Bi 系 7 K 相高温超伝導単結晶の XPS 測定*

戸田 典彦**・岸田 悟**・徳高 平蔵**・布藤 渉**
 藤本 浩**・西守 克己**・石原 永伯**

(受付1989年12月4日, 掲載決定1990年2月3日)

XPS Measurements of 7K-Phase Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconducting Single Crystals
 Fumihiko TODA**, Satoru KISHIDA**, Heizo TOKUTAKA**, Wataru FUTO**,
 Hiroshi FUJIMOTO**, Katsumi NISHIMORI** and Naganori ISHIHARA**

(Dept. of Electrical and Electronic Engineering, Faculty of Engineering,
 Tottori Univ., Koyama, Tottori 680)

(Received December 4, 1989, Accepted February 3, 1990)

1. はじめに

80 K 相 Bi-Sr-Ca-Cu-O 単結晶の XPS による研究は, P. A. P. Lindberg や H. M. Meyer III らによって行われてきた^{1,2)}. しかし 7 K 相 Bi 系単結晶での報告は今までされていない. そこで我々は原材料に Pb, Ca を含む試料と含まない試料で (Bi, Pb)-(Sr, Ca)-Cu-O 7 K 相単結晶を作製し, Pb, Ca を添加した効果あるいは, 80 K 相単結晶との化学結合状態の比較のため, これら 7 K 相試料の XPS (X-ray Photo Electron Spectroscopy) 測定を行ったので報告する.

2. 実 験

2.1 試料作製

Bi 系 7 K 相単結晶は, 自己フラックス法により作製した. 原材料には Bi_2O_3 , PbO , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO を用いた. 仕込組成は, (Bi, Pb) : (Sr, Ca) : Cu = 8 : 4 : 3 とした. この組成比において, Sr に対し Ca を 50% 置換したもの (以下試料 1), Bi に対し Pb を 20%, Sr に対し Ca を 50% 置換したもの (試料 2), 各々について試料を作製した. 仕込量は 50 g で熔融温度を 1000°C とし,

800°C まで 4~10°C/h, 600°C まで 20~40°C/h で温度を下げてゆき, 600°C から室温まで炉冷した. Fig. 1 に Pb, Ca を含む試料 2 の X 線回折パターンを示す. 図よりこの試料が (002n) に指数付けされた c 軸約 24 Å の 7 K 相単結晶であることがわかる. 更に, 試料 1 についても同様に c 軸長が同じ 24 Å の X 線回折パターンを観測している.

2.2 XPS 測定

測定には XPS 測定装置 (島津 ESCA750) を用いた.

Fig. 1 X-ray diffraction pattern (Mg-K α) of the air-cleaved Bi-Sr-Ca-Cu-O single crystal (Bi: Pb: Sr: Ca: Cu = 6.4: 1.6: 2: 2: 3)

* 第30回日本真空協会真空に関する連合講演会 (平成元年10月) 24Cp-5

** 鳥取大学工学部電気電子工学科 (〒680 鳥取市湖山町南 4-101)

Fig. 2 XPS spectrum of the air-cleaved Bi-Sr-Ca-Cu-O single crystal (Bi: Pb: Sr: Ca: Cu=6.4: 1.6: 2: 2: 3)

Fig. 3 Comparison of the XPS intensities of the cleaved and Ar⁺-sputter etched Bi-Sr-Ca-Cu-O surfaces (Bi: Pb: Sr: Ca: Cu=8: 0: 2: 2: 3)

X線源にはMgK α (1253.6 eV)を用いた。測定時の真空度は 8×10^{-6} Pa以下で行った。Bi系単結晶は容易に劈開が可能で、今回の測定においても粘着テープにより劈開を行った後、素早くチャンバー内に入れ(大気中劈開)、測定を行った。またAr⁺エッチング(加速電圧2 kV, イオン電流 $\sim 2 \mu\text{A}$, Ar圧力 5×10^{-4} Pa, 時間10分)後の試料の測定も行った。X線は試料全面に照射されている。

3. 結果と検討

3.1 XPS強度の比較

Fig. 2に試料2の劈開後のXPSスペクトルを示す。横軸は電子の結合エネルギー(eV)、縦軸は光電子数(任

Fig. 4 Cu-2p XPS spectra of the single crystals. (a) cleaved surface (Bi: Pb: Sr: Ca: Cu=8: 0: 2: 2: 3). (b) 2 kV-10 min Ar⁺-sputter etched surface (the same sample as (a)). (c) cleaved surface (Bi: Pb: Sr: Ca: Cu=6.4: 1.6: 2: 2: 3). (d) 2 kV-10 min Ar⁺-sputter etched surface (the same sample as (c)). The same notations of (a), (b), (c) and (d) are also used in Fig. 5, 6.

