

化学研磨法によるBi系超伝導体の電子顕微鏡試料作製法

Preparation of TEM Specimen by Chemical Etching in Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconductors

高橋 裕*・森 実*・石田 洋一*

Yutaka TAKAHASHI, Minoru MORI and Yoichi ISHIDA

1. はじめに

La-Ba-Cu-O物質群、 123 組成超伝導物質群の発見以来しばらく停滞していた高温超伝導体の探索は今年1月、Bi-Sr-Ca-Cu-O系の発見¹⁾により再びTcの記録を更新した。

Bi系超伝導体は

- (1) Tcが液体窒素温度より30Kも高い。
- (2) 水分により劣化しない。

この点において実用的には魅力ある材料である。構造的にはBi₂O₃の層間にCuが角を占める立方体が挿入された層状物質であり²⁾、Cu面の数がTcと密接に関係していると考えられている。

ところがCu面の数が任意の構造が在りえるため³⁾単相の試料が作製しにくい。このため構造決定に最も有力な手段であるX線、中性子線回折による解析に大きな支障をきたしている。これに対して電子顕微鏡(以下電顕と略す)は構造決定においては上記の方法に精度の点で劣るがÅオーダーまでの局所解析に圧倒的な強みを示す。このためX線と電顕を組み合わせた構造解析が現在進められている。

筆者らはY系超伝導体の電顕試料作製に臭素-エタノール溶液が使用できることを見だし⁴⁾、他の汎用的な方法(破碎法、イオン研磨法)と相補的に用いることにより微細組織のキャラクタリゼーションに有用であることを示した。この研磨液はBi系超伝導体にも適用可能である。本報ではBi系超伝導体における化学研磨による電顕試料作製法および観察結果について述べる。

2. 実験結果および考察

2.1 試料作製

バルク試料の作製は固相反応法で作製した。

- (1) Bi : Sr : Ca : Cu = 2 : 2 : 2 : 3の比になるようにBi₂O₃, SrCO₃, CaCO₃, CuOを混合す

る。

- (2) 950°C×2hr.→500°Cまで炉冷→室温まで空冷の条件で仮焼きを行う。
- (3) 破碎した後ディスク状に成形して950°C×20hr.→室温まで炉冷の条件で本焼結する。

Bi-Sr-Ca-Cu-O超伝導体はYBa₂Cu₃O₇以上に焼結性が悪い。このため本試料においては充填率は非常に低い。

図1にこの試料の電気抵抗の温度依存性を示す。ポラスであるためこの値は見かけの抵抗率の意味しか持たない。この図において抵抗率が長い尾を引いているため試料としては不均一であるが、70K級の超伝導相を含んでいることがわかる。

2.2 化学研磨による電顕試料作製法

以下に化学研磨法の概要を示す。

- (1) プレス方向からアルミナ+エタノール液で厚さ0.2mm程度まで機械研磨する。
- (2) 75~100g/lの臭素+エタノール溶液中に浸しスターラーで攪拌する。
- (3) エタノールで数回洗浄した後さらにアセトンで数回洗浄する。
- (4) 単孔メッシュにアルラダイトで張り付ける。

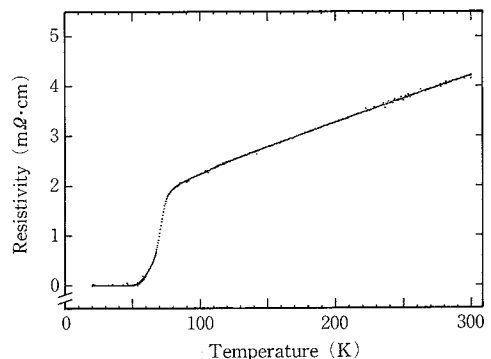


図1 Bi-Sr-Ca-Cu-O超伝導体の抵抗率の温度依存性

*東京大学生産技術研究所 第4部

本試料は白墨ていどの硬さしかないため薄くした試料は非常に脆い。このため取り扱いには慎重に行う必要がある。また研磨終了点は試料の端がノコギリ状になった頃が適当である。

