高分解能電子顕微鏡による 高 T_c 超伝導酸化物の研究

無機材質研究所 松 井 良 夫

Yoshio MATSUI: High Resolution Transmission Electron Microscopy of High T_c Superconductors.

High T_c superconducting oxide, $Ba_2YCu_3O_y$, and some related compounds are examined by means of high resolution transmission electron microscopy. Twin structure, planar defects, microdomain structure, out-of-phase domain structures etc are observed in these compounds. Structural changes, including orthorhombic-to-tetragonal phase transition, are observed when the specimen is heated by electron beam or by the heating-stage. Super-lattice reflections or diffuse scatterings are sometimes observed in the electron diffraction patterns of these materials.

1. はじめに

今年初めに $T_c=90\text{ K}$ の新しい超伝導酸化物発見¹⁻³⁾が伝えられると、内外の多くの電子顕微鏡グループがこの「世紀の物質」の構造・組織・欠陥・粒界等の観察を開始した。こうして約半年の間に超伝導酸化物の電子顕微鏡観察に関して30報前後の論文が内外で発表されている。本稿は主に筆者等のデータを中心に $Ba-Ln-Cu-O$ 系 ($Ln: Y, La, Nd$ 等) の高 T_c 超伝導酸化物の高分解能電子顕微鏡観察の結果を報告する。

2. $Ba_2YCu_3O_y$ の同定と結晶構造像の観察

米国では3月上旬には超伝導化合物の組成が $Ba_2YCu_3O_y$ と判明し、単結晶X線解析まで完了していたようである⁶⁾。日本では Muromachi 等⁴⁾及び Syono 等⁵⁾が電子線回折と粉末X線回折の結果から、超伝導体が斜方晶 ($a=3.82$, $b=3.89$ & $c=11.7\text{ \AA}$) であることを最初に報告した。第1図に(a)[001]入射及び(b)[010]入射の場合の電子回折像を示す。ここで前者に矢印で示した反射の分裂は後述の双晶形成に起因している。後に Tanaka 等²⁶⁾は収束電子回折法を用いて本結晶の空間群が中心対称を有する $Pmmm$ であることを示した。なお Muromachi 等⁴⁾は試料

中に少量の正方晶 ($a=b=3.85$ & $c=11.7\text{ \AA}$) の化合物が混入していることも報告したが、これは後に非超伝導性の高温相¹³⁾と判明した。

さて上記の格子定数をみると a 及び b 軸はペロブスカイト構造の基本格子に近く、 c 軸はそのほぼ3倍である。この3倍周期の原因を調べる目的で Muromachi 等⁸⁾は高分解能電子顕微鏡の撮影を行なったがその結果を第2図に示す。ここで(a)と(b)は電子線を[010]及び[110]方向に入射させて撮影したものである。二つの像とも結晶の縁の部分で二つの強い黒点列と一本の弱い黒点列が c 軸方向に交互に並んでいるのが認められた。これはペロブスカイト構造のA-サイトが c 軸方向に $(-Ba-Y-Ba-)$ と規則的に占められていることを示すものであった。第2図の写真でもう一つ特徴的なのは二つの Ba 層の間(矢印)が際立って白いコントラストを呈していることである。このことから我々は Ba 層の近傍に何等かの欠陥が存在することを示唆した。これとは独立に Izumi 等⁷⁾は粉末X線パターンの Rietvelt 解析により、① $(Ba-Y-Ba)$ の規則配列、② Y と同一平面上 ($Z=1/2$) の酸素の欠落及び③ Ba に狭まれた面 ($Z=0$) の約半数の酸素の欠落、等を見出した。第2図の白いコントラストは③の酸素空孔を反映したものと考えられる。これに対し②の酸素空孔は強いコントラストを与えていないが、これは上下

第1図 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_y$ の電子回折像⁴⁾.
(a) は $[001]$, (b) は $[010]$ 入射

