解 説 (4)

高分解能電子顕微鏡による超伝導酸化物の 欠陥及び界面構造の研究

松 井 良 夫

無機材質研究所 〒305 つくば市並木 1-1

(1988年6月15日 受理)

High Resolution Electron Microscopy of Defects and Interfaces in High- T_c Superconducting Oxides

Yoshio MATSUI

National Institute for Research in Inorganic Materials
1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305

(Received June 15, 1988)

The microstructures of high- T_c superconducting oxides such as $\text{Ba}_2\text{LnCu}_3\text{O}_y$ (Ln: Y and lanthanoides) and $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_{n+1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n=2$ or 3) are examined by a high resolution transmission electron microscope (HRTEM). Arrangements of metal atoms in these compounds are directly observed in HRTEM images. Existences of oxygen vacancies, planar defects, twinings, dislocations, 90-degree domains etc. are found in $\text{Ba}_2\text{LnCu}_3\text{O}_y$. On the other hand, intergrowth structures, twinings and incommensurate modulated structures are found in $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_{n+1}\text{Cu}_n\text{O}_y$.

はじめに

1986年秋の Bednorz と Müller¹⁾ による 30 K 級超伝導体 $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{CuO}_4$ とそれに続く 東大グループの 40 K 級 $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ の発見²⁾ に端を発し, 1987 年始めのヒューストン大グループによる 90 K 級 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_y$ (イットリウム系) の発見³⁾ で一気に爆発した超伝導フィーバーは, 1988 年始めには金材技研グループによる 110 K 級ビスマス系超伝導体⁴⁾, 更にはアークansas大グループの 120 K 級タリウム系超伝導体の発見⁵⁾ にも支えられて, ますます大きく広がっている。筆者は 1987 年春以来これら超伝導酸化物の高分解能電子顕微鏡観察に従事してきた。イットリウム系についての初期の研究成果については既に紹介しているが^{6,7)}, 本稿では特に欠陥構造と界面構造のデータを詳しく紹介したい。またビスマス系超伝導体の特異な変調構造についての最新のデータも紹介したい。なお使用した装置は JEM-4000 EX 及び JEM-4000 FX 型 400 kV 電子顕微鏡である。

1. イットリウム系超伝導酸化物の電顕観察

1.1 基本構造

本系は一般式 $\text{Ba}_2\text{LnCu}_3\text{O}_y$ (Ln: Y 及びランタノイド) で表されるが, 初めに $\text{Ln}=\text{Y}$ の化合物で発見されたため³⁾, 上記の名前で呼ばれることが多い。また Ln, Ba, Cu の組成比から “One-two-three compound” という呼称も使われることがある。 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_y$ 自身の場合, 酸素量 y は 6 から 7 の間で連続的に変化するが, 大体 6.4 附近を境にして, それより下は正方晶 (tetragonal), 上は斜方晶 (orthorhombic) である。大気中加熱の場合およそ 600°C 以上では正方晶, それ以下で斜方晶である。超伝導性を発現するのは後者の斜方晶相で, その格子定数は $a=3.82$, $b=3.89$ 及び $c=11.7 \text{ \AA}$ である。結晶構造については泉・中井の解説に詳しく述べられているが⁸⁾, ペロブスカイト型構造を基本として部分的に酸素欠損を有する “酸素欠損型 3 重ペロブスカイト構造” である。Fig. 1 (a) に構造モデルを, また (b) に高分解能電子顕微鏡像を示す。ペロブスカイト構造中で比較的大きなイオン半径の Ba 等が入る位置 (いわゆる A-サイト) は, c 軸方向に (...Y-Ba-Ba-Y-Ba-...)

(a)

(b)

Fig. 1 (a) : The crystal structure model of $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_y$. $\bullet$: Ba, $\otimes$: Y, $\bullet$: Cu, $\odot$: O (occupancy 0.06), $\odot$: O (occupancy 0.63), $\bigcirc$: O (occupancy 1). The corresponding high resolution electron microscope image taken with incident beam along the $[100]$ direction is shown in (b).

と占められ、ペロブスカイト基本格子に対して3倍の周期 (11.7 Å) をもたらす。*c* 軸方向への積層関係は、

(a)

(b)

Fig. 2 (a) : The hk0 electron diffraction pattern from $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6.5}$ showing diffuse electron scattering (arrowed) and (b) : the corresponding model of oxygen vacancies (arrowed) in the CuO plane.

