



Title	高分解能電子顕微鏡で見たHg-Tl系酸化物の原子配列
Author(s)	奥, 健夫
Citation	大阪大学低温センターだより. 1999, 106, p. 19-24
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/11705
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

高分解能電子顕微鏡像で見た Hg-Tl系酸化物の原子配列

産業科学研究所 奥 健 夫 (内線8521)

E-mail: Oku@sanken.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

我々の現代社会は科学技術文明によって支えられており、科学技術文明の基礎となる新物質は、将来的にも新たな情報材料、生体材料、エネルギー材料を生み出すことが期待され、人類の将来的なエネルギー・環境・高齢化社会問題を解決するための新規デバイスを作る上で基本となる領域である。この新物質がどのような特性を生み出すかということは、ひとえにその原子配列がその鍵を握っている。実際に、セラミックス、半導体、高温超伝導体、磁性体、誘電体などの先端物質の原子配列を解明していくことは、さらに優れた新規先端材料の設計原理の確立へと寄与している。近年では特に高温超伝導酸化物が記憶に新しく、次世代のエネルギー問題を一挙に解決できる‘地上の太陽’核融合炉を実現させるために最も重要なキーファクターとなっている[1]。この高温超伝導酸化物の超伝導発現メカニズムの理論的解明、及び高性能材料開発のためには、超伝導体の原子配列を解明・決定することが必要不可欠であり、高分解能電子顕微鏡が非常に大きな役割を果たしている。

上記の先端物質を見てもわかるように、最近では特に機能物性発現機構解明のため軽元素を含む物質の原子配列解明が求められるようになってきた。残念ながら高分解能電子顕微鏡では軽元素を直視するのは非常に困難である。しかし、最近様々なコンピュータを用いた画像処理法により、従来では検出困難であった軽元素の情報を抽出できるようになりつつある。ここでは軽元素を含む物質として、Hg-Tl系酸化物を取り上げてその原子の世界を覗いてみる。Hg系超伝導酸化物は現在世界最高の T_c (134K [2]、高圧下150K [3])を有するが、今まで報告されているHg-1層構造に加えて、最近Hg-Tl-2重混合層を有する $\text{HgTlBa}_2\text{CuO}_x$ が初めて実現されており[4]、今後の発展が期待される。

2. 高分解能電子顕微鏡とは？

高分解能電子顕微鏡の特徴としては、まず、物質の原子配列、単位胞の配列を直接見ることができるため、X線回折や中性子回折では解析できない複雑で未知の構造も直接・直観的に解析できるという点がある。また、X線や中性子を用いた放射線回折法は、逆空間の情報量を測定するため平均的な原子配列に関する情報を得るには最適だが、欠陥、表面、界面、クラスター、5回対称構造といった、原子配列の局所的な構造に関する情報を得るには、高分解能電子顕微鏡の方がはるかに強力である。また試料も耳かき1杯分もあれば充分解析可能である。このような原子直視に加えて、近年では電子銃の進展などにより、ナノメートル領域での電子回折像、ナノEELS-EDXの情報を結合させ、先端物質の原子配列・組成・電子状態を解明することができるようになってきた。この中でも特に、原子直視による極微

小領域原子配列の定量評価は非常に困難ではあるが大きな威力を発揮する分野である。

3. $\text{HgTlBa}_2\text{CuO}_x$ の結晶構造

Hg 系超伝導酸化物は現在世界最高の T_c を有するが、今まで報告されているのは Hg 1層構造である。最近、 $\text{HgTlBa}_2\text{CuO}_x$ 合成により Hg-Tl 2重混合層が初めて実現されたが[4]、その Hg-Tl 2重構造の詳しい結晶構造は明らかにされていない。試料は、 HgO 、 Tl_2O_3 、 BaO_2 、 CuO を $\text{Hg}:\text{Tl}:\text{Ba}:\text{Cu}=1:1:2:1$ の比で混合・ペレット形成、石英管封入し、 780°C 、60分熱処理を行ったものである。