のピラミッド状の $[\text{CuO}_5]$ 配位多面体が底面を向け合い Y イオンが底面上の酸素を強く引きつけているため、あまり大きな空孔にはなっていないためと考えられる。さて $Z=0$ 面上の酸素の配列に関するより詳細な解析は、高分解能粉末中性子回折の Rietveld 解析^{9,10)} によりなされた。その結果 $Z=0$ 平面上の酸素は a 軸(短軸)上でほとんど抜け、一方 b 軸(長軸)上の酸素は 9 割以上存在し、この酸素占有率の差が $a \neq b$ の斜方晶出現の原因

であることが判明した。Benio 等は $Z=0$ 平面上に $(0-\text{Cu}-0-\text{Cu}-0)$ の一次元鎖が b 軸(長軸)方向に連なっているとして、斜方晶 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_y$ の構造を特徴づけた。こうして高 T_c 超伝導体 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_y$ の基本構造はほぼ解明された(本特集の泉, 中井の解説参照)。電子顕微鏡ではその後 Hiraga 等²²⁾ が超高分解能 400 kV 電顕を用いて結晶構造像の撮影を行い、Izumi 等のモデルとの比較をコンピューター・シミュレーションに

第2図 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_y$ の高分解能電子顕微鏡像⁸⁾. (a) は $[010]$, (b) は $[110]$ 入射. 400 kV 分析電子顕微鏡 (JEM-4000FX) にて撮影.

よりおこなっている. しかし多くの電顕屋の興味は欠陥構造, 微細構造や粒界³¹⁾の観察, あるいは低温, 高温観察に移行していった.

3. 双晶組織と相転移 (斜方-正方) の観察

双晶組織の存在は多くの研究者の目を引き, Syono⁵⁾以来実に多くの論文^{11, 14, 16-18, 21, 23, 25, 27-29, 33, 34)}が発表されている. 第3図はその一例であるが上部では横方向, 下部では縦方向に双晶境界が観察される. 双晶の成因は $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_y$ 結晶の斜方-正方の相転移と密接に関連している. すなわち約 600 °C 以上では $Z=0$ 面上の酸素は更に大量に抜け a 軸, b 軸上共に占有率は 1 割以下に減少し, 事実上ほとんど抜けてしまう (第4図(a)参照). こうして $a=b$ の正方晶が高温では安定となる. 次いでこれを 600 °C 以下の斜方晶の安定領域で加熱すると酸素が取り込まれると同時に, $Z=0$ 面上での再配列が起こり上記の一次元鎖が形

成される. この時第4図(a)の①の方向と②の方向に鎖が出来る確率は同じであるため, 第4図(b)に模式的に示す様な双晶組織が形成される. また双晶面は元の正方格子の $[1\bar{1}0]$ 面 (図のPやR) とこれに直交する $[1\bar{1}0]$ 面 (S) に同確率で導入され, これが第3図の上部と下部の直交する双晶面の原因となる. 双晶を形成する単一ドメインの幅は, 500 ないし 1000 Å 程度であるが当然各試料の履歴に依存する.

斜方晶の $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_y$ を電子顕微鏡内で加熱し正方晶への転移を直接観察する試みも数多く行われた. 手法としては①電子ビーム加熱^{17, 18, 20, 24, 34)}と②加熱ステージ^{25, 27, 28, 32)}によるものに分けられる. 試料温度の制御の点では当然後者が優れているが, 加熱変化を高分解能で観察しうる点では前者がまさっていよう. 加熱ステージを用いた実験では 300 - 500 °C で相転移に伴う双晶組織の消失が観測される. これは真空中に引かれた電子顕微鏡内では酸素の放出がより速く進行し, 大気

第3図 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_y$ の双晶組織.

