

A 1 5 型 超 電 導 化 合 物 の 相 変 態 の 電 子 顕 微 鏡 観 察

東 北 大 学 金 属 材 料 研 究 所

平 林 真, 小 野 塚 喬, 大 西 直 之

I 序

A 1 5 型 立 方 構 造 を も つ 超 電 導 化 合 物 Nb_3Sn と V_3Si は, そ の 超 電 導 転 移 温 度 T_c の 直 上 で, 立 方 - 正 方 構 造 相 変 態 を お こ す。 こ の 相 変 態 (発 見 者 の 名 前 を 冠 し て Batterman-Barrett 変 態 と も よ ば れ る) に つ い て は, 非 常 に 多 く の 研 究 が あ り, す で に い く つ か の Reviews に ま と め ら れ て い る。 し か し, 多 く の 人 々 の 興 味 を 今 な お 惹 き つ け て い る 理 由 は, こ の 相 変 態 が 超 電 導 転 移 と 密 接 に 関 連 し て い る こ と と, 顕 著 な 前 駆 現 象 が 現 わ れ る こ と に あ る。 以 下 の 事 実 が こ の 相 変 態 に つ い て 知 ら れ て い る。

(1) 格 子 軟 化 ; 立 方 相 の せん断弾性定数 $c' = (c_{11} - c_{12})/2$ は, かな り 高 い 温 度 か ら し だ い に 減 少 し は じ め, 変 態 点 T_m (Nb_3Sn で は 約 4 5 K, V_3Si で は 約 2 0 K) に お い て c' は ほ と ん ど ゼ ロ に な る。 波 数 ベ ク ト ル $q // \langle 110 \rangle$, 変 位 ベ ク ト ル $e // \langle 1\bar{1}0 \rangle$ の 音 響 型 横 波 TA_1 フ オ ノ ン の $|q| \simeq 0$ の モ ー ド の 軟 化 が お こ る。

(2) 微 小 変 位 ; 低 温 正 方 相 の 正 方 ひ ず み (Tetragonality) $\epsilon = (c/a) - 1$ は 10^{-3} の オ ー ダ で, Nb_3Sn で は $\epsilon < 0$, V_3Si で は $\epsilon > 0$ で あ る。 こ の 一 様 な 格 子 変 形 と と も に, 隣 接 す る 2 つ の Nb あ る い は V 原 子 が $[100]$ お よ び $[010]$ 方 向 に 互 に 近 づ き 対 を 作 る 方 向 に 微 小 な 変 位 を す る。 こ れ は 光 学 型 フ オ ノ ン Γ_{12} の 凍 結 と い う こ と が で き る。

(3) バ ン ド ・ ヤ ン テ ラ ー 効 果 ; こ の 立 方 - 正 方 相 変 態 の 起 源 は, $[100]$, $[010]$ お よ び $[001]$ 方 向 に 連 な っ た Nb あ る い は V 原 子 列 に と も な う 高 い 状 態 密 度 の 3 d 電 子 帯 の バ ン ド ・ ヤ ン テ ラ ー 効 果 に よ る と い わ れ て い る。

(4) 熱 弾 性 マ ル テ ン サ イ ト ; こ の 立 方 - 正 方 相 変 態 に 伴 う 体 積 変 化 は 非 常 に 小 さ く, 2 次 相 変 態 に 近 い 熱 弾 性 型 マ ル テ ン サ イ ト の 一 つ と 考 え ら れ る。

(5) セ ン ト ラ ル ピ ー ク ; 中 性 子 散 乱 の 実 験 に よ る と, T_m よ り 5 0 K 以 上 の 高 い 温 度 か ら い わ ゆ る セ ン ト ラ ル ピ ー ク が 出 現 す る。 ま た 格 子 面 隔 の ゆ ら ぎ に よ る Bragg 反 射 の 幅 の ブ ロ ー ド ニ ン グ が X 線 回 折 で 見 ら れ, 表 面 の 異 常 効 果 と 考 え ら れ て い る。

