

超伝導マルチコアプロジェクト研究
(結晶構造解析コア)

1 9 9 5

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第88号

目 次

1. 研究概要および構成	1
1.1 研究の背景及び目的	1
1.2 コア構成員	3
1.3 研究会	4
1.4 執筆分担	4
2. 局所構造解析に関する研究	5
2.1 超高分解能電子顕微鏡法による構造解析	5
2.1.1 Y系超伝導体および関連化合物の構造解析	5
2.1.2 Bi系超伝導体および関連化合物の構造解析	19
2.1.3 Bi系超伝導体における非晶質相の生成と臨界電流密度への影響	31
2.2 超高分解能超高压電子顕微鏡の開発と応用	36
2.2.1 超高分解能超高压電子顕微鏡の基本性能	36
2.2.2 Y系高温超伝導体における酸素原子の直接観察	42
2.2.3 炭酸塩型超伝導体の構造解析	48
3. 平均構造解析に関する研究	59
3.1 中性子回折ーリートベルト法による構造解析	59
3.1.1 パルス中性子源を利用した新粉末中性子回折装置の建設	59
3.1.2 超伝導体の圧力誘起構造変化	64
3.1.3 新たな視点から見た高温超伝導体の結晶構造	70
3.2 集束X線を用いた走査型回折顕微鏡の開発と応用	78
3.3 X線トポグラフ法による単結晶評価	94
3.4 極短波長X線による超伝導単結晶の構造解析・電子密度分布解析技術の開発	102
4. エネルギー解析に関する研究	112
4.1 酸化物超伝導体のイオン置換と電子状態	112
5. 残された問題と将来への展望	116
6. 研究成果	118
6.1 発表論文	118
6.2 受 章	130
6.3 謝 辞	131

1. 研究概要および構成

1.1 研究の背景および目的

1986年発見された酸化物系新超伝導体は、イットリウム系、ビスマス系などの相次ぐ発見より、液体窒素温度の沸点 (77K) を上回る臨界温度 T_c を有するようになり、21世紀に向かう技術革新をもたらすものとしての期待のもとに、1988年に科学技術庁の研究プロジェクトとして、「超伝導材料研究マルチコアプロジェクト」が創設された。

本報告書は本プロジェクト（通称、マルチコアプロジェクト）を推進するための研究コアの一つとして無機材質研究所に設置された『結晶構造解析コア』において、1988年4月から1995年3月までの7年間にわたって行なわれた研究の成果をまとめたものである。

本コアは(1)局所構造解析ユニット、(2)平均構造解析ユニット、および(3)エネルギー解析ユニット、の3ユニットから構成された。局所構造解析ユニットでは、高温超伝導体の格子欠陥、界面・粒界、あるいは結晶表面などにおける局所的構造、変調構造などの高次構造、などを主として高分解能電子顕微鏡を用いて観察・解明することを目的とした。また、新規物質では結晶構造像に基づいて、その構造の骨格（基本構造）を決定することももう一つの重要な目的である。平均構造解析ユニットでは、バルク結晶の構造を、主として中性子回折ーリートベルト法により高精度で解析することを第一目的とした。原子位置を正確に求めることは、高温超伝導の発現機構、特に臨界温度 T_c の説明のために不可欠である。さらに、エネルギー解析ユニットでは、電気抵抗率、ホール係数、光電子分光などの測定を通して、超伝導体における電子構造あるいは粒界構造を解析することを目的とした。

本節では、各ユニットにおける研究成果の概要を以下に述べる。

第2章では、局所構造解析ユニットの研究成果として、最初に、高分解能電子顕微鏡による種々の新しい酸化物高温超伝導体の結晶構造、欠陥構造、変調構造、表面・界面構造、電子線損傷等の解析結果を述べる。

まず、Y系超伝導体および関連化合物については、 $YBa_2Cu_3O_x$ の結晶構造像の撮影を世界に先駆けて成功、基本構造の解明に貢献した。特徴的な面欠陥構造を発見し、その構造モデルを提唱した。元素置換によ

り、直交ドメイン組織が生成することを見いだした。また、 $YBa_2Cu_4O_y$ における元素置換に伴う構造欠陥の導入についての系統的な研究を行った。さらに、一連の化合物について電子線損傷機構を調べ、1 MVの高速電子線照射では結晶中の特定位置から非晶質化が始まる等の知見を得た (§2.1.1)。

Bi系超伝導体および関連化合物については、金属材料技術研究所にて発見された $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$ ($T_c=80$ K) および $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ ($T_c=110$ K) について、高分解能電顕法による変調構造を発見し、構造モデルを最初に提唱した。さらに関連新化合物の構造を解析した。また変調構造に及ぼす元素置換効果を多くの系について調べ、その結果、価数の高い元素による置換では変調周期が短縮され、一方価数の低い元素では変調周期が伸び、場合によっては変調構造そのものが消失する等の知見を得た。また表面プロファイル法を用いて表面構造を調べ、最外表面が1枚のBiO面からなり波板状にうねった構造を有することなどを見いだした (§2.1.2)。

高温超伝導体を送電ケーブル、強力磁石などとして実用化するためには、高温・高磁場下で臨界電流密度 J_c が高いことが最大条件である。我々は、焼結法より合成されたBi-2212およびBi-2223バルク試料では、一定の熱処理条件下で非晶質の薄板状の領域が生じると帯磁率が向上すること、本領域ではCaが周辺よりrichであり、その板面はc面に平行であること、およびそのサイズが大きくなる時磁化率が低下することを、高分解能電子顕微鏡観察により見出した。さらに、Ag被覆Bi-2223テープ内にもこれと良く似た領域が生成することを見出し、これと J_c 向上との関連を明らかにした (§2.1.3)。一方、これとは別に、Ag被覆したY系超伝導体テープについても高分解能電子顕微鏡による断面観察を行い、 J_c が高い試料では積層不整が頻繁に生じていることを見いだした。

高温超伝導体の構造上の特徴として、1) 構成元素の数が多く(最低4種)、そのために結晶構造は多くの場合複雑であること、2) 超伝導特性 (T_c , J_c など) が物質内の多様な微細構造、特に酸素原子が関係する欠陥構造に大きく影響されること、が挙げられる。この内、酸素の存在位置あるいは欠陥については、超伝

導発現機構との関連で非常に重要であるにも拘らず、不明の点が多く残されている。一方、電子顕微鏡により酸素原子を直接観察することは、電子顕微鏡の高分解能化が目指す究極の研究目標であり、これまでに多くの研究者によって試みられてきたが、未だ成功した例は無かった。その理由は電子顕微鏡の分解能が足りなかったためである。いいかえれば、酸素などの軽元素では電子ビームに対する散乱能が小さいために、結像に寄与する情報が少なすぎたからである。

このような状況下で我々は酸素原子を直接観察できる電子顕微鏡を開発することを試み、超高分解能の超高圧電子顕微鏡の作製に成功した。新しい電子顕微鏡の設計に際しての最大のポイントは、結像に寄与する散乱情報を如何に増やすかということであった。どれだけ情報量を増やせば酸素原子が実際に観察可能になるかは、格子像の計算機シミュレーションの結果に基づいて求められた。新設されたH-1500型超高分解能超高圧電子顕微鏡について、測定された点分解能の値は加速電圧が1300kVでは1.0 Å, 1000kVでは1.25 Åおよび800kVでは1.4 Åであった (§2.2.1)。

この超高分解能電子顕微鏡を用いて、高温超電導体における酸素原子が直接観察できることが実証された。用いた結晶は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.7}$ であり、得られた電子顕微鏡像において、Ba, Y, Cu原子からの強い黒点の他に、弱いが明瞭な酸素原子からの黒点が観察された。これより、像強度の計算機シミュレーションを併用して、本結晶の構造を決定することができた。さらに、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.4}$ 結晶における酸素原子を直接観察し、その分布を決定した。その結果、1) 結晶の大部分の領域は斜方晶系であるが、一部は擬正方晶系である、2) CuO_y 面上の酸素原子は均一に分布するのではなく、約100 Å以下の小さなドメインを作成している、3) 各ドメインは2種の小さい(8-20 Å) 集合体(クラスター)から成っている、ことが判明した (§2.2.2)。

1992年前後から、酸化物超電導体の合成に5 GPa前後の超高压力が用いられるようになり、その中から炭酸基を含む一連の新超電導体が出現した。我々は上記の新しい高分解能電子顕微鏡を駆使して、一連の炭酸塩超電導体の炭酸基の配列の解析を行った。特に $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 型の基本構造に対して、炭酸基を導入すると特定面にて銅と炭素の規則配列が見られ、特に超電導を示す試料では2倍の長周期構造を持つことを示した。またタリウム系及び水銀系の1223型構造に炭酸基を導入すると、これも特異な超構造を形成することが見いだされた。さらにBa-Ca-Cu-C-O系の多くの化合

物の構造解析を行った結果、本系には新しいホモログス系列の化合物群が存在し、いずれも構造中に銅と炭酸基の規則的配列が含まれていることなどを見いだした (§2.2.3)

第3章では、粉末中性子回折およびX線回折による高温超電導体の平均構造の解析結果について述べる。

1986年の高温超電導体の発見に際して、最初の研究課題は結晶構造の解明であった。従来のものに比べて、新しい超電導体では構成元素の数が多く、結晶構造も複雑である上、軽元素である酸素原子の構造パラメーターをX線回折では精密化しにくかった。本コアではこのような状態の中で、TOF粉末中性子回折を利用した高温超電導体の結晶構造の解析に直ちに着手し、まず $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の構造解析に成功した。さらに(Nd, Sr)(Nd, Ce) CuO_4 , $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$, (Ba, Nd) $_2$ (Nd, Ce) $_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_6$, (Ba $_{1-x}$ Sr $_x$) $_2\text{Cu}_{1+y}\text{O}_{2+2y+z}(\text{CO}_3)_{1-y}$ など、最初の数年間に発見された重要な高温超電導体の構造のほとんど全てを解析し、結晶化学的な特徴を明らかにした。就中、臨界温度が最初に液体窒素温度を越えた $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の構造解析の結果は非常に注目を浴びた。この構造は CuO_5 ピラミッドの底面が二次元 CuO_2 シートを構成しているという、これまでにない特徴を有することを明らかにした。その後解明されたすべての高温超電導体に、類似の CuO_2 シートが含まれることが確認され、本構造要素は高温超電導の発現に本質的に重要な役割を果たしていることが分かった。また、蛍石型および炭酸塩型構造ブロックを含む超電導体の構造も世界で初めて解析され、新しいタイプの超電導体探索への道が示された。また、Bi系超電導体における変調構造の精密化も貴重な成果である。

上述の中性子回折実験および解析と並行して、リートベルト解析プログラムをさらに徹底的に改良し、使い易く、しかも高精度の解析結果が得られるソフトウェアとすべく努力がなされ、その結果として、結晶を構成する原子の座標と占有率、原子間の距離及び結合角などを、さらに高精度でほぼ自動的に求めることができるようになった。そのような基盤の上に、夥しい数の試料の構造が解析され、高温超電導体における合成履歴(組成, 温度, 雰囲気など)の結晶構造への影響、欠陥と超電導特性との関係が系統的に明らかにされた。また、高压下における高温超電導体の構造変化が詳しく調べられ、構造と転移温度との関係に関する重要な実験事実が明らかにされた。こうして得られた高温超電導体の結晶構造データは、高温超電導の

発現機構の解明に著しく貢献している。

上記の研究を網羅的に述べることは紙面の都合上でできないので、その代表例として、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ 、 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+x}$ および $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 結晶の圧力誘起構造変化について、第3章の第1節で述べる。また、現在調整中の新しいTOF粉末中性子回折装置について記述する。さらに、高温超伝導体の構造記述法を検討し、静電エネルギー的観点から結合の長短について考察する（§3.1）。

超伝導体、強誘電体、焦電体、IC等のような多結晶材料においては高配向性の材料が望まれることが多い。この配向性を評価するため、集束X線を用いた走査型回折顕微鏡／粉末X線回折計を開発した（§3.2）。本装置の光学系は、線焦点のX線源からのX線を反射線彎曲結晶モノクロメータにより単色化し、線状に集束角 $2\phi_0$ で集束して多結晶試料に照射し、試料からの発散角 $2\phi_0$ で発散する任意の回折線（回折角 2θ ）を反射線彎曲結晶モノクロメータにより検出器上に再び集束させる方式である。検出器として、通常、1次元検出器のPSPC（位置敏感型比例計数管）を用い、試料のみを移動することにより、同方位・同一面間隔にある結晶粒子からの反射強度の2次元乃至3次元分布像を得ることができる。更に、この顕微鏡像の解析から、多結晶粒子の分布状態（大きさ・方位・形・充填率等）の2次元乃至3次元分布像の知見が得られる。本装置の分解能は、 $\text{CuK}\alpha$ 用のものは、線焦点方向及び走査方向共 $100\mu\text{m}$ 以下であることが、ゴニオメータの光学系調整用Si圧粉体の観察から分かった。また、入射線彎曲結晶モノクロメータの焦点のプロファイルは、半価巾が $150\mu\text{m}\phi$ 以下のピークを持ち、幅広い裾野を持つことが、 MgO (100) 上に溶融・固化したBi系酸化物超伝導体の観察から分かった。また、本結晶の粒径および配向性も判明した。 $\text{MoK}\alpha$ 用のものは、走査方向の分解能が $100\mu\text{m}$ 以下であるが、線焦点方向の分解能は期待したほど高くないことが、1円硬貨の観察から分かった。この原因として、1円硬貨中のA1結晶粒子が微細であり、その上に、 $\text{MoK}\alpha$ 用彎曲結晶モノクロメータの彎曲半径が大きく、線焦点方向の発散角が大きいことによると思われる。この線焦点方向の分解能を向上する方法として、振動するソーラー・スリットを配置することを考案した。

X線トポグラフ法を用いて、1) アーク溶融徐冷法、2) FZ（フローティング・ゾーン）法、および3) CZ（チョクラルスキー）法等で育成したいくつかの試料単結晶のトポグラフを観察した。育成装置の機構、構

造等に起因するその育成条件制御の難易度および再現性の可否に大きな差が得られ、単結晶の結晶構造との関わりが調べられた（§3.3）。新しく導入した、超強力X線TVシステムによれば、TVカメラ像のセクションパターンでその場観察ができるので、ある程度の結晶の質の良否の判断が可能であり、また、従来の写真法と比べると、得られた情報量も多くなると同時に時間的にも大幅な節約ができる様になった。また、結晶格子の振じれなどの欠陥等をセクションパターンで、容易にその場観察ができる様になった事は、実在する単結晶（従来のトポグラフ法でも扱い難かったような完全性の余り良くない結晶）のキャラクタリゼーションの分野でも、トラバースパターンと併せ、今後もっと利用されるようになると思われる。特にX線回折像の変化を角度の変化量としてその場で捉えて、定量的な測定ができるので、結晶の育成条件の解析などに大いに役立つであろう。

超伝導物質の臨界温度の付近における電子密度分布の変化を定量的に把握することにより、超伝導現象の発現機構の解明に資することを目的として、電子密度分布解析システムの開発を試みた。単結晶回折データ測定の線源として、従来よりはるかに波長の短い超短波長光子（極短波長X線）を初めて導入することによって、これまでにない高分解能・高精度で固体内における電子状態を解明する方法の道を開き、Siおよびダイヤモンドを用いたテスト実験に成功した。また、上記のシステムによる実験を室温から4.9Kまでの低温域の任意の温度で可能にするクライオスタットを併せて開発した。

第4章では酸化物超伝導体のイオン置換と電子状態との関係を調べた。元素置換した2126型化合物 $\text{Ln}_{1.9}\text{Sr}_{1.1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{6+\delta}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}$) を異なる酸素分圧下で合成した。ランタニドイオンの置換と酸素分圧に依存して結晶構造（格子定数、占有率、酸素含有量）が変化することを見だし、物性（キャリア数、移動度、磁化率、スピン状態、超伝導転移点、電子分光）との相関関係を明らかにした。また移動度の変化と超伝導の出現が相関することを示し、超伝導の発現する条件を明らかにした。

1.2 コア構成員（[]内は任期）

結晶構造解析コア（コアリーダー：堀内繁雄）

(1) 局所構造解析ユニット

（ユニットリーダー：松井良夫）

松井良夫 [1988年4月～1995年3月]

堀内繁雄 [1988年4月～1995年3月]		その限界
板東義雄 [1988年4月～1992年3月]	1991年11月14日	GaAs上のInAs単相の高分解能電子顕微鏡観察の可能性について
(2) 平均構造解析ユニット		
(ユニットリーダー：泉富士夫)	1991年12月9日	透過型走査電子顕微鏡 (STEM) および電子エネルギー損失分光 (EELS) による高温超伝導体ならびにダイヤモンドの研究
泉富士夫 [1988年4月～1995年3月]		
岡村富士夫 [1988年4月～1995年3月]		
雪野 健 [1988年4月～1995年3月]		
本間 茂 [1988年4月～1995年3月]	1992年8月26日	超伝導体の結晶粒界の電子顕微鏡観察
井上善三郎 [1988年4月～1993年12月]		
(3) エネルギー解析ユニット	1993年7月1日	高分解能電子顕微鏡による無機材料・微粒子の研究
(ユニットリーダー：田中順三)		
田中順三 [1988年4月～1995年3月]	1993年11月16日	酸化物超伝導体の元素置換効果の高分解能観察
太田正恒 [1988年4月～1992年9月]		

1.3 研究会 (結晶構造解析研究会)

1988年12月6日	新超伝導体の結晶構造解析に関する最近の研究動向
1989年3月22日	超伝導・最近の研究
1990年3月14日	高温超伝導体の最近の研究
1990年8月1日	高温超伝導体の電子顕微鏡観察
1991年1月14日	YBa ₂ Cu ₃ O ₇ の双晶境界の電子顕微鏡観察
1991年1月30日	超高压電子顕微鏡における電子線損傷
1991年7月29日	Bi系化合物超伝導体の構造と物性
1991年9月12日	電子顕微鏡による高分解能観察と

1.4 執筆分担

§ 1	堀内繁雄
§ 2	2.1 松井良夫 (2.1.1 & 2.1.2), 堀内繁雄 (2.1.3)
	2.2 松井良夫 (2.2.1 & 2.2.3), 堀内繁雄 (2.2.2)
§ 3	3.1 泉富士夫 3.2 雪野 健 3.3 本間 茂 3.4 岡村富士雄
§ 4	4.1 田中順三
§ 5	堀内繁雄
§ 6	堀内繁雄

2. 局所構造解析に関する研究

2.1 超高分解能電子顕微鏡法による構造解析

2.1.1 Y系超伝導体および関連化合物の構造解析

(1) はじめに

1986年秋のBednorz & Muller¹⁾による30K級ランタン系超伝導体の発見に端を発し、1987年始めのHouston大グループによる90K級イットリウム系の発見²⁾で一気に爆発した超伝導フィーバーは、1988年金材技研グループによる110K級ビスマス系超伝導体³⁾、更にはArkansas大グループの120K級タリウム系超伝導体の発見⁴⁾にも支えられて大きく広がった。1990年代に入り興奮状態はやや収まってきたが、1993年には水銀系超伝導体⁵⁾で134Kが達成され、更に高圧合成や薄膜合成による新規超伝導体が発見されるなど、高温超伝導体の開発研究は確実に進展している。

この中で高分解能電子顕微鏡（HRTEM）はその時々の新超伝導体の構造解析において多大な貢献をしてきた。超伝導体研究における高分解能電顕法の利点としては、

- 試料として必ずしも単結晶を要せず、焼結体、粉末、薄膜等の様々の試料形態に対応可能である
- 試料が不純物相を含んでいても、解析に大きな障害とはならない。言い換えれば複雑な微細構造の解析にも有効である。
- 結晶構造像の撮影原理, 実験手順, コンピュータシミュレーション等の解析法等がほぼ確立しており、「安心して」未知構造物質の解析に適用できる。
- 電子線回折像と高分解能像が簡単に切り替えて、直接観察可能である。

などが挙げられよう。例えば2.1.2で報告するビスマス系超伝導体の非整合型変調構造などは、高分解能電顕法でなければこれを短期間のうちに解析することは不可能であったと考えられる。

さてこれまでに報告された、結晶構造解析ならびに超伝導発現機構に関するデータによれば、酸化物超伝導体の結晶構造は図2.1に模式的に示すように、「電荷調節ブロック」(Charge Reservoir Blocks) と「伝導ブロック」(Conduction Blocks) が一方向（通常c軸方向）に交互に積層する構造を有する。超伝導発現に直接的に関わるのは後者の「伝導ブロック」で、CuO₂

表2.1 ブロック毎に分類した高温超伝導体の構造

	(Y123) Cu-1212	Bi-2223	Hg-1234	(Cu,C)-1234	(Cu,C)-2334
Charge Reservoir Block	BaO CuO-chain BaO	SrO BiO BiO SrO	BaO HgOx BaO	BaO (Cu _{0.5} Cu _{0.5})O BaO	BaO (Cu _{0.5} Cu _{0.5})O BaO (Cu _{0.5} Cu _{0.5})O BaO
Conduction Block	CuO ₂ (5) Y CuO ₂ (5)	CuO ₂ (5) Ca CuO ₂ (4) Ca CuO ₂ (5)	CuO ₂ (5) Ca CuO ₂ (4) Ca CuO ₂ (4) Ca CuO ₂ (5)	CuO ₂ (5) Ca CuO ₂ (4) Ca CuO ₂ (4) Ca CuO ₂ (5)	CuO ₂ (5) Ca CuO ₂ (4) Ca CuO ₂ (4) Ca CuO ₂ (5)
Charge Reservoir Block	BaO CuO-chain BaO	SrO BiO BiO SrO	BaO HgOx BaO	BaO (Cu _{0.5} Cu _{0.5})O BaO	BaO (Cu _{0.5} Cu _{0.5})O BaO (Cu _{0.5} Cu _{0.5})O BaO

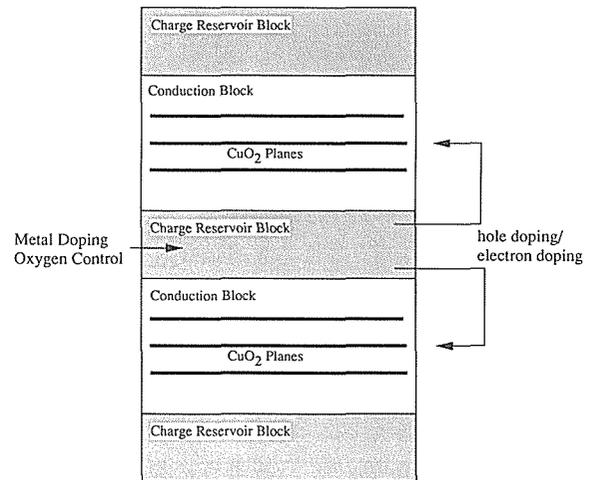


図2.1 酸化物高温超伝導体のブロック構造。電荷調節ブロック (Charge Reservoir Block) と伝導ブロック (Conduction Block) の交互積層よりなる。

面とこれを挟む金属層 (M=Ca, Y, 希土類等) が、
MCuO₂MCuO₂MCuO₂M

と繰り返す構造（いわゆる無限層構造）を有する。Mが2価の場合CuO₂面のCuもちょうど2価となり絶縁体となる。なんらかの形でCuO₂面のCuの電荷状態を2+からずらすことにより超伝導キャリアー（ホールまたは電子）が発生し、「運が良いと」高温超伝導性を示すことになる。このキャリアーを導入すること（キャリアードーピング）は、

- 伝導ブロックのMイオンの電荷をずらす
 - 伝導ブロックの間に「電荷調節ブロック」を挿入し、そこからキャリアーをドーピングする
- のどちらか、あるいはその組み合わせにより実現さ

れる。以下に述べる主な超伝導体の構造をこうした「ブロック構造」の概念から整理したのが表2.1である。こうして見ると、酸化物超伝導体の構造的多様性は、「電荷調節ブロックの多様性」によると言って良く、酸化物超伝導体の開発競争は、「新しい電荷調節ブロック発見」の競争であったとも考えられる。

なお本報告では超伝導体の一般的略記法として、

$M-k\ell mn$ (M は元素名, k, ℓ, m, n は整数)

を用いる。 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ を例にとると、 M は電荷調節ブロック中央の元素名「Bi」、 k はその元素を含むBiO面の枚数「2」、 ℓ はその両側のSrO面の枚数「2」、 m は伝導ブロックのCa面の枚数「2」、最後に n は伝導ブロックのCuO₂層の枚数「3」となり「Bi-2233」と表記される。また $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ は「Y-123」等ではなく、「Cu-1212」と表記されることになる。またほとんどの場合「 $n = m + 1$ 」の関係があり、更に「 $\ell = k + 1$ 」も多くの場合に成立している。

(2) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Cu-1212) 型超伝導体の高分解能電顕観察⁶⁻⁷⁾

1) 基本構造の高分解能電顕観察

1987年始め、Wu等²⁾によるY-Ba-Cu-O系での新超伝導体発見の報告を受けて、無機材研においてもただちに室町等を中心としてその同定と構造解析に関する研究を行った⁸⁾。90KのT_cを示した試料の(a)hkO及び(b)hOl電子線回折像を図2.2に示す。図2.2(a)において回折点は正方形に配列しているように見えるが、よく見ると矢印で示すように回折点が斜め方向に分裂しているのが分かる。このことはa軸長とb軸長がわずかに異なり、更に{110}面で双晶していることを示す。またc軸長はa、b軸の約3倍となっている。このことから本結晶は斜方晶に属し、その格子定数は $a = 0.382$ 、 $b = 0.389$ 及び $c = 1.17\text{nm}$ であると結論された。a、b両軸長はABO₃型ペロブスカイト構造を母体としてこれに何らかの理由でc軸方向に3倍周期が導入されたものと考えられた。図2.3にb軸投影された高分解能電顕像(400kV)を示すが、c軸方向の3倍周期が像においても明瞭に観察される。強い白点列の上下には強い黒点列が観察され、これがバリウム層と同定される。このことからペロブスカイト格子の基本軸長に極めて近いことから、ペロブスカイト基本構造のA-サイトがc軸方向に、(-Ba-Y-Ba-Ba-Y-Ba-)の繰り返し周期で占められ、B-サイトは銅により占められていると結論された。即ち結晶の陽イオン比率はY : Ba : Cu = 1 : 2 : 3となり、これはEPMA等との結

果と一致した。酸素位置を含む精密構造解析はIzumi等によりなされたが⁹⁻¹⁰⁾、その結果、(1)Baの面には酸素が含まれ「BaO層」となっているのに対して、Yの層は酸素を含まず「Y層」となっている、また(2)Y層の上下のCu面は「CuO₂面」であるのに対して、BaO層の間のCu面は酸素が欠損し「CuO_x鎖」($x = 0.9$)と

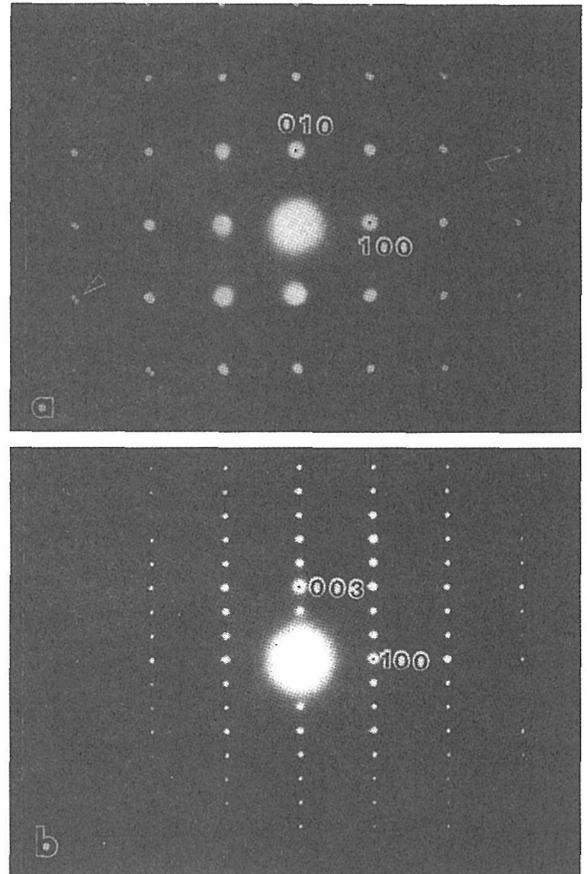


図2.2 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (T_c=90K) の(a)hkO及び(b)hOl電子線回折像

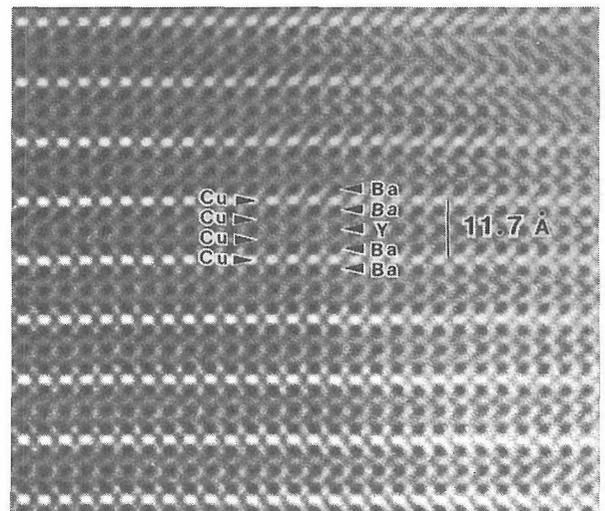


図2.3 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (T_c=90K) のb軸投影された高分解能電顕像(400kV)

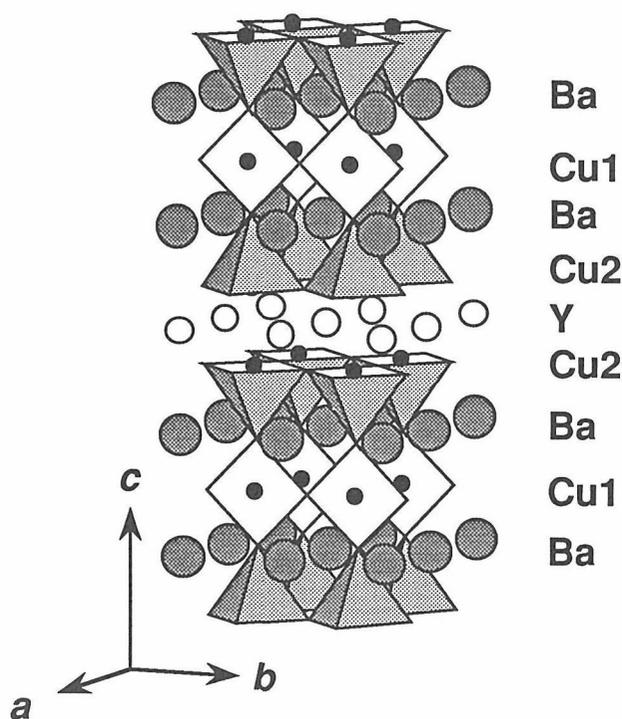
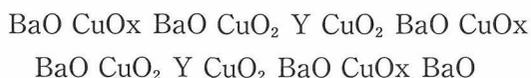


図2.4 YBa₂Cu₃O_y (T_c=90K) の結晶構造モデル図

なっていること等が判明した。こうして得られた構造モデルを図2.4に示す。c軸方向への積層関係は、

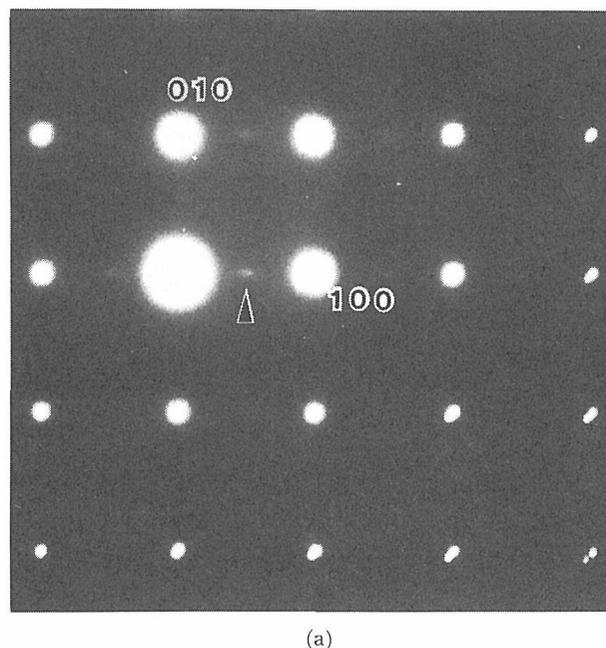


となる。斜方晶の理想構造では $x = 1$ でCuO_xはb軸方向へ伸びる一次元鎖となる。一方正方晶の理想構造では $x = 0$ で一次元鎖は消失しa, b両軸は等価となる。結晶の全酸素量 y ($x + 6$) は連続的に変化するが、およそ6.4 ($x = 0.4$) 附近を境にして、それより不足側は正方晶の非超伝導体、過剰側は斜方晶の超伝導体である。

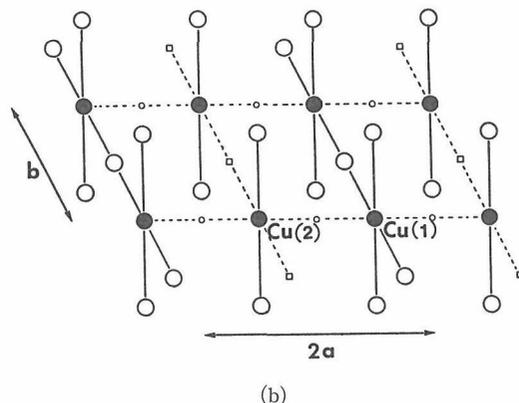
2) 欠陥構造の高分解能電顕観察

a) 酸素欠損による電子線散漫散乱¹¹⁻¹²⁾

さて上記の斜方晶の範囲で酸素含有量を変化させると、 $y = 6.5$ 近傍で図2.5(a)に示す様な弱い散漫散乱が $hk0$ 電子線回折上に観察された。この散漫散乱は $1/2, 0, 0$ 等の点を中心としており、a軸長が2倍になっていることを示す。言い換えると一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。我々はこれを説明するために図2.5(b)のモデルを提唱した。即ち奇数番目の一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、偶数番目の一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軸方向に繰り返したものとも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



(a)



(b)

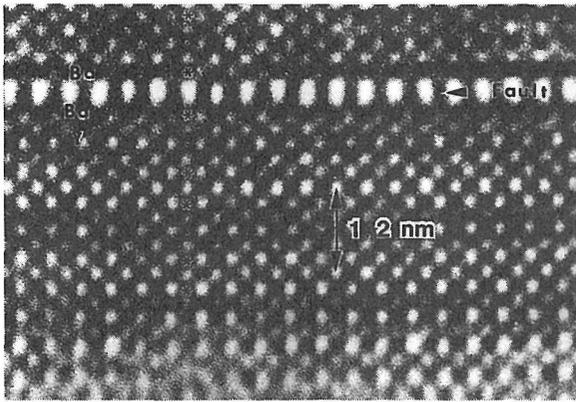
図2.5 YBa₂Cu₃O_{6.5}の(a) $hk0$ 電子線回折上に観察された散漫散乱(矢印)と、(b)これを説明するための酸素欠陥モデル図

期構造がこのオルソII相に相当するというのが、現在の一般的な見方となっている。

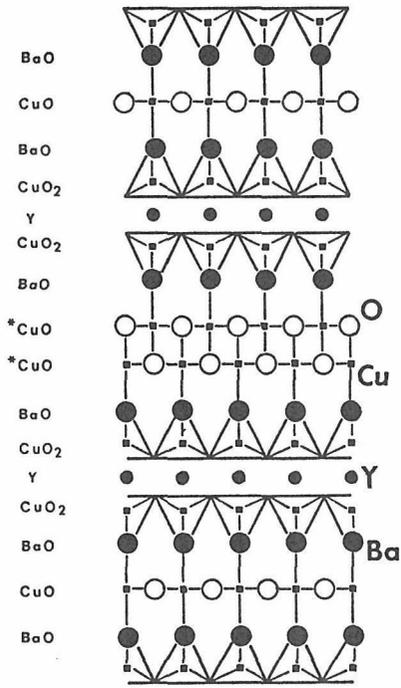
b) 面欠陥構造^{11,13)}

YBa₂Cu₃O_y結晶の局所構造を電子顕微鏡で更に細かく観察すると様々な面欠陥構造が見いだされた。その一例を図2.6(a)に示すが、電荷調節ブロックの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 [CuO_x] 一次元鎖が局所的に二本上下に連なり、
CuO₂ Y CuO₂ BaO CuO_x CuO_x BaO CuO₂ Y CuO₂
の積層構造を形成したことを示す。この2層のCuO_x層はa軸又はb軸方向に半周期ずれて平面4角形の辺共有で連なっている。図2.6(b)に欠陥構造モデルの模式図を示す。

もう一つ別の種類の面欠陥の観察例を図2.7(a)に示



(a)



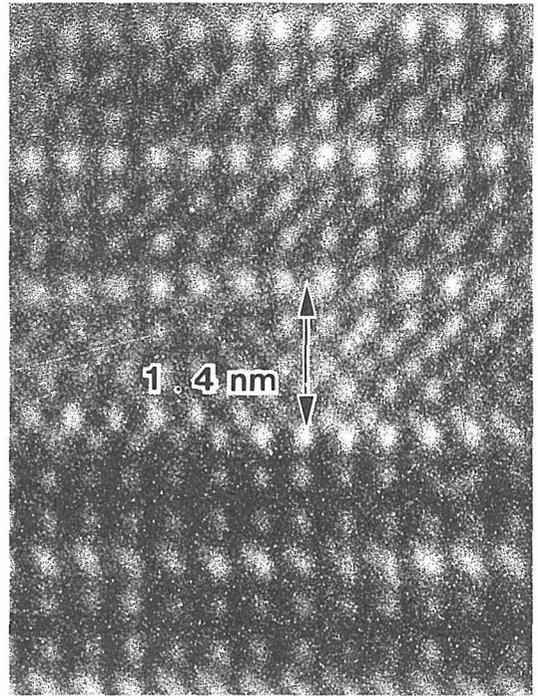
b

(b)

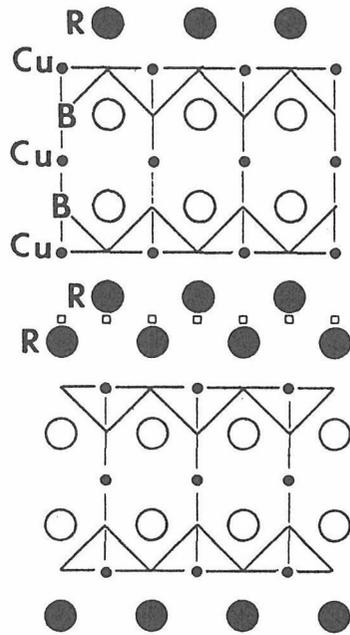
図2.6 YBa₂Cu₃O_y (T_c=90K) 中の, [CuO_x]₂型二重鎖に起因する面欠陥の(a)高分解能電顕像と, (b)構造モデル図

す。ここでは伝導ブロック側の幅が広く, その上下で半周期のずれが生じている。無限層構造自体が広がったとするとこのずれは説明できない。そこで我々は伝導ブロックの中央部にY層が1枚余分に入ったとするモデルを提唱した。ただしこの2層の間には恐らく酸素が存在し, Nd₂CuO₄ (T'相) に類似の (Y₂O₂) 層として欠陥を生成し,

BaO CuO_x BaO CuO₂ (Y₂O₂) CuO₂ BaO CuO_x BaO
の積層構造を形成したと考えられる。ここで上下のY面は互いに $[a + b]/2$ ずれている。こうして得ら



(a)



(b)

図2.7 YBa₂Cu₃O_y (T_c=90K) 中のY₂O₂層の挿入に起因する面欠陥の, (a)高分解能電顕像と, (b)構造モデル図

れた欠陥構造モデルを図2.7(b)に示す。

こうしてYBa₂Cu₃O_y結晶中に観察された2種類の面欠陥は, もしもそれが周期的に繰り返すならば, 新しい結晶構造に発展する。図2.6で見た(CuO_x)₂型二重層が全ての(CuO_x)層を置き換えると, 電荷調節ブロックの中央に2層のCuO_x面をもつCu-2212型(一般には

Y-124型とも呼ばれる)の $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($T_c=80\text{K}$) が得られることになる。この物質はその後まず薄膜合成で、次いで高酸素圧合成により実際に合成された²⁰⁻²¹⁾、一方図2.7で見た(Y_2O_2)型2重層が全てのY層を置き換えると、 $\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Cu-1222型) 構造が得られる。この物質自体は未だ合成されていないが、同型の超伝導体 $(\text{Eu}_{1-x}\text{Ce}_x)_2(\text{Ba}_{1-y}\text{Eu}_y)_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ が後にSawa等²⁷⁾により発見されることになる。これらの新超伝導体の電顕観察結果は別章にて紹介する。