薄膜試料の観察には本学・工学部総合試験所に設置してあるJEM-1250超高圧電頭(加速電圧1000keV)およびLEOL-100B電頭(加速電圧100keV)を用いた。

2.3 化学研磨法で作製した試料の観察結果

図2にc軸方向から電子線を入射した場合の回折図形を掲げる。回折斑点 a^* , b^* に対応する格子面間隔は0.265nm, 1.33nmであるが、この値から格子定数 a , b を求める場合は消滅則を考慮する必要がある。つまりこの物質はC-based空間群に属するため $h+k=2n$ の反射しか現れない。したがって a^* , b^* は200,020反射であるから、 $a=0.530\text{nm}$, $b=2.66\text{nm}$ であり a 軸と b 軸が直交する

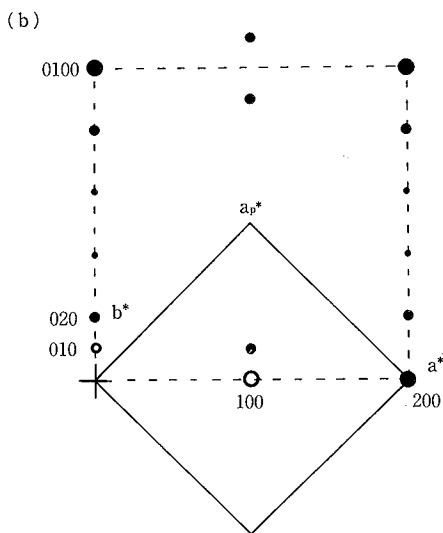
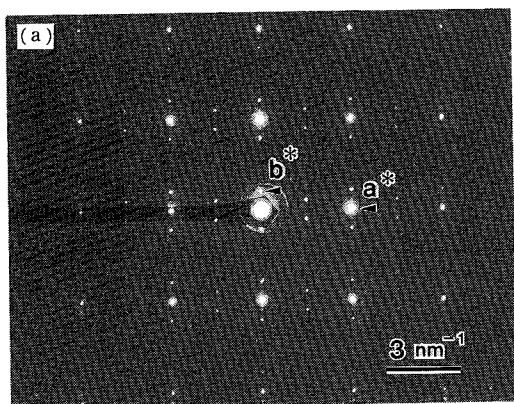


図2 (001)電子線回折図形

研究速報
ことがわかる。これらの格子定数はペロブスカイトの単胞 $a_p=0.38\text{nm}$ を用いて

$$a = \sqrt{2} a_p, \quad b = 5\sqrt{2} a_p$$

と表されるためこの物質がペロブスカイトの一種であることを示唆している(図2(b))。また $b/a \approx 5$ であることはこの物質の構造が擬正方晶であり、 b 軸方向におおよそ5倍周期の変調構造を有することを意味する。

図3にこの方向から観察した明視野像を掲げる。図中の線状のコントラストは転位である。この試料は化学研磨法で作製されたためこの転位はすでに元の試料中に存在していたと考えられる。

試料の傾斜角 0° 付近ではこの方位の結晶粒の頻度が高い。このことはプレス方向に対して高度の c 軸配向していることを示し、これはこの材料の c 面へ k 開性と関係する(後述)、この物質も $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ と同様に c 軸方向とこれに垂直方向では電気的特性に大きな異方性を持つため 7 , 配向させることにより特性に異方性を持たせることが期待できる。

このように c 軸配向している試料においてプレス方向から研磨を行った場合は c 面の観察は困難である。しかし少数ではあるが c 軸と電子線が直交する粒も存在し、この観察例を図4に掲げる。結晶方位はほぼ(100)である。回折斑点から求められる積層方向の格子面間隔

