共にピーク形状が歪んでいく事が観察されている。ピーク形状の歪みの原因を明らかにし、エクストラ O(4)モードを正規 O(4)モードから分離するために Lorentz 関数によるピークフィッティングを試みた(Fig.4-3-14)。 $\text{Sm}123(\text{Ba}/\text{La})$ の O(4)バンドは、正規 O(4)モード(523cm^{-1})とエクストラ O(4)モード(567cm^{-1})の2本のピークでフィッティングできたのに対し、 $\text{Sm}123(\text{Ba}/\text{Nd})$ および $\text{Sm}123(\text{Ba}/\text{Sm})$ の O(4)バンドは、3本($511, 537, 567\text{cm}^{-1}$ のピーク)で精度よくフィッティングできた。 540cm^{-1} 付近の O(4)バンドを構成するピーク数の違いは、Ba ブロック層の骨格を形成する Ba^{2+} と置換した希土類元素($\text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$)のイオン半径比の違いが原因になっていると考えられる。一般に置換固溶を達成するために母相イオン(ここでは Ba^{2+})と置換イオン(ここでは $\text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$)のイオン半径比の差は、15%以内に収まっている事が望ましいとされている[19]。 Ba^{2+} のイオン半径は $1.52\text{\AA}$ (10 配位)[20]であるので、置換に適するイオンの大きさは $1.29 \sim 1.75 \text{\AA}$ である。ここで取り上げた3つの置換イオンの半径(12 配位)は、 $\text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ でそれぞれ $1.36\text{\AA}, 1.27\text{\AA}$ および $1.24\text{\AA}$ である[20]。 Ba^{2+} イオンに対して、置換に適するイオン半径を有するのは La^{3+} のみであり、 Nd^{3+} と Sm^{3+} は望ましいとされるイオン半径の範囲外にある。このため、 $\text{Sm}123(\text{Ba}/\text{Nd})$ および $\text{Sm}123(\text{Ba}/\text{Sm})$ では置換による Ba^{2+} とのサイズミスマッチの大きさが増加し、Ba ブロック層内に大きな歪が発生する事で、結果として O(4)モードの本数に影響を与えたと考えられる。

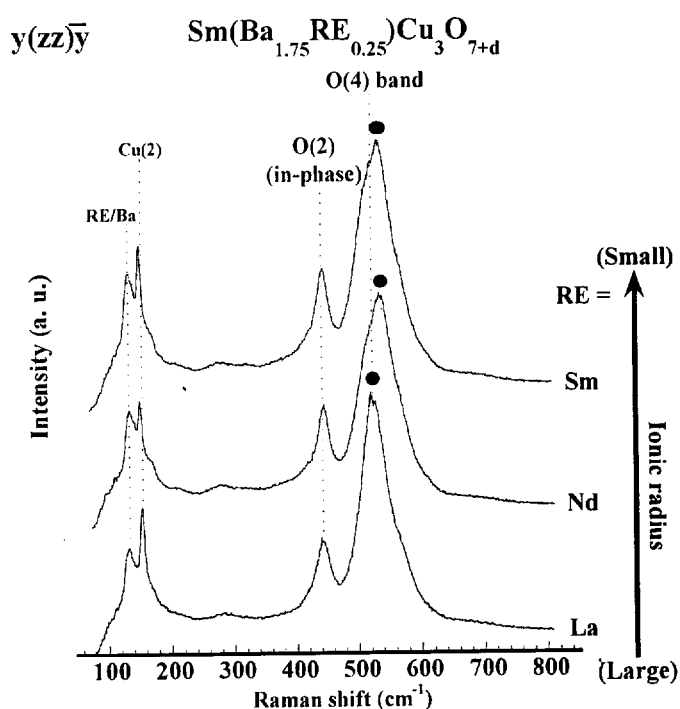


Fig. 4-3-13 Polarized micro-Raman spectra of $\text{Sm}(\text{Ba}_{1.75}\text{RE}_{0.25})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ polycrystalline samples where RE = La, Nd and Sm at room temperature under the $y(zz)\bar{y}$ scattering configuration.

