坩堝回転機構付垂直ブリッジマン法で育成した $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 超伝導単結晶の光電子分光*

田中 博美^{*1}・永島 法^{*1}・岸田 悟^{*1}・吉川 英樹^{*2}
木村 昌弘^{*2}・田中 彰博^{*3}・福島 整^{*2}

(受理2002年11月22日, 掲載決定2003年3月1日)

XPS Study on the $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ Single Crystals Grown
by a Vertical Bridgman Method with Crucible-Rotation System*

Hiromi TANAKA^{*1}, Osamu NAGASHIMA^{*1}, Satoru KISHIDA^{*1},
Hideki YOSHIKAWA^{*2}, Masahiro KIMURA^{*2},
Akihiro TANAKA^{*3} and Sei FUKUSHIMA^{*2}

^{*1}Tottori University, 4-101, Koyama-Minami, Tottori 680-8552, Japan

^{*2}Harima Office, Advanced Materials Laboratory, National Institute for Materials Science,
Kohto 1-1, Mikazuki, Sayo, Hyogo 679-5143, Japan

^{*3}ULVAC-PHI, Inc. 370 Enzo, Chigasaki, Kanagawa 253-0084, Japan

(Received November 22, 2002, Accepted March 1, 2003)

We carried out surface cleaning of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (Bi-2212) single crystals grown by a modified vertical Bridgman method (modified VB method), and investigated the chemical state with X-ray photoelectron spectroscopy.

From the results, we found that carbon impurities on the surface of the single crystals can be removed almost completely by cleaving them under high vacuum (7.3×10^{-6} Pa). The O-1s peak from the cleaved surface of the single crystal was very sharp and its FWHM value was about 2.0 eV. Moreover, we found that the crystals do not include any carbon impurities, and that they have few mutual substitutions between Ca and Sr. Therefore, the single crystals grown by a modified VB method is found to have high quality.

1. 序 論

銅酸化物高温超伝導体 (以下, 高温超伝導体) の発見以来¹⁻⁵⁾, その発現機構を解明すべく数多くの研究が行なわれてきた. 高温超伝導体の発現機構を解明する為には, 高温超伝導体の化学状態を厳密に明らかにする必要がある. しかしながら, その研究には極めて清浄な単結

晶表面が必要である. 高温超伝導体の中でも特に Bi 系超伝導単結晶は, その結晶構造から劈開性に優れており容易に配向性のある平坦な面が得られる. その為, Bi 系超伝導単結晶は清浄表面を必要とする物性測定には大変適している. 特に $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (Bi-2212) 単結晶は, 近年の単結晶育成技術の目覚ましい進歩により, 比較的容易に良質な単結晶が得られるようになってきている⁶⁻¹¹⁾. そして, 最近, 改良垂直ブリッジマン法 (改良 VB 法) を用いる事により, 大型で高い結晶性を持ち, 且つ, 不純物や欠陥の少ない高品質な Bi-2212 単結晶が得られたとの報告がある^{12,13)}. しかしながら, その単結晶の化学的状態は厳密に明らかにされていない.

* 平成14年10月17日 第43回真空に関する連合講演会で発表

^{*1} 鳥取大学 (〒680-8552 鳥取市湖山町南4丁目101)

^{*2} 独立行政法人物質・材料研究機構物質研究所はまオフィス
(〒679-5143 兵庫県佐用郡三日月町光都 1-1-1 Spring-8 BL15XU)

^{*3} アルバック・ファイ粉 (〒253-0084 神奈川県茅ヶ崎市門蔵370)

Fig. 1 XPS full spectra of as-grown single crystal.

本研究では、改良 VB 法により育成した単結晶の化学的状態を明らかにする為に、まず表面清浄化を試み、そして得られた清浄面を X 線光電子分光 (XPS) により測定した。

2. 実験方法

本研究では、改良 VB 法で育成された Bi-2212 単結晶を用いた。単結晶の育成条件は温度勾配: $3.3^{\circ}\text{C}/\text{mm}$, 育成開始温度: 1000°C , 坩堝回転速度: 25 rpm である。その単結晶の臨界温度 (T_c), (0010) X 線回折ピークの半値幅はそれぞれ 82 K, 0.05° であった。

清浄な単結晶表面を得る為、種々の雰囲気下での劈開を行った。雰囲気としては大気、 N_2 ガス、高真空 (7.3×10^{-6} Pa) を採用した。XPS 分析装置としては、Spring-8 BL15XU (物質・材料研 物質研) 内に設置されている DAPHNIA (ULVAC-PHI 製) を用いた。装置の分解能を示す $Ag-3d_{5/2}$ ピークの半値幅は Pass Energy 23.5 eV において約 1.0 eV であった。又、真空度と X 線源はそれぞれ 3×10^{-7} Pa 以下、 MgK_{α} (1253.6 eV) であった。

又、単結晶が炭素を結晶内部に含んでいるかどうかを判断する為に、表面に Ar^+ エッチングを施し炭素ピークの強度変化の様子を観測した。

3. 結果と検討

Fig. 1 に改良 VB 法で育成した単結晶の XPS フルスペクトルを示す。図に示すように得られたスペクトルは C-1s を除いて、すべて Bi-2212 の構成元素のみで同定された。

Fig. 2 に種々の雰囲気下で劈開した Bi-2212 単結晶表面より観測された O-1s ピークを示す。この図から分かるように、高真空 (7.3×10^{-6} Pa) 中で劈開した単結晶

Fig. 2 O-1s spectra of as-grown single crystals cleaved in (a) air, (b) N₂ gas and (c) 7.3×10^{-6} