Bi-Sr-Ca-Fe 酸化物中の転位の電子顕微鏡解析

高 橋 裕* 森 実**
石 田 洋一** 板 東 義 雄***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 53, No. 8 (1989), pp. 840-841

Transmission Electron Microscopy of Dislocations in the Bi-Sr-Ca-Fe Oxide

Yutaka Takahashi*, Minoru Mori**,
Yoichi Ishida** and Yoshio Bando***

Keywords: bismuth-strontium-calcium-iron-oxygen, dislocation, Burgers vector, image absence technique, high voltage electron microscopy, analytical electron microscopy, isostructure, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{9.2}$, Aurivillius phase

前報⁽¹⁾においては Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O 超伝導体の転位の電顕解析を行い、バーガースベクトルが最短の格子ベクトルに相当する $b_1 = a/2\langle 110 \rangle$ 型の転位の他に $b_2 = a\langle 100 \rangle$ 型の転位も存在することが見出された。ここでは試料の均質性が不十分であったが、この後 $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{CaCuO}_6$ (20 K 相), $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (80 K 相), $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (110 K 相) に共通の性質であることを確認している⁽²⁾⁽³⁾。等方弾性論からは

$$a[100] = a/2[110] + a/2[1\bar{1}0] \quad (b_2 = b_1 + b'_1) \quad (1)$$

$$|b_2|^2 = |b_1|^2 + |b'_1|^2 \quad (1')$$

であるため b_2 型の転位は b_1 型の転位と同じ程度の安定性を持つことが考えられる。しかし面心立方系金属においては $a[100]$ 型の格子転位は存在しないとされているため、 b_1 型と b_2 型の転位が共存することは特異な現象であるといわざるを得ない。

本実験では Bi-Sr-Ca-Cu-O (BSCCO) の Cu サイトをすべて Fe で置換した Bi-Sr-Ca-Fe-O (BSCFO) の合成を行った。そして同様の転位解析を行い、Fe 置換の転位の性質に及ぼす影響について調べた。

試料の合成は固相反応法により行った。

- (1) Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , Fe_2O_3 を $[\text{Bi}]:[\text{Sr}]:[\text{Ca}]:[\text{Fe}] = 1:1:1:2$ の比で混合する。
- (2) 820°C -16 h (空冷) の条件で仮焼する。
- (3) 1000°C -19 h (炉冷) の条件で本焼結する。

以上の手順でディスク状のペレットを作製した(試料は黒色である)。Fig. 1 に 4 端子法による抵抗率測定の結果を示す。後の電顕観察で示すように BSCFO は BSCCO と類似の構造を持つにもかかわらず、導電性が悪く半導体的温度依存性を示す。これは酸素のストイキオメトリー、金属イオン間のサイト置換などによるキャリア密度の差によるためと考えられ、Cu 系がなぜ超伝導性を示すのかを解明するための 1 つのヒントになるかもしれない。

電顕観察用の試料は前報と同様に破砕法で作製した。像観察は JEM-1250 超高圧電顕(加速電圧 1000 keV)、元素分析は JEM-4000FX 分析電顕(加速電圧 400 keV)で行った。

破砕法で作製した試料中には Fig. 2 に示すような雲母状にへき開した薄板が多数観察された。形態的には

Fig. 1 Temperature dependence of resistivity in Bi-Sr-Ca-Fe-O (BSCFO).

Fig. 2 (a) Bright field image of BSCFO fragment prepared by the crushing method and (b) the corresponding diffraction pattern.

* 東京大学生産技術研究所, 現在: 同大学工学部精密機械工学科 (Institute of Industrial Science, University of Tokyo, Tokyo. Present address: Faculty of Engineering, University of Tokyo, Tokyo)

** 東京大学生産技術研究所 (Institute of Industrial Science, University of Tokyo, Tokyo)

*** 科学技術庁無機材料研究所 (National Institute for Research in Inorganic Materials, Tsukuba)

Fig. 3 Characteristic X-ray spectrum in BSCFO measured by the EDX system.

