

80 K 相 Bi 系超伝導体中の転位の電顕解析

Transmission Electron Microscopic Analysis of Dislocations in 80K Bismuth Containing Superconductor

高橋 裕*・松崎 順*・森 実*・石田 洋一*
Yutaka TAKAHASHI, Jun MATSUZAKI, Minoru MORI and Yoichi ISHIDA

1. はじめに

前報においては層状ペロブスカイト超伝導酸化物 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 中の転位の電顕解析の結果を報告した¹⁾。本報では引き続き 80 K 級の超伝導酸化物 Bi-Sr-Ca-Cu-O (BSCCO) 中の転位の解析結果について述べる。

BSCCO 系も同様に層状ペロブスカイトであるが、ペロブスカイトユニットと Bi_2O_2 層が交互に積層していることが特徴的である (Aurivillius 相類似構造²⁾)。この系にはペロブスカイトユニットの大きさが異なる相が最低 3 種類存在することが確認されており、Cu 面の数が $n = 1, 2, 3$ になるにしたがって T_c は 20 K³⁾、80 K⁵⁾、110 K⁶⁾ と増加する。本実験では固相反応法により 80 K 相の合成を行い、転位の解析を行った。

この結果を $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ のそれと比較することにより BSCCO 系の転位はかなり特異であることがわかる。

2. 実験方法

2.1 BSCCO の結晶構造

80 K の BSCCO は理想組成が $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$ で表される。図 1 に構造モデルを示す⁶⁾。この図では金属イオンのみを記した。Sr-Cu-Ca-Cu-Sr で構成されるペロブスカイトユニットと Bi_2O_2 層が交互に積層している。結晶学的にはペロブスカイトユニットの $\langle 110 \rangle$ 方向に a 、 b 軸を定め c 軸もユニットの 2 倍に取り、

$$a = b = 0.54 \text{ nm}, \quad c = 3.07 \text{ nm}$$

の擬正方晶に取るのが正しい。

図 2 に 80 K 相の $[100]$ 格子像を示す。図中の 2.7 nm 間隔の濃淡は Bi_2O_2 層の Bi の変位によって生じた変調構造である。この超構造は 20 K 相、110 K 相にも存在する。この現象には Bi_2O_2 層中の酸素の空孔⁸⁾ もしくは過剰酸素⁹⁾ が関与していると考えられているが、他のサイト置換と併せて実験的にはほとんど結論が得られていない。

2.2 試料の焼成条件

*東京大学生産技術研究所 第 4 部

試料の合成は固相反応法により行った。

- (1) Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO を $[\text{Bi}] : [\text{Sr}] : [\text{Ca}] : [\text{Cu}] = 2 : 2 : 2 : 3$ の比に混合する。
- (2) $820^\circ\text{C} \times 3 \text{ hr}$ の条件で仮焼し、炉冷する
- (3) 破碎後ペレット状に成形して $845^\circ\text{C} \times 24 \text{ hr}$ の条件で本焼結し炉冷する。

図 3 にこの試料の抵抗率の温度依存性を示す。80 K 相の抵抗率の落ち始めは 80 K 近傍であるが、完全に零抵抗を示す温度は 60 K であり遷移幅が広い。これは BSCCO 系において Pb を添加しない場合は電気的特性が均質な試料の作製が困難なためである¹⁰⁾。

2.3 電顕試料の作製法

電顕試料は前報と同様に破碎法により行った¹⁾。このため破碎時の塑性変形により導入された転位も存在する。ところが as-sintered の状態でも多数の転位が存在し¹¹⁾、これは仮焼粉を破碎した時に導入された転位が保存されるためであると考えられる。

観察は JEM-1250 超高圧電顕 (加速電圧 1000 keV) を用いて、暗視野像観察を中心に行った。

3. 結果

図 4 にこの試料中に観察された転位ネットワークを示す。図 4 (a)~(d) に示す暗視野像観察において像消失している転位がみられる。像消失条件は回折ベクトル \mathbf{g} とバーガースベクトル \mathbf{b} が直交することで表されるため、最も短い格子ベクトルを取ってそれぞれ $\mathbf{b} = a [010]$, $a [100]$, $a/2 [110]$, $a/2 [\bar{1}\bar{1}0]$ である。この転位ノードの様子を模式的に図 5 に示した。2 本の $\mathbf{b}_1 = a/2 \langle 110 \rangle$ 型の転位が合流して $a \langle 100 \rangle$ 型 (\mathbf{b}_2 型) の転位になり、再び \mathbf{b}_1 型の転位に分岐する。この結果はバーガースベクトルの保存則に矛盾しない。

