超伝導体内部界面の原子構造

石 田 洋 一・高 橋 裕*

東京大学生産技術研究所 〒106 東京都港区六本木 7-22-1
* 東京大学工学部精密機械工学科 〒113 東京都文京区本郷 7-3-1

(1989年8月5日 受理)

Atomic Structure of Internal Interfaces in Superconducting Oxides

Yoichi ISHIDA and Yutaka TAKAHASHI*

Institute of Industrial Science, The University of Tokyo
7-22-1 Roppongi, Minato-ku, Tokyo, 106

* Department of Precision Machinery Engineering, Faculty of Engineering, The University of Tokyo
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113

(Received August 5, 1989)

高温超伝導酸化物 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ と $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ の結晶粒界の高分解能電子顕微鏡による組織学的解析と双結晶を用いた直流伝導測定の結果を比較し、内部界面の原子構造と電気伝導特性の関連について考察した。

透過電顕観察は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ などの層状構造を特徴とするこれらの超伝導酸化物の焼結体が一方の結晶の底面に平行な、いわゆる底面粒界を多く含むことを示し、超伝導性は特にこの結晶粒界で弱いことが予想された。

しかしながら $[001]$ ねじり粒界を持つ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 双結晶における超伝導性の測定は、単結晶と比較して、その臨界温度および臨界電流とも大差ないことを示した。この結果は Dimos らが行った $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の $[001]$ 対称傾角双結晶の結果と矛盾する。

これらの差異について議論を行い、

- 1) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ と $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ の結晶構造の差
- 2) 作製した $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 双結晶の粒界微細構造の影響

の可能性を指摘した。そして、今後この種の双結晶実験を精力的に行い、単一の粒界の電気伝導特性と微細構造を対比することが酸化物超伝導体の粒界研究に必要であることを強調した。

1. はじめに

最近の酸化物超伝導体において内部界面である結晶粒界が注目されている理由は2つある。1つは負の効果であり、結晶粒界が超伝導電流の流れの障害となっているという立場である¹⁾。焼結体の臨界電流値 (J_c) が (単結晶) 薄膜と比較して桁違いに小さいのは粒界の弱結合によるものであり、1つの結晶粒内では大きな J_c 値が得られているにもかかわらず巨視的には非常に小さな電流しか取り出せないというものである。もう1つは正の効果である。これらの酸化物超伝導体は第2種であり、下部臨界磁場が非常に小さいため、高い J_c 値を得るためには混合領域での磁束線のピン止めが必要である。合金

系²⁾および A 15 型系³⁾で成功したように結晶粒界にこの役割を担わせ、結晶粒径を微細化することにより高密度のピン止め点を導入し、 J_c 値を改善する可能性も否定できないからである。

この他にもセラミックス共通の課題として破壊の起源が結晶粒界にあるといったことや、Y系超伝導体における水分の劣化においては粒界が水の高速拡散路として作用していることや、高温での熱サイクルに対して変態歪による粒界割れをおこしやすいことなど、実用化に対して結晶粒界の諸問題は手付かずのまま山積している。

Y系超伝導体が発見されたとき、この超伝導性に何らかの界面現象が関与しているという Chu らの提唱⁴⁾に筆者らは強く刺激され超伝導の研究を始めたが、その後

他の研究者による注意深い追試からこの考えはほとんど否定されてしまった。そのかわりに實際上、この物質を材料として使用する立場から、悪者としての結晶粒界の役割りが重要な検討課題に挙がってきた。本稿では高分解能電子顕微鏡（以下、電顕と略す）を用いて微細構造を見る立場から、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($T_c=90\text{ K}$) および $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ ($T_c=80\text{ K}$) の結晶内部界面と超伝導性の関連についての最近の研究成果について報告する。

2. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ における $[001]$ 対称傾角粒界双結晶の臨界電流値

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の発見当初、焼結体試料においては直接的に電流を流して電圧を測定する方法（直接法）で得られた J_c 値は数 10 A/cm^2 と非常に小さな値しか得られず、実用的には全く使い物にならないことが懸念された。ところが常磁率測定から Bean の式⁵⁾を使って求めた J_c 値は非常に大きな値を示し¹⁾、また薄膜ではすぐさま 10^3 A/cm^2 が達成されたため、この差がどこから来るのかということが注目的となった。そして結晶粒界があやしいということで意見が収束していった。