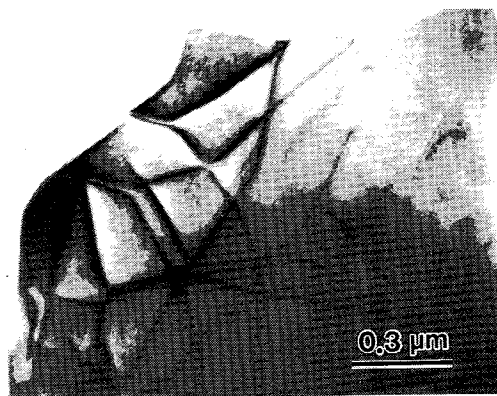


図3 grown-in転位の明視野像

研 究 速 報

は1.50nmであるが同様に消滅則を考慮して $c = 3.00\text{nm}$ である。ところが図4(a)の矢印に示されるとおり積層の不整による高密度の欠陥が存在する。これが電気抵抗

曲線における裾引きの原因であると考えられる。

2.4 破碎法で作製した試料の観察結果

以上の観察方法および結果と比較するため破碎法で作製した試料の観察も行った。この方法はアルコール中で破碎しマイクログリッドに上澄み液をすくい取るだけで良いため最も簡単な試料作製法である。

図5にこの方法で作製した試料の観察例を掲げる。薄いフレーク状の試料はほとんどの場合、電子線と c 軸がほぼ平行である。このことはこの材料が $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ と同様に c 面へキ開性を持つことを示す。しかもこの傾向は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ より顕著であり、 c 軸と電子線が垂直な場合は1例も観察されなかった。このため破碎法で作製した試料では c 面の観察は困難である。

この写真においても多数の転位が存在する。ところが図3と比較して転位密度が増加している傾向が認められ、grown-in転位のほかに破碎時に生じた転位も存在すると思われる。また、随所に現れるモアレ縞は $[001]$ 方向に異なった組織が重なっていることを示す(図6)。これは $[001]$ 方向に関して 90° ねじったドメイン構造であると考えられる。このドメイン構造は擬正方晶であることから良好なエピタキシー関係を満足する。

破碎法で作製した試料は電子線に対して不安定なことがある。図7は加速電圧1000keVの電子ビームを絞った前後の状態変化を示した写真で、試料の分解が生じている。これは試料を支持する有機膜の熱伝導度が悪いため電子線を当てた部分の温度が上昇した効果である。この