図1 (a)に $\text{HgTlBa}_2\text{CuO}_x$ の $[100]$ 入射高分解能像を示す。エッジの外側は真空である。(a)の結晶の薄い領域の構造像のデジタルデータからフーリエノイズフィルタリング、逆空間・実空間における平均操作を結合させることにより得られた結晶構造画像処理像を図1 (b)に示す。単位胞を白線で示し、各々の金属原子を示した。HTは、 Hg または Tl を意味している。酸素原子は、 Hg 等の金属原子と比較して格段に原子番号が小さいため黒点としてはイメージングされていない。しかし矢印Aの所の酸素原子位置が矢印Bより明るいコントラストを示しており、酸素空孔（欠陥）の存在を示唆している。

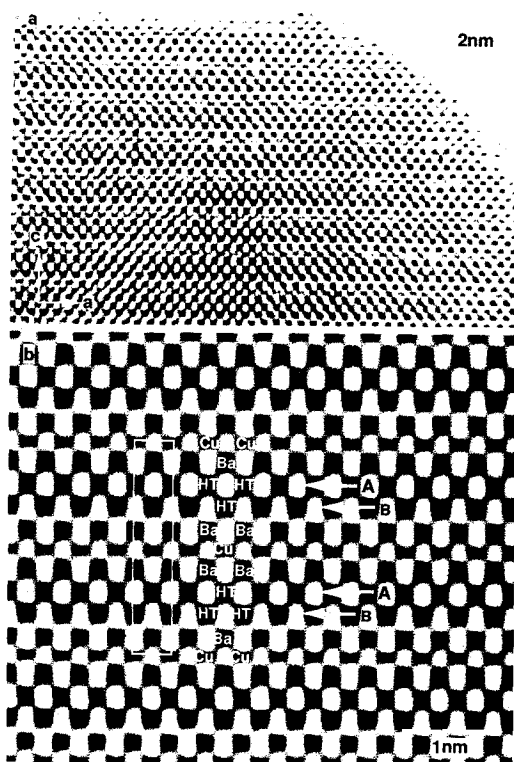


図1. (a) $\text{HgTlBa}_2\text{CuO}_x$ の $[100]$ 入射高分解能像。
(b) (a)の画像処理後の高分解能像。

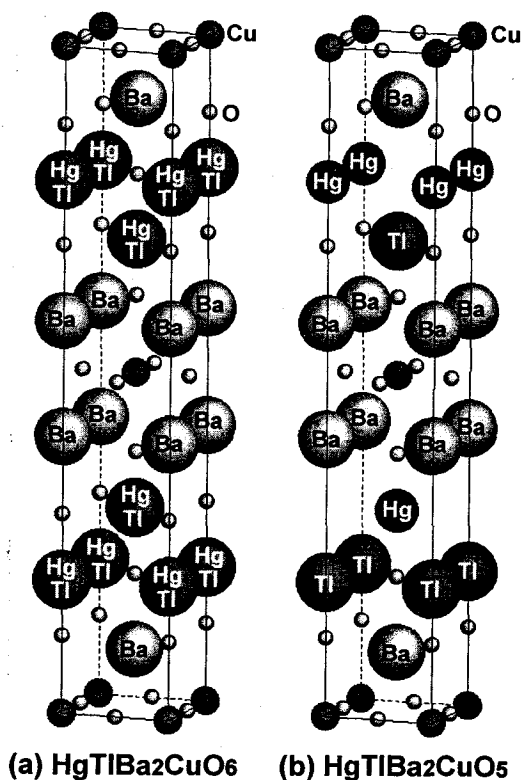


図2. Hg-Tl が固溶した
(a) $\text{HgTlBa}_2\text{CuO}_6$ 及び、 Hg 、 Tl が分離し Hg が直線2配位となり Hg 層に酸素空孔の存在する
(b) $\text{HgTlBa}_2\text{CuO}_5$ の構造モデル。

このような観察結果から $\text{HgTlBa}_2\text{CuO}_x$ として図2に示す様な2種類の原子配列モデルが考えられる。(a)は Hg-Tl が固溶した $\text{HgTlBa}_2\text{CuO}_6$ の構造であり、(b)は Hg, Tl が分離し Hg が直線2配位となり Hg 層に酸素空孔の存在する $\text{HgTlBa}_2\text{CuO}_5$ の構造モデルである。この様な Hg-Tl 2重混合層は局所的な構造であり、結晶粒内での Hg-Tl 層の原子位置交換により、単結晶X線回折の様な方法では Hg-Tl 層を分離して解析することはできず、平均的な層状構造の情報しか得ることができない。

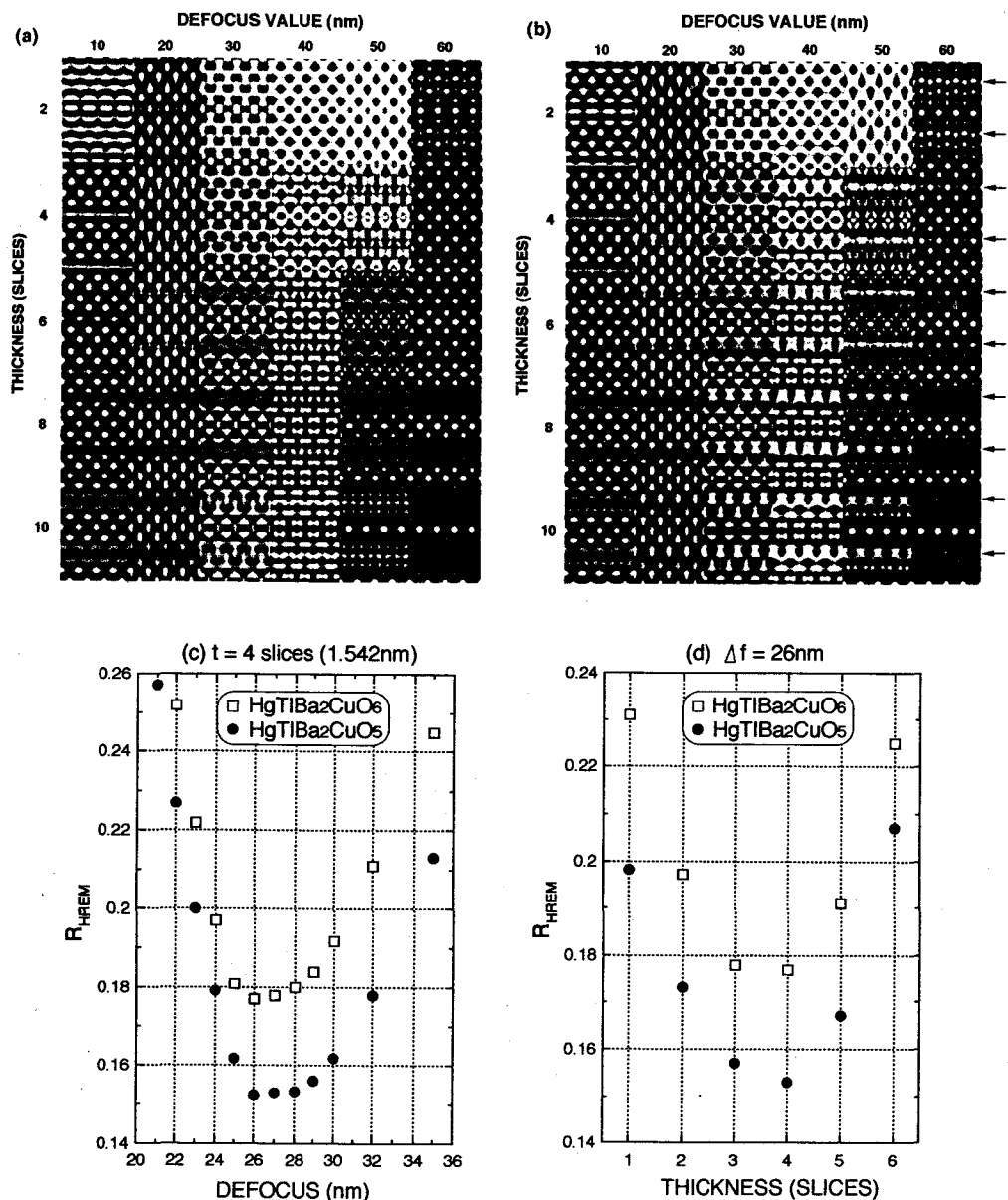


図3. (a) $\text{HgTlBa}_2\text{CuO}_6$ 及び (b) $\text{HgTlBa}_2\text{CuO}_5$ の構造モデルに基づいて計算した計算像。
(c) デフォーカス量変化及び (d) 結晶厚さ変化による R_{HREM} 変化。