3) 転位芯の観察¹³⁾

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 結晶中の転位 (dislocation) については

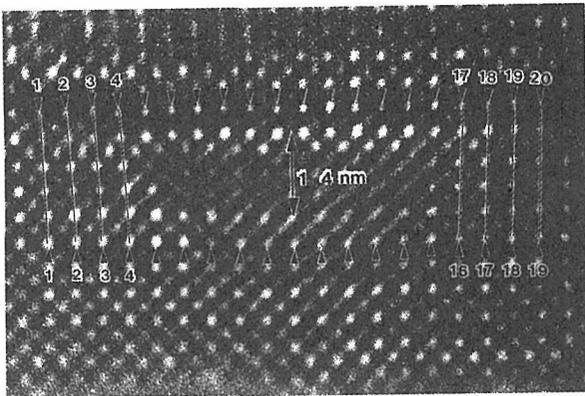
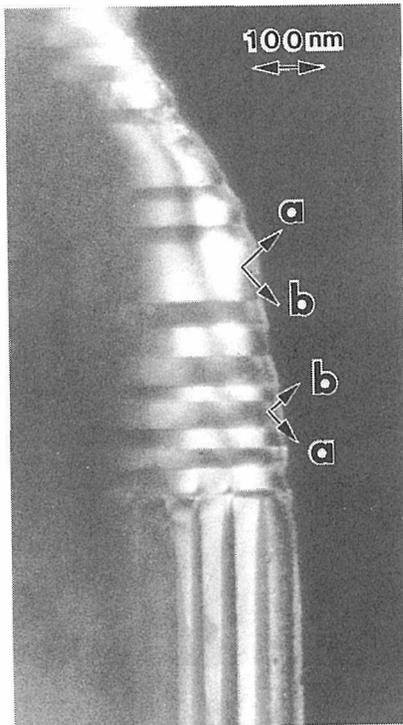


図2.8 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($T_c=90\text{K}$) 中の刃状転位の高分解能電顕像

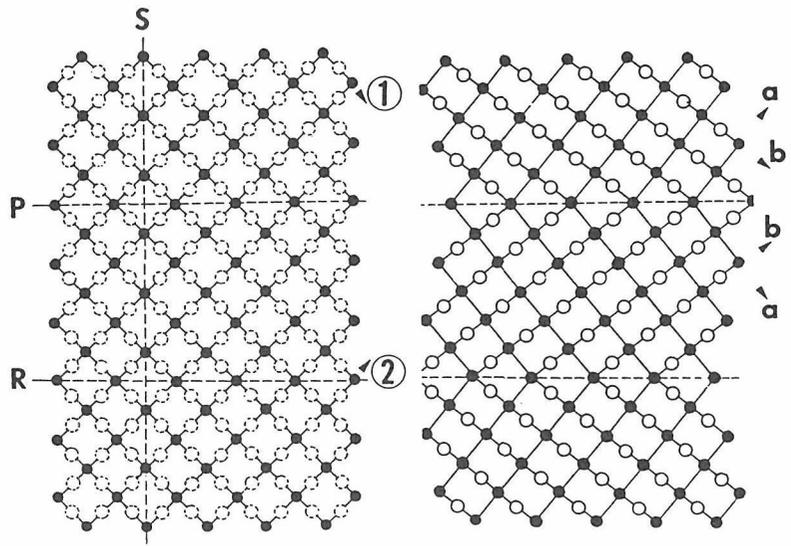
Ikeda等¹⁴⁾が低倍での暗視野像法での解析を行ない、バーガス・ベクトルが $[100]$ 又は $[010]$ の刃状転位の存在を報告している。我々はこの転位に関わると思われる高分解能電顕像を観察したが、図2.8にその結果を示す。この写真の中央部では格子縞が不明瞭でかなり乱れた構造になっていることがわかる。この乱れた部分の上下の(100)格子面をみると横方向に互に半周期ずれている。また(100)格子面の枚数を数えてみると下側が一枚少ない。このことから写真中央部の乱れた領域はIkeda等の報告した刃状転位を転位線の方に投影したものと解釈することが出来る。転位の中央部では矢印で示すようにc軸の長さが通常の1.17 nmから約1.4 nmへ増大し、上下方向に膨らんだ形となっている。即ち図2.5で見たものと本質的には同様の面欠陥が面内において限られた範囲に導入された結果として、転位構造が形成されたと考えられる。

4) 双晶構造の観察

既に述べたように90Kの超伝導体である斜方晶の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ は特異な双晶組織を形成する^{6,15)}。一般に斜方晶相を作製する場合、まず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酸素アニールする。アニールの進行に伴い酸素が結晶内に取り込まれ、 $[-\text{O}-\text{Cu}-\text{O}-]$ 1次元鎖が形成される。この際一次元鎖が元の正方格子のa軸に沿って形成される確率とb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図2.9



(a)



(b)

(c)

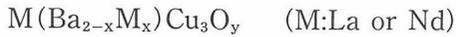
図2.9 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($T_c=90\text{K}$) 中の $\{110\}$ 双晶組織を示す(a)暗視野像と、(b)(c)双晶形成過程のモデル図。(b)図のP面に沿って双晶面が形成されると(c)に示す双晶構造が得られる。

(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軸が互に約90度の関係で入れ替わっている(図2.9(b)&(c)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)。これが先に示した図2.2(a)のhk0電子線回折像における回折点の分裂の原因である。

(3) ランタノイドを含むCu-1212型超伝導体の高分解能電顕観察

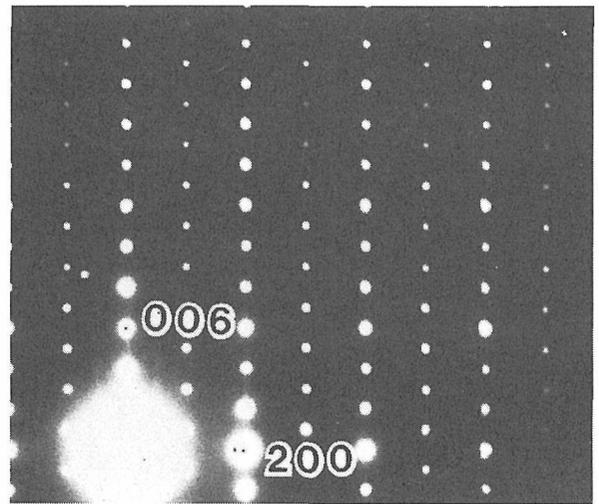
1) 直交ドメイン構造の観察¹⁶⁻¹⁷⁾

YBa₂Cu₃O_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、

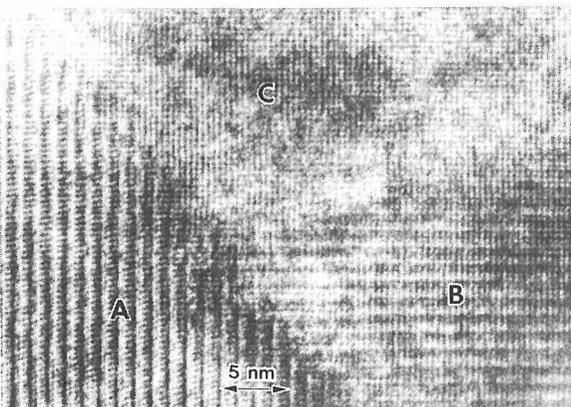


と固溶体を形成すると言われており、Laの場合xは0.1と0.5の間で、またNdの場合は実に0と0.8の間で連続的に変化する。La, Ndとも3価イオンとみなせるから、xの増大に伴い電気的中性を保つために酸素量yも増えていると考えられる。このようにYに比べてイオン半径の大きな原子をドーピングした場合の一般的傾

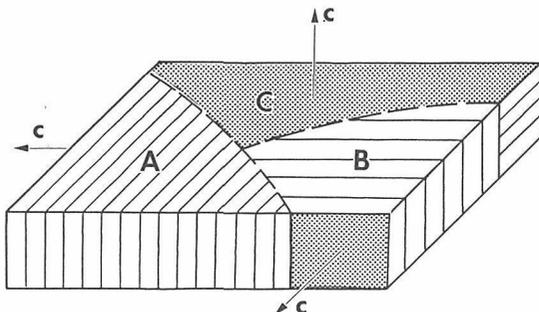
向として、a軸とc軸が互いに平行に接する「直交ドメイン」が生成しやすくなる。図2.10(a)にNd添加試料での一例を示すが、写真中の三つの領域A~Cはc軸が互に90度の関係にある(図2.10(b)に模式図を示す)。こうした微構造が可能であるためにはa軸の3倍とc軸を出来る限り一致させ、接合面での格子歪を減少させる必要がある。LaやNdはYに比べイオン半径が大きく、それらによるBaの置換によってa軸とc軸の間



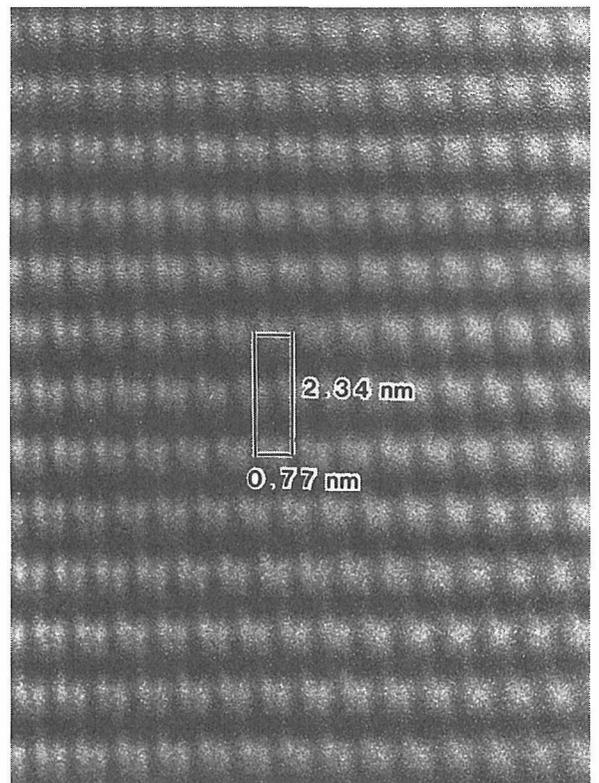
(a)



(a)



(b)



(b)

図2.10 Ba_{1.5}Nd_{1.5}Cu₃O_yの90度直交ドメイン組織の、(a)高分解能電顕像と、(b)ドメイン組織の模式図

図2.11 Nd_{1.8}Ba_{1.2}Cu₃O_yの超構造に起因する、(a)電子線回折像、(b)高分解能電顕像。本超構造は、BaとNdの規則配列によるものと解釈される。

の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。同様の直交ドメイン組織は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ のBaの一部をSrで置換した場合にも観察される¹⁹⁾。この場合は重原子であるBaをより軽いSrで置換したことによって、 $c = 3a$ の格子条件に近づいたためであるとして解釈される。なお $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 自身に関しては、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 SrTiO_3 基盤上にスパッター法等で作製した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜には直交ドメインがしばしば出現することが報告されている¹⁸⁾。

2) $\text{Nd}_{1.8}\text{Ba}_{1.2}\text{Cu}_3\text{O}_y$ の超構造の観察¹⁷⁾

Nd-Ba-Cu-O系でNdの固溶量をぎりぎり $x = 0.8$ まで増やした試料, $\text{Nd}_{1.8}\text{Ba}_{1.2}\text{Cu}_3\text{O}_y$ の電子線回折像とこれに対応する高分解能電顕像を図2.11(a)&(b)に示す。高分解能像が余りきれいでないので解析はまだ不完全であるが、NdのBaO面での置換量の増大に伴い、BaとNdが規則配列を形成しこれに伴う超構造が観察されたものと解釈される。

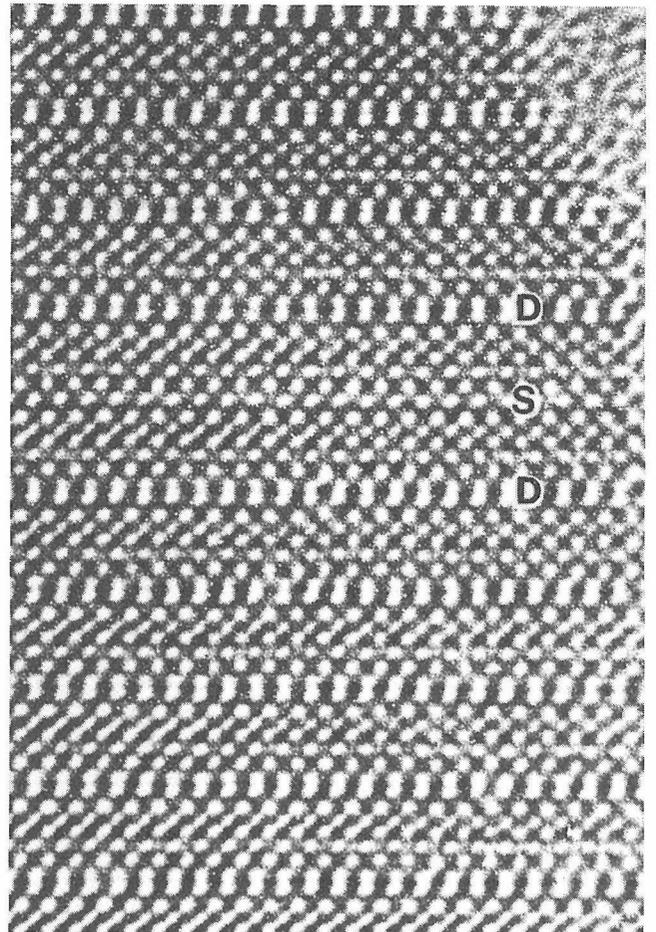
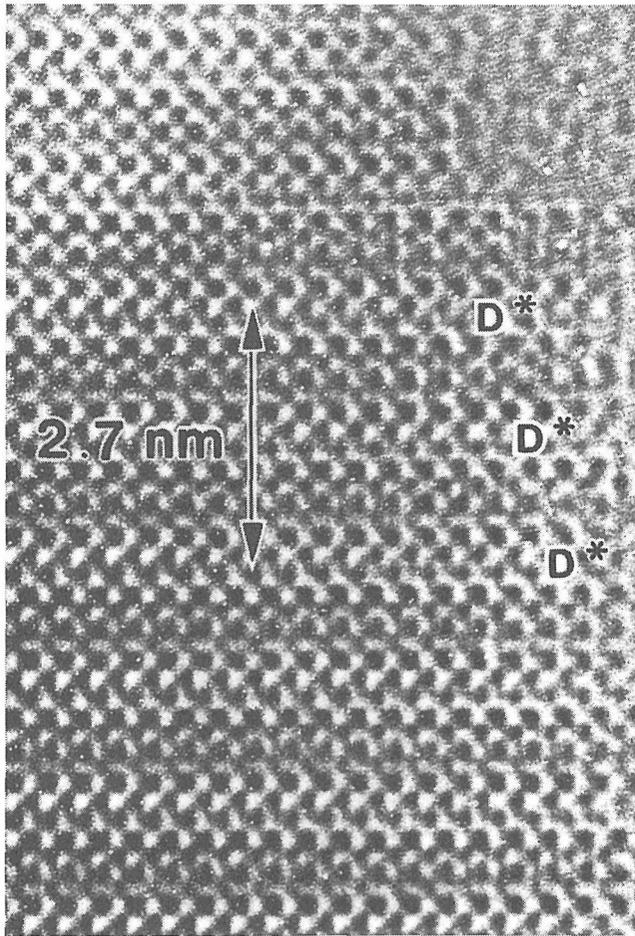
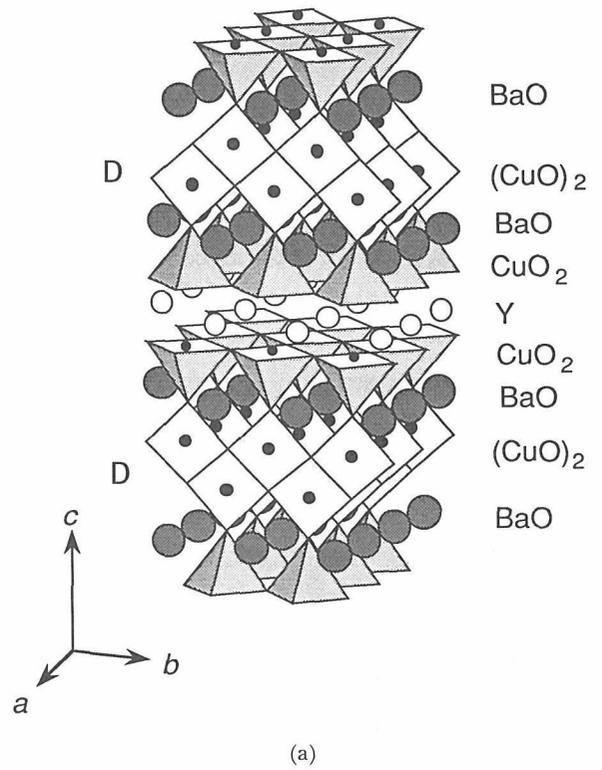


図2.12 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Cu-2212) の(a)構造模式図, 及び(b), (c)高分解能電顕像。記号D及びD*は $(\text{CuO})_2$ 二重鎖, 記号Sは (CuO) 一重鎖を示す。

(4) $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ (Cu-2212) 型超伝導体の高分解能電顕観察 (元素置換による生成欠陥の研究)

1) はじめに

先の2.1.1(1)で述べたように、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Cu-1212)の高分解能電顕観察により発見された $(\text{CuO}_x)_2$ 型面欠陥がすべての CuO_x 面を置換したとすると、電荷調節ブロックの CuO_x 層が一枚増えて $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ (Cu-2212)が得られる(図2.12(a))²⁰⁻²¹⁾。ただし本化合物をバルクで合成するためには高い酸素圧条件が必要となる。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ 自身の T_c は低いものの、Yの一部をCaで置換することによりホールがドーパされ約80Kの高い T_c が得られることが知られてい

る。本研究では $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ (Cu-2212)基本構造にCa, Fe, Co等の元素を置換した場合の結晶構造の変化について高分解能電顕法で検討した²²⁻²⁶⁾。

2) Y位置のCa置換に伴う生成欠陥²²⁻²³⁾

高酸素圧下で合成されたCa無添加の $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ (Cu-2212)から得られた電子線回折並びに高分解能電顕像の一例を図2.12(b)&(c)に示す。 $(\text{CuO}_x)_2$ 型2重鎖が規則的に並びほとんど面欠陥は見いだされないが、極く局所的に $(\text{CuO}_x)_1$ 重鎖(即ちCu-1212構造)の混在が見られることもある。次にYの約5%をCaで置換して得られた結晶の高分解能電顕像を図2.13に示す。5%置換では導入される欠陥は量的にはさほど多くはないが、上記の1重鎖欠陥(記号S)に加えて、3重鎖欠陥(記号T)が観察された。このT型欠陥のモデルについては、

- a) CuO_x 面の間にCa(又はY)面が挿入された
- b) CuO_x 面が3枚連続した $(\text{CuO}_x)_3$ 層の生成

の2つの可能性があり、図2.14(a)&(b)に各々を図示するが、我々はコンピュータシミュレーション等の結果から前者のモデルが妥当であろうとの結論を得ている。

Y位置のCa置換量が10%の試料では、面欠陥が大量に導入され、それは図2.15の電子線回折像における c^* 軸方向の強いストリークを見ても一目瞭然である。対応する高分解能電顕像の例を図2.16に示す。1重鎖(S)の混在は相変わらず見られるが、さらに特徴的なのは $(\text{CuO}_x)_2$ 二重鎖の方向が局所的に90度異なる“Micro-Twin”が頻繁に観察されることである。図2.17(a)に

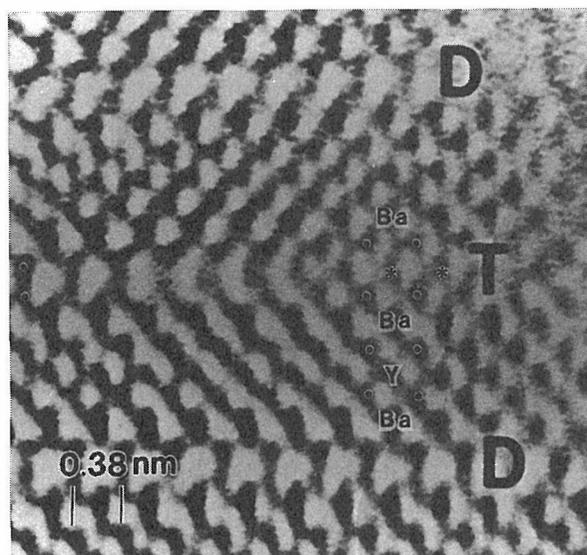


図2.13 Y位置の5%をCaで置換したCu-2212試料の高分解能電顕像

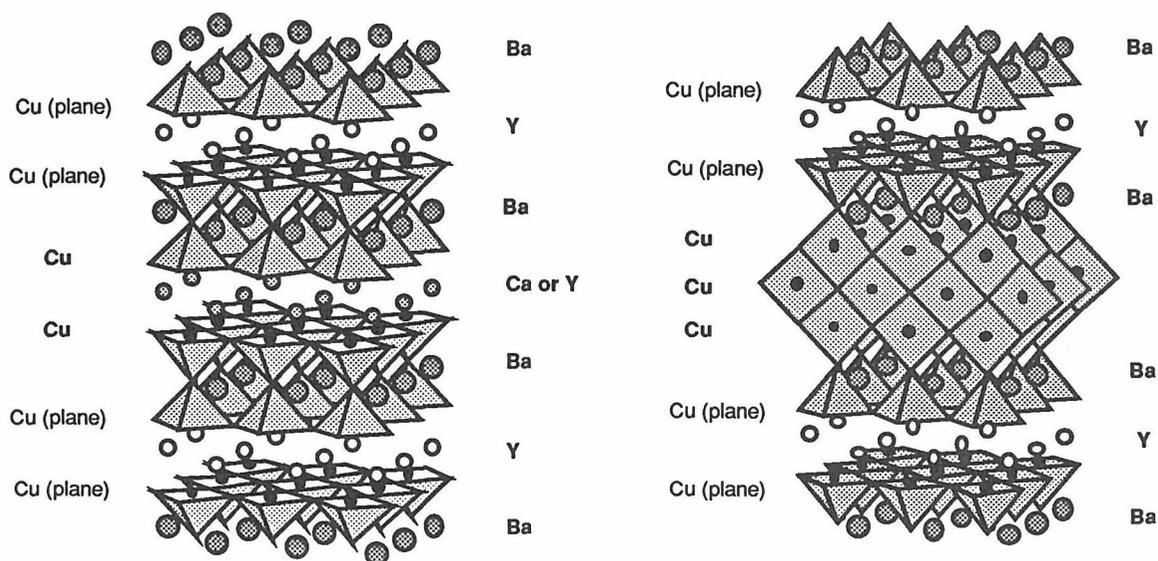


図2.14 Ca 5%試料に見いだされたT型面欠陥に関する、2つの可能なモデル図。(a) CuO_x -Ca (Y)- CuO_x モデル (Ca挿入モデル), (b) $(\text{CuO}_x)_3$ 層モデル (3重鎖モデル)

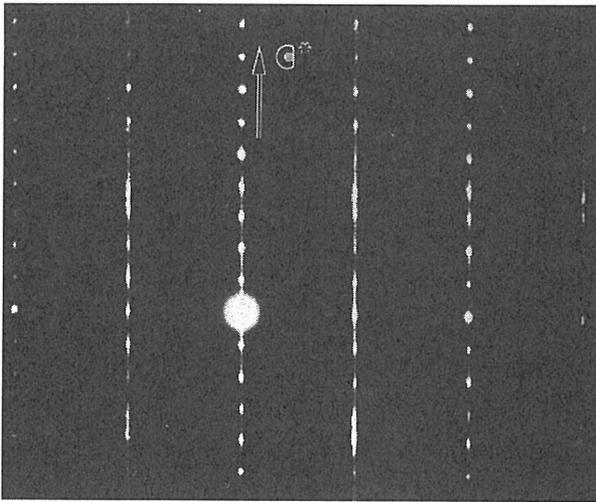
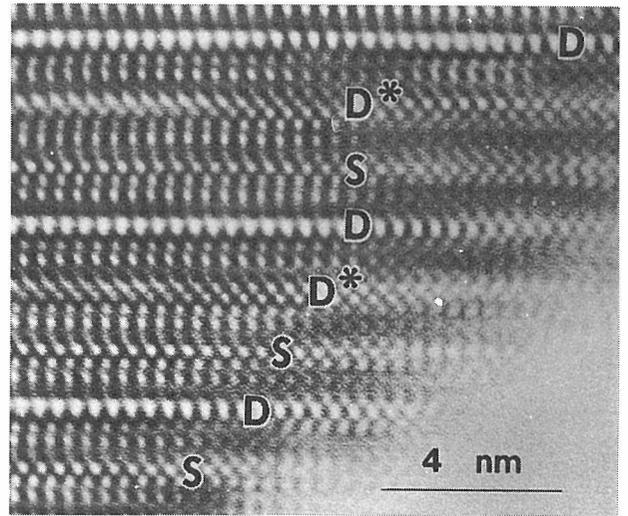


図2.15 Ca10%を添加した試料の電子線回折像。
C*方向への強いストリークが観察される。



(a)

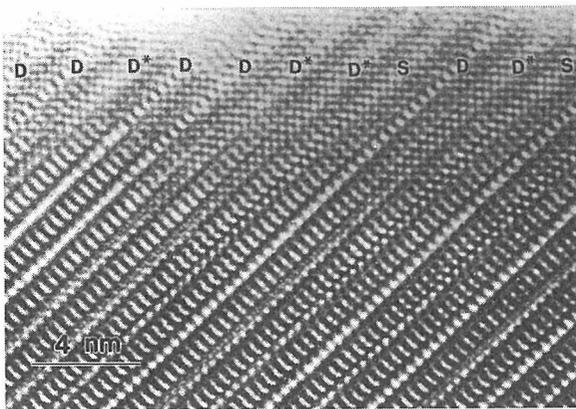
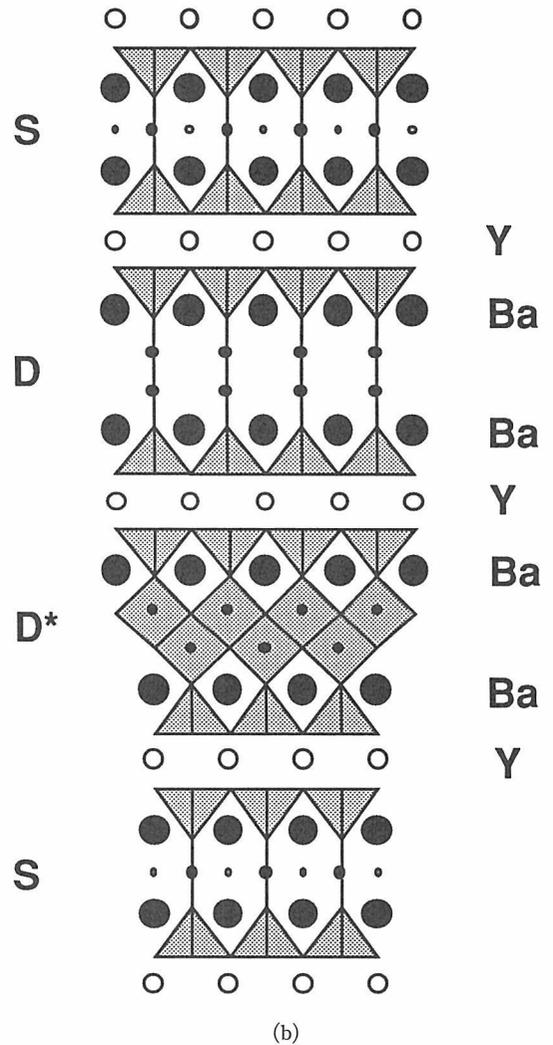


図2.16 Ca10%試料の高分解能電顕像。記号D,
D*は共に (CuO)₂二重鎖で互いにマイクロ
双晶関係にある。



(b)

図2.17 Ca10%試料中の(a)規則構造 (D-D*-S)
の高分解能電顕像と、(b)構造モデル図

において記号Dは2重鎖が紙面に垂直なもの、一方D*は2重鎖が紙面に平行なものに対応する（図2.17(b)の構造図参照）。こうしたマイクロ双晶が増大するのは、a軸長とb軸長の軸比がCaドーパ量と共に低減するためであるとして理解される。

以上に述べたようにYBa₂Cu₄O_y (Cu-2212) にCaを添加することによりホールがドーパされて超伝導性が発現すると共に、3種類の面欠陥（S型1重鎖，T型3重鎖，マイクロ双晶）が導入されることが高分解能電顕観察により確認された。なお最近我々はY位置を他の希土類元素（Sm, Gd, Ho & Er）にて置換した場合の生成欠陥についても検討し、Sm等イオン半径の大きな元素を導入するとS型欠陥量が増大することを見いだしている³³⁾。

3) Cu位置のFe, Co及びNi置換に伴う生成欠陥²⁴⁻²⁵⁾

YBa₂Cu₄O_y (Cu-2212) をベースとしてその銅 (Cu) 位置を他の遷移元素で置換した場合の構造への影響を調べた。その結果CoとFeによる置換は結晶構造に大き

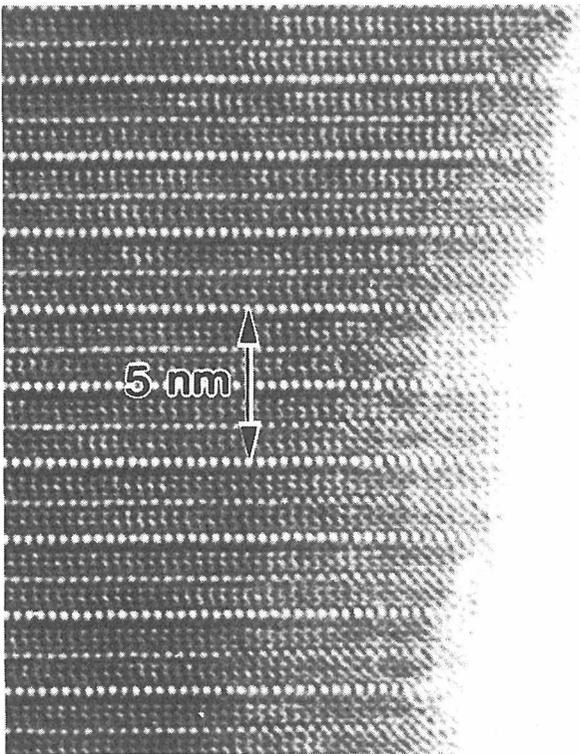
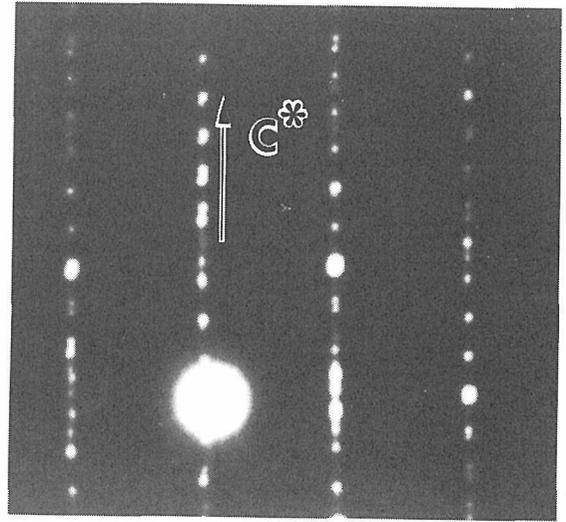
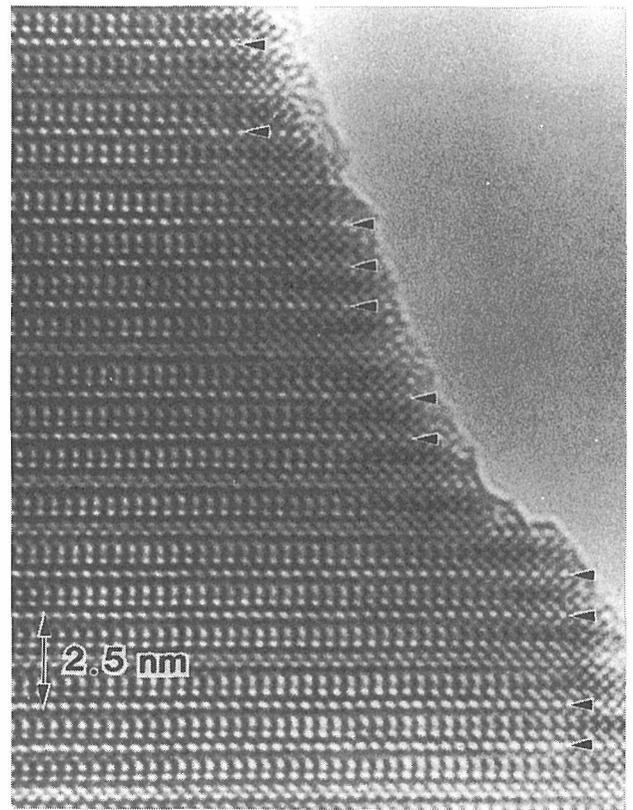


図2.20 Co 5%置換試料の高分解能電顕像。いわゆる247構造(Cu-1212+Cu-2212)が安定化されている。



(a)



(b)

図2.21 Cuの3%をFeにて置換したCu-2212試料の(a)電子線回折像と、(b)高分解能電顕像の一例。(CuO)一重鎖(矢印)の生成が見られる。

の部分の拡大写真と対応する構造モデル図を図2.19(a)&(b)に示す。このようにCoの添加は2重鎖(D)と1重鎖(S)の規則配列の生成を促進する傾向があることが判明した。Co添加量を更に5%に増大させるとS欠陥の導入量が増大し、図2.20に示すように $Y_2Ba_3Cu_7O_y$ (247)構造、即ちDとSが完全に規則的に繰り返す構造が安定に生成することが見いだされた。

b) 鉄置換の影響

Cuの3%をFeにて置換した場合の電子線回折像と高分解能電顕像の一例を図2.21(a)&(b)に示す。Fe置換によっても(CuO_x)1重鎖(S)の導入傾向が見られるが、上記のCo置換の場合と異なり、S欠陥の導入は極めて不規則的であり、長周期構造の形成は見られない。

このようにCoとFeが添加されると $YBa_2Cu_4O_y$ (124)構造の電荷調節ブロックに入り、これらの元素が入った層では2重鎖構造が維持できず、局所的に1重鎖(S)が生成することが判明した。ただCoの場合にS層の導入がより規則的になる理由については今のところ不明である。

c) ニッケル置換の影響

最後にCu位置を10%までNiで置換した試料の電子線回折像と高分解能電顕像を図2.22(a)&(b)に示す。この場合にはS欠陥の導入は極めてわずかであり、基本

的にはCu-2212 (又は124) 構造が維持されている。EPMAの測定ではNiは確かに結晶中に存在していると考えられるので、Niは主に伝導面のCuO₂面の銅を置換しているものと考えられる。Niが比較的CuO₂面の銅を置換しやすいことは、Cu-1212についても報告されている。

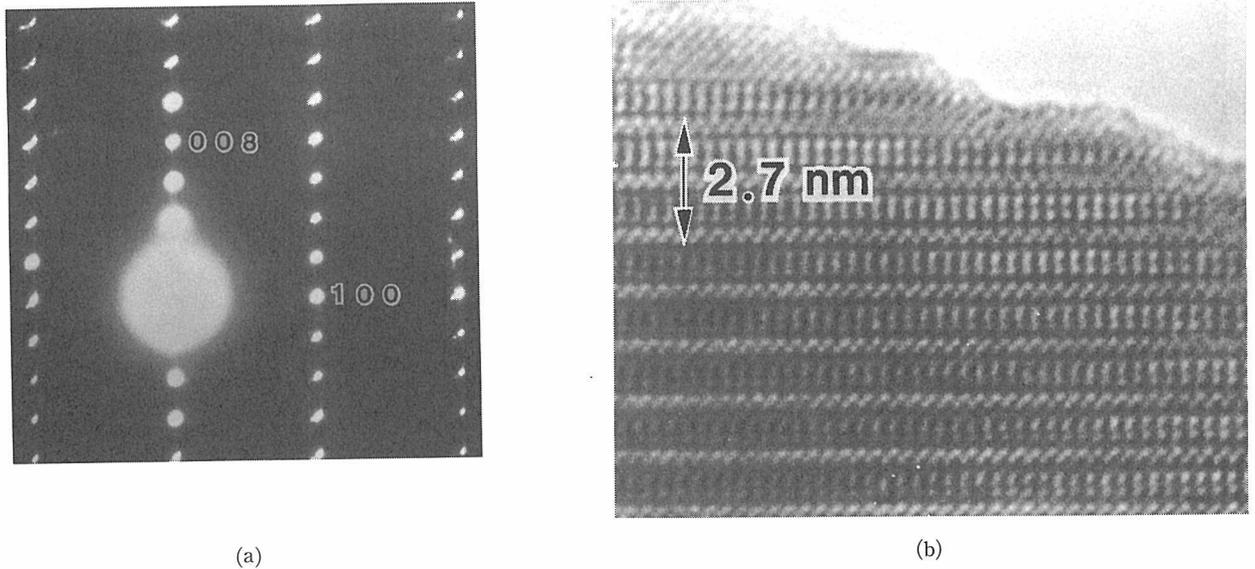


図2.22 Cu位置を10%までNiで置換したCu-2212試料の(a)電子線回折像と、(b)高分解能電顕像。

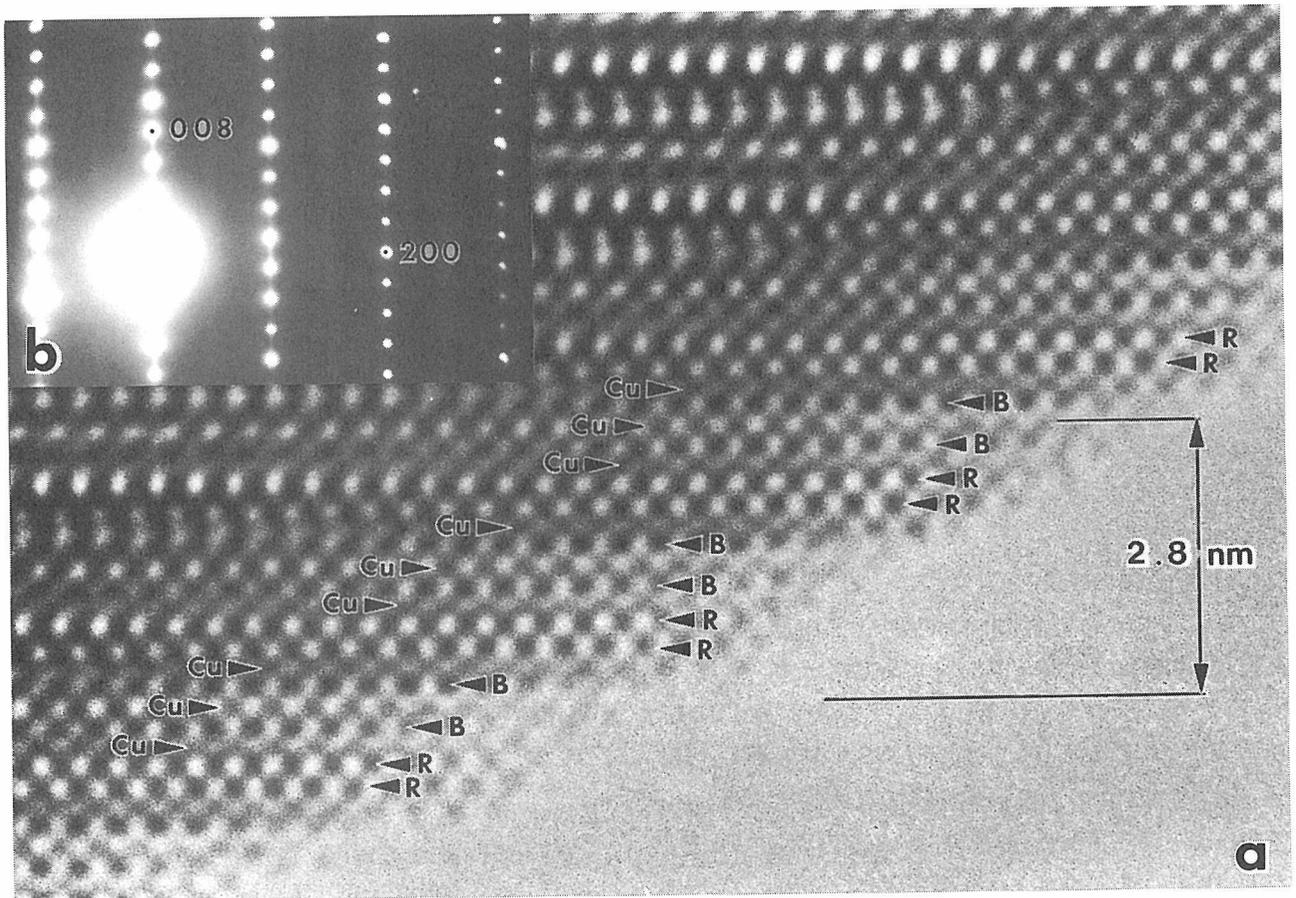


図2.23 Cu-1222 : $(\text{Eu}_{1-x}\text{Ce}_x)_2(\text{Ba}_{1-y}\text{Eu}_y)_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ の電子線回折像と高分解能電顕像。
記号 R は $(\text{Eu}_{1-x}\text{Ce}_x)$ 位置，記号 B は $(\text{Ba}_{1-y}\text{Eu}_y)$ 位置を示す。