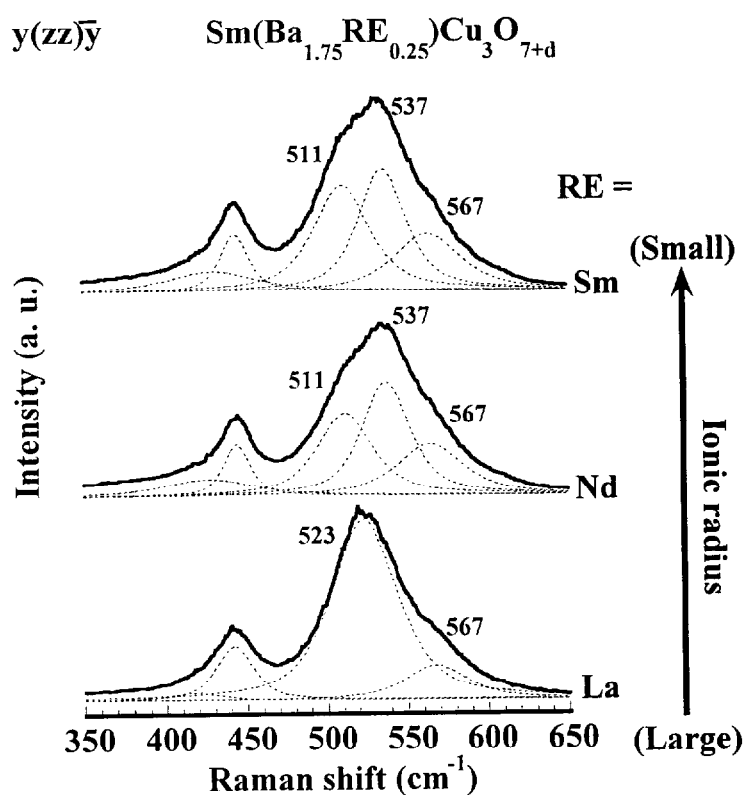


Fig. 4-3-14 Apical oxygen O(4) modes in $\text{Sm}(\text{Ba}_{1.75}\text{RE}_{0.25})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ where RE = La, Nd and Sm [observed in Fig. 4-13-11], together with fits to Lorentzian line-shapes.

4-4 結論

本章では、「CLBCO 系酸化物超伝導体の元素置換に対する頂点酸素 [O(4)] モード変化」について検討し、以下の結果を得た。

- (1) Ba^{2+} を La^{3+} で置換した La_{123} 結晶の格子力学計算から「置換により O(4)が変位する事」を立証した。変位 O(4)モデルに対する O(4)の因子群解析によりエクストラ O(4)モードの存在が確認され、単結晶の偏光測定で観測された $\text{E}_6(561\text{cm}^{-1})$ ピークがエクストラ O(4)モードとして帰属できる事が明らかになった。
- (2) CLBCO において、置換量の増加に対して O(4)モードがほとんど変化しないのは、
①希土類ブロック層の $\text{Ca}^{2+}/\text{La}^{3+}$ 置換効果[置換量の増加に対する O(4)モードの変化率が大きなマイナス値をとるという効果]と Ba ブロック層の $\text{La}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$ 置換効果[対応する変化率が大きなプラス値をとるという効果]の加重平均の結果である事、および② $\text{Ca}^{2+}/\text{La}^{3+}$ 置換による $\text{Cu}(2)\text{-O}(4)$ の結合距離の増加と $\text{La}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$ 置換による $\text{Cu}(1)\text{-O}(4)$ の結合距離の減少が O(4)モードの振動数の変化を相殺する事が明らかになった。
- (3) RE-CLBCO($x=0.0$)の正規 O(4)モードは、希土類サイトへ置換した元素のイオン半径の減少に伴い低波数側へシフトした。これは、イオン半径の減少に伴い $\text{Cu}(2)\text{-O}(4)$ の結合距離が増加したためであると解釈された。
- (4) $\text{Sm}_{123}\text{-RE/Ba}$ の 540cm^{-1} 付近の O(4)バンドを構成するピークの本数は、 $\text{RE}=\text{La}$ の 2 本から $\text{RE}=\text{Nd}$ 、 Sm の 3 本に増加した。これは、Ba ブロック層の置換によるイオンサイズのミスマッチの大きさが Nd 及び Sm で増加し、ブロック層内でより大きな歪が発生し、その結果多様な O(4)モードの振動型を与えたためと解釈された。

