

Y系超伝導酸化物の500°C急冷相の電子顕微鏡観察

Transmission Electron Microscopy of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ quenched from 500°C

高橋 裕*・森 実*・石田 洋一*

Yutaka TAKAHASHI, Minoru MORI and Yoichi ISHIDA

1. はじめに

固相反応法で作製された超伝導物質 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (以下YBCOと略す)は種々の欠陥を含む。これらを分類すると、

- 0 次元：点欠陥 (酸素空孔, 置換型不純物)
- 1 次元：転位
- 2 次元：c 面欠陥, 双晶界面, 粒界
- 3 次元：異相介在物, ポア

となる。これらの欠陥は原子配列が乱れるため超伝導特性に対してネガティブに作用する場合と超伝導フラックスをピン止めするため (3次元欠陥を除いて) ポジティブに働く場合があると考えられる。

面状 (2次元) 欠陥は電流を流す観点 (つまり J_c 特性) からは非常に重要である。つまり酸化物超伝導体においても電子は何かを媒介にして対 (Cooper対) を形成している。もし欠陥がネガティブに作用するならCooper対はそれをう回して移動すればよいが、面状欠陥は超伝導電流が流れる場合かならず横切らねばならない。このとき欠陥による乱れの範囲がコヒーレンス長さを上回る場合は障害となり、電流が流れる有効断面積を小さくする。

電子顕微鏡はこれらの欠陥評価に有効である。YBCO超伝導体の発見当初の電子線回折、格子像観察による結晶構造の決定に始まり¹⁾、欠陥の組織学およびin-situ観察は試料作製履歴と電気的特性との相関の解釈に大きな示唆を与えた²⁾。また著者らは電顕観察から得られた組織と電気特性が非常に良い相関を持つことを示した³⁾。

本報では500°Cから急冷した試料中の2次元欠陥の電子顕微鏡観察の結果を示す。そして組織学的見地から2次元欠陥の超伝導特性に及ぼす影響を考察する。

2. 観察結果

2.1 試料作製

観察を行った試料は固相反応法で作製した。500°Cで十

*東京大学生産技術研究所 第4部

分長時間保持した後、液体窒素中に急冷を行った。 $T_c \approx 80K$ で急峻な零抵抗を示す均質な試料である (前報⁴⁾の試料C)。

電子顕微鏡用試料は以下の2通りの方法で作製した。破砕法：

- (1) 試料小片をアルコール中で破砕。
- (2) マイクログリッド上にすくい取る。
- (3) 電顕予備排気室に移す (3分以内)。

イオン研磨法：

- (1) アルミナ+アルコール液で厚さ0.1mmまで機械研磨する。
- (2) 単孔メッシュにはり付ける。
- (3) 加速電圧3.5keVのアルゴンイオンで研磨する。
- (4) 24時間以内に観察する。

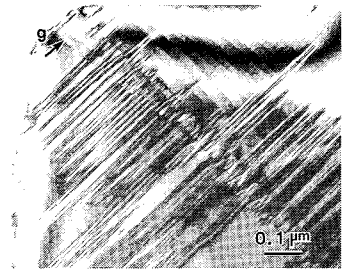
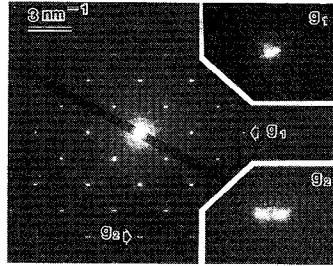
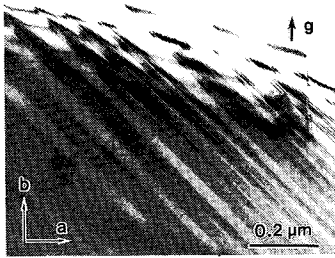
電子顕微鏡観察を行う場合、元の試料中になく欠陥を観察していることがある⁵⁾。1つは大気中の水分による劣化であり、もう1つはイオン照射による損傷である。前者を避けるために薄膜化後なるべく早く観察を行うことが好ましい。破砕法を用いた場合、表面の非晶質層は1nm以下にすることができる。ところが破砕法では試料が割れてしまうため数 μm オーダーの組織を観察することができない。広範な範囲で平坦な試料を作製するためにはイオン研磨法が優れているが、イオン照射による表面の非晶質化および損傷が著しい場合がある。このため両方の方法で作製した試料の観察結果を比較して、grown-in欠陥のみを抽出する必要がある。