以 上 の よ う な 立 方 - 正 方 相 変 態 と そ の 前 駆 現 象 に 関 す る 諸 物 性 の 変 化 が, ど の よ う な ミ ク ロ な 組 織, あ る い は 構 造 変 化 と 関 連 し て い る か を 透 過 電 子 顕 微 鏡 観 察 で 明 ら か に す る こ と が, こ の 研 究 の 目 的 で あ る。

II 実験方法

Nb_3Sn および V_3Si 単結晶より(100)あるいは(110)表面の薄片を切り出し、東北大学1000kV電子顕微鏡用の極低温用2軸傾斜ホルダーを用いて観察を行った。観察した試料支持筒の温度は、13K-80Kの範囲で、真の試料温度はこれよりやや高いと思われる。また昇温および降温過程における画像の変化を、VTRに記録し解析した。

III 実験結果

(A) 立方相 V_3Si の高分解能電子顕微鏡像

図1は、室温における V_3Si の高分解能像である。入射ビームは[001]に平行で、[100]、[010]方向に伸びた2次元メッシュ状のコントラストを示す。結晶構造の投影との比較から、白い点は入射ビームに平行に連なったV原子列の位置に対応する。その間隔は、立方晶の格子常数 $a=0.47\text{nm}$ に等しい。

図2は、マルチスライス法によるシミュレーション像(焦点はずれ $\Delta f=70-110\text{nm}$, 厚さ $t=4.7-33\text{nm}$)である。図1の観測像は試料厚さ24nmの計算像図1(c)とほぼ対応している。

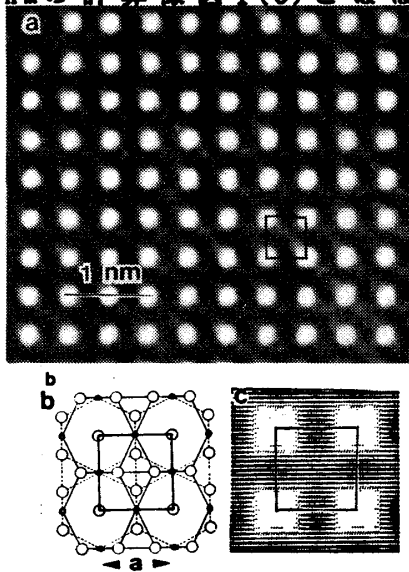


図1 V_3Si のIMV電顕像(a) 結晶構造の投影(b)計算像(c)