となる。斜方晶の理想構造では $x=0$ で CuO 層は b 軸方向へ伸びる 1 次元鎖となる。一方正方晶の理想構造では $x=1$ で 1 次元鎖は消失し a, b 両軸は等価となる。

1.2 欠陷構造

a) 酸素欠損による電子線散漫散乱^{9,10)}

斜方晶の範囲で酸素含有量を減らしてゆくと、 $y=6.5$ 近傍で **Fig. 2 (a)** に示す様な弱い散漫散乱が電子線回折に現れてくる。この散漫散乱は $1/2\ 00$ 等の点を中心としており、 a 軸がほぼ倍になっていることを示す。言い換えると 1 次元鎖の伸びと垂直方向に 2 倍周期構造が存在している。Matsui 等¹⁰⁾ はこれを説明するために **Fig. 2 (b)** のモデルを提唱した。即ち奇数番目の 1 次元鎖上の酸素のみが選択的に放出され鎖が消失するのに対し、偶数番目の 1 次元鎖はそのまま残される。こうして出来る構造は、斜方晶と正方晶が単位胞レベルで a 軸

(a)

(b)

Fig. 3 (a): High resolution electron microscope image of the planar defect in $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ and (b): the "double CuO chain" model to explain the image.

方向に繰り返したものと考えることも出来る。Y系超伝導体では酸素を減らすと T_c の低い“オルソ II”相が出るとされているが、上記の2倍周期構造がまさにオルソ II 相に相当するのではないかと考えられる。なお2倍周期の電子顕微鏡像による確認は Hiraga 等¹³⁾により報告されている。

b) 斜方晶結晶中の面欠陥構造^{9,11)}

斜方晶の $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ 結晶を電子顕微鏡で細かく観察すると、**Fig. 3 (a)** に示すような特異な欠陥構造が見出される。矢印の部分で白のコントラストが極めて強く、Ba 層間の距離が広がっていることがわかる。このことは先に述べた $[\text{CuO}]$ 1次元鎖が所々で2本上下に連なり、

の積層構造を形成していることを示す。**Fig. 3(b)** に欠陥構造の模式図を示す。こうした面欠陥は超伝導性能や

(a)

(b)

Fig. 4 (a): High resolution electron microscope image of the edge dislocation in $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ and (b): the "double pyramid" model of the planar defect which is possibly the origin of the edge dislocation.

機械的性質に大きな影響を与えると思われる。

c) 転位芯の観察¹¹⁾

$\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ 結晶中の転位 (dislocation) については Ikeda 等¹²⁾が低倍での暗視野像法での解析を行い、バーガース・ベクトルが $[100]$ 又は $[010]$ の刃状転位の存在を報告している。我々は高分解能電顕観察の過程で **Fig. 4 (a)** に示す様な特異な格子像を撮影した。ここで写真の中央部では格子縞が不明瞭でかなり乱れた構造になっていることがわかる。この乱れた部分の上下の (100) 格子面をみると横方向に互いに半周期ずれている。また矢印で示すように c 軸の長さが通常の $11.7 \text{ \AA}$ から約 $14 \text{ \AA}$ へ増大している。即ち面欠陥が局所的に導入されその結果として転位類似の構造が形成されている。この場合の、面欠陥は上記(b)で観察したものとは異なり、 CuO_2 層が余分に挿入されるものである (**Fig. 4 (b)** 参照)。(100) 格子面の枚数を数えてみると下側が

Fig. 5 (a): Dark-field image of twinned structure in $\text{Ba}_2\text{YCusO}_y$ and (b): the schematic representation of the atom arrangements in the CuO planes near the twin planes.

● Cu, ○ O

1枚少ない。このことから写真中央部の乱れた領域は Ikeda 等¹²⁾の報告した刃状転位を転位線の方に投影したものと解釈することが出来る。

1.3 界面構造

a) 双晶の観察^{6,13)}

通常斜方晶の $\text{Ba}_2\text{YCusO}_y$ を作製する場合、正方晶の安定領域である高温で充分反応・粒成長させた後に、 600°C 以下の斜方晶の安定領域でアニールする。アニールの進行に伴い酸素が結晶内に取り込まれ、 $[-\text{O}-\text{Cu}-$

Fig. 6 (a): High resolution electron microscope image of the 90-degree domain structure in $\text{Ba}_{1.5}\text{Nd}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_y$ and (b): the schematic representation of the microstructure.

