

Y系超伝導体中の転位の電顕解析

Transmission Electron Microscopic Analysis of Dislocations in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Superconductor高橋 裕*・森 実*・石田 洋一*
Yutaka TAKAHASHI, Minoru MORI and Yoichi ISHIDA

1. はじめに

酸化物超伝導体の研究における透過電子顕微鏡（以下、電顕と略す）の用途は2つに大別される。1つは超伝導相の同定の補助的手段に用いられる。この場合、観察対象を $\mu\text{m} \sim \text{\AA}$ オーダの微小領域に限定できるため、電子線回折、格子像観察、元素分析などの技法が有効に活用できる。もう1つの役目は微細構造、特に欠陥組織の解析である。この物質をマイクロデバイス、パワーデバイスのいずれに応用する場合でも電子部品であるため、欠陥の電気的特性に及ぼす影響を解明することは重要である。そしてこの問題はそれほど自明ではない。

超伝導の応用にあたっては臨界温度 T_c 、上部臨界磁場 H_{c2} 、臨界電流 J_c は設計のための重要な因子になる。 T_c および H_{c2} は材料に固有 (intrinsic) の特性であるため制御することはできない。ところが J_c は欠陥に対しては敏感であり、プロセス制御により改善することが可能な値であると考えられる。つまり酸化物超伝導体はいずれも第2種であることから、磁束が侵入した状態でのフラクソイドのピンニングが J_c を規定するためである。そしてこのピンニングセンターとしてはある種の格子欠陥が有力である。

本報では液体窒素温度を越える $T_c = 90\text{K}$ 級の超伝導酸化物 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の転位を解析した結果について述べる。現在、実験室系で合成されている焼結体試料ではほとんど転位が含まれていないため、この問題は重要視されていない。しかし、故意に変形を加えることにより転位の導入は可能であり、上述の理由で J_c 特性を向上させる可能性がある。今後、転位の問題は加工性とあわせて重要な課題になると考えられる。

2. 実験方法

2.1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の結晶構造

Y-Ba-Cu-O系の超伝導相は化学式 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ で表

*東京大学生産技術研究所 第4部

される。金属イオンに関してはCuが角に位置するペロブスカイト立方格子のAサイトをBa-Y-Ba-Ba-Y-Ba……の並びで占める3層構造である。格子定数に関しては

$$3a \approx 3b \approx c = 1.17\text{nm}$$

の関係が成り立つ斜方晶構造である(図1)。酸素に関しては大気中で焼成した場合、熱履歴に応じて欠損量 x は0.1~0.9まで変化させることができる。このような非常に幅の広いノンストイキオメトリーは2つのBa面の間のCu面(Cu_1 面)の酸素の出入りによる。つまり高温において Cu_1 面の酸素はほとんど欠損するが($x \approx 1$)、冷却中に連続的に酸素を吸収する。そしてこの途中で酸素に関する不規則→規則変態が起こる。高温においては酸素の分布がランダムであるためa軸とb軸は等価である(つまり正方晶である)。ところが変態後はb軸方向にCu-O鎖を作るため、b軸がa軸と比較して3%程度のびた構造になる(斜方晶)。

このように $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ には2つの結晶構造が存在する。本実験では斜方晶の試料の作製および電顕観察を行った。

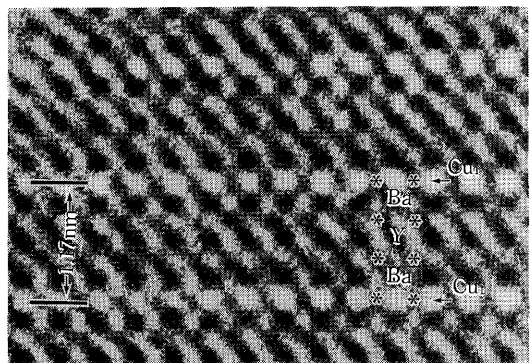


図1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の[100]入射格子像

研 究 速 報

2.2 試料の焼成条件

試料の焼成は前報と同様に 2 回の焼結により行った。

- (1) $Y_2O_3, BaCO_3, CuO$ を $[Y]: [Ba]: [Cu] = 1: 2: 3$ の比に混合
- (2) $920^\circ C \times 2hr$ (空冷) の条件で仮焼
- (3) ペレット状に成形
- (4) $1000^\circ C \times 40min$ (空冷) の予備焼結

