

## 高温超伝導体のラマン散乱

阪大・理 水貝俊治

(1989年 1月18日受理)

## § 1 はじめに

酸化物高温超伝導体の発見以来早2年余りが過ぎ、初期の  $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$ ,  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  系以外にも  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+y}$ ,  $Tl_2Ba_2CaCu_2O_{8+y}$  等多くの物質群の存在が明らかになってきた (第1表)。<sup>1)</sup> これらのすべては Cu を含み  $CuO_6$  の8面体又は  $CuO_5$  のピラミッド構造を含む層状構造 (第1図) の存在が本質的であると考えられている。これらの高温超伝導体は組成の変化 ( $(La_{1-x}Sr_x)_2Cu_4$  では Sr 濃度,  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  では O 濃度,  $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_{8+y}$  では Y濃度) により超伝導金属から反強磁性半導体に転移する。このため反強磁性相互作用が超伝導の原因ではないかと考えられてきた。最近発見された  $(Ba_{0.6}K_{0.4})BiO_3$  は反強磁性を示さず有効質量の小さな電子系であるため Cu を含む高温超伝導体と区別される。

当初に比較的早く解明できるのではないかと考えられた超伝導機構は未だに解明されず、強い電子相関のある系の物性がこれまでいかに未解決であったかをまざまざと見せつける結果となっている。現在スピン揺動による説が有力であるが、電荷揺動、エキシトン、分数統計等多くの理論が入り乱れている。高温超伝導体でも小さいながらも同位体効果が存在するので何らかの形で格子振動が関与していると考えられるが、通常の電子-フォノン相互作用だけでは高い超伝導転移温度 ( $T_c$ ) を説明することはできない。現在このような非常に混乱した状態にあるので、これから述べる実験結果の解釈のうち、超伝導機構に関するような部分についてはまだ流動的であることを断っておく。

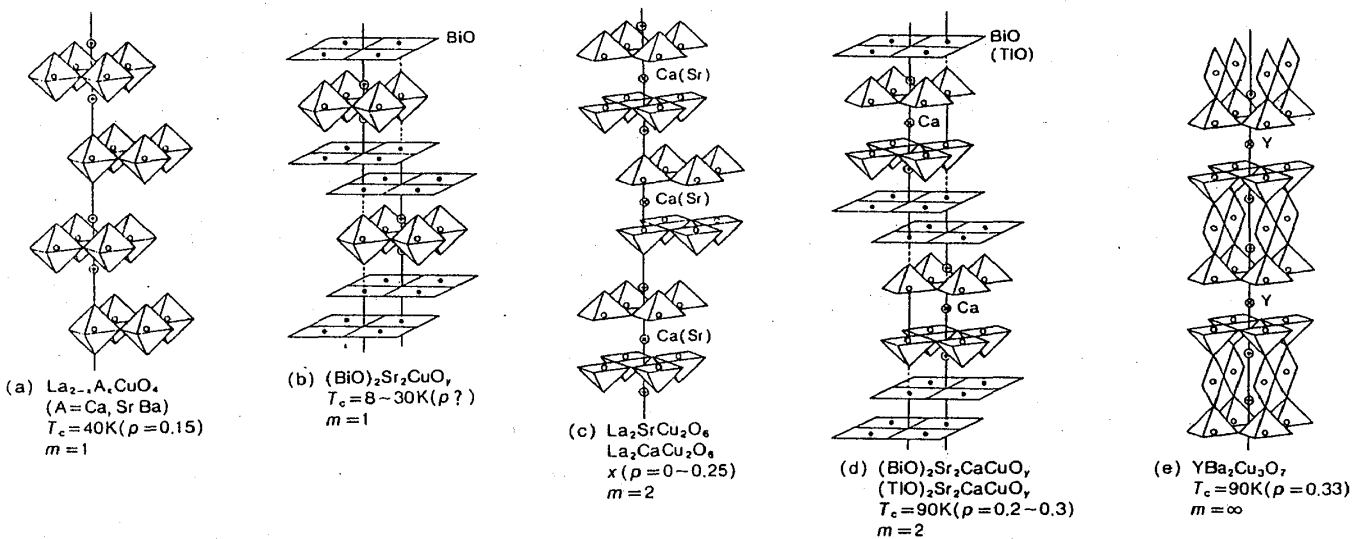
## § 2 ラマン散乱で何が観測されるか ?

ラマン散乱は入射光と散乱光のエネルギー差から物質中の素励起 (フォノン, 電子励起, 磁気励起等) を測定する実験手段であるが、その散乱過程をうまく利用することにより多くの情

脚注: 日本分光学会 「FT-IR・ラマン分光講習会」で発表 1988.12.15

表 1 酸化物高温超伝導体

- $\text{CuO}_2$  層のみの積層構造
  - $n=1$  ( $T_c=40$  K)  $(\text{La}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{CuO}_4$ :  $\text{M}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$
  - $n=3$  ( $T_c=90$  K)  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ :  $\text{Ln}=\text{Y}$  及び希土類イオン ( $\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Tb}$  を除く)
- $\text{CuO}_2$  及び  $\text{M}_2\text{O}_2$  2層からなる複合層状構造
  - $n=1$  ( $T_c<20$  K)  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  ( $T_c<20$  K)  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$
  - $n=2$  ( $T_c=80$  K)  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  ( $T_c=100$  K)  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$
  - $n=3$  ( $T_c=115$  K)  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  ( $T_c=139$  K)  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$
- $\text{CuO}_2$  及び  $\text{MO}$  層からなる複合層状構造
  - $n=3$  ( $T_c=120$  K)  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$
- $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  系のペロブスカイト構造
  - ( $T_c=30$  K)  $(\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{BiO}_3$



第1図 超伝導酸化物 (十倉, パリテイより)

報を引き出すことができる。ラマン散乱は入射光が物質中で電子-正孔対を作り、その一方がフォノン、マグノン、プラズモン等のボーズ粒子を出したり、電子又は正孔等のフェルミ粒子を散乱したりすることにより異なる状態に遷移し、最後に電子-正孔対が再結合して光を出す3次の過程である。この時、入射光、散乱光、素励起の間にはエネルギーと運動量の保存則が成り立つ。ラマン散乱は3次の過程であるので入射光のエネルギー  $\omega_i$  が中間電子状態のエネルギー  $\Delta$  に近い又は、散乱光のエネルギー  $\omega_s = \omega_i - \omega_0$  が  $\Delta$  に近いと共鳴ラマン散乱

を起こす。但し  $\omega_0$  は素励起のエネルギーである。従って入射光のエネルギーを変えて共鳴による散乱強度の増加を測定することにより、中間状態の電子状態（この場合磁気ポーラロン・エキシトンと考られる）を知ることができる。