$\text{O}-]$ 1次元鎖が形成される。この際1次元鎖が元の正方格子の a_1 軸に沿って形成される確率と a_2 軸に沿って形成される確率は全く同一である。このため斜方晶結晶は Fig. 5 (a)の暗視野像に示す様に双晶ドメイン構造をとる。双晶面は (110) でその上下で a 軸と b 軸が互いに約 90 度の関係で入れ替わっている (Fig. 5 (b)の模式図参照)。ただし $a < b$ であるため一方の双晶ドメインの a 軸と、他方のドメインの b 軸はわずかに平行からずれる (約 1 度)。これが先に示した Fig. 2 (a)の右下方における回折点の分裂の原因である。

b) 直交ドメイン構造の観察^{14,15)}

$\text{Ba}_2\text{YCusO}_y$ 構造中の Y はほとんどのランタノイド元素と同型置換出来る。なかでも La と Nd は Y だけでなく Ba の一部をも置き換えることができ、

と固溶体的に表わされる。La の場合 x は 0.1 と 0.5 の間で、また Nd の場合は実に 0 と 0.8 の間で連続的に変化する。La, Nd とともに3価イオンであるから、 x の増大に伴い電気的中性を保つために酸素量 y も増えていると考えられる。 x の増大に伴う効果として、① 正方晶構造が安定化する、及び ② a 軸長が c 軸長の3分の1に非常に近くなる、の2点が挙げられる。主とし

て②の要因によってもたらされる構造上の特徴として、Fig. 6 (a) の高分解能電顕像に示した直交ドメインがある。試料は $\text{Ba}_{1.5}\text{Nd}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_y$ であり、写真中の3つの領域A～Cは c 軸が互に90度の関係にある (Fig. 6(b) に模式図を示す)。こうした微構造が可能であるためには a 軸の3倍と c 軸を出来る限り一致させ、接合面での格子歪を減少させる必要がある。La や Nd は Y に比べイオン半径が大きくそれらによる Ba の置換によって格子ミスフィットが減少し、これが直交ドメイン形成を容易にしたと考えられる。一方 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_y$ 自身については、焼成法で得た試料で直交ドメインを見出したという報告は筆者の知る限り無い。しかし最近 SrTiO_3 基盤上にスパッタ法等で作製した $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_y$ 薄膜に直交ドメインが存在することが報告されている¹⁶⁾。こうした薄膜と焼結体の微構造の差異が何に起因するかは今後の興味ある問題点の1つである。

2. ビスマス系超伝導酸化物の電顕観察

2.1 基本構造 (平均構造)

Bi-Sr-Ca-Cu-O 系で見出された高 T_c 超伝導酸化物には、 T_c が 110 K 近傍の“高 T_c 相”と 80 K 近傍の“低 T_c 相”が存在する⁴⁾。これらの正確な組成については未だ議論の余地があるが、理想組成としては低 T_c 相は $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ ($y=8$)、高 T_c 相は $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($y=10$) とするのが一般的である。ただし Sr と Ca の比率は必ずしも一定していないとして、 $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_y$ (低 T_c) 及び $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_4\text{Cu}_3\text{O}_y$ (高 T_c) の組成式もしばしば用いられる。電子線回折によれば両化合物とも $a=5.4$ と $b=27 \text{ \AA}$ であるが、 c 軸長が異なり約 $31 \text{ \AA}$ (低 T_c) と $37 \text{ \AA}$ (高 T_c) である。一方粉末X線では b 軸の長周期は捉えることが困難なため、 $a=b=5.44 \text{ \AA}$ の正方晶と近似的にとられている¹⁷⁾。これらの構造は Bi_2O_2 層とペロブスカイト層が c 軸方向に交互に積み重なることによって形成される。 Bi_2O_2 層はビスマス原子がジグザグ配列した2次元シートである。低 T_c 相では Bi_2O_2 層間には2つのB-サイト (Cu) と3つのA-サイト (Sr 又は Ca) からなるペロブスカイト層が入る。Fig. 7 (a) に結晶の [510] 方向に投影された高分解能電子顕微鏡像¹⁸⁾、また (b) に構造モデル図を示す¹⁷⁾。電顕像中星印が Cu、丸印が Sr 又は Ca に対応する。写真右端の数字は各ペロブスカイト層中の Cu 層の数である。一方高 T_c 相は、3つの B-サイト (Cu) と4つの A-サイト (Sr 又は Ca) からなるペロブスカイト層を有する。Fig. 8 に高 T_c 相の高分解能電顕像を示す²⁰⁾。星印が Cu、黒点が Sr 又は Ca を示す。ここでも写真右端に各ペロブスカイト層中の Cu 層

Fig. 7 (a): High resolution electron microscope image of 80 K superconductor $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_y$ and (b): its crystal structure model. The asterisks in (a) represent Cu atoms. The numbers of Cu layers in each perovskite related layers are indicated.