中での加熱よりやや低い温度で正方晶転移するためであろう。温度を再び下げても斜方晶には戻らないがこれは真空中では逆に酸素が充分取り込まれないためであろう。また加熱により $a_s = 2\sqrt{2}a$ の超構造が出現することが報告されているが^{24, 27, 32)} (第5図 (a)) その原因は不明である。なお電子線照射による分解生成物の観察^{20, 24)} も報告されている。

4. 欠陥構造の観察

4.1 散漫散乱の観察

一部の試料では第5図 (b) に矢印で示す様に、(001) 入射の電子回折像に散漫散乱が出現する^{12, 21, 26, 33)}。散漫散乱の中心は $\frac{1}{2} 00$ 又は $0 \frac{1}{2} 0$ であ

り a 軸, b 軸のいずれかがほぼ2倍となっている。第5図 (b) をよく見ると横方向の散漫散乱が強く、一方双晶による分裂点を見ると中心から遠い方の回折が強い。このことから我々は短軸 (a) が2倍になっていると考えており、Tendeloo 等²¹⁾ や Hiraga 等³³⁾ も同じ立場を採っている。Matsui³⁶⁾ は、 $Z=0$ 面の (O-Cu-O) 一次元鎖が一本置きに酸素を失い、一次元鎖が $2a$ の周期で並んでいるというモデル (第5図 (c)) を提唱している。一方 Tanaka 等²⁶⁾ はむしろ長軸 (b) が2倍になっていると主張している。いずれにしてもこの散漫散乱は超伝導性能のやや悪い試料に出るようであり、今後の詳しい解析が期待される。

4.2 面欠陥の観察

$\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_y$ の構造はペロブスカイトを基にした層状構造とも考えられるため、層配列の乱れによる面欠陥の存在はある程度予想される。実際我々は第6図に示す様な面欠陥を観察した¹²⁾。矢印の部分で Ba-Ba 層間距離が広がって、大きな空洞が生じていることが分かる。現時点でこれを説明するモデルを得るには至っていないが、恐らく Ba 層間に Cu 層が二つ何等かのかたちで入り込んだためと思われる。面欠陥の TEM 観察は他にもいくつか報告されており^{15, 16, 19, 23, 33)}、各々論文を参照されたい。

4.3 ドメイン構造の観察

先に述べた双晶も一種のドメイン構造であるが、ここで採り上げるのは c 軸が互いに直交するタイプのドメイン構造である。ただし $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_y$ では観察されず、Y を他の希土類元素 (La, Ba 等) で置き換えた場合、並びに Ba を一部 Sr 等で置き換えた場合にしばしば観察されるものである。第7図はその例で、 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_y$ の高分解能電子顕微鏡像である³⁰⁾。左側のドメイン①では3倍周期が認められるが、右側②では認められない。このことは②の部分では c 軸が紙面に垂直方向を向いていることを示す。すなわち①と②では c 軸は互いに直交している。この写真でみる限り二つの領域はスムーズに連結している。これが可能な為には c 軸長と b 軸の3倍がほとんど等しく境界面での格子のミスフィットが出来るだけ小さい必要がある。実際に $(3a-c)/c$ の値を見てみると

第4図 双晶の生成機構の模式図. (a)は正方晶の $Z=0$ 面の銅(黒丸)と酸素空孔(破線丸)の配列を示す. (b)は双晶組織の模式図である. 実線丸が $Z=0$ 面の酸素位置で, $-O-Cu-O-Cu-O-$ の一次元鎖が実線で示されている. (a)のPとRが双晶となったと仮定している. (原図は岡村富士夫氏の好意による)

第5図 (a)は $Ba_2YCu_3O_y$ の加熱により生ずる超格子反射(矢印). (b)は一部の $Ba_2YCu_3O_y$ 試料に観察される散漫散乱.

第5図(c) 第5図(b)の散漫散乱を説明するためのモデル³⁶⁾. □の位置の酸素(矢印)が抜けa軸方向に2倍周期が導入される。

第6図 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_y$ 中に観察される面欠陥の高分解能電子顕微鏡像。

$\text{Ba}_2\text{LaCu}_3\text{O}_y$ では約0.002となるのに対し $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_y$ では約0.01となる(後者のaは平均値)。こうして格子のミスフィットの大小为直交ドメイン形成の有無に深くかかわっていることがわかる。一方 Ba-Nd-Cu-O 系は、 $\text{Ba}_{2-x}\text{Nd}_{1+x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($x=0-0.8$)で記述される固溶体で、 $x=0$ 及び $x=0.2$ の化合物は各々 T_c が90 Kと45 Kの超伝導体である。 $x=0.5$ では半導体化してしまうが、

