

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ の変調構造と置換効果*

小野塚 喬**, 新関 駒二郎***

(平成13年10月31日受理)

The Modulated Structure in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ and Substitutional Effect on the Modulated Structure*

Takashi ONZUKA** and Komajiro NIIZEKI***

The modulated structure of the 'incommensurate' phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.72$) was examined by high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and electron diffraction. This report represents a summary of our experimental results and theoretical consideration. The number of domain configurations i.e. commensurate structures observed by HRTEM is seventeen. On the other hand, the plot of the modulation period p_a versus the Pr-concentrations x exhibits roughly a linear decrease but it has a staircase structure. The period of each stair, p_a , agrees with a value expected for a commensurate structure. The staircase structure covers a full range of commensurate structures predicted theoretically. The pattern in the plot of p_a versus x is consistent with the simulation based on the Frenkel-Kontrova model and an inhomogeneity hypothesis.

Keywords: 'incommensurate' phase, domain configuration, modulation period, one-dimensional competitive system, high-resolution transmission electron microscopy, electron diffraction, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$.

1. はじめに

標題の酸化物の Ca 元素 (電荷 2) を置換する Ln 元素は電荷が 3 以上の Y, Pr, Nd などの希土類元素である。これらの置換系では置換濃度 x の広い範囲 $0 < x < \sim 0.75$ で同形の '不整合' 変調構造¹⁾ が生成されるが, 電気的性質は濃度範囲 $x < \sim 0.45$ で超伝導体であり, $x > \sim 0.45$ で半導体である。

$x = 0$ の超伝導酸化物 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ の結晶格子¹⁾ が a 軸に沿って '不整合' な格子変調を受けていることが報告²⁾ されて以来, その変調構造は X 線^{3, 4)}, 中性子⁵⁾, 電子線回折および高分解能電子顕微鏡観察⁶⁻⁹⁾ などにより精力的に研究された (これらの精力的研究は, 問題の酸化物が従来理論では予測できない非常に高い超伝導転移温度 83 K を持っていること, および, 不整合構造解析のために 1970 年代に提唱された四次元

* この報告書は日本電子顕微鏡学会会報「電子顕微鏡」36(2), pp. 141-144 (2001) に報告された原稿を専門分野以外の読者向けに手を加えたものである。また, 一部の用語の説明を参考文献 1) として付け加えた。

** 機械制御システム工学科 教授, *** 東北大学大学院物理学専攻 教授

解析法が1980年代に活用されていたことが合まっている)。そして、異常なほど大きな振幅の原子変位波¹⁾の存在とそれに関与する余分酸素 δ の侵入位置¹⁰⁾が広く受け入れられてきたが、変調構造の詳細は未だ明らかでなかった。 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ については、変調周期 p_a ¹⁾が x の増加とともに減少することなどが知られた。¹¹⁻¹⁴⁾

変調構造の基本となる構造¹⁾は、同じ原子配列を持つ原子列が $(a_0/2) \times (b_0/2)$ の網目に、網面に直角に c 軸に沿って配列した特徴を持つ。ここで、 a_0 , b_0 は格子定数¹⁾で、その長さは $a_0 \approx b_0 \approx \sim 0.54$ nmである。基本構造を別の見方で観ると、それは単体 BiO と単体 $\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$ の極薄片が c 軸に沿って交互に積み重なった層状構造と見ることも出来る。このとき、二つの単体酸化物の積み重なり面内の格子定数には僅かな差(不整合)がある。その差を緩和するため(二つの単体が一つの化合物となるために)、化合物 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 中に a 軸に沿った格子歪が発生する。この積み重なり面の不整合な関係は後述する一次元競合系¹⁾であると理解される。

一方、一次元競合系ではどのような原子配列が実現されるか(相安定)に関する研究は1970年代より大きく進展し、後述するように、変調周期 p_a がある物理量の増加とともに段階的に変化すること(悪魔の階段:階段の数は無限)およびそれぞれの変調周期(階段)に対する分域基底配列¹⁾(実現される分域配列)が示されていた。¹⁵⁾

