

酸化物超伝導体中の転位について

On Dislocations in Oxide Superconductors

高橋 裕*・森 実**・石田 洋一**

Yutaka TAKAHASHI, Minoru MORI and Yoichi ISHIDA

1. はじめに

前報においては $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 中の転位¹⁾および $(\text{Bi}, \text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ 中の転位²⁾³⁾の電顕解析の結果について述べた。これらの酸化物系の転位は

- (1) 層状ペロブスカイト構造の転位論
- といった結晶学的興味のほかに
- (2) 加工性
- (3) 超伝導特性に及ぼす影響

などの今後の開発研究において重要なテーマを残している。本報では電顕観察から得られた結果¹⁾⁻³⁾を総括するとともに、今後の転位の研究の問題点を整理した。

2. 転位構造の透過電子顕微鏡観察

結晶転位論はまず比較的単純な構造を持つ金属から始まった。そして、fcc, bcc, hcpといった構造の枠組みから統一的に理解する試みが成果を修めた。次に半導体産業の成長とともにdefect-freeの結晶成長技術が重要な課題に取り上げられた。単結晶化は当然のことながら転位も対象となった。つまり半導体中の転位は作動特性に悪い影響を与えるため、転位の電気的特性および結晶学的性質に詳細な検討が加えられた。しかしSi(Ge), III-V族系, II-VI族系は相互に類似点も多いが結合様式が異なるため相違点も多々存在し、統一的な理解には今しばらくの時間がかかりそうである。セラミックス中の転位においては実用化に向けて精力的に研究が進められたのはここ10数年であろう。加工性の欠如といった製造プロセスに関連した項目のほかに高温強度など構造材料としての転位の役割が主な興味対象である。酸化物、窒化物、炭化物など幅広い組み合わせのほかに、結晶構造もまちまちである。このためほとんどが材料別の各論の段階にとどまっているといて良い。

このような経過であるため転位の電顕観察は金属に関して実用材、非実用材を問わず広く行われた。ところが半導体、セラミックスにおいては実用段階にあるものも

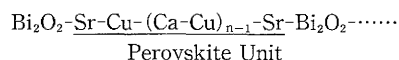
しくはその見通しが立っている材料に限られ、そのほかの無数に存在する化合物にまで手が回っていない。Bednorz & Mullerによって超伝導体としての有用性を見いだされたCu系ペロブスカイトもその1例である⁴⁾。その後、Y系⁵⁾⁶⁾およびBi系⁷⁾中の転位については数編の報告がなされたが、 T_c が低い系においては見当たらないのが現状である。

これらの酸化物超伝導物質は立方晶ペロブスカイトと層状ペロブスカイトの2系列が存在する。高い T_c は後者において出やすい傾向があり、以後の議論では層状ペロブスカイト中の転位に話題を限定する。

Y系およびBi系超伝導体は層状構造であるため転位の性質も2次元である。Y系超伝導体にはバーガースベクトルが $\mathbf{b} = a \langle 100 \rangle$ 型の転位が存在し、これは底面に平行である。この転位はY系超伝導体における最短の格子ベクトルに相当するためその存在は容易に推定される。また、転位線が底面に平行に走る傾向があることは結合力が弱いc面がすべり面になったためと解釈できる。

Bi系超伝導体においても事情は同様である。最短の格子ベクトルに相当する $\mathbf{b}_1 = a/2 \langle 110 \rangle$ 型の転位は当然存在する。そしてこのほかに $\mathbf{b}_2 = a \langle 100 \rangle$ 型の転位も存在することは興味深い。等方弾性論に従えば \mathbf{b}_2 型の転位は \mathbf{b}_1 型転位と同程度の安定性を持つ。ところがfcc金属においても同様の議論が成り立つにもかかわらず $a/2 \langle 110 \rangle$ 型の転位しか見いだされていないため、やはり特異な現象であると言わざるを得ない。

20K相, 80K相, 110K相の転位の観察を行い、 \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 型のいずれの転位も存在することは共通の性質であることをすでに示した。これらの相は



の順番で積層が行われ、 $n = 1, 2, 3$ が20K相, 80K相, 110K相に相当する。これは \mathbf{b}_2 型の転位の安定性がペロブスカイトユニットの大きさに依存しないことを示す。

*東京大学工学部 (元生産技術研究所 第4部)

**東京大学生産技術研究所 第4部

研 究 速 報

また最近、80K相BSCCOのCuサイトをFeで置換した $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaFe}_2\text{O}_x$ (BSCFO)⁸⁾およびBSCFOのCaサイトをSrで置換した $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_x$ (BSSFO)⁹⁾の合成を行い、同様の転位の観察を試みた(さらにFe系にはBaで置換した $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{BaFe}_2\text{O}_x$ も存在する)。この結果、BSCFOおよびBSSFOには b_1 、 b_2 型のいずれの転位も共存することが見いだされた(図1)¹⁰⁾。このため b_2 型の転位の存在はCu系のみならず $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_x$ (A:Ca, Sr, Baなど B:Cu, Feなど $n \geq 1$)の一般化されたAurivillius相¹¹⁾に共通の性質であることが推定される。

この一群のBi系酸化物の転位の特異性をさらに理解するためには、関連化合物において同様の観察を行い比較することが最も有効である。123-組成物質群($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$)および K_2NiF_4 物質群($(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)_2\text{CuO}_4$ (A:Ca, Sr, Ba)など Bi_2O_2 層を含まない層状ペロブスカイトと比較することによりAurivillius構造の特異性が見えてくるであろう。また、 $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_9$ ¹²⁾、 $\text{Bi}_{1-x}\text{K}_x\text{BaO}_9$ ¹³⁾などの立方晶ペロブスカイトと比較することにより層状構造に由来する部分も解釈することができる。このように観察を行うべき系はまだ多数残されている。

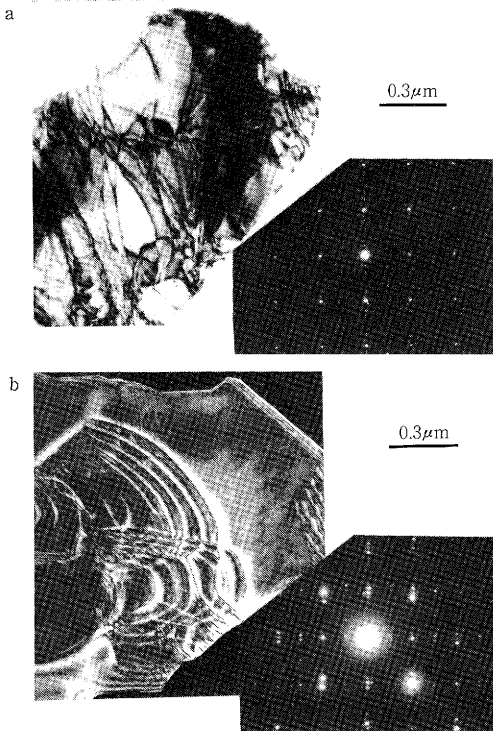


図1 (a) Bi-Sr-Ca-Fe-Oおよび(b) Bi-Sr-Fe-O中の転位組織

3. 酸化物超伝導体の転位構造と塑性

次に酸化物超伝導体が塑性変形できるか否かという問題は加工性—製造プロセスの選択と関係が深い。合金系超伝導体は金属であるため線引き加工などが可能である。一方、A-15型化合物は金属間化合物であるため非常に脆く、製造プロセスに種々の工夫がなされなければならなかった¹⁴⁾⁻¹⁷⁾。酸化物系はいずれに属するのかを見極めることは今後の応用研究において重要である。

本観察においてはY系で $b = a \langle 100 \rangle$ 型の転位が、Bi系超伝導物質では $b_1 = a/2 \langle 110 \rangle$ と $b_2 = a \langle 100 \rangle$ 型の転位が存在し、底面すべりを起こすことを見いだした。このミクロな観察結果からは任意の形状への変形は不可能であることを意味する。一方、マクロな変形実験からはY系では高温変形が可能であることを示唆する結果が得られている¹⁸⁾¹⁹⁾。またBi系では50%の圧下率まで割れなしで変形が可能であり、この処理は J_c 向上に有効であることもわかっている²⁰⁾。

この2者の食い違いを論じるには、先に変形を行った時の温度の因子を検討する必要がある。つまり、電顕観察を行った転位は室温変形により導入されたものであり、高温ではその他のすべり系も活動する可能性があるという指摘である。この解答は実際に高温変形を行った試料について同種の電顕観察を行えばすぐに得られることであり、これは決して難しいことではない。

