YBa₂Cu₃O_{7-δ} 焼結体の超高压電子顕微鏡観察

浦部和順・梁 瑞興*・中村哲朗*・福長 脩・井川博行

(東京工業大学工学部無機材料工学科, 152 東京都目黒区大岡山 2-12-1)
 (* 東京工業大学工業材料研究所, 227 横浜市緑区長津田町 4259)

High Voltage Electron Microscopy of YBa₂Cu₃O_{7-x} Sintered Body

Kazuyori URABE, Ruixing LIANG*, Tetsuro NAKAMURA*, Osamu FUKUNAGA and Hiroyuki IKAWA

(Inorganic materials, Faculty of Engineering,
 Tokyo Institute of Technology, 2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152
 *Research Laboratory of Engineering Materials,
 *Tokyo Institute of Technology, 4259, Nagatsuda, Midori-ku, Yokohama-shi 227)

A thin foil of a YBa₂Cu₃O_{7-x} sintered body was observed by the high voltage electron microscope operating at 1000 kV. The sintered body is consisted of granular and lath-like grains of orthorhombic YBa₂Cu₃O_{7-x}. Some of the grains were revealed to have special orientation relationship to the adjacent grains. The observed orientation relations were (001) A // (100) B or (010) B and (001) A // (001) B. These grains were considered to link three-dimensionally together maintaining special orientation relations to one another.
 [Received November 26, 1987; Accepted January 22, 1988]

Key-words : Superconductor, Oxide ceramic, Microstructure, TEM

1. 緒 言

YBa₂Cu₃O_{7-δ} (0 < δ < 1) 組成の化合物が高い T_c を示すことが明らかとなつて以来, 結晶構造の解明や組織の記載を目的とした電子顕微鏡による観察結果は数多く報告されている。Hiraga ら¹⁾, Takayama ら²⁾, Hirotsu ら³⁾ は高分解能電子顕微鏡を用いて同化合物の構造像を観察し, ac 面又は bc 面に原子を投影した像に対応する写真を得ている。これより, Y, Ba, Cu の原子位置にそれぞれ対応する点が明瞭に認別できること, および O 原子の占有率の低い位置と高い位置とでは写真上の明暗の度合いが異なり, 前者がより白く見えることなどを示している。さらに, 斜方晶 YBa₂Cu₃O_{7-δ} においては, 互いに c 軸を共有する関係にある双晶が観察され, その接合面は {110} であり, 接合面では原子配列に乱れはほとんどないことが示されている。YBa₂Cu₃O_{7-δ} 焼結体の組織観察は Ishida ら⁴⁾ が行っており, 焼結体の粒界には, Y₂O₃, BaO, CuO, その他の化合物が存在するが⁵⁾, 異種物質のない粒界には非晶質の薄い層が存在すると述べている。一方, Ourmazd ら⁶⁾ は小角粒界や大角粒界では互いに原子が接し合う状態となっていると述べている。1 粒子内部に方位の異なった領域が存在する場合, しばしば Ourmazd らの観察に似た構造が認められている。例えば LaBa₂Cu₃O_{7-δ} では [001]_A // [010]_B, [100]_A // [100]_B なる関係にある領域 AB が相接し, 境界付近の格子像は領域 AB 間で連続的であることが示されている⁷⁾。

上述のように高い T_c を持つ酸化物超伝導材料, 特に YBa₂Cu₃O_{7-δ} に関する高分解能電子顕微鏡による観察データは蓄積されつつある。しかし, 焼結体組織に関するデータは比較的少ない。そこで著者らは YBa₂Cu₃O_{7-δ} 焼結体の組織を東京工業大学長津田キャンパスに設置されている超高压超高真空高分解能電子顕微鏡を用いて観察した。その結果, 粒界と粒の配向性や領域構造に関し新しい知見を得ることができたので以下に述べる。

2. 試料および実験方法

組織観察に供した試料は調合組成比で YO_{1.5} : BaO : CuO = 1 : 2 : 3 のものである。試薬特級 Ba(NO₃)₂, 純度 99.9% の Y₂O₃ および純度 99.99% の CuO を原料として用いている。めのう乳鉢で所定の量比の上記試薬を混合した後, 900°C で 12 時間仮焼し, 粉碎した。この仮焼操作を 2 回くり返した後, 直径約 20 mm, 厚さ約 2 mm の円板状に成形した。この成形体を 960°C の O₂ 気流中で 12 時間焼成した。焼成後, 900°C, 800°C, 700°C でそれぞれ 1 時間, 2 時間, 5 時間保持した後, 炉内で徐冷した。粉末 X 線回折法により同試料は斜方 YBa₂Cu₃O_{7-δ} であることが判明したが, その格子定数は a = 3.896 Å, b = 3.820 Å, c = 11.680 Å であった。同試料の電気的性質は別報に詳述してある⁸⁾。

電子顕微鏡観察にはめのう乳鉢を用いて粉碎したもの, および通常の方法で薄片とし, 次いでイオンミリン

グにより薄膜化したものを用いた。電子顕微鏡は東京工業大学共同利用施設の H 1250 S 型電子顕微鏡である。観察は加速電圧 1000 kV のもとで、2 軸傾斜ゴニオメーターを用いて行った。

3. 結果および考察

イオンミリングによって薄片化した試料では、結晶粒子の集合状態や粒界の組織が観察できる。焼結体には

Fig. 1. TEM microphotograph of orthorhombic YBa₂Cu₃O_{7-δ}. No grain boundary phase was found in this photograph.