ここでは、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ で x に依存して生成される変調構造の分域配列を高分解能電子顕微鏡観察で調べた結果^{16, 17)}および電子線回折実験により変調周期 p_a の置換濃度変化を調べた結果を記述し、それらの実験結果が一次元競合系モデルにより再現¹⁸⁾されることを示す。

2. 分域配列

2.1 高分解能電子顕微鏡像のコントラスト変調

変調構造の基本構造の特徴は、上に記したように、同じ原子配列を持つ原子列が $(a_0/2) \times (b_0/2)$ の網目に、網面に直角に c 軸に沿って配列していることであるが、この特徴は、原子配列を直接観察出来る高分解能電子顕微鏡でその結晶を c 軸に沿って透かして観たとき、同じ輝度の斑点が $(a_0/2) \times (b_0/2)$ の網目配列に観察されることを意味する。高分解能電子顕微鏡像では異なった原子配列の列は異なった輝度の斑点として観察されるからである。実際、高分解能電子顕微鏡観察像には、輝斑点の $(a_0/2) \times (b_0/2)$ 網目配列が観察される(図1)。しかし、それに加えて、斑点輝度が a 軸に沿って一次的に波打ち、ほぼ $9a_0$ の周期で正弦波的に強く変調しているのも観察される。図1の写真の右端から左端までの長さは約 $160a_0$ で、その間に約320個の輝斑点並んでいる。この広い領域は、後に記すように、輝斑点の a 軸に沿った長い変調周期を周期見え出すために、撮影された。輝斑点の $(a_0/2) \times (b_0/2)$ 網目配列は基本となる構造の c 軸に沿った金属原子列の (001) 投影として一義的に理解されるが、斑点輝度の強い一次的浪打ち変調は基本構造からは簡単に予測できない。この斑点輝度の変化は c 軸に沿った金属原子列が作る原子変位¹⁾横波(変位の方向は a 軸に平行)の振幅と密接に関係しており、斑

点輝度はその振幅の大きさにほぼ逆比例することが示された (図 2 の下図). 19) 図 2 は図 1 の一部を拡大したものに相当する.

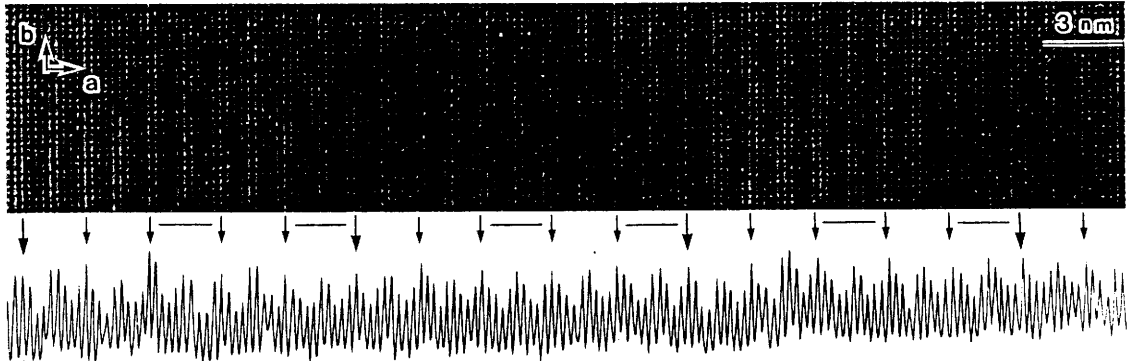


Fig. 1 [0 0 1] 高分解能電子顕微鏡像 ($x = 0.04$) とその光 (輝) 度分布曲線. 矢印の間に横線で示された領域は 10 本のピークを持ち, 矢印で区切られた他の領域は 9 本のピークを持つ.

