研究速報

YBa₂Cu₃O_y におけるO-T 2相共存の電子顕微鏡による観察

京大化研 広井 善二, 高野 幹夫, 坂東 尚周
三重大 武田 保雄

Zenji Hiroi, Mikio Takano, Yoshichika Bando and Yasuo Takeda: Microscopic Coexistence of the Orthorhombic and Tetragonal Phases in YBa₂Cu₃O_y Observed by Electron Microscopy.

Microstructures of YBa₂Cu₃O_y with $y=6.50, 6.75$ and 6.85 as studied by high-resolution electron microscopy all consist of two kinds of thin parallel plates having different $2(b-a)/(b+a)$ values of $\sim 0\%$ and $3-4\%$, where a and b are the lattice constants of the basal plane. These plates appear alternately along the $[110]$ direction in a period of several tens of nm, while the ordinary orthorhombic twin structure with $2(b-a)/(b+a)=2\%$ results at $y=6.9$. A two-phase region spreading over a wide temperature range for $6.50 \leq y \leq 6.85$ has been concluded. (Received December 9, 1988)

高温酸化物超伝導体の1つであるYBa₂Cu₃O_yは、酸素量 y の大きな非化学量論性によって様々な物性を示すことが知られている。それらは、単に y の変化に伴うCuの価数変化だけでなく、局所的な結晶構造の変化と密接に関係していると考えられる。現在のところ、YBa₂Cu₃O_y系では、酸素分圧1気圧のもとで、680℃以上に正方晶相(T)が存在し、これ以下で、2つのBaO面に挟まれたCu(I)面内の酸素が、ランダムな状態から、1次元のCu-Oチェーンを作ることにより、斜方晶相(O)へと構造転移すると考えられている。高温での様々な実験から、この転移は2次的であり、よって酸素の規則配列化に伴う規則-不規則転移であると信じられている。¹⁾

これに対して我々は、電顕による高分解能像の観察から、通常の方法で作成した試料においてO相とT相が共存する場合があることを報告した。²⁾ そのような2相共存が本質的であるかどうかを確かめるために、我々は、 y を変えた一連の試料について系統的な観察を行なった。³⁾ 用いた試料は、酸素1気圧中、700℃、600℃、400℃から急冷したもの(それぞれ、 $y=6.50, 6.75, 6.85$)、これらを石英管中に真空封入して200℃にて3ヶ月間アニールしたもの、及び、室温まで徐冷したもの($y=6.90$)である。X線回折(XRD)による同定の結果、これらは、すべて斜方晶で、斜方晶歪み Δ ($2(b-a)/(b+a)$)の値は、 1.1% ($y=6.50$)、 1.5% ($y=6.75$)、 1.8% ($y=6.85, 6.90$)であった。電顕観察には、焼結体の破砕片を用いた。 $[001]$ 入射の高分解能像から、ミクロな領域($\sim 10\text{nm}$)の Δ を決定し、その1つの粒子内での空間的な変化を求めた。試料の不均一さによる誤差を減らすため、計40以上の視野において Δ の変化を測定した。

その結果、 $y=6.9$ の試料では、通常報告されているようにすべて、双晶構造をもつO相1相であった。また、局所的な Δ の値も $1.5\sim 1.8\%$ で、ほぼ、XRDより得られたマクロな値と一致していた。しかし、 $y=6.85$ の試料は、Fig.1のように Δ の大きな相($3\sim 4\%$)と小さな相($\leq 0.5\%$)の2相が数十nm幅の板状ドメインを成して交互に積み重なったIntergrowth構造をもつことがわかった。

Fig.1 Typical low-magnification (a) and high-magnification (b) electron micrographs for the sample quenched from 400 °C. Coherent intergrowth of orthorhombic ($\Delta=2.9\%$) and tetragonal ($\Delta=0.3\%$) thin parallel plates can be seen in (b).

ここで、 Δ は、各領域内ではほぼ一定（0.5%以内）であり、境界で急激に変化している。この結果から厳密に後者が正方晶であることを断言できないが、正方晶とみなしてよいような小さな Δ をもつ相と、XRDから得られたマクロな Δ の値の倍以上の大きい Δ をもつ斜方晶の2相が共存していると考えられる。

Fig. 2は、各試料ごとに得られた Δ の分布を示している。 $y=6.9$ は、 $\Delta \approx 2\%$ に1つのピークをもち、○1相であることがわかる。一方、 $y=6.50, 6.75, 6.85$ では、明らかに $\sim 0\%$ と $3 \sim 4\%$ に2つのピークが存在し、後者は、 y が減るとともに小さい Δ の値へ移動していくようにみえる。(d)、(e)は、アニールの前後での Δ の分布を比べているが、明瞭な変化はみられない。