ここでは、これら2つの構造モデルに基づいて像計算を行い図3(a)及び(b)に示してある。計算はそれぞれ結晶厚さとデフォーカス量を変化させてある。HgTlBa₂CuO₈の構造モデルに基づいて計算した計算像においては、矢印で示したHg層上に酸素空孔による明るいコントラストが観察される。実際の観察像と定量的に比較するために、高分解能像の残差因子を計算し、図3(c)及び(d)に示した。ここで残差因子とは普通の回折法によるものとは異なり、実空間での像強度の差を計算したもので($R_{\text{HREM}} = \Sigma |I_{\text{obs}} - I_{\text{cal}}| / \Sigma I_{\text{obs}}$)で与えられる。残差因子は、デフォーカス量-26 nm及び結晶厚さ4 slice (1.5 4 nm)で、それぞれのモデルにおいて最小値0.177及び0.143を示した。この結果から、HgTlBa₂CuO₈の構造モデルの方が低い R_{HREM} を示し、Hg, Tlが分離しHgが直線2配位となりHg層に酸素空孔の存在することが示され、この新しいHg-Tl 2重混合層を有するHgTlBa₂CuO_xの原子配列モデルを構築することができた。ここでは特に、原子配列直接観察像と像計算による残差因子により、局所的原子配列を解明した点に大きな意義がある[5]。またここに示したような、高分解能像定量的構造解析については、様々な努力が精力的に行われているが、最近では、構造像のデジタルデータからフーリエノイズフィルタリング、逆空間における単位格子平均操作、実空間におけるアベレーシング、逆空間における2次元空間群に基づいた対称操作を結合させ、さらに残差因子 R_{HREM} が最小値を示す計算像からディフレンス像を計算することにより、B(ホウ素)の様な軽元素やドーピング元素であるYの原子配列乱れを観察することができるようになっている[6,7]。

4. Hg_{0.5}Tl_{0.5}Ba₂CuO_xの表面構造

超伝導酸化物を実際のデバイスに応用する際には、超伝導体の表面に数nm以下の絶縁層を形成して、ジョセフソン接合や超伝導トランジスタを作製するため表面の原子配列が重要になる。超伝導酸化物は一般に[001]面であるc面が安定な構造を示す。一例として、TlBa₂CaCu₂O₇の表面構造を図4(a)に示す。結晶表面に、Tl及びCu層が安定に存在していることがわかる。このような面をデバイス表面として使用すれば原子レベルで平坦な表面が作製できるが、c軸方向ではなくa軸方向に超伝導キャリアが流れるため、[100]方向に原子レベルで平坦な表面を作製しなければならない。しかし、一般にa面は不安定で原子配列の再配列が生じてしまい(図4(b))、場合によっては原子レベルで平坦な表面が得られずナノメートルオーダーの原子ステップが形成されてしまう[8]。

これに対してHg_{0.5}Tl_{0.5}Ba₂CuO₈の{100}面の表面構造を高分解能観察したところ、Ba面が原子レベ

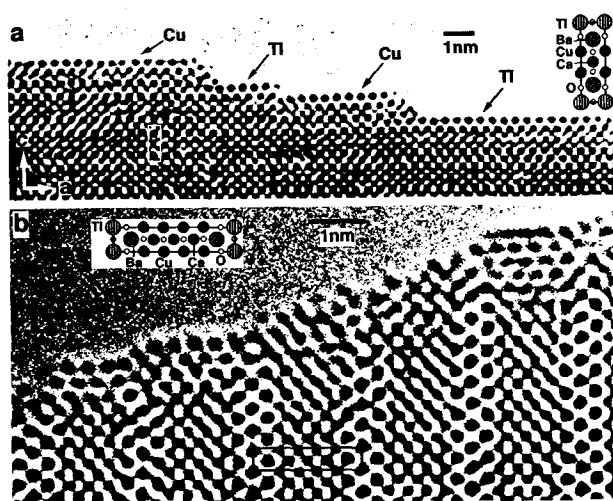


図4. (a) TlBa₂CaCu₂O₇、
(b) TlBa₂Ca₃Cu₄O₁₁の表面の原子配列像。

ルで安定に存在することを見出した（図5(a,b)）。この結果は、Hg1201系超伝導酸化物を用いれば、超伝導キャリアの流れる[100]方向に表面・界面構造を原子レベルで安定に形成でき、ジョセフソン素子や超伝導トランジスタの作製に非常に有利であることを示している[9]。