現在高温超伝導体でラマン散乱により観測されている素励起はフォノン、正孔の個別励起、反強磁性マグノンである。高温超伝導体は可視域で共鳴ラマン散乱を示し、電子-フォノン相互作用が強いモードは多重フォノン散乱を示す。正孔は Cu 原子位置の局在スピンの衣を着た磁気ポーラロンを形成していると考えられる。これからの個別励起が超伝導転移温度以下で超伝導ギャップの準粒子状態密度を反映した散乱スペクトルを示す。 $+k$  と  $-k$  のマグノンを同時に作る 2-マグノン散乱から Cu 原子位置の局在スピン間の交換相互作用の大きさを知ることができる。また高温超伝導体の正孔濃度を変えることによりフォノン-正孔、Cu 原子位置の局在スピン-酸素位置の遍歴正孔スピン間の相互作用を知ることができる。

### § 3 CuO<sub>2</sub>, CuO<sub>1-x</sub> クラスターの電子状態

酸化物高温超伝導体は組成のわずかな変化によって金属から半導体に変化する。このような変化は Cu 3d 電子間の相互作用、特に原子内クーロン相互作用が大きいため Cu 3d 電子が各原子位置に局在し絶縁体になるためと考えられる。遷移金属酸化物においてこの局在を特徴付ける最も重要な物理量は同一原子位置での d 電子間クーロン相互作用の大きさ  $U$  と、非金属原子の p 軌道と金属原子の d 軌道のエネルギー差  $\Delta$  である。<sup>2)</sup>  $\Delta > U$  の時をモット・ハバード型、 $U > \Delta$  の時を電荷移動型絶縁体と呼んでいる。酸化物高温超伝導体では  $U=5\sim 6$  eV,  $\Delta=0.4\sim 2$  eV で、ドーパされた正孔は O 2p 軌道に入る。従って遍歴的 O 2p 正孔が電気伝導に Cu<sup>2+</sup>(3d<sup>9</sup>) がスピン揺動に寄与しているというモデルが成り立つ。但し、Cu 3d と O 2p レベルはエネルギー的に接近していて強く混成している。

電子間相互作用が強い時、相互作用を平均場で近似したポテンシャル中を各電子が独立に運動しているという描像に立つバンド理論は破綻する。このような電子状態を記述するモデルとして Cu 原子と再近接 O 原子 5 又は 6 個からなるクラスターを取り扱うクラスターモデルがある。ここでは藤森による計算<sup>3)</sup>のうちラマン分光の解釈に関係する部分を紹介する。

CuO<sub>2</sub> クラスターの O 2p 軌道及びそれと混成する Cu 3d 軌道のうちエネルギーが低い 2 つの軌道を第 2 図に示す。<sup>1</sup>A<sub>1</sub> 状態では導入した正孔は CuO<sub>2</sub> 面内の O p<sub>σx,y</sub> 軌道からなる x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup> 対称の分子軌道に入り Cu d<sup>9</sup> スピンと反強磁性的に結合し 1 重項を作る。<sup>3</sup>B<sub>1</sub> 状態では正孔は CuO<sub>2</sub> ピラミッドの頂点の p<sub>σz</sub> 軌道と面内の p<sub>σx,y</sub> 軌道からなる 3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup> 対称の分子軌道にはいり Cu スピンと強磁性的に結合し 3 重項を作る。このどちらの状態のエネル

ギーが低いかはパラ  
メーターの値による。

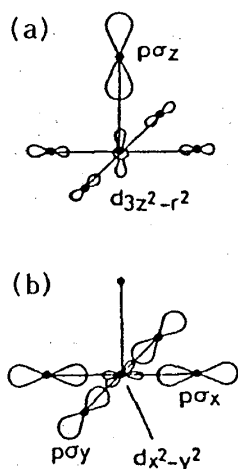
藤森は面内 Cu-O  
間距離に対する面外  
Cu-O 間距離の比  $r$   
をパラメーターとし  
頂点と面内 O の p  
軌道エネルギー差

$\Delta \epsilon_p = \epsilon(p\sigma_z) -$   
 $\epsilon(p\sigma_{x,y})$  に対する  
エネルギーを求めた。

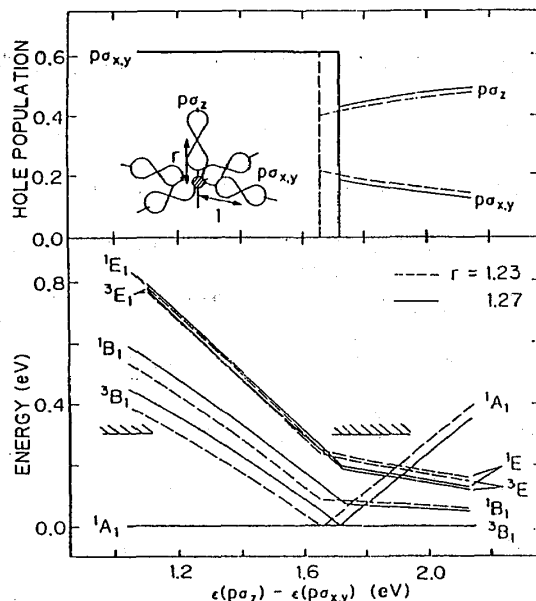
第3図に  $\Delta \epsilon_p$  に対  
する励起エネルギー  
と  $\text{CuO}_5^{7-}$  クラスタ

の基底状態におけるドーブした正孔の分布を示す。<sup>3)</sup>  $\Delta \epsilon_p$  が約 1.6 eV より小さい時正孔は面内 O の  $p\sigma_{x,y}$  に入って 1 重項を作り、大きいときには主として頂点 O の  $p\sigma_z$  に入って 3 重項を作る。 $\Delta \epsilon_p$  は  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  では約 1 eV と見積られており、正孔の導入により増加すると考えられている。又  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  では正孔濃度の増加により  $r$  が減少し、3 重項のエネルギーが下がる。

導入した正孔が面内の O に入るか頂点に入るかは超伝導機構を考える上でも重要である。内殻電子の X 線吸収 (XAS) からは  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  では正孔が頂点に入っているということが示唆されているが、<sup>4)</sup> まだ問題点があり統一的な結論は得られていなかった。 $^1A_1$ ,  $^3B_1$  のエネルギーが  $r$  に敏感であることから格子振動に大きな影響を与えられていると考えられている。後で述べるようにラマンスペクトルの異常から、正孔は  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$  では面内に、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  では頂点に入ることが分かった。又  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  で  $B_{1g}$  フォノンが Tc 以下で大きくエネルギーが下がることもこの電子状態が関係していると考えられる。ごく最近 Cooper ら<sup>5)</sup> は  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  の超伝導ギャップをラマン散乱で観測した時  $B_{1g}$  対称のギャップの方が  $A_{1g}$  対称のギャップより大きいことを見つけた。このギャップ異方性も正孔の電子状態に関係しており超伝導機構解明の鍵になると考えられる。



