

# HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS

 SEP./OCT. 1989  
VOL.32 NO.5

U.D.C. 620.187:621.385.833.2

## 目次

## 超電導特集

## 巻頭言

メルヘンと電子顕微鏡……………堀内繁雄- 1

## 報文

ビスマス系超電導酸化物の変調構造の高分解能電子顕微鏡観察……………松井良夫- 5

高温酸化物超電導体薄膜の伝導特性と微細構造……………会田敏之 小園裕三 下津照穂 -10

## 解説

日立超高真空透過電子顕微鏡(UHV-H-9000)……………富田正弘 窪添守起 松井 功 浮穴基英 小林政己 宮本卓治 根本昌弘 -15

## トピックス

 研究室紹介…京都大学 工学部  
   金属系粒子線応用分析室……………19  
 テクノリサーチセンタの紹介……………19  
 HF-2000形日立電界放出形電子顕微鏡……………9  
 ホログラフィー電子顕微鏡で超電導の磁束粒子を世界で初めて観察……………18  
 日立編ビデオ『極微の世界』……………8  
 日立編ビデオ『日立は今』……………8  
 1989年質量分析連合討論会 開催さる……………4  
 第45回日本電子顕微鏡学会学術講演会/展示会 開催さる……………20  
 第50回分析化学討論会開催さる……………14

## 超電導特集

## 巻頭言

## メルヘンと電子顕微鏡

## Märchen and Electron Microscope

堀内 繁雄\*



## 1. はじめに

我が国の繁栄は高度先端技術（ハイテク）の発展にかかっている。さらに、ハイテク発展の鍵は新材料の開発であることも大方のコンセンサスとなっている。

表題のメルヘンはドイツ語のMärchenであり、原義は童話、民話であるが、本稿では現実を越えた夢物語の意味で使うことにする。

科学技術の研究を進めるにあたっての前提条件として、まず専門的基礎知識および実験技術が挙げられる。しかし、最も大切なのは目標をどこに定めるかである。この時メルヘンがどのくらい混じっているかで研究のスケールが決まる。メルヘンの度合いが高いほど目標の達成は容易でないが、うまくいけば波及効果は大きい。

では、どうしたらメルヘンが書けるのか。これに明解に答えることはできない。王道はないからである。勇気をもって、自分を信じて、楽観的に、集中して、やってみるしかない。ただし、ヒントを得るための方策はある。1つは異なる専門分野における既存知識を組み合わせることである。これはいわゆる学際的と呼ばれる方法であり、特に、半導体デバイスでの分野では、LSI用リソグラフィー法の開発、レーザー発振用量子井戸型積層膜の作製などにおいて著しい成果を挙げた。

メルヘンを書くヒントを得るためのもう1つの方策は、新しい考えを誘起するような、これまでにない情報を得ることである。新しい情報を得るための近道は、極限条件下での実験であろう。最近の電子顕微鏡は、物質の最小単位である原子の世界を見ることができる実験装置であり、そのような新情報の獲得のために特に有用である。

次章では、電子顕微鏡\*の発展の歴史と材料科学への貢献を振り返ってみよう。

\* 科学技術庁 無機材質研究所 総合研究官 工博

\* 主として透過形電子顕微鏡を対象とする。

## 2. 電子顕微鏡の進歩

電子顕微鏡が発明されてから60年弱になる。Ruskaらによる最初の電子顕微鏡は倍率が約10倍のものであった。それ以来、電子顕微鏡の改良は絶え間なく続けられてきた。

材料科学において電子顕微鏡の価値が広く認識されたのは、1956年のHirschらによる転位の直接観察の成功であった。この観察法によるデータは非常に説得力があり、金属の塑性現象における転位の役割を次々に実証した。そのころ私は学生であり、金属の変形は転位の運動によって生じることを授業で聴き、新鮮な驚きを覚えたこと、また、修士論文の実験中に、電子顕微鏡観察用の金属薄膜がうまく作れなくて苦労したことなどを思い出す。

Hirschらはまた回折コントラストの結像原理を明快に説明した。これらの仕事を契機にして、金属材料への電子顕微鏡の応用は飛躍的に広がり、世界的な規模で普及した。この過程で、電子顕微鏡の生産台数は急増し、その性能は著しく向上した。

格子像法は同じ1956年にMenterによって発表された。しかし、当初は、電子顕微鏡の分解能が不足していたこともあり、格子像の材料研究への応用はごく僅かで、専ら分解能検査用に撮影された。

1970年代に入り、分解能が3 Å台まで向上すると、多数格子像法により、結晶内の原子集団の観察が可能になり、主として、格子欠陥の同定に用いられるようになった。1970年代前半には高分解能観察専用の超高压電子顕微鏡が開発され、 $\sim 2$  Åの分解能が得られるようになった。単位胞間の相対的な位置関係だけでなく、単位胞の中味、すなわち個々の原子を映す像が得られるようになった。この場合の像は、主として位相コントラストによるものである。高分解能電子顕微鏡の結像原理および観察技術は、1980年代前半までに基本的に完成した<sup>1)</sup>。

多波格子像法は半導体やセラミック材料に応用され、多大の成果をもたらした。半導体ではデバイスの微小化・微細化が進み、MBE法などによる原子レベルの構造設計が可能な段階になっており、デバイスの断面観察は界面の急峻性などに関する貴重な情報を与えた。

一方、セラミック材料では種々の機能特性の広範な制御が可能になっている。機能発現の機構は、材料内部の微細組織・構造と密接に関係することが電子顕微鏡観察を通して明らかにされた。これについては、第3章で述べる。

1986年京都で第11回国際電子顕微鏡学会議が開催された。その際図1のような記念切手が発行された。郵政省から配布された資料によれば、本切手のデザインが示す意図は、「電子顕微鏡の構成と原子のイメージ」である。図の中央にあるのが電子顕微鏡の鏡体であり、電子ビームが電子レンズにより屈折・拡大されている様子が示されている。背景のビルの窓のように配列した多数小円が個々の原子である。この小円は3×3個が単位となっている。局部的にこの単位に段差が生じている。

図2は、このデザインのモデルとなった電子顕微鏡写真である。これは我々が1978年に発表したものである<sup>2)</sup>。当時我々の研究所では、新設の高分解能超高压電子顕微鏡(H-1250)を用いて、多くのセラミック結晶の原子の配列を観

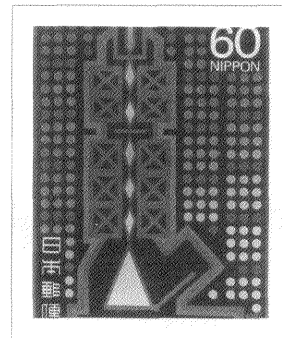


図1 電子顕微鏡の記念切手（1986年発行）

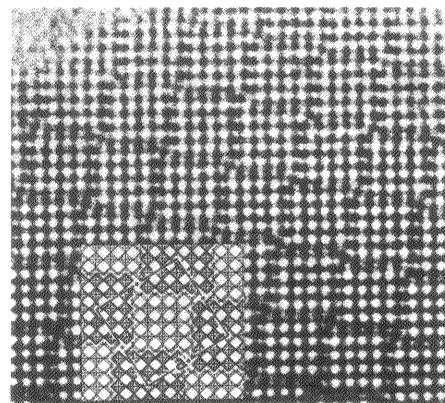


図2 記念切手の模様となった高分解能電子顕微鏡写真 (H-1250で撮影)<sup>2)</sup>  $a=26.3$  Å

察していた。本写真では白点の配列は4×4個である。これが単位（ブロックと呼ぶ）となって左右上下に広がっている。さらに、ブロック間には互いに直交する2つの方向に段差がみられる。

実際の電子顕微鏡写真と切手の模様とは完全には一致しないが、ブロックであることおよび段差があることという本質的な点では両者で共通している。

切手のデザインが意味することは、直接的には、電子顕微鏡がハイテクの結集製品であり、それにより物質の究極的な単位である原子が見えるようになったことである。

本切手にはもう一つの意味があるように思う。当時、電子顕微鏡で原子が本当に見えるのか否かについての議論が、電子顕微鏡学会、物理学会などでなされていた。図2の写真は「電子波の波長を短くすれば、つまり、超高压電子顕微鏡では分解能が向上し、個々の原子を見ることができる」という我々の考え方を実証するものであった。原子が電子顕微鏡で見えるか否かの議論は、図2の写真の発表を境として下火となり、前述のように、1980年代前半には高分解能電子顕微鏡の結像理論が完成し、現在では原子が見えることに疑う余地はない。

### 3. 材料の微細組織・構造

図3は、材料内部の微細組織および構造を、超電導線を例にとって模型的に書いたものである。(a)では、線はBi系

超電導材料が銀にシースされてできていることを示す。超電導体の一部を拡大すると(b)のようである。たくさんの結晶粒の集合体(多結晶体)であり、粒界には不純物相( $\text{CuO}$ ,  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ など)が析出している。これらは通常光学顕微鏡で観察可能であり、高次構造と呼ばれる。

さらに、結晶粒の内部を電子顕微鏡で拡大する(c)と、格子面が見えてくる。格子面間隔の異なるものが挿入されている。これはintergrowthと呼ばれるものであり、一種の積層不整である。このような2次構造としては他に空孔、不純物原子などの点欠陥、クラスター、転位、微細双晶などの種々の格子欠陥が挙げられる。

(d)は構成原子の配列、すなわち結晶構造(=基本構造)を表す。Bi系超電導体結晶は層状構造であり、Bi—O面間にペロブスカイト型構造の層が挟まれている。図ではこれを単純化してCu—O面だけ書いてある。

このように、材料内には基本構造から高次構造に至るまで、いくつかの段階の微細組織あるいは微細構造が存在する。材料のマクロ的機能特性は、その発現理由をこれらの微細組織・構造に負っている。例えば、結晶が透明であるか否かは結晶粒界の構造に依存する。粒界に析出物が生じておらず、また、隣接する粒がすき間なく緻密に接合しているならば、多結晶体といえども透明になる。すなわち、そこでは高次構造が特性を支配しているのである。

また、Bi系超電導体では(c)のような積層不整の頻度に $T_c$ の値は依存する。30 Åの厚みの層だけでは $T_c=85\text{K}$ であるが、36 Å厚みの層がintergrowthしてその体積率を増すと、 $T_c=110\text{K}$ へと臨界温度は上昇する。

基本構造は構成元素間の化学結合の様式によって決まる

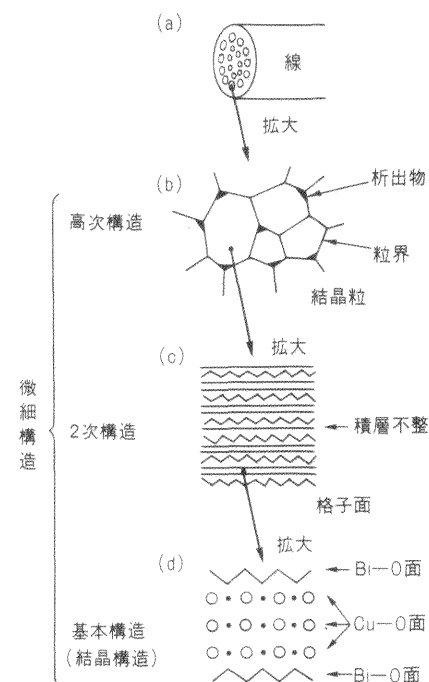


図3 セラミックスなどの無機材料の微細構造

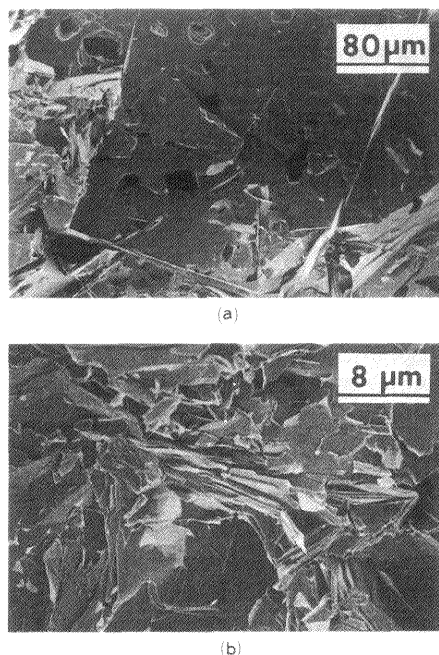


図4 Bi系高温超電導体のSEM像 (a)F添加, (b)F無添加

ものである。別の言い方をすれば、電子構造によって決まると言える。したがって、マクロ特性は多くの場合に基本構造に依存することはいうまでもない。例えば、イオン結合性よりも共有結合性が強くなると、結合力が増し、材料としては硬く、強くなる。

#### 4. 超電導体の電子顕微鏡観察

近年における最大の新材料は、何といても高温超電導体であろう。従来の超電導体は合金であったのに対して、新超電導体は酸化物セラミックスであり、しかも、構成元素種が4~6個と多い。また、これに伴って結晶構造は複雑化し、これまでにない特徴が見いだされている。

本稿は超電導特集号の巻頭言ということであるので、電子顕微鏡による超電導体の実際の観察例は、後の論文でたくさん紹介されるであろうから、ここでは、上に述べたことと関連した例を1つだけお見せしたい。

Bi系高温超電導体は、科学技術庁金属材料技術研究所で発見され、 $T_c$ が100Kを超すものとして注目を浴びた。多くの研究の結果として、この結晶においても超電導電流はCu—O面を流れると考えられている。

我々には本結晶の酸素の一部をフッ素で置換することを試みた。O/Fの比率を変えながら結晶を合成し、生成物の電気抵抗を測定した。その結果、ある比率の所で $T_c$ が僅かながら上昇することを見いだした。図4はそのような結晶のSEM(走査電子顕微鏡)像である。F添加の場合(a)には無添加の場合(b)に比べて結晶成長が著しく、粒径は約10倍である。

図5(a)はF添加の場合の結晶の多波格子像である(H-9000で撮影)<sup>3)</sup>。結晶は層状構造を持ち、厚い層(Hと印し

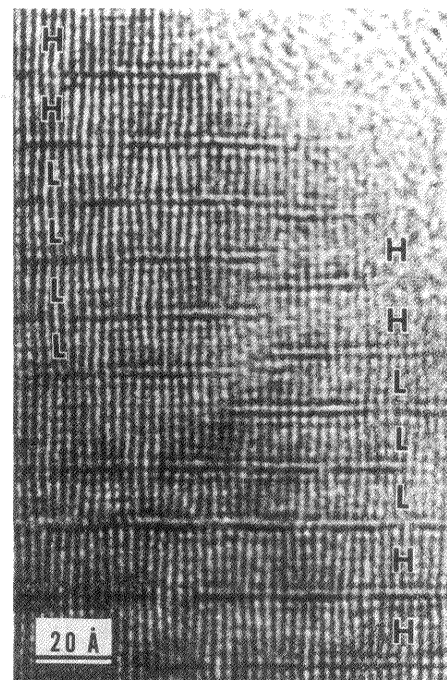


図5 Fを添加したBi系高温超電導体の多波格子像(H-9000により撮影)<sup>3)</sup> 結晶は薄い層(L)と厚い層(H)から成る。

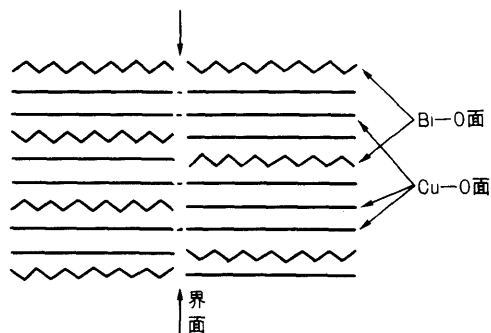


図6 Bi系高温超電導体に生じた界面のモデル図

た)と薄い層(L)がintergrowthしていることが判る。興味深いのは、写真中央部においてL層からH層に不連続的に移行していることである。このためにジグザグで表したBi-O面は中央部で食い違いを起こしている。別の言い方をすれば、L層とH層が左右からぶつかり合い界面を作っている。この状態をCu-O面に注目して模型的に表わすと、図6のようになる。Cu-O面はL層内には2枚、H層内には3枚存在するが、それらの一部は界面の左右で連続している。このCu-O面のつながりは超電導電流のパスとして有効に働くであろう。

従来のF無添加の場合には、このような界面の形成は観察されていない。したがって、F添加により、 $T_c$ が僅かながら上昇したことの原因として、図6のような界面の形成が挙げられる。また、この界面は「弱結合型」ではないから臨界電流密度 $J_c$ の向上も期待できる。

## 5. 結び

電子顕微鏡はこれまでに時代とともに性能を向上させ、それに伴って、材料の微細構造に関する新しい情報を提供してきた。得られた情報は材料特性の発現機構を解く鍵であり、同時に、さらに新しい材料を探索するためのガイドラインを与えるものであった。このようにして、電子顕微鏡を通して、我々は材料科学におけるメルヘンを書くためのヒントを得てきた。

そのようなことが今後ともできることを期待して、電子

顕微鏡に対する抱負を述べ、結びとしたい。第1は、分解能をさらに向上させることである。現在の性能では重い金属原子だけが見える。分解能を上げて転元素まで見えるようにしたい。我々の計算によれば、点分解能が1.0 Åになれば超電導体結晶内の酸素原子が見えるはずである。

第2は、電子線照射による試料損傷の低減である。このためには、試料を極低温に冷却することが有効である。しかし、冷却に伴い発生する振動という問題を解決しなければならぬ。低温電子顕微鏡はまた超電導体の観察に大きな威力を発揮するであろう。第3は、まだ莫然とししか考えていないことであるが、電子顕微鏡を宇宙空間へ持ち出し観察したい。真空、磁場、振動などの点で地上よりも有利な条件が設定できそうだが、全体としてはなかなか大変そうである。

## 参考文献

- 1) 堀内繁雄：高分解能電子顕微鏡—原理と利用法、共立出版社、1988年。
- 2) S.Horiuchi, K.Muramatsu and Y.Matsui: Acta Cryst. A34 (1978), 939.
- 3) S.Horiuchi, K.Shoda, Y.Onoda, H.Nozaki and Y.Matsui: Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989), L621.

## 筆者略歴

|           |                       |
|-----------|-----------------------|
| 生年月日      | 昭和14年2月10日生           |
| 学歴および学位   | 早稲田大学大学院 理工学研究科修士課程卒業 |
| 昭和38年3月   | 東京大学工学部 助手            |
| 昭和38年~44年 | 工学博士                  |
| 昭和42年     | 科学技術庁 無機材質研究所へ入所      |
| 昭和44年     | 同所総合研究官               |
| 現在        |                       |
| 主な受賞      |                       |
| 昭和57年5月   | 日本電子顕微鏡学会 瀬藤賞         |
| 昭和59年4月   | 科学技術庁長官賞              |
| 昭和59年10月  | 米国セラミック学会 Fulrath賞    |

## Topics

### 1989年 質量分析連合討論会 開催さる

1989年度質量分析連合討論会が5月16日~18日の日程で緑蔭東大駒場キャンパス近くの駒場エミナースで開催された。口頭発表55件、ポスター発表

33件がなされ、活発な意見交換が会場内外で行われた。本会への参加者も年々増加し、今回は300人を超えた。

発表も、ハードウェア、イオン化機構、無機分析、有機分析、バイオ関連化合物の分析など多岐にわたっていた。今回は特に、LC/MSの発表が目立ち、計13件を数えた。LC/MSもようやく装置開発段階から応用段階へ移りつつあることが印象づけられた。

日立は、基礎研究所の坂入らにより、大気圧スプレー法(APS)による極性化合物の分析2件、及び日立計測エンジ

ニアリング、日立那珂工場によるLC/API負イオン測定と応用に関し3件、計5件を発表した。いずれもLC/MSの応用範囲を大幅に拡大する新手法に関するもので、各方面から注目を浴びた。来年の本会は、関西地区で開催の予定である。

(加藤義昭 記)



報 文

# ビスマス系超電導酸化物の変調構造の高分解能電子顕微鏡観察

## High-Resolution Transmission Electron Microscopy of Modulated Structures in Bi-Sr-Ca-Cu-O High-Tc Superconductors

松井 良夫\*

(平成元年 6 月 16 日受理)

### 1. はじめに

1988年1月金材技研の前田らは、後に「ビスマス系高温超電導体」の名前で呼ばれる一連の化合物 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$  ( $n=1-3$ )を見いだしたが、特に $n=3$ において $T_c$ が初めて100Kを超えたことで新たな興奮を巻き起こした。前田らの試料は直ちに無機材質研究所にも持ち込まれ、筆者らが高分解能電顕法による構造解析を実行した<sup>2)~6)</sup>。その結果、一連のビスマス系超電導体が、多様な無機化合物の中でも際立って特異な変調構造を有し、結晶化学・構造化学的にも極めて興味深い物質であることが判明したのである。こうした初期の高分解能電顕観察の経緯・結果については他の解説<sup>7)~9)</sup>を参照して頂くことにし、ここでは最近日立のH-9000型300kV電子顕微鏡を用いて得られたデータに基づいて、ビスマス系高温超電導体の変調構造研究の一端を紹介したい。

### 2. ビスマス系超電導体の平均構造について

ビスマス系超電導体の化学組成は、一般式 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ で表され、 $n=1\sim3$ に応じて20K相( $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$ )、低温相( $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ ;  $T_c=80\text{K}$ )並びに高温相( $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ;  $T_c=110\text{K}$ )の3相が存在する。まず変調を無視した近似的な構造(平均構造)を低温相 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ の場合について図1に示す<sup>10)</sup>。本構造は①( $\text{BiO}$ )<sub>2</sub>層と②ペロブスカイト層のc軸方向への交互繰り返しからなる。 $(\text{BiO})_2$ 層の原子配列は岩塩型に似ているがc軸方向の原子間距離が長く、実際上は2枚の( $\text{BiO}$ )面からなると考えたほうがよい。 $(\text{BiO})$ 面間の結合は極めて弱いため、結晶はこの部分で劈開する傾向がある。ペロブスカイト層は銅2層を含むが、これらの銅原子は酸素によりピラミッド型5配位で取り囲まれる。ペロブスカイト層を挟む2つの( $\text{BiO}$ )<sub>2</sub>層間の距離は約1.5nmである。平均構造の単位胞はペロブスカイト層を2層含み、 $a=b=0.54$ ,  $c=3.0\text{nm}$ の正方晶(Tetragonal)である。 $T_c$ が約110Kの高温相 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ は各ペロブスカイト層が銅3層を、一方、 $T_c$ が20K程度の $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$ は銅1層を含む。このようにペロブスカイト層中の銅層の数と $T_c$ との間にプラスの相関があるのではと期待されたが、その後薄膜法で得られた $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$ (銅4層)では $T_c$ は約90Kと低下したとされている<sup>11)</sup>。

### 3. 変調構造の高分解能電顕観察

さて図1の構造はあくまで「平均的」なものであって、実際のビスマス系超電導体はb軸方向に約5倍の長周期をもった「変調構造」を有する。このことは、筆者らが高分解能電顕法により低温相 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ について初めて報

告したもので<sup>2),3)</sup>、その後高温相 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ <sup>5)</sup>や20K相 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$ <sup>6)</sup>についても報告した。いずれの相も $b^*-c^*$ 電子線回折パターンには平均構造で説明される主反射に加えて、特異な衛星反射が多数観測され、その詳細な解析からb軸方向に約4.8倍(2.6nm)の長周期を有するとされた。図2(a)に低温



相の $b^*-c^*$ 電子線回折パターンを示す。この結晶方位で高分解能電顕法により直接観察した例を図2(b)に示す。電顕観察用薄片は後述のようにマイクロトーム法によった。比較的黒いコントラストを呈した面(矢印)が( $\text{BiO}$ )<sub>2</sub>面に対応すると考えられる。この電顕像で特徴的なことは、縦方向の結晶格子面が真っ直ぐではなく揺らいでいること、更に( $\text{BiO}$ )<sub>2</sub>層のビスマス原子が互いに寄り集まって黒っぽいコ

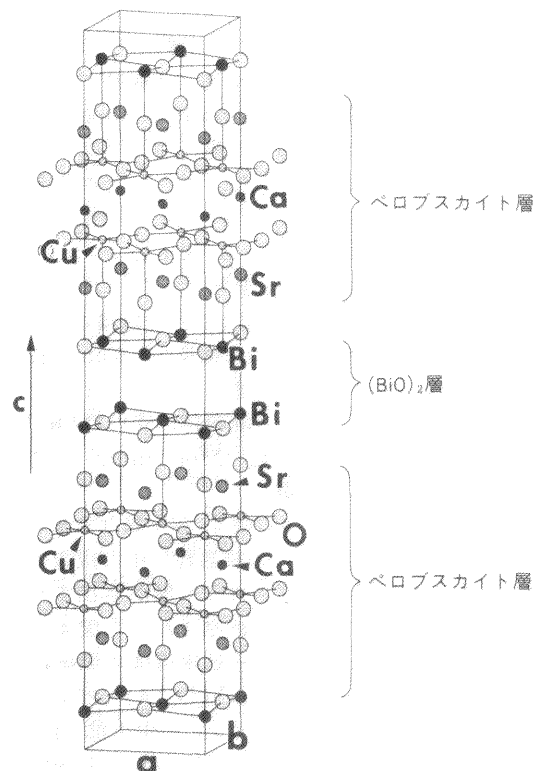


図1 ビスマス系超電導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ の平均構造<sup>10)</sup>  
変調構造の影響は全く考慮されていない。

\* 科学技術庁・無機材質研究所

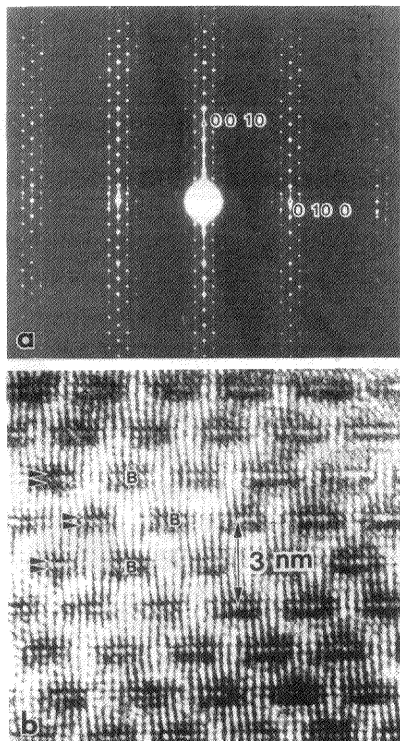


図2 ビスマス系超電導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ の(a)電子線回折パターン<sup>2)</sup>と、(b)高分解能電子顕微鏡像<sup>16)</sup>

TEM用試料はマイクロトーム法により作製し、高分解能電顕観察はH-9000形300 kV電子顕微鏡により行った。

ントラストを呈した部分(記号Bで示す)が周期的に生じていることである。こうした「ビスマス濃縮帯」の $b$ 軸方向の間隔はおよそ2.6 nmで、平均構造の $b$ 軸長の約4.8倍という非整数倍の超構造(Incommensurate Superstructure)を形成している。ペロブスカイト層上下のビスマス濃縮帯は $b$ 軸方向に約半周期ずれている。こうした点を考慮すると、変調構造は近似的に体心型の斜方晶(Orthorhombic)で表され、格子定数は $a=0.54$ ,  $b=2.6$  &  $c=3.0$  nmであると結論された。以上の結果を参考にして、コンピュータ・シミュレーションも援用して提唱された変調構造モデル<sup>12)</sup>を図3に示す。高温相の変調構造も $c$ 軸長が3.6 nmと長い点を除けば同様の体心型斜方晶で記述される<sup>5)</sup>。これに対して20 K相は上下に隣り合うビスマス濃縮体のずれは $b$ 軸の $\frac{1}{4} \sim \frac{1}{5}$ 前後のため、変調構造は単斜晶(Monoclinic)となる<sup>6)</sup>。

#### 4. インターグロースと双晶

ビスマス系超電導体の3つの相は、各々異なる厚みのペロブスカイト層を有するが、一つの結晶粒の中に複数の相あるいは銅層の数の異なるペロブスカイト層が混在する「インターグロース欠陥」がしばしば観察される<sup>4)</sup>。図4はふっ素を添加して作製されたビスマス系超電導体の微細組織を調べたもので<sup>13),14)</sup>、低温相 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (A)と20 K相 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$ (B, B')の小領域(ドメイン)が中央部(PB)を境界として互いにインターグロースしている。20 K相の変調構造は単斜晶(Monoclinic)であるため、下半分の領域ではビスマス濃縮帯の配列はやや斜め方向に傾斜している。Bと