これを決定付けたのが IBM グループの Dimos らが行った双結晶薄膜の J_c 測定の実験である⁶⁾。これは $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ を SrTiO_3 双結晶上にエピタキシャル成長させることにより $[001]$ 対称傾角粒界を作製し、粒界を横切る臨界電流値 $J_{c^{\theta}}$ と傾角 θ との関係を調べた（図 1、縦軸はバルク内の臨界電流値 J_c^B で規格化した）。双結晶を用いて個々の粒界の J_c 特性を系統的に調べたという粒界研究の伝統的手法に基づいた成果というだけでなく、 $J_{c^{\theta}}$ が傾角 15° 以下（いわゆる小角領域）で急激に低下し、大角領域で飽和することが注目された。

一般に小角領域での傾角粒界は格子転位の列として記述できるため（図 2）、 θ の増加に伴う $J_{c^{\theta}}$ の減少から転位芯近傍 1 nm 程度の領域で超伝導性が破れているこ

図 1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の対称傾角粒界双結晶における粒界を横切る臨界電流密度の傾角依存性 (Dimos et al.⁶⁾)。 (縦軸はバルク内の臨界電流密度で規格化した。)

図 2 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 中の小角粒界の明視野像。(図中の線状の並びは転位列である。)

とが見積もられる⁷⁾。そして大角領域で飽和することは粒界がコヒーレンス長と同じ程度の幅を持った非超伝導領域（つまり弱結合部）であることを意味する。対称傾角粒界は最も超伝導電流が流れやすい c 面が互いの結晶粒で平行であるにもかかわらずバルク値の $1/50$ 程度まで低下するということは、一般粒界ではさらに小さい値で超伝導性が破れるということを示唆する。

3. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ および $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 中の底面粒界の構造

結晶粒界の中で一方の結晶の c 面（底面）に平行な粒界（以下“底面粒界”と呼ぶ）は、 c 軸方向のコヒーレンス長が短いため^{8,9)} 超伝導電流の流れる経路としては大きな障害になることが予想される。一方、困ったことにこの物質の層状性を反映して、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ のいずれにおいても焼結体試料ではこの底面粒界の頻度が高い。

図 3 は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 中の底面粒界の観察例である。焼結法においては仮焼後に焼結に先立って破碎を行うため、底面においてへき開が生じ等方的な微細粉にならない。これを焼結すれば粒界面が底面に平行になりやすいことは容易に考えられる。さらに焼結中の粒成長を起こす際に底面に平行になるように優先成長することはこの傾向を助長する（このことは焼結温度を 1000°C 程度に設定し、 0.1 mm 程度まで粗大化させた試料を光学顕微鏡で観察すれば平板状の結晶粒が多数見られることから分かる）。

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ においても事情は同様であるが、ペロブスカイトユニットの他に Bi_2O_2 層を含むことによる特異性を生じる。図 4 はこれを示した写真で、 Bi_2O_2 層が粒界面となっている。この写真ではいずれの黒点がペロブスカイトユニットまたは Bi_2O_2 層の原子であるかは明瞭でないが、はっきりと区別できる部分から点を追っていくと粒界部は Bi_2O_2 層であることが、 Bi_2Sr_2

図3 YBa₂Cu₃O_{7-x} 焼結体中に観察された底面粒界の高分解能像。(粒界面は下方の結晶粒のc面に平行である。)

図4 Bi₂Sr₂CaCu₂O_x 焼結体中に観察された底面粒界の高分解能像。(図中左端の◎はBi層を表す。)

CaCu₂O_x に特徴的な2本線の存在から経験的に直ちに分かる。このような構造をとる理由としては2枚のBi層の凝縮エネルギーが低いことがこれを界面とする粒界のエネルギーを低下させているためと推定される。