(5) $(\text{Ln}_{1-x}\text{Ce}_x)_2(\text{Ba}_{1-y}\text{Ln}_y)_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ (Cu-1222) の高分解能電顕観察²⁷⁻²⁸⁾
Cu-1212構造の伝導面において、先に図2.7に示した

Y_2O_3 型欠陥層が全てのY層を置換するならば、3番目の数字が一つ増えたCu-1222構造が仮想的に考えられる。この構造はY-Ba-Cu-O系自体ではまだ見つかつ

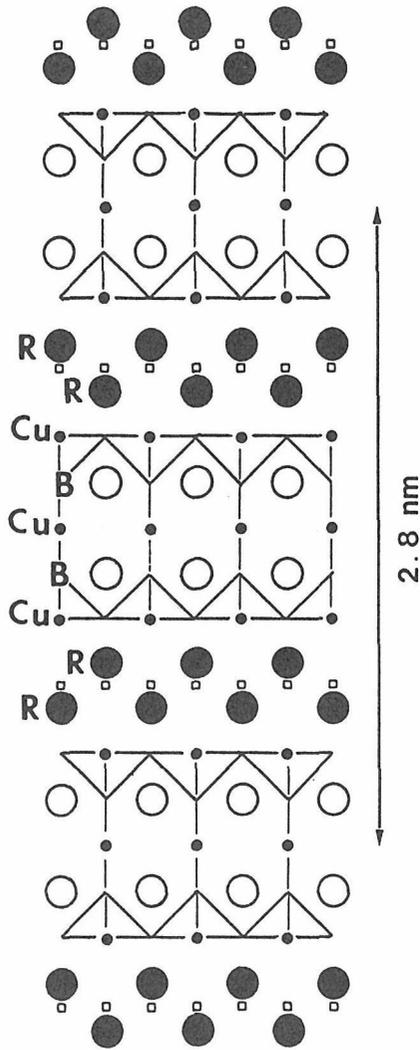


図2.24 Cu-2212型超伝導体の結晶構造モデル。

ていないが、Sawa等はLn-Ce-Ba-Cu-O系 (Ln=Eu, Nd & Sm) において新しい化合物群, $(Ln_{1-x}Ce_x)_2(Ba_{1-y}Ln_y)_2Cu_3O_2$ を発見し²⁷⁾, これを無機材研にて高分解能電顕観察した結果, まさにCu-1222構造を有するものであることが判明した。Ln=Euの場合の電子線回折像と対応する高分解能電顕像の一例を図2.23に示す。記号Bで示したのが (Ba, Eu), 記号Rが (Eu, Ce)の位置と考えられる。このHRTEMデータから本構造は図2.24に示す様に, Cu-1222構造部分とR₂O₂ (R=Eu, Ce)層が交互に繰り返す, Cu-1222構造が形成されていることが分かる。なお局所的にはR層一層のみの挿入, 即ちCu-1212構造のインターグロースも認められている。

(6) 電子線損傷に関する研究

酸化物高温超伝導体においては, 電子線, 中性子線やイオンビーム等の照射により二次的に導入される欠陥や微細組織が時として磁束のピン止め中心として働

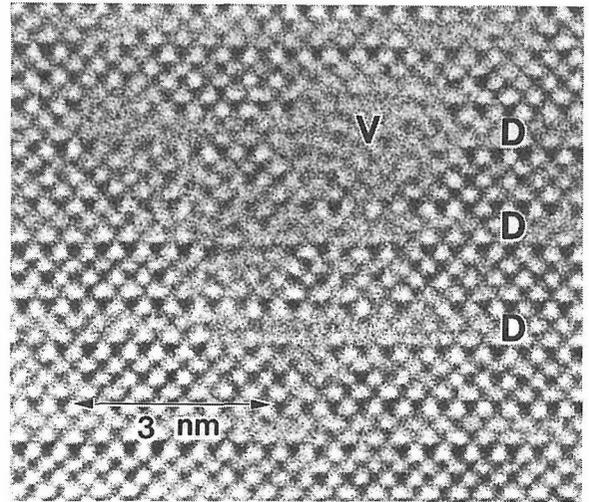


図2.25 YBa₂Cu₃O_yの1MV電子線照射による非晶質化。約3 nmの径まで成長したアモルファス領域を記号Vで示すが, その中心は(CuO)₂層(記号D)に当たることが分かる。

いてJc等の超伝導性能を向上させることから, 照射損傷機構の解明は実用化の観点からも興味もたれる。一般にセラミックス材料では, 1 MV級の高速電子線照射では物理的な粒子衝突 (Knock-on) による損傷 (非晶質化等) が主体で, 温度上昇の効果は比較的少ないとされる。これに対して100~200kVの中速電子線では温度上昇や還元効果が主体で, 加熱分解に類似した損傷が起こることが多い。今回は, YBa₂Cu₄O_y (Cu-2212又はY-124相) 及びY₂Ba₄Cu₇O_y (Cu-1212+2212又はY-247相) について1MV並びに200kVの電子線照射に伴う構造崩壊過程を調べた結果²⁹⁻³²⁾を紹介する。

YBa₂Cu₄O_yを1MV電子線で照射すると, ノックオン効果により電子配列が局所的に乱され非晶質化が進行する。図2.25は約10分間の照射で約3 nmの径まで成長したアモルファス領域 (記号V) を示すが, その中心は (CuO)₂層 (記号D) の位置に当たることが分かる。我々は何回かの実験でその再現性をチェックしたが, 1MVの高速電子線による照射効果は基本的に非晶質化であり, しかも (CuO)₂層から始まり周辺へ広がる強い傾向があるとの結論を得た。一方同じYBa₂Cu₄O_y結晶を200kVの電子線により照射した場合には非晶質化はほとんど起こらず, (CuO_x)₂層(D)の一部がCuO_x層に変化する現象, 即ち



の形での一種の熱分解反応が引き起こされた (図2.26)。

一方Y₂Ba₄Cu₇O_y (247相) はBaO面間にCuO層(S)と (CuO)₂層(D)が交互に挿入される構造を有するため,

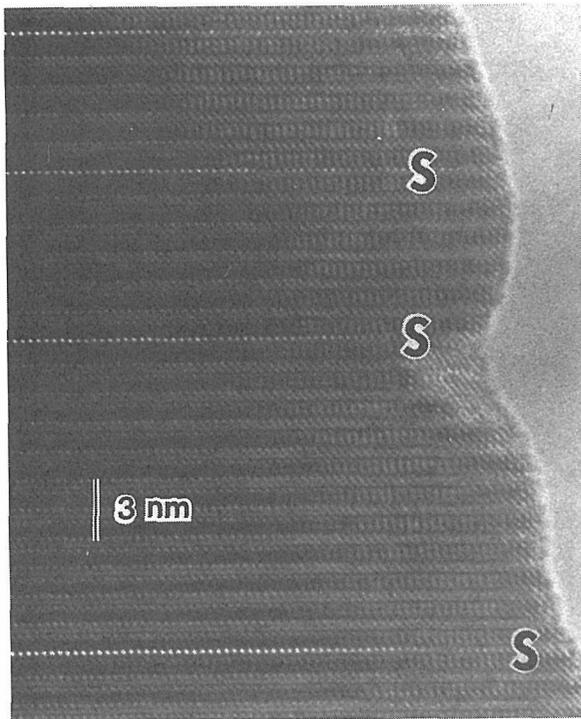


図2.26 YBa₂Cu₃O_y結晶の200kV電子線照射による構造変化過程の高分解能電顕観察。(CuO_x)₂層(D)の一部がCuO_x層(S)に変化することがわかる。

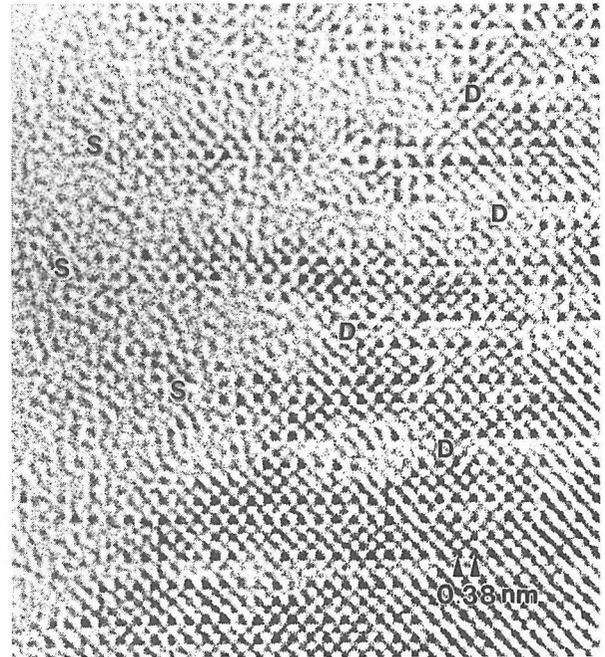


図2.27 Y₂Ba₄Cu₇O_y結晶の1000kV電子線照射に伴う非晶質化過程。明らかに(CuO)₂層(D)が優先的に非晶質化を被っているのがよく分かる。

これを電子線で照射した場合「CuO層(S)と(CuO)₂層(D)のどちらがより先に崩れるのか？」は極めて興味ある点である。実際1000kVの電子線で照射された247相の高分解能電顕像を図2.27に示すが³⁰⁻³¹⁾、明らかに(CuO)₂層(D)が優先的にアモルファス化を被っているのがよく分かる。これに対してCuO層(S)とその上下のBaO面の規則配列は、周辺が非晶質化している中でなんとか保たれている。このことは1000kVの高速電子線の照射に対しては、CuO層のほうが(CuO)₂層よりも構造的に安定であることを示唆しているがその理由は次のように考えられる。即ち隣り合う(CuO)₂層の間には比較的大きな空隙があるので、(CuO)₂層の酸素は電子線によって容易にノックオン効果で変位してしまう。こうなると(CuO)₂層を構造的に支えている酸素原子が失われるため、(CuO)₂層は容易に崩れるものと想像される。これに対してCuO層の場合は仮に面内の酸素原子が弾き跳ばされたとしても、これは正方晶のYBa₂Cu₃O_y (いわゆる123構造)におけるCu面と同じ局所構造をとることになり、そのままでも安定に存在し得るものと考えられる。言い換えると、CuO(S)層の酸素は構造的安定性には余り関わらないのに対して、(CuO)₂層の酸素は構造安定性にもろに効いてくるため、前者では酸素が仮に変位させられても構造が容易

には崩れないのに対して、後者は酸素の変位とともに構造が急速に崩れて行くものと理解される³²⁻³³⁾。

参考文献

- 1) J.W. Bednorz and K.A. Muller: Z. Phys. B64, 189 (1986).
- 2) M.K. Wu et al.: Phys. Rev. Lett. 58, 908 (1987).
- 3) H. Maeda et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 27, L209 (1988).
- 4) Z.Z. Sheng and A.M. Hermann: Nature 332, 138 (1988).
- 5) A. Schilling et al.: Nature 363, 56 (1993).
- 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) E. Takayama-Muromachi et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 26, L619 (1987).
- 9) F. Izumi et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 26, L649 (1987).
- 10) 泉富士夫・中井泉: 日本結晶学会誌29, 365 (1987).
- 11) Y. Matsui et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 26, L777 (1987).
- 12) Y. Matsui: Jpn. J. Appl. Phys. 26, L2021 (1987).
- 13) Y. Matsui et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 27, L350 (1988).
- 14) S. Ikeda et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 26, L729 (1987).
- 15) K. Hiraga et al.: J. Electron Microsc. 36, 261 (1987).
- 16) Y. Matsui et al.: J. Electron Microsc. 36, 246 (1987).
- 17) Y. Matsui et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 26, L1693 (1987).
- 18) M. Tomita et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 27, L636 (1988).
- 19) Y. Matsui et al.: Electron Microscopy 1990 (San Francisco Press), vol. 4, 58 (1990).
- 20) P. Marsh et al.: Nature 334, 141 (1988).
- 21) A.F. Marshall et al.: Phys. Rev. B37, 9353 (1988).
- 22) Y. Matsui et al.: J. Electron Microsc. 40, 221 (1990).

- 23) K. Yanagisawa et al: Physica C 183, 197 (1992).
- 24) K. Yanagisawa et al.: Physica C 191, 32 (1992).
- 25) Y. Matsui & K. Yanagisawa: Studies of High-Temperature Superconductors (Nova Science, New York), vol. 11, p437 (1993).
- 26) 柳澤佳寿美, 松井良夫: 日本結晶学会誌35, 270 (1993).
- 27) H. Sawa et al.: J. Phys. Soc. Jpn. 58, 2252 (1989).
- 28) Y. Matsui et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 28, L1555 (1989).
- 29) Y. Matsui et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 30, L1375 (1991).
- 30) Y. Matsui & K. Yanagisawa: Jpn. J. Appl. Phys. 31, L29 (1992).
- 31) Y. Matsui and K. Yanagisawa: MRS. Symp. Proc. vol 235, 635 (1992).
- 32) 松井良夫, 柳澤佳寿美, 表面科学13, 436 (1992).
- 33) K. Yanagisawa et al.: Physica C235-240, 829 (1994).

2.1.2 Bi系超伝導体および関連化合物の構造解析

(1) はじめに

前章で述べたY-Ba-Cu-O系高温超伝導酸化物の発見の興奮がそろそろ鎮静化し始めたかに見えた1988年1月下旬, 金属材料技術研究所の前田等のグループはTcが100Kを越える新しい高温超伝導体をBi-Sr-Ca-Cu-O系で発見し¹⁾新たな興奮を巻き起こした。当初前田等はTcの異なる二つの相がBi-Sr-Ca-Cu-O系に存在することを示唆したが, これらは後にそれぞれ「高Tc相」(Tc=110K)及び「低Tc相」(Tc=80K)と呼ばれることになった²⁻³⁾。両相の化学組成(理想組成)は, 低Tc相が $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (Bi-2212: $y = 8$), 一

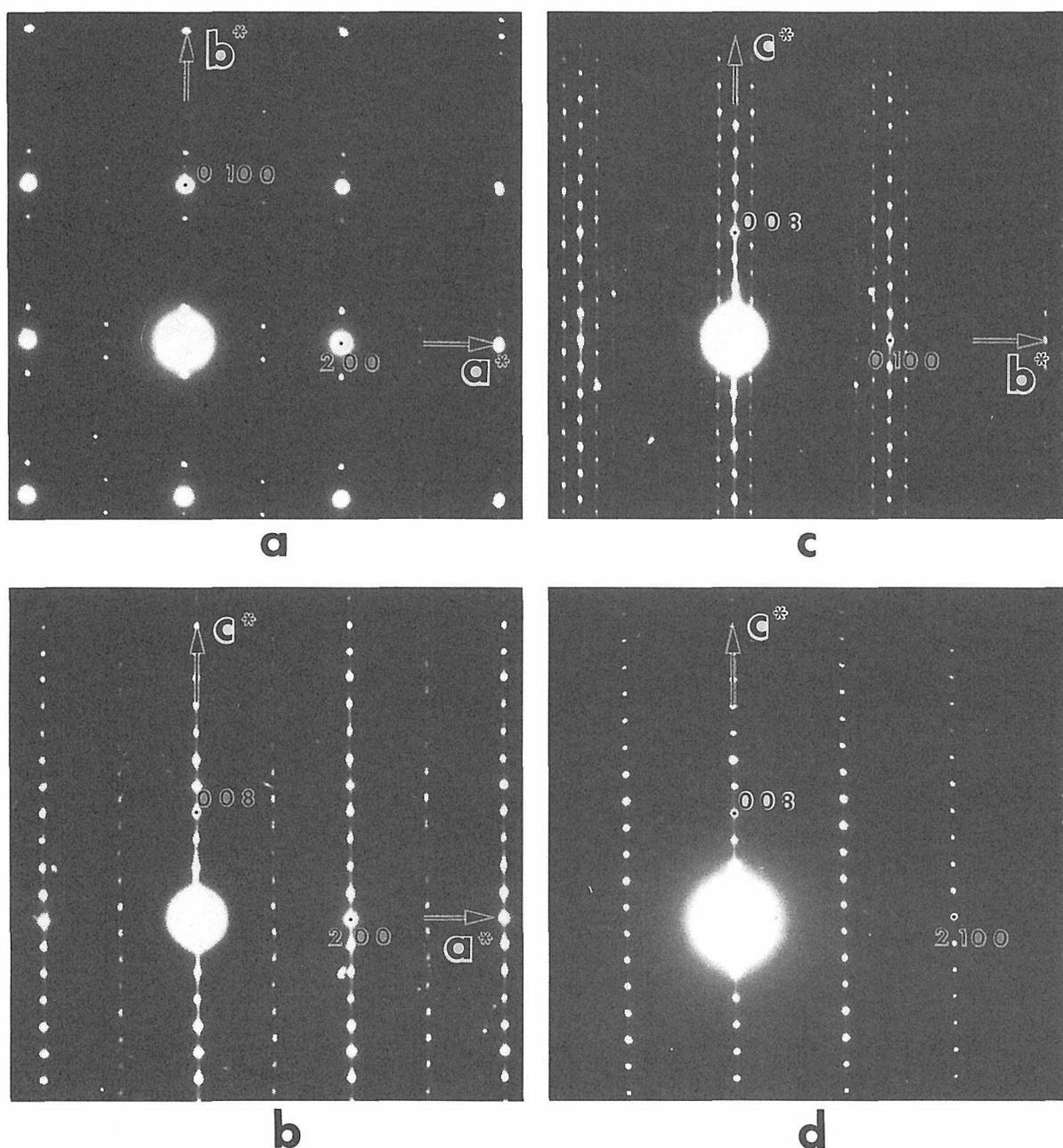
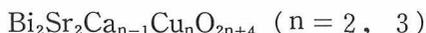


図2.28 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (Bi-2212) の, (a)hk0, (b)h0l, (c)0kl及び(d)hh'l電子線回折像。

方高Tc相が $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Bi-2223: $y = 10$) と考えられている。これらの組成式は、



の一般式で表わすことができる。一方秋光等⁴⁾はBi-Sr-Cu-O系でTcが約20Kの超伝導体を既に見出していたが(20K相)、現在ではこれが上式で $n = 1$ に相当する $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$ (Bi-2201: $y = 6$) と考えられている。

さてMaeda等¹⁾による上記のBi系新超伝導体の結晶構造解析に関して、無機材質研究所が協力することとなり、筆者等はその一環として高分解能電子顕微鏡による結晶構造像の観察を行なった⁵⁻¹⁰⁾。その結果、ビスマス系新超伝導体が従来から知られた層状ビスマス複合酸化物と類似の結晶構造を持つものの、一方で極めて大きな格子変位を伴った非常に特異な変調構造 (Modulated Structure) を有していることが見出された。変調の周期は基本格子と非整数倍の関係にあり、いわゆる非整合超構造 (Incommensurate Superstructure) の一例である。この様にビスマス系超伝導酸化物の変調構造は高温超伝導の機構解明の上からばかりでなく、純粋に結晶学上の問題としても大変に興味深いものと考えられた。

(2) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (Bi-2212) の変調構造の高分解能電顕観察

1) 変調構造の発見とその解析

Tc=80Kの「低Tc相」の一連の電子回折像を図2.28(a)–(d)に示すが、(a)と(c)に見られる衛星反射を当面無

視して指数付けを行なうと、基本構造 (平均構造) として、 $a = b = 0.54$ & $c = 3.06$ nmの正方晶格子が得られる。粉末X線の結果はこの正方格子でほぼ説明されたが、一部同定不可能な弱いピークが残され、これが本質的なものか否かが問題となった。我々は図2.28(a)や(c)に見られる衛星反射を解析した結果、本結晶がb軸方向に基本格子の非整数倍(約4.8倍)の長周期構造を有しており、超格子は体心型斜方晶 ($a_s = a = 0.54$,

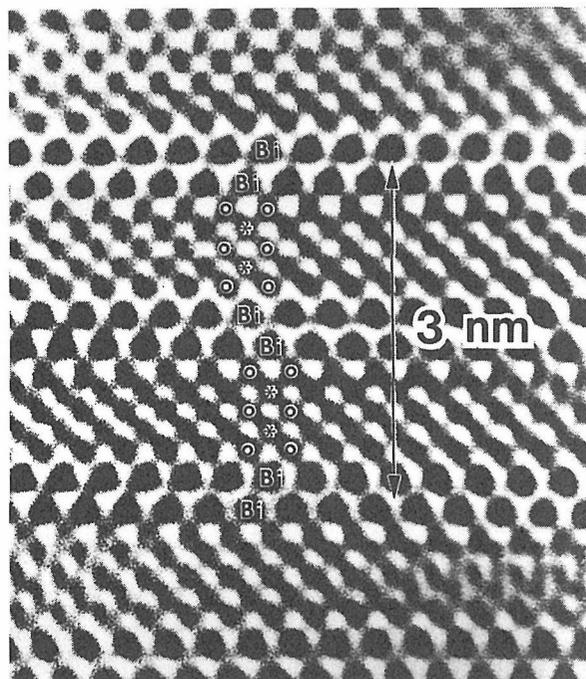


図2.30 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (Bi-2212) の基本構造を示す高分解能電顕像。図2.28(d)の電子回折像に対応する。

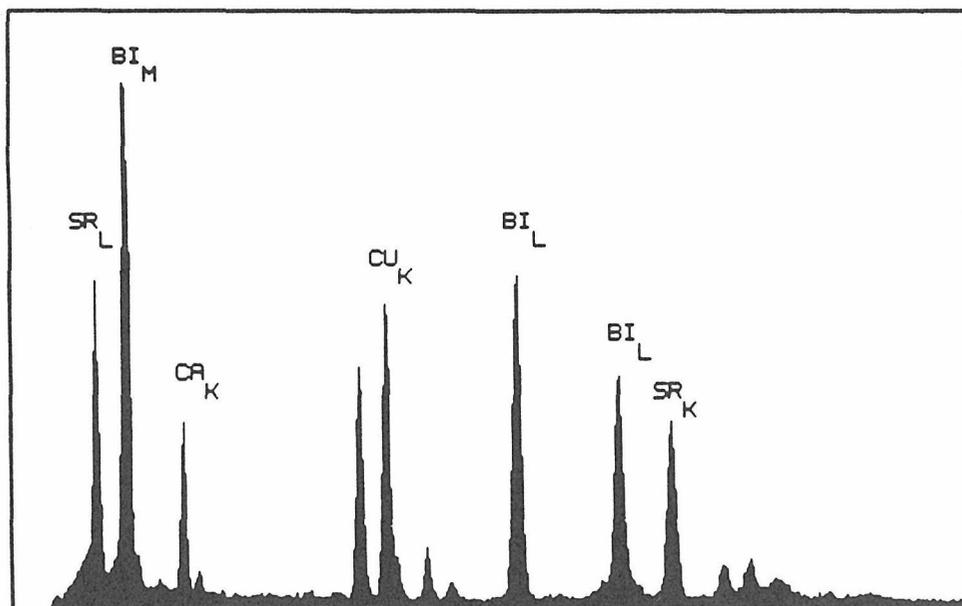


図2.29 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (Bi-2212) の特性X線分析データ¹²⁾。

$b_s=4.8b=2.6c_s=c=3.06\text{nm}$) であることを見いだした。Onoda等¹¹⁾はこれに基づいて粉末X線パターンの詳細な解析を行ない、全ての回折ピークが上記の超格子に基づいて指数付け可能で、不純物等の混在を仮定する必要は無いことを示した。更にこの相の組成についてBando等¹²⁾は分析電顕により、組成分析を試みた(図2.29)。

Bi-2212相の結晶構造を解明するために、まず図2.28(d)の様に電子回折像に衛星反射が出現しない結晶方位を選んで撮影した電顕像を図2.30に示す。投影方向は正方晶基本格子の $[110]$ で、変調構造をもたらす格子変位が互に打ち消し合うように平均化されており、この意味で「平均構造」の観察といえる。写真上最も強い黒点が最重元素のビスマス(Bi)と考えられる。2列のビスマス原子列がジグザク配列していることか

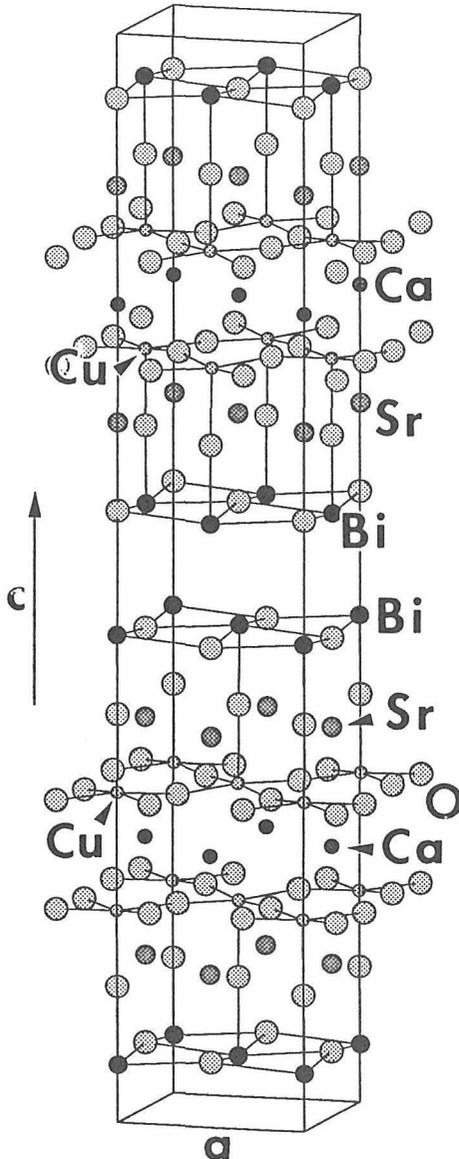


図2.31 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (Bi-2212) の基本構造モデル

ら、(a) $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を代表とするビスマス複合酸化物と類似の Bi_2O_2 層が形成されているか¹³⁾、または(b)岩塩型類似の $[\text{BiO}]_2$ 配列をとっている¹⁴⁾と考えられたが、現在は後者の岩塩型モデルが一般的に受け入れられている。c軸方向に約1.5nm離れて隣り合う $[\text{BiO}]_2$ 層の間にはBiに比べると弱い黒点列が5層観察されるが、化学組成との整合性から星印を銅(Cu)、○印を(Sr+Ca)とするのが妥当と思われた。こうした高分解能電顕観察より、低Tc相は伝導ブロックは2枚の CuO_2 面から構成されており、全体の積層は、



で表される。図2.31に平均構造のモデル図を示す。この正方晶構造をa軸又はb軸に沿って投影すると、c軸方向にまっすぐ並んだ陽イオン列が観察されるはずである。ところが電子線をa軸方向に入射させ、図2.28(c)の電子回折像に対応する高分解能電顕像を撮影すると、図2.32に示すように格子が大きく揺らいだ特異な結晶構造像が得られた⁵⁻⁶⁾。この写真で矢印で示した2列が $[\text{BiO}]_2$ 層のビスマス原子層に対応すると考えられる。ビスマス間の水平距離は平均的には約0.27nmであるが、現実にはb軸にそって収縮・拡大を繰り返していることがわかる。写真上黒いコントラストを呈している領域(記号Bの部分)はビスマス原子が寄り集まっていると解釈されることから我々はこれを「Bi濃縮帯」と命名し、逆にその間のコントラストの弱い領域を「Bi希薄帯」と呼んだ⁶⁾。ただしBi濃縮帯で

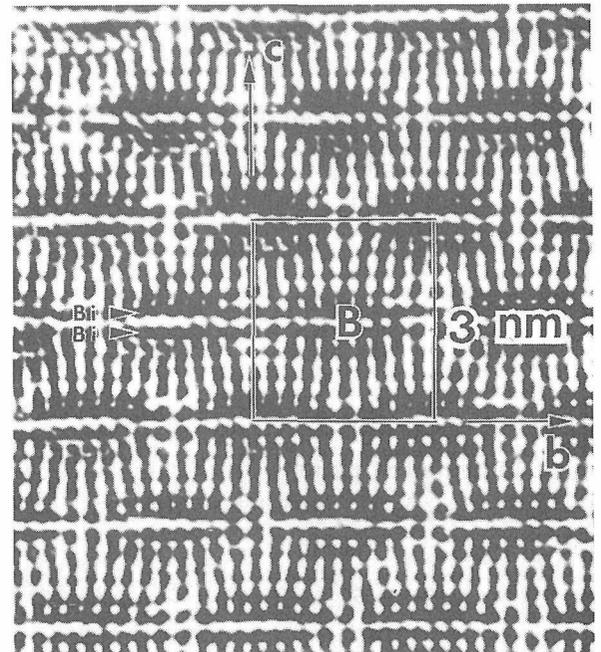


図2.32 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (Bi-2212) の変調構造を示す高分解能電顕像。図1.28(c)の電子回折像に対応する。

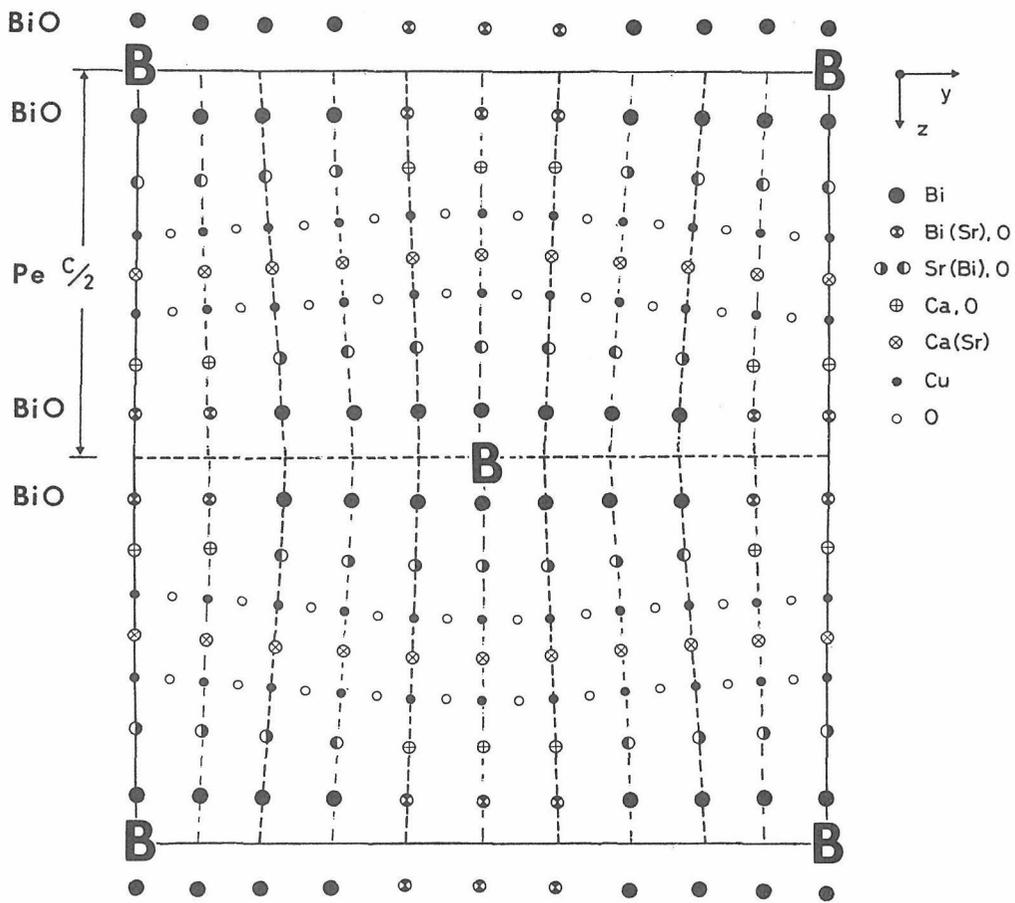


図2.33 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (Bi-2212) の変調構造について無機材研で提案された構造モデル図。

は上下方向には原子間距離はやや広がっている。水平方向に隣接するBi濃縮帯の間に縦の原子列が何本入っているかを数えてみると9本(2.4nm間隔, 基本格子の4.5倍) 又は10本(2.7nm間隔, 基本格子の5倍)で現実にはその中間的な値として, 約2.6nm(基本格子の4.8倍)がBi濃縮帯間の平均間隔(bs軸)となっている。こうした Bi_2O_2 層の原子変位に対応して, 伝導ブロックの無限層構造においても原子位置の周期的な変動が観察される。格子変位は水平方向のみではなく上下方向にも生じている。この様にビスマス系低Tc相 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ は極めて大きな原子変位を伴った変調構造 (Modulated Structure) を有しており, この点で前章で述べた $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 型の超伝導酸化物とは大きく異なっている。

我々はコンピュータ・シミュレーションに基づいて, 図2.33に示す変調構造のモデルを提案した¹⁵⁾。b軸方向の周期は近似的に基本周期の5倍とした。モデルの主な特徴は(a)Bi原子位置はビスマス濃縮帯において横方向に近づき, ビスマス希薄帯では互いに遠ざかる,

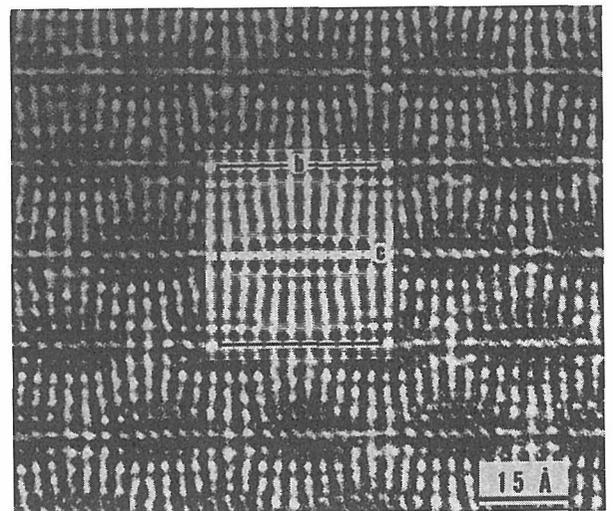


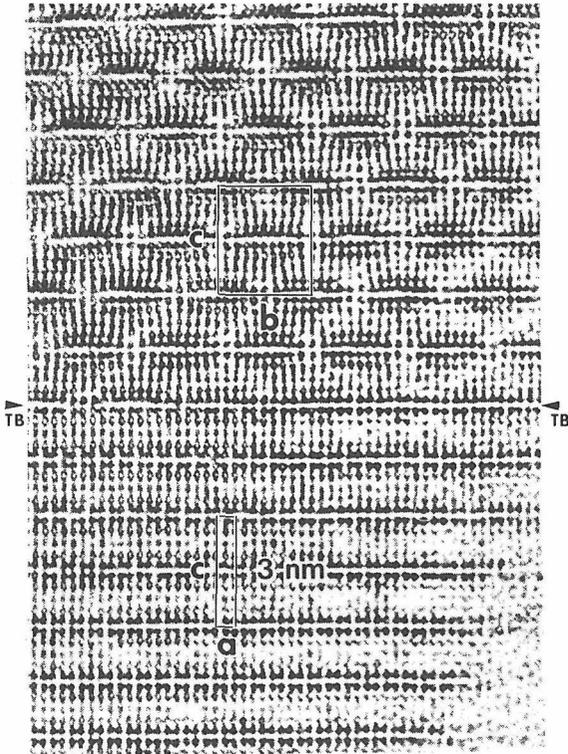
図2.34 図1.33のモデル図に基づくコンピュータシミュレーション結果。電顕像の中央に重ねて表示している。

(b)Bi希薄帯のビスマスは部分的にSrで置き換えられている, (c)Bi濃縮帯上下のSrは部分的にBiで置換されている等である。シミュレーション像と高分解能電顕

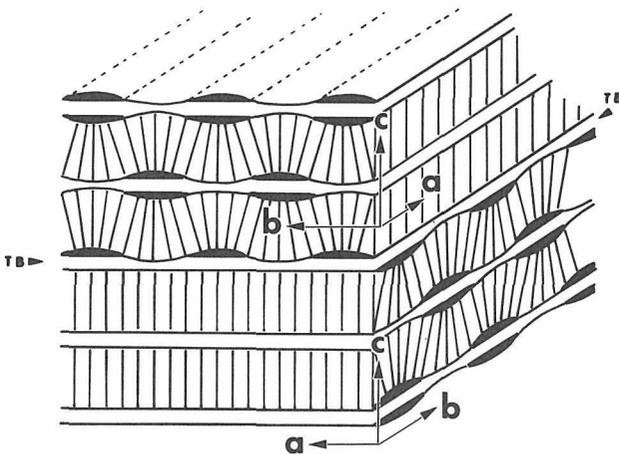
像を重ねて表示したのが図2.34である。なおその後のX線や中性子回折の解析結果等によれば、 $(\text{BiO})_2$ 面内における格子間酸素が原子変位の原因であるとするモデル(過剰酸素モデル)が変調構造の成因として妥当なものとして受け入れられているようである¹⁶⁻¹⁷⁾。

2) 回転双晶の観察

図2.35(a)に $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ の双晶部の高分解能電子顕微鏡像を示す。写真上部では変調構造による格子変位が見られるのに対して、下部では格子は直線的で



(a)



(b)

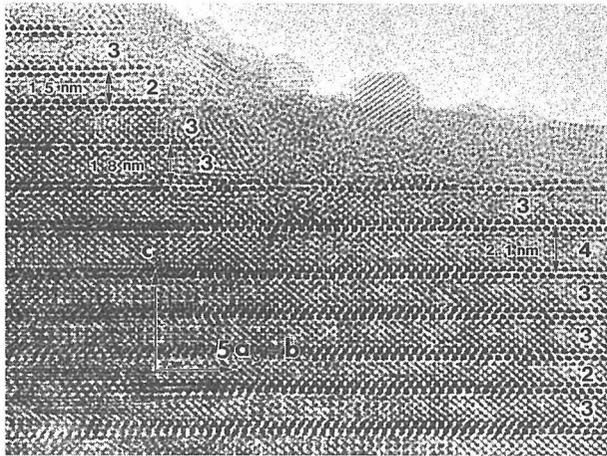
図2.35 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (Bi-2212) の回転双晶の(a)高分解能電顕像と、(b)双晶構造モデル表示。

ある。これは矢印の面を境にして結晶格子が互にc軸の周りに 90° 回転の関係にあるためと解釈される(90° 回転双晶)。本双晶はa, b両軸が入れ替わる点で $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の双晶と似ているが、双晶境界が(001)である点が異なっている。この像で特に注目されるべき点は、双晶境界(TB)が $[\text{BiO}]_2$ 層自身の中央部にあることである。即ち図2.35(b)に模式的に示す様に、この $[\text{BiO}]_2$ 層では上側のBi面と下側の面が互に直角方向に変調を受けていることになる。このことは二つの $[\text{BiO}]$ 面間の相互作用が極めて弱いことの一つの結果と思われる。

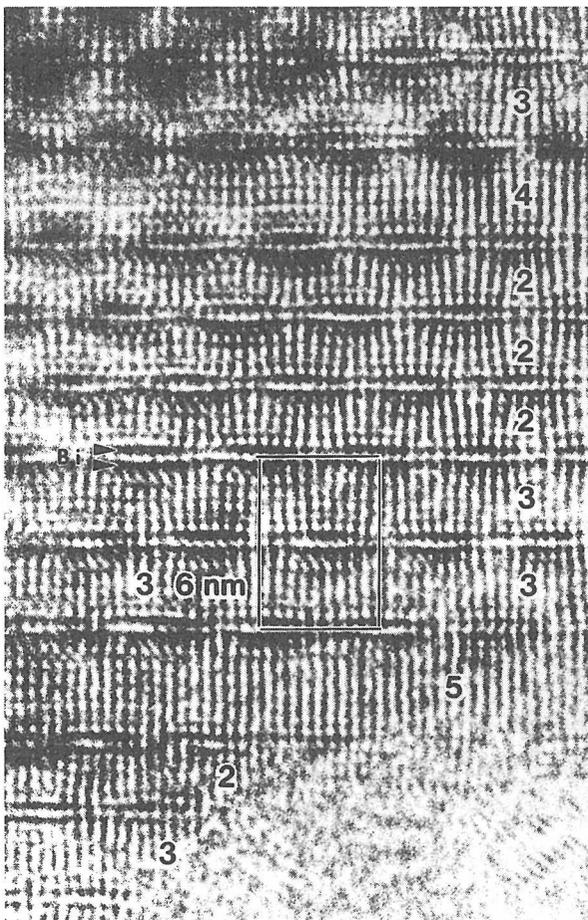
(3) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Bi-2223: 高Tc相) の高分解能電顕観察⁹⁾