2.2 [001] 方向からの観察結果

図1(a)に破砕法で作製した試料の明視野像を示す。図中、ラメラ状に平行に走る線は双晶であり、正方晶→斜方晶変態の際の格子歪を緩和するために導入される。方位関係は(110)面に関する鏡面对称で、 $a \approx b$ であることから隣接する粒でa軸とb軸を交換した構造である。

図1(b)にこの部分の(001)電子線回折図形を示す。カメラ定数から計算された格子定数は $a \approx b = 0.38 \sim 0.39nm$ である。この図には双晶関係にある粒から

研 究 速 報



(a) 正方晶→斜方晶変態で導入された双晶

(b) (001) 電子線回折図形

図 1

図 2 急冷時の熱衝撃により発生した双晶

の反射も含まれている。結晶方位が (110) 面に対する鏡面对称であるため $g_1=110$ は一致する (つまり共通反射である)。これに対して $g_2=1\bar{1}0$ の系統反射は分裂しており、結晶構造が正方晶に近い斜方晶であることを示している。この角 θ は近似的に

$$\theta(\text{rad}) = |b-a|/a$$

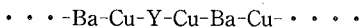
で表され、a 軸と b 軸の差は約 2% である。これらの格子定数および a 軸と b 軸の差は斜方晶 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ のそれに良く一致する⁹⁾。

図 1 の組織はゆっくり炉冷した試料においてよく観察されるが、本試料では図 2 の鋸状の双晶も観察された。双晶は主に正方晶→斜方晶変態の際に導入される。ところが a 軸と b 軸方向の熱膨脹係数に差があるため斜方晶領域での冷却中にも歪誘起による双晶が発生する。

図 2 の複雑な組織は急冷時の熱衝撃による歪を緩和するために発生したと考えられる。Ba 面間の Cu 面の酸素が (0, b/2, 0) サイトから隣の (a/2, 0, 0) サイトに移動するだけで a 軸と b 軸が入れ換わるために双晶発生は酸素の長距離拡散を伴わない。したがって急冷中の短時間の間に双晶が発生することが可能であり熱衝撃を吸収することができると思われる。

2.3 c 面の観察結果

YBCO の構造は金属イオンに関しては立方体の角を Cu が占め、その BCC サイトに Y, Ba が位置している。そして約 0.19nm ごとに



の格子面が規則的にならぶ 3 層長周期構造である (この方向を c 軸と呼ぶのが慣例である)。このような積層構造であるため c 面に面状欠陥が導入されやすい。

図 3 に c 面の観察結果を示す (試料は破砕法で作製した)。大多数の結晶粒では図 3 (a) に示すとおりに欠陥を含まない。ところが極一部に高密度の欠陥を含む領域が観察された (図 3 (b))。

c 面欠陥の観察例はすでに数グループにより報告されている⁷⁻⁹⁾。水分吸収によっても c 面欠陥は発生する

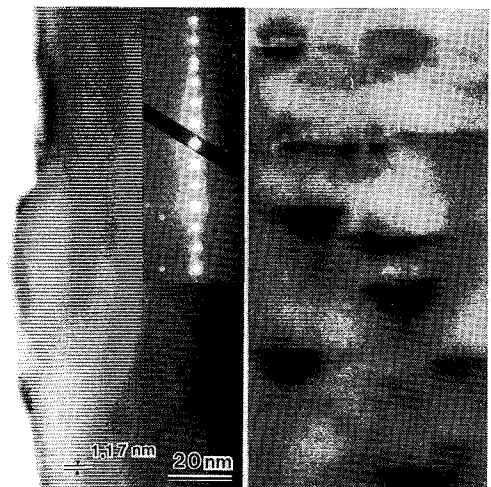
が⁷⁾、図 3 (b) は水によるものではない。つまり、水による c 面欠陥は Cu 面が 1 枚挿入された構造であり⁹⁾、それほど大きな歪を持たないのに対して図 3 (b) では面状欠陥の近傍では非常に強い歪場のコントラストを示しているためである。

