不純物を添加した Bi 系超伝導単結晶の XPS 測定*

片山 誠**・岸田 悟**・徳高 平蔵**

西守 克己**・石原 永伯**・今尾 浩也***

(受付1991年11月29日, 掲載決定1992年2月8日)

XPS Study of Bi-Sr-Ca-Cu-O Single Crystals Containing Impurities

Makoto KATAYAMA**, Satoru KISHIDA**, Heizo TOKUTAKA**

Katsumi NISHIMORI**, Naganori ISHIHARA** and Hiroya IMAO***

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

*** (Matsue Collage of Technology, Nishiikuma, Matsue)

(Received November 29, 1991, Accepted February 8, 1992)

1. 序 論

酸化物超伝導体である Bi-Sr-Ca-Cu-O (Bi 系) セラミクスに種々の不純物が添加され, それらの超伝導特性が報告されてきた。しかしながら, この不純物添加した Bi 系超伝導体の物理的性質をより厳密に明らかにするためには, これらの不純物を含む Bi 系バルク単結晶が必要である。本研究では, Li を添加したフラックスを用いて 80 K 相 Bi 系バルク単結晶を作製した。これらの単結晶の大気中劈開した表面について X 線光電子分光法 (XPS) 測定を行い, 不純物 (Li) を添加して作製した単結晶の構成元素の化学結合状態を明らかにした。

2. 実 験

Bi : Sr : Ca : Cu : Li = 2 : 1 : 1 : 1 : 2 - x : x (x = 0 ~ 1.2) の組成の原材料を用いてフラックス法により Bi 系バルク単結晶を作製した。原材料粉末をアルミナ坩堝につめ 1000°C で 10 時間熔融した後, 800°C まで 3°C/h, 600°C まで 40°C/h の速度で徐冷して単結晶を作製した¹⁾。得られた単結晶は板状であり, その大きさは 4 × 3 mm² であ

る。抵抗-温度 (R-T), X 線回折 (XRD), 二次イオン質量分析法 (SIMS), 及び XPS 測定により, 作製した単結晶の超伝導性, 結晶性, 表面組成, 及び構成元素の化学結合状態を調べた。島津 ESCA750 (線源: MgK α , 分解能: < 1.15 eV) を用いて, 8 × 10⁻⁶ Pa の真空中で XPS 測定を行った。なお SIMS 測定は, XPS 測定の後に行った。

3. 結果と検討

Fig. 1 に Li を含まないフラックスを用いて作製した試料 (x = 0) (以後, 試料(a)と呼ぶ) と Li を含むフラックスを用いて作製した試料 (x = 1.2) (以後, 試料(b)と呼ぶ) の R-T 特性を示す。どちらの試料も, 常伝導状態における抵抗の温度依存性は金属的であり超伝導遷移を示したが, 試料(b)の臨界温度 T_c(R = 0) は試料(a)に比べて約 10 K ほど高くなった。

Fig. 2 に試料(b)の大気中劈開した表面の XRD パターンを示す。(00n)面からの回折ピークが支配的に観測され, これらの回折ピークの間隔より, 単位格子の c 軸の長さが ~31 Å であることがわかった。これより, 作製した試料の劈開面が a-b 面であり, 試料の超伝導相がほぼ 80 K 相単相であることがわかる。図には示していないが, 試料(b)に Li が含まれていることを確認するために試料(b)を大気中劈開した表面の XPS スペクトル

* 第32回日本真空協会真空に関する連合講演会 (平成3年10月) 31Bp-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)

*** 松江工業高等専門学校 (〒690 松江市西生馬町14-4)

Fig. 1 Resistance-temperature curves of the single crystals prepared using the starting composition of (a) Bi : Sr : Ca : Cu = 2 : 1 : 1 : 2 (non-doped) and (b) Bi : Sr : Ca : Cu : Li = 2 : 1 : 1 : 0.8 : 1.2 (Li-doped).

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of the Li-doped Bi-Sr-Ca-(Cu, Li)-O single crystal prepared using Bi : Sr : Ca : Cu : Li = 2 : 1 : 1 : 0.8 : 1.2.

を測定した。しかしながら、Li-1s(55.5 eV) による XPS スペクトルは、観測されなかった。この理由は、Li の分光器関数、光イオン化断面積、及び平均自由行程が他の構成元素に比べて小さいことによる。試料(b) の SIMS 測定を行った。その結果を **Fig. 3** に示す。エッチング時間を10分、20分と増加しても Li のピークは観測された。この結果は、単結晶中に Li が含まれていることを示している。

Fig. 4 に試料(a) と(b) の大気中劈開した表面からの Bi-4fXPS スペクトルを示す。試料(a) と(b) は、Bi-4f 7/2, 4f5/2 の鋭いピークを示した。試料(b) の Bi-4f7/2 スペクトルのピーク位置と半値幅は、試料(a) の測定結果と測定装置の誤差範囲内で、一致した。図には示していないが、試料(b) の Sr-2p3/2 スペクトルのピーク位置

Fig. 3 SIMS spectra from the air-cleaved surface of the Li-doped Bi-Sr-Ca-(Cu, Li)-O single crystal, which was prepared using Bi : Sr : Ca : Cu : Li = 2 : 1 : 1 : 0.8 : 1.2, after Ar⁺-sputter etching for 0, 10 and 20 min.

Fig. 4 XPS spectra of Bi-4f core levels from the air-cleaved surfaces of the single crystals prepared using (a) Bi : Sr : Ca : Cu = 2 : 1 : 1 : 2 and (b) Bi : Sr : Ca : Cu : Li = 2 : 1 : 1 : 0.8 : 1.2. The same notations of (a) and (b) are also used in Figs. 5 and 6.

もまた、試料(a) の測定結果とほぼ一致した。

Fig. 5 に試料(a), (b) の大気中劈開した表面からの Ca-2pXPS スペクトルを示す。試料(b) の Ca-2p3/2 スペクトルのピーク位置は試料(a) より0.5 eV 低エネルギー側へシフトした。これは、試料(b) の Ca の化学結合状態が試料(a) とは異なっていることを示している。

Fig. 6 に試料(a) と(b) の大気中劈開した表面からの Cu-2pXPS スペクトルを示す。試料(b) の Cu-2p3/2 スペクトルのピーク位置は試料(a) より0.9 eV 低エネルギー側へシフトした。この値は Bi 系単結晶の構成元素の

Fig. 5 XPS spectra of Ca-2p core levels from the air-cleaved surfaces of the single crystals of (a) and (b).

中で最も大きかった。Niを添加した110 K相Bi系セラミックスのXPS結果では、Cu位置にNiが置換すると、Cu-2p_{3/2}ピークが低エネルギー側へシフトすることが報告されている²⁾。これらのことから、Liを含むフラックスを用いて作製した単結晶では、LiがCu位置に置換されていると考えられる。

4. ま と め

Bi : Sr : Ca : Cu : Li = 2 : 1 : 1 : 0.8 : 1.2の原材料を用いて、フラックス法により4×3 mm²の大きさを持つ板状の80 K相Bi系単結晶を作製した。この単結晶の大気中劈開した表面からのSIMS結果は、単結晶中にLiが含まれていることを示した。Liを含む単結晶の大気

Fig. 6 XPS spectra of Cu-2p core levels from the air-cleaved surfaces of the single crystals of (a) and (b).

中劈開した表面のXPS結果から、LiがCu位置に置換されていると考えられる。

この研究は、平成3年度文部省重点領域研究科学研究費の援助のもとに行われた。

〔文 献〕

- 1) S.Kishida, H.Tokutaka, M.Katayama, M.Chihaya, H.Imao, K.Nishimori and N.Ishihara: *Physica C* **190** (1991) 110.
- 2) H. Natsume, T. Kishimoto, H. Enomoto, J. S. Shin, Y. Takano, N. Mori and H. Ozaki: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30** (1990) L461.