4. Bi₂Sr₂CaCu₂O_x の [001] ねじり粒界の生成頻度

底面粒界の特殊な例として両方の結晶の底面が粒界面となる場合があり、粒界理論ではこれを [001] ねじり粒

図5 Bi₂Sr₂CaCu₂O_x 中の [001] ねじり粒界の高分解能像。

界と呼ぶ。Bi 系超伝導体ではこの粒界が非常に生成しやすい。溶融法で作製した試料では底面に平行な薄板状の結晶が積み重なった組織が良く見られ、自然に生成することはこの粒界の安定性を示唆する。これは固相反応法で試料作製をした場合でも同様であり、Bi₂Sr₂CaCu₂O_x の観察例を図5に示す¹⁰⁾。互いの結晶粒のc軸は平行であり、電子線回折図形の解析から小角粒界に属することが分かっている。この場合も図4と同様に Bi₂O₂ 層が粒界面となっているが、[001] ねじり粒界は点対称な構造であるため幾何学的には2枚のBi面の中間で粒界面を定義するのが妥当である。

Bi 系超伝導物質は $a=b=0.54$ nm の擬正方形であるため、底面の構造は正方形である。このためこの2枚の正方形を貼り合わせた [001] ねじり粒界は特定のねじり角 ϕ において短周期の2次元規則構造を作る。最も自明な場合は双晶 ($\phi=90^\circ$) の場合である^{11,12)}。この場合は完全に格子点は一致するが、b軸方向に変調構造を有することにより結晶学的にはa軸とb軸が等価でないため界面の一種類と見なされなければならない。他の典型例としては、[001] 軸まわりの $\phi=36.9^\circ$ 回転 ($\Sigma=5$ 方位関係) が明快である。簡単な作図から分かるように、母格子の $\sqrt{5}$ 倍の大きさの正方形周期構造を成す。この面積を Σ 値と定義し、この値が小さい方位がエネルギー的に安定であると提唱するのが幾何学的考察に立脚した“対応格子 (コインシデンス) 理論”の教えるところである。

粒界のエネルギー安定性はその分布に顕著に表れる。たとえば前項で示した底面粒界が頻々と観察されることはその構造の安定性の現われである。YBa₂Cu₃O_{7-x} 系においてこれを定量的に取り扱った研究として Smith らの結果を図6に示す¹³⁾。溶融法で作製した YBa₂Cu₃O_{7-x} においては a, b, c 面をファセット面としたサ

図 6 熔融法で作製した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 中の [001] ねじり粒界のねじり角の分布 [Smith et al.¹³⁾].

イコロ状の結晶が成長する¹⁴⁾。この試料中には 2 つの結晶が積み重なった [001] ねじり境界を持つものが存在し、走査電顕観察からそれぞれのサイコロの辺のなす角の分布を調べた。この図においては随所にピークが見られ、分布に優先方位が存在する。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ は $a \approx b \approx c/3$ の斜方晶であるため近似的に立方晶系の対応粒界理論を適用することが可能であり、それぞれのピークは $\Sigma = 41, 17, 13, 5, 29$ に対応すると解釈される。

対応方位関係の出現確率が高い傾向は Bi 系超伝導体にも見られる。図 7 は [001] 方向（つまり粒界面が紙面に平行になる方向）からねじり粒界を観察したものである。明視野像においてクモのように見える部分は $g = 200, 220, 020, 2\bar{2}0$ に対応する等傾角干渉縞であり、単結晶を観察した場合の足は 8 本である。ところがこの場合は 2 つの結晶が重なっているため 16 本となる。電子線回折図形においては主反射の他に 2 重回折による斑点も現われており、結晶方位は [001] 軸まわりの $\phi = 26^\circ$ 回転、つまり $\Sigma = 13$ ねじり粒界である。

同様の電顕観察を繰り返すと、最もよく観察されるのは小角粒界 ($\phi < 15^\circ$) であった。これは他の材料でも同じように小角粒界の頻度は最も高いのが普通である。次によく観察されるのが双晶 ($\phi = 90^\circ$) であり、完全なエピタキシー関係を満足するためその安定性は自明であろう。その他の場合においてはランダム粒界以外に $\Sigma = 13, 17, 25$ と同定できる場合も観察された¹⁵⁾。通常、透過電顕による定量化は困難であり、偶然にその方位に合った場合に出会ったとも考えられるが観察例が 2 つ以上得られた場合もあり、Bi 系超伝導体の [001] ねじり粒界では対応方位が優先的に出現する傾向があると結論される。つまり $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ などの層状ペロブスカイト酸化物の [001] ねじり粒界の安定性は、対応粒界理論により説明されると考えて良いであろう。