の数を示す。

2.2 欠陥構造

a) インターグロース欠陥²⁰⁾

Fig. 9 は高 T_c 相の電顕像をやや広い範囲について示す²⁰⁾。各ペロブスカイト層に示した数字は Cu 層の数に対応する。ペロブスカイト層の大部分は先に述べたように Cu 3 層からなる。しかしながら Cu 2 層 (低 T_c 構造に相当) や Cu 4 層のペロブスカイト層もかなりの割合で観察される。我々が観察した高 T_c 試料に関しては

Fig. 8 High resolution electron microscope image of 110K superconductor $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_4\text{Cu}_3\text{O}_y$ with incident electron beam along the [510] direction. The asterisks represent Cu atoms. The numbers of Cu layers are indicated.

Cu が 2, 3 及び 4 層のペロブスカイト層の比率は大体 2:7:1 であり, 平均組成は $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_{3.9}\text{Cu}_{2.9}\text{O}_y$ であった。この様に高 T_c 相は異なる組成の構造を単位胞レベルではあるが含んでおり (インターグロース), 如何により完全性の高い構造を実現するかが今後の課題と言える。また経験的事実としてペロブスカイト層内の Cu 層が増えるにつれて T_c が向上しており, 従って Cu が 4, 5 層の構造を純粋に得る手法を見出すことも興味ある課題である。実際タリウム系では Cu 4 層構造をほぼ純粋に得ることができ約 120 K の T_c を示すと報告されている²¹⁾。

b) 變調構造^{18,20)}

ビスマス系超伝導体が特に興味をもたれる一つの理由はその特異な変調構造にある。**Fig. 10 (a)**に電子線を a 軸方向に入射させた場合の低 T_c 相の電子線回折像を示すが、変調構造に起因する超格子反射が観測される。矢印で示す強い回折点は正方晶基本格子の 020 に対応する。逆格子ベクトル $\mathbf{b}^*$ 上の超格子回折点間隔は原点と 020 の間隔のおよそ 4.8 分の 1 である。即ち本化合物は正方晶基本格子と非整数関係 (incommensurate) の長周期構造を有する。ただし近似的には b 軸が 5 倍の超構造ととることができ、上記の回折点もそれに基づいて 0100 と指数付けされている。**Fig. 10(b)**に対応する高分解能電顕像を示す。ビスマス層の位置を矢印で示して

Fig. 9 Intergrowth defects in 110 K superconductor $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_4\text{Cu}_3\text{O}_y$. The numbers of Cu layers in each perovskite-related layers are indicated.

Fig. 10 (a): The electron diffraction pattern of $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_7$ taken with incident beam along the $[100]$ direction, (b): the corresponding high resolution electron microscope image showing the modulated crystal structure and (c): the schematic representation of the arrangements of so-called Bi-concentrated bands (B) in the structure.

あるが、 b 軸に沿ったビスマス原子間隔が一定ではなく周期的に揺らいていることが分かる。この揺らぎの周期が基本格子の約 4.8 倍となっている。ビスマスの間隔が特に密な領域 (写真に B で示す) は a 軸方向に長く伸びたバンド状と考えられるため、我々はこれを Bi 濃縮帯 (Bi-concentrated band) と命名した。Bi 濃縮帯の模式的な配置を Fig. 10 (c) に示す。Bi₂O₂ 層におけるこうした変調の影響で、ペロブスカイト層内の原子配列もかなり歪んでいるが、これが超伝導性能にどのような影響を与えているか興味をもたれる。変調構造の存在は高 T_c 相でも確認されており、ビスマス系超伝導酸化物に共通した構造的特徴といえる。そもそも何故 Bi₂O₂ 層に揺らぎが生じるのかについても酸素欠陥や原子の置換 (例えば Bi と Sr) 等の可能性が考えられるものの詳細は不明であり、今後電顕のみならず X 線・中性子線回折等による精密構造解析が進展することを期待したい。

