

Title	高分解能電子顕微鏡によるY系-高温超電導材料の酸素欠損の検出
Author(s)	遠藤, 久満; 坪川, 純之; 志水, 隆一
Citation	大阪大学低温センターだより. 1988, 63, p. 1-4
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/4530">https://hdl.handle.net/11094/4530</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

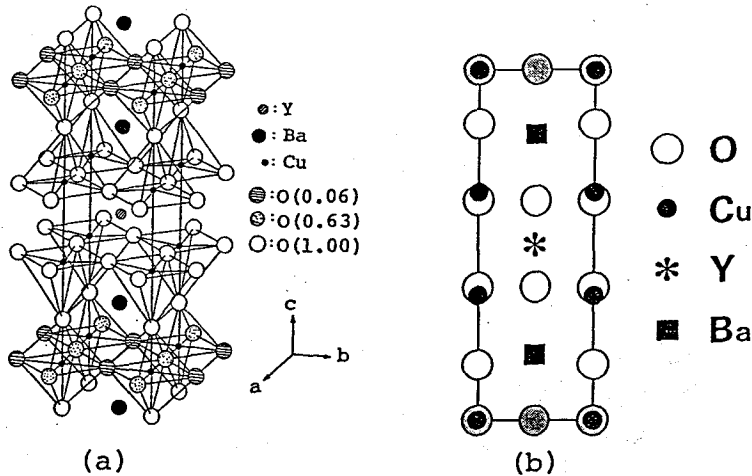
# 高分解能電子顕微鏡による Y系 - 高温超伝導材料の酸素欠損の検出

工学部 遠藤久満、坪川純之、志水隆一 (吹田4659)

## 1. 高分解能電子顕微鏡観察

Y-Ba-Cu-O系高温超伝導材料の発見に伴い高分解能電顕像観察によって、これの局所構造を決定する試みがなされてきた。第1(a)図に、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の結晶構造モデルを示す。同図(b)はこれをa-軸に沿った方向 (<100> 方位) から見た投影図である。これの格子定数は以下のごとくである。

$$a = 3.8829 \text{ \AA}, \quad b = 3.8223 \text{ \AA}, \quad c = 11.690 \text{ \AA}$$



第1図  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の結晶構造(a)と<100>投影図(b)  
(a)図の酸素原子の後の括弧内の数字は占有率を示す。

弱位相物体と呼ばれる試料 (十分に薄い試料) の高分解能電子顕微鏡においては原子位置は暗くなり、原子のない穴のあいた所が明るくなることが知られている。そこでY系-高温超伝導材料の高分解能電顕像において酸素欠損が生じていると考えられている位置の散乱能は減少するため白いコントラストが得られるはずであるという説明がなされてきた。その後、像コントラストについての荒い計算を行った例も現れ、先のモデルと観察像との対応関係のよいことから酸素欠損を高分解能電子顕微鏡によりいとも簡単に、そして明快に検出できると言う印象を強く与えるようになった。しかし注意深く像を観察すればすぐ分かるように、金属原子位置 (黒) と酸素欠損を起こしている位置 (白) を明瞭に表示してい

る割には、残りの酸素原子位置や、投影図に於いて穴のあいている部分等の対応が良くないことが分かる。そこで本研究においては高分解能像の解釈の基本に戻り、動力学的回折理論と電子波の干渉性を考慮にいたれた結像理論を用いて厳密な解析を行なうことにより、高温超伝導材料に対する高分解能電子顕微鏡法の有効性と適用方法について考察を行った。

## 2. コントラスト計算法

高分解能電子顕微鏡像コントラストは、結晶内での回折現象と結像系による変調により形成される。まず結晶内での電子波の挙動については、Cowley & Moodie (1957) によって開発された Multi-Slice 法を用いた。電子線を  $\langle 100 \rangle$  対称入射方位から入射させるものとした。この場合単位胞は投影されて、 $b$  軸 (3.8 Å)  $\times$   $c$  軸 (11.7 Å) となるため、励起波の数を 64 波 ( $b$  軸)  $\times$  256 波 ( $c$  軸) とした。