図 7 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 中の $\Sigma 13$ ねじり粒界の明視野像と電子線回折図形。(明視野像において粒界面は紙面に平行であり、クモ形模様は等傾角干渉縞である。電子線回折図形中の b_i^* はそれぞれの結晶の b 軸方向を表す。2 重回折した斑点の解析から方位は $\Sigma = 3^2 + 2^2 = 13$ である。)

5. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ の [001] ねじり双結晶の電気伝導特性

筆者がこの 3 年間、透過電顕観察を主力に酸化物超伝導体の研究を進めてきた。一方最近、前章で示したように Bi 系超伝導体では [001] ねじり粒界が生成しやすいことに着目して、この双結晶を作製する作業をも精力的に進めている¹⁶⁾。自然界が作るものは人工的にも作りやすいであろうと予想している。狙いは Dimos ら⁶⁾が行ったような粒界弱結合の直接的な検証であり、“論より証拠”をというわけである。目下、対応方位において超伝導特性に特異性が観測されるか否かが主な興味であるが、将来的には単一の粒界における粒界ジョセフソン接合の特性についても検討したいと計画している。

双結晶の作製は焼結法により行った。 Bi-Sr-Ca-Cu-O 融液を徐冷し板状の結晶を液相成長させ、機械的に取り出した数 $\text{mm} \times$ 数 $\text{mm} \times \sim 0.1 \text{ mm}$ の単結晶をへき開により清浄面を得る。これを 2 枚重ね合わせてアルミナ板の上で無荷重下で焼結を行う。接合を成功させるためには試料が溶解する直下に保持させることが鍵である。

図 8 にこの単結晶試料の 4 端子法による抵抗率の温度

図8 溶融法で作製した $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 単結晶の抵抗率の異方性。A: 電流をc軸方向に流し電圧を測定する電極は薄板の表裏に付けた場合, B: 電流をc面方向に流し, 電極を同じ側に付けた場合。

依存性を示す。常伝導領域においてc面内は金属的な温度依存性を示すが、c軸方向は前者と比較して抵抗率が高く、半導体的領域も存在する。ところが零抵抗を示す温度は両者ではほぼ一致する（同様の異方性は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ においても観測される）。この現象は材料固有の性質とも考えられるが、本試料の均質性に問題があることも考えられる^{17,18)}。つまりX線的には $c=3.1\text{ nm}$ の単相であることを確認しているが、サイト置換による濃度変調が生じている可能性があるからである。

図9には双結晶試料（図中の試料B）の抵抗率の温度依存性を示した。約75 Kで超伝導遷移を示し測定精度内 ($\pm 1\text{ }\mu\text{V}$) において零抵抗にまで落ちる。このことは粒界面部に抵抗を発生するような異相が生成していないことを意味する。

この結果との比較のために単結晶（試料C、図8の試料とは異なる）および固相反応法で作製した80 K相（試料A、多結晶）の ρ - T 曲線もあわせて載せた。話題が前後するがBi系超伝導においてはPbを添加¹⁹⁾しない場合、一般的に融液から作製した試料²⁰⁾の方が固相反

図9 A: 固相反応法で作製した試料, B: 双結晶およびC: 単結晶の抵抗率の温度依存性。（縦軸が対数でプロットしてあることに注意。）

応法で作製した試料よりも ρ - T 曲線的には良質の試料が得られる。試料AとCの比較もこの場合に相当すると考えられるが、この原因については明快な説明がなされていないようである。

一方、双結晶（試料B）は単結晶（試料C）とほとんど差が認められない。つまり、常伝導領域においては金属的温度依存性を示し、抵抗率もほとんど差がなく（双結晶においては形状因子からの抵抗率への算出が難しく数倍の誤差を含む）、零抵抗を示す温度もほぼ一致する。この結果は[001]ねじり粒界が超伝導電流の流れに対して大きな障害になっていないことを示唆する。確かに電流密度を上げた ρ - T 測定では双結晶において抵抗率低下の裾 (tail) が大きくなり粒界の弱結合を暗示するが、これは粒界にボアが多量に存在するため接合面積が減少していることが原因とも考えられる。また直接法による臨界電流測定では（電流端子の電極部のジュール発熱の影響によりきれいなデータは測定できていないが）単結晶と双結晶の差は数倍程度であり少なくとも桁が違うということはない。