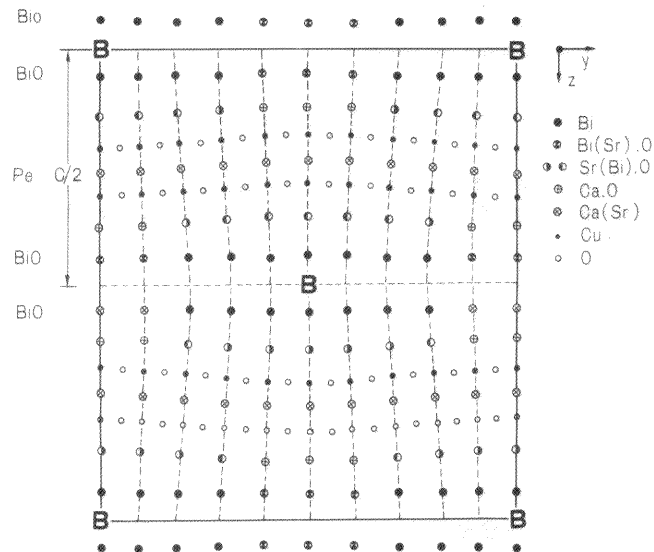


図3 ビスマス系超電導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ の変調構造のモデル図  
堀内ら<sup>12)</sup>による解析結果を基に作図したものである。

B'の2つの領域は互いに双晶(Twin)の関係にある。また低温相と20 K相の相境界面(PB)の $(\text{BiO})_2$ 層は完全な平面ではなく、矢印の部分(2か所)で $(\text{BiO})_2$ 層が $c$ 軸方向に階段状にずれ、これに伴いペロブスカイト層の厚みも、例えば銅2層から1層へと変化しているのが観察される。写真中央部の数字は、ペロブスカイト層中の銅層の数を示す。同じふっ素添加の試料でも、異なる厚みのペロブスカイト層がより複雑に接した界面も観察されている<sup>13)</sup>(本特集・堀内の図5参照)。

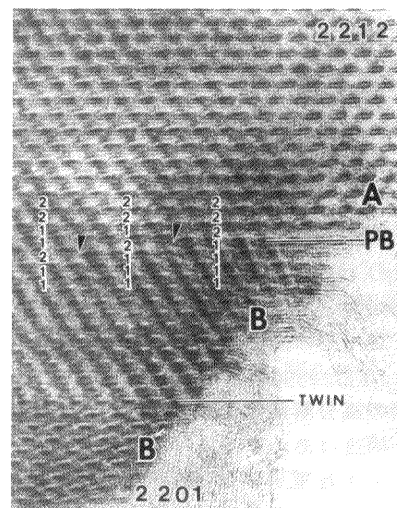


図4 ふっ素を添加して作製されたビスマス系超電導体のインターグロース組織の高分解能電顕像<sup>14)</sup>

Aは低温相、B(B')は20 K相で中央に相境界(PB)がある。20 K相のBとB'は互いに双晶の関係にある。

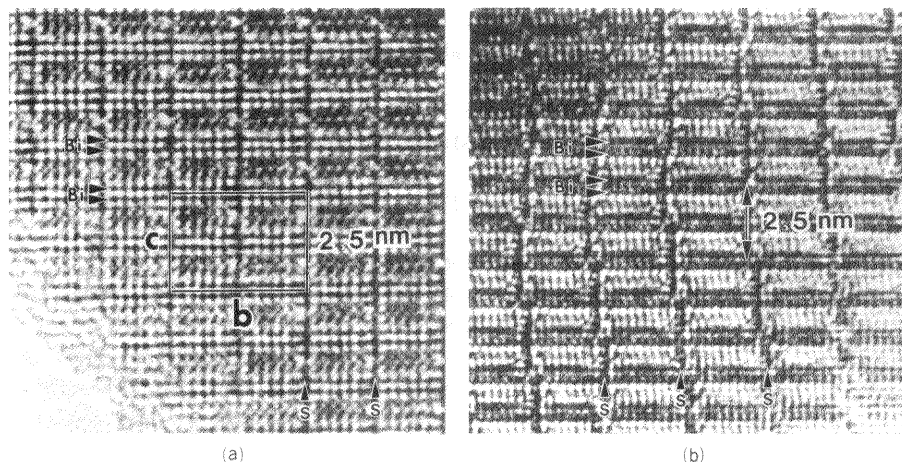


図5 Bi-Sr-Cu-O系で20 K相 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$  (A)とともに含まれる3つの非超電導相 (B~D)のうち、C相とD相の高分解能電顕像<sup>15)</sup>

共に基本構造は20 K相と同様  $(\text{BiO})_2$ 層とペロブスカイト層の繰り返しからなるが、過剰のSrが縦の層として周期的に挿入される (矢印Sで示す)。C相はこの周期がほぼ完全に規則的で整合超構造をとるのに対し、D相はSr層の周期性に乱れがあり、平均的には非整合超構造を形成している。

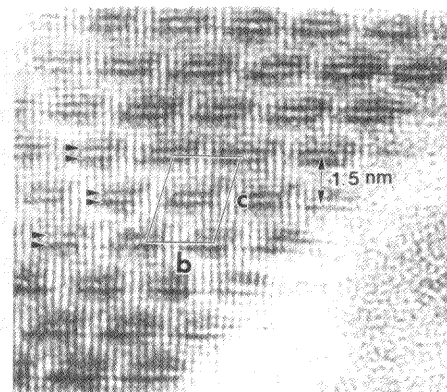


図6 ビスマス系超電導体へのマイクロトーム法の応用例

フローティング・ゾーン (FZ) 法により作製された低温相 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ の結晶中に含まれる、単斜晶のドメインからの高分解能電顕像<sup>16)</sup>である。矢印は  $(\text{BiO})_2$ 層に対応する。

## 5. Bi-Sr-Cu-O系の類縁化合物の構造解析

ビスマス系超電導体は3～5種類の陽イオン元素を含むため、化学組成の異なる多くの非超電導性の類縁化合物が存在し、合成条件によってはこれらが不純物として混在し、臨界電流 ( $J_0$ ) などの材料特性に影響を与える。このためビスマスを含む多元素系の正確な相図を作成し、その中出现する様々の化合物の組成・構造や物性を明らかにすることは重要である。最近無機材研ではBi-Sr-Cu-O系の詳細な研究を行ったが、その結果20 K相 (A:  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$ ) の他にB~Dの3種の非超伝導相を見だし、その高分解能電顕観察を行った<sup>15)</sup>。ここではSrをかなり多く含むC及びD相の高分解能電顕像を図5 (a)および(b)に示す。両相とも超電導相(A)と極めて類似した構造で、 $(\text{BiO})_2$ 層 (矢印で示す) とペロブスカイト層を有するが、過剰のSr原子が縦の原子列として周期的に挿入されている (矢印S)。ここでC相では縦の原子列は約1.7 nm間隔で極めて規則的に入っており、整合超構造 (Commensurate Superstructure) を形成しているのに対して、D相では縦の原子列の位置がかなり大きく揺らいでいるため、平均的には不整合超構造 (Incommensurate Superstructure) となっているのがわかる。

## 6. ミクロトーム法のビスマス系超電導体への応用

我々がこれまで行ってきたビスマス系高温超電導酸化物の高分解能電子顕微鏡観察は<sup>2)~6)</sup>、ほとんどが焼結体あるいは単結晶を粉末状に砕いて、その中から適当な方位の微結晶を選択して行ったものである。この「粉碎法」はきれいな高分解能電顕像を得るのには非常に有効な方法ではあるが、次の2つの問題点がある。

(1) ビスマス系超電導体はc面が極端に発達した板状結晶であるため (本特集・堀内の図4参照)、支持膜上のほとんどの結晶は(001)方位となってしまう、変調構造を観察するために必要な(100)方位の結晶を見いだすのは極めて困難である。

(2) 仮に(100)方位を示す結晶が見つかったとしても、多くの場合極めて細い針状で、しかも薄い領域は先端のごく狭い領域のみであることが多い。このため、充分広い領域についての豊富なデータを得ることは難しい。こうした問題を解決する手段として、しばしばイオン研磨法が使われるが、イオンによるダメージが避けられない。また試料が比較的小さな針状や薄片状の場合、あるいはもろくてφ3 mmのディスクを切り出すのが難しい場合など、イオン研磨の実行が事実上不可能な場合もある。最近我々はフローティング・ゾーン (FZ) 法によりロッド状に作製された単結晶低温相の電顕観察を行った。「単結晶」とはいえ、平板状の結晶がモザイク状に積み重なっており、例えばイオン研磨用にディスクを切り出そうとしてもばらばらにこわれてしまう。このような観点から、我々はウルトラ・ミクロトーム法によりダイヤモンド・ナイフで直接(100)方位の切片を切り出し、これを高分解能電顕観察することを試みた<sup>16)</sup>。上記のロッドを乳ばちなどでゆるやかに砕くとa軸方向に伸びた長い板状結晶が多数得られるが、これをエポキシ樹脂に包埋しダイヤモンド・ナイフで約200 Å厚みで切片を切り出した。使用した装置はReichert社製Ultracut Nである。得られた切片は、長く伸びた結晶粒の集合組織を呈し、結晶粒のほとんどが変調構造の観察に必要な(100)方位を有していた。各粒子の先端はかなり薄く高分解能電顕像の撮影が可能であった。得られた電顕像の一例は既に図2(b)に示したが、もう一つの観察例として、斜方晶型の変調構造の中に局所的に含まれている単斜晶のドメインからの高分解能電顕像を図6に示す。これらの例で明らかのように、ミクロトーム法はビスマス系超電導体などの劈開性が顕著な板状・薄片状結晶を劈開面に平行な方向から高分解能電顕観察するための有効なサンプリング手法であると考えられる。

## 7. おわりに

我々の一連の電顕観察の結果、ビスマス系超電導体の特異な変調構造が比較的速い時期に視覚的に明らかにされたことで、多くの材料研究者が高分解能電子顕微鏡の構造解析手法としての威力を改めて認識したようである。電子顕微鏡法は(1)試料が少量でよいこと、(2)粉末や多結晶でもよいこと、(3)不純物が混じっていてもよいことなど様々な利点を有し、また変調構造のような複雑な構造でもこれを原子レベルで直接実像として観察できる。このため、今後もX線・中性子線回折と相補的な解析手法として、超電導体の構造研究において大いに活躍するものと期待される。

終りに、本研究の遂行に当たり多大なご支援を頂いた堀内繁雄・竹川俊二・木村茂行(以上無機材研)、前田 弘・田中吉秋(以上金材技研)、正田 薫(宇部興産)、鶴田忠正(日立計測)・中村幸子(日製産業)及び永田文男(日立計測)の各氏に対し深く感謝する次第である。

## 参考文献

- 1) H.Maeda, Y.Tanaka, M.Fukutomi and T.Asano : Jpn. J. Appl. Phys. 27, L209 (1988)
- 2) Y.Matsui, H.Maeda, Y.Tanaka and S.Horiuchi : ibid 27, L361 (1988)
- 3) Y.Matsui, H.Maeda, Y.Tanaka and S.Horiuchi : ibid 27, L372 (1988)
- 4) Y.Matsui, H.Maeda, Y.Tanaka, E.Takayama-Muromachi, S.Takekawa and S.Horiuchi : ibid 27, L827 (1988)
- 5) Y.Matsui, S.Takekawa, H.Nozaiki, A.Umezono, E.Takayama-Muromachi, and S.Horiuchi : ibid 27, L1241 (1988)
- 6) Y.Matsui, S.Takekawa, S.Horiuchi and A.Umezono : ibid 27, L1873 (1988)
- 7) 松井良夫 : 日本結晶学会誌, 31, 8 (1989)
- 8) 松井良夫 : 表面科学, 9, 500 (1988)
- 9) 松井良夫 : 表面, 27, 51 (1989)
- 10) J.M.Tarascon, Y.Le Page, P.Barboux, B.G.Bagley, L.H.Greene, W.R.McKinnon, G.W.Hull, M.Giroud and D.M.Hwang : Phys. Rev. B37, 9382 (1988)
- 11) H.Adachi, S.Kohiki, K.Setsune, T.Mitsuyu and K.Wasa : Jpn.J.Appl. Phys. 27, L1883 (1988)
- 12) S.Horiuchi, H.Maeda, Y.Tanaka and Y.Matsui : Jpn.J. Appl. Phys. 27, L1172 (1988)
- 13) S.Horiuchi, K.Shoda, Y.Onoda, H.Nozaiki and Y.Matsui : ibid 28, L621 (1988)
- 14) Y.Matsui, et al. : 未発表データ
- 15) Y.Matsui, S.Takekawa, H.Nozaiki and A.Umezono : Jpn.J.Appl. Phys. 28, L602 (1989)
- 16) Y.Matsui, et al. : 投稿準備中

## Topics

日立編「ナノワールド」  
に挑む：電子顕微鏡が  
探る極微の世界」  
—映画/VTRの紹介—

原子スケールの工業技術が、自然科学の神秘や構造及び特性を解明し、またそれを制御したり人工的に作り出すまでになって科学技術が新しい局面を迎えています。人類は次のステップとして、これらの技術を実験室、研究室の段階から脱却して工業的に実用化することによって、廉価で、しかも大量のものを商品として社会に出すようになったわけです。例えば人造宝石、超電導材料などの新しい素材、機能性各種材料や高機能素子、そして生命あるいは食品などのバイオロジーのメカニズムの探究、解明と制御など、これらの発見、発明での大きな力となったもの

の一つに、原子・分子のスケールで直接観察し検証してきた電子顕微鏡があります。

ここで我々は、もう一度これら最先端技術と私たちの生活がどのようににかかわり合い、そして今後どのように展開していくのかについて、電子顕微鏡を通してその一端を紹介いたします。

これからは経済、社会、スポーツ、科学、工学などすべての社会活動が、これら最先端技術を素通りしては進めない、暮せないほどに私たちの日常生活と深くかかわってきます。

内容的には、いま社会人となっている方々だけでなく、これから社会人となる学生諸君にとっても興味深い関心事ではなかろうかと思えます。高等学校高学年以上の方々を対象に、最先端のサイエンス/エンジニアリングについて、そのほんの一部ではありますが極限に迫ってみせます。

この映画/VTRの製作に当たって取材、撮影などに多大なご協力をいただいた国内外の各研究室の諸先生方に深く感謝申し上げます。

「日立は今…  
1989 人と技術の理想  
をめざして」  
—映画/VTRの紹介—

本編は、従来の「日立この名のもとに」のタイトルを変更した最新版です。映像で、製品・技術(納入事例中心)を通して、世界のすみずみで日立が社会に貢献し、人々の生活に豊かさを提供している姿を描いていきます。

構成内容としては、最先端をいく新素子開発をはじめ、情報・エネルギー、そして社会生活へと幅広く展開する活動分野を紹介するとともに、超電導、バイオテクノロジーなど将来に向けての数々の研究活動、さらに、国境を超えた技術交流、国際調達活動など、日立のグローバルに広がる企業活動を紹介します。

日立科学機器の分野では、S-900形走査電子顕微鏡と、7150形血液自動分析装置が紹介されています。

## Topics

### HF-2000形 日立電界放出形 電子顕微鏡

このたび、日立製作所は、200 kV電界放出形電子顕微鏡 (FE-TEM) HF-2000形を開発いたしました。HF-2000形の冷陰極電界放出形電子銃は、熱電子形電子銃を用いる従来の電子銃に比べ、約1000倍の明るさをもっています。このため、例えば、従来の装置では困難であった極微小領域 (～1 nmD) の元素分析や電子線回折が可能となり、またその領域での高分解能電顕像観察が容易になります。そのほか、電子線ホログラフィを使用しての極微小領域の磁場観察が可能となり、従来の電子顕微鏡とは異なる全く新しい機能と特長を持っています。

主な仕様は下表のとおりです。

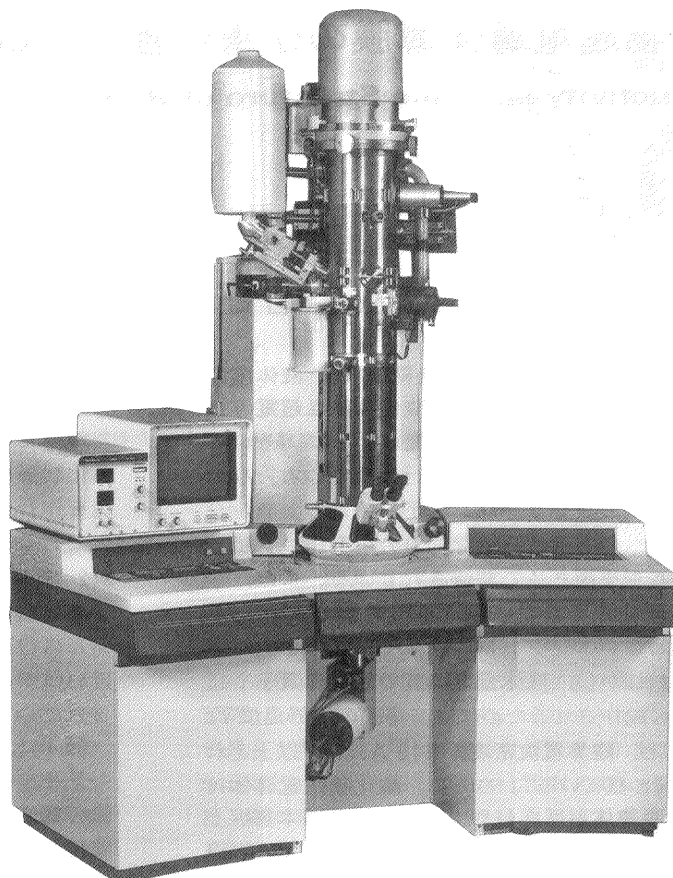


図1 HF-2000形FE-TEMの外観

#### 200kV FE-TEM仕様

| 項 目           | 仕 様 ・ 構 成                                                                                                     | 項 目       | 仕 様 ・ 構 成                                             |
|---------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-------------------------------------------------------|
| 1. 加速電圧       | 最高200kV                                                                                                       | 9. 観察室    |                                                       |
| 2. 分 解 能      | 0.1nm (格子像)<br>0.23nm (粒子像)                                                                                   | 蛍 光 板     | 160mmD<br>焦点合わせ用 110mmD                               |
| 3. 電子線スポットサイズ | 1 nm                                                                                                          | 観 察 窓     | 100mm×130mm                                           |
| 4. 倍 率        |                                                                                                               | 10. 露 出 計 |                                                       |
| Low Mag       | ×300                                                                                                          | 電流検出量     | $10^{-8} \sim 10^{-12}$ coulomb/cm <sup>2</sup>       |
| Zoom          | ×2,000～×1,000,000                                                                                             | シャッター     | 全自動露出計連動シャッター<br>時間 0.5～60秒、Free                      |
| 5. 電子回折       | ・カメラ長 0.2～1.2m                                                                                                | 11. カメラ室  |                                                       |
| 6. 電 子 銃      | ・6段加速電界放出形電子銃(冷陰極形)<br>・V <sub>0</sub> : 200kV Max<br>・V <sub>1</sub> : 7kV Max<br>・V <sub>2</sub> : 50kV Max | フィルム送り    | シャッター連動自動フィルム送り<br>多重露出可能                             |
| 7. 試料ステージ     | ・サイドエントリーユーセントリックゴニオステージ<br>・モータ駆動方式                                                                          | 視野サイズ     | Full 90mm×75mm<br>Half 75mm×40mm<br>Full Half ワンタッチ切替 |
| 試料サイズ         | ・3mmD                                                                                                         | 12. 真空排気系 |                                                       |
| 8. 対物結像系      | ・二重磁気シールド5段結像レンズ系<br>・中間レンズ用電磁ステイグマトール付<br>・軸調整コイル内蔵                                                          | 電 子 銃     | 60ℓ/sec イオンポンプ ×1<br>20ℓ/sec イオンポンプ ×2                |
|               |                                                                                                               | 到達真空度     | ～1.3×10 <sup>-8</sup> Pa                              |
|               |                                                                                                               | 試 料 室     | 400ℓ/sec ターボ分子ポンプ×1                                   |
|               |                                                                                                               | 到達真空度     | ～1.3×10 <sup>-6</sup> Pa                              |
|               |                                                                                                               | カメラ室      | 570ℓ/sec 油拡散ポンプ ×1                                    |
|               |                                                                                                               | 到達真空度     | ～1.3×10 <sup>-4</sup> Pa                              |



# 高温酸化物超電導体薄膜の伝導特性と微細構造

## Superconductivity and Fine Structure of High Temperature Oxide Superconductors

会田 敏之\* 小園 裕三\*\* 下津 照穂\*\*\*

(平成元年 6 月 16 日受理)

### 1. 緒言

臨界温度30 Kの $(\text{La}, \text{Ba})_2\text{CuO}_4$ の発見以来<sup>1)</sup>, 液体窒素温度(77 K)以上で超電導特性を示す酸化物高温超電導材料が次々と発見され, 新材料の探索研究とともに, それらの応用に関する研究が世界中で盛んに行われている。なかでも, 高温超電導体のジョセフソン素子, 超電導トランジスタ, 超電導配線への応用は低消費電力の超高速コンピュータを実現する基本技術として期待されている。また, 本材料は超電導量子磁束干渉計(SQUID)をはじめとして, これまでにない新しいエレクトロニクスデバイスを生み出す可能性がある。しかし, 液体窒素温度で超電導素子や超電導配線を安定に動作させるためには, 薄膜の臨界温度 $T_c$ が150 Kと高いこと, 臨界電流密度 $J_c$ も $10^7 \text{ A/cm}^2$ 以上とれる必要があると言われている<sup>2)</sup>。さらに, 酸化物超電導体はSiやGaAsなどの半導体と反応しやすいため, 半導体基板上に直接薄膜を作製しにくい問題がある。そのため, 400 °C以下の低温で薄膜作製することが望まれている。また, 薄膜作製は基板と膜との相互作用を利用して, 結晶性や配向性を制御できる利点がある。そのため, 薄膜は高温酸化物超電導体の物性研究にも有用である。

本報告は高温酸化物超電導薄膜の形成法, 伝導特性, 膜の微細構造観察を中心に, 筆者らの研究結果を述べる<sup>3)</sup>

### 2. 高臨界温度薄膜

#### 2.1 酸化物超電導体の結晶化学

高温超電導体は銅酸化物で発現し, これまで種々の新しい物質が発見されているが, 結晶構造はすべてペロブスカイト型構造( $\text{ABO}_3$ )を基本としている<sup>4)</sup>。伝導キャリアには正孔と電子がある。しかし, 臨界温度 $T_c$ 30 K以上の酸化物超電導体は正孔キャリアで出現し, 結晶内に2次元平面の $\text{CuO}_2$ 層を持っているのが特徴である<sup>4)</sup>。臨界温度 $T_c$ 30 Kの $(\text{La}, \text{Ba})_2\text{CuO}_4$ 系では典型的な $\text{CuO}_6$ 八面体の連結構造の中に $\text{CuO}_2$ 平面を1層含んでいる。 $T_c$ 90 Kの $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ は酸素欠損三重ペロブスカイト型構造と言われ, 二つの $\text{CuO}_5$ ピラミッド連結構造がYを挟んで向かい合っており, 単位格子に $\text{CuO}_2$ 平面を2層含んでいる。 $T_c$ 110 KのBi-Sr-Ca-Cu-O系<sup>5)</sup>,  $T_c$ 120 KのTl-Ba-Ca-Cu-O系<sup>6)</sup>は複合層状欠陥ペロブスカイト型構造をとる。Bi系では単位格子に $\text{CuO}_2$ 平面を2層含む $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_1\text{O}_y$ と3層含む $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ が存在する。前者は $T_c$ 85 Kで, 後者は $T_c$ 110 Kである。

超電導の発現にはAサイトのカチオンを異なる価数のイオンで置換したり, 酸素濃度を高めることで,  $\text{CuO}_2$ の伝導面に正孔キャリアを導入することにあると言われている<sup>4)</sup>。したがって, 薄膜作製には, 多元金属の精密な組成制御と結晶化制御をすることで超電導体となるペロブスカイト型構造を作り, さらに酸化処理で高酸化状態にすることが不可欠である。

#### 2.2 Y系, Bi系及びTl系薄膜の臨界温度

高温酸化物超電導体の薄膜作製は, 国内外の研究機関で盛んに行われている。臨界温度 $T_c$ に関してはほぼバルクに近い値が達成され, 多くの研究機関で, データの蓄積がなされている<sup>7)</sup>。本稿では, 我々の研究結果について述べる。

図1に, スパッタリング法で $\text{MgO}$ (100)基板上に作製したY-Ba-Cu-O, Bi-Sr-Ca-Cu-O及びTl-Ba-Ca-Cu-O薄膜の電気抵抗率-温度特性を示す。薄膜は膜作製後, 850 °C前後の温度で, 酸素中もしくは大気中の熱処理が施してある。零抵抗になる臨界温度 $T_c$ は, それぞれ90 K, 100 K, 115 Kとなっている。Bi系及びTl系では前述したように, 高 $T_c$ 相と低 $T_c$ 相の2種類の結晶相が存在する。上記の $T_c$ の値は, いずれも高 $T_c$ 相の結晶相を反映した値である。

図2は, 超電導電流が流れる結晶構造中の $\text{CuO}_2$ 面の数に着目して<sup>4)</sup>,  $T_c$ との関係を整理した結果である。単位格子中の $\text{CuO}_2$ 面の数が多くなるとつれて,  $T_c$ が高くなっている。現在は $\text{CuO}_2$ 面の数が3層で110~120 Kになっているが, さらに $\text{CuO}_2$ 面の層数が増えると $T_c$ が上昇することが期待される。しかし, 長周期構造の酸化物の作製と超電導を担う $\text{CuO}_2$ 面に導入する伝導キャリア数の最適化が困難であることから, 現在のところ, より高い $T_c$ の酸化物はまだ得られていない。薄膜の場合, 膜の成長が2次元的であり層状成長しやすい。この特徴を生かして $\text{CuO}_2$ 面の数が多い構造を人工的に作製し, さらに伝導キャリア数の最適化を行うといっ

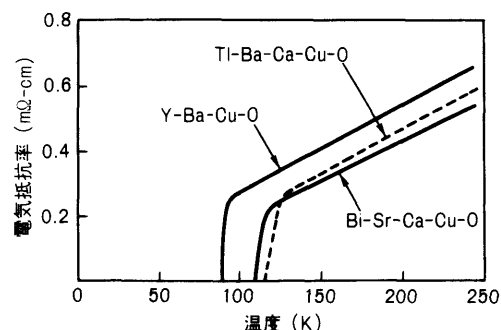


図1 高温超電導薄膜の電気抵抗率-温度特性

\* 株式会社 日立製作所 中央研究所第2部

\*\* 株式会社 日立製作所 日立研究所TFセンター

\*\*\* 現在, 日立計測エンジニアリング株式会社 テクノリサーチセンタ

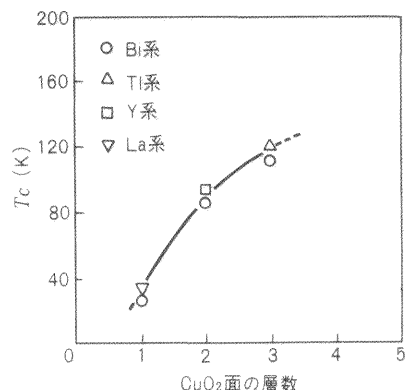


図2 臨界温度 $T_c$ と $\text{CuO}_2$ 面の層数の関係

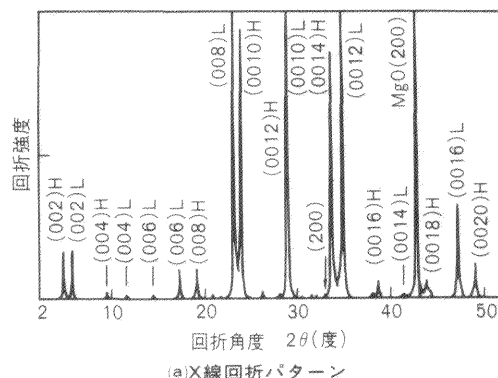
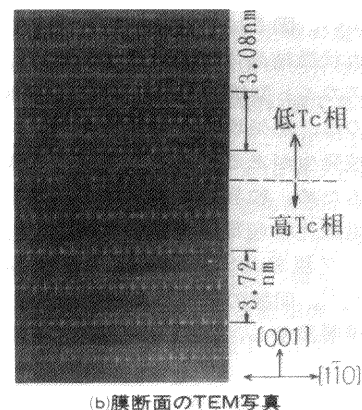