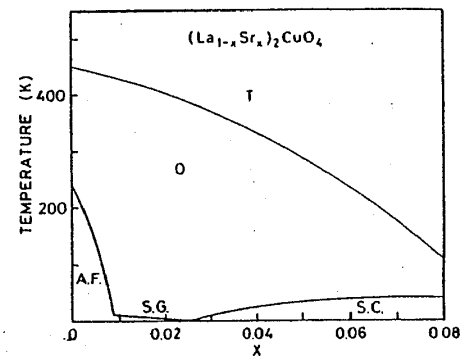
第2図  $\text{CuO}_5$  クラスタの  
O 2p 軌道と Cu 3d 軌道  
(a)  $^3B_1$ , (b)  $^1A_1$



第3図 励起エネルギー (下) と正孔の  
 $\sigma_{x,y}$  または  $\sigma_z$  軌道に入る割合 (上)  
(Fujimori より)

## § 4 2-マグノン・ラマン散乱

まずこれらの化合物の半導体相を特徴付ける反強磁性状態についてまとめる。 $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$  は第4図に示すように、正方晶-斜方晶構造相転移を示す。Sr濃度の小さい半導体相では低温で反強磁性相が安定であるが、Sr濃度を増していくとスピングラス相が出現し、次いで超伝導になる。図に示す反強磁性転移温度は通常の3次元的なスピン秩序のできる温度( $T_N$ )であるが、ニュートロン散乱により $CuO_2$ 面上での反強磁性スピン秩序は $T_N$ より高温で



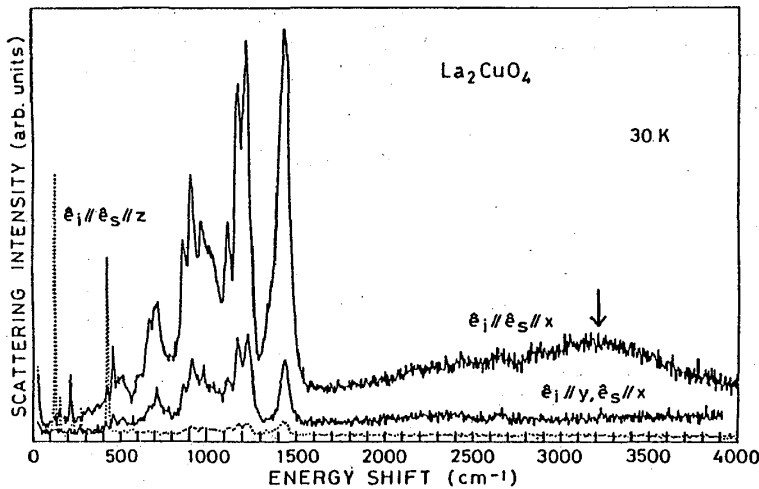
第4図  $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$  の相図  
T: 正方晶, O: 斜方晶, A.F.: 反強磁性  
S.G.: スピングラス, S.C.: 超伝導

もゆらぎとして、かなり長距離まで相関を持っていることがわかっている。このような状態は異常なことで Shirane et al. によって量子スピン液体と名付けられた。<sup>6)</sup>

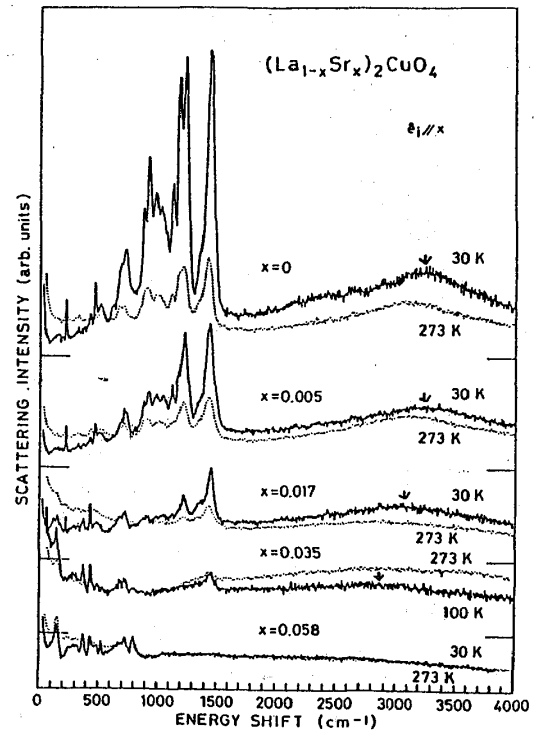
反強磁性マグノンは  $E_k = (SJZ + g\mu H_A)^2 - (SJZ\gamma_k)^2$  で表される音響フォノン形の分散を持つ。ここでスピン  $S$  は  $1/2$ ,  $J$  は変換相互作用,  $Z$  は周囲の原子数で 4,  $H_A$  は異方性磁場で  $\sim 0$ ,  $\gamma_k = (\cos k_x a + \cos k_y a)/2$  である。ラマン散乱では入射光, 散乱光, マグノンの間の運動量保存則により  $k \sim 0$  のモードだけしか観測にかからないので, 1-マグノン散乱では  $E_k \sim 0$  である。しかし2-マグノンでは  $-k$  と  $+k$  のマグノンを同時に作るのでマグノンの状態密度が大きなブリルアン域の端を強調したスペクトルが観測される。<sup>7)</sup> しかし隣り合った位置のスピンを反転させるのでその間の相互作用のため個別に2つのマグノンを作るよりエネルギーは低い。このエネルギーの下がり方はスピンが小さいほど大きく  $S=1/2$  の今の場合2-マグノン散乱のピークは約 2.7 J と見積られている。しかし  $S=1/2$  の場合は量子効果が大きく通常の近似が発散してしまうので未だに信頼できる理論はない。

第5図に  $La_2CuO_4$  の  $\lambda_i = 5145 \text{ \AA}$  による  $30 \text{ k}$  の偏光ラマン・スペクトルを示す。<sup>8)</sup>  $(x, x)$  で観測される  $3200 \text{ cm}^{-1}$  のピーク (矢印) が2-マグノン散乱によるものである。 $(y, x)$  や  $(z, z)$  でマグノンが観測されないことは  $CuO_2$  面の  $Cu$  の2次元擬正方格子上的反強磁性スピン秩序による散乱の選択則を満足している。2-マグノン・ピークは  $T_N$  以上になっても急激な強度の低下はなく揺らぎとしての2次元反強磁性秩序分域のマグノンを見ていることを示している。 $800 \text{ cm}^{-1}$  以下のピークは主として1-フォノン散乱によるもの,  $800 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$  のピークは2-フォノン散乱によるものである。

第6図に  $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$  の Sr 濃度依存性を示す。Sr 濃度の増加とともに正孔濃度が増加し,  $x=0$  の時の反強磁性転移温度  $T_N = 240 \text{ K}$  は急速に低下する。 $x=0.035$ ,  $x=0.058$  は超



第5図  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  の偏光ラマン・スペクトル。矢印は2-マグノン散乱ピークを示す。