第7図 $\text{Ba}_2\text{LaCu}_3\text{O}_y$ 結晶中に観察される直交ドメイン組織の高分解能電子顕微鏡像。

そのサンプル中に我々は同様の直交ドメイン組織の存在を見出している³⁵⁾。

こうした直交ドメインは μm オーダーの大きさを有し、 Ba-Ln-Cu-O 系関連化合物で案外よく出現するので、その超伝導性への影響が注目されるが、その成因については現在の所良く分かっていない。

4.4 反位相境界の観察

第8図は $\text{Ba}_2\text{LaCu}_3\text{O}_y$ 結晶に観察された反位相境界の高分解能電子顕微鏡像³⁰⁾である。①と②の領域はc軸が互いに1/3ずつずれて接合している。接合境界面は(101)に近い。こうしたずれが可能なのは、BaとLaが周期率表で隣同志($Z=56$ と57)でイオン半径も近いため、Ba-Laの層間距離とBa-Baの層間距離が非常に近くなるためであろう。これまでのところ $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_y$ では反位相境界は見出されていない。

第8図 $\text{Ba}_2\text{LaCu}_3\text{O}_y$ 結晶中に観察される反位相境界。

第9図 $Ba_{1.2}Nd_{1.8}Cu_3O_y$ 結晶の超構造の
(a)電子回折像及び(b)電顕格子像。

4.5 長周期構造の解析

$Ba_{1.2}Nd_{1.8}Cu_3O_y$ は $Ba_2YCu_3O_y$ と同じ三重ペロブスカイト構造を有するが、その電子回折像を観察すると第9図(a)に矢印で示す様に超格子反射が出現している³⁵⁾。他の逆格子断面の回折像も含めて解析した結果、この超格子は、

$$A_s = 2a, \quad B_s = b, \quad \text{及び} \quad C_s = 2c$$

のB底心格子であることが判明した。この超周期構造は $Ba_2NdCu_3O_y$ 構造中のBa位置がNd原子により規則的に置き換えられるために生ずると考えられる。我々の実験では $Ba_{1.5}Nd_{1.5}Cu_3O_y$ ではこうした長周期構造は見られない。このことからNd原子はある程度まではBa位置をランダムに置き換えるが、ある限界値を越えると規則的配列を取るようになると結論される。第9図(b)に対応する高分解能電子顕微鏡像を示す。

5. おわりに

以上簡単に述べてきた様に、 $Ba_2YCu_3O_y$ を始めとする高 T_c 超伝導酸化物は、従来知られていたペロブスカイト型化合物と同様、双晶・ドメイン組織・反位相構造・面欠陥等様々な構造欠陥を包含していることが明らかとなった。また一部の試料は散漫散乱や超格子反射を示し、電子線回折の面でも興味ある研究対象であることが分かった。今後は更に表面・界面の解析や酸素欠陥の直接観察等が重要な課題として残されるが、新しい装置

や手法の開発も含め、着実に前進してゆくものと期待したい。

文 献

- 1) M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and C. W. Chu: Phys. Rev. Lett. **58**, 908 (1987).
- 2) S. Hikami, T. Hirai and S. Kagoshima: Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L314 (1987).
- 3) P. H. Hor, R. L. Meng, Y. Q. Wang, L. Gao, Z. J. Huang, J. Bechtold, K. Forster and C. W. Chu: Phys. Rev. Lett. **58**, 1891 (1987).
- 4) E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, Y. Matsui and K. Kato: Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L476 (1987).
- 5) Y. Syono, M. Kikuchi, K. Oh-Ishi, K. Horiga, H. Arai, Y. Matsui, N. Kobayashi, T. Sasaoka and Y. Muto: Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L498 (1987).
- 6) T. Siegrist, S. Sunshine, D. W. Murphy, R. J. Cava and S. M. Zahurak: Phys. Rev. B **35**, 7137 (1987).
- 7) F. Izumi, H. Asano and T. Ishigaki: Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L617 (1987).
- 8) E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, Y. Matsui and K. Kato: Jpn. J. Appl. Phys.