図3 Bi系薄膜のX線回折パターンと膜断面の透過電子顕微鏡 (TEM) 写真



た薄膜作製からのアプローチは、今後の高 $T_c$ 材料の探索に有力な方法となる。さらに、これは超電導メカニズム解明の点からも重要である。

### 2.3 高臨界温度のBi系薄膜

前節で述べたように、 $T_c$ が100 Kを超える材料としてはBi系とTl系酸化物がある。Bi系薄膜について以下に述べる。Bi-Sr-Ca-Cu-O系には $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$  (低 $T_c$ 相)と $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (高 $T_c$ 相)の二つの結晶相が存在する。それらの $T_c$ は85 Kと110 Kである。結晶構造はいずれも正方晶で、格子定数の $a$ 軸はいずれも0.54 nmであるが、低 $T_c$ 相と高 $T_c$ 相は $c$ 軸方向のわずかの積層のずれで生じる。高 $T_c$ 相の $c$ 軸は約3.7 nm、低 $T_c$ 相の $c$ 軸は約3.1 nmとわずかに異なっている。そのため、一つの結晶粒中に低 $T_c$ 相と高 $T_c$ 相が混在しやすい。薄膜の場合は、膜作製条件、膜組成、熱処理条件などにより $T_c$ の値が変化しやすい。そこで、 $T_c$ の異なる膜を用いて、膜の構造と $T_c$ の関係について調べた<sup>9)</sup>。

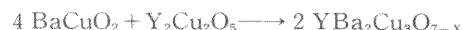
図3に、スパッタリング法でMgO基板上に作製したBi系薄膜のX線回折パターンと、透過形電子顕微鏡 (TEM) による膜断面の写真を示す。X線回折パターンから、結晶の $c$ 軸が基板面に垂直方向に優先成長した膜であること、及び高 $T_c$ 相からの回折ピーク  $(00l)H$  ( $l$ =偶数)と低 $T_c$ 相からの回折ピーク  $(00l)L$  ( $l$ =偶数)の2種類が観測さ

れ、二つの結晶相が混在していることがわかる。この二つの相の混在は、TEM写真でも明らかなように、一つの結晶粒中に共存している。さらに、高 $T_c$ 相でも格子定数はわずかに変化し、 $T_c$ の値に影響を及ぼす。図4に高 $T_c$ 相の格子定数 $a$ 、 $c$ と $T_c$ の関係を示す。同図から高 $T_c$ 相の $a$ 軸及び $c$ 軸の長さが短いほど $T_c$ が高くなり、 $a=0.541$  nm、 $c=3.715$  nmの最も短いときに、 $T_c=110$  Kの高い値が得られた。また、膜の表面形態は板状の結晶が積み重なった構造になっており、 $T_c$ の高い膜の結晶粒は $T_c$ の低い膜の結晶粒に比べて大きく成長していた。しかし、 $T_c=110$  Kの膜でも、膜中の高 $T_c$ 相の割合は約50%であり、高 $T_c$ 相だけの単相膜の形成が今後の課題である。

### 3. 高臨界電流密度薄膜

#### 3.1 多結晶薄膜

大面積で均一性の良い超電導薄膜の形成法として、室温の基板に非晶質膜を形成し、次に高温で結晶化させるプロセスを開発した。室温のMgO基板上に、スパッタリング法で(Y, Cu, O)と(Ba, Cu, O)の多層膜を設け、次に900 °Cの酸素中熱処理により、次の化学反応で $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超電導薄膜を作製した<sup>9)</sup>。



基板としてはMgO,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ のいずれでも

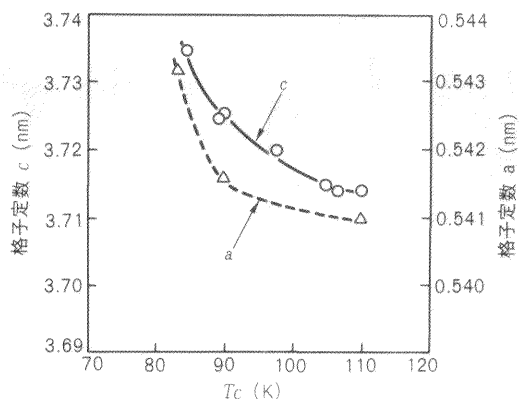


図4 高 $T_c$ 相の格子定数と $T_c$ の関係

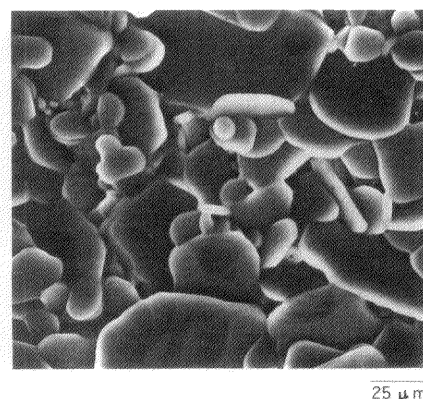


図5 多結晶薄膜のSEM像

よい。図5は作製した膜のSEM写真である。基板に平行な板状微結晶が多く見られる。板面に垂直な方位はペロブスカイト型構造のc軸である。薄膜が多結晶体になりやすいのは、熱処理時に非晶質膜のいたるところで、超電導相の核発生があるためである。この膜は粒界の存在が明瞭であるため、粒界部を超電導の弱結合にそのまま利用でき、高温酸化物超電導薄膜の光照射に伴う超電導電流のスイッチング現象やSQUID特性の早期確認に用いることができた<sup>10)</sup>。同種の薄膜は真空蒸着法でY, Ba, Cuの三元金属を積層蒸着し、これを酸素中で高温熱処理することでも作製できる<sup>11)</sup>。

### 3.2 単結晶薄膜

高温酸化物超電導体のペロブスカイト型構造を持ち、a, b, c軸の三方向のそろった単結晶状の薄膜は成膜時、基板温度を高温に保ちながらゆっくり成長させることで得られる。単結晶状 $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 膜は、スパッタリング法で、MgO (100) 基板を用い、基板温度730℃、 $\text{Ar}+\text{O}_2$ のガス圧4 Pa、ターゲット組成 $\text{ErBa}_2\text{Cu}_{4.5}\text{O}_x$ 、成膜速度 $0.15\text{ }\mu\text{m/h}$ 、の条件下で作製した。図6は、膜作製後、850℃の高温で酸素中熱処理した $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 膜のSEMによる表面形態と、RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction)

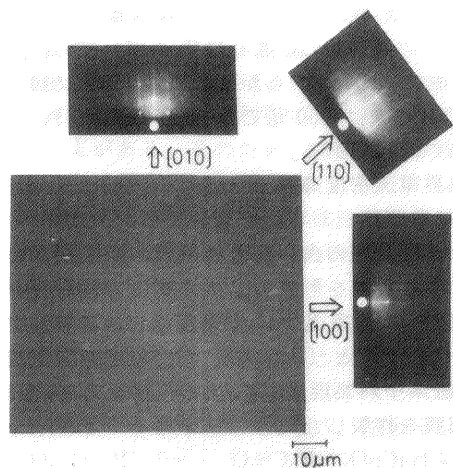


図6 単結晶状 $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 膜のSEM像とRHEEDパターン

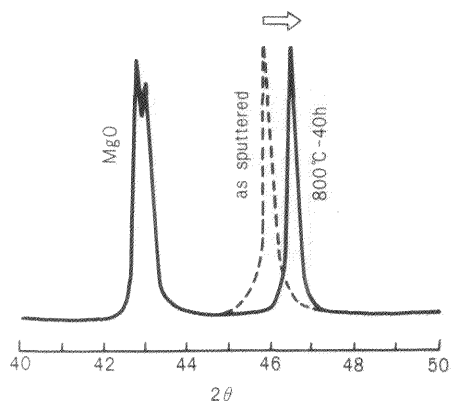


図7 熱処理前後の薄膜の(006)回折とMgO基板の(200)回折パターン

による膜の方位決定の結果を示す<sup>12)</sup>。膜の表面は非常に平滑であり、特に結晶粒界欠陥は見られない。RHEEDパターンでは膜表面の平滑性を示すストリークラインと、基板に垂直の(00 $l$ )面の回折スポットが見られる。膜のa軸とb軸の方向はMgO基板の方向とも一致している。本方法で単結晶状の膜が得られるのは、 $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の格子定数( $a=0.389\text{ nm}$ ,  $b=0.383\text{ nm}$ ,  $c=1.7\text{ nm}$ )がMgOの値( $a=0.43\text{ nm}$ )と大きく異なっているにもかかわらず、高温下では結晶の三軸が高配向して結晶成長しやすい性質を持っているためである。図7 ( $\theta-2\theta$ 走査のX線回折法で求めた)は熱処理前後の薄膜の(006)回折とMgO基板の(200)回折パターンを示す。熱処理前はc軸長が $1.19\text{ nm}$ と伸びているのに対して、熱処理後は $1.17\text{ nm}$ の正規の値になる。この収縮は、酸素ガスの吸収あるいは格子内に閉じ込められたArガスの解放で生じたとも考えられるが、熱処理に800℃の高温を必要とする。図8に示すように、熱処理後の膜断面(001)のTEM像が明瞭になることなどから、不整合のあったカチオン配列が熱処理で正規の位置に再配列したとも考えられる<sup>13)</sup>。これは今後、EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) や、X線のリードベルト解析などの微細構造の決定手法を用いて明らかにする必要がある。

図9は膜平面(001)と基板との境界部の膜断面(100)をTEM法で観察した結果である。(001)面には線状の双晶帯とそれらが互いに直交している典型的な双晶模様が見られる。これは膜形成時あるいは熱処理時に、高温相の正方晶が低温相の斜方晶に相変態するためである。(100)面ではc面が基板に平行に発達しているのが観察される。一方、 $\text{SrTiO}_3$ 基板では膜と基板の格子定数が一致するので、膜はエピタキシャル成長する。図10は $\text{SrTiO}_3$  (110)基板上に成長した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 膜の膜断面(110)のTEM像である。基板と膜との格子像の良好な一致が見られる。膜のc軸は基板に平行である。したがって、膜の結晶方位は基板方位を選択することで任意に制御することが可能である。図11はMgO基板と $\text{SrTiO}_3$ 基板上の膜について、SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) で基板成分元素の拡散状況を調べた結果である。いずれの基板でも、熱処理時に、基板成分元素の拡散が見られる。特に、 $\text{SrTiO}_3$ 基板ではSrとTiの拡散

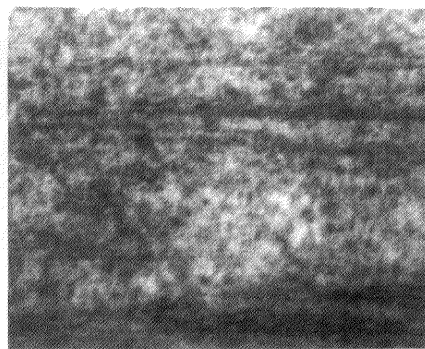


図8 熱処理前後の(100) TEM像

が顕著である。これはイオン半径的に、Sr (0.127 nm) と Ti (0.069 nm) は Ba (0.143 nm) と Cu (0.073 nm) サイトを容易に置換するが、Mg (0.078 nm) はイオン半径が小さすぎて、Ba サイトに入りにくいものと推察される。いずれにしても、高純度の膜形成には薄膜の形成温度を低下させ、熱処理の不必要なプロセスが望まれる。この点で、筆者らが開発している有磁場マイクロ波酸素プラズマで励起する反応性蒸着装置は、低温形成の有力手段の一つと考えている<sup>14)</sup>。

ErBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>膜の臨界電流密度 $J_c$ の温度依存性は、多結晶薄膜と比較して図12に示した。 $J_c$ は5 mm × 3 mmの試

験片に4端子のAg電極を設け、1  $\mu$ Vの電圧発生時の電流を薄膜の断面積で割って算出してある。多結晶薄膜の $J_c$ は同図中 (A) に示すように、77 Kで $10^2$  A/cm<sup>2</sup>の低い値であるが、単結晶状の膜では同図中 (B) に示すように、 $10^5 \sim 10^6$  A/cm<sup>2</sup>の高い値が得られる。最も高い値は $2 \times 10^6$  A/cm<sup>2</sup>であった。これはこれまで報告されている最高値に近い値である<sup>15)</sup>。しかし、膜形成が最適条件からずれると、 $J_c$ の低い膜 ( $10^2 \sim 10^3$  A/cm<sup>2</sup>) が生成する。高 $J_c$ 膜と低 $J_c$ 膜をX線的に識別するのは難しいが、電子顕微鏡による微細構造観察では違いが見られる。図13は低 $J_c$ 膜の平面TEM像である。膜には双晶模様と多数の粒界欠陥が見られる<sup>12)</sup>。図14は

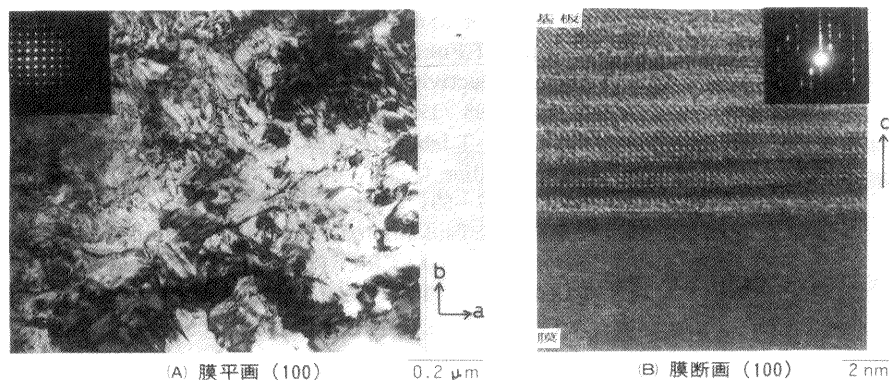


図9 ErBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>膜/MgO (100) 基板のTEM像

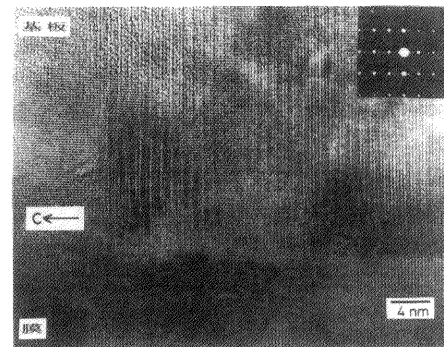


図10 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>膜/SrTiO<sub>3</sub> (110) 基板のTEM像