次に結像系による変調については、Ishizuka (1980) によって示された部分干渉照明下の結像理論を用いて計算を行った。結像条件は大阪大学原子直視分析電子顕微鏡 (JEM-4000EX の原型) に対応して以下のようにした。

$$\text{加速電圧 } E = 400 \text{ kV}$$

$$\text{球面収差係数 } C_s = 1 \text{ mm}$$

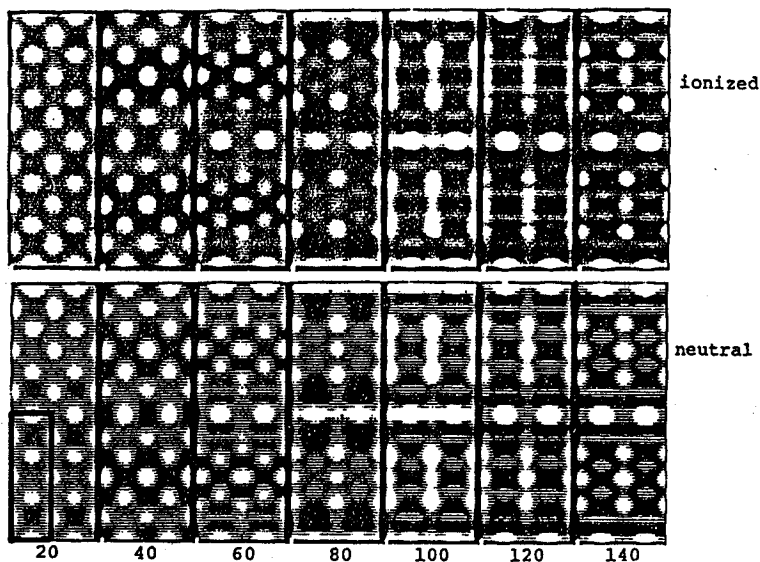
$$\text{色収差にともなう焦点外れ量の広がり半値巾 } \Delta = 10 \text{ nm}$$

$$\text{照射電子線の広がり } q = 1 \text{ mrad}$$

## 3. コントラスト解析

### 3.-1. ポテンシャルの取扱い

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  結晶においては、各元素はイオン状態にあるものと考えられており、コントラスト



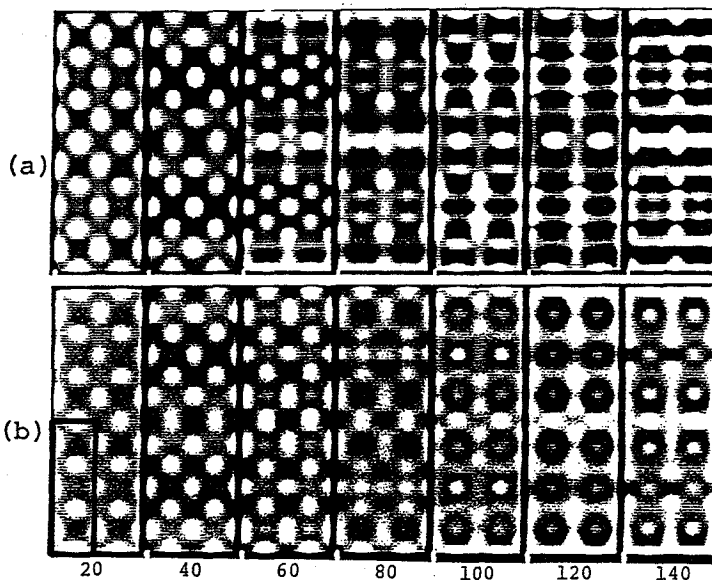
第2図  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  結晶の高分解能電子顕微鏡像  
異なるポテンシャルによる影響を比較している。

ト計算を行なう際には、このことを考慮する必要がある。電子線に対するイオンポテンシャルを直接与えるものはないため、International Table of X-ray Crystallography Vol 4 に与えられているX線に対するイオンポテンシャルを電子線用に換算して用いた。具体的には $Y^{+3}$ 、 $Ba^{+2}$ 、 $Cu^{+2}$ 、 $O^{-1}$ のイオンポテンシャルを用いた。酸素については $O^{-2}$ を用いるべきであるが、これが文献中から欠落していたため $O^{-1}$ のデータで代用した。第2図はイオンポテンシャルと中性原子ポテンシャルを用いた像コントラストの計算結果である。図中の下の数値は試料の厚さを層数で示したものであり、1層は0.097 nmである。また左下隅の黒枠は単位胞の投影を示している。