c 面欠陥には少なくとも 3 種類存在する (タイプ 1: 水による劣化, タイプ 2: 文献⁹⁾, タイプ 3: 図 3 (b))。図 3 (b) の欠陥の型 (Burgersベクトル) および起源 (すでに 500°C で存在していたのか急冷により発生したのか) を決定することは組織学上重要な課題である。

2.4 粒界の観察結果

粒界を観察するためイオン研磨で作製した試料の観察結果を図 4 に示す。固相反応法で合成した試料は一方の粒の c 面に平行な平面状の粒界が多数存在する (これを c 面粒界と呼ぶことにする)。c 面粒界の頻度が高い原因としては

- (1) YBCO は c 面へキ開性を持ち、仮焼き→破砕を行った原料粉は c 面に平行な平板状である。



(a) 欠陥のない領域 (b) 高密度で欠陥の存在する領域

図 3 c 面の観察結果

研 究 速 報

(2)焼結中にc面に平行に粒成長しやすい¹⁰⁾ためであると考えられる。

図5は粒界PRの拡大写真であり2つの粒の間には1nmの分解能において割れおよび非晶質層¹¹⁾は存在しな

い。ところがc面粒界QRおよびRTは白い帯状に見え、高倍率で観察するとアモルファス状の像を示した。これは試料の熱履歴から考えて急冷中に発生した粒界割れであり、非晶質層はイオン研磨による効果であると解釈するのが妥当である。

YBCOは熱膨張係数に大きな異方性を持つ。図6はSchuller et alの結果¹²⁾をもとにして500°Cにおけるそれで規格化した格子定数の温度依存性を示したもので、この図からc軸方向の収縮が最も大きいことがわかる。すでに述べたようにc面内の歪は双晶(および稀にb=[a00], [0b0]型の転位¹³⁾)によって緩和できるのに対し

