80 K 相 Bi 系バルク単結晶の表面劣化層の状態分析*

時本 昌明**・三谷 康夫**・岸田 悟**

徳高 平蔵**・藤村喜久郎**

(受理1993年12月1日, 掲載決定1994年1月8日)

The Chemical Analysis of the Deteriorated Layer on 80 K-phase Bi-based Bulk Single Crystal Surfaces

Masaaki TOKIMOTO**, Yasuo MITANI**, Satoru KISHIDA**,
Heizo TOKUTAKA** and Kikuo FUJIMURA**

(Dept. of Electrical and Electronic Engineering, Faculty of Engineering, Tottori Univ., 4-101, Minami, Koyama, Tottori 680)

(Received December 1, 1993, Accepted January 8, 1994)

1. はじめに

これまで80 K 相 Bi-Sr-Ca-Cu-O (Bi 系) 超伝導体の清浄表面について, 多くの報告がなされてきた^{1), 2), 3)}. しかし, 80 K 相 Bi 系超伝導体表面の劣化層に関する研究は少なく, 劣化層の表面組成や構成元素の化学結合状態はまだ十分に明らかにされていない.

本研究では, 80 K 相 Bi 系単結晶を大気中劈開し, 種々のガス中に放置することによって単結晶表面に劣化層を形成し, これらの劣化層の構成元素の化学結合状態をX線光電子分光 (XPS) 法により調べた.

2. 実 験

測定に用いた単結晶は, 自己フラックス法により作製された⁴⁾. 仕込組成がBi: Sr: Ca: Cu=2.25: 2: 1: 1.5である原材料粉末をアルミナ坩堝につめ, 1000°C, 15時間で熔融した後, 830°Cまで1°C/hの速度で徐冷して単結晶を作製した. 得られた結晶は板状で, その典型的な大きさは4×3 mm²であった.

単結晶を大気中劈開した後, すばやく測定チャンパー内に導入した. 以下, この表面を大気中劈開表面とい

う. 大気中劈開表面をO₂ガス, CO₂ガス及び大気中で1 min~5 h 放置した表面についてXPS測定を行った. XPS測定には, 島津製 ESCA-750型分析器を用い, 測定時の真空度は1~3×10⁻⁶ Paであった.

3. 結果と検討

Fig. 1に(a)大気中劈開表面, と(b)O₂ガス中, (c)大気中や(d)CO₂ガス中で5 h 放置した試料表面からのBi-4fのXPSスペクトルを示す. 大気中劈開表面と各種ガス中5 h 放置した試料表面のすべてにおいて, Bi-4f 7/2と5/2の2つのXPSピークが観測された. (a)~(d)で観測されたピークの位置や半値幅は, 測定装置の誤差内で等しかった. このことは, Biの化学結合状態が種々のガス中5 h程度の放置では変化しないことを示している.

Fig. 2に(a)大気中劈開表面, と(b)O₂ガス中, (c)大気中や(d)CO₂ガス中で5 h 放置した試料表面からのCa-2pのXPSスペクトルを示す. (d)の表面を(a)の表面と比較すると, (d)の表面からのCa-2p 3/2のピークは, 約1 eV 高エネルギー側に観測され, その半値幅も約1 eV 広くなった. O₂ガスや大気中に5 h 放置した試料表面からのCa-2pのXPSスペクトルにおいては, 大気中劈開表面と比べて顕著な変化は見られなかった.

Fig. 3にCa-2p 3/2のXPSピークの半値幅のO₂ガ

* 平成5年10月28日 第34回真空に関する連合講演会で講演 (28aB-1)

** 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. 1 XPS spectra of Bi-4f core levels. The 80 K-phase Bi-Sr-Ca-Cu-O single crystals were cleaved in air and quickly transferred into a measurement chamber. The surface was named (a) the air-cleaved surface. (b), (c) and (d) represent the results from the surfaces obtained by exposing the air-cleaved surface in O₂ gas, in air and in CO₂ gas for 5 hours, respectively. The same notations of (a), (b), (c) and (d) are also used in Figs. 2, 4, and 5.

Fig. 2 XPS spectra of Ca-2p core levels.