斑点輝度の一次元的変調の詳細は, 高分解能電子顕微鏡写真ネガテプフィルムから光度計により直接得られる光度分布曲線に見られる (図 1 の下図). 光度分布曲線には光度変調の 3 つの短単位 $9a_u$, $10a_u$ および $8a_u$ が存在する (ここで a_u は a_0 の半分である). それぞれの短単位は 9 本, 10 本および 8 本のピークからなり, ピーク強度は両端部と中心部で強く, 中心線に関して対称的に分布しているのが典型である (図 2 の中図). これら 3 つの短単位の他に, 2 つの短単位 $9a_u$ と $10a_u$ あるいは $9a_u$ と $8a_u$ が規則的に配列した長い周期が見え出された. 前者の長い周期の変調は Pr の低濃度側に, 後者のそれは高濃度側に観察された. 図 1 の例では, 短単位 $9a_u$ が 2 個, 短単位 $10a_u$ が 1 個, 次に短単位 $9a_u$ が 1 個, 短単位 $10a_u$ が 1 個の順に a 軸に沿って並んでいる, この長い周期の短単位配列単位は $(9^2 10 9 10)$ と表される.

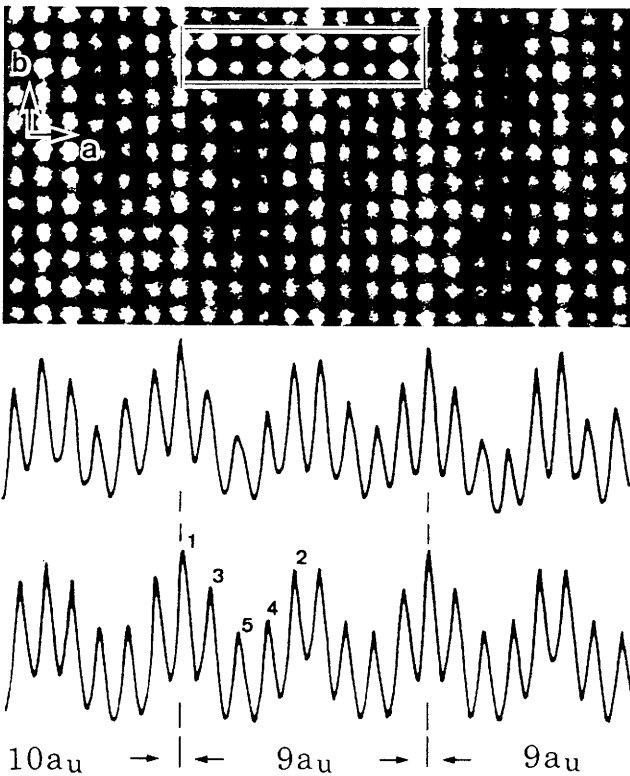


Fig. 2 [0 0 1] 高分解能電子顕微鏡像 ($x = 0.04$) と計算像 (上図), 測定光 (輝) 度分布曲線 (中図) と計算光 (輝) 度分布曲線 (下図). ピークに付けられた数字の順番は原子変位波の振幅の小さい順である.

2.2 分域配列と変調構造模型

光度分布曲線の解析により x に依存した 17 個の長い周期の短単位配列単位が決められた (図 3). 図 1 に示した配列 $(9^2 10 9 10)$ は $p_a = 9.4a_u$ ($x = 0.04$) の線上にある. この配列中の短単位 $10a_u$ を $8a_u$ で置き替えた同形の配列 $(9^2 8 9 8)$ が $p_a = 8.6a_u$ ($x = 0.64$) の線上に見え出せる. 他の配列についても同様である, 即ち, 配列 $(9 0)$ のある $p_a = 9a_u$ ($x = 0.34$) に関して対称位置に同形の配列が分布している. ここで, 配列 $(9 0)$ は短単位 $9a_u$ だけのつながりである.