Bi系試料中の銅やCaの含有量を増やすことにより100K以上のTcが発現し、またそうした試料の粉末X線パターンに約1.8nmのd値を持つピークが認められたことから、高Tc相ではペロブスカイト層の厚みがやや大きくc軸が約3.6nmであるとの示唆がなされた³⁾。またX線回折ピークはブロードでかなりの量の面欠陥が含まれていることも示唆された³⁾。この点を確認する為に高分解能電顕観察を行なった結果を図2.36(a)に示す⁸⁾。写真(a)は正方晶基本格子の $[110]$ 投影の「平均構造像」を示すが、ここでも最重元素であるビスマスが極めて強い黒点で観察される。銅原子の位置を星印で示すが、銅3層の及び銅4層のペロブスカイト層が明瞭に識別される。本試料では、ペロブスカイト層の約70%が銅3層、20%が銅2層(低Tc相構造に対応)、残りの10%が銅4層であった。銅5層は極めてまれにしか見られず、また銅6層以上及び銅1層(極Tc相に対応)は全く観察されなかった。観察場所による程度の差はあるものの、高Tc相はかなり多量のインターグロス欠陥を本質的に内包していることがわかる。一方基本格子の $[100]$ 方向へ投影して変調構造を直接観察した例を図2.36(b)に示す。Bi-2212の場合と同様に、 $[\text{BiO}]_2$ 層における周期的なBi原子の濃縮及びこれに伴うペロブスカイト層の格子変調が観察される。Bi濃縮帯の上下にBi希薄帯が来るといった配列様式は低Tc相と同様である。b軸方向の変調周期は約2.6nmでBi-2212とほとんど同じであった。なおその後高野等はBiの一部をPbで置換することにより、インターグロス欠陥のほとんど無い高Tc相を得ることに成功している¹⁸⁾。更に池田等はこのPbを含む高Tc相の中にb軸周期が約5nmと長く、底心型斜方晶の新しい変調構造(Type II)を見出している¹⁹⁾。なおその後の我々

の実験によれば、Type IIの変調構造を有する鉛含有Bi系超伝導体を電子線で照射すると、徐々に鉛が系外へ抜け、最終的にType Iに変化することが分かっている。



(a)



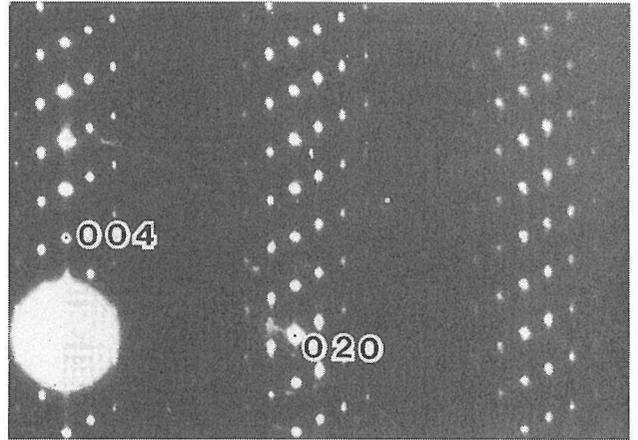
(b)

図2.36 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Bi-2223 : $T_c=110\text{K}$) の、(a)基本構造及び(b)変調構造を示す高分解能電顕像。インターグロース欠陥を多量に含むことが分かる。写真右側の数字は各ブロック内の CuO_2 面の枚数を示す。

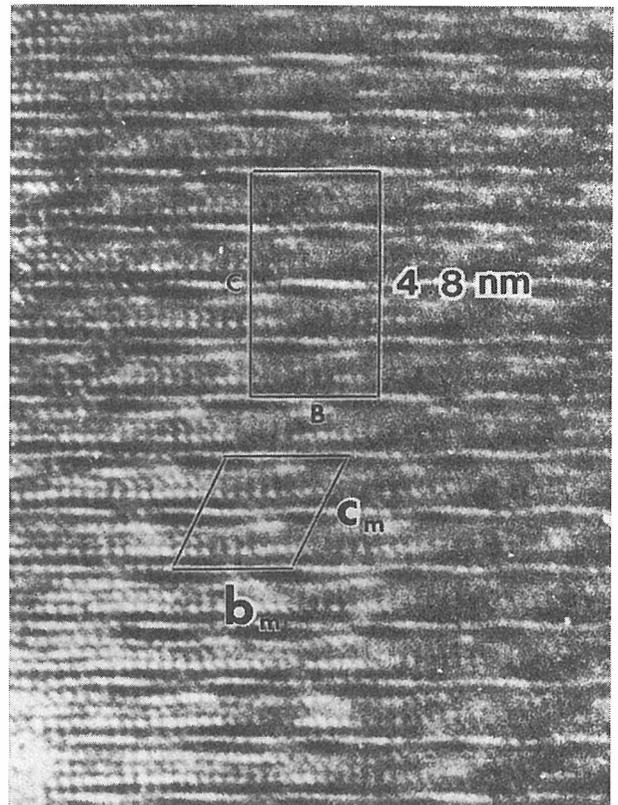
(4) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$ (Bi-2201 : 20K相) と関連化合物の高分解能電顕観察

1) Bi-2201相 (20K相) の電顕観察⁹⁾

我々は、Akimitsu等⁴⁾がBi-Sr-Cu-O系で見出していた20K相 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$ を別途合成し、高分解能電顕観察を行った。 b^*-c^* 電子線回折像を2.37(a)に示すが、衛星反射点の配列が b^* 、 c^* 両軸に対して対称的ではなく単斜晶的な出方となっている。これに対応する高分解能電顕像を図2.37(b)に示すが、低 T_c 相の場合とは



(a)



(b)

図2.37 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$ (Bi-2201 : $T_c=20\text{K}$) の、(a) $0k\ell$ 電子回折像と、(b)高分解能電顕像。

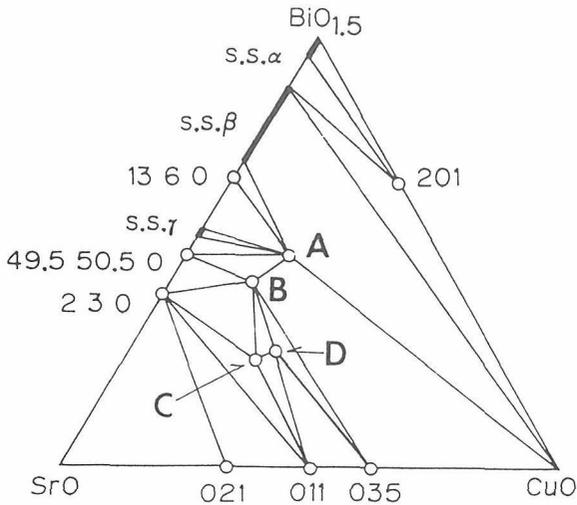
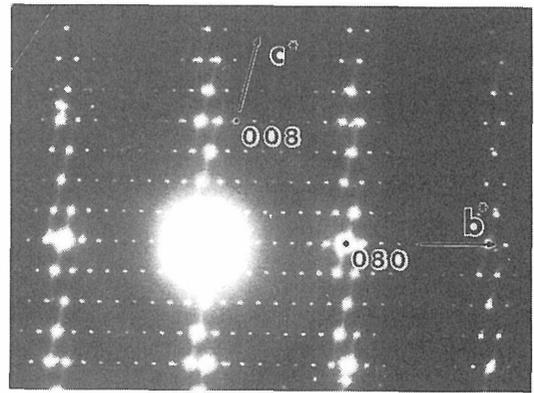


図2.38 Bi-Sr-Cu-O系の相図。超伝導相(A : Bi-2201)の他に、記号B~Dで示される3つの相が存在する。

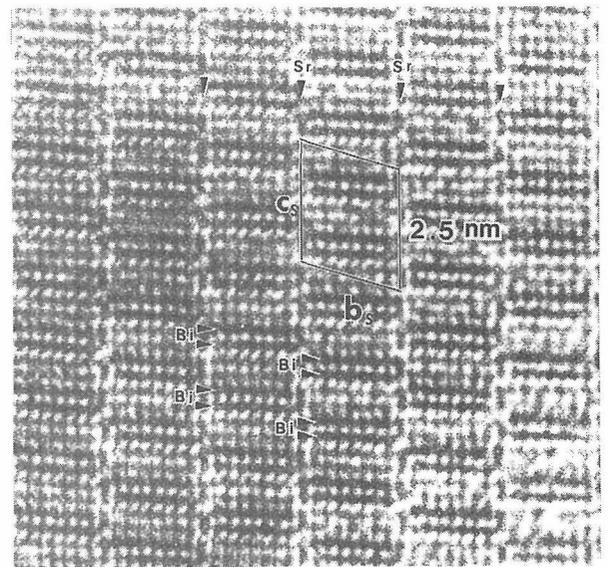
異なりBi濃縮帯と希薄帯が直上直下の相互関係に無く、したがって単斜晶 (Monoclinic) 系の変調構造を有している。Onoda等²⁰⁾の単結晶X線解析によれば $[\text{BiO}]_2$ 層は基本的には岩塩型の酸素配置でBi位置が水平方向に広がった付近 (希薄帯) で一部の酸素が中央部に移っている。Bi濃縮帯で原子位置が上下に少し伸びている点等陽イオン配列は電顕観察結果とかなり良く一致する。なおその後の研究でBi-Sr-Cu-O系における2201相はBi/Sr比が約1.1から1.86にわたる固溶領域をもち、これに伴い変調周期も約5倍から4.2倍の間で変化することが分かっている²¹⁾。ここで10ないし20Kで超伝導を示すのはBi/Sr比が低い領域である。

2) Bi-Sr-Cu-O系の類縁化合物の構造解析²²⁻²⁴⁾

上記のBi-2201相 (ここではA相と呼ぶ) を含むBi-Sr-Cu-O系の相図を図2.38に示すが、他にB~Dの3種の非超伝導相が存在する²²⁾。後でも述べるがA相は実はBi/Sr比が連続的に変化し実際の化学組成は理想組成 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_7$ と比べてかなりBi過剰になる。これに対してBi : Sr : Cu = 2 : 2 : 1の理想組成に近い混合比で合成を行うと、しばしばB相と呼ばれる非超伝導体を得られる。B相の典型的な電子線回折像と高分解能電顕像を図2.39(a)&(b)に示す。Bi系超伝導体に極めて類似した構造をとるが、各 $[\text{BiO}]_2$ 層が横方向に完全に連ならず、テラス状構造になっている。我々が提唱した構造モデル図を図2.40に示す。このB相はしばしば超伝導相 (A相) と混同されることがあり要注意である。時には両相がひとつの結晶内で互いにインターグロースすることもある。またB相に鉄をドーピングするとテラスの繰り返し間隔が短くなる傾向のある



(a)



(b)

図2.39 Bi-Sr-Cu-O系B相の、(a) $0kl$ 電子回折と(b)対応する高分解能電顕像。

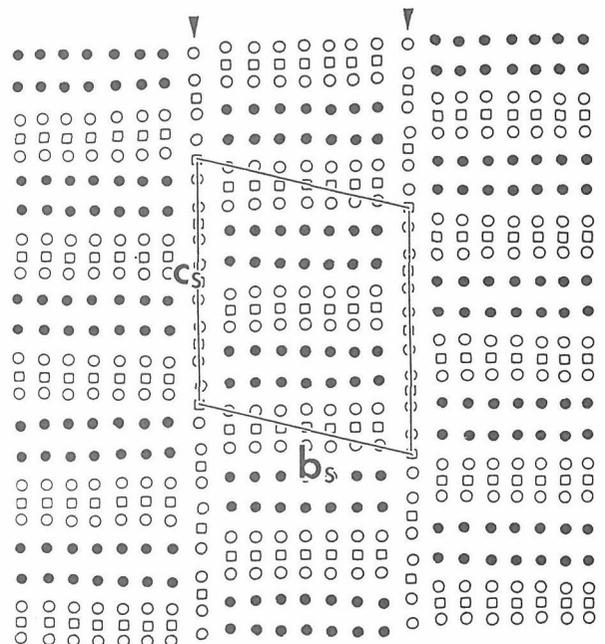


図2.40 B相の構造モデル図。

ことも見いだされている²⁴⁾。なお我々は上記相図のC、D両相についても高分解能電顕法での解析を行っているが、詳細は原論文²²⁻²³⁾を参照されたい。

(5) Bi-2201系超伝導体の変調構造に及ぼす元素置換効果

1) 過剰酸素モデル

これまでに述べたビスマス系超伝導体の変調構造の成因としていくつかの説が提案されているが、その中で「過剰酸素モデル」が最も有力なものとして受け入れられている¹⁶⁻¹⁷⁾。即ち基本構造においては図2.41(a)に示す様に、 $[\text{BiO}]_2$ 層のBiとO原子は岩塩系に近い配列をなすが、実際の酸素含有量の測定値は基本構造から予想される値よりも3%程度多い。この過剰の酸素がすべて $[\text{BiO}]_2$ 層にあるとすると $[\text{BiO}]_2$ 層の酸素は10%以上過剰となる。過剰酸素は図2.41(b)に示す様に、周期的に $[\text{BiO}]_2$ 層の格子間位置に入り、酸素濃度の増大した領域が出来る。この領域では原子間距離がb軸方向に押し広げられ、Bi希薄帯を形成する(図の記号D)。これに対して岩塩型配列の領域は原子間距離が相対的に短くなりBi濃縮帯となる(図の記号B)。 $[\text{BiO}]_2$ 層の過剰酸素量は何らかの理由で増大するとBi希薄帯がより頻繁に導入されることになり、結果として変調周期は短くなると予想される。

この「過剰酸素モデル」を拡張すると、陽イオン(Bi, Ca等)の一部を価数の違う他の陽イオンで置き換えた場合の変調周期の変化は、電荷のバランスをとるための過剰酸素量の変化によるとして説明される。例えば2223相のBiの一部を価数の低いPbで置換すると、置換量とともに変調周期が長くなり、最終的には変調は見られなくなる¹⁹⁾。これは3価(一部5価)のBi

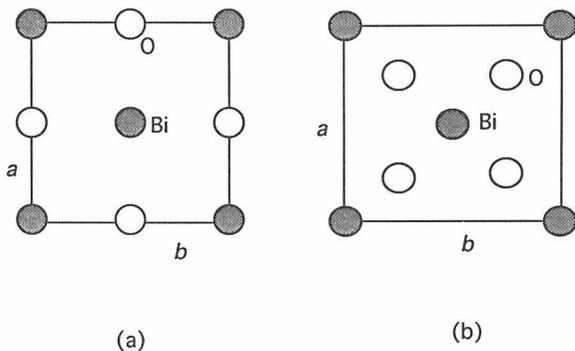
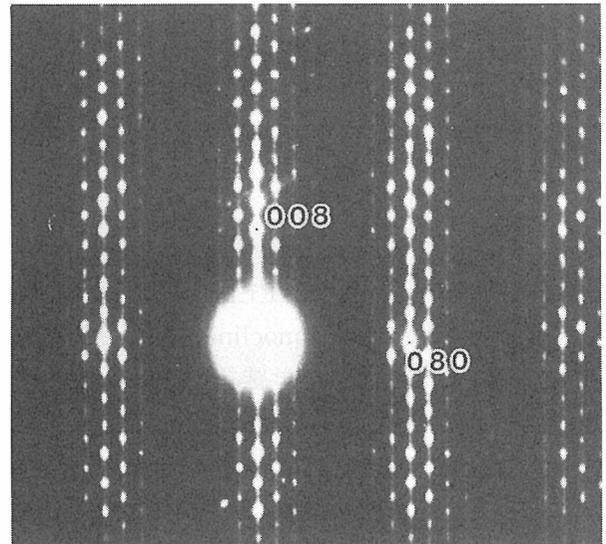
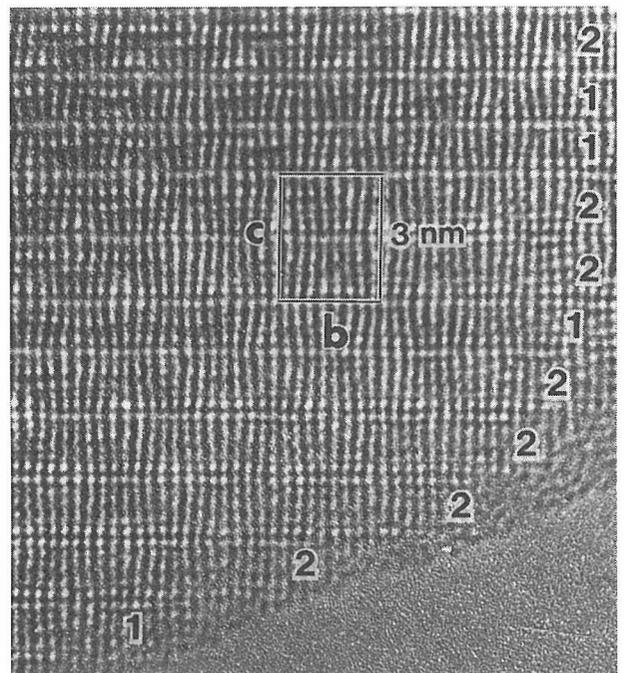


図2.41 変調構造の成因に関する「過剰酸素モデル」の模式図。(a)は平均構造(基本構造)モデルにおける(BiO)面の原子配列。(b)は「過剰酸素モデル」で想定される格子間酸素位置を示す。

を2価のPbで置換すると電気的中性条件を維持するため過剰酸素量が減少し、Bi希薄帯の導入頻度が減少し、結果として変調周期が長くなるとして説明される。一方例えば2価のSrやCaを3価のLa, YやNdで置換した場合、変調周期が4倍ないしそれ以下に低下することが報告されているが²⁵⁻²⁷⁾、この場合は電荷バランスをとるため、過剰酸素量が増大したとして説明される。このように陽イオン置換の効果は過剰酸素モデルから予想されるものと定性的に一致する。しかし一方



(a)



(b)

図2.42 Bi-2212相の Ca^{2+} を Nd^{3+} で置換した試料の(a)電子線回折像と(b)高分解能電顕像。b軸方向の変調周期は4倍と、非置換試料に比べてやや短くなっている。

でビスマス系超伝導体を還元処理して酸素量を減少させても変調周期はほとんど変わらない²⁸⁾といった報告もあり、変調構造の成因については不明の点が多い。

以上の背景から、ビスマス系超伝導体の変調構造に対する元素置換効果について、出来るかぎり広く事例を集積することが変調構造の成因を理解するうえで重要と思われる。今回我々は、(a)CaサイトをNdで置換した2212型銅酸化物 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{NdCu}_2\text{O}_y$ 、(b)銅サイトを鉄で部分置換した2201型超伝導体 $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}(\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_z$ 、及び、(c)ビスマスサイトを鉛で部分置換した2201型酸化物 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Sr}_2\text{CuO}_z$ 、の変調構造を電子線回折並びに高分解能電顕法 (HRTEM) にて調べた。

2) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{NdCu}_2\text{O}_y$ の変調構造²⁹⁾

Bi -2212相の Ca^{2+} を Nd^{3+} で置換した試料の変調構造を調べたところ、図2.42(a)&(b)の電子線回折像と高分解能電顕像に示される様に、4倍の変調周期が観測された。これはCaを含む Bi -2212の約4.8倍より短く、過剰酸素モデルからの予想と定性的には一致する結果である。

3) $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}(\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_z$ の変調構造³⁰⁾

Ikeda等によって報告されているように²¹⁾、 Bi - Sr - Cu - O 系の超伝導相 (2201相) には固溶領域があり、一般式は $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CuO}_z$ ($0.1 < x < 0.6$) で表される。 x の増加と共に T_c は低下し、また変調構造の周期や対称性も変化する。我々は Bi/Sr 比を $x=0.2$ 及び 0.5 の2つに固定し、各々の場合に鉄置換量 y を系統的に変化させた化合物 $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}(\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_z$ を作製しその変調構造を調べた³⁰⁾。図2.43に b 軸方向に沿って測った変調周期 (b_s/b) の鉄添加量依存性のグラフを

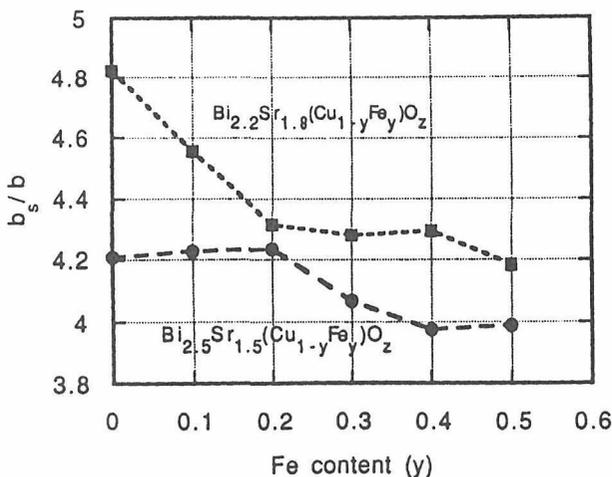
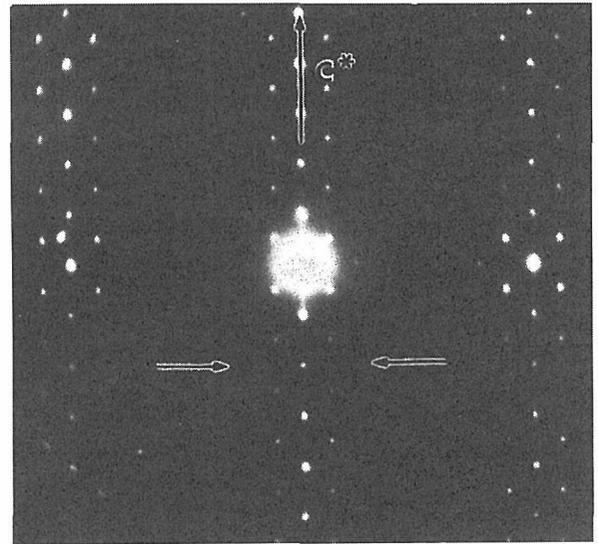
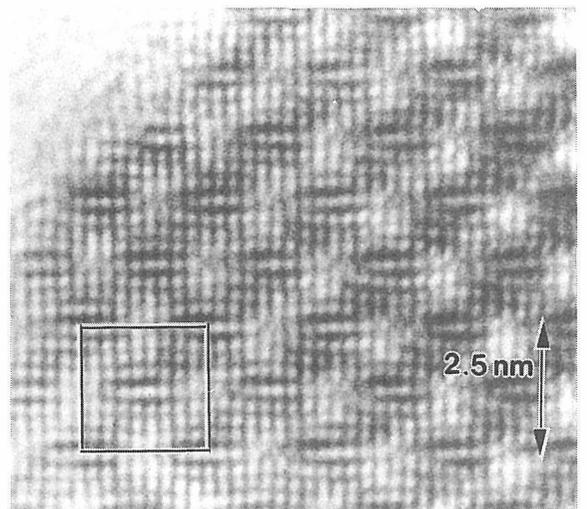


図2.43 $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}(\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_z$ ($x=0.2$ & 0.5) の b 軸方向に沿って測った変調周期(b_s/b)の鉄添加量依存性。鉄の添加量の増大と共に変調周期が減少することがわかる。

示す。まず $x=0.2$ ($\text{Bi}/\text{Sr}=2.2/1.8$)の場合、鉄をドーブしない試料 $\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{1.8}\text{CuO}_z$ ($y=0$)では既に図2.37に示した様な、変調周期が約4.8倍の単斜晶の変調構造が出現した。鉄添加量と共に変調周期は徐々に減少し、50%添加 ($y=0.5$)で約4.2倍 ($b_s=4.2b$)まで低下した。また単位胞の単斜晶への歪みの程度も鉄の添加と共に減少し、30%以上添加した試料は斜方晶の変調構造を示した。一例として40%添加試料 ($y=0.4$)の OkI 電子線回折像と高分解能電顕像を図2.44に示す。一方 $x=0.5$ ($\text{Bi}/\text{Sr}=2.5/1.5$)の場合、鉄無添加並びに10%添加試料ではおよそ4.2倍周期の斜方晶の変調構造が観察された。一例として10%添加試料 ($y=0.1$)の OkI 電子線回折像とこれに対応する高分解能電顕像



(a)



(b)

図2.44 $\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{1.8}(\text{Cu}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{O}_y$ ($x=0.2$, $y=0.4$) の(a) OkI 電子線回折像と(b)高分解能電顕像。

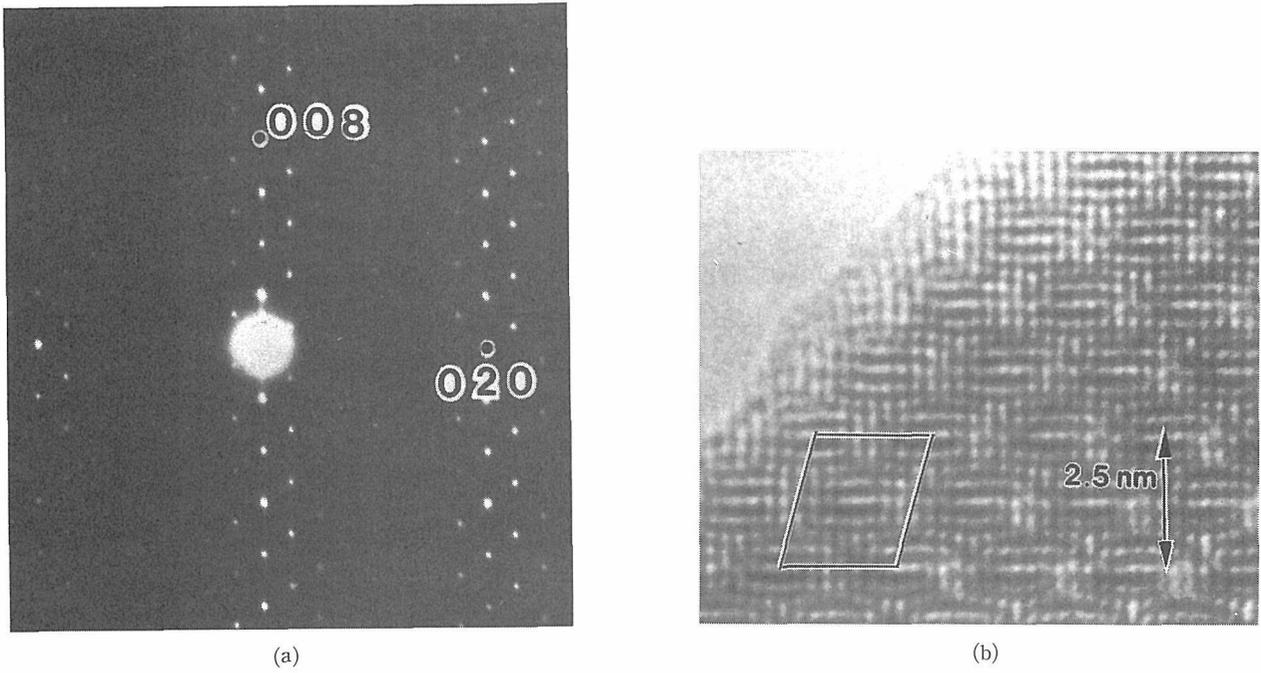


図2.45 $\text{Bi}_{2.5}\text{Sr}_{1.5}(\text{Cu}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_y$ ($x=0.5$, $y=0.1$) の(a) $0kl$ 電子回折像と(b)高分解能電顕像。

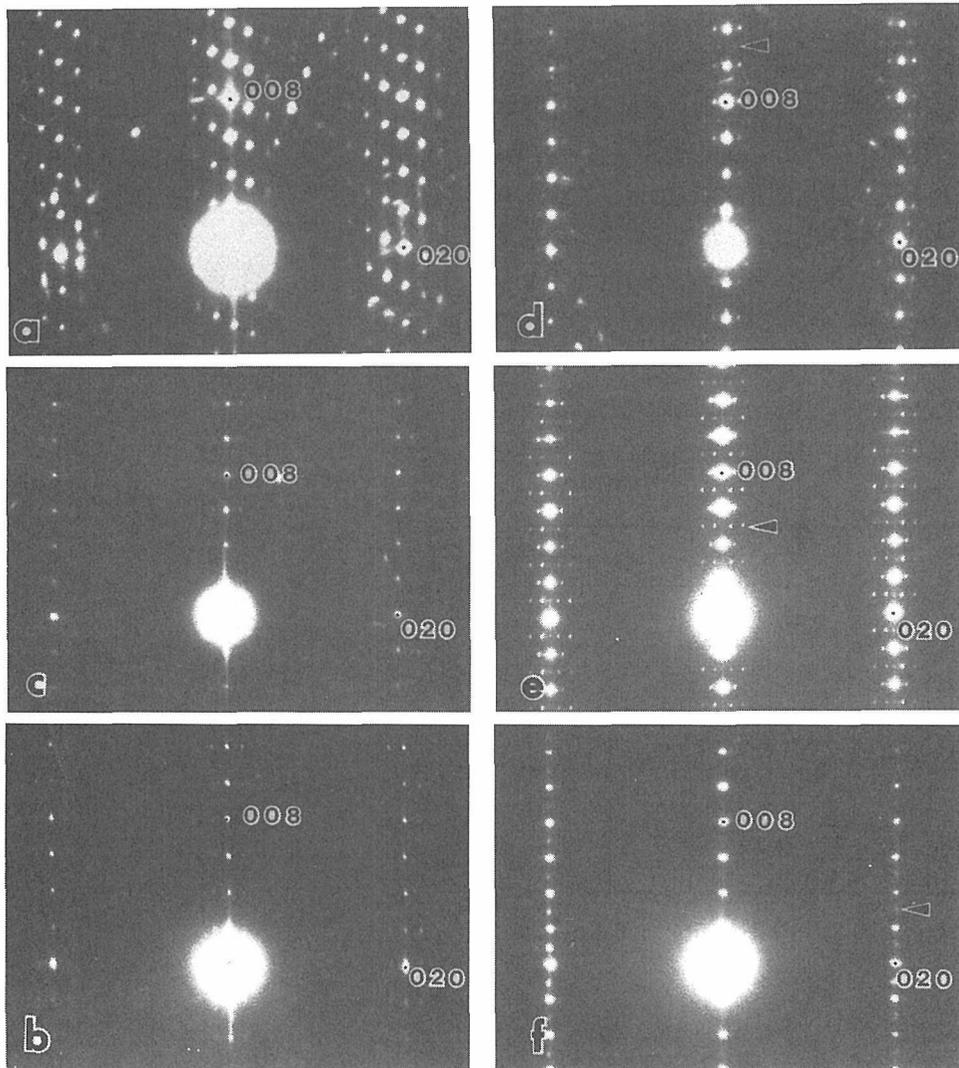


図2.46 Bi-2201相に鉛を順次添加した場合の $0kl$ の電子線回折像の一連の変化。Pb/ (Bi+Pb) の比率 (x) は、(a) 0, (b) 0.05, (c) 0.1, (d) 0.15, (e) 0.20, (f) 0.3。

を図2.45に示すが、衛星反射の配列は明らかに図2.37(a)とは異なり c^* 軸に関して対称的である。また高分解能電顕像からは、 b 軸方向に8又は9本の $\{002\}$ 格子面で変調が繰り返しており単位胞は直交性の斜方晶となることなどが明瞭に読み取れる。更に鉄を添加すると変調周期と対称性が大きく変化し、40並びに50%添加試料ではほぼ4倍周期でかつ単斜晶に歪んだ変調構造が出現した。

以上の結果は、ビスマス系2201相において、およそ2価のCu原子をより価数の高いFeで置換すると変調周期が短くなるという「過剰酸素モデル」から予想される一般的傾向が確かに成立することを示している。またBi/Sr比(あるいは x)の増加に伴い変調周期が短くなるという結果も、Ikeda等の報告²¹⁾と良く一致し、また「過剰酸素モデル」からの予想とも合っている。

4) 鉛置換効果³¹⁾

Bi-2201相に鉛を順次添加した場合の電子線回折像の一連の変化を図2.46に示す。また変調周期と鉛添加量の関係をグラフ化したものを図2.47に示す。Pbの添加に伴って変調周期が増大し、かつ最終的には変調構造自体が消失することを示している。この結果も過剰酸素モデルから予想されるものと定性的に一致する。

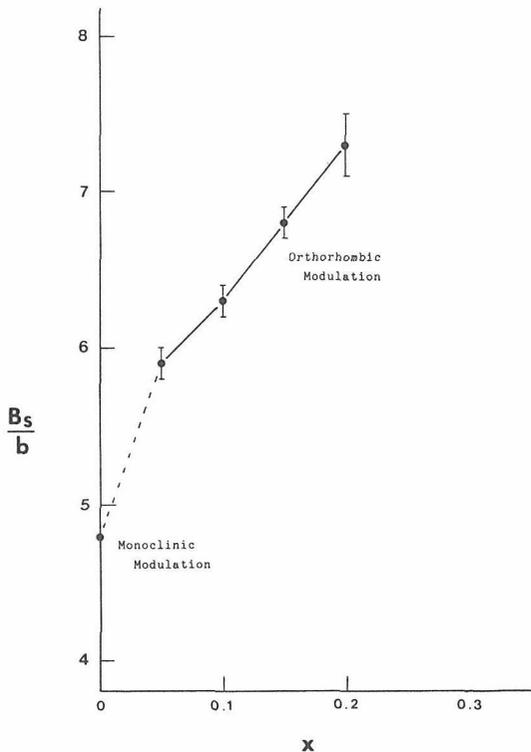


図2.47 変調周期と鉛添加量 (x) の関係。

(6) ビスマス系鉄及びコバルト複合酸化物の変調構造³³⁾

これまでに述べたビスマス系超伝導体に類似した構造の化合物は、鉄やコバルトのビスマス複合酸化物にも存在し、その一部は変調構造を有している。たとえばビスマス鉄酸化物 $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{FeO}_y$ はBi-2201と同型の基本構造を有し、図2.48に示すような変調構造を持つ。 b 軸方向の変調周期は $3.5b$ であり対応するBi-2201相に比べて短くなっている²⁹⁾。

一方Bi-Sr-Co-O系には2201組成の安定相 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CoO}_2$ が存在し $b_s = 4b$ (4倍)の斜方晶の超格子構造 ($a_s = 0.54$, $b_s = 2.2$ および $c_s = 2.4\text{nm}$) をとることが知られている³²⁾。この化合物のBiサイトを順次Pbで置換するとどの様に変調構造が変化するかを調べた³³⁾。電子線回折パターンの変化で見ると、Pbの添加量 (x) の増加に伴う変調構造の変化は4段階に整理される。まず $x < 0.15$ の範囲では変調周期が $x = 0$ の場合と同様4倍となっていた。これに対して $0.15 < x < 0.3$ では変調周期が若干増加して $b_s = 4.3 - 4.55b$ の非整数倍の周期を持つ変調が見られた。一例としてPb20%添加試料 ($x = 0.2$) の高分解能像 (200kV) を図2.49に示すが、矢印で示した強いコントラストのBi原子が集積するBi濃縮帯とコントラストの弱いBi希薄帯が交互に繰り返されているのが観察される。更に鉛添加量を増やし、 $x = 0.35$ までくると衛星反射は極めて弱くなり、 $x > 0.4$ の範囲では衛星反射は全く観察されず、回折スポットはすべて $b = 0.54$ および $c = 2.4\text{nm}$ の基本構造で説明できる。

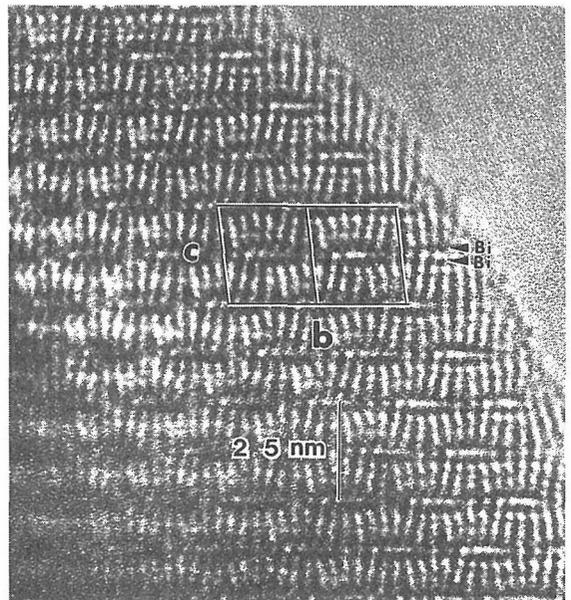


図2.48 ビスマス鉄酸化物 $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{FeO}_y$ の高分解能電顕像。

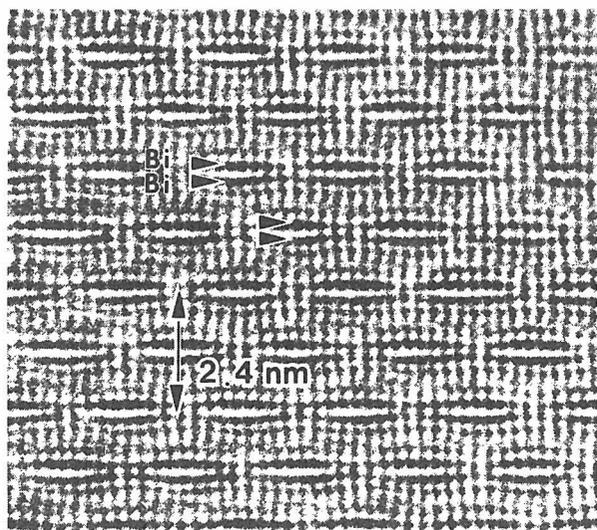


図2.49 鉛を添加したビスマスコバルト酸化物 ($\text{Bi}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CoO}_y$) の高分解能電顕像。

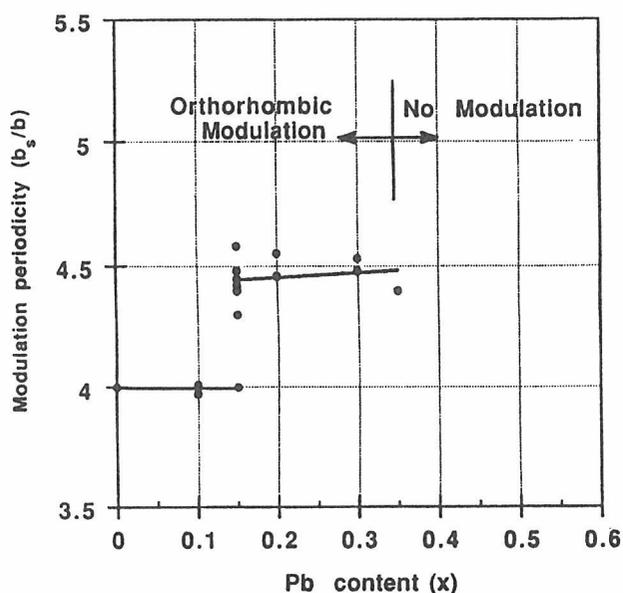


図2.50 ($\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CoO}_y$) におけるPb添加量 (x) と変調周期の関係。変調周期は順次増大し、 $x > 0.35$ では変調構造が消失する。

こうしたPb添加量 (x) と変調周期 (bs) の関係は図2.50のグラフで示される。変調構造の対称性に着目すると、 $0 < x < 0.35$ の範囲で一貫して斜方晶であり、単斜晶への歪みは見られなかった。また $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CoO}_z$ でも Bi^{3+} を価数の低い Pb^{2+} で置換すると変調周期が長くなる傾向が見られ、「過剰酸素モデル」から予想されるものと定性的に一致する結果が得られた。

(7) 表面構造の高分解能電顕プロファイル観察表面波状構造の観察³⁴⁻³⁵⁾

Bi系超伝導体は強い結合異方性のため特定の結晶

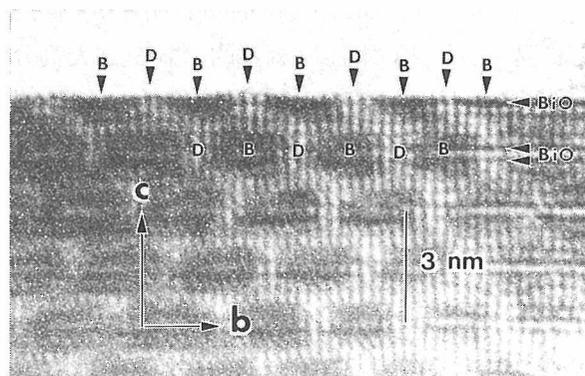


図2.51 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (Bi-2212) 表面の電顕プロファイル像。最外表面が (BiO) 層一枚からなり、さらに波板状にうねっていることが分かる。

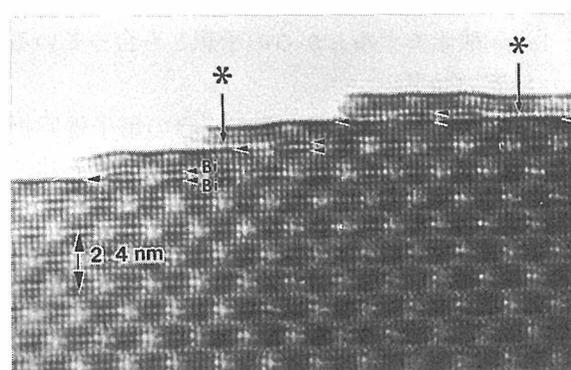


図2.52 ($\text{Bi, Pb})_2\text{Sr}_2\text{CoO}_y$ における結晶表面近傍のステップ構造の電顕プロファイル像。星印の部分ではBiO層が一枚の構造が局所的に観察される。

面が極端に発達した平板状結晶になりやすい。また [BiO]₂ 層の上下2枚の [BiO] 面間の結合は極めて弱く極端なへきかい性の原因となっている。筆者等は一連のビスマス系超伝導体の (001) へきかい表面をプロファイル電顕法³⁶⁾を用いて高分解能電顕観察した。

図2.51はBi-2212相の a 軸方向に投影された電顕像で、上側に (100) 劈開表面が観察される。結晶内部には変調構造に伴う [BiO]₂ 層の濃淡のコントラストが見られるが、表面には一枚の [BiO] 面のみが存在し、かつコントラストの薄い部分(D)が濃い部分(B)に比べて外側にやや突き出しているのがわかる。このことから結晶の劈開は [BiO]₂ 層の上下2枚の [BiO] 面のちょうど中央で生じたことが分かる。これは [BiO] 面間の結合が極めて弱いという本超伝導体の結晶化学的特徴とよく一致する。次にへきかい表面における [BiO] 層の波打ちの繰り返し周期は約2.6nmと、バルクの変調周期とほぼ同一である。このことはバルクでの [BiO]₂ 層の波状構造が表面最外層の [BiO] 面においても保持

されていることを示すものである。こうした波状表面の生成はKirk等により走査トンネル顕微鏡 (STM) によっても確認されている³⁷⁾。この様に [BiO] 面がへきかい表面でもバルク内部とほぼ同様の変調構造を有することは、逆にバルクにおいて [BiO]₂ 層の 2 枚の [BiO] 面同志の結合、相互作用が極めて弱いことの必然の結果とも考えられよう。つまり [BiO] 面は元々相対する [BiO] 面とほとんど相互作用がないため、一方が取り去られて表面に残されてもほとんど構造的変化を受けないものとして理解されよう。

2) 表面ステップの観察³⁸⁾

先に述べたビスマス系コバルト酸化物, (Bi,Pb)₂Sr₂CoO_y, において我々は結晶表面近傍のステップ構造の観察に成功した。その一例を図2.52に示すが, バルク内部には変調構造が明瞭に観察されており, ここでも最外表面は単独の [BiO] 面からなることが分かる。結晶内部でもステップの真下の*で示した部分は [BiO] 面が単独で存在し, その真上の最外 [BiO] 面は大きく落ち込んでいる。これまでの所ビスマス系においては, [BiO] 面一枚のみからなる結晶構造は知られていないが, 結晶表面近傍では局所的にそのような構造が可能であることを上記のデータは示しており, そのような構造の物質が将来バルクにて得られることを期待したい。

参考文献

- 1) H. Maeda et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 27, L209 (1988).
- 2) E. Takayama-Muromachi et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 27, L365 (1988).
- 3) E. Takayama-Muromachi et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 27, L556 (1988).
- 4) J. Akimitsu et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 26, L2080 (1988).
- 5) Y. Matsui et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 27, L361 (1988).
- 6) Y. Matsui et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 27, L372 (1988).
- 7) Y. Matsui et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 27, L827 (1988).
- 8) Y. Matsui et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 27, L1241 (1988).
- 9) Y. Matsui et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 27, L1873 (1988).
- 10) 松井良夫, 結晶学会誌31, 8 (1989).
- 11) M. Onoda et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 27, L833 (1988).
- 12) Y. Bando et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 27, L358 (1988).
- 13) M.A. Subramanian et al.: Science 239, 1015 (1988).
- 14) J.M. Tarascon et al.: Phys. Rev. B37, 9382 (1988).
- 15) S. Horiuchi et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 27, L1172 (1988).
- 16) H.W. Zandbergen et al.: Physica C 156, 325 (1988).
- 17) A. Yamamoto et al.: Phys. Rev. B 42, 4228 (1990).
- 18) M. Takano et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 27, L1041 (1988).
- 19) S. Ikeda et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 27, L2040 (1988).
- 20) M. Onoda and M. Sato: Solid State Commun. 67, 799

(1988).