もしこの結果が示すように $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ において[001]ねじり粒界が障害となっていないとすると、今までの考えを大幅に修正せざるを得ない。この問題に関しては以下の2つの点を指摘しておく。まず第1点は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ も $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ も層状構造であり超伝導特性に関してc面方向とc軸方向は大きな異方性を持つが、構造的には前者がペロブスカイトユニットのみで構成されるのに対して後者は Bi_2O_2 層が付け加わっていることである。つまり、 Bi_2O_2 層は2枚のBi面が約0.32 nmも隔てられた構造であり弱いファンデアワールス力で結合されていると考えられている。このため Bi_2O_2 層で構成される[001]ねじり粒界は歪が小さい。歪が小さいからこそ粒界エネルギーが低く、自然に発生しやすいのである。このため粒界近傍での原子配列の乱れが少なく超伝導性が弱められていないと考えられる。第2点は得られた双結晶試料が完全なねじり粒界になっているか否かという点である。 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ をc面へき開させると雲母のように段差が生じて割れる（これは破壊法で作製した電顕試料を観察してみると良く分かる）。このためマクロ的に平坦な単結晶表面においてもミクロ的には凹凸があり、これを接合した試料はねじり粒界とステップ状の傾角粒界により構成されることが考えられ、超伝導電流はこの部分を流れる。実際に焼結体試料で観察された図10の例ではこのようなことは起こりうることを示す¹⁰⁾。c軸長の半分のステップが見られ、これは粒界面が Bi_2O_2 層で構成されるためである（つまりステップ高さは $c/2$ の整数倍になる）。

図 10 焼結法で作製した $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 中の底面粒界におけるステップ。部分 A : ステップ高さは $c/2$ 単位となる, 部分 B : Bi-concentrated band を包絡するような周期構造が見られる, 部分 C : 特別な傾向は見られない。

ここで述べた 2 点の指摘も “論より証拠” である。Dimos ら⁶⁾および筆者らが行った方法により, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ および $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ の対称傾角およびねじり双結晶を作製して, 4 者の比較を行うことが最も雄弁に粒界の電気伝導特性を物語る。そして単一の粒界で構成される試料の電気的特性の測定と高分解能透過電顕観察を組み合わせることが超伝導体中の粒界研究に新しい展開をもたらすと期待される。

6. おわりに

透過型電顕による高分解能観察は, 酸化物超伝導体の微細構造を解析するために無類の威力を発揮した。ところが見ている視野の超伝導特性を測定しながら観察を行うというわけにはいかないため, ミクロな観察結果とマクロな電気的特性との相関にはある程度の隔たりがあった。

最近, 臨界電流密度との関連で結晶粒界は非常に注目されており, このミクロとマクロの溝を埋める工夫をしなければならない。1 つの提案としてはすでに述べたように双結晶を用いた実験が有力である。

また, 電顕の立場からは低温観察が興味深い。観察中に試料は対物レンズからの数テスラの磁場にさらされるため, 強磁場下での超伝導挙動をシミュレートしていることに相当するからである。すでに電顕においてはローレンツ観察法という手法が確立されているように²¹⁾, 磁性を帯びた領域とそうでない領域はコントラストの差として観察を行うことができる。このため完全反磁性である超伝導領域と磁束が侵入した非超伝導領域の分布から, ボルテックスの様子が観察されることが期待できる。

このような試みはすでに進められており, 筆者らもかつて行ったが²²⁾, 現在までその成果は必ずしも満足いくものではない。その問題点は判明しており, (1) 低温ステージの改良, (2) 新しい薄膜試料作製法の開発, (3) イメージングプレートなどの記録媒体の選択など現在の電顕技術を経動員すれば克服可能であると考えられる。磁束が粒界に沿って移動する様子 (フラックスフロー) が観察されることは筆者ら電顕屋が当初から見つづけている夢である。