4. 超伝導の電気的特性と転位

最後に転位の超伝導特性に及ぼす影響を考察する。転位は1次元的欠陥である。このため転位が超伝導特性に悪い影響を与える場合は電流はこれを迂回して流れれば良い。これとは逆に転位は超伝導特性を向上させる可能性がある。つまりこれら一連の系はすべて第2種超伝導体である。そして下部臨界磁場は極端に小さいため、実用上は磁場が侵入した混合状態で使用される。この場合、試料がまったく均質であれば磁束はローレンツ力を受けて自由に動き回るため抵抗が零ではなくなる。ところが実際の試料においては不均質点が存在するため、超伝導が破れている(もしくは弱い)領域に磁束が集まり、超伝導ギャップ分のエネルギー的利得を得る。これが磁束のピンニング力に対応する。

第2種超伝導体において高い J_c を得るためにはバルク内に高密度のピンニングセンターを導入しなければならない。これにはある種の格子欠陥が有力である。Y系超伝導体には双晶が高密度で含まれ、これがピンニングセンターとして作用すると考えられている²¹⁾。Y系超伝導体は試料焼成時に冷却してくる際に正方晶・斜方晶変態を起こすため、双晶が変態歪を緩和するために導入される。双晶面が $\{110\}$ 面であり間隔は約50nmである。

一方、Bi系超伝導物質にはこの種の双晶は含まれないにもかかわらずY系超伝導体と同程度の J_c 値が得られている。このため、何がピンニングセンターとして作用しているかが焦点となっている。結晶粒界、積層不整なども候補に挙げられる。ところが、前者は合金系においてはピンニングセンターとして作用することが知られているが²²⁾²³⁾、酸化物系においてはこの類推は適用できない。つまり、これら酸化物系のコヒーレンス長さは極端に短いため、粒界は障害一弱結合部となりバルクより先に超伝導性が破れる²⁴⁾。また後者は T_c が異なる相がintergrowthした場合であるため積層欠陥面には乱れが存在しない。唯一考えられるのが積層結果の端に存在する部分転位であるが、ピンニングセンターとしては密度的に低すぎるようである。

一方、転位は焼結法で作製した場合でも高密度に含まれる²⁵⁾。Nb-Ti合金系超伝導体では転位が有効に作用することが知られており²⁶⁾、この効果は酸化物系においても期待できるであろう。また、高橋らはD. Dimos et al.²⁷⁾が行ったY系超伝導体双結晶の粒界 J_c 値の実験結果から、転位の周りで超伝導性が破れている領域の半径が0.9nm程度であることを見積もった²⁸⁾。このことはY系超伝導体において転位がピンニングセンターとして作用することを間接的に支持する。

このことを直接的に検証するためには単結晶を用いた実験が有力である。これは多結晶体を用いた場合は結晶粒界の影響を考慮しなければならず、決して無視できる因子ではないためである。dislocation-freeの良質の単結晶と塑性変形により高密度に転位を導入したそれを準備し、直接電気を流すまたは磁化率測定のアスタリシスから粒内を流れる J_c 値を測定すれば良い(Beanの式²⁹⁾)、と

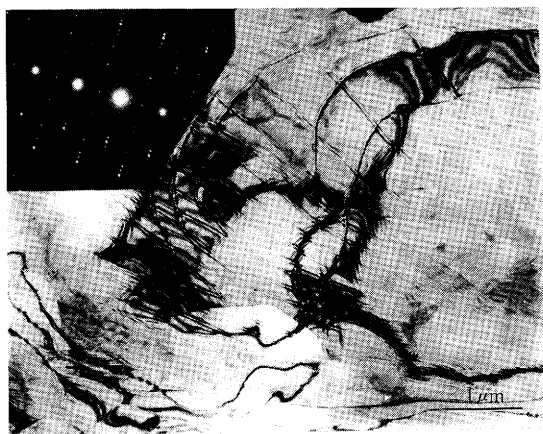


図2 KClをフラックスとした溶融法で作製した80K相Bi-Sr-Ca-Cu-Oの転位組織

ところがこの実験のための試料作製においては、Bi系超伝導体が非常に柔らかく転位が容易に入ってしまうことに注意をしなければならない。たとえば図2はKClをフラックスとして溶融法で作製した80K-BSCCOの明視野像であり、かなりの転位が見られる。この転位は