2.3 界面構造¹⁹⁾

ビスマス系超伝導酸化物の界面構造の観察例として低 T_c 相における双晶組織の電顕像を Fig. 11 に示す。写真上部には前述の変調構造による揺らいだ格子像が観察されるが、下部では格子像は極めて直線的である。これは上部では結晶の a 軸が紙面に垂直であるのに対し、下部では変調方向である b 軸が紙面に垂直となっているため変調構造が平均化されて見えなくなっていることを示す。言い換えると中央部を境として a 軸と b 軸が互いに入れ替わっており、(510) 面を鏡面とする双晶組織として解釈される。双晶境界面は矢印で示すように (001) 面に平行であり、Bi₂O₂ 層の中央にあると思われる。

おわりに

超伝導酸化物の欠陥及び界面に関する電顕観察の結果を、筆者等のデータを中心に紹介した。なお結晶粒界については本特集に小川等の解説があるので本稿では省略した。また超伝導体薄膜の微構造や基盤との界面構造等も大変興味ある問題であるが、筆者等のグループではほとんど取り扱っていないため省略せざるをえなかった。電子顕微鏡法は、① 少量の粉末や多結晶試料でも解析が可能である、② 混合相試料でも電子回折等で目的物を選別して解析可能である、③ 高分解能電顕像により結晶構造の直観的な把握が可能である、④ 局所的な欠陥構造や界面構造を直接観察出来る等の様々の利点を有しており、今後も超伝導酸化物の有力なキャラクターゼーション手法として活躍しうると確信している。なお本稿で紹介した電顕データを得るに当たり、室町英治、竹川俊二、小野 晃、泉 富士夫、小野田みづ子、岡村富士男、

Fig. 11 High resolution electron microscope image of the twinned microstructure in $\text{Bi}_2(\text{Sr,Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_y$. The upper half shows the [100] projection, while the lower part shows [010] projection of the crystal structure.

木村茂行, 堀内繁雄, 板東義雄, 北見喜三, 横山政人 (以上無機材研), 前田 弘, 田中吉秋 (以上金材技研), 梅園明弘 (東海カーボン) 及び井部克彦 (日本電子) の各氏より多大な支援を受けたことを付記する。

文 献

- 1) J. G. Bednorz and K. A. Müller: *Z. Phys.* **B 64**, 189 (1986).
- 2) K. Kishio, K. Kitazawa, S. Kanbe, I. Yasuda, N. Sugai, H. Takagi, S. Uchida, K. Fueki and S. Tanaka: *Chem. Lett.* 429 (1987).
- 3) M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. T. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Z. Wang and C. W. Chu: *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987).
- 4) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L 209 (1988).
- 5) Z. Z. Sheng and A. M. Hermann: *Nature* **332**, 138 (1988).
- 6) 松井良夫: *日本結晶学会誌* **29**, 374 (1987).
- 7) 松井良夫: *セラミックス* **23**, 226 (1988).
- 8) 泉 富士夫, 中井 泉: *日本結晶学会誌* **29**, 365 (1987).
- 9) Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi, A. Ono, S. Horiuchi and K. Kato: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L 777 (1987).
- 10) Y. Matsui: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L 2021 (1987).
- 11) Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi and K. Kato: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L 350 (1988).
- 12) S. Ikeda, T. Hatano, A. Matsushita, T. Matsumoto and K. Ogawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L 729 (1987).
- 13) K. Hiraga, D. Shindo, M. Hirabayashi, M. Kikuchi and Y. Syono: *J. Electron Microsc.* **36**, 261 (1987).
- 14) Y. Matsui, Y. Kitami, M. Yokoyama, N. Iyi, E. Takayama-Muromachi and S. Takekawa: *J. Electron Microsc.* **36**, 246 (1987).
- 15) Y. Matsui, S. Takekawa and N. Iyi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L 1693 (1987).
- 16) M. Tomita, T. Hayashi, H. Takaoka, Y. Ishii, Y. Enomoto and T. Murakami: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L 636 (1988).
- 17) J. M. Tarascon, Y. LePage, P. Barboux, B. G. Bagley, L. H. Greene, W. R. Mckinnon, G. W. Hull, M. Giroud and D. M. Hwang: *Phys. Rev.* **B 37**, 9382 (1988).
- 18) Y. Matsui, H. Maeda, Y. Tanaka and S. Horiuchi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L 361 (1988) 及び **L 372** (1988).
- 19) Y. Matsui, H. Maeda, Y. Tanaka, E. Takayama-Muromachi, S. Takekawa and S. Horiuchi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L 827 (1988).
- 20) Y. Matsui, S. Takekawa, H. Nozaki, A. Umezono, E. Takayama-Muromachi and S. Horiuchi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L 1241 (1988).
- 21) 伊原英雄: 私信.