文献

- [1] R. J. Cava, A. W. Hewat, E. A. Hewat, B. Batlog, M. Marezio, K. m. Rabe, J. J. Krajewski, W. F. Peck, Jr., L. W. Rupp, Jr., *Physica C* 165 (1990) 419.
- [2] H. Casalta, P. Schleger, P. Harris, B. Lebech, N. H. Andersen, R. Liang, P. Dosanjh, W. N. Hardy, *Physica C* 258 (1996) 321.
- [3] M. Kakihana, S. Eriksson, L. Börjesson, L. G. Johansson, C. Ström, M. Käll, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 5359.
- [4] 垣花真人, 吉村昌弘, *応用物理* 63 (1994) 398.
- [5] V. N. Popov, *J. Phys. Condens. Matter* 7 (1995) 1625.
- [6] M. V. Abrashev, V. N. Popov, *J. Phys. Condens. Matter* 7 (1995) 4967.
- [7] M. Izumi, T. Yabe, T. Wada, A. Maeda, K. Uchinokura, S. Tanaka, H. Asano, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 6771.
- [8] 吉岡恒太郎, 東京工業大学修士論文, (2001) p53.
M. Kakihana, K. Yoshioka, Y. Sato, V. Petrykin, To be published.
- [9] G. Burns, F. H. Dacol, P. Freitas, *Solid State Commun.* 64 (1987) 471.
- [10] M. Cardona, R. Lin, C. Thomsen, M. Bauer, L. Genzel, W. König, A. Wittlin, U. Amador, M. Barahona, F. Fernández, C. Otero, R. Sáez, *Solid State Commun.* 65 (1988) 71-75.
- [11] K. Syassen, M. Hanfland, K. Strössner, M. Hertz, W. Kress, M. Cardona, U. Schröder, J. Prade, A. D. Kulkarni, F. W. De Wette, *Physica C* 153-155 (1988) 264.
- [12] O. Chmaisson, Y. Eckstein, C. G. Kuper, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 174510.
- [13] C. Greaves, P. R. Slater, *Supercond. Sci. Technol.* 2 (1989) 5.
- [14] 那須野善之, 長田実, 垣花真人, 安岡宏, 栃原信二郎, 間崎啓匡, 藤森宏高, 八島正知, 吉村昌弘, *粉体および粉末冶金*, 43 (1996) 1065.
- [15] H. J. Rosen, R. M. Macfarlane, E. M. Engler, V. Y. Lee, R. D. Jacowitz, *Phys. Rev. B* 38 (1988) 2460.
- [16] M. Guillaume, P. Allenspach, W. Henggeler, J. Mesot, B. Roessli, U. Staub, P. Fisher, V. Trounov, *J. Phys. Condens. Matter* 6 (1994) 7963.
- [17] S. Ramesh, M. S. Hegde, *Physica C* 230 (1994) 135.
- [18] S. V. Samoylenkov, O. Yu. Gorbenko, A. R. Kaul, *Physica C* 278 (1997) 49.
- [19] 泉富士夫, “無機化合物の結晶構造の安定性と評価法”, http://homepage.mac.com/fujioizumi/rietan/crystallogr/inorg_compd.pdf.
- [20] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, A32 (1976) 751.

第5章

第5章 総括と今後の展望

5-1 総括

本研究では、アモルファス金属錯体法による $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ [CLBCO] 系酸化物超伝導体の高純度化学合成について述べると共に、ラマン散乱法を用いた元素置換により誘起される局所構造変化について検討した。

第1章「緒論」では、銅系酸化物超伝導体、特に CLBCO 系が属する Y123 系酸化物超伝導体の特徴ならびにそれに対する高純度合成法とラマン散乱による研究例を中心に概説するとともに、本研究の目的と意義を示した。

第2章「CLBCO 系酸化物超伝導体の高純度化学合成とキャラクタリゼーション」では、アモルファス金属錯体法を用い焼成条件を精妙に制御する事により、これまで得る事の出来なかった高純度 CLBCO 試料の合成に成功し、最大置換量($x=0.5\sim 0.6$)ならびに精度の高い超伝導特性に関する情報を得る事に成功した。交流複素帯磁率法により決定された超伝導転移温度(T_c)は、 $x=0.1\sim 0.4$ まで x の増加と共に約 80K まで上昇し、 $x=0.5\sim 0.6$ の範囲では一定となった。 T_c の変化は、希土類サイトへの Ca^{2+} 置換により発生したホールが CuO_2 面へ注入される事に対応しており、ラマン散乱での CuO_2 面のスクリーニング効果ならびに磁化曲線より見積もられた超伝導凝縮対密度(n_s)の置換による変化とも整合した。

第3章「ラマン散乱による CLBCO 系酸化物超伝導体の局所構造の観察」では、CLBCO 系酸化物超伝導体の単結晶と多結晶試料で観測されるラマンモードを正方晶 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ で帰属できる正規モードと元素置換に伴い発生した7本のエクストラモードとに分別した。 La_{123}ss (Ba ブロック置換系)ならびに基本物質の La_{123} (元素無置換系)のラマンスペクトルを参照する事により、7本のエクストラモードのうち、1本のピークを希土類ブロック層に関係したモードに、6本のピークを Ba ブロック層に関係したモードに帰属した。Ba ブロック層への置換により誘起されるエクストラモードの数が多いのは、Ba ブロック層が希土類ブロック層に比べ、ブロック層内に局所構造変化を受ける元素の数が多いためと結論付けられた。