短単位 $9a_u$, $10a_u$ および $8a_u$ の典型的な輝度分布は, 提唱された構造模型 I, II, III を用いて, 計算により再現された (図 2). 高分解能電子顕微鏡観察像上で構造 I, II およ

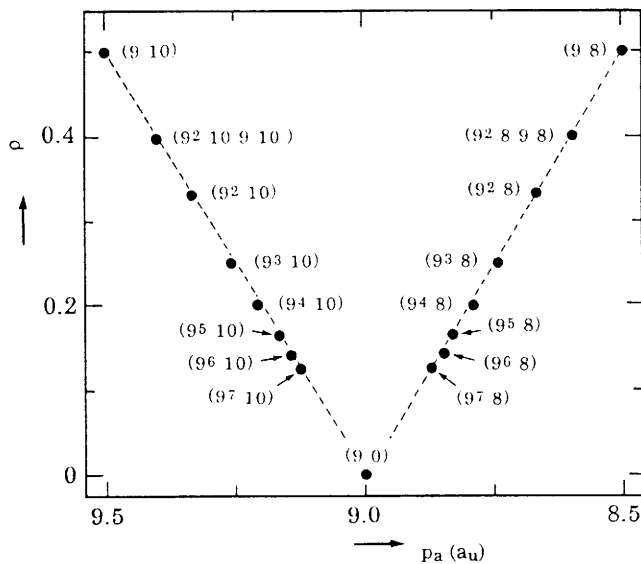


Fig. 3 観察された分域配列および同一の観察視野から得られた変調周期 p_a と DC 密度 ρ の関係. p_a は実験関係式 $p_a = (9.46 - 1.34x)a_u$ により x に変換される.

び III が生成されている領域は, 幅がそれぞれ $9a_u$, $10a_u$ および $8a_u$ の b 軸に沿った帯状領域である (図 1). 従って, 長い周期の短単位配列を分域配列と言い換えることができる. 全ての分域配列は分域 I だけのつながり — 分域配列 $(9 0)$ — を基本としている. 即ち, 分域 I のつながりの中に分域 II あるいは III が周期的に入った配列である. このことから分域配列 $(9 0)$ は一次変調構造に, 他の分域配列は二次変調構造によるものであることが理解出来る.

後述する一次元競合系理論に従えば, 分域 II および III (構造模型 II および III) はデスコメン
 および III が生成されている領域は, 幅がそれぞれ $9a_u$, スレーション (discommensuration DC) と呼ばれ, 前者はアドヴァンスド (advanced) DC (ADC) であり, 後者はデレイド (delayed) DC (DDC) である. また, 先に示した幾分複雑な配列 $(9^2 10 9 10)$ は ADC 密度 $\rho = 2/5$ (あるいは変調周期 $p_a = 9.4a_u$) に対して現実化 (安定化) される基底分域配列である. 他の分域配列 (図 3) についても同様で, それぞれの DC 密度 ρ (あるいは変調周期) に対する基底分域配列である.

3. 変調周期の置換濃度変化と一元競合系模型

3.1 変調周期の分布

固相反応法で作製した 1 配合・焼結試料中の微結晶それぞれには組成の僅かな違いがあり, それら個々の微結晶から実験により得た変調周期 p_a にはばらつきが見られた. その