- 21) Y. Ikeda et al.: Physica C 159, 93 (1989).
- 22) Y. Matsui et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 28, L602 (1989).
- 23) Y. Matsui et al.: Metal. Trans. JIM, 595 (1990).
- 24) K. Yanagisawa et al.: Physica C 222, 184 (1994).
- 25) C.H. Chen et al.: Phys. Rev B 39, 4686 (1989).
- 26) H. Niu et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 28, L784 (1989).
- 27) T. Kijima et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 27, L1035 (1988).
- 28) J.M. Gonzalez-Calbet et al.: Physica C 185, 637 (1991).
- 29) Y. Matsui et al.: Electron Microscopy 1990 (San Francisco Press), vol. 4, p34 (1990).
- 30) K. Yanagisawa et al.: Physica C 208, 51 (1993).
- 31) Y. Matsui et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 29, L273 (1990).
- 32) Y. Matsui et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 28, L1991 (1989).
- 33) K. Yanagisawa et al.: Physica C 196, 34 (1992).
- 34) Y. Matsui et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 28, L946 (1989).
- 35) 松井良夫他: 表面科学 11, 365 (1990).
- 36) L.D. Marks and D.J. Smith: Nature 303, 316 (1983).
- 37) M.D. Kirk et al.: Science 242, 1673 (1988).
- 38) 柳澤佳寿美他: 表面科学 13, 275 (1992).
- 39) Y. Matsui and K. Yanagisawa: MRS. Symp. Proc. vol 235, 635 (1992).

2.1.3 Bi系超伝導体における非晶質相の生成と臨界電流密度への影響

(1) はじめに

高温超伝導体を送電ケーブル, 強力磁石などとして実用化することを目指して, 線材化あるいはテープ化の研究が近年急速に進歩している。高温・高磁場下で臨界電流密度J_cが高いことが実用化に際しての最大条件であるが, いわゆる“powder-in-tube”法¹⁾で作ったテープでは, Ag被覆Bi-2223テープについて77K, 1Tにおいて, J_c = 1 × 10⁴ A/cm², 4.2K, 14TにおいてJ_c = 9 × 10⁴ A/cm²の値が報告されている。

テープ化およびその特性の解析に関しては, Bi系高温超伝導体について最も多くの研究が為されており, J_cの値は超伝導体内に生じる種々の微細構造に強く依存することが知られている。すなわち, 1) 優先方位 (c軸 ⊥ 上テープ面)⁴⁾, 2) 析出粒子⁵⁻⁶⁾, 3) 弱結合粒界⁷⁾, 4) 転位⁸⁾, 5) イオン(Au²³⁺, Cu¹¹⁺, Br¹¹⁺)あるいは電子ビームによる照射欠陥⁹⁻¹⁰⁾, などによるJ_cの向上が報告されている。

一方, 我々は, 焼結法より合成されたBi-2212バルク試料では, 一定の熱処理条件下で非晶質の薄板状の領域が生じると帯磁率が向上すること, 本領域ではCaが周辺よりrichであり, その板面はc面に平行であること, およびそのサイズが大きくなる時, 磁化率が低下することを高解能電子顕微鏡 (HRTEM) 観察により見いだした¹¹⁾。同様の結果がBi-2223バルク試料でも得られた¹²⁾。さらに, 最近では, Ag被覆Bi-2223テープ内

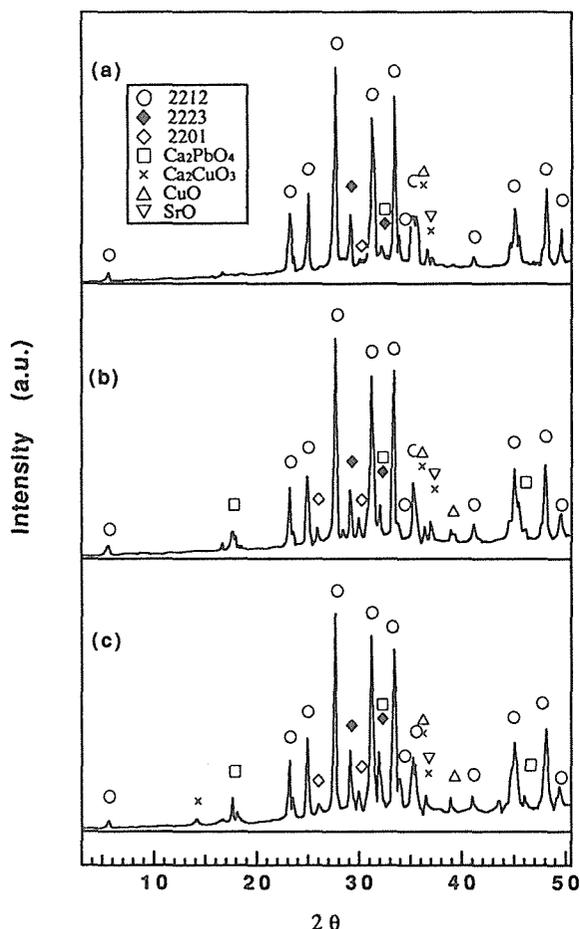


図2.53 (Bi,Pb)-2212相主成分試料のX線回折。
(a): 試料 1, (b): 試料 2, (c): 試料 3

にもこれと良く似た領域を見いだした³⁾。ここでは、これらの電子顕微鏡観察および解析結果、ならびにその関連性について述べる。

(2) バルクBi-2212およびBi-2223試料内の微細構造¹¹⁻¹²⁾

ゾルゲル法で作られた出発粉末¹²⁾を、表2.2に示す3種類の仕込み組成で混合し、ディスク状(8mmφ×1mm)に成型し、800°Cで50hr加熱した。試料中のBi/Pb比は9/1(試料1), 17/3(試料2)および8/2(試料3)である。X線回折(図2.53)によれば、いずれの試料も主成分は2212相であり、その他に数種類の副成分(2223相および2201相)および不純物相が含まれて

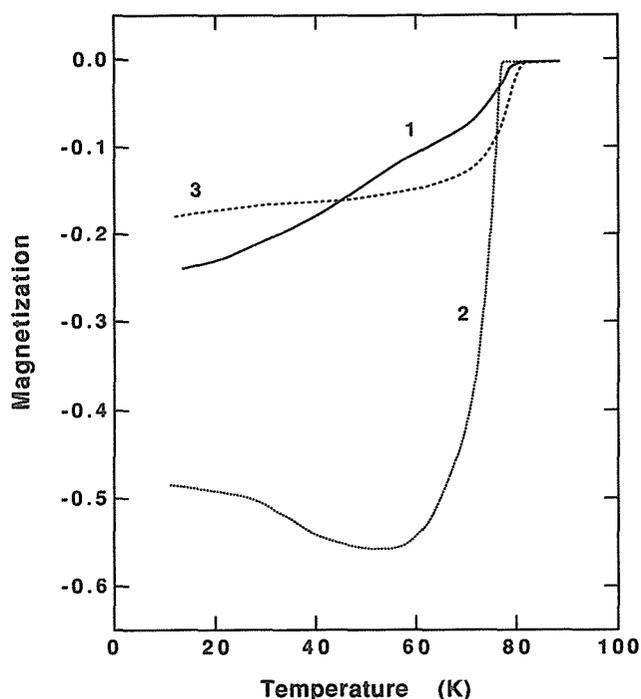


図2.54 (Bi,Pb)-2212相主成分試料 1~3 における磁化の強さの温度依存性

いる。2212相の格子定数は表2.2に示されている。

各試料の磁化の強さの測定結果(印加磁場150e)は図2.54のようである。これより各試料で臨界温度 T_c はほぼ同じ(80K)であるが、試料2で磁場の強さが著しく増大する、すなわち、マイスナー効果が著しく大きいことが分かる。

図2.55は走査型電子顕微鏡(SEM)像(後方散乱電子像)を示す。EDXによる組成分析の結果は表2.2に示されている。試料1(図2.55(a))では、2212相の粒径は小さい。不純物相は点在する(黒色領域)が、全体として物質は密に充填されている。試料2(図2.55(b))では2212相は局所(矢印)的に10 μ m以上の大きさに成長している。これが磁化が大きいことの原因であると考えられる。試料3では、大きな結晶粒の内部に、明るい相が薄板状に折出している(図2.55(c)における矢印部)。SEM-EDX分析によれば、本相の組成は(Bi_{0.86}, Pb_{0.14})(Sr_{0.3}, Ca_{0.7})O_xである。本相は少量で

表2.2 (Bi,Pb)-2212相の化学組成および格子定数

Specimen	Nominal composition	Measured composition	Lattice parameters	
			a (Å) ¹	c (Å)
1	(Bi _{0.9} , Pb _{0.1}) ₂ Sr _{1.5} Ca _{1.5} Cu ₂ O _x	Bi _{2.02} , Pb _{0.14} Sr _{1.33} Ca _{1.42} Cu _{2.0} O _x	5.38	30.77
1	(Bi _{0.85} , Pb _{0.15}) ₂ Sr _{1.5} Ca _{1.5} Cu ₂ O _y	Bi _{2.01} , Pb _{0.14} Sr _{1.28} Ca _{1.51} Cu _{2.0} O _y	5.39	30.82
1	(Bi _{0.8} , Pb _{0.2}) ₂ Sr _{1.5} Ca _{1.5} Cu ₂ O _z	Bi _{1.89} , Pb _{0.15} Sr _{1.39} Ca _{1.33} Cu _{2.0} O _z	5.37	30.79

*These are the lattice parameters for tetragonal subcells (a=b).

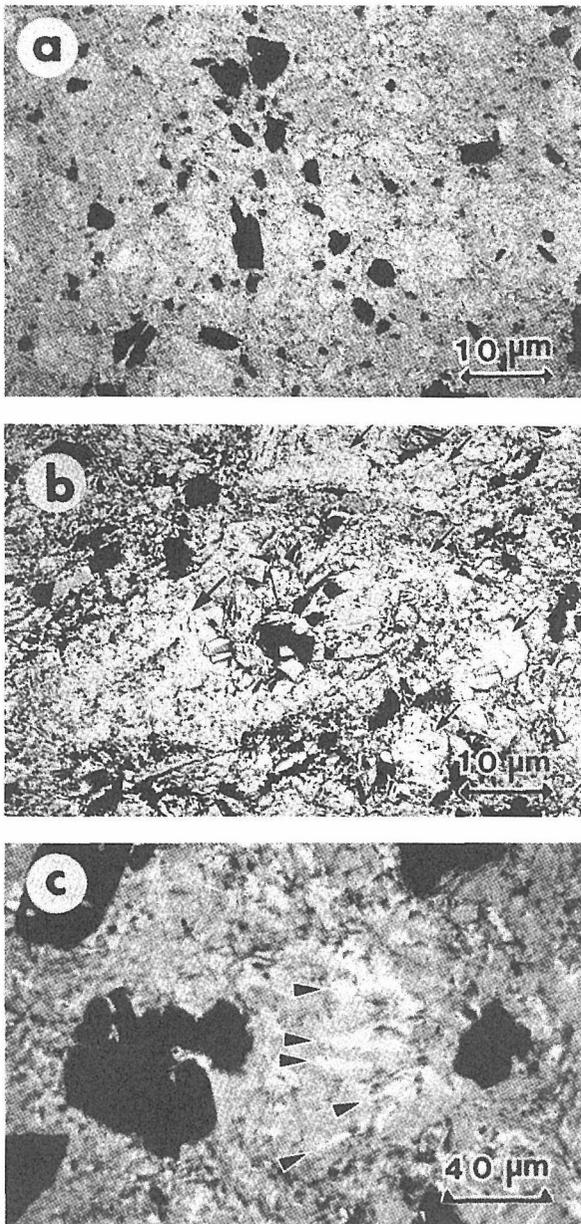


図2.55 (Bi,Pb)-2212相主成分試料の研磨横断面の後方散乱電子SEM像。(a)：試料1，(b)：試料2，(c)：試料3

あるために、X線回析像では検出されない（図2.53(c)参照）。しかし、磁化の強さの低下を招く原因であると考えられる。

図2.56(a)は試料3の2212相の透過型電子顕微鏡（TEM）像である。検鏡用の薄膜はイオン研磨法により作成した。電子ビームは2212結晶のc面に平行に入射している。c面は著しく湾曲している。また、小さい亀裂が頻発している。図2.56(b)は(a)における矢印部の拡大像であり、亀裂の内部は非晶質物質が充填していることが分かる。TEM-EDX分析によれば、本非晶質部の組成は $\text{Bi}_{0.5}\text{PbSr}_{0.5}\text{Ca}_2\text{O}_x$ である。本物質は非超伝導体であるから、本物質の生成は磁化の強さの低下

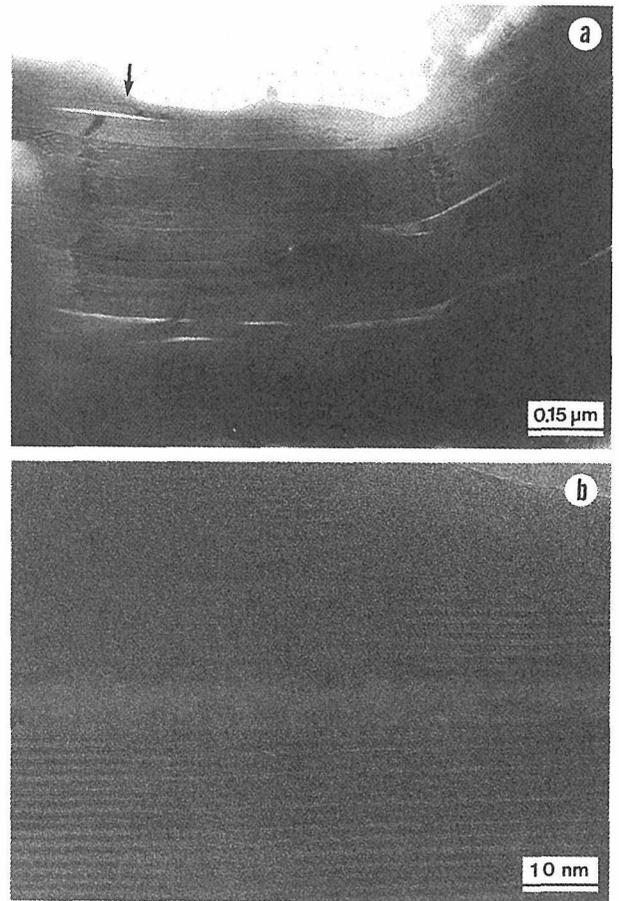


図2.56 (Bi,Pb)-2212相主成分試料3のTEM像。(b)：(a)における矢印部の拡大像。

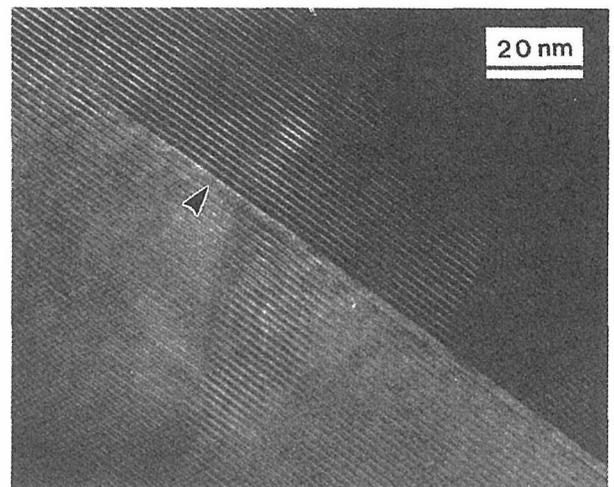


図2.57 (Bi,Pb)-2212相主成分試料2のTEM像。矢印は非常に薄い非晶質領域の端を示す。

を招くもう1つの原因であると考えられる。

試料2は同様の非晶質亀裂を所有するが、その頻度は低く、また小さい。図2.57はその1例であり、矢印は非常に薄い非晶質部の端を示す。この周辺では格子縞の像コントラストが変わっており、ここで格子歪みが発生していることが分かる。

表2.3 (Bi,Pb)-2212相における変調構造の波長 (×b)

Specimen	Bi-type ²	Pb-type ²
1	4.66-4.82(4.74)	—
2	4.79-4.96(4.88)	—
3	4.67-4.87(4.83)	7.10-7.12(7.11)

¹Averages of measured values are in parentheses.

²The unit is taken by that of subcell, b (≅5.4Å).

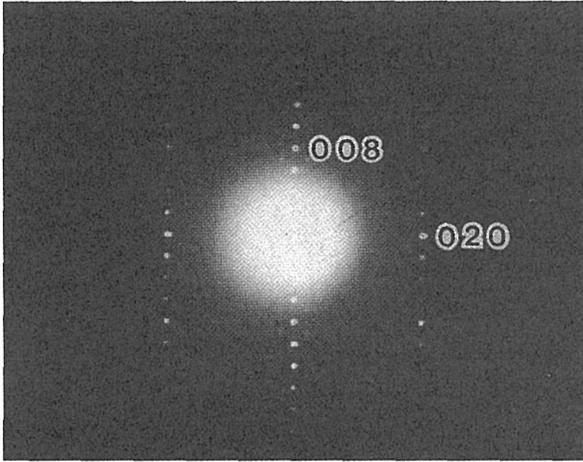


図2.58 (Bi,Pb)-2212相主成分試料2の電子回折像。これより読み取られる変調構造の波長は4.93×b

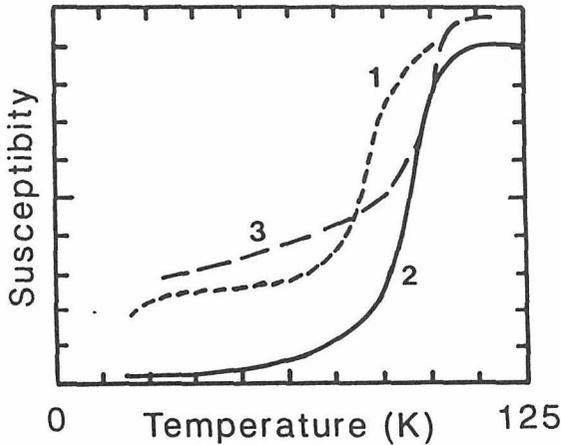


図2.59 (Bi,Pb)-2223相主成分試料1～3における帯磁率の温度依存性

Bi系高温超伝導体は変調構造を有することが知られている¹³⁻¹⁴⁾。図2.58はBi型変調構造の存在を示す電子回折像の1例である。変調構造はすべての試料に形成され、その周期は組成に強く依存する。測定結果を表2.3にまとめて示す。試料3では、Bi型に加えPb型も発生していることを示す。

さらに、ゾルーゲル法による粉末から出発した2223相について、上と同様に、磁化の強さとmicrostructure

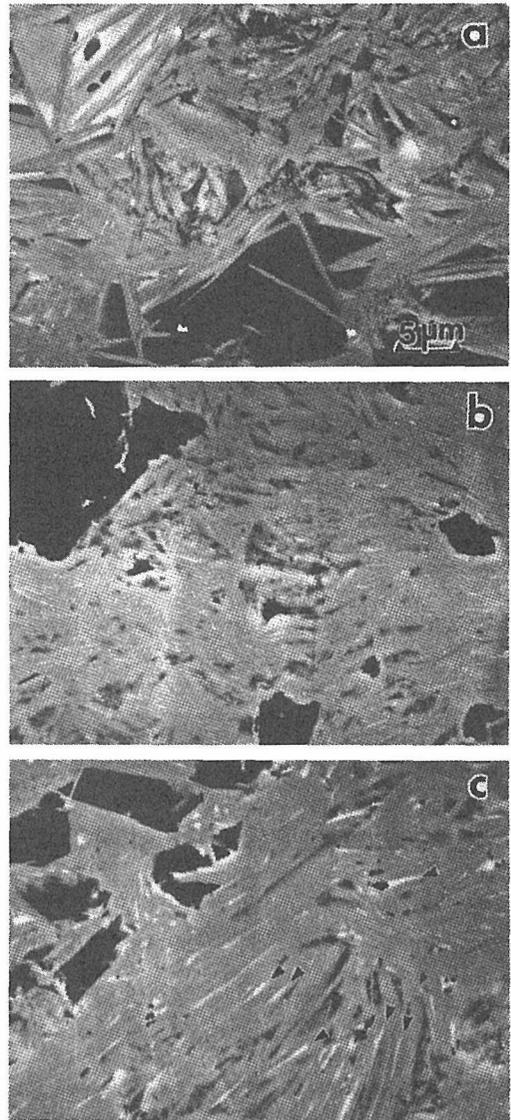


図2.60 (Bi,Pb)-2223相主成分試料の後方散乱電子SEM像。
(a): 試料1, (b): 試料2, (c): 試料3

の関係を調べた。仕込み組成は $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ であり、870°Cで56hr (試料1), 90hr (試料2) および95hr (試料3) 加熱して作成した。各試料の磁化の強さは図2.59のようであり、試料2において顕著なマイスナー効果が認められる。X線回析によれば、1) 2223相と2212相との比率は試料1で3/1, 試料2および3で12/1, 2) 2223相および2212相の格子定数はそれぞれ $a \cong b = 5.4 \text{ \AA}$ & $c = 3.70 \text{ \AA}$ および $a \cong b = 5.4 \text{ \AA}$ & $c = 30.8 \text{ \AA}$ である。

図2.60は各試料のSEM像である。2223相が板上に成長している。黒色部は不純物相である。特徴的なこととして、試料3 (図2.60(b)) で明るい線状の領域 (矢印部) が発生している。SEM-EDXによれば、本領域ではCa-richである。詳細に観察すると、これとよく似た領域が、非常に小さいけれども、試料2 (図2.60(b))

にも生じている。

HRTEM観察によれば、この領域は非晶質の板状領域として同定される。図2.61は1例として、試料3内に見られた非晶質領域である。本領域は2223相のc面に平行に生成することが分かる。TEM-EDXにより、本領域はCa-richであることが確認された。

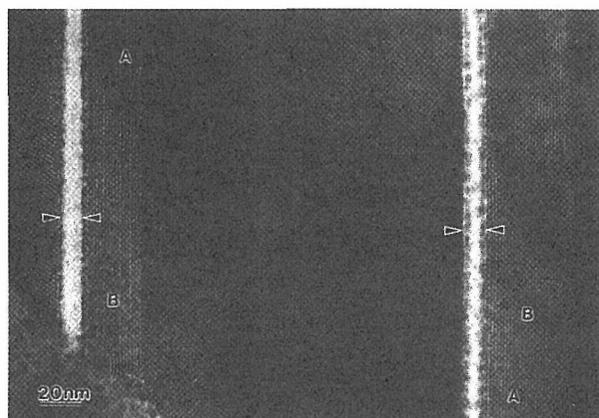


図2.61 (Bi,Pb)-2223相主成分試料3における薄板状非晶質領域の生成。構造変調波の向きは領域AとBで90°異なる。

(3) Ag被覆Bi-2223テープ内の微細構造³⁾

Ag被覆Bi-2223テープ内にも非晶質領域が観察され

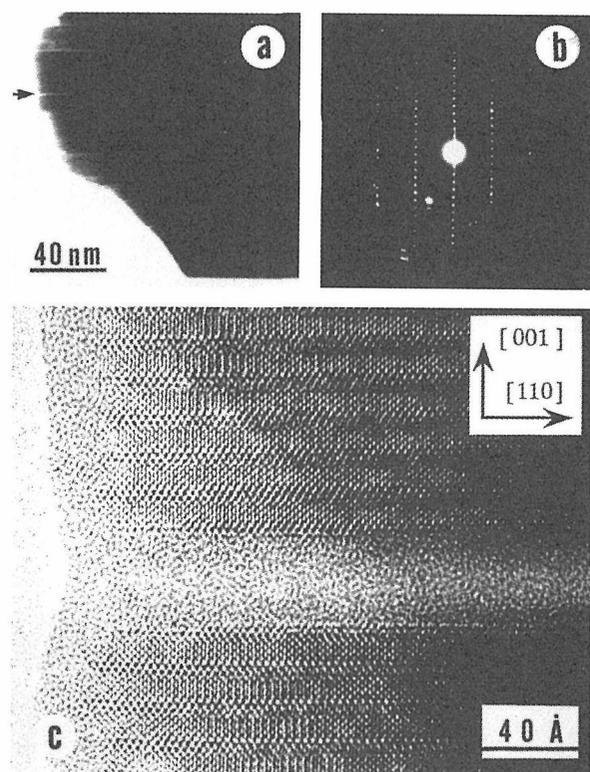


図2.62 (a)：Ag被覆2223相テープのTEM像。(b)：(a)に対応する電子回折像。(c)：(a)における矢印部の拡大像。

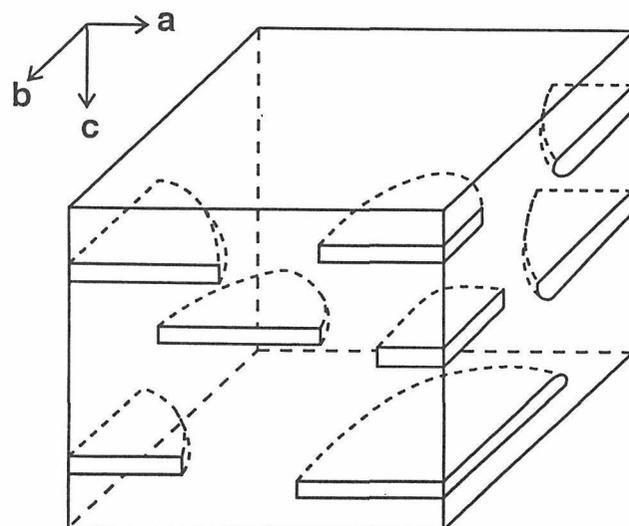


図2.63 円盤状の非晶質領域の分布の3次元モデル。

た。TEM用の薄膜は粉砕法により作成した。すなわち、テープを切り開いて取り出した2223相を乳鉢内で軽く粉砕し、得られた結晶片をマイクログリッド上に固定して観察した。図2.62(a)は結晶片の全体像である。端部は一律でなく、小さいクラックが発生していることが分かる。(b)は対応する電子回折像である。これより電子ビームは2223結晶の[110]方向に入射していることが分かる。(c)は(a)の一部を拡大したHRTEM像である。これより、1) 結晶内の原子配列は2223相に相当する¹³⁾、2) クラック内部は非晶質物質で充満されている、ことが分かる。TEM-EDX分析によれば、非晶質はCa-richである。一般に、非晶質領域は2223相のc面に平行であるが、サイズは小さく、板状に大きく広がっていることはない。したがって、本領域の分布をモデル的に書けば図2.63のようであり、小さな円盤状の非晶質領域が試料内に分散している。

本テープの J_c は被覆用Agへの合金添加量に強く依存する²⁾。 J_c の値が小さい試料の場合には、上のような非晶質領域の発生は認められなかった。

(4) ま と め

(2)で述べたバルク結晶内で観察された非晶質領域と、(3)のAg被覆Bi-2223テープで観察された非晶質領域とは形状および組成においてよく一致した。このことから両者が同じものであると考えられる。本非晶質領域の成因としては、局所的にCaが多いために最初に熔融し、非晶質として凝固したことが考えられる。

Liuらは、Ag被覆Bi系超伝導体テープにおける J_c の向上の原因を転位であるとしている⁷⁾。一方、我々の観察では、テープ内で転位密度が特に増大することは認

められなかった。イオン照射により円筒状の非晶質領域が生成し、 J_c が増大するという結果⁸⁻⁹⁾を考慮すると、本研究で見出された小さな円盤状の非晶質領域の生成が磁化の強さおよび J_c の向上に対して本質的に重要である、すなわち、これがflux pinningの働きをされると考えられる。

参考文献

- 1) K. Heine, J. Tenbrink and M. Thoner, Appl. Phys. Lett. 55 (1989) 2441.
- 2) K. Sato, T. Hikata, H. Mukai, M. Ueyama, N. Shibuta, T. Kato, T. Masuda, M. Nagata, K. Iwata and O. Mitsui, IEEE Trans. Magn. 27 (1991) 1231.
- 3) Y. Tanaka, M. Ishizuka, L.L. He, S. Horiuchi and H. Maeda, Physica C, in print.
- 4) Y. Yamada, K. Jikihara, T. Hasebe, T. Yanagiya, S. Yasuhara, M. Ishihara, T. Asano and Y. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) L456.
- 5) Y. Tanaka, M. Ishizuka, F. Matsumoto and H. Maeda, Adv. Cryo. Eng. 40 (1994) 153.
- 6) Y. Tanaka, M. Ishizuka, F. Matsumoto and H. Maeda, to be appeared in Proc. Appl. Supercond. Conf (Boston, 1994).
- 7) T. Hikata, K. Sato and H. Hitotsuyanagi, Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1990) L80.
- 8) H.K. Liu, Y.G. Guo, S.X. Dou, S.M. Cassidy, L.F. Cohen, A.D. Caplin and N. Savvides, 213 (1993) 95.
- 9) A.P. Malozemoff, R. Wheeler, W.L. Carter, G.N. Rilwy Jr., M.A. Kirk, L. Civale and A.D. Marwick, Adv. Cryo. Eng. 40 (1994) 25.
- 10) H. Kumakura, H. Kitaguchi, K. Togano, H. Maeda, J. Shimoyama, S. Okayasu and Y. Kazumata, J. Appl. Phys. 74 (1993) 451.
- 11) X.J. Wu, S. Horiuchi, L. Ben-dor, and H. Diab, J. Solid State Chem. 87 (1992) 82.
- 12) S. Horiuchi, M. Hirasaka, M. Tsutsumi, K. Kosuda, M.Y. Szerer and L. Ben-dor, Microsc. Res. Tech. 30 (1995) 258.
- 13) S. Horiuchi, Fundamentals of High-Resolution Transmission Electron Microscopy, North-Holland, Amsterdam, 1994.