- 26, L619 (1987).
- 9) M. A. Beno, L. Soderholm, D. W. Capone II, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen, J. D. Grace and I. K. Schuller: *Appl. Phys. Lett.* **51**, 57 (1987).
 - 10) F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, N. Watanabe and T. Nishikawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L649 (1987).
 - 11) S. Ikeda, T. Hatano, A. Matsushita, T. Matsumoto and K. Ogawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L729 (1987).
 - 12) Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi, A. Ono, S. Horiuchi and K. Kato: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L777 (1987).
 - 13) I. Nakai, S. Sueno, F. P. Okamura and A. Ono: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L788 (1987).
 - 14) S. Takeda and S. Hikami: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L848 (1987).
 - 15) A. Ourmard, J. A. Rentschler, J. C. H. Spence, M. O'Keeffe, R. J. Graham, D. W. Johnson Jr and W. W. Rhodes: *Nature* **327**, 308 (1987).
 - 16) L. D. Marks, J. P. Zhang, S.-J. Hwu and K. P. Poepplmeier: *J. Solid State Chem.* **69**, 189 (1987).
 - 17) D. J. Eaglesham, C. J. Humphreys, N. M. Alford, W. J. Clegg, M. A. Harmer and, J. D. Birchall: *Appl. Phys. Lett.* **51**, 457 (1987).
 - 18) G. van Tendeloo, H. W. Zandbergen and S. Amelinckx: *Solid State Comm.* **63**, 389 (1987).
 - 19) B. G. Hyde, J. G. Thompson, R. L. Withers, J. G. FitzGerald, A. M. Stewart, D. J. M. Bevan, J. S. Anderson, J. Bitmead and M. S. Paterson: *Nature* **327**, 402 (1987).
 - 20) E. A. Hewat, M. Dupuy, A. Bourret, J. J. Capponi and M. Mazerio: *Nature* **327**, 400 (1987).
 - 21) G. van Tendeloo, H. W. Zandbergen and S. Amelinckx: *Solid State Comm.* **63**, 603 (1987).
 - 22) K. Hiraga, D. Shindo, M. Hirabayashi, M. Kikuchi, K. Oh-Ishi and Y. Syono: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1071 (1987).
 - 23) Y. Hirotsu, Y. Nakamura, Y. Murata, S. Nagakura, T. Nishihara and M. Takata: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1168 (1987).
 - 24) Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi and K. Kato: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1183 (1987).
 - 25) M. Sugiyama, R. Suyama, T. Inuzuka and H. Kubo: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1202 (1987).
 - 26) M. Tanaka, M. Terauchi, K. Tsuda and A. Ono: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1237 (1987).
 - 27) K. Sasaki, K. Kuroda, H. Saka and T. Imura: *J. Electron Microsc.* **36**, 232 (1987).
 - 28) S. Ikeda, K. Nakamura, T. Hatano and K. Ogawa: *J. Electron Microsc.* **36**, 237 (1987).
 - 29) Y. Kitano, I. Mukouda, Y. Komura, H. Fujii and T. Okamoto: *J. Electron Microsc.* **36**, 241 (1987).
 - 30) Y. Matsui, Y. Kitami, M. Yokoyama, N. Iyi, E. Takayama-Muromachi and S. Takekawa: *J. Electron Microsc.* **36**, 246 (1987).
 - 31) Y. Ishida, Y. Takahashi, M. Mori, K. Kishio, K. Kitazawa, K. Fueki and M. Kawasaki: *J. Electron Microsc.* **36**, 251 (1987).
 - 32) N. Yamamoto, Y. Hirotsu, Y. Murata, S. Nagakura and M. Takata: *J. Electron Microsc.* **36**, 256 (1987).
 - 33) K. Hiraga, D. Shindo, M. Hirabayashi, M. Kikuchi and Y. Syono: *J. Electron Microsc.* **36**, 261 (1987).
 - 34) S. Iijima, T. Ichihashi, Y. Kubo and J. Tabuchi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1478 (1987).
 - 35) Y. Matsui, S. Takekawa and N. Iyi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1693 (1987).
 - 36) Y. Matsui: *Jpn. J. Appl. Phys.* 印刷中.