の前処理を行った後、

- (5) $900^\circ C \times 17hr$ 保持
- (6) $500^\circ C$ まで炉冷
- (7) $500^\circ C \times 24hr$ 保持
- (8) 室温まで炉冷

の条件で焼き戻した。

図 2 にこの試料の抵抗率の温度依存性を示す。90K 近傍で急激な超伝導遷移が見られ、零抵抗を示す温度はおおよそ 84K の良質の斜方晶相である。

2.3 電顕試料の作製法

電顕試料の作製は破碎法により行った。これは後に述べるように焼結体中にはほとんど転位が存在しないためである。破碎時の塑性変形により転位を導入し、観察を容易にした。試料小片を乳鉢の中でアルコールとともに砕き、上澄み液を市販のマイクログリッド上にすくい取った。観察は JEM-1250 超 高 圧 電 顕 (加 速 電 圧 1000keV) で行った。

3. 結 果

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ は層状構造を反映して著しい c 面ヘキ開性を持つ。このため破碎法で作製した薄片の大半は c 面に平行な薄板である。図 3 にこの観察例を示す。写真中には転位はまったく見られないが、これは塑性変形に先行してヘキ開が起こるためと考えられる。一方、図中のラメラ組織は双晶であり、これは正方晶から斜方晶へ

の変態歪を緩和するために導入される。2 つの粒の結晶方位は双晶面 $\{110\}$ に関する鏡面折り返しであり、せん断方向の歪を緩和する作用を持つ。この歪緩和が双晶組織により行われることは双晶の界面エネルギーが低いことを示唆し、転位でそれを補うよりエネルギー的利得が大きいためと考えられる。

ところが破碎法で作製した試料においては転位が存在する結晶粒も観察される。この場合、試料の端の部分に高密度にタングルしていることが多いため、破碎時に導入された転位であると考えられる。図 4 の観察例では薄膜面はほぼ (001) であり、明視野像において $D_1 \sim D_4$ で示される転位についてバーガースペクトルの解析を行った。暗視野像 (a) $g = \bar{1}10$ および (b) $g = 110$ において転位像は明瞭に見られる ((b) $g = 110$ は共通回折であるため双晶のコントラストは消滅する)。ところが (c) $g = 010$ において D_1 が、(f) $g = 100$ において $D_2 \sim D_4$ が像消失していると思わせるため、c 面に平行な成分が定まる。最も短い格子ベクトルを取ると、それぞれのバーガースペクトルは

$$b = [a, 0, x], \quad b = [0, b, x]$$

である。ここで問題となるのは c 軸方向の成分が存在するか否かということである。結晶学的には $x \neq 0$ の場合は非常に大きな歪を持つため安定に存在しないことが予想される。実際に (d) $g = 033$, (e) $g = 0\bar{3}\bar{3}$, (g) $g = 303$ の場合の像消失の判定は微妙であるが、(d) (e) で D_1 が (g) で $D_2 \sim D_4$ が消えていると判断すると $x = 0$ である。これから $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 中の転位のバーガースペクトルは最も短い格子ベクトルに相当する $b = a \langle 100 \rangle$ 型であり、c 軸に平行な成分を持たないことがわかる。

また図 4 においては転位が膜面に平行に走るため、転位線が c 面に乗っていることが予想される。図 5 はこれを示した観察例であり、暗視野像 (c) において c 軸と転位線が厳密に垂直であることがわかる。ところがこの回

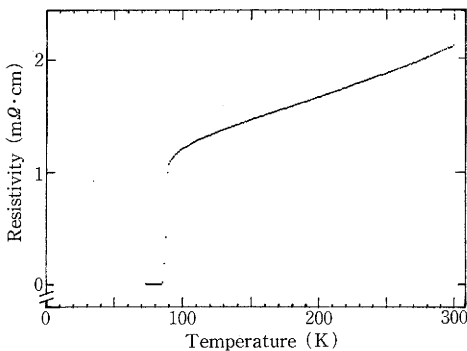


図 2 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ の抵抗率の温度依存性

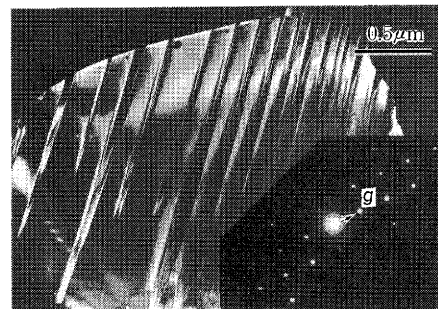


図 3 変態歪により導入されたの双晶組織 (破碎法で作製)