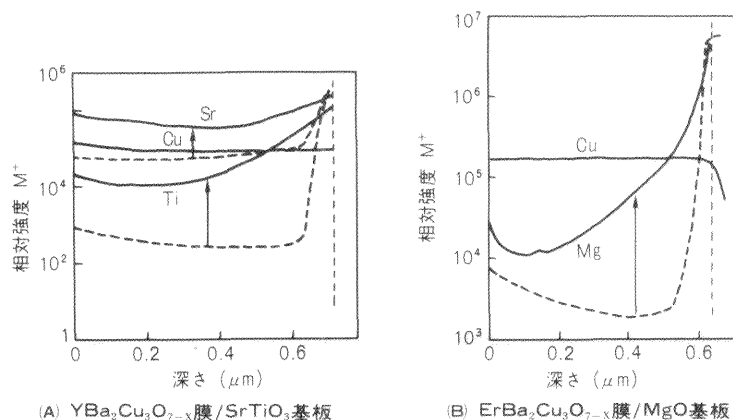


図11 SIMSによる基板成分元素の拡散プロファイル測定 (点線は熱処理前の線果を示す。)

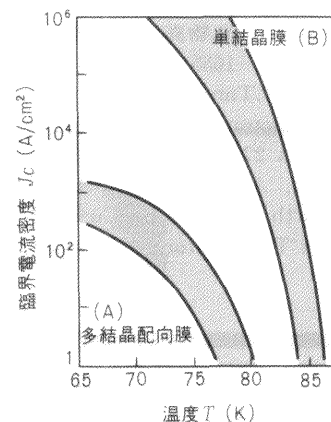


図12 臨界電流密度 $J_c$ の温度依存性

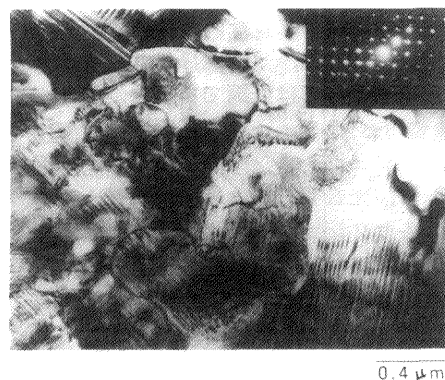


図13 低 $J_c$ 膜の平面TEM像

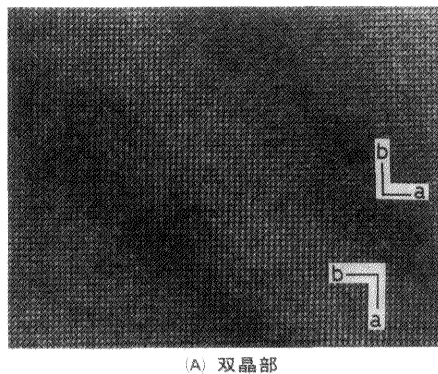


図14 双晶欠陥と粒界欠陥部の格子像観察

双晶と粒界の線状欠陥部の格子像を示す。双晶部は格子像のつながりが良いのに対して、粒界部には3 nm前後の格子の乱れがある。高温酸化物超電導体のコヒーレンス長はc軸に平行方向で0.5 nm、垂直方向で3 nmと非常に短いので<sup>4)</sup>、超電導電流は粒界部で弱められるものと推察される。したがって、高 $T_c$ 膜の作製には粒界欠陥の少ない高品位膜の作製が必須条件になっている。

#### 4. 結 言

高温酸化物超伝導体は社会に出現してからまだ3年足らずであるが、結晶構造が非常に複雑であるにもかかわらず、最新の理化学機器の大活躍で正確な構造決定や物性測定がなされ、その超伝導現象の本質がしだいに明らかにされつつある。薄膜作製でも、理化学機器による迅速な品質評価は薄膜の高品質化に不可欠である。しかし、本稿で述べたように、本分野は(1) Bi系、Tl系酸化物の高 $T_c$ 相の単相化、(2) 薄膜手法による高 $T_c$ 材料の探索、(3) 各種エレクトロニクスデバイスへの本材料の応用をはじめとして、多くの開発課題を抱えている。今後、高温酸化物超電導体の開発に適した理化学機器の開発とデータとノウハウの蓄積がより一層進むものと期待したい。

#### 参考文献

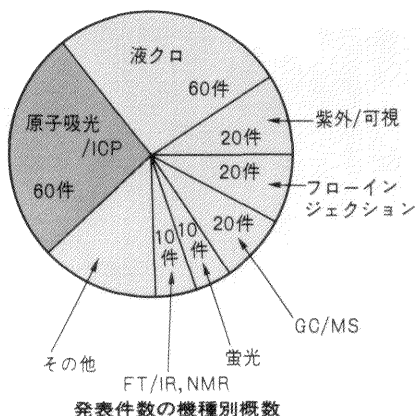
- 1) J.G.Bednorz, K.A.Muller: Possible High  $T_c$  Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System, Z. Phys. B, 64, 189~193 (1986)
- 2) 田口: 高温酸化物超電導配線, 日経エレクトロニクス, 11, 153~164 (1987)
- 3) 会田, 小園: 高温超電導体薄膜, 日立評論, 7, 107~113 (1989)
- 4) 北沢, 岸尾: 酸化物高温超電導体の構造と物性, 応用物理, 51, 1644~1655 (1988)
- 5) H.Maeda, Y.Tanaka, et al.: A New High  $T_c$  Oxide Superconductor without Rare Earth Element, Jpn. J. Appl. Phys. 27 L209~211 (1988)
- 6) Z.Z.Sheng, A.M.Hermann: Superconductivity in the Rare Earth Free Tl-Ba-Cu-O System above Liquid Nitrogen Temperature, Nature 332 55~58 (1988)
- 7) K.Kitazawa, T.Ishiguro: Advances in Superconductivity, Springer-Verlag, Tokyo (1988)
- 8) Y.Kozono, T.Ohno, et al.: Lattice Parameters and Surface Morphology of High- $T_c$  Phase in Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconducting Thin Films, Jpn. J. Appl. Phys. 28 L646~L649 (1989)
- 9) T.Aida, T.Fukazawa, et al.: Preparation of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  Superconducting Thin Films by RF-Magnetron Sputtering: Jpn. J. Appl. Phys. 26 L1481~1491 (1987)
- 10) H.Nakane, T.Nishino, et al.: DC SQUID using High Critical Temperature Oxide Superconductors: Jpn. J. Appl. Phys. 26 L1581 (1987)
- 11) M.Futamoto, Y.Honda: Preparation of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  Thin Films by Heat Oxidation of Vacuum-deposited Multi-layer Metallic Films, Jpn. J. Appl. Phys. 27 L73~76 (1988)
- 12) T.Aida, T.Fukazawa, et al.: Microstructures and Superconductivities of  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  Thin Films, in ref. 6), 593~598 (1988)
- 13) K.Takagi, T.Ishiba, et al.: Effect of Heat Treatment on Crystalline Quality of Er-Ba-Cu-O Thin Films, in ref. 6), 587~591 (1988)
- 14) T.Aida, A.Tsukamoto, et al.: Thin Film Growth of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  by ECR Oxygen Plasma Assisted Reactive Evaporation, Jpn. J. Appl. Phys. 28 L635~638 (1989)
- 15) S.Tanaka, H.Itozaki: High  $T_c$  Superconducting Crystalline  $\text{HoBaCuO}$  Thin Films by Sputtering: Jpn. J. Appl. Phys. 27 L622~624 (1988)

## Topics

### 第50回分析化学討論会 開催さる

第50回分析化学討論会が6月3日から5日までの3日間、島根大学にて開催された。入場登録者数651人、発表件数250件と盛況であった。会場は松江温泉、出雲大社など観光にも便利な松江市に位置するため、発表終了のあと、

自由行動後の研究者の方々の顔は晴々として、会場の討論の熱気とはまた別



の華やいだ雰囲気を感じさせていた。

発表件数の機種別概数は左図に示すとおりで、ICP発光分析に関係するものが今回は目立った。企業による発表件数は50件で、日立関係は約10件とメーカーとしては好調であった。液体クロマトグラフィー、原子吸光、フローインジェクション-ICP、NMRデータ検索、光音響分析と多岐にわたっており、各セクションにPR効果があった。ともすればハードウェアの進歩という観点に目を奪われがちであるが、溶媒抽出などの分析化学の原点を再認識させる発表も多かった。(橋本正雄 記)



## 解 説

## 日立超高真空透過電子顕微鏡（UHV-H-9000）

## HITACHI Model UHV-H-9000 Ultra High Vacuum TEM

富田 正弘\* 窪添 守起\*\* 松井 功\*\* 浮穴 基英\*  
小林 政己\*\*\* 宮本 卓治\*\*\*\* 根本 昌弘\*\*\*\*\*

（平成元年 7 月 3 日受理）

## 1. はじめに

新素材の研究開発では、材料の結晶粒界、結晶界面など物質の界面や表面で、どのように原子や分子が配列しているのか、また、それがどのような特性を示すのかを精密に解析することが要求されてきている。

最新の電子顕微鏡は原子列を1列ずつ識別できるほどの分解能を持つに至っているが、従来の電子顕微鏡では試料室の真空度が不十分なために、観察中に試料の最表面が酸化したり、電子顕微鏡の内部にわずかに残留している有機ガス分子が観察中の試料の表面に付着する試料汚染現象（コンタミネーション）が起こり、これが原子、分子レベルでの正確な計測、評価を妨げている。

今までにも、通常の電子顕微鏡を改造して、電子顕微鏡内にセットされた試料の周辺部を超高真空にする方法が試みられている<sup>1)</sup>。しかし、この方法は試料のすぐ近傍を液体窒素、または液体ヘリウムのコールドトラップで囲む方式であり、対物レンズの形状に制約が生じ高分解能像の観察が期待できず、到達真空度も $10^{-7}$ パスカル（Pa）程度しか得られていない。

今回、日立製作所がノースウエスタン大学の協力を得て開発した超高真空・高分解能電子顕微鏡は、新素材開発などのための原子レベルでの表面科学への応用を目的とするもので、電子顕微鏡としての高性能と各種の機能を損なうことなく超高真空を実現するための常識的な手段を、どのようにとり入れていくかが開発のポイントであった。

以下、超高真空透過電子顕微鏡（TEMと略す。）の詳細について述べる。

## 2. 超高真空TEMの構成

300kVの加速電圧を持つH-9000形高分解能TEM<sup>2,3)</sup>を母体として開発した超高真空TEMの外観を図1に、超高真空TEMの鏡体内への試料導入を可能にした試料導入装置の外観を図2に示す。

図1に示すように、H-9000本体の試料近傍は超高真空化され、試料導入も専用の試料導入装置を用いて行われる。

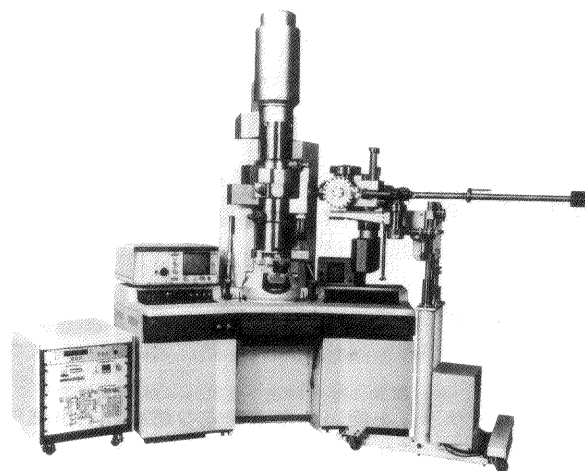


図1 超高真空TEM（UHV-H-9000）の外観

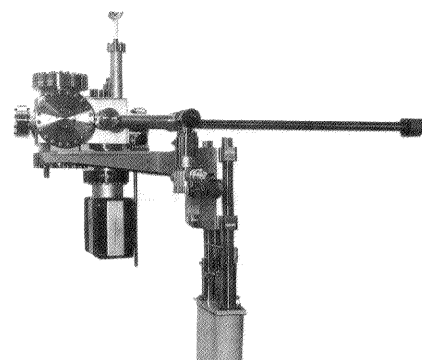


図2 試料導入装置の外観

試料部と試料導入装置の仕切りには、超高真空タイプゲートバルブが用いられている。試料はカートリッジタイプの試料ホルダに装着され、試料導入装置で対物レンズ内の試料ステージに設置される。試料設置後は試料導入軸は鏡体と切り離され、試料部の耐振性を向上させている。さらに、超高分解能像を観察するとき、試料導入部はゲートバルブ部から切り離すことができるように構成されている。

## 3. 超高真空TEM（UHV-9000）の特長

開発された電子顕微鏡は、試料室部を $\sim 10^{-8}$ Paの超高真空とするため、対物レンズ部と試料室部を200℃まで焼出し可能な構造とした。真空シール部分は、すべてメタルガスケットを採用し、超高真空構造としている。この焼出しには、専用のバンドヒータとハロゲンランプを使用している。

\* 日立製作所 那珂工場 科学機器設計部  
\*\* 日立製作所 那珂工場 科学機器システム部  
\*\*\* 日立製作所 那珂工場 検査部電装検査課  
\*\*\*\* 日立製作所 那珂工場 ソフトウェア設計部  
\*\*\*\*\* 日立那珂精器株式会社 設計部