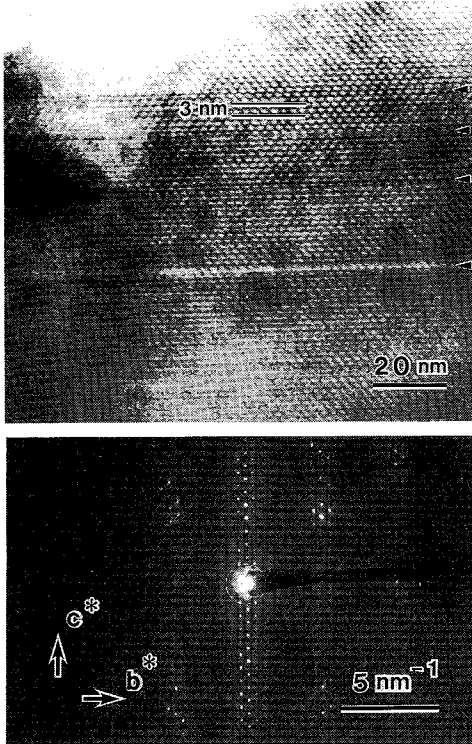


図4 [100] 方向からの観察



図5 c 面へキ開で作製した試料片の明視野像

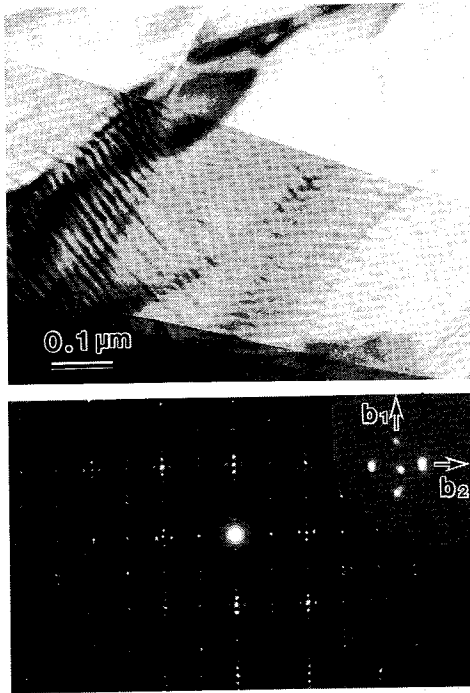
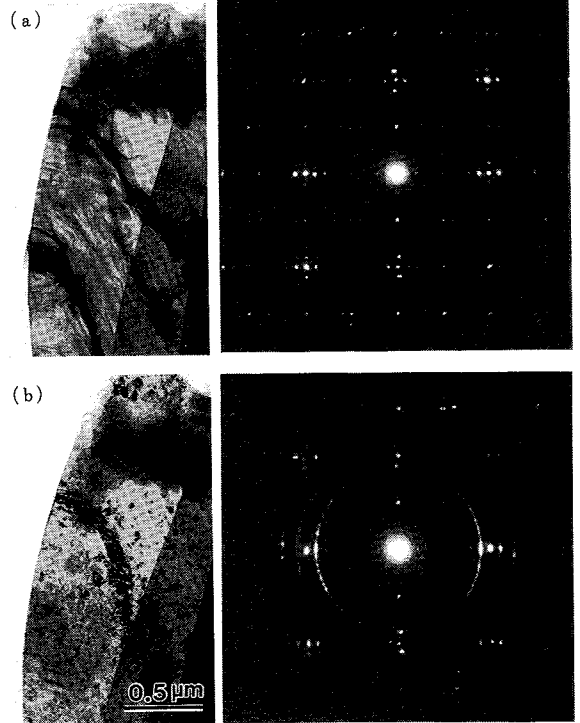


図6 ドメインの重なりによるモアレ縞

図7 電子線の加熱効果による分解
(a)電子ビームを絞る前、(b)絞った後

加熱効果により高真空の鏡体内に置かれた試料から酸素が抜けて分解が生じる。このような損傷は化学研磨法で作製した試料では起こらない。

3. ま と め

Bi-Sr-Ca-Cu-O系超伝導物質の作製を行い、化学研磨法による電顕試料作製を開発した。

- (1) 固相反応法で作製した試料はプレス方法に高度のc軸配向する。これはこの物質のc面ヘキ開性と関係する。
- (2) grown-inの状態で高密度の転位が存在する。室温における機械変形によっても転位は導入される。
- (3) 70K相の結晶構造は $a = 0.530\text{nm}$, $b = 2.66\text{nm}$, $c = 3.00\text{nm}$ の斜方晶であり、すでに報告されている値と一致する²⁾⁻⁴⁾。

最後に試料作製を手伝っていただいた芝浦工大・卒論生 松崎 順君に感謝します。また本研究の一部は本研究・選定研究費により行われたことを付記し深謝いたします。
(1988年5月6日受理)

参 考 文 献

- 1) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano: Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988), L209.
- 2) Y. Bando, T. Kijima, Y. Kitami, J. Tanaka, F. Izumi and M. Yokoyama: Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988), L358.
- 3) Y. Matsui, H. Maeda, Y. Tanaka and S. Horiuchi: Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988), L361.
- 4) K. Hiraga, M. Hirabayashi, M. Kikuchi and Y. Syono: Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988) L573.
- 5) Y. Ishida, Y. Takahashi, M. Mori, K. Kishio, K. Kitazawa, K. Fueki and M. Kawasaki: J. Electro. Microsc., 36 (1987), 251.
- 6) C. Michel, M. Hervieu, M.M. Borel, A. Gradin, F. Deslandes, J. Provost and B. Raveau: Z. Phys., B68 (1987), 421.
- 7) Y. Hidaka, M. Oda, M. Suzuki, Y. Maeda, Y. Enomoto and T. Murakami: Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988) L538.