ため、1 配合・焼結試料当たり 20 個の p_a 値が測定され、 x に対する p_a の変化の全体

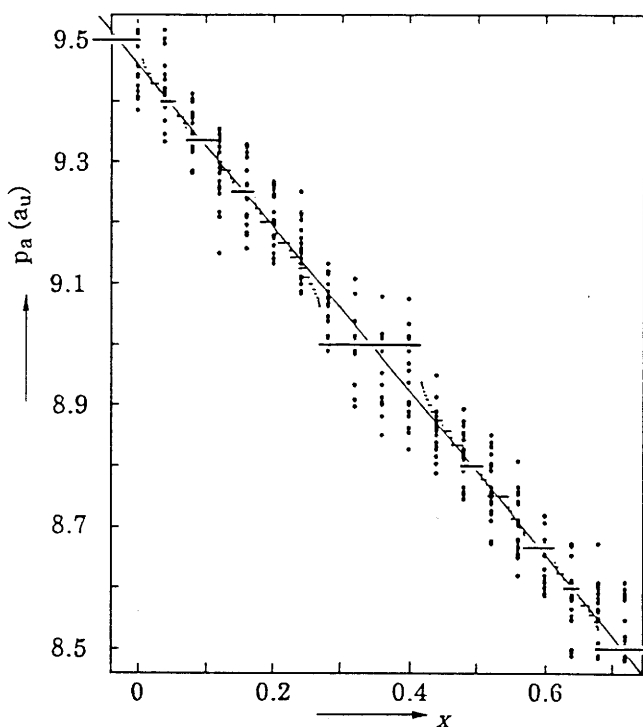


Fig. 4 変調周期 p_a の置換濃度 x 変化と理論による「悪魔の階段」. 段中の比較的広い段は白地の黒線で示されているが、段中の狭い段は示めされていない.

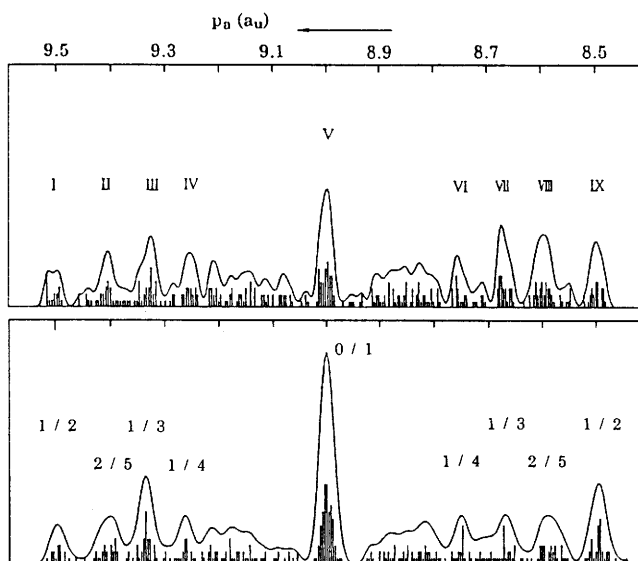


Fig. 5 変調周期の頻度分布：実験結果（上図），「悪魔の階段」を基にした模擬実験結果（下図）. ピークに付された分数は対応する分域配列中の DC 密度 (ρ) である. 曲線は、各頻度に対してガウス分布を仮定して、曲線化された.

像が調べられた. 測定値 p_a は x の増加とともに減少し、その減少は直線 $p_a = (9.46 - 1.34x) a_u$ で近似できるが、測定値はある値、例えば、 $p_a = 9.5a_u, 9.33a_u, 9.0a_u, 8.66a_u, 8.5a_u$ などの近くで集団を成す傾向が見られる (図 4).

集団化の様子は、測定値 p_a を p_a 軸に投影して得られる p_a の頻度分布に明確に現れる (図 5 の上図). ここでは、9 本のピーク (I, II, ..., IX) が観察されるとともに、測定値は、分域配列の場合と同様に、一次変調構造の変調周期 $p_a = 9.0a_u$ に関してほぼ対称に分布している. それぞれのピーク (変調周期) に対する変調構造の分域配列は図 3 に見いだせる.

ピークの出現は対応する変調構造が安定化される置換濃度域の存在を意味し、ピーク強さはその変調構造が安定化される置換濃度域の中に比例する. ピーク III, V, VII に対応する変調構造、すなわち、 $p_a = 9.33a_u$ の (92 10), $9.0a_u$ の (9 0), $8.66a_u$ の (92 8) 変調構造などが比較的広い置換濃度域で安定化されることが理解できる.