また $\mathbf{g} = 200$ (図 4 (a)) で撮影した高倍率暗視野像を図 6 に示す。 $\mathbf{b} = a [010]$ の部分 (DE) は像消失するが、 $\mathbf{b} = a [100]$ の部分 (AB) は 2 本に分裂して見える。この

(a)

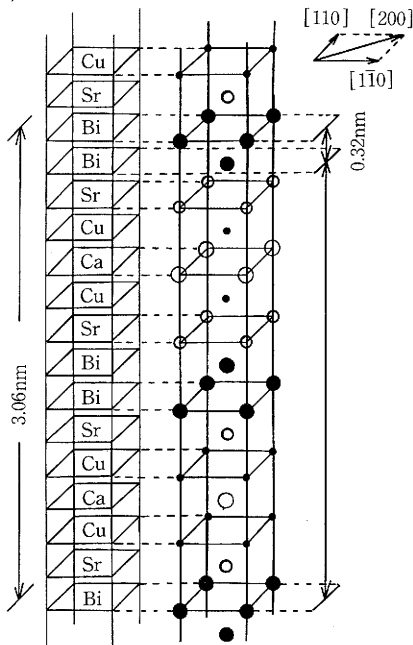


図1(a) 80K BSCCOの結晶構造モデル

(b)

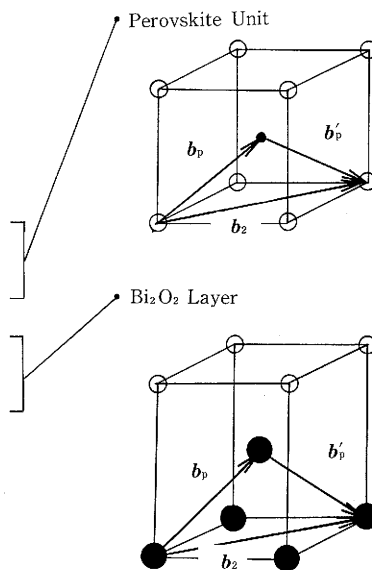


図1(b) ペロブスカイトユニットおよびBi₂O₂層における部分転位への拡張モデル

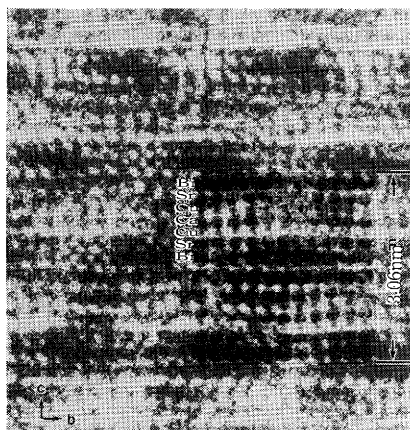


図2 [100]入射した場合の80K BSCCOの高分解能像(図中の原子位置は文献7)による)

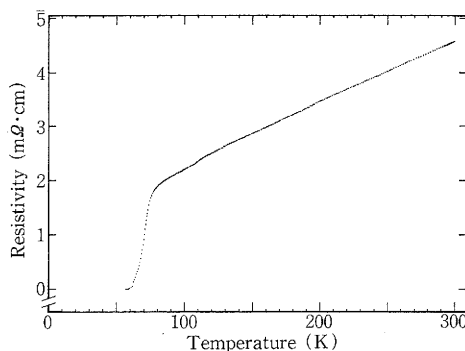


図3 80K BSCCOの抵抗率の温度依存性

回折条件においては $g \cdot b = 2$ であるため回折学的要因による効果とも考えられるが¹²⁾、図6(b)に示す弱ビーム像において転位芯が分裂しているため実際に2本である¹³⁾。つまり b_2 型の転位は部分転位に分解している。これに対して b_1 型の転位(BCおよびBD)は1本に見え、この倍率においては拡張は認められない。

最後に、この転位網は膜面にほぼ平行であるためc面に乗っている。実際にc面はヘキ開性に示唆されるように結合力が弱いためすべり面になることは十分に起こり

うると考えられる。

4. 考 察

BSCCO系はペロブスカイトユニットを一部に含むため最短の格子ベクトルに相当する $b = 0.38 \text{ nm}$ の大きさを持つ転位が存在するはずである。これが $b_1 = a/2 \langle 110 \rangle$ 型の転位に対応する。このほかに b_1 型の $\sqrt{2}$ 倍の大きさを持つ $b_2 = a \langle 100 \rangle$ 型の転位の存在が確認された。この2種類の転位が存在するため