- (1) 凝固時または冷却時の熱応力により導入された
- (2) 電顕試料作製(化学研磨法)時のハンドリングにより導入された

のいずれであるかは不明であるが、最終段階で転位がかなりの密度で入っておりdislocation-freeの仮定は成り立たないことは明らかである。つまりこの実験においては電顕観察などにより試料中の転位密度を正確に把握しておき、 J_c 特性との相関を見なければならぬ。

このように直接的な証拠は得られていないが、以後の議論では転位がフラクソイドをピン止めることを前提として話を進める。実際に転位を J_c を向上させるために活用する場合には

- (1) 転位密度、(2) 磁場の方向異方性の2点に注目する必要がある。

(1) 転位密度に関しては合金系よりはるかに多く導入しないと有効に作用しないことが予想される。つまりピン止めの効果はコヒーレンス長さ程度しか及ばない。このため、酸化物系においては高々10nm以下であり³⁰⁾³¹⁾、合金系と比較してはるかに小さい。実際上は30nm間隔でピン止め点を分散させる必要があり³²⁾、これは転位密度に換算して 10^{11}cm^{-2} 程度である。このような高密度の転位を導入するためには、製造途中に何らかの塑性変形プロセスを組み入れる必要があると考えられる。

(2) 磁場の方向依存性とは転位組織が底面(c面)に平行に発達することと関連する。磁束がc軸に垂直に入った場合、磁場は転位に沿って侵入するためかなりのピン止め力が期待できる(図3(a))。ところがc軸方向から侵入した場合はピン止め力ははるかに弱く、転位線に沿ってフラックスフローが起こることが予想される(図3(b))。この場合は転位のノードがどのように作用

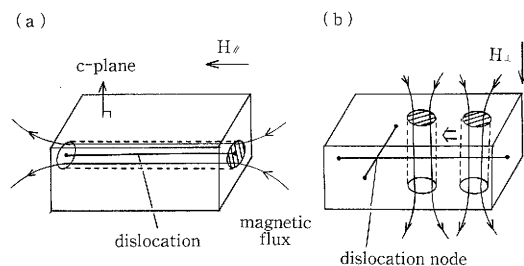
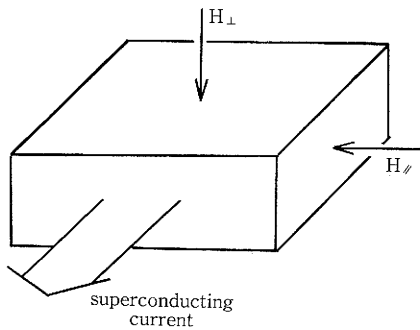


図3 転位によるフラクソイドのピン止め機構
(a) 磁場がc面に平行な場合、(b) c軸に平行な場合

研究速報

図4 c面を流れる超伝導電流の J_c の磁場方位依存性

するかは不明であるが、ピン止め点としては唯一の可能性であろう。

(2)の予想を検証するためにはc面方向に電流を流した場合の磁場の方向依存性を調べれば良い(図4)。つまり、電流に対して直交方向から磁場を加えるとフラクソイドにローレンツ力が加わる。c軸に平行な磁場 H_{\perp} とc面に平行な磁場 H_{\parallel} による J_c の変化を測定すれば転位のピンニングポテンシャルが評価できる。これ以外にも磁性微粒子を使ったデコレーション法は磁束の直接観察を行うことができるため有力な手法に挙げられる³³⁾。

5. おわりに

以上をまとめると、酸化物超伝導体は電気素材であるため転位の超伝導特性に及ぼす影響は当然ながら明らかにされねばならない。この意味で半導体のそれと同様の研究の進展をたどるのである。逆に、たとえば強力超伝導マグネットの線材として使用された場合はローレンツ力により非常に大きな応力が加わる。このため破壊を起こさないだけの強度が必要となり、構造材料としてのアプローチも必要となるであろう。このような2つの観点から酸化物超伝導体の転位の研究は多方面から行われなければならない。(1989年5月22日受理)