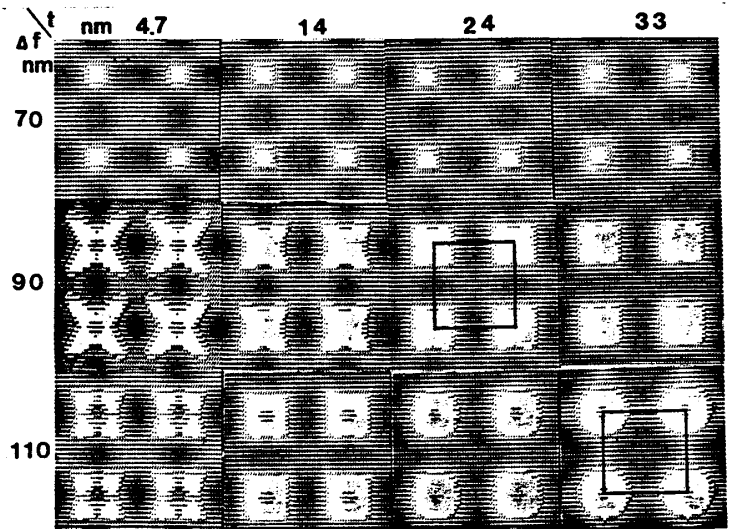


図2 V_3Si [001]入射多波計算像

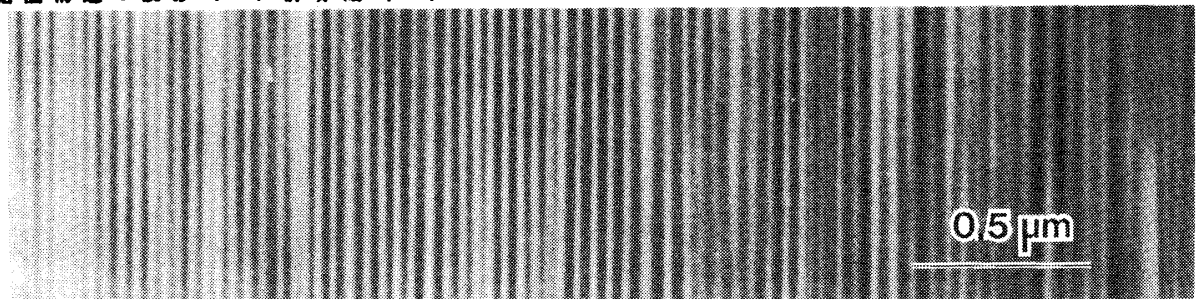


図3 V_3Si の膜面に垂直な(110)双晶, 13K.

(B) 正方相 V_3Si の双晶と tweed パターン

立方-正方相変態に伴う格子ひずみを緩和するため、正方相中では双晶が発生する。双晶面は $\{110\}$ 面で、その間隔は約 20-50nm である。

図 3 は 13 K における $[110]$ 入射、 V_3Si 低温相中の双晶を示す電子顕微鏡像である。双晶面は入射ビームにほぼ平行である。

双晶による白黒の平行な縞模様は、試料膜面内で不均一に分布しており、平行な縞模様が見えない領域も存在する。そのような領域では、湾曲した‘すじ’状のコントラストが見えるが、これは mottled パターンとよばれることがある。図 4 は、双晶と mottled パターンとの境界付近の像である。

$\{110\}$ 双晶面においては隣接する正方相の c 軸の方向が互に直交しているが、mottled パターンの領域では c 軸の方向が、 $\{110\}$ 面に平行な、ある幅をもった境界で、連続的に向きをかえているものと考えられる。

図 5 は、せん断変位ベクトルが連続的に変化していることを示すモデルである。

(C) V_3Si の立方-正方相変態とその前駆現象

温度の上昇および降下過程における立方 \rightarrow 正方相変態を、13-80 K の間にわたって観察し、双晶および‘すじ状’のコントラストが交差した、いわゆる tweed の生成と消滅を VTR に記録した。双晶は指示温度 19 と 20 K の間で生滅し、加熱および冷却時の温度履歴は 0.5 K 程度であった。またその生滅は可逆的に進行した。

T_m 以上で双晶が消滅した後でも、tweed パターンが残存する。図 6 は 20 K と 40 K における tweed パターンを示す。試料表面と $\{110\}$ 双晶面との交線の方向に、多数の‘すじ状’の弱いコントラストが交差している。図 4 における mottled パターンと似ているが、そのコントラストは弱く、温度上昇とともにしだいに消失してゆく。約 50 K 以上では、tweed は見えなくなる。冷却の際は、その逆の過程が進行する。

Tweed あるいは mottled パターンがみえる状態では、電子回折写真には Bragg スポットから $\langle 112 \rangle$ 方向に伸びたストリークが認められる。図 7 にその一例を示す。ストリークの長さや強さは、反射指数とともに増大しており、原子変位がその原因であることを示している。その変位ベクトルの方向を決めるためとって、110 反射と 200 反射を用いた暗視野像を図 8 に示す。 $g = \langle 200 \rangle$ で見えた tweed コントラストは、 $g = \langle 110 \rangle$ では消失しており、原子変位ベクトルは $\langle 110 \rangle$ 方向であることがわかった。この結果は I - (1) で述べた事実とよく対応し、格子軟化による原子の変位が、tweed コントラストの原因であることが明らかになった。