第4章「CLBCO 系酸化物超伝導体の元素置換に対する頂点酸素[O(4)]モード変化の観察」では、CLBCO の頂点酸素[O(4)]モードの変化をモニターする事で、元素置換に伴い発生する結晶内の局所構造変化を観察した。

Ba を La で置換した La_{123} 結晶の格子力学計算ならびに変位 O(4)モデルに対する O(4)の因子群解析によりエクストラ O(4)モードの存在が確認され、単結晶のラマンス

ペクトルで観測された正規 O(4)モード(530cm^{-1})近傍のピーク(561cm^{-1})が、O(4)のエクストラモードである事が明らかになった。

CLBCO での O(4)モード振動数変化が置換量の増加に対しほぼ一定であるのは、Ba ブロック層と希土類ブロック層における置換の効果が相殺されたものとして解釈でき、 $\text{La}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$ 置換による Cu(1)-O(4)の結合距離の減少と $\text{Ca}^{2+}/\text{La}^{3+}$ 置換による Cu(2)-O(4)の結合距離の増加が O(4)モードの振動型の変化を相殺する事が明らかになった。

RE-CLBCO($x=0$)の O(4)モードは、希土類ブロック層への希土類元素(RE)のイオン半径の減少に伴い低波数側へシフトした。これは、RE のイオン半径の減少に伴い Cu(2)-O(4)の結合距離が増加する事に起因するとされた。Ba ブロック層へ RE を置換した $\text{Sm}_{123}(\text{Ba}/\text{RE})$ の O(4)モードを構成するピークの本数は、RE=La の 2 本から RE=Nd、Sm の 3 本に増加した。これは、RE のイオン半径が減少するのに伴い Ba ブロック層内の歪が増加するためとされた。

第 5 章「総括と今後の展望」では、本研究における結果を総括すると共に、今後の展望について提示した。

5-2 今後の展望

CLBCO 系酸化物超伝導体に関する研究をについて、今後の展望を以下に述べる。

1) 低 Ca 濃度領域で観測された置換量に対する超伝導転移温度(T_c)の異常挙動

$(La_{1-x}Ca_x)(Ba_{1.75-x}La_{0.25+x})Cu_3O_{7+d}$ (CLBCO(0.25))のキャリア量は置換量 x の増加に伴い増加するので、 T_c も単純に増加すると考えられる。実際の T_c は、 $x=0.0$ から $x=0.1$ まで一度減少し、その後増加する (Fig.5-2-1: ●)。この傾向は、 $(La_{1-x}Ca_x)(Ba_{1.65-x}La_{0.35+x})Cu_3O_{7+d}$ (CLBCO(0.35): ◆)の T_c 変化でも観測された。低 Ca 濃度領域で観測された T_c の異常なドロップは、 La^{3+}/Ba^{2+} 置換による電子の寄与が Ca^{2+}/La^{3+} 置換によるホールの寄与を上回るためと考えられ、置換量 x の小さい領域での類似の T_c 変化(○)を示す $La(Ba_{1.75-x}La_{0.25+x})Cu_3O_{7+d}$ (La123ss)と同様のキャリアドーピング機構が働いているものと考えられる。CLBCO(0.25)の $x=0.1$ 以上での T_c の上昇は、 Ca^{2+}/La^{3+} 置換によるホールの寄与が相対的に強まるためと考えられる。CLBCO の T_c の異常な挙動を検証するために、今後キャリアドーピング機構の精査を行う必要がある。

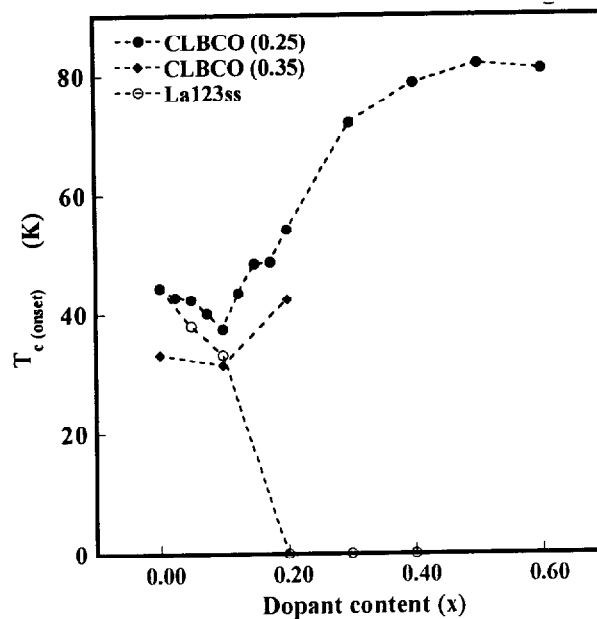


Fig. 5-2-1 Dependence of T_c vs. dopant content (x) in $(La_{1-x}Ca_x)(Ba_{1.75-x}La_{0.25+x})Cu_3O_{7+d}$ [CLBCO (0.25)] from $x = 0.0$ to $x = 0.6$ (●) and in $(La_{1-x}Ca_x)(Ba_{1.65-x}La_{0.35+x})Cu_3O_{7+d}$ [CLBCO (0.35)] from $x = 0.0$ to $x = 0.2$ (◆) as compared with in $La(Ba_{1.75-x}La_{0.25+x})Cu_3O_{7+d}$ [La123ss] from $x = 0.0$ to $x = 0.4$ (○).