3. 2 一次元競合系模型

一次元競合系に関する Frenkel-Kontorova (F-K) 模型 (15, 20) では、自由長 λ のバネで結ばれた原子の列が、周期

a の変調ポテンシャル¹⁾の影響を受けている(と競合している)状態を考える。もし、周期 a とバネの自由長 λ が等しい場合、原子の配列は変調ポテンシャルと同じ配列であるが、自由長 λ が a と異なる場合、バネの伸び縮みにより原子の配列に乱れが生じる。このとき、現実化される原子配列はどのような配列か(相の安定化)を調べている。

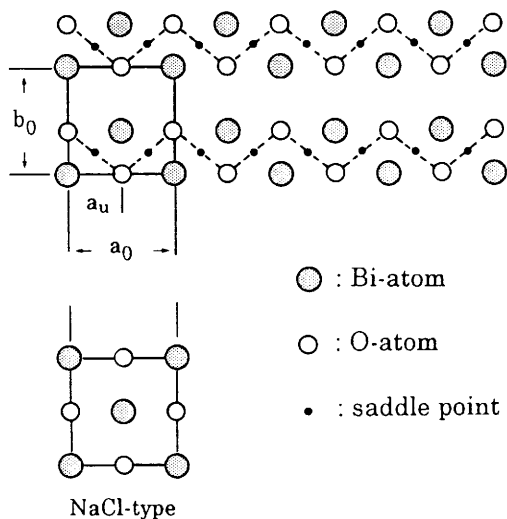


Fig. 6 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 置換系に対する一次元競合系模型(上)と NaCl 型構造の (001) 原子配列(下)。

ともに、変調周期の頻度分布を図5の下図に示した。計算結果の頻度分布と実験結果との一致は満足のいくものである。この一致を示すビスマス (Bi) 原子と酸素 (O) 原子の配列模型は、9 個の Bi 原子が間隔 a_u で並び、1 番目から 8 番目の Bi-Bi の間には 1 個の酸素原子が入っているが、9 番目の Bi-Bi 間隙に 2 個の酸素原子が入った配列を単位(単位 9)とした周期配列を基本としている。この基本周期配列は「2-2」で記述した一次変調構造に対応している。さらに、1 箇所の Bi-Bi 間隙の 2 個の酸素原子が入るのは単位 9 と同じであるが、単位 10 および単位 8 と表される配列単位が存在し、それらは「2-2」に記述した分域 II (あるいは ADD) および分域 III (あるいは DDD) に対応している。そして、置換濃度の増加とともに安定化される単位 9 と 10 および単位 9 と 8 の周期配列出現の置換濃度変化も実験結果と一致している(図3及び図4)。また、Bi-Bi 間隙に 2 個の酸素原子が入った領域存在は同形の整合変調構造を持つ $\text{Bi}_{10}\text{Sr}_{15}\text{Fe}_{10}\text{O}_{46}$ に対して提唱された¹⁰⁾ 余分酸素 δ の侵入位置と矛盾しない。

4. おわりに

固相反応法で作成した $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 系試料の‘不整合’構造を高分解能電子顕微鏡観察および電子線回折により調べ、変調構造は不整合ではなく、整合であること、変調周期の置換濃度 x 変化は x の増加とともに段階的に減少することを示した、そして、以上の実験結果は一次元競合系模型により再現できることを示した。しかし、本

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 置換系の変調構造では、Bi-O 単一層内の a 軸に沿った —Bi—O—Bi—O— 原子列の隣り合った 2 本は組になっており、その間隔は平均間隔より短い(図6)。その 2 本に注目すると、酸素原子は最近接 Bi 原子を作るポテンシャルの鞍部を通して結ばれている。この酸素原子列を F-K 模型のバネで結ばれた原子列に対応させると、この配列は擬一次元競合系と見なせる。

一次元競合系理論に基づいた「悪魔の階段」を図4に示すと

実験結果は、高分解能電子顕微鏡観察および電子線回折実験に用いた個々の微結晶の組成が明確に出来ていないこと、および、X線回折実験などと比べて、限られた微小領域からの実験結果であることに問題が残っていると思われる。