以上の結果から、我々は、Fig. 3のようになら $6.5 \leq y \leq 6.85$ の広い範囲にわたってTと○相の2相共存が安定であると考えている。○相の1相領域は、現在、一般に考えられているよりはるかに狭く、 $y \geq 6.9$ にあるのみであろう。低温でスピノーダル分解によって2相分離するという理論的予測もあるが、⁴⁾ 高温からの急冷が完全であるならば、高温でも2相分離しているはずである。観測された Δ の階段関数的な変化が、高温からの急冷が不完全のためにできたとは考えにくい。

2相の特異な共存状態、すなわち、数十nm厚の薄い板状ドメインが交互に、しかも境界面での完全な整合性を保って成長していることは、高温でのT相からの変化が一種の熱弾性マルテンサイト変態であると考えることによってうまく説明される。⁵⁾ もちろん、転移の進行に酸素の出入りが伴うので、厳密な意味でのマルテンサイト変態（無拡散変態）ではないが、この系では、酸素の出入りは非常に速く、反応律速となるのは、主に弾性エネルギーであると思われる。転移の機構は次のように予想される。転移温度以下で外部から導入された酸素は、Cu(I)面内の酸素間の近接相互作用によるポテンシャルエネルギーとc軸方向の格子の縮みに伴う歪みエネルギーを最小にするため内部酸素の再配列を伴って斜方晶領域

Fig. 2 Distributions of Δ in samples with (a) $y=6.90$ (slowly cooled), (b) $y=6.50$ (annealed), (c) 6.75 (annealed), (d) $y=6.85$ (quenched), and (e) $y=6.85$ (annealed).

(1次元Cu-Oチェーンのオーダーをもつ)の核を形成する。温度の低下と酸素の増加によって核は、(110)面を晶癖面として成長し、マトリックスT相中に薄板状のマルテンサイトO相が形成される。界面では、a b面内に格子の不一致はないが、c軸方向の大きな不一致による界面エネルギー (E_i) が存在する。また、マルテンサイト相の析出によっていわゆるShape Strain (E_s) が生ずる。これらのエネルギーに打ち勝って転移を進めるのは、雰囲気中とO相中の酸素の化学ポテンシャルの差 $\mu_g - \mu_o$ である。転移の初期では、 E_s 、 E_i とともにマルテンサイト相の厚さとともに増加すると思われる。一方、 μ_g は温度を下げる大きくなるので、ある温度で $\mu_g - \mu_o = E_s + E_i$ となる厚さまでマルテンサイト相は成長し、熱弾性的な平衡状態に達する。高分解能像でみた界面は、完全に整合性を保っているの、両相の界面は、非常に動きやすいと思われ、系は完全に熱弾性的な平衡状態にあるものと考えてよいであろう。これが、この転移の2次的な振舞いの原因である。また、観測された大きな Δ の値の原因は、 E_s と E_i による大きな歪みエネルギーであると考えられる。

以上のような転移のモデルは、中性子やX線回折によるその場観察の結果と矛盾するように見える。

しかし、今回の実験でもみられたように、X線では、

O相の1相にみえた試料でも、数十nmスケールで調べてみると明らかに、a、bの異なる2種の相から成っている。つまり、X線では、かなり大きな領域の平均化された情報のみが得られ、わずかな格子の不一致をもつような2種以上の相がミクロに整合性良く接している場合には、正しい答は期待できないのである。よって回折実験より結論された格子定数や占有率の連続的な変化は、本質的ではなく、むしろ、O相の成長が連続的に起こっていることを示唆していると考えらるべきであろう。

以上述べてきた転移の機構は、現在のところ仮説に過ぎず、これを確かめるためには、今後より多くの実験事実を積み重ねていくことが必要と考えている。

References

- 1) Y. Kubo, Y. Nakabayashi, J. Tabuchi, T. Yoshitake, A. Ochi, K. Utsumi, H. Igarashi, and M. Yonezawa, Jpn. J. Appl. Phys., 26, 1888 (1987).
- 2) Z. Hiroi, M. Takano, Y. Ikeda, Y. Takeda, and Y. Bando, Jpn. J. Appl. Phys. 27, L141 (1988).
- 3) Z. Hiroi, M. Takano, Y. Takeda, R. Kanno, and Y. Bando, submitted to Phys. Rev. Lett.
- 4) A. G. Khachaturyan, S. V. Semenovskaya, and J. W. Morris, Jr., Phys. Rev. B37, 2243 (1988).
- 5) Z. Hiroi, M. Takano, and Y. Bando, Solid State Comm. 69, 223 (1989).

Fig.3 Probable phase diagram for $\text{YBa}_2\text{-Cu}_3\text{O}_y$. The regions denoted as 'T' and 'O' show single-phase regions of the tetragonal and the orthorhombic phases, and 'T+O' a mixture of them.