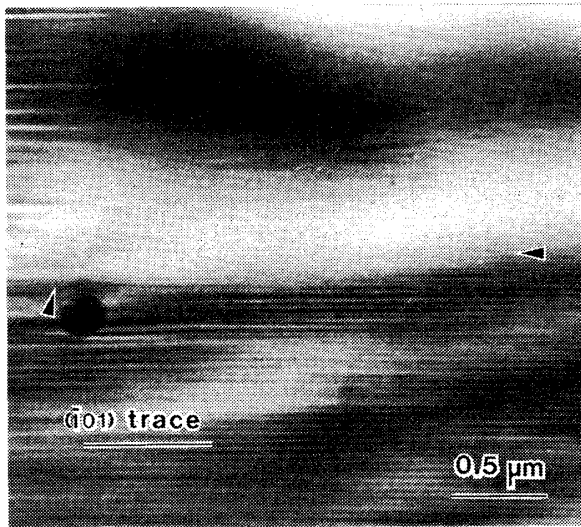


図4 双晶と mottled パターンの共存 13 K

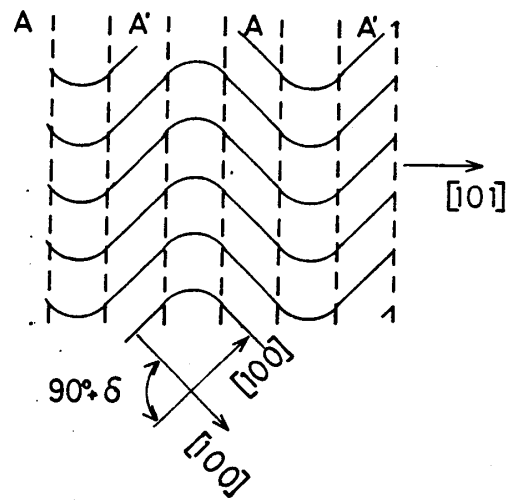


図5 Mottled パターンを示す湾曲した格子面
AとA'は双晶の関係

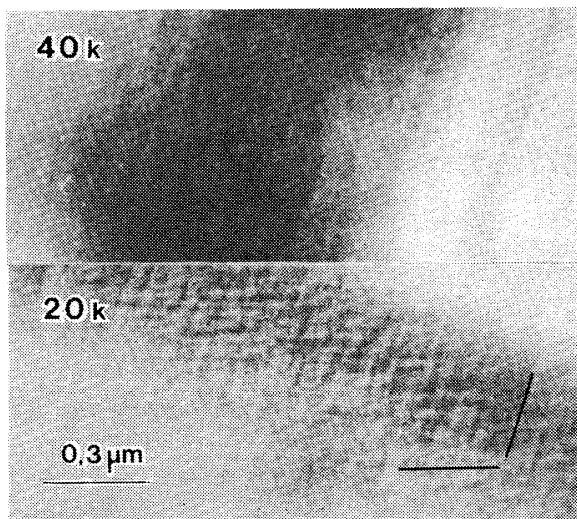


図6 20 Kと40 Kにおける Tweed パターン

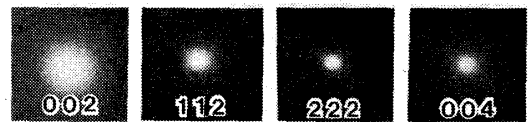
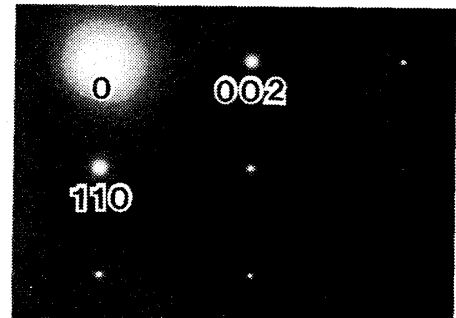