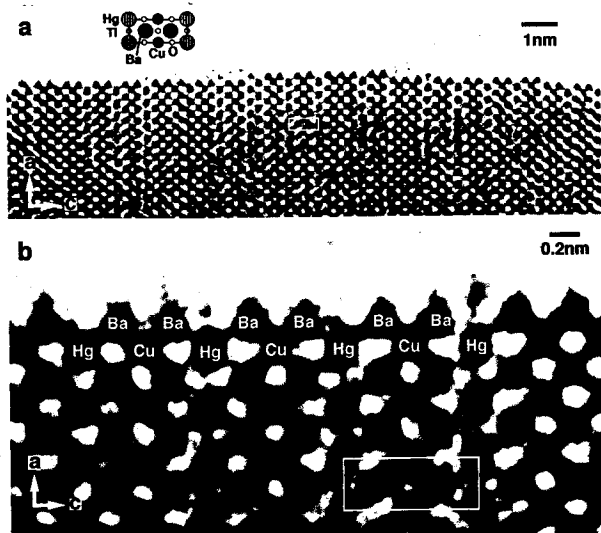


図5. (a) $\text{Hg}_{0.5}\text{Tl}_{0.5}\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ の[100]入射高分解能電子顕微鏡像.
(b) 拡大図. Ba面が原子レベルで安定に存在している.

5. おわりに

本研究では超高分解能電子顕微鏡によるHg酸化物の観察において、残差因子 ($R_{\text{HREM}} = \Sigma |I_{\text{obs}} - I_{\text{cal}}| / \Sigma I_{\text{obs}}$) を導入することにより、これまで困難であった酸素原子の欠損を検出することができ、その結晶構造モデルを提案することができた。また表面構造を直接観察することにより、Hg1201系酸化物の{100}面が原子レベルで安定に存在することを見出した。本研究の成果により、ペロブスカイト型酸化物、メタロフラーレン[10]、高次ボライドの様な軽元素を含む物質におけるB, C, N, O等の軽元素の原子位置、局所構造、欠陥を定量的検出及び画像化することが可能となり、今後の最先端物質の原子位置直接決定及び物性発現機構解明に大きく貢献していくことが期待される。

謝辞

本研究における、Hg-Tl系酸化物試料は、共同研究者である東北大学理学研究科、中島理博士により合成されたものであり、ここに深く感謝致します。

参考文献

- [1] 奥 健夫, Boundary 11 No. 9, 7 (1995).
- [2] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo and H. R. Ott, Nature 363, 56 (1993).
- [3] C. W. Chu, L. Gao, F. Chen, Z. J. Huang, R. L. Meng and Y. Y. Xue, Nature 365, 323 (1993).
- [4] S. Nakajima, T. Oku, K. Nagase and Y. Syono, Physica C 262, 1 (1996).
- [5] T. Oku and S. Nakajima, J. Mater. Res. 13, 1136 (1998).
- [6] T. Oku, A. Carlsson, L. R. Wallenberg, J. -O. Malm, J. -O. Bovin, I. Higashi, T. Tanaka and Y. Ishizawa, J. Solid State Chem. 135, 182 (1998).
- [7] T. Oku and J. -O. Bovin, Phil. Mag. A 79, 821 (1999).
- [8] T. Oku, D. Shindo, S. Nakajima, A. Tokiwa, M. Kikuchi, Y. Syono and K. Hiraga, Studies of High Temperature Superconductors (Nova Science Pub.) 15, 103 (1995).
- [9] T. Oku and S. Nakajima, Surface Science 407, L647 (1998).
- [10] T. Oku, H. Kubota, T. Ohgami and K. Suganuma, Carbon (1999) in press.