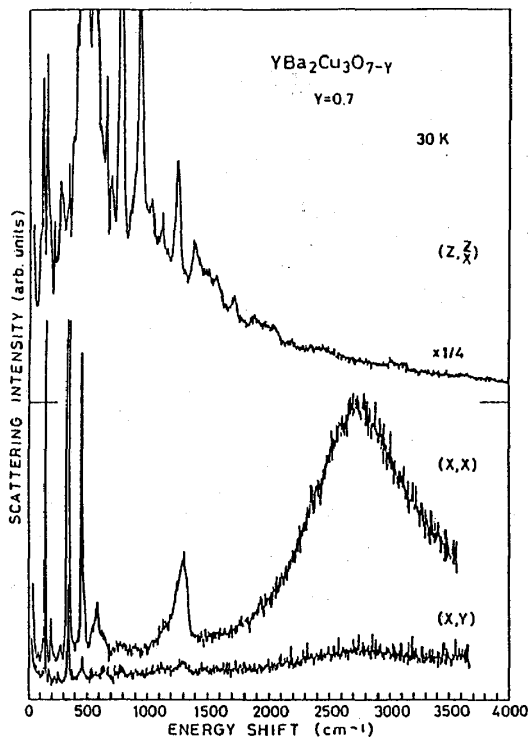


第6図 ラマン・スペクトルの Sr 濃度依存性

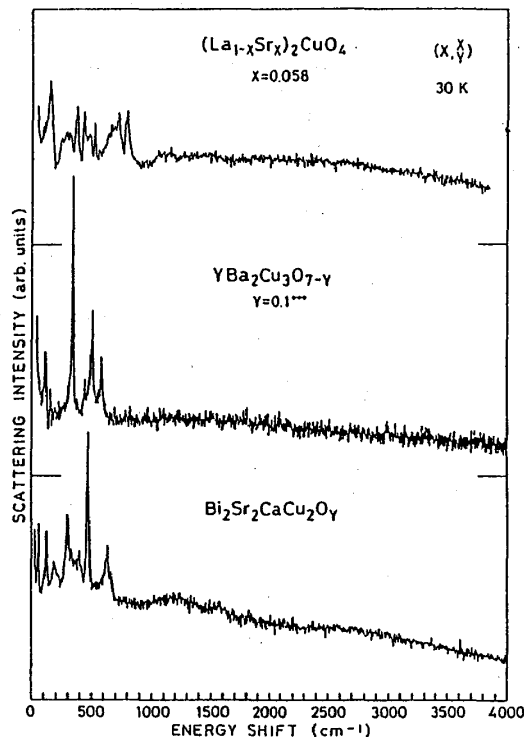
伝導を示し、 $T_c$  はともに 10k である。矢印で示すように2-マグノン・ピーク・エネルギーは  $x$  の増加とともに減少する。 $\text{CuO}_2$  面の  $\text{Cu-Cu}$  間の  $\sigma$  に正孔が入ることにより  $\text{Cu}$  位置の局在スピンと正孔のスピン間が反強磁性的に結合しても、強磁性的に結合しても  $\text{Cu-Cu}$  間の反強磁性的秩序を乱すことになり、2-マグノン・エネルギーを下げると思われる。

第7図に  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$  の  $\lambda_i = 5145 \text{ \AA}$ , 30 K の偏光ラマン・スペクトルを示す。 $\text{La}_2\text{CuO}_4$  の時と同様に  $(x, x)$  の時  $2740 \text{ cm}^{-1}$  に強い2-マグノン散乱が見られる。 $1300 \text{ cm}^{-1}$  のピークは2-フォノン散乱によるものである。 $(x, x)$  のみで2-マグノン散乱が観測されることは  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  の時と同様  $\text{CuO}_2$  面の揺らぎとしての反強磁性スピン秩序をみていることを示している。同様の2-マグノン散乱は  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{CuO}_{8+}$  でも  $3080 \text{ cm}^{-1}$  に観測される。

超伝導を起こすような正孔濃度の高い領域でマグノンが存在するかどうかは、磁性が超伝導の起源になっているかどうかを知るために極めて重要である。 $T_c$  に比べて遥かに高いエネルギーを持った素励起でなければ超伝導の正孔対を作る引力にならないからである。第8図に私達の測定した  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+}$  のうち最も高い正孔濃度を持つものの  $\lambda_i = 5145 \text{ \AA}$ , 30 K のスペクトルを示す。2-マグノンはピークとしては現れないが低エネルギーから  $4000 \text{ cm}^{-1}$  以上にわたってかなり大きな散乱強度を示す。通常酸化物でフォノン散乱のピークは  $1000 \text{ cm}^{-1}$  以上には存在しないし、正孔又は電子の個別励起も  $100 \text{ cm}^{-1}$



第7図 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> の偏光ラマン・スペクトル。λ<sub>i</sub>=5145 Å



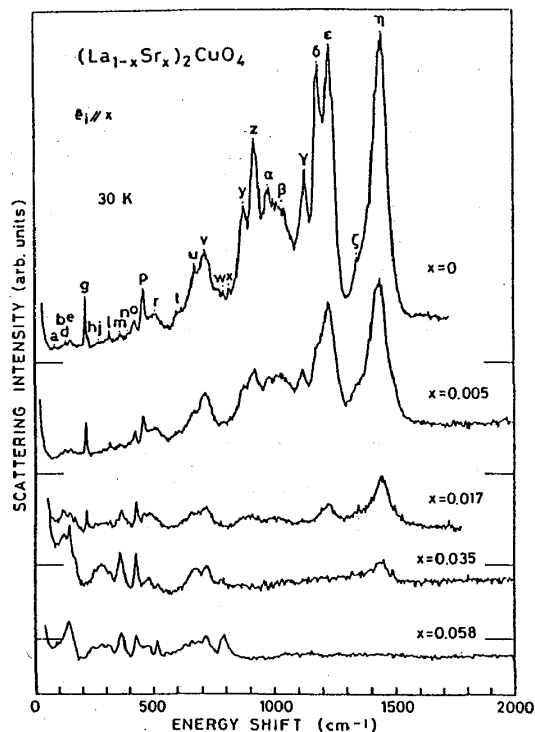
第8図 ラマン・スペクトル。λ<sub>i</sub>=5145 Å  
 (La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> T<sub>c</sub>=10 K  
 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> T<sub>c</sub>=92 K  
 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+y</sub> T<sub>c</sub>=80 K

以上には存在しない。従ってこのような高エネルギー側の散乱を、正孔との相互作用によりオーバーダンプしたマグノンからの散乱と考える。有効交換相互作用  $J^* = \omega_{2-マグノン} / 2.7$  は La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> で 1200 cm<sup>-1</sup>, Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>0.5</sub>Y<sub>0.5</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>8+y</sub> で 1140 cm<sup>-1</sup>, YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.3</sub> で 1010 cm<sup>-1</sup> で Cu-Cu 間距離が大きくなるにつれて小さくなっている。