2.2 超高分解能超高压電子顕微鏡の開発と応用

2.2.1 超高分解能超高压電子顕微鏡の基本性能

(1) はじめに

無機材質研究所においては、1976年の導入以降稼働してきたH-1250型超高压電子顕微鏡(日立:粒子分解能 2\AA)に替わる2号機として、H-1500型超高分解能超高压電子顕微鏡(日立:粒子分解能 1\AA)を1990年春に導入した¹⁻⁵⁾。1号機のH-1250は無機材料の構造研究に多大の成果を挙げてきたが、1980年代後半に入り市販の200-400kV電頭の粒子分解能が大幅に向上し遂

に 2\AA を切るに到って、高分解能専門装置としての存在理由はほぼ失われてしまった。このような背景で我々は粒子分解能 1\AA を目標とした新たな超高压電子顕微鏡の建設の可能性を模索してきたが、1988年に開始された「超伝導研究マルチコアプロジェクト」の中核設備として認められたことで実現に至った。その外観写真を図2.64に示す。

さて良く知られているように、高分解能電子顕微鏡法による結晶構造像の分解能(いわゆる点分解能)は、

$$dp = 0.65 C_s^{1/4} \lambda^{3/4} \quad (1)$$

で与えられる⁶⁻⁸⁾。ここで C_s は対物レンズの球面収差係数で一般にmmのオーダーである。 λ は入射電子線の波長であり、加速電圧を上げて高速にする程波長は短くなる。(1)式による分解能値 dp を400-1300kVの間の各加速電圧に対してプロットしたのが図2.65である。現在の技術レベルにて実現可能な C_s の値を考慮すると、市販の中型装置(300-400kV)では 1\AA という超高分解能を得るのは事実上不可能と思われる。また1000kVにおいても C_s を1mm以下に抑えるのは困難であるから、結局現時点で 1\AA の点分解能を表現するためには、1300kV前後の加速電圧を採用し C_s を1.5-2mmに抑えるのが最も現実的なアプローチであると考えられ

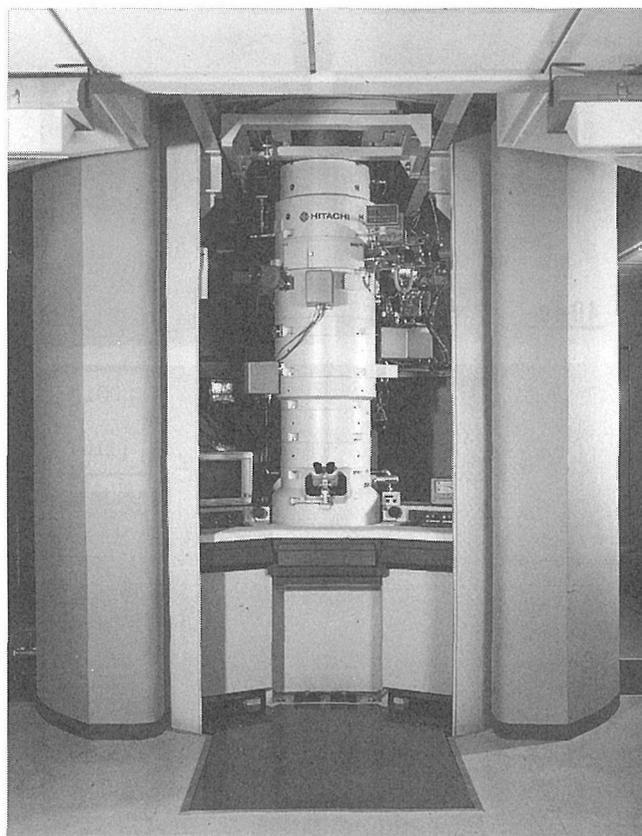


図2.64 1990年にマルチコアプロジェクトにて導入された、超高分解能超高压電子顕微鏡(H-1500)の鏡体部分の外観写真。

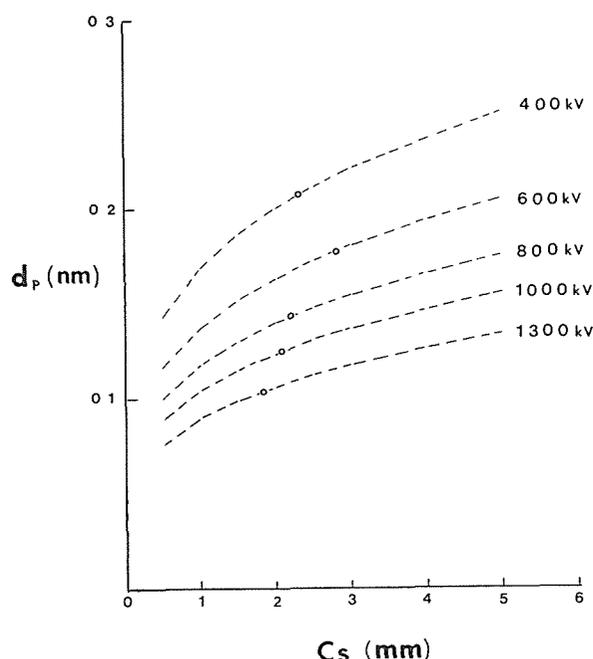


図2.65 400~1300kVの各加速電圧における、対物レンズ球面収差係数 (C_s) と点分解能 (d_p) の関係。丸印は各電圧でのH-1500の性能値を示す。

た。我々はこうした認識に基づいて、分解能1Åの新しい1300kV電子顕微鏡(日立:H-1500型)の開発を行なったものである。H-1500は導入後の最終調整や基本データ(ZrO_2 の酸素原子の観察やSiの構造像等)の収集に約1年を費やした後、1991年春から超伝導体研究のための装置として本格的に稼働を開始している。本項ではこの新しい超高分解能超高压電子顕微鏡の概要と応用例を紹介する。

(2) H-1500の基本性能

表2.4に装置の概要を、また表2.5に主な性能パラメータをまとめてある。本装置の基本的な特徴は下記の通りである。

- 粒子分解能1Åを1300kVにて実現した。
- 1300kVから400kVの間で5つの標準電圧が設けられ、試料厚みや電子線損傷等の条件に応じて加速電圧を選ぶことができる。
- 高分解能観察(トップエントリー式, $\pm 25^\circ$ 傾斜)の他、極低温冷却(サイドエントリー式, 約20Kまで)が可能である。
- TVシステムにより高分解能電顕像のCRT上での直接観察とビデオや光ディスクへの動的および静的記録ができる。またTVシステムから入力された画像のデジタル画像処理や電顕像のシミュレーションが出来る。

表2.4 H-1500の装置概要

標準加速電圧 (kV)	1300, 1000, 800, 600, 400 1500 (電圧印加のみ)
試料ステージ	Top-Entry (高分解能: $\pm 25^\circ$ 軸傾斜) Side-entry (冷却実験用: Gatan液体窒素用及び液体ヘリウム用の2台)
真空排気系	完全オイルフリーシステム 真空度: 5×10^{-6} Pa (試料近傍) 8×10^{-7} Pa (加速管)
最高倍率	150万倍 (直接倍率) 3000万倍 (TVシステムモニター上)
TVシステム	Gatan, Model-676 (PEELS Compatible)
電子線エネルギー分光	Gatan, Model-680 (Parallel EELS)
画像処理	Macintosh Quadra840AV 画像処理ソフト (NIH Image VDM他) シミュレーションソフト (Mac Tempas) 画像取り込み (Kodak Megaplug CCD Camera) Silicon Graphics/ IRIS (Indigo) 3次元構造モデリングソフト (CERIUS/Crystals他) シミュレーションソフト (CERIUS/HRTEM) 画像処理ソフト (Semper 6 plus)

表2.5 H-1500の各電圧での性能パラメータ

加速電圧 (kV)	波長 (Å)	C_s (mm)	C_c (mm)	シェルトツァー条件 (Å)	粒子分解能 (Å)
1300	0.0071	1.85	3.42	430 (under)	1.04
1000	0.0087	2.07	2.97	500 (under)	1.25
800	0.0102	2.20	2.66	570 (under)	1.43
600	0.0125	2.84	2.32	720 (under)	1.78
400	0.0164	2.35	2.12	750 (under)	2.08

- オイルフリーの清浄真空排気システムを採用しており、通常の観察では液体窒素トラップの使用を要しない。

(3) 装置各部の特徴

(a) 高圧系 (2重タンク方式の採用)

最高使用電圧は1300kVであるが、コンデイショニングのため1500kVまで昇圧可能である(これがH-1500の命名理由である)。高電圧発生系(CW回路等)の交流部と直流部が加速管等の直流部に電気磁気部に影響するのを避けるため、最近の超高压電顕では交流部を別のタンクとして並列に配置しているが、スペースを多く必要とする等の問題がある。そこで今回は新しい試みとして図2.66に模式的に示す様に、加速管や分割抵抗等の直流部をエポキシ樹脂製の特殊タンク(イン

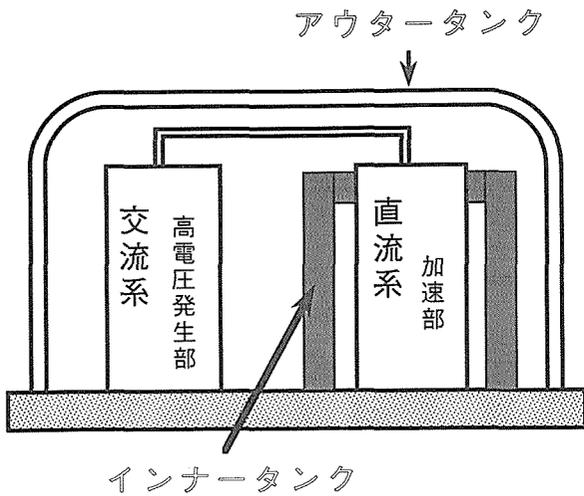


図2.66 H-1500において始めて採用された「インナータンク」方式の模式図。

ナータンク)の中に収めることにより、CW回路やフィルターコンデンサー等の交流部からの電磁氣的誘導効果の遮断を計った。これにより $3 \times 10^{-7}/\text{min}$ の電圧安定性 (1300kV) を実現することができた。この新しい方式は「2重タンク方式」あるいは「tank in tank方式」と呼ばれ、阪大と日立の共同研究から生まれたアイデアを先行的に実施したものである。

電子銃には単結晶 LaB_6 が用いられ、6個まで真空を破ることなく交換することが可能である。電子銃からのイオン照射による試料損傷を防止するため、加速管の直下で電子線経路を振らせ、直進するイオンビームを遮断するよう設計されている。高圧タンク内部の絶縁ガスとしては従来フロン12系が用いられてきたが、H-1500においては六フッ化硫黄 (SF_6) が採用されている。

(b) レンズ系

最も重要な対物レンズのパラメーターは表2.5にも示すように、1300kVにおいて球面収差係数 C_s が1.85 mm, 色収差係数 C_c が3.4mmである。ここで球面収差係数 (C_s) はビーム傾斜に伴う像位置のずれ量から、また色収差係数は試料位置を上下した際のフォーカスのずれを補償するのに要する加速電圧と対物レンズ電流の変化量から計算した。色収差に起因するフォーカスの不安定度 (Δ) をおよそ100 Å, 照射角 (α) を0.3mradと仮定した場合のシェルトナー条件 (430 Åアンダーフォーカス) でのコントラスト伝達関数 (CTF) は図2.67のようになり、CTFが最初にゼロとなる点 (所謂 first zero: 矢印) から求められる粒子分解能 (d_p) は約1.04 Åとなる。また先に図2.65で示したように、一番低い400kVでも約2 Åの分解能を得ることができる。

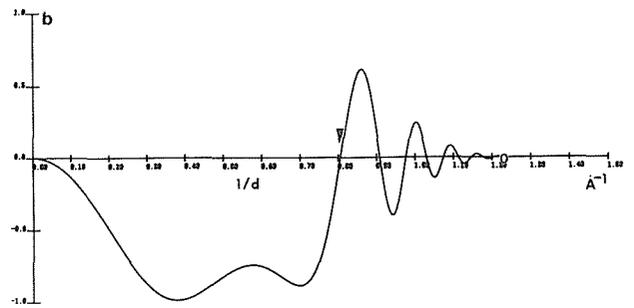


図2.67 1300kVにおけるコントラスト伝達関数カーブ。矢印で示す「First zero」点の位置より、点分解能が約1.04 Åであることが示される。

(c) 真空排気システム

完全オイルフリーの真空排気系を採用している。加速管は1000 (liter/sec) のスパッタイオンポンプ (SIP) で排気され真空度はおよそ 5×10^{-7} Paである。一方レンズ系の排気は500 (liter/sec) のSIPと420 (liter/sec) のターボ分子ポンプ (TMP: 磁気浮上型) により排気され、試料室近傍の真空度はおよそ 5×10^{-6} Paである。カメラ室の排気や試料の予備排気等にも全てTMPが用いられている。試料の極く近傍には液体窒素で冷却されたコールドトラップが用意されているが、通常はこれを用いなくとも観察中の試料の汚染はほとんど見られない。

(d) TVシステム及び画像処理システム

TVシステムにはYAGシンチレーターと光学ファイバーを用いたCCDシステムが採用され、直接倍率の約20倍の拡大像をモニターで観察できる。画像信号はビデオテープ等に記録すると同時に、直接コンピューター (Macintosh) に入力し、画像処理を行うことができる。Macintosh上の画像処理ソフトとしてNIH Image VDM, 電顕像シュミレーションソフトとしてMacTempasが主に使用されている。MacintoshにはDigital CCD Camera (Kodak Megaplug) を用いてネガフィルムからの画像入力も可能になっている。このほかにSilicon Graphics社製ワークステーションが3次元構造モデリング等に用いられている。現段階での画像処理システムの概要を図2.68に示す。

(e) 除震システム

従来の日立製超高圧電顕と同様、H1500においてはつり下げ方式の除震システムが採用されている (図2.69)。装置を支えるコンクリート基礎は、1号機では後付けの中空の柱に砂を充填したものであったが、今回は床の鉄筋コンクリート基礎をそのまま立ち上げ極めて強固なフレームワークを形成した。さらに1階の

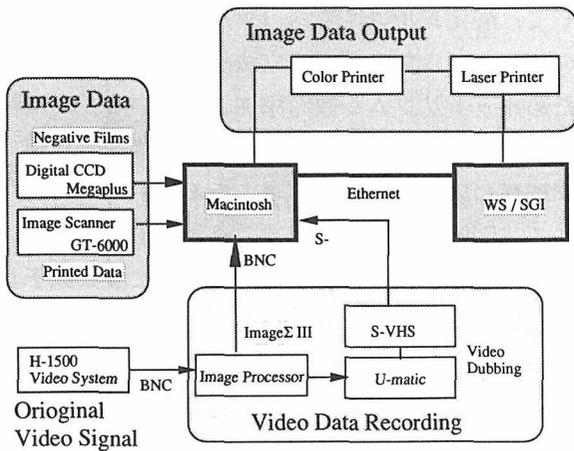


図2.68 H-1500の画像データ処理システムの模式図。

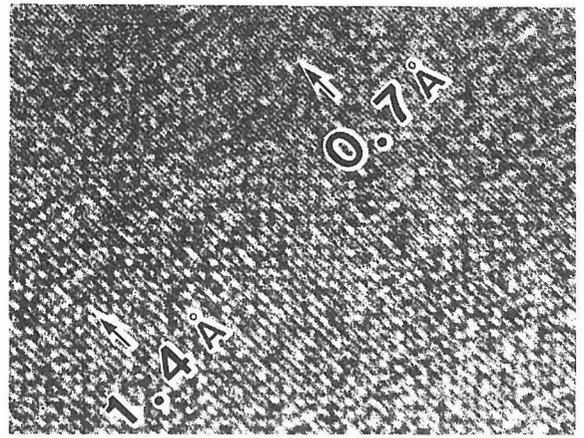


図2.70 H-1500にて撮影された金の格子像。
(440)面に対応する 0.7\AA の格子縞が観察されている。

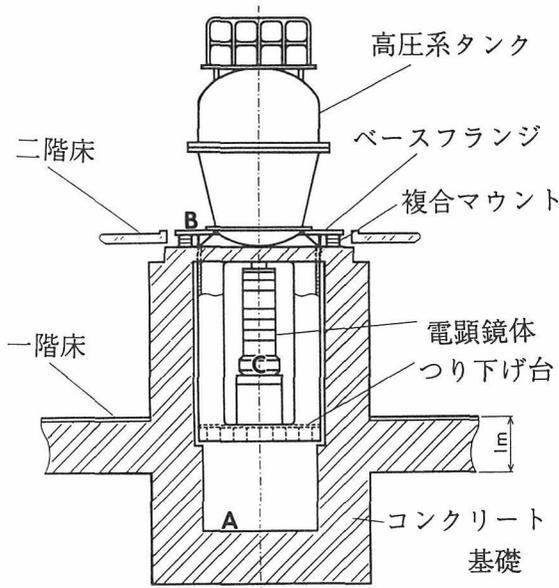


図2.69 H-1500のつり下げ防振システムの模式図。

床自体も約1m厚みのコンクリート基礎を打っている。装置の全重量(約20トン)はフレームワーク上の震動吸収体(複合マウント)を介して重心位置(ベースフランジ)で支えられている。我々はコンクリート基礎(A)、ベースフランジ(B)及び鏡体(C)の各点で詳しい震動の測定を行なったが、こうした除震システムを採ることによって、地盤の固有振動をはじめとする外部振動の鏡体への影響はほとんど除かれていることが確認された。

2.1.4 高分解能電顕像の一例

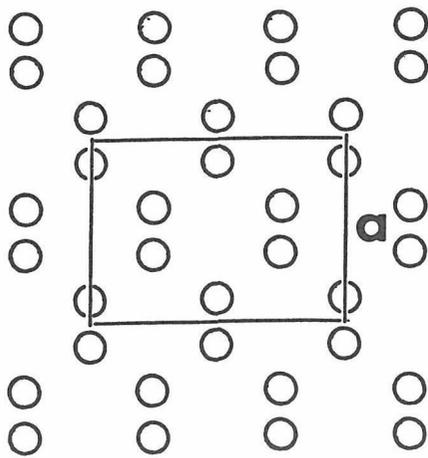
(1) 金の 0.7\AA 格子像

試料厚みやフォーカス等の撮影条件を緩やかにして、その装置としてぎりぎり分解視できる格子面間隔の値

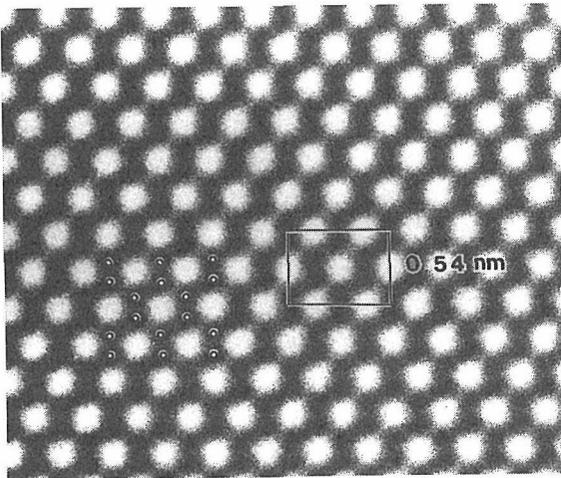
を「格子分解能」と呼び、結晶構造像撮影条件下での分解能(点分解能)とは区別される。一般に格子分解能の値は電子顕微鏡装置の機械的、電気的安定性の目安となり、点分解能より小さな値となる。図2.70の右半分領域には本電顕で撮影された、 0.7\AA 格子像、即ち金の(440)格子像が示されている。この格子像は二つの220反射同志の干渉によるいわゆる「2分の1周期像」であり、元の結晶構造との一対一対応はないものの、本電顕の極めて安定した力を反映している。この像から本電顕は少なくとも 0.7\AA の格子分解能を有するということができる。

(2) シリコンの原子像

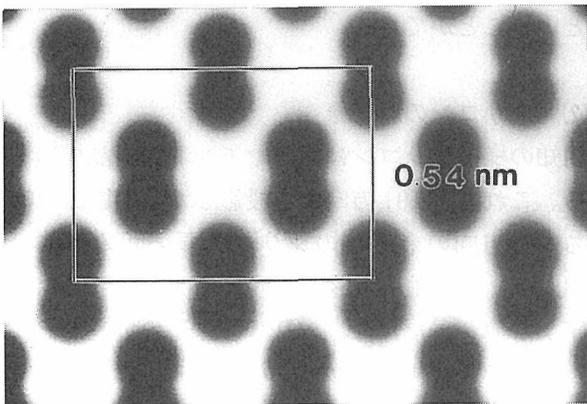
周知の様にシリコンはダイヤモンド型結晶構造を有する。これを[110]方向から投影したのが図2.71(a)である。縦方向の最近接のシリコン原子間の距離は約 1.34\AA となる。従来の透過型電顕では点分解能がこの数字より悪かったため、シリコン原子の位置を個々の黒点として観察することは不可能であった。そこで従来は少し厚い試料で、シェルツァー条件以上のアンダーフォーカスで写真を撮ることにより、シリコン原子位置が白い点として写るような、即ち白黒逆転した電顕像を観察していた¹³⁾。これに対して本電顕では図2.71(b)に示すように、シリコン原子位置を個々の黒点として観察することができる。隣り合う2つのシリコン原子は互に完璧には分離されず、ダンベル状のコントラストを呈しているが、これは図2.71(c)のコンピューターシミュレーションの結果と良く一致した。



(a)



(b)



(c)

図2.71 シリコンの(a)結晶構造モデル、(b)H-1500にて撮影された高分解能電顕像、及び(c)コンピューターシミュレーションの結果。

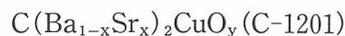
(3) ジルコニアにおける酸素原子の観察

先に述べた様に、本電顕の建設目的の一つは、各種セラミックス材料における酸素原子位置を直接観察することにあつた。勿論第一の目標は高温超伝導酸化物中の酸素原子位置の観察であるが、我々はその前段階

として、酸化ジルコニウム（ジルコニア）中の酸素原子の観察を試みた。試料は立法晶ジルコニアで安定化のためイットリウムが数%添加されている。本試料をテストサンプルとした理由は、構造が比較的単純で、酸素観察の成否の判定が容易であると考えられたためである。図2.72(a)に結晶構造のc軸投影図を示す。4つのジルコニウムの作る正方形の中心に酸素原子があり、投影方向に酸素はジルコニウムの倍の密度で並んでいる。最近接のジルコニウムと酸素の水平距離は約1.7オングストロームである。図2.72(b)に本電子顕微鏡で撮影された高分解能電顕像（1000kV）を示す。強い黒点及び弱い黒点の規則的配列が観察されるが、これは各々ジルコニウムと酸素原子の位置に対応していると解釈される。これを確認するために、計算機による電顕像のシミュレーションを行なったのが図2.72(c)であるが電顕像との良い一致が見られた。なお本報告書で別途述べられるように、酸素原子の直接観察はその後Y-Ba-Cu-O系超伝導体についても行われた。

(4) 炭素基 (CO₃) を含む新超伝導体の観察

上記の酸素の観察に成功した後、我々は更に軽い元素である「炭素」の配列の直接観察を試みた。試料はNTTグループが発見した超伝導体 (Ba_{1-x}Sr_x)₂CuO₂(CO₃)⁹⁾、図2.73(a)にH-1500で撮影された高分解能電顕像（800kV）を示す¹⁰⁻¹¹⁾。最も強い黒点は強いBa並びにSrで、ペロブスカイト基本構造のAサイトを平均的に占めると考えられる。4つの黒点に囲まれた位置は、やや強い黒点（記号Cu）と弱い黒点（記号C）がc軸方向に交互に繰り返しているが、前者が銅、後者がCO₃基に相当すると考えられる。即ち本結晶はペロブスカイト型の基本構造において、いわゆるBサイトが銅とCO₃基で交互に占められ、c軸方向に2倍の長周期を有していると考えられた（図2.73(b)参照）。本構造モデルは更に粉末中性子回析のリートベルト解析により再確認、精密化された。なお本化合物は本報告書の略記法に従えば、



と記述することもできる。炭素基を含む超伝導体は最近の最もホットな話題の一つであり¹²⁾、今後もその構造解明にH-1500が大いに威力を発揮するものと期待される。

参考文献

- 1) Y. Matsui et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 30, L64 (1991).

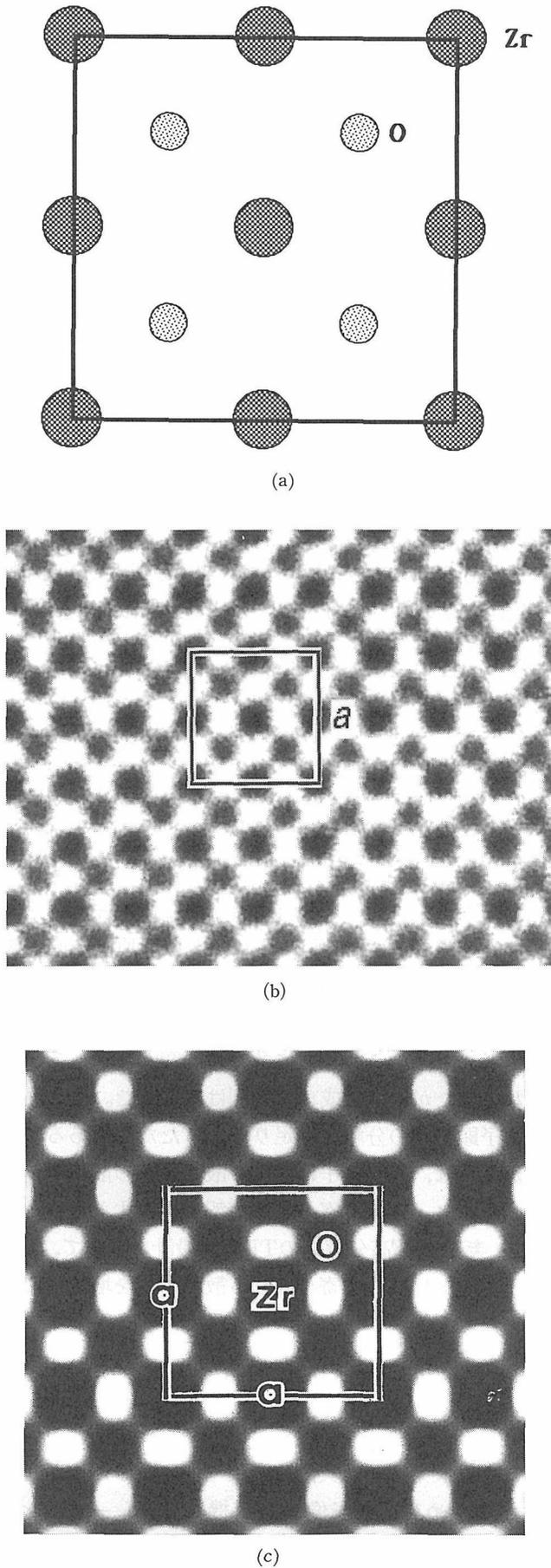


図2.72 ジルコニア (ZrO_2) の(a)結晶構造モデル, (b)高分解能電顕像, 及び(c)コンピューターシミュレーションの結果。

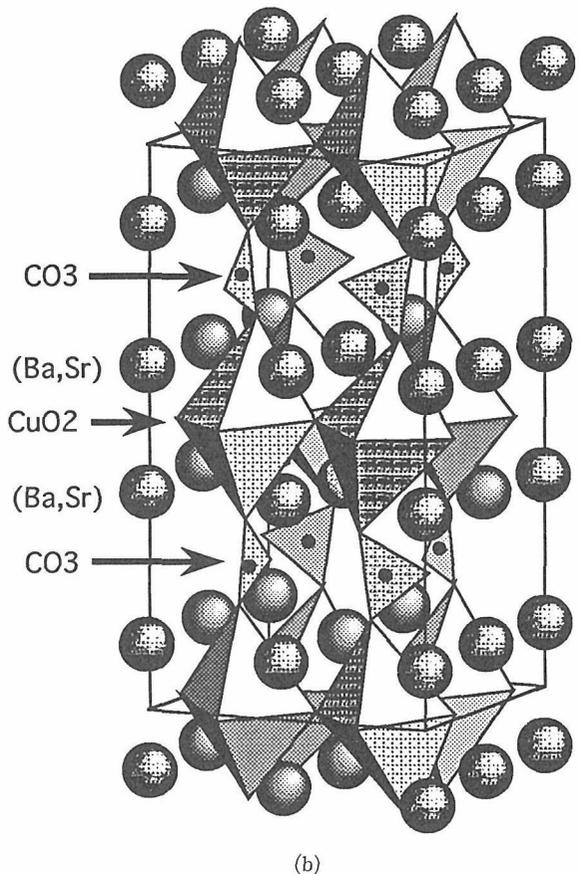
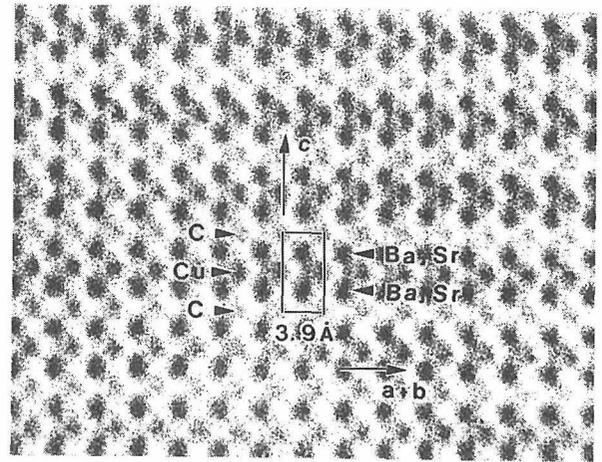


図2.73 NTTグループにて合成された初めての炭酸塩超伝導体 $(Ba_{1-x}Sr_x)_2CuO_2(CO_3)$ の(a)高分解能電顕像と(b)結晶構造モデル図。(a)で記号C及びCuはそれぞれ炭素及び銅の占有位置を示す¹⁰⁾。

- 2) Y. Matsui et al.: Ultramicroscopy 39, 8 (1991).
- 3) S. Horiuchi et al.: Ultramicroscopy 39, 231 (1991).
- 4) 松井良夫他: 表面科学, 12, 157 (1991).
- 5) 松井良夫, 堀内繁雄: 電子顕微鏡 27, 181 (1992).
- 6) 松井良夫: 表面科学 10, 103 (1989).
- 7) 松井良夫: 電子情報通信学会誌 71, 68 (1988).
- 8) 松井良夫: 材料科学 31, 226 (1994).
- 9) K. Kinoshita & H. Yamada: Nature 357 (1992) 313.

- 10) F. Izumi et al.: Physica C196 (1992) 227.
- 11) 松井良夫：化学，47巻（1992）492.
- 12) 松井良夫，秋光純：NSMF NEWS 39, 6 (1993).
- 13) J.L. Hutchison et al.: Inst. Phys. Conf. Ser. No. 61, 357 (1981).

2.2.2 Y系高温超伝導体における酸素原子の直接観察

(1) はじめに

Y系高温超伝導体は一般に $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ （通常 $0 < x < 1$ ）で表される。この結晶の構造は $0 < x < 0.65$ の範囲では斜方晶系， $0.65 < x < 1$ では正方晶系で $a = b = 3.86 \text{ \AA}$ および $c = 11.7 \text{ \AA}$ である。図2.74¹⁾からわかるように，これは層状構造であり， c 軸方向に沿って各結晶面が， $BaO/CuO_2/Y/CuO_2/BaO/CuO_y$ のように積層している。本結晶の特徴は超伝導特性が酸素原子の含有量に著しく依存することである。その1例として，図2.75は超伝導臨界温度と T_c と x との関係¹⁾を示す。基本的な構造は結晶系に依存せず図2.74のようであるのに， T_c がこれほど変化するのは， CuO_y 面上の酸素原子がある規則性をもって欠落している、いかえれば，酸素原子が何か特別な仕方で分布している、ということを示唆する。

CuO_y 面内の酸素原子の分布に関して，熱力学的な考察および計算に基づいて，斜方晶系の場合には $-Cu-O$ -鎖が規則的に，一方，正方晶系の場合には局所的に形成される，というモデルが提案されている²⁾。また，よく知られているように， CuO_y 面への酸素の導入は CuO_2 面への正孔の発生を促す。この正孔は超伝導電流

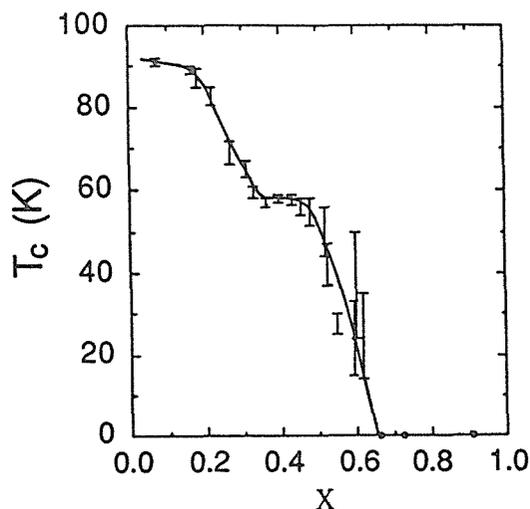


図2.75 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 結晶における超伝導臨界温度 T_c と組成 x の関係¹⁾

を担うものである。したがって，酸素原子が CuO_y 面上で実際にどのように分布しているかを知ることは極めて重要である。

我々はこの問題を解決するために，酸素原子を直接観察できる超高分解能の透過型電子顕微鏡を開発し³⁾，その分布を直視することを試みた。以下において，酸素原子を直接観察するための電子顕微鏡の基本的結像条件および得られた観察結果を示す。

(2) 電子顕微鏡による酸素原子の結像条件

透過型電子顕微鏡 (TEM) により酸素原子を直接観察することは，材料開発研究の上から重要であると同時に，TEMの高分解能化が目指す究極の目標であった⁴⁾。もちろん，これまでに多くの研究者によって試みられてきたが，未だ成功した例は無かった。その理由は電子顕微鏡の分解能が足りなかったためである。いかえれば，入射電子に対する酸素原子の散乱能が小さいために，結像に寄与する情報が少なすぎたからである。新しい超高分解能のTEMの設計に際して，最大のポイントは結像に寄与しうる散乱情報を増やすことであった。図2.76は各元素の原子散乱能を示す。これより，分解能限界が 2 \AA から 1 \AA に向上すると，結像に寄与する情報量はCuでは約2倍に，一方酸素では約2.5倍に増える，ことが分かる。このような情報量の増大に伴い酸素原子が実際に観察可能になるか否かを判定するために，格子像の計算機シミュレーションを行った。計算に用いた構造モデルとしては，図2.74において，過剰な酸素が CuO_y 層内の通常は空いている位置を占有すると仮定した。図2.77は計算結果であり，いわゆる計算像のdefocus-thickness mapを示す。こ

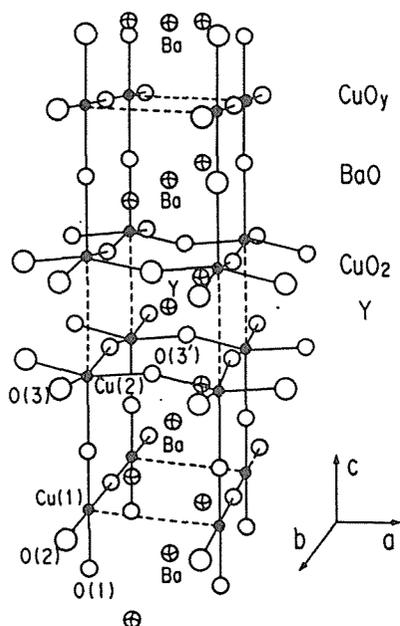


図2.74 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 結晶の構造モデル（斜方晶系）⁸⁾

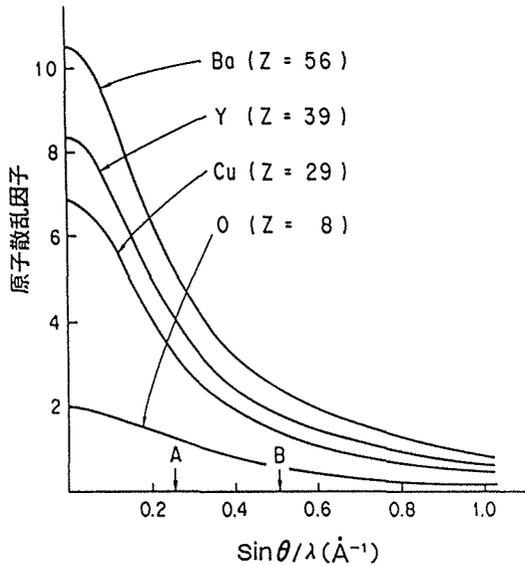


図2.76 各種元素の原子散乱因子。Zは原子番号。矢印AおよびBは $d=2.0\text{Å}$ および 1.0Å に相当する散乱角を表す。 θ はBraggの回折角を表す。

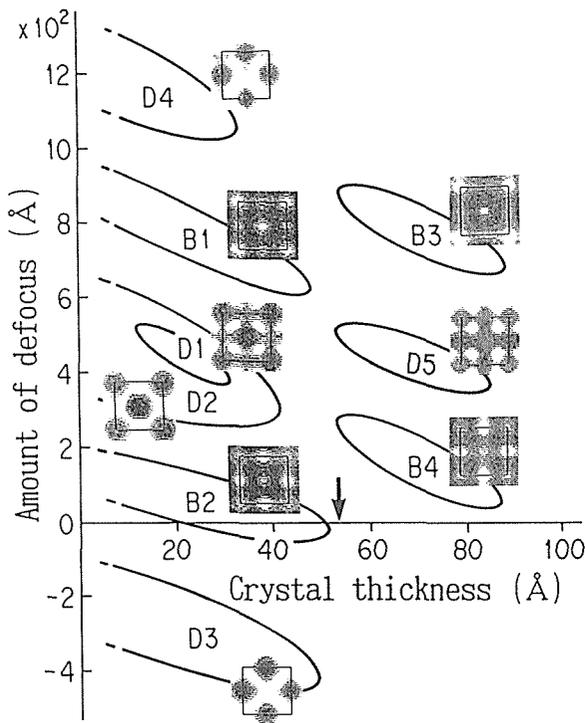


図2.77 Y系高温超伝導体 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$) の高分解能電子顕微鏡像の計算機シミュレーション像。縦軸は焦点はずれ量。横軸は結晶の厚み。電子ビームは $[001]$ 方向に入射。加速電圧 $E=800\text{kV}$ 、球面収差係数 $C_s=2.2\text{mm}$ 、電圧の変動などによる焦点のぼけ量 $\Delta=100\text{Å}$ 、入射ビームの開き角 $\alpha=0.5\text{mrad}$ 。Dはdark-spot像を、Bはbright-spot像を表す。

れより、非常に薄い($<30\text{Å}$)結晶で、Scherzer focus ($\sim 400\text{Å}$ underfocus) の時にのみ、酸素原子は有意な黒点の像コントラストを示すことが分かる⁵⁾。

(3) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.7}$ の結晶構造の決定⁶⁾

まず、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.7}$ 結晶の観察結果を示す⁶⁾。試料は次のようにして作成された⁷⁾。最初に、従来の方法で、原料粉末を大気中にて加熱(仮焼および本焼)して、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ (斜方晶系)を作成した。次に、これを金箔で包み、酸化剤 KClO_3 と共にカプセルに入れ、シールした後、高圧(6GPa)および高酸素圧(KClO_3 の分解による)下で 900°C で加熱・焼結した。生成物の組成は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.7}$ であり、粉末X線回折によれば、正方晶系であった。 $T_c=92\text{K}$ 。本結晶の特徴は酸素量が過剰であることである。なお、少量の不純物相を含むために従来の中性子線回折とリートベルト法の併用による構造解析は困難であり、未だ為されていない。

焼結体を乳鉢上で軽く粉砕して得た結晶片を、TEM観察様のマイクログリッド上に分散・固定した。結晶片より一連の電子回折像(図2.78)を撮影し、格子定数($a=3.87\text{Å}$, $c=11.7\text{Å}$)および空間群($P4/mmm$)を決定した。

次に、新設した超高分解能電子顕微鏡により検鏡した。加速電圧は 800kV である。なお、 1000kV 以上では電子ビームによる照射損傷のために、急速に非晶質化し、撮影が困難であった。図2.79は鋭利なくさび形結晶片の先端の非常に薄い部分に、電子線を $[001]$ 方向に入射させ、Scherzer focus近傍で撮影したものである。直接倍率は35万倍である。

図2.79左下部の挿入写真は、くさび形結晶片の端部を拡大したものである。ここでは、3種の大きさの黒点が認められる。図2.77および図2.80の計算像と比較すれば、最も大きい黒点は重いBa原子(厳密には電子ビームに平行な原子列であり、その3/1はY原子)を、中位の大きさの黒点は比較的重いCu原子(1部は酸素原子であるが、Cu原子に比べて散乱能がはるかに小さいので無視してよい)を、最小の弱い黒点は軽い酸素原子を表している、と考えられる。酸素位置の像コントラストは場所によりばらついている。計算像は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.4-7.7}$ の範囲内で実際の像とほぼ一致する。酸素からの像コントラストの場所によるばらつきの原因の1つは、ビーム照射時間が長かったために損傷が局部的に進んだこと、が考えられる。

本観察の結果をまとめると次のようである；a) 高温超伝導体内の酸素原子をTEMにより直接観察する

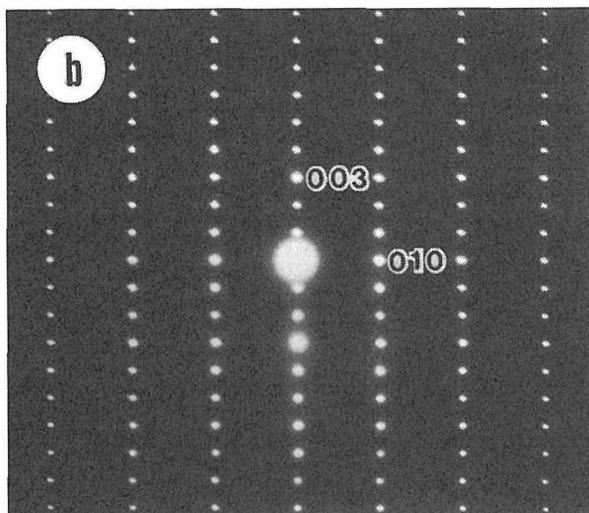
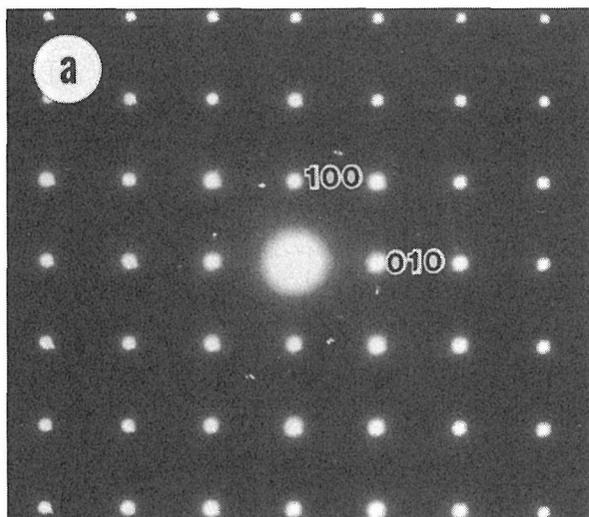


図2.78 YBa₂Cu₃O_{7.7}結晶から電子回折像。電子ビームの入射方向は[001](a)および[100](b)

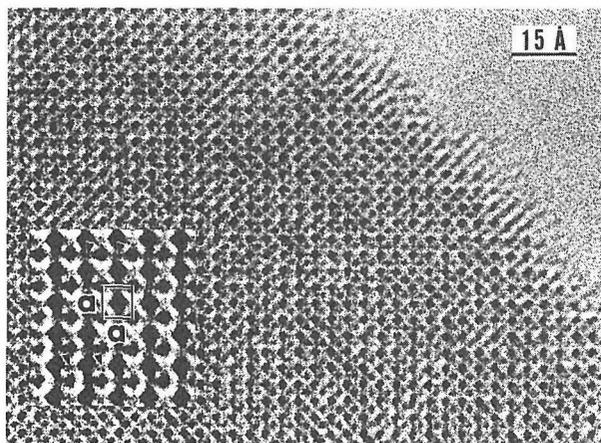


図2.79 YBa₂Cu₃O_{7.7}結晶の超高分解能電子顕微鏡像。[001]方向入射。加速電圧は800 kV。左下部の挿入写真はくさび形結晶が端部の拡大像であり、矢印の先端の小さい黒丸が酸素原子を表す。

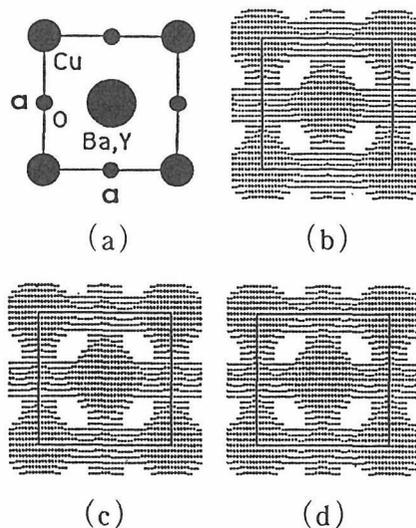


図2.80 Y系高温超伝導体の結晶構造の[001]方向への投射図(a)および計算機シミュレーション像。YBa₂Cu₃O_{7.0}(b), YBa₂Cu₃O_{7.4}(c)およびYBa₂Cu₃O_{7.7}(d)。加速電圧E=800kV, 球面収差係数Cs=2.2mm, 電圧の変動などによる焦点のぼけ量Δ=100 Å, 入射ビームの開き角α=0.5mrad, 結晶の厚みt=23.4 Å, 焦点はずれ量ε=450 Å。

ことができた。酸素原子は軽く、入射電子を散乱する能力が小さいために、これまでのTEMでは観察できなかったが、今回、本超高分解能TEMによりこれが可能となった。b) 本結晶に過剰に導入された酸素原子は、通常は空いている原子位置を占有する、ことが明らかにされた。このことは、[100]入射方向から撮影された、別のTEM写真(図2.81)によっても確認されている。なお、図2.81で酸素原子のコントラストが計算から期待されるものより小さいのは、本結晶方位の場合には酸素原子の一部がTEM鏡体内の真空中に、比較的容易に結晶から放出されてしまう、ためである⁸⁾。