本体を超高真空状態で使用する際、液体窒素、液体ヘリウムなどのコールドトラップは全く使用していない。

今回開発した電子顕微鏡で、通常の電子顕微鏡と大きく違っている点は、試料導入の部分である。この部分は試料前処理用のトランスファチャンバが付属していることである。試料は、トランスファロッドの先端部に装着されたカートリッジタイプの試料ホルダにセットされる。鏡体内の試料ステージにカートリッジタイプの試料ホルダをトランスファロッドから切り離して置いてくる構造であるため、外部からの振動に対しても強く、高分解能の安定性も優れている。

観察したい試料は、トランスファチャンバ内で、エッチング、蒸着、焼出などの処理を施され、そのままの状態電子顕微鏡鏡体内に持ち込まれる。つまり、処理された試料は大気圧にさらすことなく、その特性、特に表面状態を観察することができる。

この装置の主な特長をまとめると、

- (1)  $10^{-8}$  Pa ( $10^{-10}$  Torr) の真空度を得るため、200℃まで加熱可能とした超高真空鏡体構造
- (2) 点分解能0.2 nmを保証
- (3) 主排気ポンプとして、磁気浮上型タンデム形ターボ分子ポンプの採用（小形・高性能、無振動、メンテナンスフリー）
- (4) コールドトラップを使用しない安定な超高真空排気システム（液体窒素、液体ヘリウム不要）
- (5) 各種の表面科学研究用の装置が装着できる超高真空試料導入室（トランスファチャンバの採用）
- (6) 通常の研究室に設置可能な、軽量かつコンパクトな装置設計

#### 4. 主な仕様

- (1) 加速電圧：100 kV, 150 kV, 200 kV, 250 kV, 300 kV
- (2) 保証分解能：0.2 nm(点分解能), 0.14 nm(格子分解能)
- (3) 到達真空度： $\sim 10^{-8}$  Pa（試料室部）
- (4) 排気系：電子銃部 イオンポンプ（60 l/s）  
試料室部 磁気浮上型タンデム形ターボ分子ポンプ（420 l/s）  
鏡体部 イオンポンプ（20 l/s×3：差動排気用）  
カメラ室部 油拡散ポンプ（270 l/s）
- (5) 倍率：×200～1,500,000
- (6) 試料ステージ  
傾斜  $\pm 10^\circ$  2軸傾斜  
試料ホルダ トランスファカートリッジ方式  
メッシュ径 2.3 mm径
- (7) 焼出し温度：最大200℃

#### 5. 排気系

本装置の試料室部の排気（主排気系）には、タンデム形ターボ分子ポンプを用いている。このターボ分子ポンプの単体の性能としては、回転数48,000 rpm、排気速度420 l/s ( $N_2$ )、到達真空度は $10^{-9}$  Paの能力を持っており、ポンプの回転子は磁気浮上タイプである。機械振動がなく、小形で、かつ排気速度が大きく、高性能電子顕微鏡に適したポンプと言える。効果的な差動排気を行わせるために、鏡体

の照射系に1箇所、結像系に2箇所の合計3箇所ですべて20 l/sのイオンポンプを働かせている。これにより、検鏡中の試料周辺の真空度は $\sim 10^{-8}$  Paに保つことができる。

図3に排気系系統図を示す。主排気系の真空シールはすべてメタルパッキンを用い、200℃の焼出しを可能としている。電子銃部は従来のH-9000と同様に60 l/sのイオンポンプを用いているが、予備排気は専用の50 l/sの小形ターボ分子ポンプを採用し、予備排気時だけ駆動している。カメラ室の排気は従来どおりの油拡散ポンプを用いている。排気管内面は、表面積を理想表面に近づけるため、複合電界研磨法によって表面粗さを0.5  $\mu m$ 以下にしている。

#### 6. 鏡体構造

図4にUHV-H9000の鏡体断面図を示す。電子銃部及び照射レンズ系の構成は標準のH-9000と同じである。照射系は3段レンズ、結像系は5段レンズ構成である。試料室部と対物レンズ部は今まで説明してきたように、超高真空構造であると同時に表面科学の研究に適した高分解能電顕の機能を備えている。試料室内には、蒸着装置が取り付けられる空間が設けられている。ベーキングのための2個のハロゲンランプは、試料室天井の電子線の影響のない位置に設けられており、輻（ふく）射熱によって、試料室と対物レンズをベーキングする。コンデンサー部と対物レンズ下部は、150℃まで加熱できるように真空シールに耐熱性のフッ素ゴムを使用している。ベーキング中の温度をモニタするため、対物レンズ内部、対物レンズコイル上部など要所に熱電対が取り付けられており、温度上昇の確認と安全の確認を行っている。対物レンズコイルとコンデンサーレンズコイルは、温度上昇によるダメージから守るため、ベーキング中も冷却水を少し流している。鏡体と観察室の間には0.5 mm径のオリフィスを設けている。図5は対物レンズ部と試料室部のX線シールドを外した外観である。

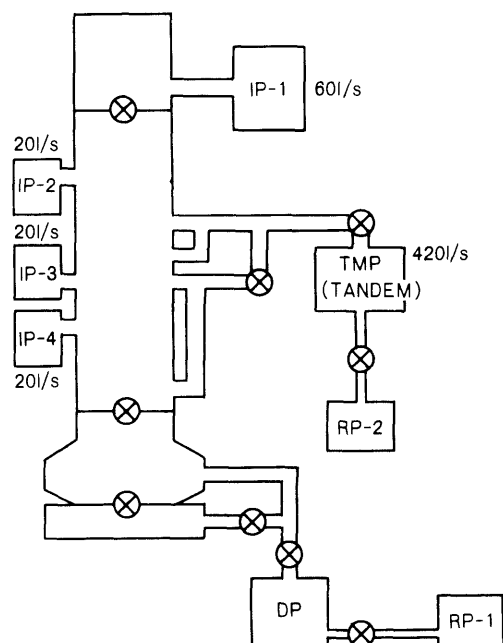


図3 排気系ブロック図

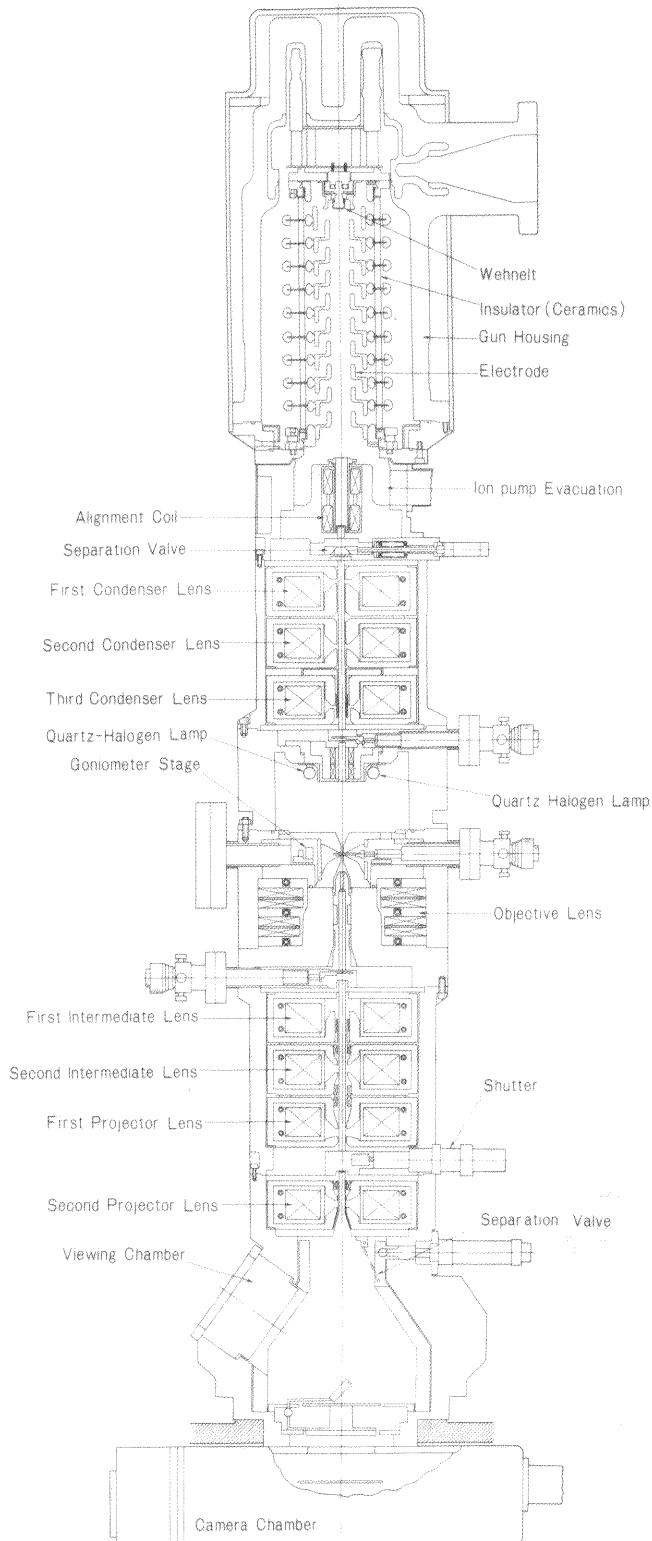


図4 UHV-H-9000鏡体断面図

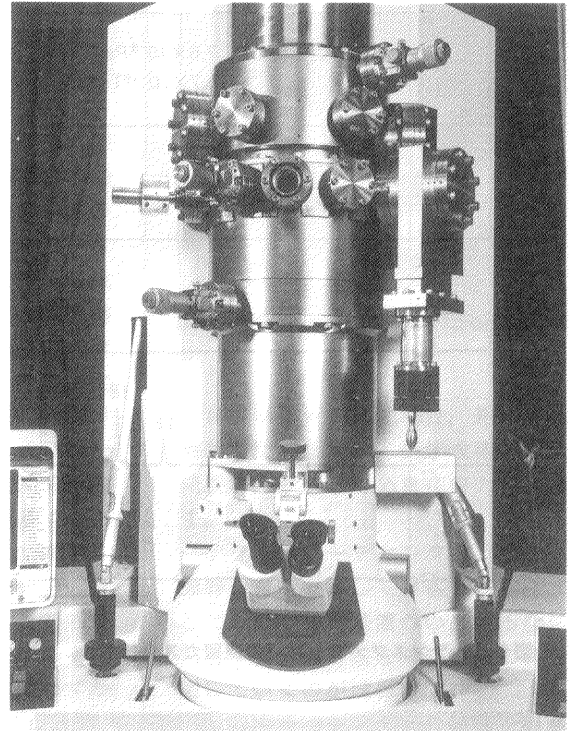


図5 対物レンズ部と試料室部の外観

## 7. 試料導入装置

超高真空試料室 ( $10^{-8}$ Pa) 内に試料を導入するためには、試料導入装置も  $10^{-8}$ Pa、またはこれ近い真空度にする必要がある。また、試料は本試料導入装置の試料前処理用トランスファチャンバ内で表面処理されたあと鏡体内に導入される。トランスファチャンバの排気ポンプには、予備排気用の50 l/sの小形ターボ分子ポンプと主排気用の60 l/sのノーブルポンプを用いる。トランスファチャンバは内部を200℃以上の温度で容易に焼出しできるように、ハロゲンランプと外部に専用ヒータを併用している。このトランスファチャンバには直径203 mmのフランジのポートが4箇所設けられており、これらにはLEED（低速電子線回折装置）、イオン銃、X線源、ダイレーザなど、表面科学でよく用いられる各種の装置を取り付けることができる。

トランスファチャンバは、高分解能撮影時など必要に合わせて鏡体から取り外すため、再取り付け時の位置の再現性が必要となる。このため、試料導入装置の位置決めガイドを床に設けている。最初の位置決めのため、トランスファチャンバ自身も、X、Y、Z、 $\theta$ 、の全方位に調整できる。図6にトランスファチャンバで得た残留ガス分析例を示す。

## 8. 高分解能撮影

本装置の対物レンズは、球面収差係数 (Cs) 1.3 mm、色収差係数 (Cc) 1.0 mmの性能を持っており、保証分解能は点分解能で0.2 nmである。図7に点分解能像の、図8に格子分解能像の撮影例を示す。

## 9. おわりに

$10^{-8}$ Paオーダの真空度を保ち、点分解能2 nmを保証する超高真空高分解能TEMの製品化に成功したが、今後ますます要求の多くなる極微小領域での構造解析、表面の解析に利

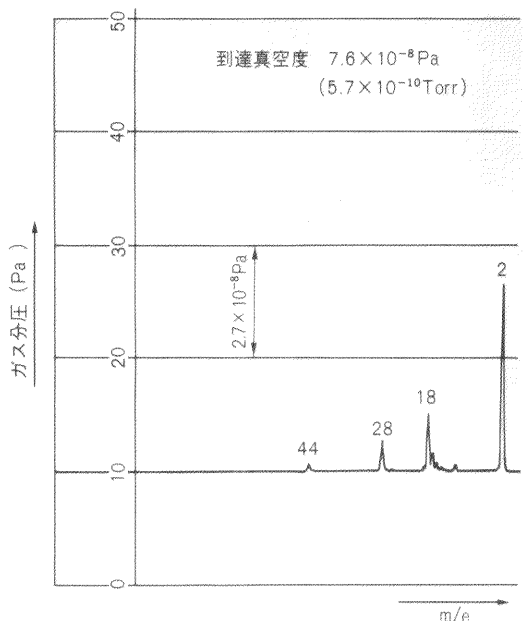


図6 トランスファチャンバの残留ガス分析

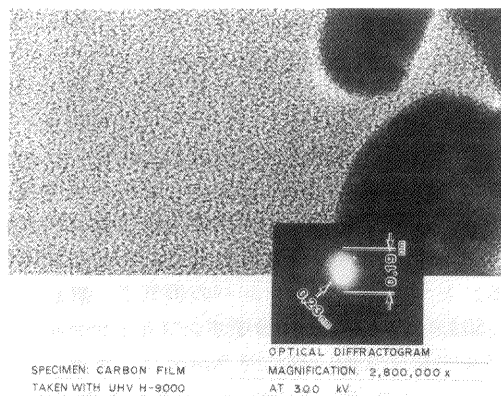
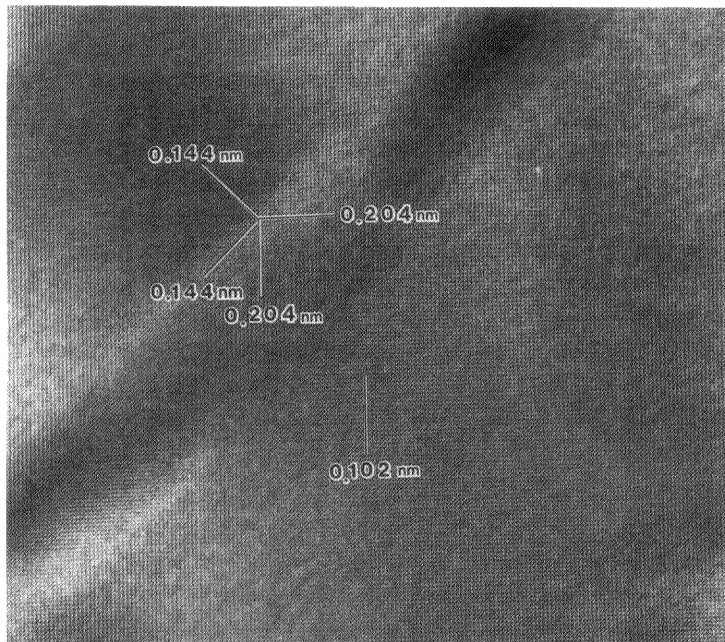