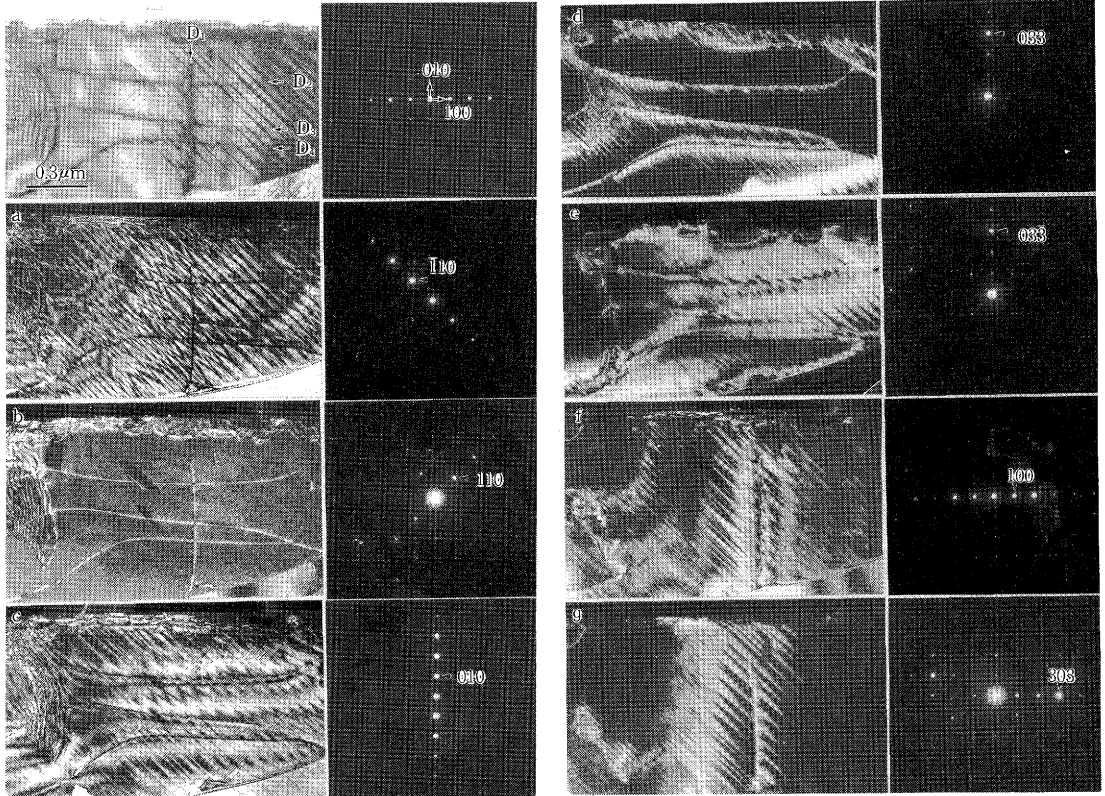


図 4 YBa₂Cu₃O_{7-x}の転位の解析結果

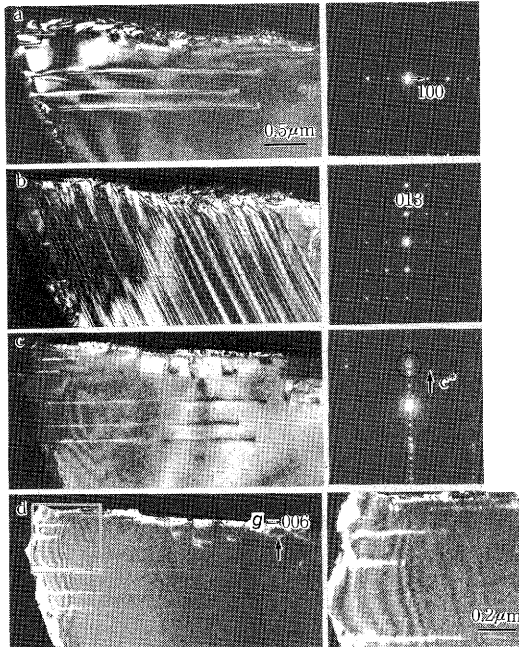


図 5 転位の c 面すべり

折条件では b が c 面上に存在すると仮定すると $g \cdot b = 0$ であるため像消失しなければならないが、実際は非常に強いコントラストを示す。これは層状構造による異方性のためと考えられる。つまり c 軸とそれに垂直方向では弾性係数の差が大きいため像消失条件においても非常に強い残留コントラストが生じてしまう。実際に (c) の弱ビーム像では等厚干渉縞と転位が相互作用していないため $g \cdot b = 0$ 、つまり c 軸方向の成分は 0 であると結論される。