BSCCO 系のそれに類似している。これに対応する回折図形においては正方形のパターンが得られる。200, 020 と指数付けした回折斑点の格子面間距離はそれぞれ 0.282 nm, 0.281 nm であり、BSCCO 系よりわずかに大きい。 b^* 方向に衛星反射が見られ (Fig. 2(b) 中の m^*)、これは変調構造に対応すると考えられる。Fig. 2 の結果から BSCFO は BSCCO に類似した構造であることが推測される。

Fig. 3 にこの相の元素種を決定した結果を示す。Bi, Sr, Ca, Fe の他に Cu のピークも見られる。しかし、これは試料を支持したマイクログリッドの銅メッシュからの信号であり、実際の試料は Cu を含んでいない。Y. Le Page らはすでに Bi-Sr-Fe-O ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_{9.2}$, BSSFO) の合成を行い、80 K 相 BSCCO と同じ構造 (isostructural) であることを報告している (つまり BSCCO の Cu サイトを Fe で、Ca サイトを Sr で置換した構造である)⁽⁴⁾。Fig. 3 の分析から BSSFO 系においては Sr サイトの一部を Ca で置換できることが分かる。ところが、Sr サイトをランダムに置換した 1 次固溶体なのか、BSCCO と同様にペロブスカイトの A サイトを Sr-Ca-Sr の順番に規則的に配列するのかわからない (同様に BSSFO には Ba も固溶することが分かっている⁽⁵⁾)。

破砕法で作製した試料は Fig. 2(a) のように高密度で転位が導入される。このような場所は像消失法で b を決定するには不向きである。このため転位密度が低い部分を探し、種々の回折波 g で撮影を行った結果を Fig. 4 に示す。ここでは (c) $g=220$ において転位 EF, GH が、(d) $g=200$

で転位 AB, CD, IJ が像消失していると思なせる。これからそれぞれのバーガースベクトルは $b_1=a/2[110]$, $b_2=a[010]$ と決定される (層状構造であるため c 軸方向の成分は 0 であることを仮定した)。

一方、転位 JK はいずれの回折条件でも像消失していないように見える (Fig. 4(c), (d), (e), (g))。これは弱ビーム像 (h) で示されるように JK の部分が実際には 2 本の近接した転位で構成されているためである。つまり式 (1) と同様の反応で、 $a[010]$ 型の転位 (転位 IJ) が $a/2[110]+a/2[1\bar{1}0]$ と分岐したと解釈され、弱ビーム像 (f) において 1 本に見えるのは後者 ($b=a/2[110]$) が像消失したためであると考えれば矛盾はない。

Fig. 4 の結果から Bi-Sr-Ca-Fe-O 中にも b_1, b_2 型の転位が存在し、この現象は Cu 系に限られたものではないことが分かる。これから前報で指摘したように b_2 型の転位の存在は Bi_2O_3 層に由来するものであり、ペロブスカイトユニットに依存しないことが間接的に支持される。言換えればこの 2 種類の型の転位の共存は

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_x$ (A: Ca, Sr, Ba など, B: Cu, Fe など) で表される Aurivillius 相に広く適用される性質であることが予想される。

Fe 系酸化物に関して有益な情報を提供していただいた金属材料技術研究所 前田 弘博士ならびに文献 (4) のプレプリントをお送りいただいた Belcore-J. M. Tarascon 博士に感謝いたします。また本研究は文部省科学研究費補助金によって行われたことに謝意を表します。

文 献

- (1) 高橋 裕, 森 実, 石田洋一: 日本金属学会誌, 53(1989), 494.
- (2) 高橋 裕, 森 実, 石田洋一: 日本金属学会講演概要, (1989・4月), p. 389.
- (3) 高橋 裕, 松崎 順, 森 実, 石田洋一: 日本電子顕微鏡学会第45回学術講演会概要集, (1989), p. 347.
- (4) Y. Le Page, W. R. McKinnon, J. M. Tarascon and P. Barboux: preprint (submitted to Phys. Rev. B).
- (5) Y. Takahashi, M. Mori, Y. Ishida and Y. Bando: 日本セラミックス協会学術論文誌 (投稿中, in English). (1989年5月25日受理)

Fig. 4 Dislocation structure in BSCFO.

(a) bright field image, (b) schematic illustration of dislocations analyzed the Burgers vector, (c) dark field image of $g=220$ (just-Bragg), (d) $g=200$ (just-Bragg), (e) $g=220$ (just-Bragg), (f) $g=220$ (weak beam), (g) $g=020$ (just-Bragg), (h) $g=020$ (weak beam), respectively.