(4) YBa₂Cu₃O_{6.4}における酸素原子の分布の決定⁹⁻¹⁰⁾

YBa₂Cu₃O_{6.4}結晶(Tc=27K)を上と同じ方法で観察した。本結晶はArガス中での加熱(還元処理)により作成したものである。電子回折像(図2.82)から分かるように、観察した結晶片の大部分の領域は斜方晶系であり、一部が擬正方晶系である。

図2.83は結晶片の端部の極めて薄い部分からの超高分解能TEM像である。本写真は強い電子ビームを照射後短時間(<1 min)で撮影することができたために、電子線照射による損傷はほとんど被っていない。

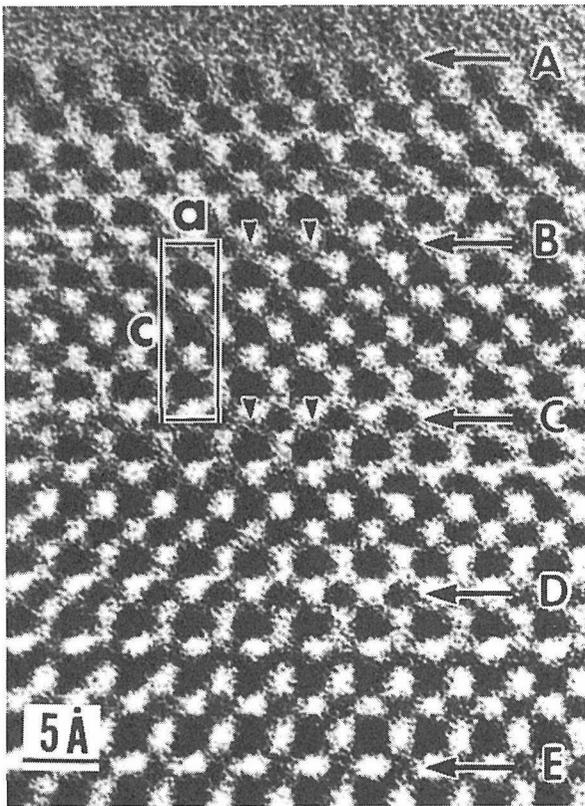


図2.81 YBa₂Cu₃O_{7.7}結晶の超高分解能電子顕微鏡像。電子ビームは[100]方向に入射。加速電圧は800kV。小さい矢印の先端の弱い黒点は酸素原子。

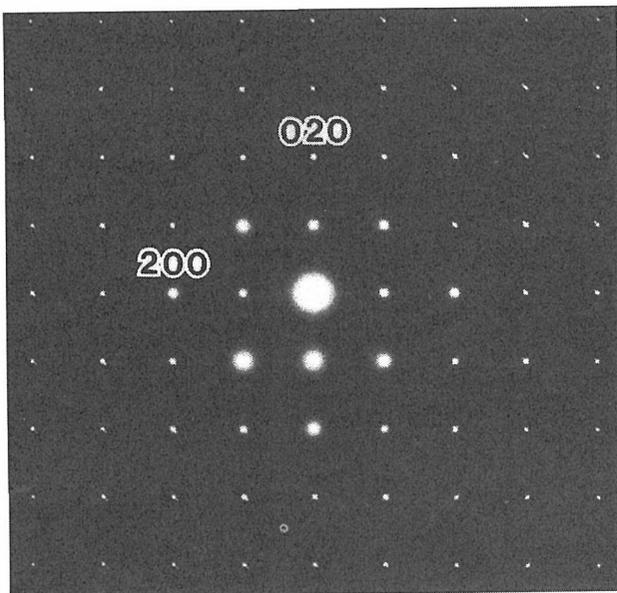


図2.82 Y系高温超伝導体YBa₂Cu₃O_{6.4}結晶からの電子回折像。[001]入射。

YBa₂Cu₃O_{7.7}の場合と同様に、大きい黒点はBa（一部はY）原子列を、中位の大きさの黒点はCu原子の列を、小さい黒点は酸素原子列を表している。これより、後で詳しく述べるように、CuO_y面上の酸素原子は均一

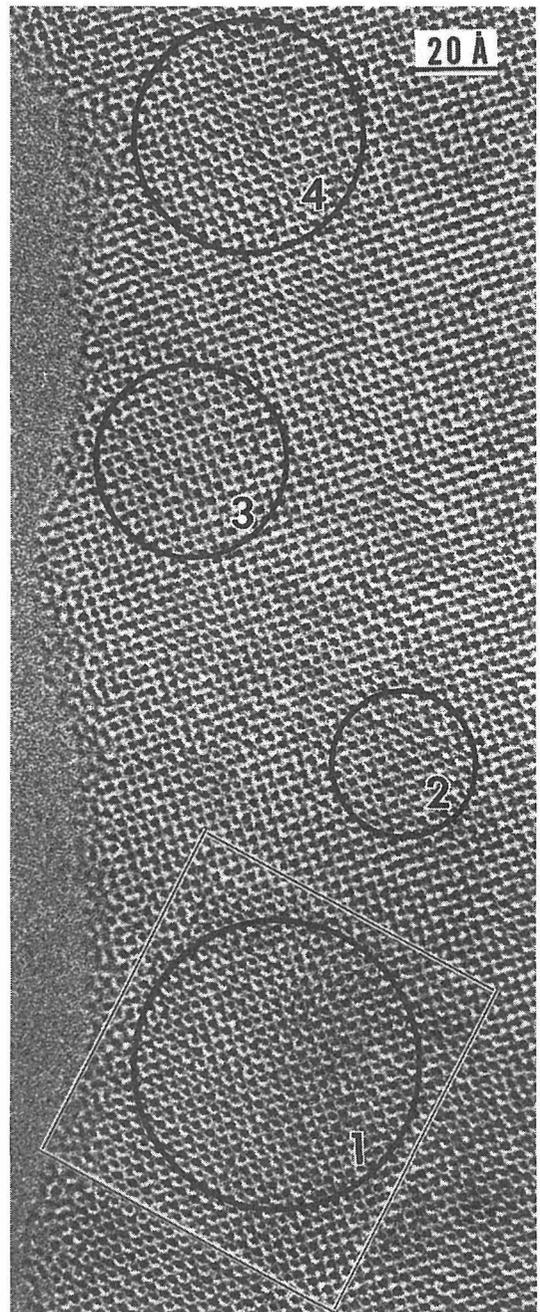


図2.83 Y系高温超伝導体YBa₂Cu₃O_{6.4}結晶の超高分解能電子顕微鏡像。E=800kV。大円はその中で酸素原子がrichな領域を示す。

に分布するのではなく、約100 Å以下の小さな酸素richドメインを形成している、といえる。

図2.84(a)は図2.83の領域1の拡大像である。この領域は比較的大きなドメインを含んでいる。(b)は(a)の解析結果であり、小さい丸はCuO_y面における酸素原子の位置を表している。図の単純化するために、Cu原子の位置は省略されている。図2.84(a)中で弱いながらも明瞭なコントラストを持つ場合には、図2.84(b)中では黒丸で表し、ここに酸素原子が密に詰まっていることを示す。一方、この位置のコントラストが非常に弱い場

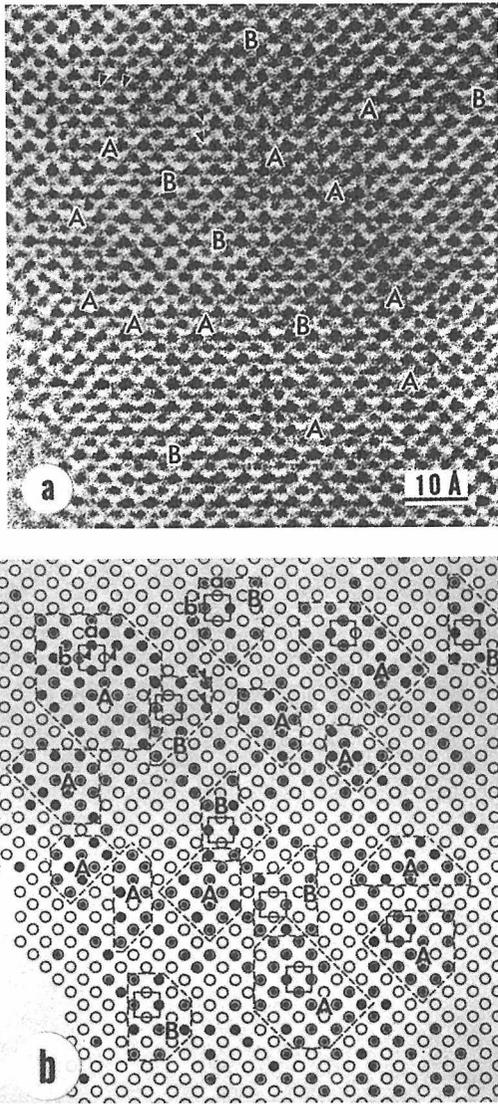


図2.84 (a)図2.83における領域1の拡大像。小さい矢印の先端の黒点が酸素原子である。酸素原子がつくるドメイン内にはクラスター (AおよびB型) が存在する。(b)(a)の解析図。黒円は酸素原子の位置が満たされていることを、白円は空であることを示す。点線はクラスターを表す。A/B = 3/1

合には白丸で表し、ここは空であることを示す。また、中間のコントラストの場合には2重丸とし、この位置の半分は空であることを示す。

図2.84(b)より、ドメインの中にさらに小さい(8-20 Å)集合体(クラスター)が存在すること、および、クラスター内の酸素原子の配列様式には2種類(AおよびB型)ある。A型では可能な酸素位置はほとんどすべて占有されている。これは上の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.7}$ の場合とほぼ同じ構造である。一方、B型ではb軸方向に伸びた-Cu-O-鎖が規則的配列している。これは YBa_2

$\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ 結晶に期待されるものと一致する。本ドメインにおけるクラスターAとBの領域量の比率は約3/1である。このことから、本ドメインおよびその近傍での結晶は擬正方晶系のものであると考えられる。

A/Bの値は各ドメインによって異なり、例えば1/3(図2.85)、3/2(図2.86(a))、3/1(図2.86(b))などである。A/B値が小さいドメインを有する領域では斜方晶系が支配的であるといえる。

1つのドメインと隣のドメインとの間の領域では酸素濃度は低く、少数のクラスターが分散して存在するにすぎない。 CuO_y 面へ導入された酸素原子と CuO_2 面に発生した正孔とは電気的に相互作用するであろうから、ドメインの離散的形式は正孔の不均一分布を招く、と考えられる。もし、これが正しいならば、超伝導電流は本結晶内では局所的に制約される、といえよう。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 結晶の可干渉距離は金属超伝導体のそれに比べて短いことが知られている。これは上に述べた酸素ドメインの形成と関連するかもしれない。さらに、ドメイン外の領域は量子化磁束のピンニング効果を及ぼす可能性が考えられる。

図2.87は本結晶のthrough-focus像を示す。図2.77における計算像による予測と一致して、試料が非常に薄く、かつ、defocus量がScherzer focusのそれに近い時(図2.77にてD1の領域)にのみ、酸素原子列は黒点として解像されている。

(5) 結 び

図2.88は重いBa原子と軽い酸素原子の像強度が結晶厚みと共にいかに変化するかを計算機シミュレーションで検討した結果を示す。電子波は初期強度1で入射するものとする。Ba原子は40 Å以下の厚みの範囲で明瞭に直視できる。一方、酸素原子は結晶が極めて薄い時(<10 Å)はコントラストが非常に弱いので見えず、厚みが10-30 Åの範囲内でのみ有意なコントラストを示す。しかし、金属原子のコントラストに比べれば著しく低い。このように、酸素原子の観察可能な結晶厚みは極めて限定されている。

ここに示した写真は高温超伝導結晶内の酸素原子を直接観察した初めての写真である。特に、図2.83~2.86の観察結果は結晶構造のみならず電子構造に関しても新しい知見をもたらすものであり、高温超伝導の発現機構の解明に寄与するものと期待される。

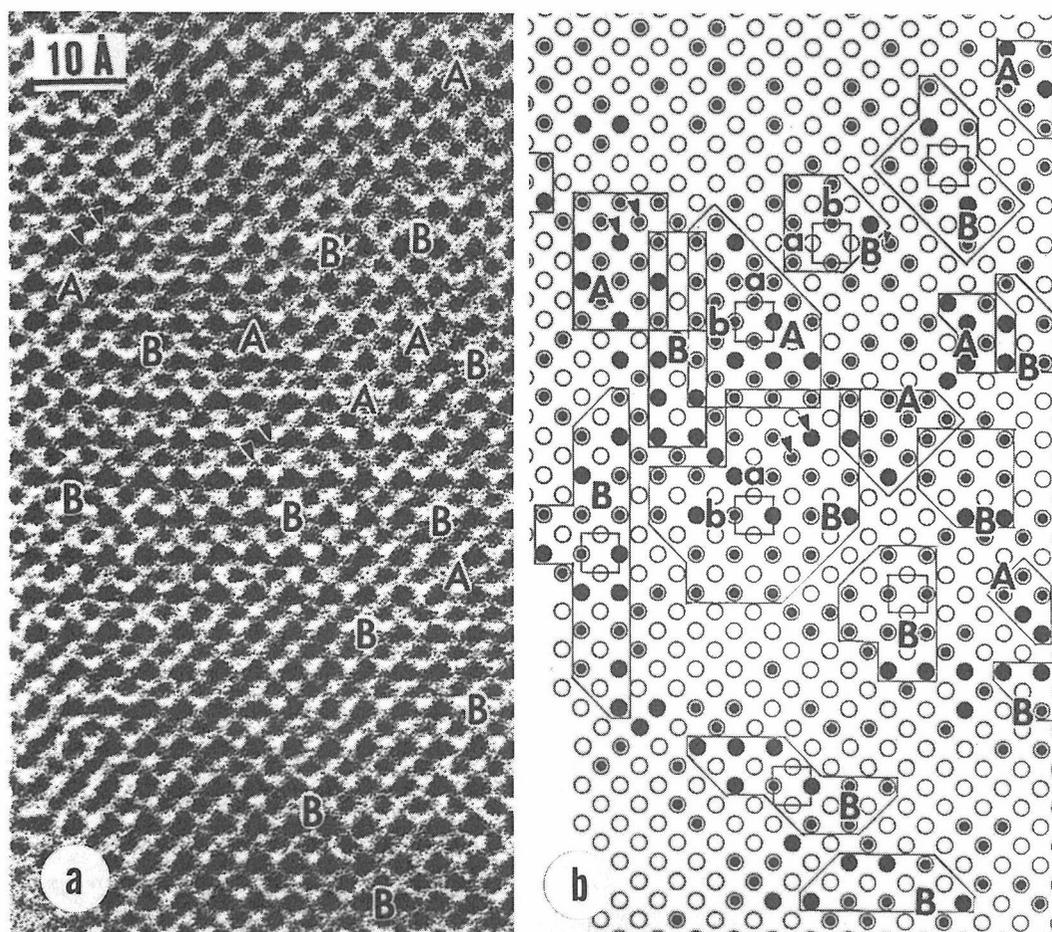


図2.85 (a)図2.83における領域4の拡大像。(b)(a)の解析図。黒円は酸素原子の位置が満たされていることを、白円は空であることを示す。点線はクラスターを表す。A/B=1/3

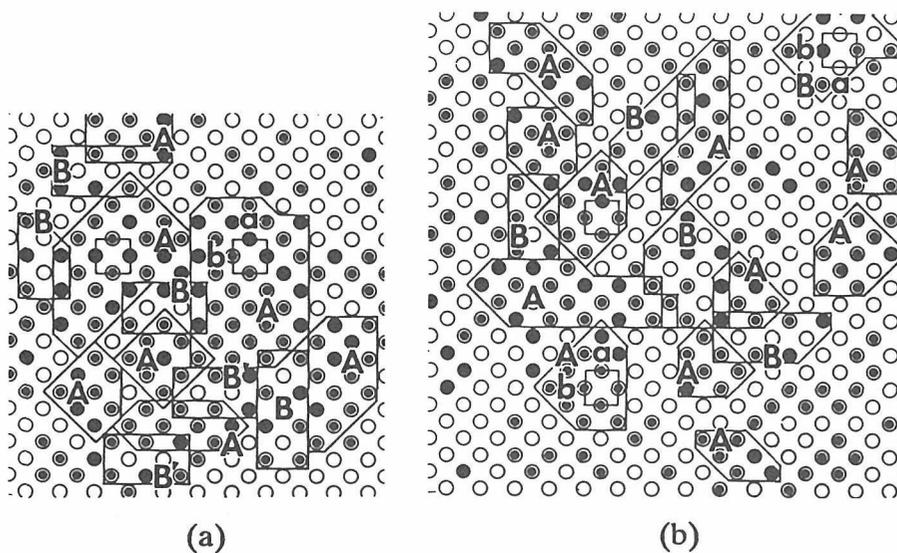


図2.86 (a)図2.83における領域2の解析図。A/B=3/2, (b)図2.83における領域3の解析図。A/B=3/1

参考文献

1) J.D.Jorgensen, B.W.Veal, A.P.Paulikas, L.J. Nowicki, G.W.Crabtree, H.Claus, and W.K.Kwok: Phys. Rev. B 41 (1990) 1863.
 2) H.F.Poulsen, N.H.Andersen, J.V.Andersen, H. Bohr and P.G.Mouritsen: Nature 349 (1991) 594. : 神山 崇: NSMF NEWS No. 28 (1991), p.19.
 3) S.Horiuchi, Y.Matsui, Y.Kitami, M.Yokoyama, S. Suehara, X.J.Wu, I.Matsui and T.Katsuta: Ultramicrosc. 39 (1991) 231; Y.Matsui, S.Horiuchi, Y.Bando, Y.Kitami, M.Yokoyama, I.Matsui and T. Katsuta: Ultramicrosc. 39 (1991) 39.
 4) 堀内繁雄: 高分解能電子顕微鏡—原理と利用法, 共立出版, 1988年; S.Horiuchi: Fundamentals of High-Resolution Transmission Electron Microscopy, North-Holland, 1994.
 5) S.Horiuchi; J. Elect. Microscopy, 42 (1993) 166.
 6) S.Horiuchi, Y.Matsui and B.Okai: Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) L59.

7) B.Okai: Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) L2193.
 8) K.Ogawa: to be published.
 9) S.Horiuchi: Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) L1335.
 10) S.Horiuchi; Mat. Chem. Phys. 35 (1993) 139.

2.2.3 炭酸塩型超伝導体の構造解析

(1) はじめに

前章に述べたように、無機材研に導入された超高分解能超高压電子顕微鏡は、各種の炭酸塩型酸化物超伝導体における、炭酸基(CO₃)の観察に極めて有効であることが確認された。これを契機として一連の炭酸塩超伝導体の観察が行われ、以下に報告するように多大の研究成果を挙げる事ができた¹⁻³⁾。炭酸基の導入様式は多様であるが、大別すると「電荷調節ブロックへの導入」と「伝導ブロックへの導入」の2通りに整理される。

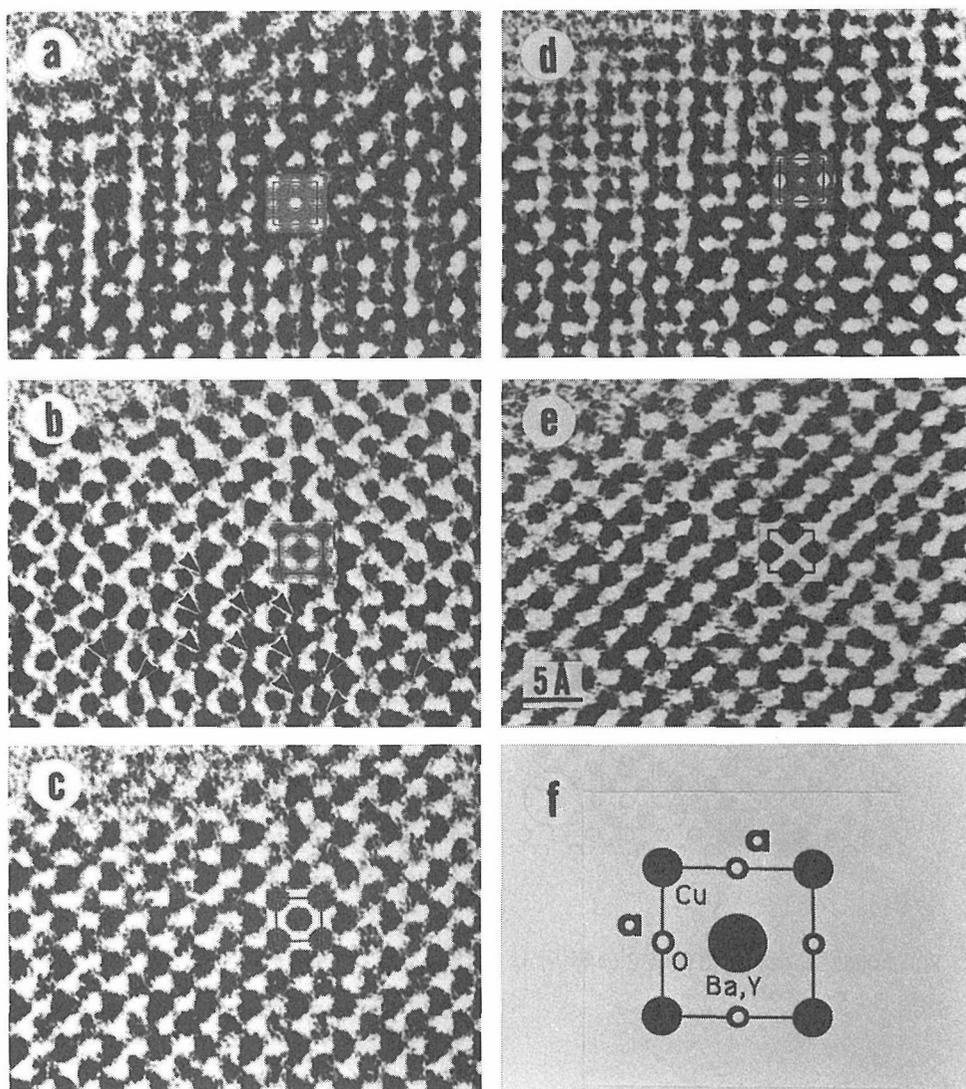


図2.87 YBa₂Cu₃O_{6.4}結晶のthrough-focus像。E=800kV。ε=800 Å(a), 450 Å(b), 300 Å(c), 50 Å (d) & -300 Å(e)。(f)は単位胞の投影構造。a=3.86 Å

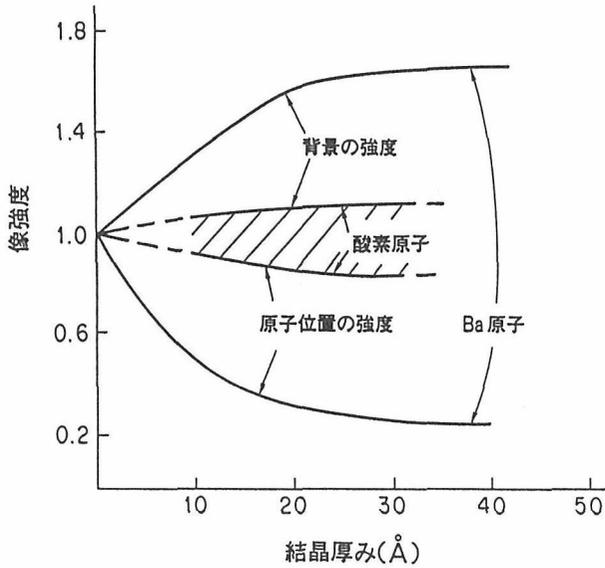


図2.88 Ba原子および酸素原子の像強度と結晶厚みの関係。酸素原子が直接観察できるのは10 Åから30 Åの厚みの範囲内に限られる。

(2) 電荷調節ブロックへの炭酸基の置換例

(a) Cu-1212構造におけるCuO面の部分置換⁴⁾

([Cu,C]-1212型超伝導体)

YBa₂Cu₃O_yで代表される「Cu-1212構造」への炭酸基の導入例として初めて報告されたのは、Miyazaki等³⁾による(Y_{0.86}Sr_{0.14})Sr₂Cu_{2.6}(CO₃)_{0.40}O_yであったが超伝導化には到らなかった。これに対してAkimitsu等⁴⁾はCaをドーブする、あるいは高酸素圧処理を行なうなどによりT_c=63Kの新超伝導体、(Y_{0.475}Ca_{0.475}Sr_{0.05})Sr₂Cu_{2.4}(CO₃)_{0.6}O_yを得た。我々はこの超伝導相と、Miyazaki等が得たものとほぼ同一組成の非超伝導相の2つの試料について炭酸基の配列状況の違いを高分解能電顕像で調べた。

図2.89に超伝導相のいくつかの電子線回折像を示すが、*h0l*電子線回折像には、1212基本構造(正方晶)による主反射に加えて衛星反射が見られた。この衛星反射は*Ok'l*では観察されず、従ってA=2a, B=a & C=2aの斜方晶の超構造を形成していると結論される(a, b & cは1212構造の単位胞)。結晶のb軸に投影した高分解能電顕像(800kV)を図2.90に示すが、123構造のCuO面に相当する位置で黒点の強度が横方向に一つ置きに弱くなっていることが分かる。また上下に隣り合うCuO面では黒点の強弱が互いに半周期ずれている。こうした観察結果から123基本構造のCuO面の銅位置がa軸に添って一つ置きに炭酸基で置換され、また上下のCuO面では置換位置が半周期ずれているものと結

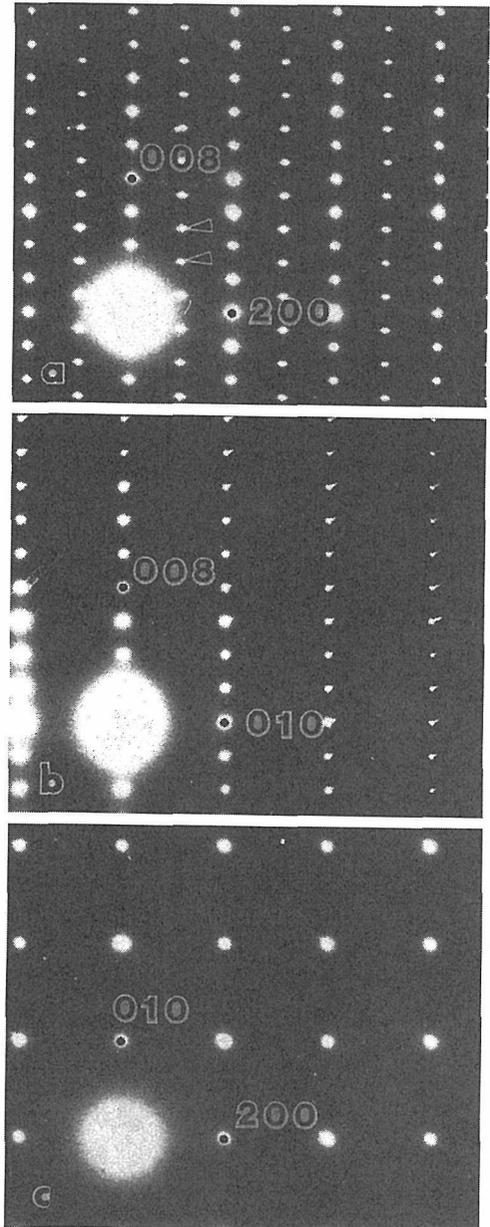


図2.89 青山学院大学秋光研究室にて合成された(Cu,C)-1212型新超伝導体(T_c=63K)の電子線回折像。

論される。炭酸基はb軸に添っては連続して配列していると考えられる。以上より予想される構造の模型図を図2.91に示す。本化合物は電荷調節ブロックの中央をCuとCO₃が占めるため、(Cu,C)-1212構造と呼ぶことにする。

一方非超伝導相からの*h0l*電子線回折像における衛星反射の出方は複雑で、詳細は未だ解析中であるが、大まかにはa軸方向に約2.8倍、即ち3倍弱の非整合型超構造が形成されている(図2.92に一例を示す)。対応する高分解能電顕像(図2.93)から、炭酸基の周期は3倍が主体で部分的に2倍等の他の周期が混在していることが判明した³⁾。このように非超伝導相は炭酸基

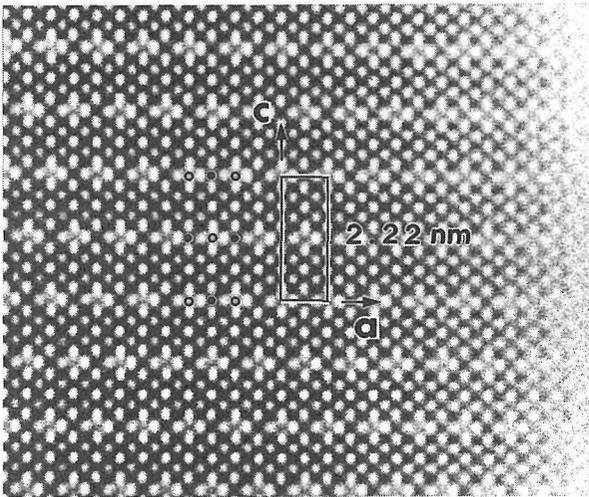


図2.90 (Cu,C)-1212型新超伝導体のb軸投影の高分解能電顕像。炭素(白丸)と銅(黒丸)がa軸方向に交互に並び2倍の超構造が形成されている。

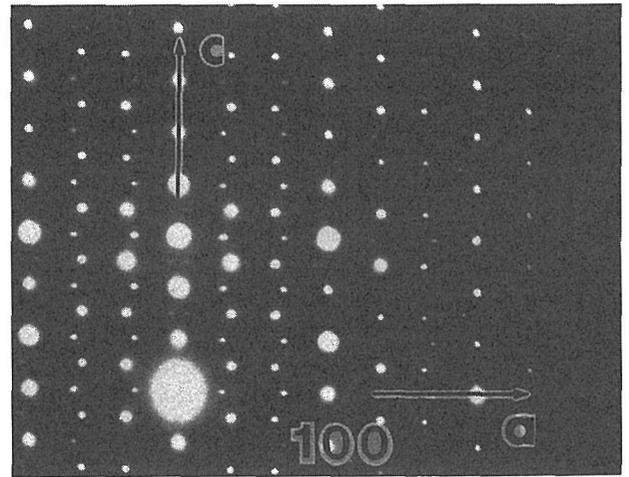


図2.92 非超伝導性の(Cu,C)-1212型化合物の電子線回折像。a*方向をおよそ3倍の位置に回折点が観察される。

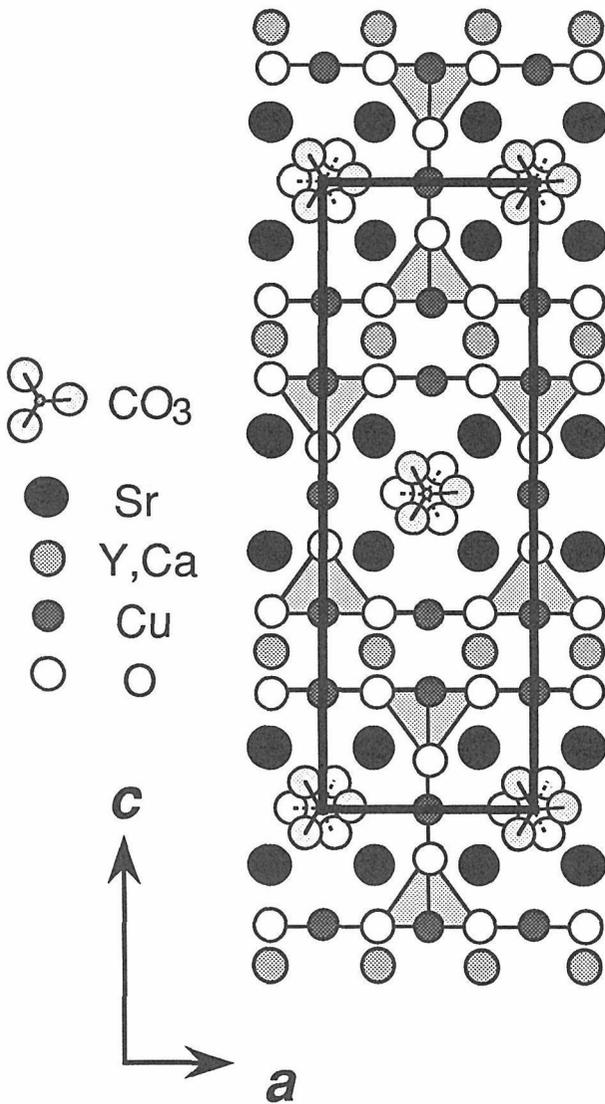


図2.91 (Cu,C)-1212型新超伝導体の結晶構造のモデル図。

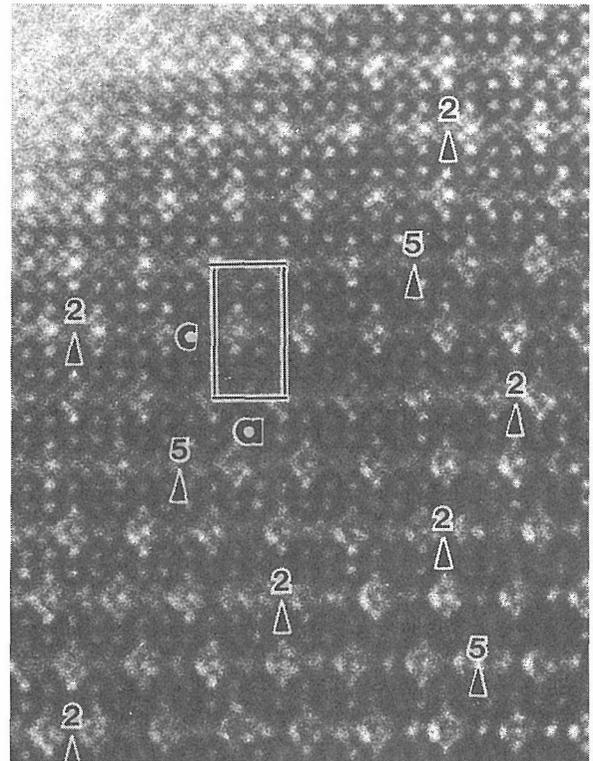
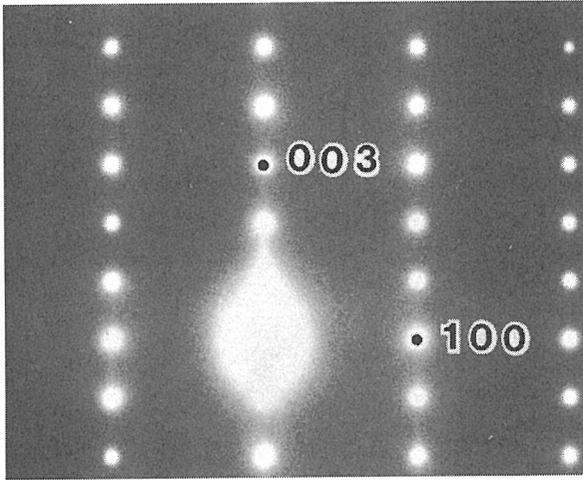


図2.93 非超伝導性(Cu,C)-1212型化合物の高分解能電顕像。a軸方向に(Cu-Cu-C-Cu-Cu-C-)の3倍周期が観察されるが、局所的に2倍周期も含まれるため、全体としては約2.8倍の非整数型超構造が形成される。

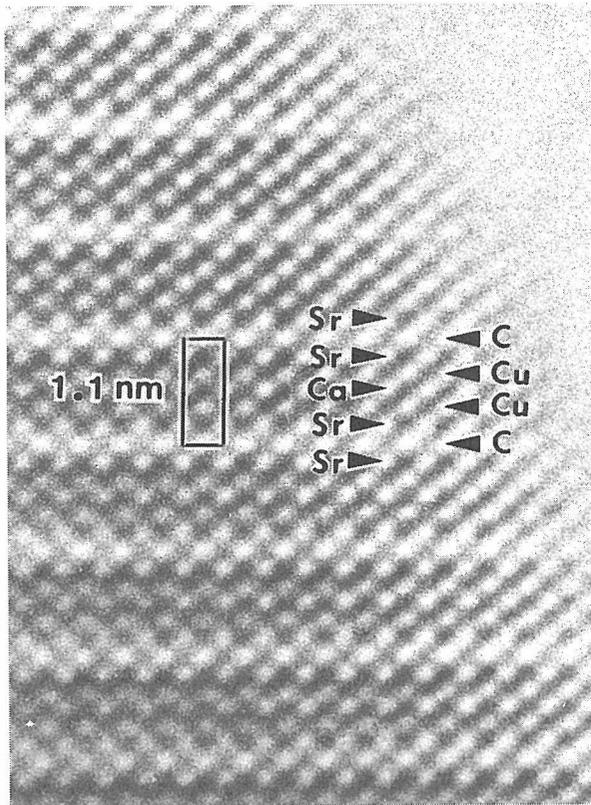
の含有量が超伝導相に比べて少なく、このため炭酸基間の周期が約3倍へと広がっているものと考えられる。なお同様の結果(3倍周期)はMiyazaki等⁵⁾も独立に観察している。

(b) M-1212構造におけるCuO面の全面置換(C-1212型超伝導体とホモロガス相)

Uehara等⁶⁾は (Cu,C) -1212構造における (Cu,C) O面のCO₃含有量を増加させることを試み、最終的には炭酸基により完全置換されたCCaSr₂Cu₂O_y(C-1212)を得た。この場合の電子線回折像 (図2.94(a)) には衛星反射が全く出現せず、一見Cu-1212構造そのものと見分けはつきにくいだが、高分解能像(図2.94(b)) ではCuO₂面と比較して明らかに弱い (白い) コントラ



(a)



(b)

図2.94 電荷調節ブロックが炭素基により完全置換されたCCaSr₂Cu₂O_y(C-1212) の(a)電子線回折像と(b)高分解能電顕像。炭酸基層Cが白いコントラストで観察されている。

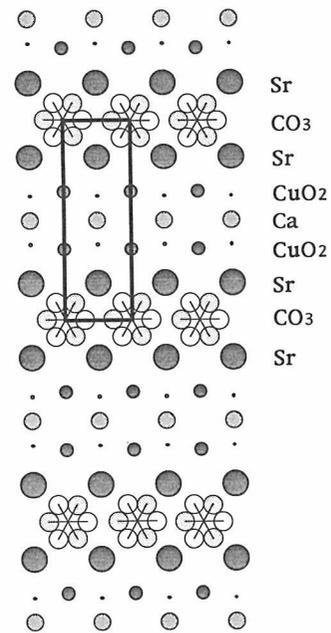


図2.95 CSr₂CaCu₂O_y(C-1212) の結晶構造モデル図。

ストの面が観察され、この面が炭酸基 (CO₃) 面であると考えられた。結晶構造モデルを図2.95に示すが、この系は炭酸基の一部を更にホウ酸基 (BO₃) で置換することによりTc=50Kの超伝導体となった。この全面置換タイプで興味深いことは、CuO₂面の数が2より多い一連のホモログス相、CCa_{n-1}Sr₂Cu_nO_yが存在することである。図2.96にn = 5 即ち銅5層の場合についての高分解能電顕像を示す。炭酸基 (一部ホウ酸基) で置換された層が白いコントラストで観察され、その間に5層の銅面が見いだされる。我々の観察の範囲では、欠陥層として銅8層の構造まで見いだされた。このような一連の構造は、[CuO] 面を炭酸基置換した123構造にCa並びにCuO₂面を順次追加して得られるが、見方を変えると、CSr₂CuO_y(C-1201)構造とCaCuO₂(無限層)構造の繰り返しにより形成されていると見なすこともできる。

(c) Cu-1222構造におけるCuO面の部分置換
([Cu,C] -1222型超伝導体)

前章に述べたCu-1222構造はCu-1212と極めて類似した構造を有するため、炭酸基による銅位置の置換が行なえるものと予想された。実際Miyazaki等⁷⁾は、(Y_{0.73}Ce_{0.27})₂Sr₂Cu_{2.65}(CO₃)_{0.35}O_yなる組成の物質を合成し、Tc=18Kを得たと報告したが電顕等による詳しい構造解析はなされなかった。そこで我々はYの代わりにHoやDyを含む同型の超伝導体を合成し、これについて高分解能電顕による炭酸基配列の解析を行った³⁾。Hoの場合の高分解能電顕像を図2.97(a)に示すが、