2) 共鳴ラマン散乱による Cu-O 結合の電子状態の選択的な観察

CLBCO が属する Y123 系酸化物超伝導体は、異なる電子状態の Cu-O 結合を内包する CuO_2 面および CuO 鎖ブロックを持つ。 CuO_2 面は超伝導現象の起きる舞台であると考えられており、 CuO_2 面上の電子状態を調べる事は、銅系酸化物超伝導体の特異な物性を理解する上でも重要である。一方、CuO 鎖ブロックは、 CuO_2 面へキャリアを供給する役割を担い、CuO 鎖ブロックの電子状態を調べる事は Y123 系での CuO_2 面へのホール供給機構を理解する上で重要である。同じ Cu-O 結合種構成される CuO_2 面と CuO 鎖ブロックを区別して評価する事は一般にかなり困難である。共鳴ラマン散乱は、Cu-O 結合の電子状態の選択的な観察に対し有効な手法である。Fig.5-2-2(a)は、 $z(yy)\bar{z}$ 散乱配置で測定された Y123 系のラマンスペクトルの励起波長依存性を示す。458nm の励起では CuO_2 面に関するラマンモード(●: $140, 340\text{cm}^{-1}$) が強く現れるのに対して、568nm の励起では Cu 鎖ブロックに関するラマンモード(○: $232, 580\text{cm}^{-1}$) が強く現れる。これは、各モードに関係する Cu-O 結合の電子遷移エネルギーが、そのエネルギーに近い励起波長で共鳴している事を示している。Fig.5-2-2(b)に CuO_2 面(△)と CuO 鎖ブロック(●)に関するモードの強度を励起波長の変化に対しプロットした。CuO₂ 面と CuO 鎖ブロックにおける Cu-O 結合の電子状態は明らかに異なっており、電子遷移はそれぞれ 2.15eV と 2.60eV とにおいて最も高い確率で起きる事が明らかになった[1]。Y123 系と同様に CLBCO 系への共鳴ラマン散乱による詳細な研究は、Cu-O 結合の電子状態の選択的な観察を可能にするのみならず、置換により発生した局所構造の変化と超伝導特性との関係を調査する上でも多くの情報を提供するものと期待され、今後の発展が望まれるところである。

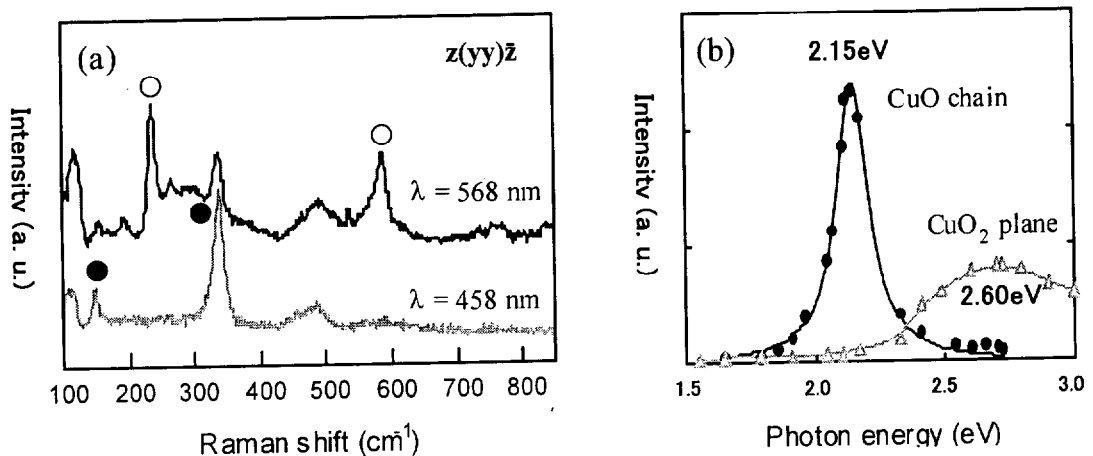


Fig. 5-2-2 (a) Polarized Raman spectra of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ single crystal for 458 nm and 568 nm laser wavelength [1]. (b) Relative resonance intensity as a function of photon energy for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ single crystal [1].