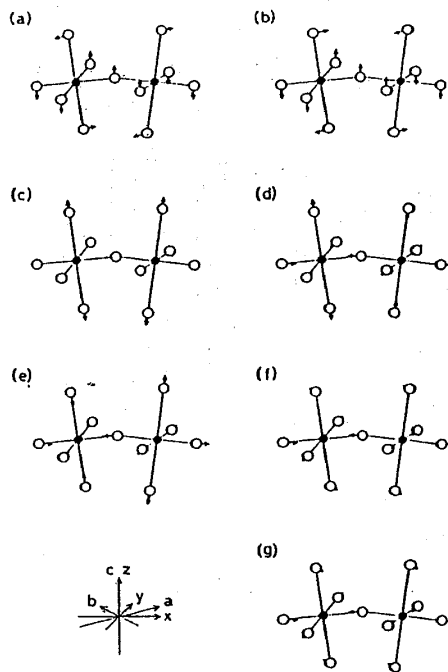
§ 5 フォノン

本来の BCS 形の電子-フォノン相互作用だけでは高温超伝導の高い T<sub>c</sub> を説明できないことは、誰も認めることである。しかしそのためにフォノンの測定が無意味になったのではなく極めて重要な情報がその中に含まれている。ここではそれらのうちから特異なフォノンモードについて述べる。

第5図に示すように La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> の (x, x) では非常に強い2-フォノン散乱が観測される。2-フォノン散乱が1-フォノン散乱より強いのは異常なことで、これはこの散乱が共鳴ラマン条件を満たしており、これらのモードの電子-フォノン相互作用が非常に大きいことを物語っている。これらの2-フォノン散乱のピーク・エネルギーは第9図に示すように p, r, u,



第9図 フォノン散乱スペクトルの Sr 濃度依存性。z (2p),  $\alpha$  (p+r),  $\beta$  (2r),  $\gamma$  (p+u),  $\delta$  (r+u, p+v),  $\epsilon$  (r+v),  $\zeta$  (2u),  $\eta$  (2v)

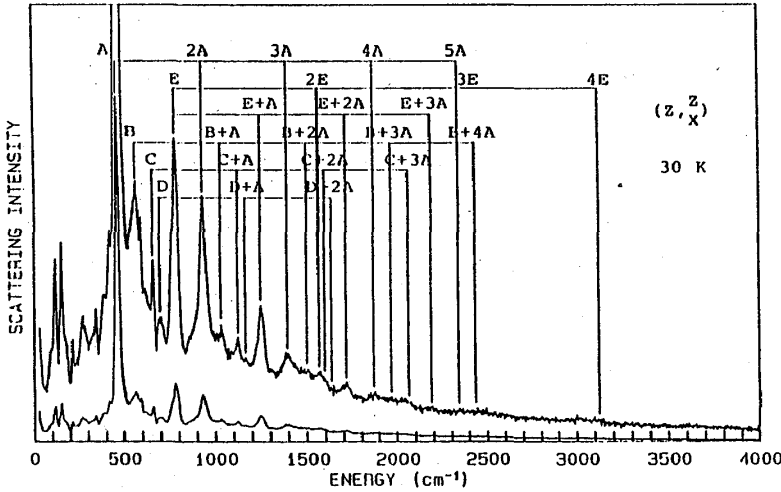


第10図  $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$  の特徴のある振動モード。(a)  $A_g(c)$  126  $cm^{-1}$ , (b)  $A_g(j)$  273, (c)  $A_g(o)$  426, (d)  $B_{2g}(u)$  673, (e)  $B_{2g}(v)$  716, (f)  $B_{3g}(p)$  462, (g)  $B_{3g}(r)$  511

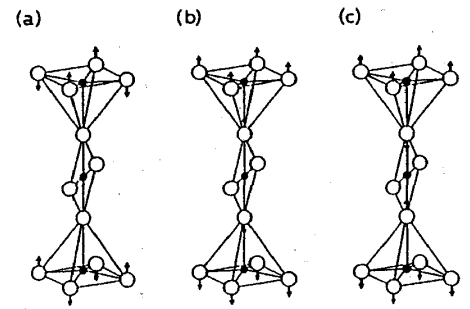
v の4つのモードのエネルギーの組み合わせで表される。<sup>9)</sup> 第10図に示すように p, r は平面  $CuO_4$  の四重極振動モード ( $B_{3g}$ ), u, v はそのブリージング・モード ( $B_{2g}$ ) である。第6図に示すように2-フォノン散乱強度は正孔濃度の増加とともに小さくなる。これらのうち高い正孔濃度まで残るのは第10図 (e) に示すようなブリージング (v) モードの2-フォノン散乱である。その変化は2-マグノン散乱強度の変化と全く同じである。このことからマグノンもブリージング・モード・フォノンも同じ中間電子状態による共鳴ラマン効果により半導体領域で強度が増加していることがわかる。そしてスピン揺動とブリージング・モードの間に何らかの相関があることを示している。

同様のブリージング・モードの2-フォノン散乱は  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  にも見ることができる。第5図に示すように 1298  $cm^{-1}$  のピークがそれで、酸素濃度を増加し正孔濃度を増していくと2-マグノン・ピークが減少すると同時に小さくなっていく。 $Bi_2SrCa_{1-x}Y_xCuO_{8+y}$  でも  $x = 0.5$  の時 1354  $cm^{-1}$  のブリージング・モードの2-フォノン・ピークが正孔濃度の増加により2-マグノン・ピークとともに減少する。





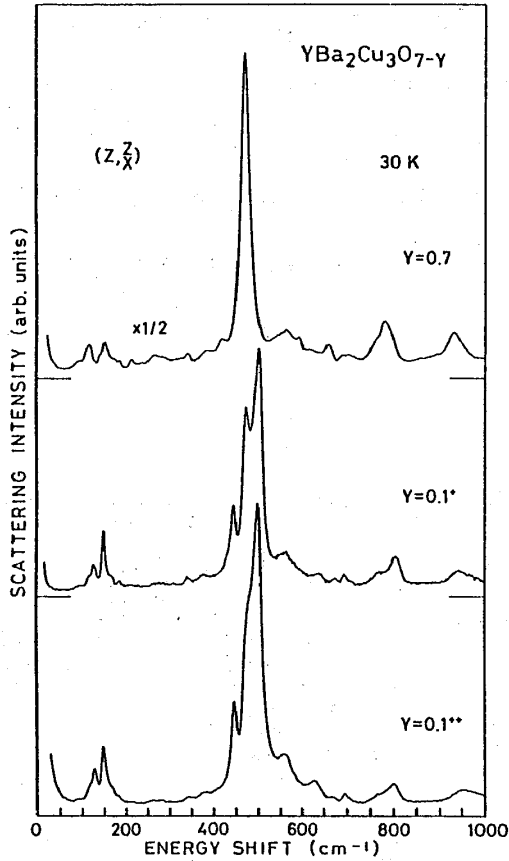
第 1 1 図 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.3</sub> の (Z, Z+X) 偏光ラマン・スペクトル  
468 cm<sup>-1</sup> (A) モードの多重フォノン・スペクトルが顕著