ス及び CO₂ ガス中の放置時間依存性を示す。O₂ ガス中放置した試料表面の半値幅は、ガス中に放置する時間が増加してもほぼ同じであるが、CO₂ ガス中放置した試料表面の半値幅は放置開始後、50~60 min で半値幅が急激に増加し、5 h で約 1 eV 広くなった。図には示していないが、大気中放置した試料表面からの Ca-2p の XPS ピークの半値幅は、O₂ ガス中放置した試料表面からの半値幅の放置時間依存性とはほぼ同じであった。以上のことから、Ca-2p の XPS ピークの半値幅の増加に CO₂ ガスが関係していると考えられる。また、Fig. 2(a) に示したように、80 K 相 Bi 系超伝導体の大気中劈開表面からの Ca-2p 3/2 のピークエネルギーは 344.8 eV であったが、CaCO₃ の Ca-2p 3/2 のピークエネルギーは 346.8 eV である。これより、CO₂ ガス中放置によ

Fig. 3 The dependence of the half width of Ca-2p XPS peak on CO₂ gas and O₂ gas exposure periods.

Fig. 4 XPS spectra of Cu-2p core levels.

る半値幅の増加は、高エネルギー側の CaCO₃ が生成されたことによると考えられる。

Fig. 4 に(a)大気中劈開表面、と(b) O₂ ガス中、(c)大気中や(d) CO₂ ガス中で 5 h 放置した試料表面からの Cu-2p の XPS スペクトルを示す。大気中劈開表面と各種ガス中 5 h 放置した試料表面のすべてにおいて、Cu-2p 3/2 と 1/2 のメインピークとサテライトピークが観測された。しかしながら、メインピークに対するサテライトピークの強度比は O₂ ガス中、大気中あるいは CO₂ ガス中で 5 h 放置することによって減少し、3/2 メインピークの半値幅も約 1 eV 狭くなった。これらのことは、大気中劈開後の試料表面において Cu²⁺ が支配的であったが、ガス中 5 h 放置した試料表面においては Cu¹⁺ の割合が増加したことを示している。

Fig. 5 XPS spectra of O-1s core levels.

Fig. 5 に(a)大気中劈開表面, と(b) O_2 ガス中, (c)大気中や(d) CO_2 ガス中で 5 h 放置した試料表面からの O-1s の XPS スペクトルを示す. 大気中劈開表面の XPS スペクトルにおいて, 531 eV 付近の高エネルギー側のピーク (O_H) と 529 eV 付近の低エネルギー側のピーク (O_L) の 2 つが観測され, O_L ピークが支配的であった. O_L ピークは, 既に報告されている 80 K 相 BSCCO 単結晶からの O-1s の XPS スペクトルのピーク位置と一致する¹⁾. O_H ピークについては不純物によるピークであることが報告されている⁵⁾が詳細は不明である. 高エネルギー側のピークは複雑であり, O_2 ガス中放置では 532 eV 付近のピークが支配的になった. したがって, 532 eV のピークは O_2 吸着あるいは不純物酸素による化合物が関係していると考えられる. また, CO_2 ガス中放置により 531 eV 付近が支配的になった. $CaCO_3$ の O-1s のピークエネルギーは 530.9 eV であることが報告さ

れている⁶⁾. さらに, Fig. 2(d) から $CaCO_3$ が形成されていることがわかる. これらの結果より, CO_2 ガス中放置で支配的となる 531 eV 付近のピークは, 炭酸系化合物に関連していると考えられる. より詳細には, XPS スペクトルを分離して検討する必要がある.

4. ま と め

80 K 相 Bi 系単結晶清浄表面を O_2 ガス中, CO_2 ガス中及び大気中で放置することによって, 劣化層を形成し, その構成元素の化学結合状態を XPS 法によって調べた.

CO_2 ガス中放置した試料表面では, Bi を除くすべての構成元素の XPS スペクトルが時間経過とともに変化した. これは, CO_2 ガス中放置することで CO_2 ガスが試料表面に吸着し, 構成元素の Ca と反応して $CaCO_3$ などの化合物が形成されたためと考えられる.

【文 献】

- 1) S. Kishida, H. Tokutaka, S. Nakanishi, K. Nishimori, N. Ishihara and H. Fujimoto, Jpn. J. Appl. Phys. **28** (1989) L406.
- 2) H. Tokutaka and S. Kishida, Appl. Surf. Sci. **48/49** (1991) 425.
- 3) Y. Mitani, S. Kishida, M. Katayama, H. Tokutaka, K. Nishimori, N. Ishihara and T. Yumoto, J. Vac. Soc. Jpn. **36** (1993) 158.
- 4) S. Kishida, H. Tokutaka, M. Katayama, M. Chihaya, K. Nishimori and N. Ishihara, Advances in Superconductivity IV. Springer-Verlag, Tokyo (1992) pp. 477-480.
- 5) H. M. Meyer III, D. M. Hill and J. H. Weaver, Appl. Phys. Lett. **53** (1988) 1004.
- 6) S. Sommer, Amer. Mineralogist **60** (1975) 483.