意単位)である。劈開前のスペクトルでは各ピーク強度が相対的に弱く、特にCa-2pは判別が困難である。図に示したように、劈開後では各仕込材料であるBi, Pb, Sr, Ca, CuとOの各ピークが観測される。Bi-4fは劈開前においても、ピーク強度はかなり強くPb-4f, Ca-2pは相対的に弱い。

Fig. 3に劈開後とAr⁺エッチング後における各元素の強度比を示す。縦軸は任意単位であるが、グラフの高さは各々の強度の相対的な強度比を表している。この図からもBiは比較的強度が強く、他の元素は劈開後においてはほぼ同等のピーク強度であることがわかる。Ar⁺エッチングによりSr, Caは1.5倍程度、Cuにおいては約3倍の増加となっているが、逆にBiはやや減少している。このことは、劈開後の最上層はBi-O層であるという他のAESやSTMの結果^{3,4)}や、7K相Bi-Sr-Ca-Cu-O超伝導体の結晶構造よりSr, Ca, Cuはスパッタによって、表面に析出したものと考えられる。

3.2 各元素スペクトル

Fig. 4にCu-2p 3/2, 1/2のXPSスペクトルを示す。以後の各元素スペクトルにおいて(a)はPbを含まない仕込で作製を行った試料1である。(c)は、(a)にPbをBiに対し20%置換して作製した試料2。(b), (d)は(a), (c)を各々2 kV-10 min Ar⁺エッチング処理を行った試料であり、以下Fig. 4~6において(a)~(d)の記号は共通のものである。

Cu-2pのスペクトルにおいて(a), (c)共に半値幅約

Fig. 5 Ca-2p XPS spectra.

Fig. 6 Sr-3d XPS spectra.

3.5 eV が、エッチングにより約1.8 eV となり、それに伴い約0.3 eV 高エネルギー側へシフトしている。又 942~944 eV のサテライトが消滅しており、 Cu^{2+} から Cu^+ へと価数が変化したことを示している。

Fig. 5 に Ca-2p の XPS スペクトルを示す。エッチングにより強度は増加しているものの、高エネルギーへのシフトは0.2 eV 程度であり、半値幅にもほとんど変化がみられない。

Fig. 6 に Sr-3d 5/2, 3/2 の XPS スペクトルを示す。エッチングにより 1 eV 程度高エネルギー側へシフトしている。この値は他の元素と比較して顕著なものである。しかしながら Pb 混入による (a), (c) の違いは殆ど見られない。又 Ca を添加せずに作製した試料においても (a) 及び (c) と比較して殆ど違いが見られない。又 138 eV 付近に見られるピークは Pb-4f のものであり、エッチングにより約0.4 eV 高エネルギー側にシフトしている。

図には示していないが、Bi-4f も高エネルギー側へ 0.5 eV シフトし、半値幅も減少している。以上の結果から 7K 相 Bi-Sr-Ca-Cu-O 単結晶劈開表面をスパッタすることによる Bi, Sr, Cu の高エネルギーへの 0.4~1 eV 程度のシフト及び半値幅の減少、更に Cu のサテライトピークの消失はスパッタにより結晶構造が破壊され化学結合状態が変化したためと考えられる。逆に Ca は 0.2 eV 程度の高エネルギー側へのシフトで、半値幅にも殆ど変化がみられないことから、作製した試料において Ca は結合に関与していないのかもしれない。

4. ま と め

7 K 相 Bi-Sr-Ca-Cu-O 単結晶を作製した。仕込組成 (Bi, Pb) : (Sr, Ca) : Cu = 8 : 4 : 3 で得られた板状試料のうち最大のもは、 $10 \times 7 \text{ mm}^2$ であった。

劈開後と Ar^+ エッチング後との XPS スペクトル比較により

- Bi, Cu で約0.4~0.5 eV の高エネルギーへのシフトが観測された。
- Ca のピークシフトは0.2 eV 程度で半値幅にも殆ど変化は見られなかった。
- Sr は約 1 eV 程度高エネルギーへシフトしたが、Pb や Ca の添加による顕著な変化は見られなかった。

【文 献】

- 1) P. A. P. Lindberg, Z.-X. Shen, B. O. Wells, D. S. Dessau, D. B. Mitzi, I. Lindau, W. E. Spicer and A. Kapitulnik: Phys. Rev. B39 (1989) 2890.
- 2) H. M. Meyer III, D. M. Hill, T. J. Wagener, J. H. Weaver, C. F. Gallo and K. C. Goretta: J. Appl. Phys. 65 (1989) 3130.
- 3) S. Nakanishi, N. Fukuoka, K. Nakahigashi, M. Kogachi, H. Sasakura, S. Minamigawa and A. Yamane: Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L71.
- 4) M. D. Kirk, C. B. Eom, B. Oh, S. R. Spielman, M. R. Beasley, A. Kapitulnik, T. H. Geballe and C. F. Quate: Appl. Phys. Lett. 52 (1988) 2071.