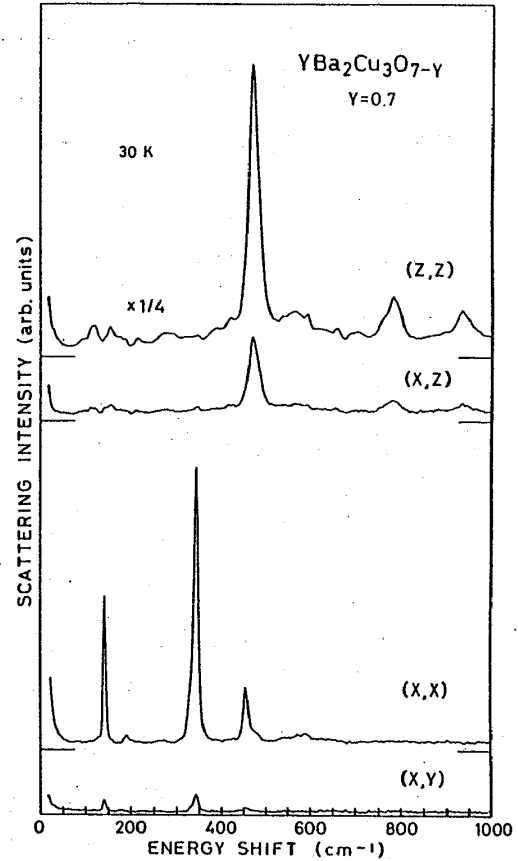
第 1 2 図 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> の振動モード  
(a) B<sub>1g</sub> 344 cm<sup>-1</sup> (b) A<sub>1g</sub> 454 cm<sup>-1</sup>  
(c) A<sub>1g</sub> 468 cm<sup>-1</sup>

(z, z) の偏光方向では (La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> の場合このような強い多重フォノン散乱は観測されないが、YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> では第 1 1 図に示すように 468 cm<sup>-1</sup> (y=0.7) モードの多重散乱が観測される。このモードは第 1 2 図(c) に示すように CuO<sub>5</sub> ピラミッド構造の頂点の O 原子が振動するモードである。第 1 3 図に示すように酸素濃度を増すことによって正孔濃度を増加していくと、471 cm<sup>-1</sup> 以外に 444 cm<sup>-1</sup> と 501 cm<sup>-1</sup> に新しいピークが出現し、468 cm<sup>-1</sup> 本来のモードは酸素を充分に入れた状態で消える。このうち 444 cm<sup>-1</sup> のモードは第 1 4 図の y = 0.7 の (x, x) スペクトルに現れていた 454 cm<sup>-1</sup> モードが正孔の導入により (z, z) にも現れたものと考えられるので、本質的に新しいモードは 501 cm<sup>-1</sup> モードである。多重フォノン散乱が観測されるのは 471 cm<sup>-1</sup> モードだけで 501 cm<sup>-1</sup> の多重フォノン散乱は観測されない。このモードを 468 cm<sup>-1</sup> モード (第 1 2 図 (c)) と同じ振動モードと考える。但し、頂点の酸素に正孔がない時は 468 cm<sup>-1</sup> であったものが正孔が入ると原子間力が強くなり 501 cm<sup>-1</sup> になると考える。これは正孔濃度が増加するにしたがって頂点の O と CuO<sub>2</sub> 面間の距離が短くなるというニュートロン回析の実験と矛盾しない。

正孔の入る位置は偏光ラマンスペクトルの異常からも求めることができる。(La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> では第 5 図に示すように、(z, z) の時はフォノン散乱スペクトルは単純で 2-フォノン散乱は弱く群論から予想される数だけのピークが現れるが、(x, x) の時は 2-フォノン散乱が異常に強く 1-フォノン散乱も第 9 図に示すように非常に多くのピークが出現する。それと対照的に YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> では第 7 図及び第 1 4 図に示すように (x, x) スペクトルの 1-フォノン散乱は単純であるが (z, z) スペクトルは多重フォノン散乱が強く非常に多くのピークが現れる。これは次の様に解釈することができる。もし正孔が CuO<sub>2</sub> 面 0 p<sub>xy</sub> 軌道にあれば (x, x)



第13図 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> の (Z, Z/X) 偏光ラマン・スペクトルの O 濃度依存性

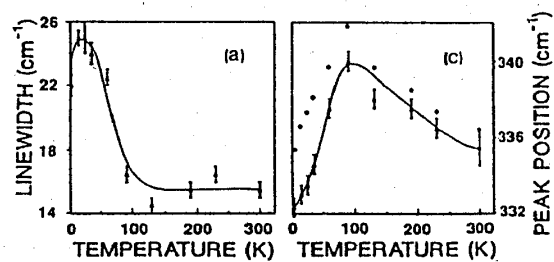


第14図 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.3</sub> の偏光ラマン・スペクトル

偏光で、もし頂点の  $0 p_{xz}$  軌道にあれば  $(z, z)$  偏光で正孔の個別励起からの散乱がラマン活性になる。正孔とフォノンとの相互作用の結果フォノンが正孔の散乱過程からラマン強度をもらい、本来不活性モードまで活性になるために正孔の散乱が活性な偏光方向では観測されるピークの数が増加する。従って  $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$  では正孔は  $CuO_2$  面の  $O$  に YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> では頂点に入ることが結論される。

$T_c$  の前後で異常な振舞をするモードとして YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> の  $340 \text{ cm}^{-1} B_{1g}$  モードがある。

このモードは第15図に示すように  $T_c$  以下でピークエネルギーが低下し線幅が増える。これは次節に示す準粒子の超伝導ギャップ形成と関係がある。つまりギャップができたことにより準粒子の状態密度がこのフォノン・エネルギーのところではかえって増加し、その準粒子とフォノンとの相互作用



第15図 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> の  $340 \text{ cm}^{-1}$  モードの線幅とエネルギーの温度変化 (Cooper et al. より)

の結果エネルギーが下がったと考える。 $B_{1g}$  モードが特に大きな変化を受けるのは  $\text{CuO}_2$  面内の  $0 p_{xy}$  ( $^1B_1$ ) と頂点の  $0 p_{z^2}$  ( $^3A_1$ ) の間の遷移と関係しているためだと考えられる。

超伝導転移ではなく構造相転移に関したことであるが  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  の  $(z, z)$  偏光 (第5図) で現れる  $126 \text{ cm}^{-1}$  のモードは温度を上げていくと低エネルギー側に移動する。このモードは斜方晶-正方晶転移に関係する  $\text{CuO}_8$  面体の  $(1, 1, 0)$  軸の回りの回転振動モードである。