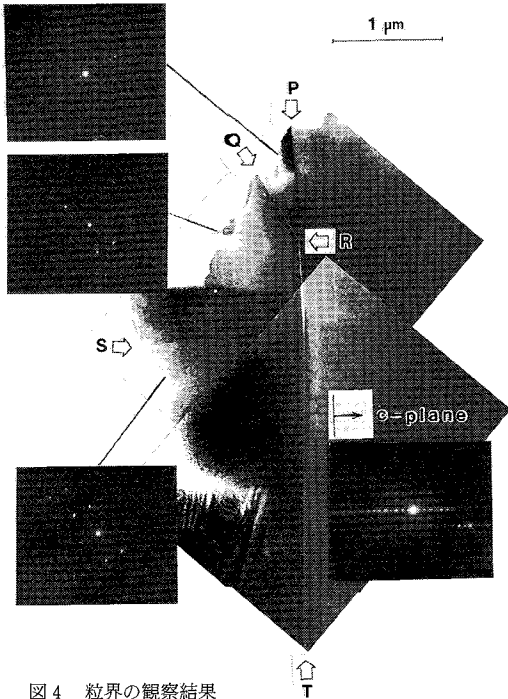


図4 粒界の観察結果
粒界・QRおよびRTはc面粒界である

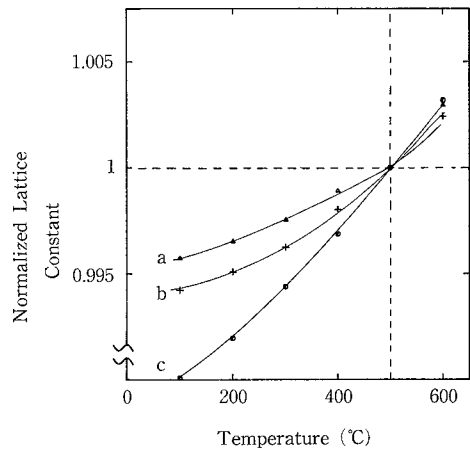


図6 格子定数の温度依存性 (500°Cで規格化)¹²⁾

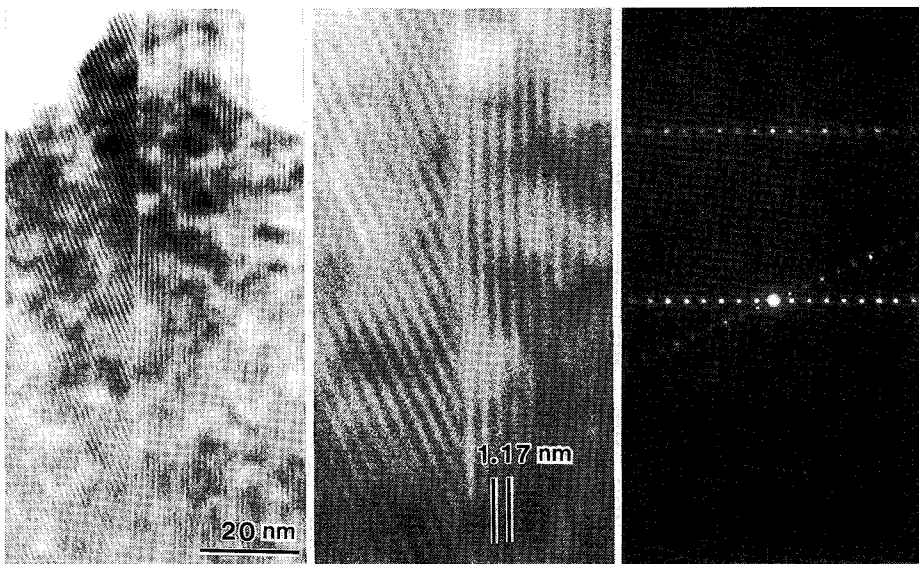


図5 粒界PRの高倍率写真

研究速報

て、 c 軸方向の歪を補う機構は存在しない ($\mathbf{b}=[00c]$ なる大きな転位は存在しない)。したがって低温側では常に c 軸方向に対して引っ張りの残留応力が働き、急冷した試料では熱衝撃による c 面粒界割れの形で現れたと解釈される。

3. 考 察

YBCOは結晶構造が層状であることを反映して電気特性にも大きな異方性を示す¹⁴⁾¹⁵⁾。特に c 軸方向のコヒーレンス長さが極端に小さいことから(数Å程度)この方向に流れる電流は欠陥による乱れと相互作用を起こすことが予想される。以下では面状欠陥の臨界電流 J_c に及ぼす影響を考える。

双晶は c 面に対して垂直である。 c 軸に垂直に流れる電流は双晶を横切るが、

(1) (110)面に関する折り返し構造であるため、界面近傍に歪が少なく乱れの範囲は小さい。

(2) c 軸に垂直な方向のコヒーレンス長さは数10Åであり、単位胞の10倍の長さを持つ。

の理由により障害にならないと考えられる。

これに対して粒界、特に c 面粒界は J_c 特性に重大な影響を及ぼす。つまり粒界割れを起こしている場合は正確に $J_c=0$ であるがそうでない場合にも $J_c \approx 0$ の可能性がある。