文献

- [1] M. Osada, Y. Sato, M. Kakihana, to be published.

謝辭

謝辞

本研究は、東京工業大学・応用セラミックス研究所において、垣花 真人助教授のご指導のもとに行われました。本研究のテーマを与えて下さり、大変お忙しい中、研究ならびに学生生活において懇切丁寧な御指導して下さいました垣花先生に心より深く感謝すると共に、御礼申し上げます。

東京工業大学 吉村 昌弘教授、三島 良直教授、佐々木 聡教授、川路 均助教授ならびに神谷 利夫講師には、本論文の審査をして頂くと共に、本研究に関する御助言と御指導を頂きました。ここに深く御礼申し上げます。

防衛大学校・応用物理学科 安岡 宏教授、山口 愛さん、勝又 隆玄氏ならびに田中 仁人氏には、交流複素帯磁率測定による超伝導特性データを提供して頂きますと共に、酸化物超伝導体の磁氣的性質に関して多くの有益な御助言を頂きました。心から深く御礼申し上げます。

東北大学・工学部・応用物理学科 小池 洋二教授ならびに野地 尚博士には、貴重な CLBCO 単結晶ならびに試料データを提供して頂きました。心より深く御礼申し上げます。

科学技術振興事業団・さがけ研究21・研究員 長田 実博士には、ラマン分光法における測定技術ならびに、本研究に対する御指導と多くの有益な御助言を頂きました。心より深く御礼申し上げます。

東京工業大学・応用セラミックス研究所・垣花研究室の Valery Petrykin 博士には、酸化物超伝導体の合成ならびに結晶化学に関する多くの有益な御助言を頂き、心より深く御礼申し上げます。博士課程2年の吉岡 恒太郎氏には、本研究において修士時代より数多くの協力をして頂きました。心より深く御礼申し上げます。

平成12年4月からの3年間、垣花研究室の皆様には多くの暖かい御指導、御助言、御助力を頂きました。特に研究支援推進員 吉野 繭さんには、事務面を中心に多くの面でサポートして頂きました。心より深く御礼申し上げます。

最後になりますが、3年間の学生生活を支えてくれた家族、友人ならびに関係者の皆様に心より御礼申し上げます。

平成 15 年 3 月 31 日

佐藤 泰史

研究業績

研究業績

1) 研究論文

(本研究に関する論文)

- (1) Yasushi Sato, Masato Kakihana, Valery Petrykin, Minoru Osada, Hiroshi Yasuoka, Ai Yamaguchi, Yoshito Tanaka ; “Synthesis of high-purity $(\text{Ca}_x\text{La}_{1.00-x})(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_z$ tetragonal superconductor by an aqueous solution technique using citric acid”, *Physica C* 357-360 (2001) 260.
- (2) 佐藤泰史, 吉岡恒太郎, 垣花真人, 山口愛, 田中仁人, 安岡宏, 長田実; “アモルファス金属錯体法を用いた $(\text{Ca}_x\text{La}_{1-x})(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ の合成とキャラクタリゼーション”, 粉体および粉末冶金, 48 (2001) 1147.
- (3) 佐藤泰史, 吉岡恒太郎, Valery Petrykin, 垣花真人, 田中仁人, 山口愛, 勝又隆玄, 安岡宏; “ラマン分光法による $(\text{Ca}_x\text{La}_{1-x})(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ の局所構造変化の観察”, 粉体および粉末冶金 49 (2002) 372.
- (4) Yasushi Sato, Kohtaro Yoshioka, Valery Petrykin, Masato Kakihana, Ai Yamaguchi, Yoshito Tanaka, Hiroshi Yasuoka; “Effects of Ca doping and oxygen ordering in Cu-O chains on the superconducting properties of $(\text{Ca}_x\text{La}_{1-x})(\text{Ba}_{2-x-y}\text{La}_{x+y})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ prepared by amorphous metal complex method”, *Physica C* 378-381 (2002) 160.
- (5) Yoshito Tanaka, Takahiro Katsumata, Ai Yamaguchi, Hiroshi Yasuoka, Toshio Kawahara, Yasushi Sato, Minoru Osada, Masato Kakihana; “Hole density of $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ synthesized by amorphous metal-complex method”, *Physica C* 378-381(2002) 260.
- (6) Hiroshi Yasuoka, Ai Yamaguchi, Yoshito Tanaka, Takahiro Katsumata, Shinjiro Tochiara, Yasushi Sato, Minoru Osada, Masato Kakihana; “Superconducting condensate density of $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ polycrystals”, *Physica C* 378-381 (2002) 311.
- (7) Ai Yamaguchi, Hiroshi Yasuoka, Yoshito Tanaka, Takahiro Katsumata, Yasushi Sato, Minoru Osada, Masato Kakihana; “Harmonic susceptibilities of polycrystalline $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ synthesized by amorphous metal-complex method”, *Physica C* 378-381(2002) 324.
- (8) Yasushi Sato, Valery Petrykin, Masato Kakihana, Minoru Osada, Ai Yamaguchi, Shinjiro Tochiara, Hiroshi Yasuoka, Hiromasa Mazaki; “Synthesis of $(\text{Ca}_x\text{La}_{1.00-x})(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_z$ tetragonal superconductor by amorphous metal complex method”, *Solid State Ionics* 151 (2002) 299.
- (9) Yasushi Sato, Markus Valkeapää, Valery Petrykin, Minoru Osada, Sten Eriksson, Masato Kakihana; “Structural changes in $(\text{Ca}_x\text{La}_{1-x})(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ ($x = 0.5, 0.6, 0.8$) studied by Neutron Powder Diffraction”, *The NFL Annual Report 2001* (2002), In press.