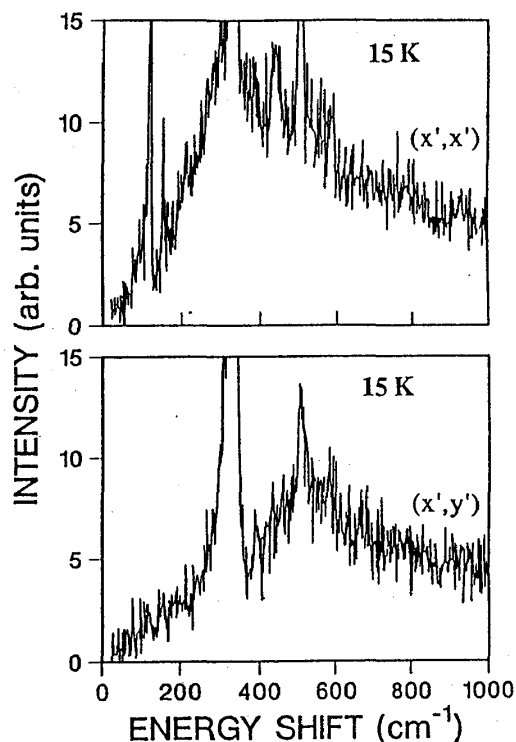
### § 6 正孔の個別励起と超伝導ギャップ

正孔をドーピングするにしたがって  $1000 \text{ cm}^{-1}$  以下の低エネルギー側の散乱のバック・グラウンドが増加してくる。これは正孔が別の状態に散乱される個別励起によるラマン・スペクトルである。Tc 以下になると超伝導ギャップ  $2\Delta$  以下で強度が下がり、その分が  $2\Delta$  以上に積み重なり準粒子状態密度を反映する。最近 Cooper ら<sup>5)</sup> は第16図に示すように  $A_{1g}$  と  $B_{1g}$  対称のスペクトルで準粒子励起からの散乱スペクトルが異なることを見つけた。つまり  $B_{1g}$  対称の方が  $A_{1g}$  よりギャップが大きく見える。

前にも述べたように  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  は  $^3B_1$  状態に正孔が入っているので超伝導ギャップは  $^3B_1$  バンド中に行ける。 $A_{1g}$  対称スペクトルは  $^3B_1$  状態の正孔対を壊して2つの  $^3B_1$  準粒子を作る過程に対応し、 $B_{1g}$  スペクトルは  $^3B_1$  状態の正孔対を消して  $^1A_1$  と  $^3B_1$  状態の準粒子を作る過程に対応していると考えられる。 $^3B_1$  と  $^1A_1$  間の電子遷移は  $B_{1g}$   $340 \text{ cm}^{-1}$  フォノンと相互作用し、Tc 以下でのフォノン・エネルギー低下とスペクトル幅の異常を引き起こしている。

BCS 理論では  $2\Delta = 3.5 \cdot k_B T_c = 225 \text{ cm}^{-1}$  以下に状態がなく散乱強度がないはずであるが実際には散乱がある。対称性によりギャップが異なることや、ギャップ内状態の存在は超伝導機構を考える上できわめて重要である。

0 2p 正孔と Cu 3d 局在スピンの相互作用のため正孔は局在スピンの衣を着た磁気ポーラロ



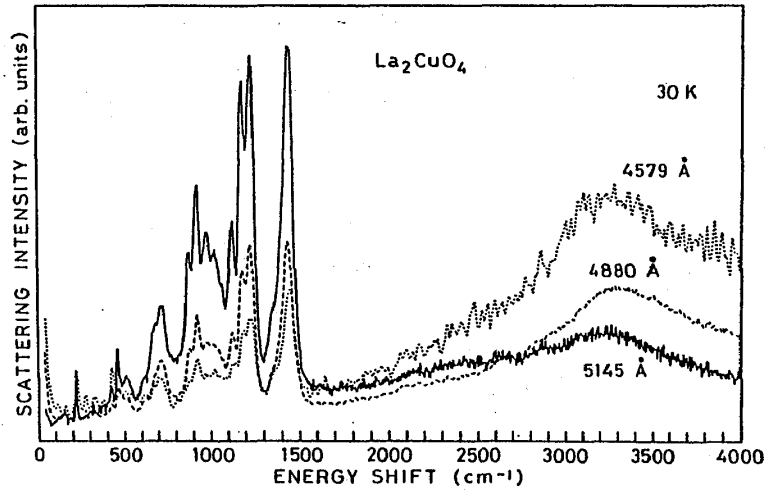
第16図  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  の偏光方向による超伝導ギャップ異方性  
 $X' = (1, 1, 0)$ ,  $Y' = (1, -1, 0)$   
 $(X', X')$  では  $A_{1g}$ ,  $(X', Y')$  では  $B_{1g}$  モードが観測される  
 (Cooper et al. より)

ンになっている。そのため  $T_c$  以上でも磁気ポーラロンの励起スペクトルが観測されているはずである。磁気ポーロン同志の相互作用がスピン揺動による超伝導機構にとって本質的である。ラマンスペクトルにはそれらの情報が含まれているので、それをどう解釈するかが今後の重要な問題である。

§ 7 中間電子状態

これらの酸化物高温超伝導体はすべて可視光域で共鳴ラマン散乱の条件下にある。特に強い多重フォノン散乱の存在や、スペクトルが励起光波長に強く依存するのはそのためである。第 17 図に

$\text{La}_2\text{CuO}_4$  の励起波長依存性を示す。<sup>8)</sup> 5145 Å で励起したとき 800-1500  $\text{cm}^{-1}$  の 2-フォノンピークが非常に強い。励起波長を短くしていくと増強される部分はエネルギー・



第 17 図  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  のラマン・スペクトルの入射光波長による共鳴効果

シフトの大きな方に移っていき、4579 Å のときは 3000  $\text{cm}^{-1}$  の 2-マグノンが非常に強くなる。共鳴ラマン散乱は、 $\omega_i = \Delta$  及び  $\omega_i = \Delta + \omega$  で起こる。但し、 $\omega_i, \Delta, \omega$  はそれぞれの励起光、中間電子状態、素励起のエネルギーである。励起光の波長依存性からこの共鳴増強は  $\omega_i = \Delta + \omega$  を満足する条件で共鳴が起こっていることが分かる。 $\Delta$  は約 18000  $\text{cm}^{-1}$  (2.2 eV) と求められる。