図7 $\langle 112 \rangle$ ストリークを示す電子回折図形
20 K, V_3Si

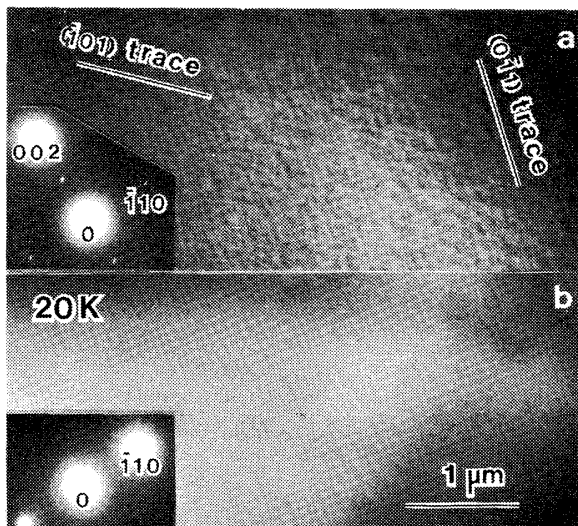


図8 002 (a) および $\bar{1}10$ (b) 反射による
暗視野像, V_3Si

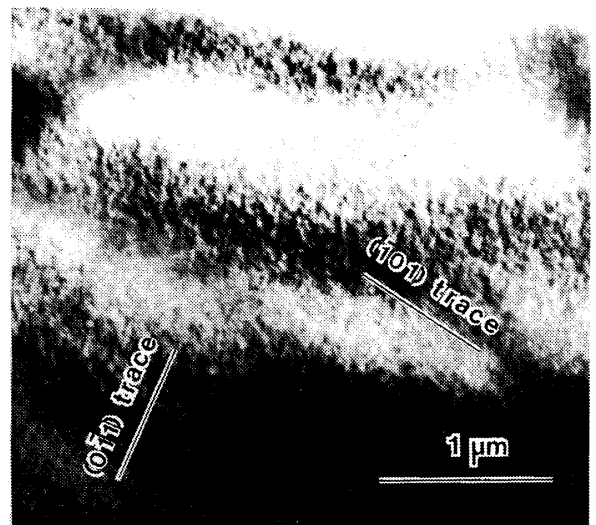


図9 Nb_3Sn の mottled パターン

(D) Nb_3Sn の立方-正方相変態

Nb_3Sn 単結晶を用いて、 V_3Si と同様に室温における $[100]$ および $[110]$ 入射の高分解能観察(200CX)と、20-80 Kにおける低温観察を行った。 V_3Si とは異なって、低温正方相においても、双晶による直線的な縞模様は観察されなかった。したがって冷却あるいは加熱時における変態温度を適確にとらえることは困難であった。しかし、正方相では双晶の縞模様かわりに、図9に示すようなmottledパターンが現われた。このようなmottled,あるいはtweedパターンは、相変態の前駆現象として、 T_m 以上のかなり高い温度においても見られ、その‘すじ’は $\{110\}$ 面と試料表面との交線の方向に平行であった。

前述のように、正方相 Nb_3Sn と V_3Si の軸比はそれぞれ $c/a < 1$ と $c/a > 1$ であるが、 $|\epsilon| = |c/a - 1|$ はほぼ同程度である。これは、格子定数の変化量 $|\Delta a|$ と $|\Delta c|$ は、 Nb_3Sn の方が V_3Si に比べて少ないことを意味している。それゆえ正方相 Nb_3Sn の方がひずみが小さく、したがって双晶を形成しないと考えられる。

IV まとめ

A15型超電導化合物 V_3Si と Nb_3Sn の立方-正方相変態は、結晶の完全性や組成に敏感で、試料によっては相変態をおこさない場合も多い。相変態をおこす試料についての結果を、上に述べた。

(1) V_3Si と Nb_3Sn の立方-正方相変態の前駆現象として、広い温度範囲にわたってtweedパターンが観察された。これは $\langle 110 \rangle$ 方向に平行なせん断ベクトルをもつ原子変位波によることが明らかになった。

(2) V_3Si の低温正方相では、 $\{110\}$ 面に平行な双晶が20~30nm間隔であられるが、他の領域では明瞭な双晶は認められず、これと平行な‘すじ状’のmottledパターンが見られた。また Nb_3Sn では双晶は見出されずmottledパターンのみであった。

(3) 双晶面では隣接する正方相領域のc軸の方向が不連続的に直交しているが、mottledパターンの領域では、隣接する正方相領域の格子面が連続的に湾曲しているモデルを提案した。