参考文献

- 1) 高橋, 森, 石田: 生産研究, **41** (1989), 657.
- 2) 高橋, 松崎, 森, 石田: 生産研究, **41** (1989), 701.
- 3) 高橋, 松崎, 森, 石田: 生産研究, **41** (1989), 705.
- 4) J.G. Bednors and K.A. Muller: *Z. Phys.*, **B64** (1986), 189.
- 5) S. Ikeda, T. Hatano, A. Matsushita, T. Matsumoto and K. Ogawa: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26** (1987), L729.
- 6) Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi and K. Kato: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** (1988), L350.
- 7) G. Thomas, R. Ramesh and C.J.D. Hetherington: *JEOL News*, **26E** (2) (1988), 2.
- 8) Y. Takahashi, M. Mori, Y. Ishida and Y. Bando: 日

本セラミックス協会学術論文誌, 投稿中.

- 9) Y. Le Page, W.R. McKinnon, J.M. Tarascon and P. Barboux: preprint (submitted to *Phys. Rev. B*).
- 10) 高橋, 森, 石田, 坂東: 日本金属学会誌, **53** (1989), 840.
- 11) B. Aurivillisu: *Arkiv. f. Kemi.*, **1** (1950), 499.
- 12) A.W. Sleight, J.L. Gillson and P.E. Bierstedt: *Solid State Commun.*, **17** (1975), 27.
- 13) R.J. Cava, B. Batlogg, J.J. Kajewski, R. Farrow, L.W. Rupp Jr., A.E. White, K. Short, W.F. Peck and T. Kometani: *Nature*, **332** (1988), 814.
- 14) S. Foner and E.J. McNiff Jr.: *Physica*, **55** (1971), 534.
- 15) 斎藤, 池田, 永田, 和泉: 日本金属学会誌, **53** (1989), 333.
- 16) S. Ceresara, M.V. Ricci, N. Sacchetti and G. Sacerdoti: *IEEE Trans. Mag.*, **MAG-11** (1975), 263.
- 17) K. Inoue, Y. Iijima and T. Takeuchi: *Appl. Phys. Lett.*, **52** (1988), 1724.
- 18) 鈴木敬愛: 総合B'セラミックスの構造欠陥と物性制御研究会, 福岡, (1988).
- 19) 坂公恭: 重点領域超伝導発現機構の解明'成果報告会, 東京, (1989).
稲垣, 佐々木, 村瀬, 黒田, 坂: 日本金属学会春期大会講演概要集, (1989), p 407.
- 20) T. Asano, Y. Tanaka, M. Fukutomi, K. Jikihara and H. Maeda: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28** (1989), 595.
- 21) L. Ya. Vinnikov, L.A. Gurevich, G.A. Yemelchenko and Yu. A. Ossipyan: *Solid State Commun.*, **67** (1988), 421.
- 22) E. Membach and K. Tachikawa: *J. Less-Common Metals*, **19** (1969), 359.
- 23) J.R. Gavaler, M.A. Janocko, A. Patterson and C.K. Jones: *J. Appl. Phys. Lett.*, **42** (1971), 54.
- 24) H. Kumakura, M. Uehara and T. Togano: *Appl. Phys. Lett.*, **61** (1988), 219.
- 25) 高橋, 森, 石田: 生産研究, **40** (1988), 374.
- 26) 阿部隆治, 大塚泰一郎, 太刀川恭治(編集 安達健五): 強誘電体と超伝導体, 日本金属学会編, 丸善, (1974), p 253.
- 27) D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart and F.K. LeGoues: *Phys. Rev. Lett.*, **61** (1988), 219.
- 28) 高橋, 森, 石田: 日本金属学会誌, **53** (1989), 477.
- 29) C.P. Beans: *Phys. Rev. Lett.*, **8** (1962), 250.
- 30) Y. Hidaka, M. Oda, M. Suzuki, A. Katsui, T. Murakami, N. Kobayashi and Y. Muto: *Physica*, **148B** (1987), 329.
- 31) Y. Hidaka, M. Oda, M. Suzuki, Y. Maeda, Y. Enomoto and T. Murakami: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** (1988), L538.
- 32) 北沢宏一: 総合B'新超伝導物質の化学'研究会, 千葉, (1989).
- 33) P.L. Gammel, D.J. Bishop, G.J. Dolan, J.R. Kwo, C.A. Murray, L.F. Schneemeyer and J.V. Waszczak: *Phys. Rev. Lett.*, **59** (1987), 2592.