4. 考 察

斜方晶 YBa₂Cu₃O_{7-x} の転位を結晶学的に解析した結果、 $b = a \langle 100 \rangle$ 型の転位が見いだされた。この型の転位はすでに Ikeda et al²⁾ および Matsui et al³⁾ によって報告されている結果と一致し、本観察においてもこれ以外の型は確認されなかった。これは YBa₂Cu₃O_{7-x} 中の最も短い格子ベクトルに相当し、特に c 軸方向の成分を持たないことは大きな歪を持つ転位は安定に存在しないことを示唆する。しかも c 面に平行に走ることはヘキ開性に示されるように結合力が弱い c 面がすべり面になること

研究速報

を意味する。これらの結果は転位論が示す幾何学的予想に一致する。

応用上で重要なのは合金系超伝導体Nb-Tiのように転位が J_c 特性を改善するか否かということである⁴⁾。YBa₂Cu₃O_{7-x}系において転位のピンニングセンターとしての可否を示した報告は見当たらないが、Dimos et alが行った双結晶を用いた粒界伝導の実験⁵⁾は間接的にピンニングすることを示唆する。つまり、小角粒界は転位の並びと解釈できるため、転位近傍において超伝導が破れている領域は0.9nm程度と評価できる⁶⁾。逆にこのことは磁束が侵入した状態でフラックスがこの部分に集まることを意味し、超伝導ギャップ分のエネルギー的利得がピンニング力に対応する。

現在、YBa₂Cu₃O_{7-x}系におけるフラクソイドのピンニングセンターは双晶であるといわれている⁷⁾。ところが双晶は歪が小さな欠陥であるためピンニング力が弱く、これがYBa₂Cu₃O_{7-x}における顕著なフラックスクリープ現象を引き起こしていることが予想される⁸⁾。このピンニングを転位で行わせることによりこの問題が解決することも期待できる。

5. ま と め

固相反応法により90K級の超伝導遷移温度を持つ斜方晶YBa₂Cu₃O_{7-x}を合成し、塑性変形により導入した転位の解析を行った。

(1) 焼結法で作製した試料中にはほとんど転位が存在しない。これは焼結中に転位の消滅が促進され、変態

歪は双晶により補われるためである。

(2) 像消失法により決定されたバーガスベクトルは $b = a \langle 100 \rangle$ 型のみであり、c軸方向の成分を持たない。

(3) 転位はc面に平行に走る傾向がある。これは結合力が弱いc面がすべり面になったためと考えられる。

このようにYBa₂Cu₃O_{7-x}系においては転位論から予想されるとおりの結果が得られた。ところが次報で述べるビスマス系超伝導物質では類似の層状構造であるにもかかわらず相違点が多々存在し、層状ペロブスカイトの転位論はそれほど簡単でないことをうかがわせる。

(1989年4月28日受理)

参 考 文 献

- 1) 高橋, 森, 石田: 生産研究, **40** (1988), 330.
- 2) S. Ikeda, T. Hatano, A. Matsushita, T. Matsumoto and K. Ogawa: Jpn. J. Appl. Phys., **26** (1987), L1790.
- 3) Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi and K. Kato: Jpn. J. Appl. Phys., **27** (1988), L350.
- 4) 阿部, 大塚, 太刀川: 強誘電体と超伝導体, 日本金属学会編, 丸善, (1974), p253.
- 5) D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart and F.K. LeGoues: Phys. Rev. Lett., **61** (1988), 219.
- 6) 高橋, 森, 石田: 日本金属学会誌, **53** (1989), 477.
- 7) L.Ya. Vinnikov, L.A. Gurevich, G.A. Yemelchenko and Yu.A. Ossipyan: Solid State Commun., **67** (1988), 421.
- 8) Y. Yeshurun and A.P. Malozemoff: Phys. Rev. Lett., **60** (1988), 2202.