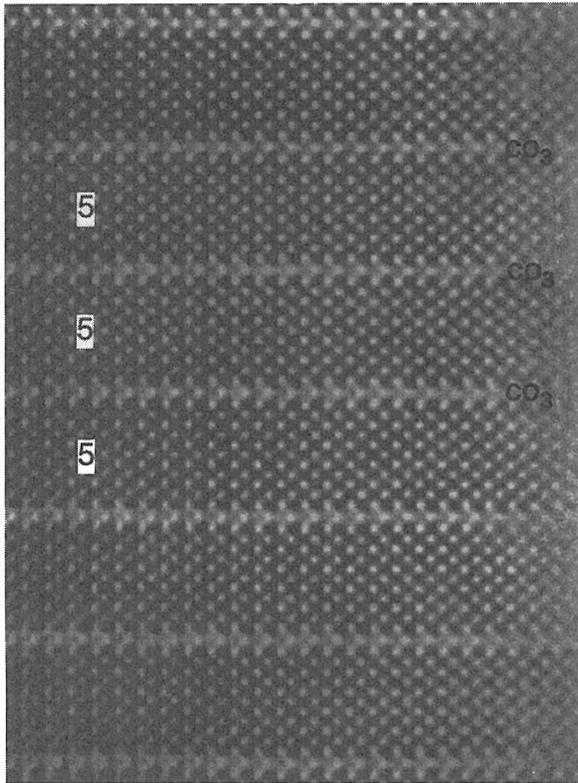
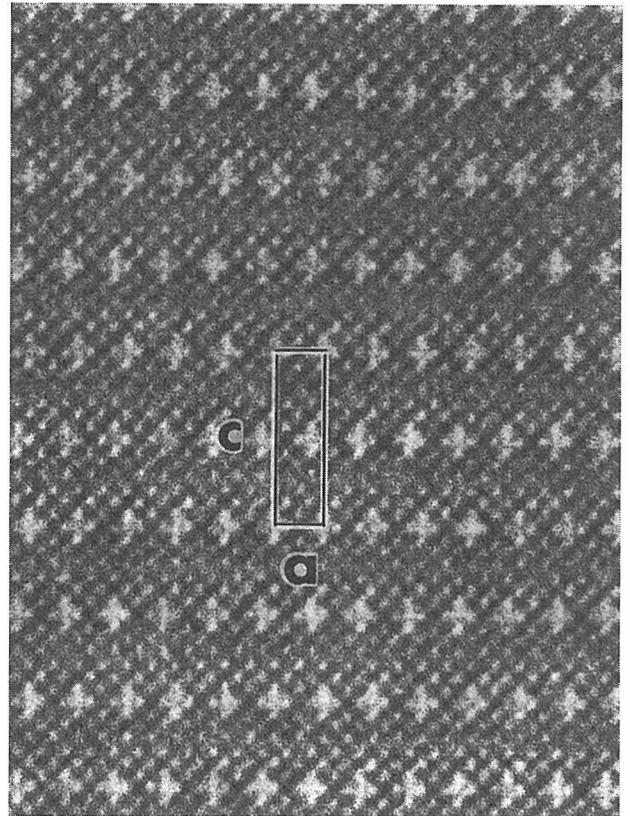


図2.96 CSr₂Ca₄Cu₅O_y(C-1245) の高分解能電顕像。



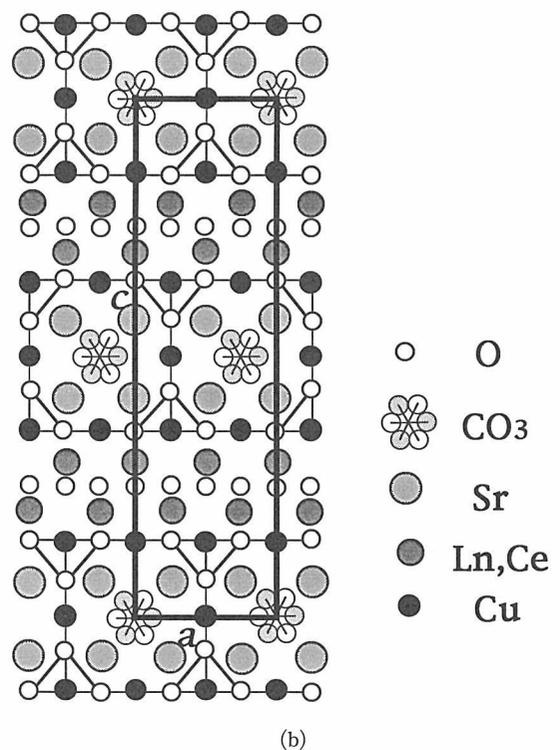
(a)

基本的には a 軸に添って 2 倍周期で炭酸基置換が生じている (白いコントラスト)。超構造の単位胞は $A=2a$, $B=a$ & $C=c$ の斜方晶である。図2.97(b)に結晶構造のモデル図を示す。223基本構造は体心型斜方晶 (I) であるため, 上下に隣り合う銅位置は元々 $a/2$ (or $A/4$) だけ互いにずれている。ここに 2 倍周期で炭酸基が置換されるので, 結果として上下の炭酸基は互いに $A/4$ 又は $-A/4$ だけ互いにずれることとなる。c 軸方向に添って $A/4$ のずれと $-A/4$ のずれが交互に導入されると上記の斜方晶超構造が得られる。我々の観察の範囲ではこの 2 倍周期の斜方晶構造が主体であったが, 局所的には $A/4$ (又は $-A/4$) のみで連なる単斜晶構造も見いだされた。また123構造の局所的インターグロースも観察された。

(3) 伝導ブロック (無限層ブロック) への炭酸基の置換例

(a) Bi-2223構造におけるCuO₂面の置換⁸⁾

周知のごとくピスマス系2223相は鉛を添加すると安定化するとされている。Uehara等⁸⁾はこの鉛添加タイプの2223相へ更に炭酸基をドーブし $T_c=40K$ の超伝導体を得た。本超伝導体を高分解能電顕観察すると3つの銅層の中央の1層のみが極めて弱い (白い) コン



(b)

図2.97 (Cu,C)-1222型超伝導体の(a)高分解能電顕像及び結晶構造モデル図。(a)にて炭酸基による置換サイトが白いコントラストで観察されている。

トラストを呈するのが認められた。即ち2つのCa層に挟まれた銅面が炭酸基によって全面的に置換しているものと考えられた。その後炭酸基層を2層含む新しい超伝導体も得られている ($T_c=55K$)。更に局所領域をより詳しく調べると、銅と炭酸基の合計層数が更に大きな構造が見いだされた。図2.98にその一例を示すが、(BiO)2層の間に4層の銅と3層の炭酸基層が含まれている。即ち本構造は、仮想的なBi-2267構造をベースとして無限層ブロックの7枚のCuO₂面のうち、2, 4, 6枚目を全て炭酸基で置き換えたものと見ることができる。このように銅層と炭酸基層が常に交互に出現するのが、「伝導ブロック」での炭酸基置換の特徴である。以上の観察結果から、炭酸基を含むビスマス系においては、



で表されるホモガス系列が存在するものと結論された。

(b) タリウム系1223構造への炭酸基の導入⁹⁾

タリウム系超伝導体においても伝導ブロック内のCuO₂面を部分的に炭酸基で置換することが可能である。Tl-1223構造を元にしてこれに炭酸基を導入したTlSr_{4-x}Ba_xCu₂(CO₃)O_yの構造を調べた。図2.99(a)のh0l電子線回折像には1223基本構造からの反射に加えて強い衛星反射が観測され、一方00l (l: 奇数) が消滅則にかかることなどが明らかとなり、 $A=6a$, $B=a$ & $C=c$ の斜方晶型の超構造を有すると結論された。B軸方向へ投影された高分解能電顕像を図2.99(b)に示す。ここで白いコントラストを呈した部分が炭酸基による置換の生じた場所で、その上下にタリウム層が観

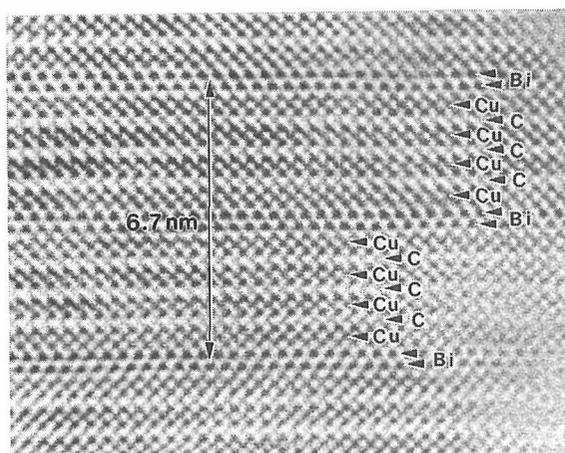
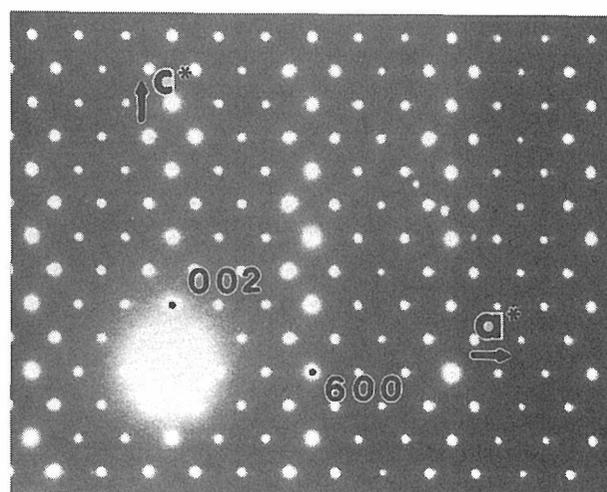
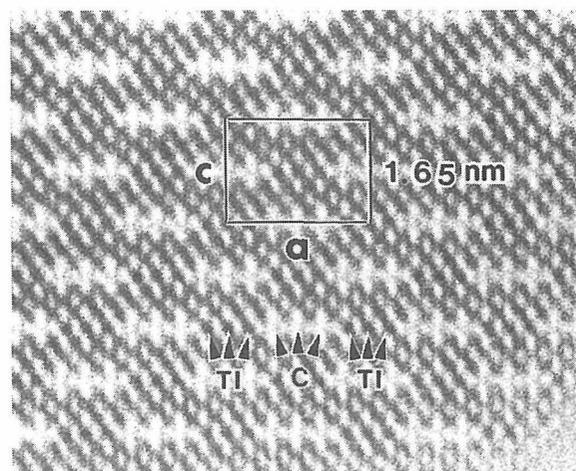


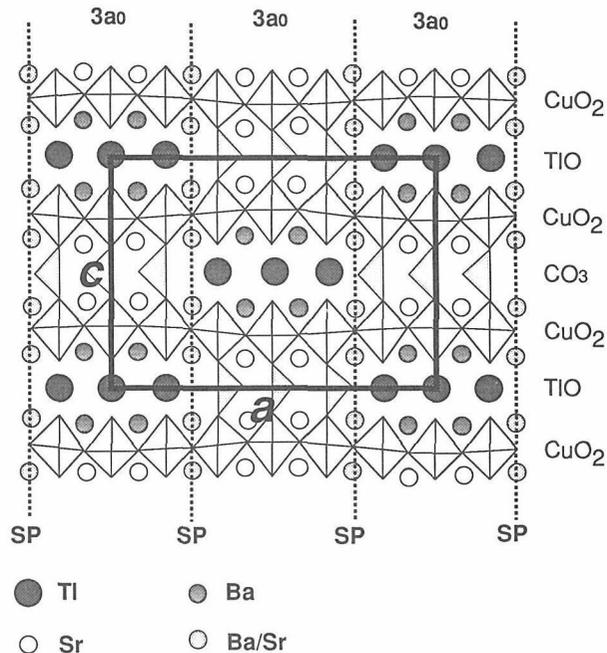
図2.98 Bi-2267構造の伝導ブロックのCuO₂面を一枚置きに炭酸基層にて置換した試料の高分解能電顕像。記号(C)で示した白いコントラストの層が炭酸基層であると考えられる。



(a)

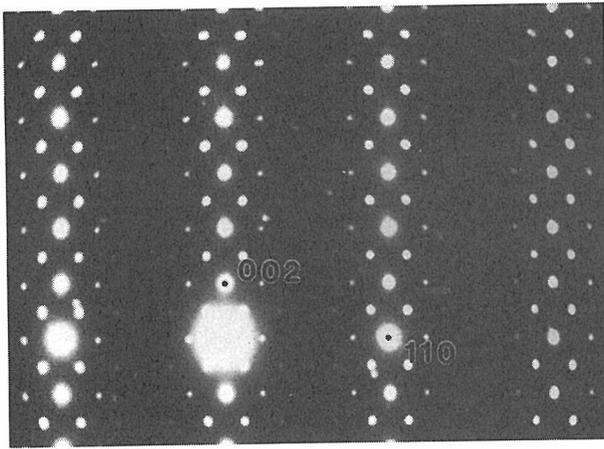


(b)

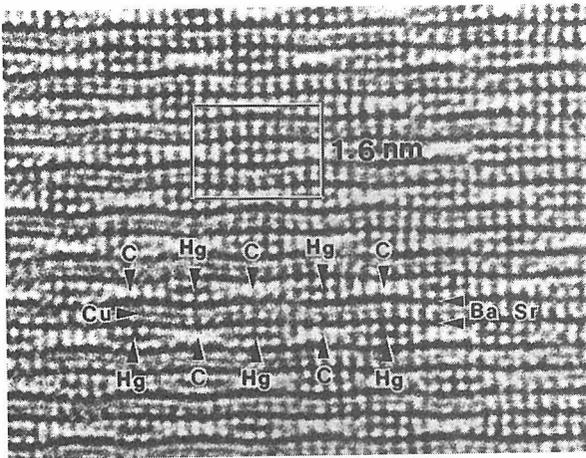


(c)

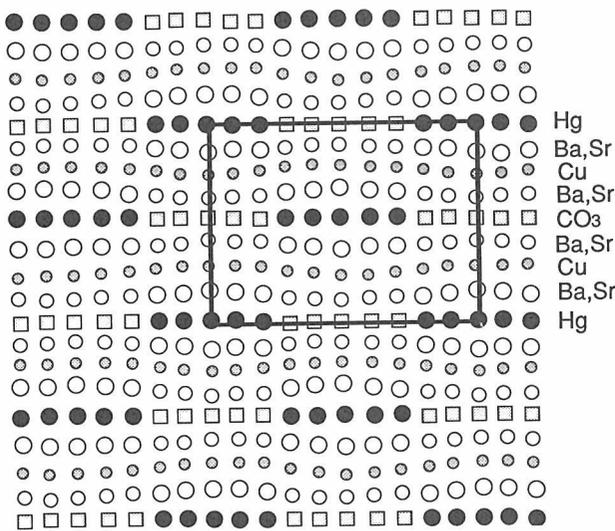
図2.99 タリウム系Tl-1223型母構造の中央のCuO₂面を炭酸基にて置換した試料(TlSr₂Ca₃Cu₂(CO₃)O_y)の、(a)h0l電子線回折像、(b)高分解能電顕像、及び(c)結晶構造モデル図。



(a)



(b)



(c)

図2.100 水銀系Hg-1223型母構造の中央のCuO₂面を炭酸基にて置換した試料 (HgSr₂Ca₃Cu₂(CO₃)O_y) の, (a)hhl電子線回折像, (b)高分解能電顕像, 及び(c)結晶構造モデル図。

察される。ところが炭酸基はa軸方向に3つ続いた所で、強いコントラストのタリウム層につながっている。こうした観察結果をまとめると、

- (a) 基本的には1223構造で中央の銅層を炭酸基層で置換した構造である
- (b) a軸方向に基本構造の単位胞3つごとに、c/2のシフトが導入されこれが繰り返されることによりa軸方向への6倍周期がもたらされる。
- (c) 結果的にタリウム層と炭酸基層がa軸方向に6aの周期で繰り返すことになる。

以上の結果に基づいて描いた構造モデル図を図2.99(c)に示す。同様の超構造はRabeauグループからも報告されたが¹⁰⁾、彼らの見いだした構造はA=8a(8倍)で我々と異なっている。なお本系のTcはBa含有量xに大きく依存するが、現在のところx=2で最大値(約73K)が得られている。

(c) 水銀系1223構造への炭酸基の導入¹¹⁾

1993年に発見された水銀系酸化物超伝導体は、タリウム系に類似した構造を有していることから、炭酸基を導入した場合にもたらされる構造もタリウム系との比較において注目された。Uehara等¹¹⁾は1223型の水銀系超伝導体に炭酸基を導入し、HgBa₂Sr₂Cu₂(CO₃)O_yを得た(Tc=58K)。その結晶構造を高分解能電顕で解析したが、まず1223基本構造のhhに対応する電子線回折像(図2.100(a))には、タリウム系のhoI回折像におけるものに類似した特徴的な衛星反射が見いだされた。一方水銀系ではhoI回折像には衛星反射は全く観察されない。hhI回折像はhoI回折像に対してc軸の周りに45度回転の関係にあり、従って水銀系に炭酸基をドープした場合に生じる超構造はa軸方向ではなく、[110]方向に繰り返し周期を有するものであることが分かる。上記回折像に対応した高分解能電顕像を図2.100(b)に示すが、矢印で示した領域が水銀層で、その間に炭酸基層の弱いコントラストが観察される。以上の観察結果をまとめると、

- a) 水銀系の場合も基本構造としては1223型でその中央の銅層が炭酸基で置換されている。
- b) [110]方向におよそ12Å周期でc/2のシフトが導入され、その結果およそ24Åを繰り返し周期とする超構造が形成される。電子回折の衛星反射から計算される平均周期も約24Å(4.5倍)である。
- c) 結果として水銀層と炭酸基層が[110]方向に同一面で繰り返す構造となる。
- d) 水銀層の上下では原子間距離は広がり、一方炭酸基層では狭くなる。このため全体としてc軸方

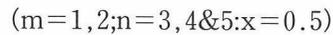
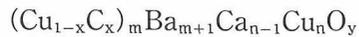
向に大きくうねった構造になっている。

なお構造 (5倍周期で近似したもの) の模式図を図2.100(c)に示す。

(4) Ba-Ca-Cu-C-O系ホモロガス相の高分解能電顕観察¹²⁻¹⁶⁾

(a) はじめに

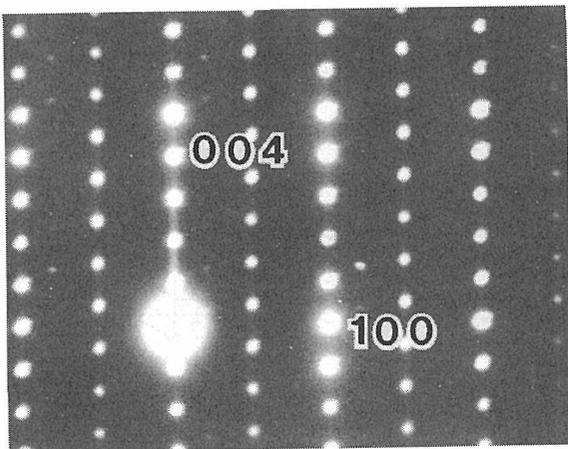
1994年初頭Kawashima等はAg-Ba-Ca-Cu-O系における超伝導体の探索研究を行いTc=117Kの新化合物を得た¹²⁾。本物質はIhara等が銀系超伝導体として先に報告していたものと関連していると考えられたが、EPMAあるいは分析電顕による分析で銀が検出されず、このため高分解能電顕による詳しい解析が試みられた。その結果上記の超伝導体は実は銀は含まれず、かつ構造中に炭素 (炭酸基) を含む新しい化合物 $(\text{Cu}_{1-x}\text{C}_x)\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$ ([Cu,C]-1234 : x=0.5) であることが判明した。更に本系には一般式、



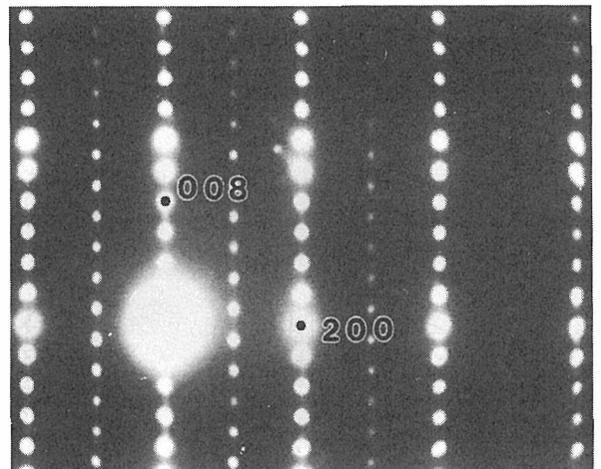
で記述されるホモロガス相が存在し、そのほとんどが超伝導体であることなどが解かった。以下に我々が得た高分解能電顕データを示す。

(b) [Cu,C]-1223及び1224の高分解能電顕観察

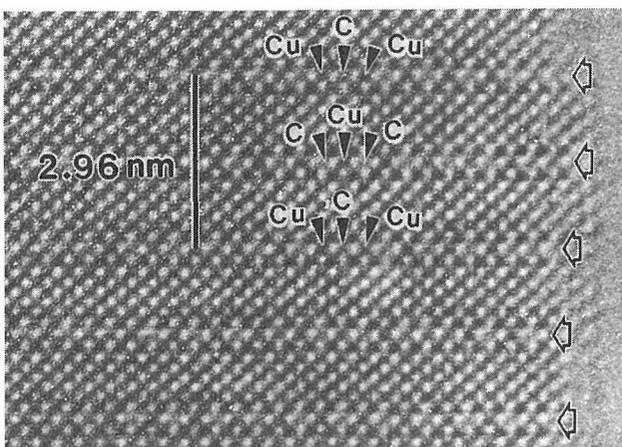
Kawashima等¹²⁾が最初に合成した超伝導体試料はTcが約100Kと117Kの2つの相であり、前者からの電子線回折像と高分解能電顕像を図2.101(a)&(b)に示す。ここで特徴的なのは $h0l$ 回折には弱い衛星反射が観察されるのに対して、 $0kl$ 反射にはこれが見られないことであった。このことから本結晶はa軸とb軸が非等価な斜方晶に属することが分かる。更に高分解能電顕像から、BaO面に挟まれた面内に強いコントラストと弱いコントラストが交互に出現していることが分かる。その間の伝導ブロックにはCuO₂面が3枚観察され、



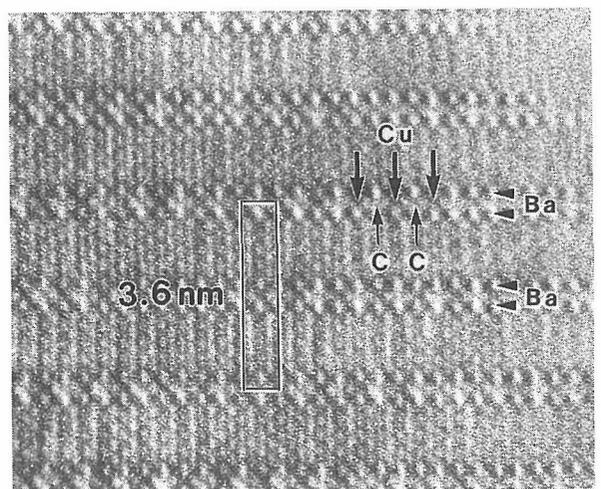
(a)



(a)



(b)



(b)

図2.101 Ba-Ca-Cu-C-O系に見いだした (Cu,C)-1223型新超伝導体の(a) $h0l$ 電子線回折像と、(b)対応する高分解能電顕像

図2.102 Ba-Ca-Cu-C-O系の (Cu,C)-1234型新超伝導体の(a) $h0l$ 電子線回折像と、(b)対応する高分解能電顕像

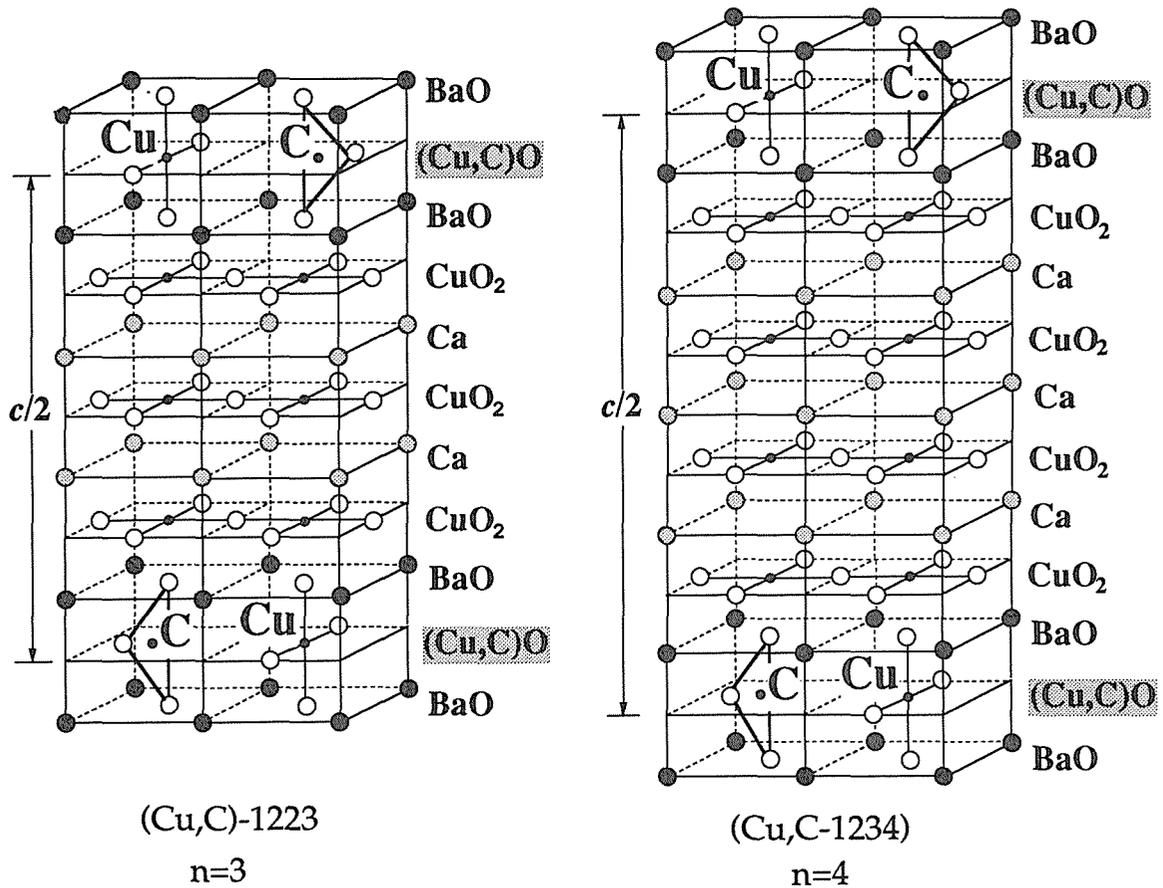


図2.103 (Cu,C)-1223及び (Cu,C)-1234型新超
導体の結晶構造モデル図。

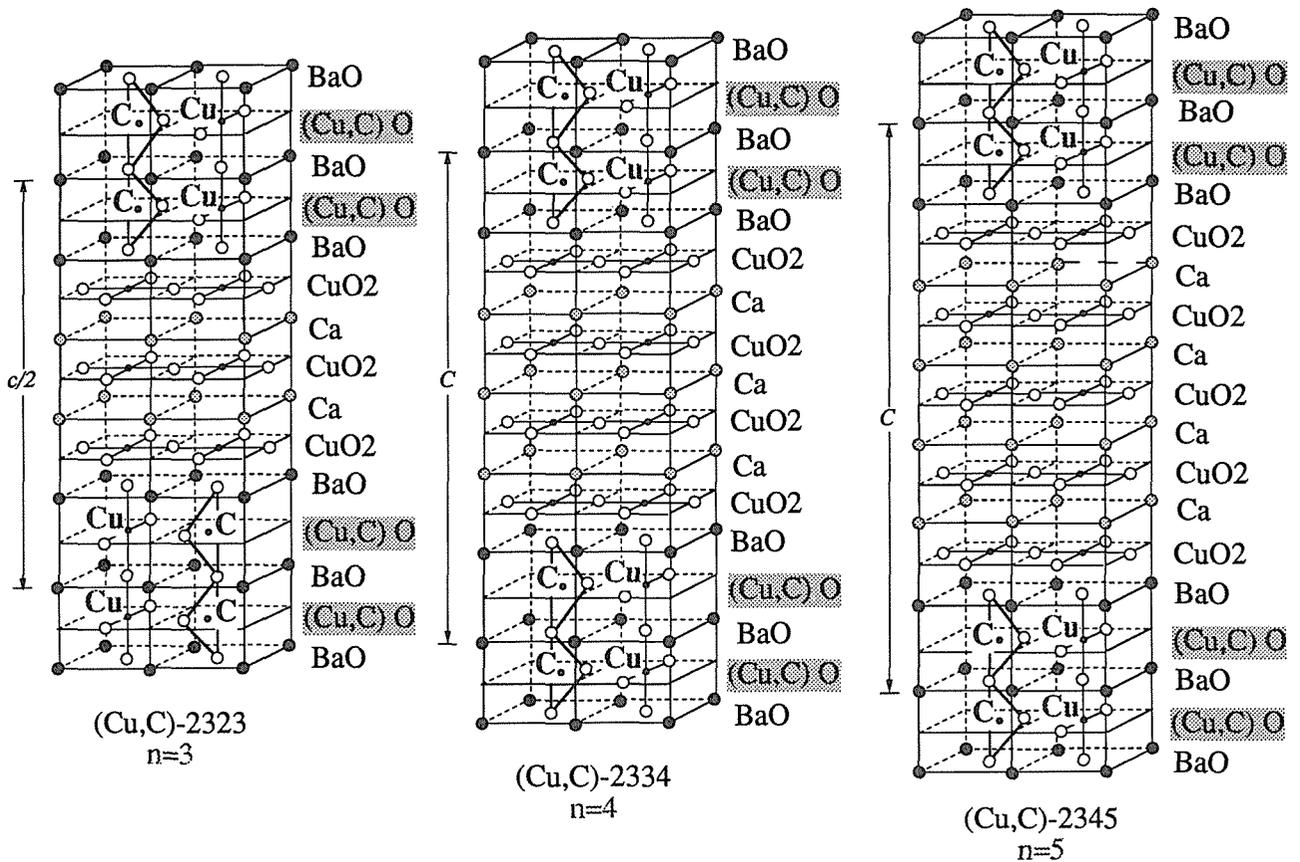


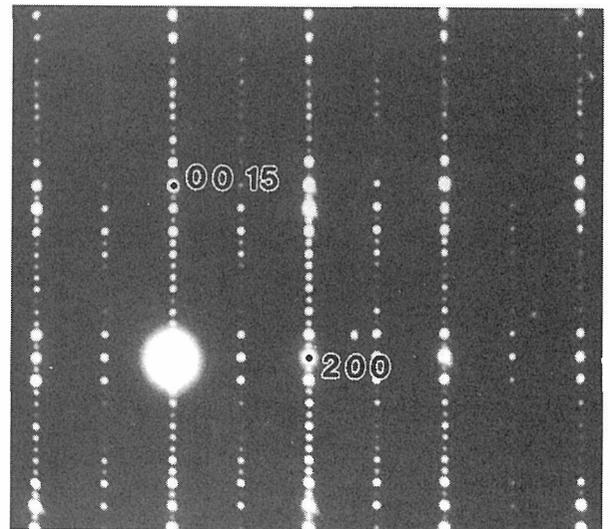
図2.104 Ba-Ca-Cu-C-O系の新規ホモロガス相,
(Cu,C)-2323, (Cu,C)-2334及び (Cu,
C)-2345の結晶構造モデル図。

従って本結晶は基本的にはM-1223構造を有する。問題はMの中身である。本結晶は合成段階で酸化銀(AgO)を用いているため、上記のコントラストの強弱は銅と銀の規則配列による可能性もある。しかしEPMAや分析電顕の結果、銀(Ag)は結晶中には入っていないことが判明した。そこで我々は上記データが先に図2.90で見た(Cu,C)-1212のものと同様していることに着目し、上記超構造は炭酸基(CO₃)が銅と規則配列しているためであるとのモデルを提案した。

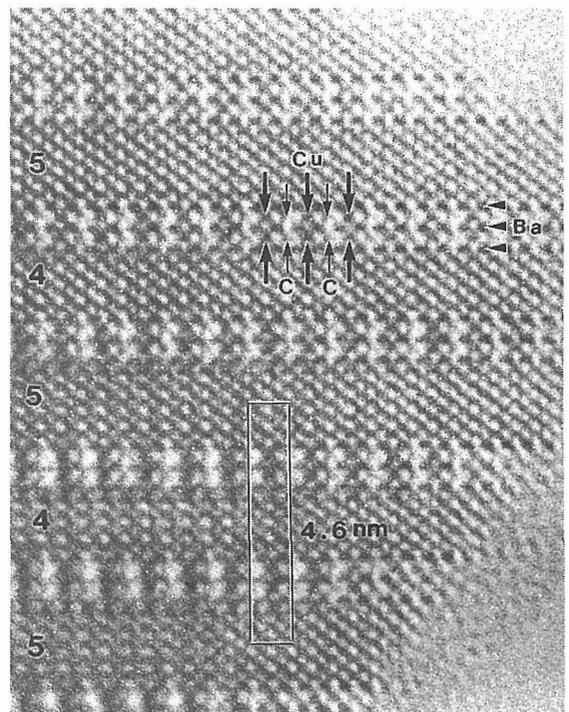
一方Tcが117Kの試料の電子線回折及び高分解能電顕像の例を図2.102(a)&(b)に示す。この場合基本構造は4枚のCuO₂面を含むM-1234型であり、またBaO面の間にやはり強弱のコントラストが観察されることから、本結晶も炭酸基を含む(Cu,C)-1234構造と結論された。こうして解析された2つの相の結晶構造モデルを図2.103(a)&(b)に示す。なお(Cu,C)面でのCuとCの正確な比率については必ずしも電顕像からは明確な結論は得られなかったが、その後の中性子線回折の結果によればCの量は理想値0.5よりやや少ないとされている。もしそうであったとすると、高分解能電顕像でコントラストの弱い点は100%炭素基ではなく、部分的に銅も含まれていることになる。Kawashima等はその後上記の(Cu,C)-12(n-1)n系ホモガス相のn > 4の物質の探索を行ったが、これまでのところバルクとして新化合物を得るには至っていない。

(c) m=2の系列：[Cu,C]-2323, 2334及び4679の高分解能電顕観察¹³⁻¹⁴⁾

Kawashima等は高圧下でのBa-Ca-Cu-C-O系の探索を更に強力に推し進め、結晶構造として全く新しい化合物系列、(Cu_{1-x}C_x)₂Ba₃Ca_{n-1}Cu_nO_y ([Cu,C]-23(n-1)n : n=3, 4&5)を見いだした。当初は前節に述べた[Cu,C]-12(n-1)n系列のn値の更に大きいものと考えられたが、高分解能電顕観察の結果、電荷調節ブロックに3枚のBaO面を有する全く新しい構造であることが判明した。一連の結晶構造モデル図2.104(a)-(c)に示す。実例として図2.105には[Cu,C]-2334構造と[Cu,C]-2345構造が単位胞レベルで繰り返す構造を持つ、[Cu,C]-4679相からの(a)hOI電子線回折像と(b)高分解能電顕像の一例を示す。(b)の高分解能像から電荷調節ブロックは3枚のBaO層より成り、その間に(Cu,C)O層が2枚挿入されていることが分かる。更にブロック内の2枚の(Cu,C)O層をみると、Cu同志(C同志)が互いに・直上直下の関係にあり、互いにずれていない。一方「伝導ブロック」はCuO₂面が4枚のものと同様のものが規則的に繰り返している。伝導ブ



(a)



(b)

図2.105 (Cu,C)-4679型新超伝導体の、(a)hOI電子線回折像と(b)高分解能電顕像。(Cu,C)-2334及び(Cu,C)-2345構造のブロックがc軸方向に交互に積層していることが分かる。

ロックを挟む2つの電荷調節ブロックの関係を見ると、ここでもCu同志(C同志)が直上真下の関係になっている。ところがCuO₂面の数が3枚の[Cu,C]-2323相は、図2.106の高分解能電顕像で明らかのように、伝導ブロックの上下でCu同志(C同志)の位置関係がa軸方向に半周期ずれている。なお図2.106では超構造が一見存在しないように見えるドメインがあるが、これはc軸の周りに90度回転した「回転双晶」によるもので

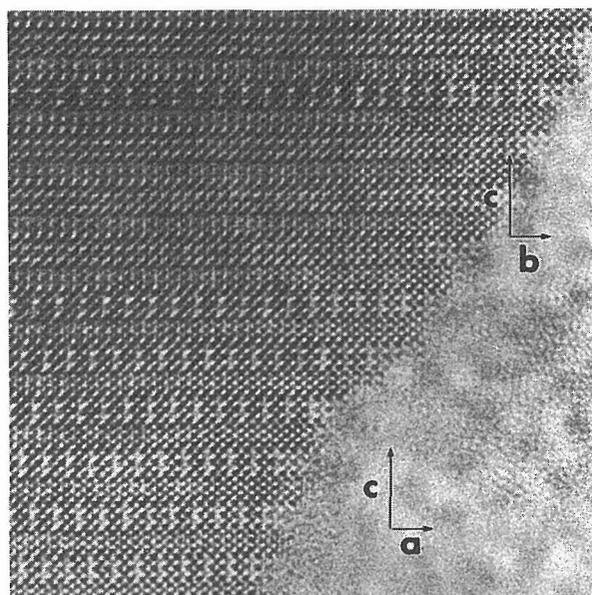


図2.106 (Cu,C)-2323型超伝導体の高分解能電顕像。a-c方位のドメイン (写真下方) とb-c方位のドメイン (写真上方) が観察される。

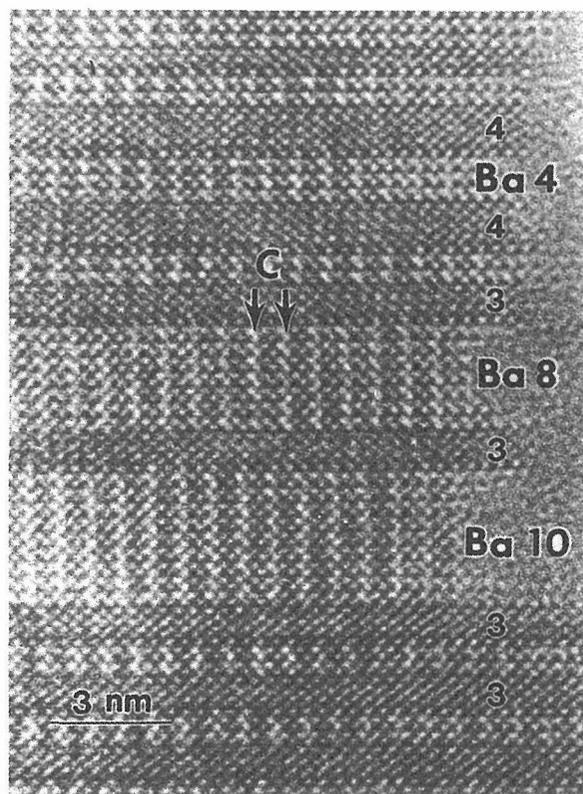


図2.107 BaO層数が3以上の局所構造の観察例。記号Cは炭酸基の置換位置を示す。

た試料の中に局所的にそのような構造が観測された。その一例を図2.107に示すが、ここではBaO層の数が実に9枚、即ち [Cu,C] O層が8枚という大きな電荷調節ブロックが形成されている。今後合成条件をつめることにより、 $m \geq 3$ の新化合物がバルクとして得られることを予感させるものである。

参考文献

- 1) 松井良夫, 秋光純: NSMF NEWS 39, 6 (1993).
- 2) 中田寿穂他: 日本結晶学会誌36, 283 (1994).
- 3) Y. Matsui & J. Akimitsu: Microsc. Res. & Tech. 30, 155 (1995).
- 4) J. Akimitsu et al.: Physica C201, 320 (1992).
- 5) Y. Miyazaki et al.: Physica C198, 7 (1992).
- 6) M. Uehara et al.: Physica C229, 310 (1994).
- 7) Y. Miyazaki et al.: Physica C202, 162 (1992).
- 8) M. Uehara et al.: Physica C213, 51 (1993).
- 9) Y. Matsui et al.: Physica C217, 287 (1993).
- 10) F. Goutenoire et al.: Physica C210, 359 (1993).
- 11) M. Uehara et al.: Physica C222, 27 (1994).
- 12) T. Kawashima et al.: Physica C224, 69 (1994).
- 13) T. Kawashima et al.: Physica C227, 95 (1994).
- 14) T. Kawashima et al.: Physica C233, 143 (1994).
- 15) Y. Matsui et al.: Physica C235-240, 166 (1994).
- 16) E. Takayama-Muromachi et al.: Physica C235-240, 987 (1994).

あると考えられる。

(d) $m \geq 3$ の系列の局所的観察

電荷調節ブロック中のBaO層の枚数 (m) が3ないしそれ以上の化合物は、現段階ではバルクとしての合成には成功していない。しかし様々な条件で合成され