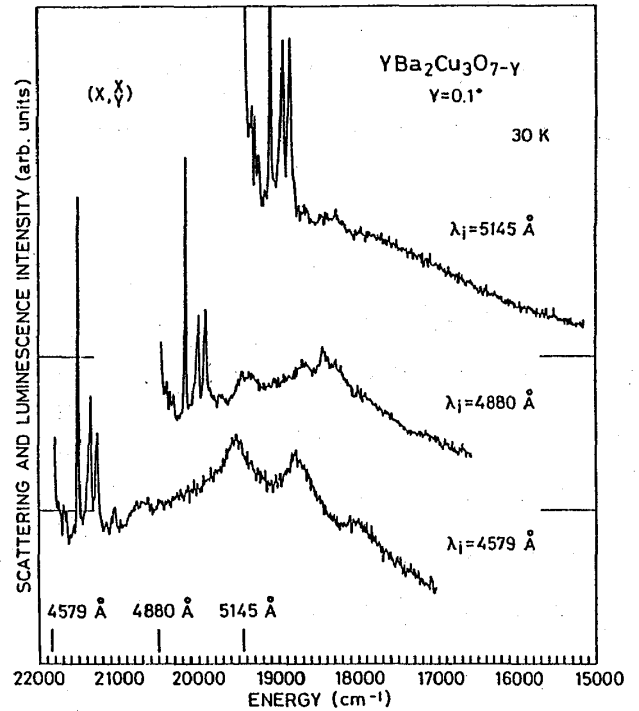
正孔をドーブしていくと 2-フォノンも 2-マグノンも同時に消えてゆき第 8 図に示すように特徴のないスペクトルになる。しかしこのようなスペクトルは非常に強い励起光波長依存性を持っている。第 18 図に  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$  の励起光波長依存性を示す。エネルギー・シフト 1300  $\text{cm}^{-1}$  まではラマン散乱で、励起光波長を変えてもピークのエネルギー・シフトは同じであるが、それよりエネルギー・シフトの大きなところは全く異なる。 $\lambda_i = 4579 \text{ Å}$  の時観測される 18030  $\text{cm}^{-1}$  (2.24 eV), 18770 (2.33), 19520 (2.42) のピークは励起光波長が長くなるにつれて少し赤色移行しピークは崩れるが、ピークの絶対波数はあまり変わらない。このことはこれらのピークがホット・ルミネッセンスからのものであることを示している。同様なスペクトルは  $(\text{La}_{0.925}\text{Sr}_{0.075})_2\text{CuO}_4$  で得られている。このエネルギー域には光反射分光では

何も構造が観測されない。BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> で共鳴ラマン散乱の中間電子遷移レベルが直接光反射分光で求められるのと対照的である。<sup>10)</sup> つまり高温超伝導体では光励起から発光までにエネルギー緩和があることを示している。最も強度の大きいλ<sub>i</sub>=4579 Å の時のルミネッセンス・エネルギーは、ちょうどその波長で励起し共鳴を起こしたときの2-マグノン散乱光のエネルギーであり、BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> との相異は反強磁性があるかないかであるので、このホット・ルミネッセンスは磁気ポーラロンエキシトンからのものであると考える。このホット・ルミネッセンスは非常に弱く半導体反強磁性相では2-マグノン散乱ピークのために観測されない。正孔を導入し超伝導金

属になっても半導体の時の共鳴ラマン散乱の中間電子状態とほぼ同じ遷移エネルギーを持つホット・ルミネッセンスを与えるレベルが存在するのに、何故2-マグノンと2-フォノンの共鳴ラマン散乱が観測されなくなるのかは重大な問題点である。YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> の時は(z, z) スペクトルで CuO<sub>2</sub> ピラミッドの頂点に正孔がない時の 471 cm<sup>-1</sup> モードの多重フォノン散乱は観測されるのに、正孔がある時の 501 cm<sup>-1</sup> モードの多重フォノンは観測されない。共鳴ラマン散乱の中間電子状態を特定することは現段階では困難であるが、0 2p軌道から Cu 3d 軌道への電荷移動エネルギーに対応するのではないかと考えている。Cu3d 軌道に局在正孔が1個だけ存在し遍歴正孔が存在しない半導体相での d<sup>9</sup>L→d<sup>10</sup>L<sup>2</sup> に対応するこの遷移は鋭いので共鳴散乱を起こすが 0 2p 軌道に正孔を含む金属相での d<sup>9</sup>L→d<sup>10</sup>L<sup>2</sup> の遷移は非常に幅が広く鋭い共鳴を起こさないと考えられる。観測されるホット・ルミネッセンスは d<sup>10</sup>L<sup>2</sup> の磁気ポーラロン・エキシトンからの発光と考えられる。磁気ポーラロンの研究は高温超伝導物質中の正孔と局在スピンの織りなす新しい物理を理解する上で極めて重要である。

§ 8 おわりに

ラマン散乱により2-マグノン散乱から反強磁性的交換相互作用 J, フォノン, 特に多重フォノン散乱から強い電子-フォノン相互作用を持つフォノン・モード, 対称性により異なる



第18図 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.9</sub> (T<sub>c</sub>=92 K) の入射光波長によるラマン及びルミネッセンスの変化

超伝導ギャップ、正孔の入る位置、共鳴ラマン散乱、ホットルミネッセンスから中間電子状態、磁気ポーラロン等高温超伝導機構を考える上で非常に重要な実験データを提供してきた。まだスピン間の磁氣的相互作用が超伝導機構に本質的であるのか、電荷移動が本質的であるのか、それともエキシトンその他の機構が重要であるのかまだ分からない。電子間相互作用が強いために局在しかかっている系に電荷を導入した時に起こる物理現象の中で超伝導は1つの典型的なものであるらしいということが分かってきた。これまで 30K 以上の  $T_c$  を持つ超伝導体はすべて反強磁性と関係してきたが最近発見された  $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$  は磁性と関係無しに 30K の  $T_c$  を持つ。果たして磁性が  $T_c$  を高めるために本質的であるのかどうか、より高温の超伝導体がみつかるのかどうか、これからの問題である。

この研究を行うに当って単結晶試料をいただいた佐藤正俊、社本真一、内田慎一、高木英典、武居文彦の各先生に感謝します。この研究は文部省科学研究費重点領域研究「超伝導発現機構の解明」、村田学術振興財団研究助成金、岩谷直治記念財団科学技術助成金の援助によって行われた。

#### 参考文献

- 1) 北沢宏一, パリテイ別冊シリーズ No 4, 高温超伝導, p. 8 (1988).
- 2) 藤森淳, パリテイ別冊シリーズ No. 4, 高温超伝導, p. 116 (1988).
- 3) A. Fujimori, submitted to Phys. Rev. B.
- 4) A. Bianconi, M. De Santis, A. Di. Cicco, A. M. Flank, A. Fonaine, P. Lagarde, H. Katayama-Yoshida, A. Kotani, and A. Marcelli: to be published in Phys. Rev. B.
- 5) S. L. Cooper, F. Slakey, M. V. Klein, J. P. Rice, E. D. Bukowski, and D. M. Ginsberg, submitted to Phys. Rev. B.
- 6) G. Shirane, Y. Endoh, R. J. Birgeneau, M. A. Kastner, Y. Hidaka, M. Oda, M. Suzuki, and T. Murakami, Phys. Rev. Lett. 59, 1613 (1987).
- 7) K. B. Lyons, P. A. Fleury, L. F. Schneemeyer, and J. V. Waszczak, Phys. Rev. Lett. 60, 732 (1987).
- 8) S. Sugai, S. Shamoto, and M. Sato, Phys. Rev. B38, 6436 (1988).
- 9) S. Sugai, submitted to Phys. Rev. B.
- 10) S. Sugai, Phys. Rev. B35, 3621 (1987).