YBCOの超伝導特性は酸素に関して敏感である。このため欠陥による乱れを考える場合、金属イオンのほかに酸素の乱れの範囲を考える必要がある。Ba面間のCu面に存在する酸素は動きやすく、粒界近傍の歪を緩和するように位置している。このため酸素の乱れの範囲は一般に考えられている粒界の乱れのそれより大きいと考えられる。さらにYBCOにおいては c 軸方向のコヒーレンス長さが c 軸の1/2以下である。 c 面粒界の乱れの範囲を $c/2$ と評価しても両者は同じ程度であり、相互作用することが可能である。

固相反応法で作製した試料の J_c はスパッタリングで作製した薄膜の J_c より約2桁小さい。後者は膜面に対して高度に c 面配向し、 J_c 向上に有利な組織である。これに対して前者の J_c が上がらない原因の1つとしてこのような c 面粒界がCooper対が流れる有効断面積を減少させているためと考えられる。

4. ま と め

500°Cから急冷した超伝導酸化物 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ の電頭観察を行い、2次元欠陥の超伝導特性に及ぼす影響を考察した。

(1) 双晶は正方晶→斜方晶変態および熱膨張係数の

差による c 面内の歪場を解消するために導入され、酸素の拡散を伴わない。この面状欠陥は超伝導特性に対して障害にならない。

(2) c 面粒界は粒界割れを起こしやすい。それ以外の場合でも J_c 特性を著しく下げる。

(3) c 面欠陥については局所的であるため J_c などのマクロな量には影響しない。

組織学的には以上のように推論される。

(1988年4月21日受理)

参 考 文 献

- 1) たとえばspecial issue on high- T_c oxide superconductor: Jpn. J. Appl. Phys., **26** (1987), L311-L866.
- 2) たとえばspecial section on high- T_c superconductor: J. Electro. Microsc., **36** (1987), 228-273.
特集・超伝導材料: 日本金属学会報, **26** (1987), 923-991.
- 3) 高橋, 田中, 森, 石田: 日本金属学会昭和63年度春期大会講演概要集, (1988), p216.
- 4) 高橋, 森, 石田: 生産研究, **40** (1988), 330.
- 5) 石田, 高橋: 日本電子顕微鏡学会第44回学術講演会概要集, (1988).
- 6) W.L.F. David, W.T.A. Harrison, J.M.F. Gunn, O. Moze, A.K. Super, P. Day, J.D. Jorgensen, D. G. Hinks, M.A. Bone, L. Soderholm, W.D. Capone II, I.K. Schuller, C.U. Serge, K. Zhang and J.D. Grace: Nature, **327** (1987), 310.
- 7) B.G. Hyde, J.G. Thompson, R.L. Withers, J.G. FitzGerald, A.M. Stewart, D.J.M. Bevan, J.S. Anderson, J. Bitmead and M.S. Paterson: Nature, **327** (1987), 402.
- 8) H.W. Zandbergen, R. Gornsky, K. Wang and G. Thomas: Nature, **331** (1988), 596.
- 9) 平賀, 平林: 日本金属学会昭和63年度春期大会講演概要集, (1988), p218.
- 10) 村上, 森田, 土井, 手嶋, 松田, 山田, 木村, 松尾: 日本金属学会昭和63年度春期大会講演概要集, (1988), p213.
- 11) Y. Ishida, Y. Takahashi, M. Mori, K. Kishio, K. Kitazawa, K. Fueki and M. Kawasaki: J. Electro. Microsc., **36** (1987), 251.
- 12) I.K. Schuller, D.G. Hinks, M.A. Beno, D.W. Cappone II, L. Soderholm, J. -P. Locquet, Y. Bruynseraede, C.U. Serge and K. Zhang: Solid State Commun., **63** (1987), 385.
- 13) S. Ikeda, T. Hatano, A. Matsushita, T. Matsumoto and K. Ogawa: Jpn. J. Appl. Phys., **26** (1987), L729.
- 14) H. Takei, H. Takeya, Y. Iye, T. Tamegai and F. Sakai: Jpn. J. Appl. Phys., **26** (1987), L1425.
- 15) W.I. Gallagher et al: in preparation. (T.H. Geballe and J.K. Hulm: Science, **239** (1988), 367.)