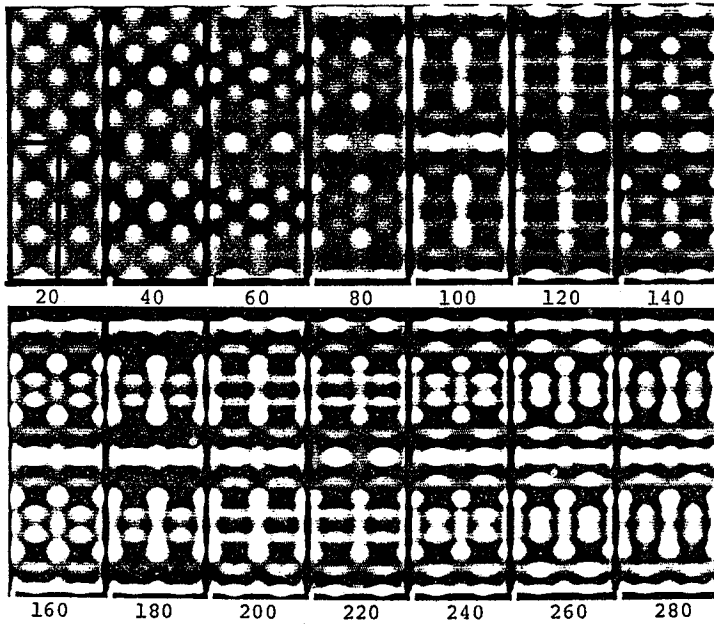
イオンポテンシャルと中性原子ポテンシャルを用いた像コントラスト撮影時の露光量に対応する全体として明るさに相違がある点を除いて、白黒コントラストには大きな差を認めにくい。ただし詳細に見ると厚さを80層以上の所ではコントラスト変化が認められる。

### 3.-2. 像コントラストへの酸素の寄与

酸素欠損が高分解能電子顕微鏡像コントラストだけで検出可能か否かを調べるために、試料を構成している全ての酸素の占有率を1（即ち全酸素位置に酸素原子が1個ずつ配置されている）あるいは0（即ち試料中から酸素を全て取り除いた）とした場合について像コントラストを求めた（第3図）。また第4図はモデルに対する高分解能像コントラストシュミレーションの結果である。膜厚が40層までは両占有率の像コントラストには殆ど差が認められない。厚さが60層以上になるとようやく差が認められるようになる。これは、酸素は他の元素（Y, Ba, Cu）に比べて散乱能が小さいため、薄いところでは像コントラストに検出しうる程の寄与をしていないためであると考えられる。この結果から以下のような重要な結論が導かれる。 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  結晶の高分解能電子顕微鏡は、膜厚40層以下の場合には、像コントラストに酸素に関する情報を全く含んでいない。従って結晶のポテンシャルの投影図に対応した像の得られる弱位相物体近似の成立する領域はこの結晶に関しては存在しないこ



第3図  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  結晶の高分解能電顕像コントラストにおける酸素原子の寄与。全酸素原子の占有率=1(a), 0(b)



第4図 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> 結晶の高分解能電子顕微鏡像

となる。しかしこのことをもって高分解能電子顕微鏡法が非力であることの証明にはならない。むしろ高分解能電子顕微鏡像は本来このような性格を持っているもので、これから正確な情報を得るためには回折理論と結像理論を用いた慎重な解析が成されてきた。

#### 4. 結論

高温超伝導材料に於いて重要な振舞いをしていると推定されている酸素欠損をポテンシャルの投影という形にして高分解能電子顕微鏡法で検出することは出来ないことが分かった。しかし酸素欠損の情報は、40Å厚程度の薄膜においては酸素からの情報そのものが少ないため困難であるが、80Å厚以上になれば像解釈やX線、EELS等種々の分析手法を併用することにより検出できる可能性が出てくる。更にこのような完全結晶の構造よりは、双晶、積層欠陥、結晶粒界等の格子欠陥構造と、その界面構造が重要な役割を果しているようであり、今後は分析手法の積極的な利用と共に、この方面についても研究を進める必要がある。

ここ2-3年の間の高分解能電子顕微鏡の普及は目を見張るものがある。またこれの操作技術についてもある程度までは装置の性能向上により一般化がはかられてきている。しかし観察された顕微鏡像から正確に情報を抽出するための像解釈について殆ど注意が払われていない場合が多い。この面の普及について我々は電子顕微鏡学に携わるものとして一層の努力を要すると自戒している。

#### 参考文献

- Cowley, J. M. and Moodie, A. F. (1957) : Acta Cryst. 10 609  
 Ishizuka, K. (1980) : Ultramicroscopy 5 55