(本研究以外の論文)

- (1) 坂村博康, 佐藤泰史, 宇都野太, 安井至; “廃プラスチックの焼却に伴う燃焼灰からの有害金属の溶出”, 環境科学会誌 8 (1995) 163.

2) 国内学会発表

(本研究に関する発表)

- (1) 長田実, 吉岡恒太郎, 佐藤泰史, 垣花真人, Mikael Käll, Lars Börjesson: "Ba₂Sr₂CaCu₃O_{8+d} の高圧ラマン散乱", 日本物理学会・第 55 回年次大会, 新潟, 2000 年 9 月.
- (2) 勝又隆玄, 田中仁人, 山口愛, 河原敏男, 安岡宏, 佐藤泰史, 垣花真人, 長田実: "アモルファス金属錯体法で合成した(La_{1-x}Ca_x)(Ba_{1.75-x}La_{0.25+x})Cu₃O_{7+d} の光学スペクトル", 日本物理学会・第 55 回年次大会, 新潟, 2000 年 9 月.
- (3) 田中仁人, 山口愛, 勝又隆玄, 安岡宏, 河原敏男, 藤木博, 佐藤泰史, 垣花真人, 長田実: "アモルファス金属錯体法で合成した(La_{1-x}Ca_x)(Ba_{1.75-x}La_{0.25+x})Cu₃O_{7+d} の抵抗率の温度依存性", 日本物理学会・第 55 回年次大会, 新潟, 2000 年 9 月.
- (4) 山口愛, 栃原信二郎, 安岡宏, 田中仁人, 勝又隆玄, 間崎啓匡, 藤木博, 佐藤泰史, 垣花真人, 長田実: "高周波複素帯磁率における (La_{1-x}Ca_x)(Ba_{1.75-x}La_{0.25+x})Cu₃O_{7+d} の Ca 置換効果(2)", 日本物理学会・第 55 回年次大会, 新潟, 2000 年 9 月.
- (5) 佐藤泰史, 吉岡恒太郎, 垣花真人, 山口愛, 田中仁人, 安岡宏, 長田実: "アモルファス金属錯体法による酸化物超伝導体(Ca_xLa_{1-x})(Ba_{1.75-x}La_{0.25+x})Cu₃O_{7+d} の合成と評価", 日本セラミックス協会・2001 年年会, 東京, 2001 年 3 月.
- (6) 田中仁人, 山口愛, 安岡宏, 勝又隆玄, 佐藤泰史, 垣花真人, 長田実: "アモルファス金属錯体法で合成した(La_{1-x}Ca_x)(Ba_{1.75-x}La_{0.25+x})Cu₃O_{7+d} の超伝導他粒子密度", 日本物理学会・第 56 回年次大会, 東京, 2001 年 3 月.
- (7) 佐藤泰史, 吉岡恒太郎, 垣花真人, 山口愛, 田中仁人, 安岡宏, 長田実: "アモルファス金属錯体法で合成した(Ca_xLa_{1-x})(Ba_{1.75-x}La_{0.25+x})Cu₃O_{7+d} のキャラクタリゼーション", 粉体粉末冶金協会・平成 13 年度春季大会, 東京, 2001 年 5 月.
- (8) 佐藤泰史, 吉岡恒太郎, Valery Petrykin, 垣花真人, 田中仁人, 山口愛, 勝又隆玄, 安岡宏: "アモルファス金属錯体法で合成した(Ca_xLa_{1-x})(Ba_{1.75-x}La_{0.25+x})Cu₃O_{7+d} のラマン散乱", 粉体粉末冶金協会・平成 13 年度秋季大会, 名古屋, 2001 年 11 月.
- (9) 佐藤泰史, 吉岡恒太郎, Valery Petrykin, 垣花真人, 田中仁人, 山口愛, 安岡宏: "ラマン分光法を用いた(Ln_{1-x}Ca_x)(Ba_{2-x-y}Ln_{x+y})Cu₃O_{7+d} (Ln, Ln'=希土類)の局所構造変化の観察", 日本希土類学会・第 19 回希土類討論会, 大阪, 2002 年 5 月.
- (10) 佐藤泰史, 吉岡恒太郎, Valery Petrykin, 垣花真人, 田中仁人, 山口愛, 安岡宏: "アモルファス金属錯体法で合成した(Ln_{1-x}Ca_x)(Ba_{2-x-y}La_{x+y})Cu₃O_{7+d} (Ln=希土類)のラマン散乱", 粉体粉末冶金協会・平成 14 年度秋季大会, 東京, 2002 年 5 月.