文 献

- 1) H. Kumakura, M. Uehara and K. Togano: *Appl. Phys. Lett.* **51**, 1557 (1987).
- 2) 北田正弘, 土井俊雄, 梅沢 正: *日本金属学会誌* **34**, 1 (1970).
- 3) E. Nembach and K. Tachikawa: *J. Less-Common Metals* **19**, 359 (1969).
- 4) 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).
- 5) C. P. Bean: *Phys. Rev. Lett.* **8**, 250 (1962).
- 6) D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart and F. K. LeGoues: *Phys. Rev. Lett.* **61**, 219 (1988).
- 7) 高橋 裕, 森 実, 石田洋一: *日本金属学会誌* **53**, 478 (1989).
- 8) Y. Hidaka, M. Oda, M. Suzuki, A. Katsui, T. Murakami, N. Kobayashi and Y. Muto: *Physica* **148 B**, 329 (1987).
- 9) Y. Hidaka, M. Oda, M. Suzuki, Y. Maeda, Y. Enomoto and T. Murakami: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L 538 (1988).
- 10) Y. Takahashi and Y. Ishida: *Proc. of MRS Int. Meetings on Advanced Materials*, Tokyo **6**, 297 (1988).
- 11) Y. Matsui, H. Maeda, Y. Tanaka, E. Takayama-Muromachi, S. Takekawa and S. Horiuchi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L 827 (1988).

- 12) H. W. Zandbergen, W. A. Groen, F. C. Mijlhoff, G. van Tendeloo and S. Amelincks: *Physica C* **156**, 325 (1988).
- 13) D. A. Smith, M. F. Chisholm and J. Clabes: *Appl. Phys. Lett.* **53**, 2344 (1988).
- 14) D. L. Kaiser, F. Holtzberg, M. F. Chisholm and T. K. Worthington: *J. Cryst. Growth* **85**, 393 (1987).
- 15) Y. Takahashi, M. Mori and Y. Ishida: *Appl. Phys. Lett.* **55**, 486 (1989).
- 16) 富田成明, 森 実, 石田洋一: 日本金属学会秋期大会講演概要集 (1989) p. 395.
- 17) Y. Iye, T. Tamegai, T. Sakaki, T. Goto and N. Miura: *Physica C* **153-155**, 26 (1988).
- 18) 総説として菅原昌敬: *材料科学* **26**, 56 (1989).
- 19) M. Takano, J. Takeda, K. Oda, H. Kitabuchi, Y. Miura, Y. Ikeda, Y. Tomii and H. Mazaki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1041 (1988).
- 20) T. Komatsu, K. Imai, R. Sato, K. Matsushita and T. Yamashita: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L533 (1988).
- 21) たとえば P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson and D. W. Pashley: "Electron Microscopy of Thin Crystals" (Butterworths, London, 1965) p. 388.
- 22) Y. Ishida, Y. Takahashi, M. Mori and M. Iwatsuki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L690 (1987).

追 記

本原稿を脱稿した後に $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 双結晶の実験において少し進展がみられたのでこれを補足しておく¹⁶⁾。

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 単結晶および双結晶の電流-電圧 (I-V) 測定において (図10)。

- 1) 前者ではある電流値において急激に電圧が立ち上がる。これはバルクの臨界電流値において超伝導性が破れ、ジュール発熱によりクエンチを起こしたものと考えられる。
- 2) 後者においては低い電流密度においてすでに電圧が発生し、臨界電流値において急激に立ち上がる。

図10 (A)単結晶および(B)双結晶の I-V 測定の結果。(電流密度 J は電流値を断面積で割ることにより計算した。)

このため電流-電圧曲線に裾が現われ、粒界の弱結合を示唆する。つまり先に粒界部の超伝導性が破れるため電圧が発生し、その後にバルクが破れたと考えられる。

このような解釈に基づき形状因子 (試料の断面積および粒界の見かけの接合面積) から粒界の J_c 値はバルク値の 1/30 程度であることが算出され、[001] ねじり粒界はやはり弱結合部である。また双結晶においては大きな電流を流した場合、粒界で発熱を起こしてこの部分で割れてしまうことが多く、やはり電氣的に弱い部分のようである。

この得られた値は当初の予想よりはるかに大きい。つまり、

- 1) 無加圧で接合を行っているため真の接触面積は見かけより小さい。
 - 2) 両方の結晶粒において粒界を横切って電流の流れる向きが難伝導方向である c 軸に平行である。
- などの理由により、バルク値の 1/1000 以下であると推測していた。

この相違はすでに本文中で述べた微細構造に原因があると考えられる。現在、高分解能観察を中心とした組織との対応の解明を急いでいる。