図7 点分解能写真撮影例



SPECIMEN: GOLD  
TAKEN WITH: UHV H-9000  
MAGNIFICATION: 5,000,000 x  
AT: 300 kV

図8 格子分解能写真撮影例

用されることを期待する。また、鏡体ベーキング用のヒータの種類、構造を検討してベーキング時間の短縮を考えている。

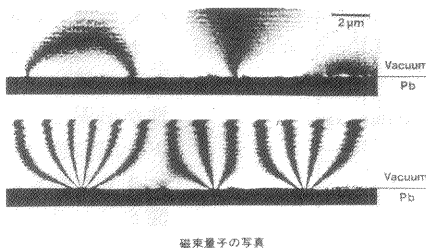
#### 参考文献

- 1) K.Takayanagi, et al.: J.Phys.E, Sci. Instrum., 11 (1978) 441
- 2) 窪添守起, 佐藤 恒: Hitachi S. I. News Vol. 29, No. 2 (1986) 18~21
- 3) 窪添守起, 四伊一生: Hitachi S. I. News Vol. 31, No.1 (1988) 15~18

## Topics

### ホログラフィー電子顕微鏡で 超電導の磁束量子を 世界で初めて観察

日立製作所基礎研究所の外村主管研究員のグループは、高性能の電界放射形透過電子顕微鏡 (FE-TEM) を使った電子線ホログラフィー技術を駆使し



磁束量子の写真

て、超電導体を貫く磁力線 (磁束量子) を直接観察することに成功した。超電導体の性質を説き明かす鍵とみられる磁束量子は、絶対温度 2.5 K まで冷却し同時に磁場も印加できる試料室を開発し、臨界温度 7.2 K の Pd 薄膜試料を用いて観察された。写真上は 0.2 μm 厚さ

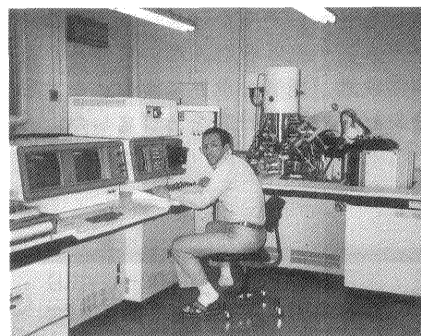
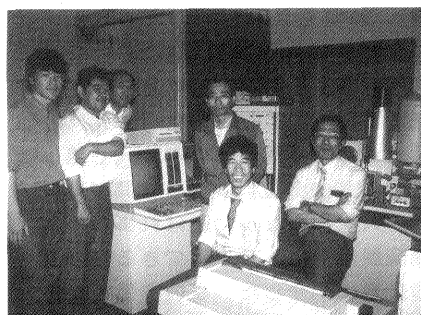
の試料表面から湧き出した 1 本の磁束量子で、右側は真空中に広がっていき、左側は 2 つの磁束量子がつながり対になっている状態をとらえたものである。また厚さ 1.0 μm の試料では、磁束量子は束になって通過していることが観察できた。これは磁力線が常電導部分を束になって通過しているものと解釈された。

さらに、このグループは加速電圧 350 kV の FE-TEM を開発し、格子分解能 0.55 nm の世界記録更新に成功した。超電導状態の磁力線や遺伝子の観察など物理や生命現象の解明に増々威力を発揮すると期待されている。

(永田文男 記)

## Topics

### 研究室紹介 京都大学 工学部 金属系粒子線応用 分析室



東山連峰北部の吉田山麓、京都大学工学部構内時計台横に位置する京都大学工学部金属系粒子線応用分析室は、旧EPMAグループと旧発光分光分析グループが併合されて、金属系12講座の共通機器分析室として1988年に発足した。現在では、分析技術の高さから工学部、理学部、医学部、文学部（考古学）などからも分析依頼者が訪れ、京都大学共通の微小部機器分析センタの感がある。

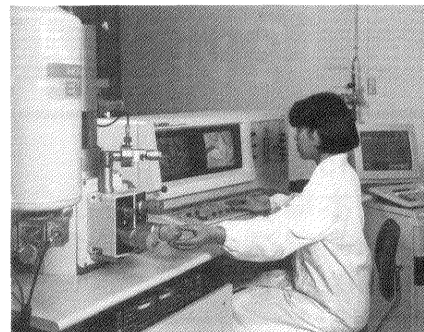
この分析室では高温熱化学、熱力学を専門とされる小野勝敏教授をはじめ、富井洋一、中川 勇、畦崎輝義、羽村守各先生がたがスタッフとして活躍しておられ、SEM 2 台、EPMA、IMA、ICP、XRD、さらに別室に150 kWのEB溶解炉 2 台、TEM 3 台が常設されている。また分析対象としては、当初は金

属材料の分析が主体であったが、最近ではセラミックス、ガラス、半導体、高分子、生物試料など広範にわたる材料や中間生成物の分析を行っている。

金属材料の分野では、発光分光、原子吸光、EPMAを駆使し、極微量不純物または添加物元素の挙動や微小部の組成と組織の関係を明らかにして多くの成果をあげてきた。また、最近の成果で最も華々しいものは酸化物超電導体に関するもので、学内外からの10グループ以上の分析を行った。その中でも、Bi系にPbを添加して世界に先がけて高Tc相を単一化することに成功した京大独自の研究では、日立X-650形EPMAの活躍に負うところが多く、これによってEPMAグループは、本年5月に粉体粉末冶金協会から技術功労賞を受賞した。また、変わったところでは考古文物出土品の組成分析がある。刀剣、金糸、銀糸などの非常にわずかな破片(0.2 mm×0.1 mm×1 mm)から、その組成、組織を分析して製法や産地を問題とする考古学の研究に貢献している。

小野先生の話では、今後の計画として既設装置の改良や別途装置の連結によって、状態分析を行ったり機能性材料などのin situ観察に力を注ぎたいとのことである。

### テクノリサーチセンタ の紹介



日立製作所那珂工場は、最新の科学機器を開発生産し、科学技術と社会の発展に貢献するため日夜努力しています。

テクノリサーチセンタは、これらの機器を常時展示してお客様に紹介するとともに、各種装置のいろいろな試料に対する分析方法を確立し、これを適用していくのが役目です。

旧応用技術センターの業務を引き継ぎ、さらに分析評価の業務を加え、日立計測エンジニアリング(株)テクノリサーチセンタとして、分離発足して2年になります。

電子顕微鏡、電磁分析機器、クロマトグラフ、分光分析機器、医用分析機器など、多数の最新機器を用意しています。試料前処理と分析ソフトの開発、購入後のお客様の技術講習、分析のご要求への対処、各種分析技術のご相談など、ソフト技術を駆使してその対応に日夜励んでいます。

新たに開始した分析評価は、分析そのものの需要にこたえ、テクノリサーチセンタが保有する高性能の機材と、広範囲の分析技術を駆使して、有償分析としてご要求に対応しています。

昨年小金井市に開設した武蔵野ラボラトリは、高性能電子顕微鏡を設置した表面観察の専門ショップとして、分析評価の需要に対処しています。

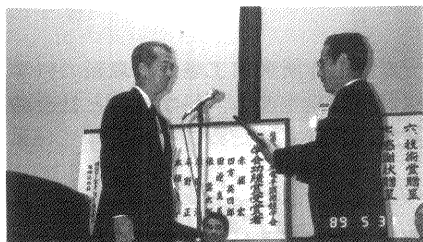
ユーザーと分析機器をつなぐ、確かな架け橋……「分析ソフト」……これがテクノリサーチセンタの願いです。

なお、有償分析の詳細につきましては、最寄りの日製産業株式会社の各事業所へ、あるいはテクノリサーチセンタ業務部(TEL. 0292-74-5093)へお問い合わせください。



## Topics

### 第45回 日本電子顕微鏡学会 学術講演会／展示会 開催さる



さる5月30日から6月2日まで、第45回電子顕微鏡学会学術講演会／展示会が大阪商工会議所、マイドーム大阪で開催されました。本年は電子顕微鏡学会の創立40周年に当たるため、学会に先立ち記念式典が行われました。記念式典では、各分野を代表して藤田教授（大阪大学）から「自然科学を観る」、丸勢教授（名古屋大学）から「電子顕微鏡の現状と将来」、神谷教授（豊

田工業大学）から「電子顕微鏡の非生物分野への応用と展望」、浜教授（早稲田大学）からは「生物電子顕微鏡の40年」と題してそれぞれ特別講演がありました。次に、電子顕微鏡学の発展に貢献された方々が表彰されました。まず10人に学会功績賞が授与されました。この中で、日立で長年電子顕微鏡の開発から応用まで一環して携わってこられた赤堀 宏氏が受賞されました。また学会特別功績賞として三大メーカが表彰されました。日立は渡辺副社長が代表して受賞しました。さらに、電子顕微鏡学の発展に特に技術面から貢献された方々50人に学会技術賞が贈られました。日立関係では中央研究所の下津（現在、日立計測エンジニアリング）、基礎研究所の松田、那珂工場の宮内・米原、日立計測エンジニアリングの鶴田・和田および日製産業の松本の各氏が栄えある技術賞を受賞することができました。

次に行われた第34回瀬藤賞受賞式ではA部門で『電界放射形走査顕微鏡の実用化と応用』という内容で日立計測エンジニアリングの永谷と日立那珂工場の斎藤が栄えある表彰を受けました。学会では、今年はA部門がすべてポスト

一発表となり、日立から発表した電界放射形透過電子顕微鏡とその応用についての発表は多くの研究者の注目を浴びました。

学術講演発表とは別に、40周年を記念して写真コンクールが企画されました。これは電子顕微鏡写真を題材にした、見て楽しい、芸術的な奇抜な作品等を展示し、さらに会員の投票で入選作を決めようと企画されたものです。日立関係から出展した中で『BLOOD BALLOONS』と題した植木（日立計測）、鈴木先生（慈恵医大）の作品、『金属煙微粒子の超高分解能SEMによる形態観察』と題した鈴木山田 永谷（日立計測）、西田 上田先生（名大）の作品、さらに『電子波の年輪』と題した上野 北原（日立計測）3作品が見事13件の入選作のなかに選ばれました。商業展示では、日立はできるだけ多くの会員に紹介したいという狙いから、開放的なレイアウトにして最新のTEM, SEM, 前処理装置、画像処理装置等を展示しデモをしました。また、イラストや海外取材を用いて作られた科学映画『極微の世界に挑む』を大形テレビで放映し好評をあげました。

（永田文男 記）

## 日製産業株式会社

本社 電話 東京(03) 504-7211  
筑波支店 電話 土浦(0298)23-7391  
千葉営業所 電話 千葉(0472)47-4151  
北陸営業所 電話 富山(0764)24-3386  
京都営業所 電話 京都(075)241-1591  
岡山営業所 電話 倉敷(0864)25-1316  
沖縄出張所 電話 那覇(0988)78-1311

札幌支店 電話 札幌(011)221-7241  
北関東営業所 電話 大宮(048)653-2341  
横浜支店 電話 横浜(045)671-5421  
豊田営業所 電話 豊田(0565)28-5191  
大阪支店 電話 大阪(06) 366-2551  
広島支店 電話 広島(082)221-4514

仙台支店 電話 仙台(022)264-2211  
西関東営業所 電話 八王子(0426)43-0081  
新潟営業所 電話 新潟(025)241-3011  
名古屋支店 電話 名古屋(052)583-5841  
四国営業所 電話 高松(0878)62-3391  
九州支店 電話 福岡(092)721-3501

### ＜編集後記＞

超電導フィーバがおきてから三年がたちました。各研究所では腰をすえて、本格的な材料の探索や応用研究がおこなわれています。夢が一つ一つ実現されていくのが楽しみです。さて、今月号は超電導特集として、無機材質研究所の松井先生と、日立の会田に研究成果の一部をまとめていただきました。また解説では、超電導の研究のツールとしてふさわしい超高真空透過電子顕微鏡を紹介しました。巻頭言では、世界の高分解能電子顕微鏡の研究者を代表される無機材質研究所の堀内先生に、電子顕微鏡に対する情熱のひみつを書いていただきました。学会では聞けなかつ

た貴重なお話しで、日頃おつきあいをさせていただいている編集者も興味深く読ませていただきました。

■本ニュースに関するお問い合わせは、下記へ、または、日製産業株式会社の上記各事業所へご連絡ください。

○日立計測エンジニアリング株式会社  
テクノロジーサーチセンタ  
〒312 茨城県勝田市市毛882番地  
電話 勝田(0292)73-2111(代)

○日製産業株式会社 科学・企画開発部  
〒105 東京都港区西新橋1-24-14  
電話 東京(03)504-7195(ダイヤルイン)  
FAX (03)504-7756

HITACHI  
SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS  
SEP./OCT. 1989 VOL.32 NO.5

発行 平成元年9月1日(年6回発行)  
発行人 塚田勝男  
編集人 永谷 隆  
発行所 株式会社 日立製作所 計測器事業部 科学機器部  
〒100 東京都千代田区丸の内1-5-1新丸ビル  
電話 東京(03)214-3123(直通)  
印刷所 日立印刷株式会社