Fig. 2. Microstructure of sintered body showing orientation relation between grain A and grain B. Grain boundary phase can be seen in [1] and does not in [2], [3].

10 μm 前後の空隙が多数存在する。図 1 は空隙の近傍の組織を示したものである。直径約 2.5 μm の結晶粒がこれより径の大きい結晶粒に挟まれた組織が認められる。結晶は不規則な形状である。一方、図 2 では長柱状の結晶が認められ、この長柱状結晶の二つの長辺は互いに平行である。焼結体を形成する結晶粒は上述のように様々な形状のものが観察されるが、一般に (001) 面の発達した板状晶が目立つ。図 2 に示した結晶 A の c 軸方向は長軸に垂直であり、半自形を呈した結晶はしばしば同様の外形と方位の関係を示す。

図 2 に示した結晶 B には {110} 面を双晶面とする双晶組織が認められる。また結晶 B の c 軸方向は図面に垂直方向と一致する。従って結晶 A と結晶 B とは特定の方位関係、[001]_A // [100]_B or [010]_B, [100]_A or [010]_A // [001]_B にある。従って結晶 A と結晶 B との粒界は特殊な粒界構造を有していることが予想される。しかし、結晶 A, B の間には粒界相が存在している (図 2 □印 1)。粒界相は結晶 A の周囲を隈無く被っているのではなく、□印 2, 3 の部分では少なくともこの倍率では認められない。結晶 A, B が特殊な方位関係にあるのは偶然とは考え難く両結晶が粒界相を介さず直接接している部分が存在するものと考えられる。この両結晶の相接する部分では、単一結晶内で観察されている領域の境界構造や双晶境界の構造^{1)~7)}に類似した構造をとるものと推定される。

図 3 は粒界相を介して接する二つの結晶粒を示したものである。この粒子は互いに等しい方位を持っている。しかし、両結晶の間には約 400 Å にわたり格子像が不連続となる部分が認められる。この視野では結晶 A, B が直接接している状況は確認できなかった。しかし、こ

Fig. 3. TEM microphotograph of sintered body showing a pair of grains with the same orientation. Lattice image is discontinuous at the grain boundary between the two grains.

Fig. 4. Microstructure model of sintered body showing arrangement of grains with special orientation relations among them.

れも図2の場合と同様に結晶A, Bが直接接する部分があり, このような部分では粒界が全く認められなくなるような原子配列となっていることが予想される。

上述のような特殊な方位関係にある一対の結晶粒を $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 焼結体中に見出すことは比較的容易であった。このような方位関係にある結晶の表面エネルギーは一般の粒界を持つ結晶のそれより小さいはずであり, 原子の移動が容易な条件下で焼結させた場合, 高い確立で特殊な方位関係にある粒子対が生成するものと考えられる。さらに, 特殊な方位関係にある粒子対が多数生成していれば, これらは3次的に結合し焼結体内部に特殊な方位関係で特徴付けられる分域を形成していることが考えられる。この特殊な方位関係で特徴付けられる分域のモデルを図4に示す。この種の分域の存在は他

のセラミックスにおいて発見されている⁹⁾。

4. 結 言

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 焼結体組織を加速電圧1000 kVの電子顕微鏡を用いて観察し, 次の結果を得た。

(1) 焼結体は空隙の多い組織を呈し, 不規則な粒状, 長柱状等の結晶粒より成る。

(2) 互いに特殊な方位関係にある結晶対を発見した。

(3) 特殊な方位関係にある結晶粒が焼結体内で分域構造をとる焼結体組織のモデルを考えた。

文 献

- 1) K. Hiraga, D. Shindo, M. Hirabayashi, M. Kikuchi and Y. Syono, *J. Electron Microscopy*, 36, 261-69 (1987).
- 2) E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, Y. Matsui and K. Kato, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26, L 619 (1987).
- 3) Y. Hirotsu, Y. Nakamura, Y. Murata, S. Nagakura, T. Nishihara and M. Takata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26, L 1168-71 (1987).
- 4) Y. Ishida, Y. Takahashi, M. Mori, K. Kishio, K. Kitazawa, K. Fueki and M. Kawasaki, *J. Electron Microscopy*, 36, 246-50 (1987).
- 5) 石田洋一, 総合研究所連絡会口頭発表, 広島 (1987).
- 6) A. Ourmazd, J. A. Rentschen, J. C. H. Spence, M. O'keeffe, R. J. Graham, D. W. Johnson, Jr. and W. W. Rhodes, *Nature*, 327, 308 (1987).
- 7) Y. Matsui, Y. Kitami, M. Yokoyama, N. Iyi, E. Takayama-Muromachi and S. Takekawa, *J. Electron Microscopy*, 36, 246-50 (1987).
- 8) Y. Takagi, R. Liang, Y. Inaguma and T. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26, 1266-67 (1987).
- 9) 浜野健也, 中川善兵衛, 沢野清志, 長谷川美憲, 日化誌, 10, 1647-55 (1981).