(本研究以外の発表)

- (1) 坂村博康, 佐藤泰史, 安井至, "廃プラスチックの焼却に伴う固形物の環境影響評価", 環境科学会・1994 年年会, つくば市, 1994 年 11 月.

3) 国際学会発表

- (1) **Yasushi Sato**, Valery Petrykin, Masato Kakihana, Minoru Osada, Ai Yamaguchi, Yoshito Tanaka and Hiroshi Yasuoka: "Synthesis of high-purity $(\text{Ca}_x\text{La}_{1.00-x})(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_z$ tetragonal superconductor by an aqueous solution using citric acid", 13th International Symposium on Superconductivity (ISS2000), Tokyo, Japan, October (2000).
- (2) **Yasushi Sato**, Valery Petrykin, Masato Kakihana, Minoru Osada, Ai Yamaguchi, Yoshito Tanaka and Hiroshi Yasuoka: "Synthesis of $(\text{Ca}_x\text{La}_{1-x})(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_z$ prepared by amorphous metal complex method", International Symposium on Soft Solution Processing (SSP2000), Tokyo, Japan, December (2000).
- (3) **Yasushi Sato**, Kohtaro Yoshioka, Valery Petrykin, Masato Kakihana, Yoshito Tanaka, Ai Yamaguchi, Hiroshi Yasuoka: "Effects of Ca doping and oxygen ordering in Cu-O chains on the superconducting properties of $(\text{Ca}_x\text{La}_{1-x})(\text{Ba}_{2-x-y}\text{La}_{x+y})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ prepared by amorphous metal complex method", 14th International Symposium on Superconductivity (ISS2001), Kobe, Japan, September (2001).
- (4) Kohtaro Yoshioka, **Yasushi Sato**, Valery Petrykin, Masato Kakihana, Yoshito Tanaka, Ai Yamaguchi, Hiroshi Yasuoka: "complex behavior of Raman-active apical oxygen modes in $(\text{Ca}_x\text{La}_{1-x})(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ ", 14th International Symposium on Superconductivity (ISS2001), Kobe, Japan, September (2001).
- (5) Yoshito Tanaka, Takahiro Katsumata, Ai Yamaguchi, Hiroshi Yasuoka, Toshio Kawahara, **Yasushi Sato**, Minoru Osada, Masato Kakihana: "Hole density of $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ synthesized by amorphous metal-complex method", 14th International Symposium on Superconductivity (ISS2001), Kobe, Japan, September (2001).
- (6) Hiroshi Yasuoka, Ai Yamaguchi, Yoshito Tanaka, Takahiro Katsumata, Shinjiro Tochiara, **Yasushi Sato**, Valery Petrykin, Minoru Osada, Masato Kakihana: "Superconducting condensate density of $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ polycrystals", 14th International Symposium on Superconductivity (ISS2001), Kobe, Japan, September (2001).
- (7) Ai Yamaguchi, Hiroshi Yasuoka, Yoshito Tanaka, Takahiro Katsumata, **Yasushi Sato**, Valery Petrykin, Minoru Osada, Masato Kakihana: "Harmonic susceptibilities of polycrystalline $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_{7+d}$ synthesized by amorphous metal-complex method", 14th International Symposium on Superconductivity (ISS2001), Kobe, Japan, September (2001).
- (8) Markus Valkeapää, Sten Eriksson, **Yasushi Sato**, Valery Petrykin, Minoru Osada, Masato Kakihana: "Structural changes in $(\text{Ca}_x\text{La}_{1-x})(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ studied by Neutron Powder Diffraction", 8th European Powder Diffraction Conference (EPDIC8), Uppsala, Sweden, May (2002).