参考文献

- 1) 原子が間隔 a_0 で x 軸上の決められた位置に並んでいる仮想的な一次元結晶を想像し (x 軸に沿った繰り返しの単位長さ a_0 を格子定数と呼び、三次元では x , y , z 方向の格子定数をそれぞれ a_0 , b_0 , c_0 と表す), その上で、何らかの内部的要因 (変調ポテンシャル) で原子が正規な位置よりずれている状態を考える (原子を正規な位置に置こうとする力と正規位置からずらす力との競合: 一次元競合系). このときの、始めの仮想的な一次元結晶が基本となる構造 (基本構造) である. そして原子のずれの大きさは x 座標に依存して正弦波的に変化する (原子変位波のように変調する一変調波). 正弦 (変調) 波の波長が, (1) a_0 の簡単な整数倍のとき, その構造 (原子の配列法) を整合構造と呼び, その波長が変調周期である. (2) 波長が a_0 の簡単な整数倍でないとき, その構造を変調構造あるいは '不整合' 変調構造と呼ぶ (1 波長の長さの領域を分域). この場合, 原子変位波がさらに変調 (2 次変調) することが多い, このときの 変調周期 は長い周期に含まれる波長の平均波長である.
- 2) H. W. Shaw, S. A. Shivashankar, S. J. La Placa, J. J. Cuomo, T. R. McGuire, R. A. Roy, K. H. Kelleher and D. S. Yee : *Phys. Rev.*, **B37**, 9856(1988).
- 3) R. E. Gladyshevskii and R. Flükiger: *Acta Cryst.*, **B52**, 38(1996).
- 4) 例えば, D. Grebille, H. Leligny, A. Ruyter, Ph. Labbè and B. Raveau: *Acta Cryst.*, **B52**, 628(1996).
- 5) 例えば, Y. Gao and P. Coppens : *Acta Cryst.*, **A49**, 141(1993).
- 6) Y. Matsui, H. Maida, Y. Tanaka and S. Horiuchi: *Jpn J. Appl. Phys.*, **27**, L327(1988).
- 7) Y. Hirotsu, O. Tomioka, T. Ohkubo, N. Yamamoto, Y. Nakamura, S. Nagakura, T. Komatsu and K. Matsushita : *Jpn J. Appl. Phys.*, **27**, L1869(1988).
- 8) E. A. Hewat, P. B. Border, J. J. Capponi, C. Chaillout, J. L. Hodeau and M. Marizio: *Physica*, **C153-155**, 619(1988).
- 9) Y. Matsui, S. Takekawa, T. Horiuchi, K. Shoda, A. Umezono, S. Nakamura and C. Tsuruta: *J. Electron Microsc.*, **39**, 223(1990).
- 10) Y. Le Page and W. R. Mckinnon: *Phys. Rev.*, **B17**, 6810(1989).
- 11) T. Tamegai, K. Koga, K. Suzuki, M. Ishihara, F. Sasaki and Y. Iye: *Jpn J. Appl. Phys.*, **28**, L112(1989).
- 12) N. Fukushima, H. Niu, S. Nakamura, S. Takeno, M. Hayashi and K. Ando: *Physica*, **C159**, 777(1989).
- 13) J. Kulik, Y. Y. Xue, Y. Y. Sum and M. Bonvalt: *J. Mater. Res.*, **5**, 1625(1990).
- 14) T. Onozuka, Y. Iwabuchi, T. Fukase, H. Sato and T. E. Mitchell: *Phys. Rev.*, **B43**,

- 13066(1991).
- 15) S. Aubry: *Physica*, **C16**, 2497(1983).
 - 16) T. Onozuka and Y. Hirotsu: *Acta Cryst.*, **A50**, 231(1994).
 - 17) T. Onozuka: *J. Electron Microsc.*, **45**, 195(1996).
 - 18) T. Onozuka and N. Niizeki: *J. Phys. Soc. Jpn*, **69**, 1093(2000).
 - 19) T. Onozuka: *Acta Cryst.*, **A50**, 231(1994) and T. Onozuka and N. Nagakura: *J. Electron Microsc.*, **49**, 149(2000).
 - 20) J. Frenkel and T. Kontorova: *Phys. Z. Sowjet.*, **13**, 1(1938).