$$b_2 = b_1 + b'_1 \quad (1)$$

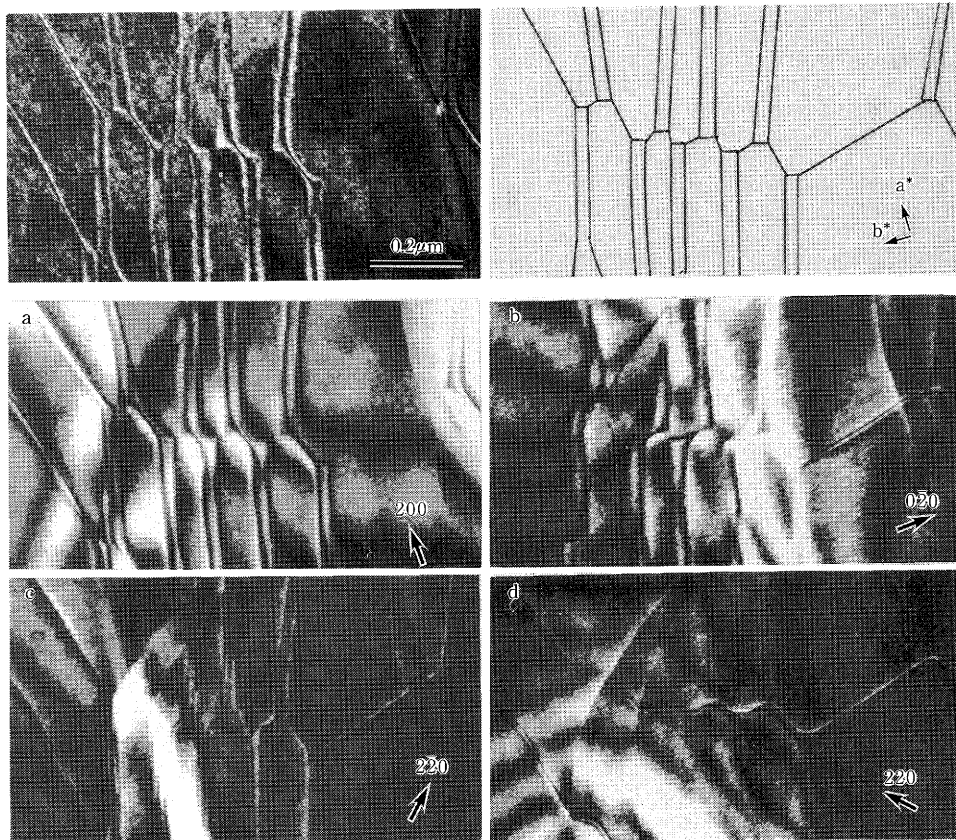
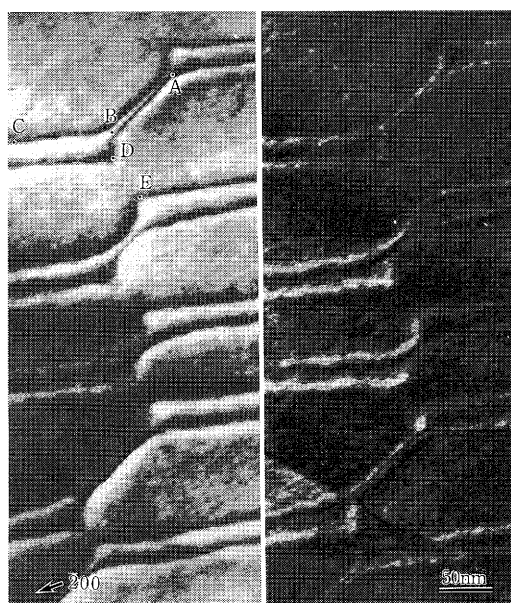


図 4 80K BSCCO中の転位ネットワークの観察結果



(a) ジャスト・ブラッグ条件, (b) 弱ビーム象

図 6 $b_2 = a \langle 100 \rangle$ 型転位の拡張

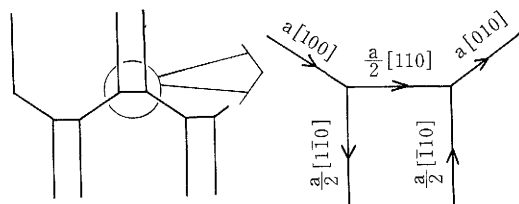


図 5 転位ノードの構成の模式図

の合流・分岐により転位ネットワークを形成することができる。

b_1 型の転位の存在は自明であるが b_2 型の転位の安定性は式(1)の両辺の転位エネルギーの大小で決定される。つまり等方弾性論に従って転位エネルギーが $|b|^2$ に比例すると仮定すると $1/2$ 両辺は等しくなるため、安定であるとも不安定であるとも判断できない。このような論法に従うとfcc金属においても $b = a \langle 100 \rangle$ 型の転位が存在することになるが、実際は $a/2 \langle 110 \rangle$ 型しか見いだされていない。これは立方晶においては弾性異方性が存在し

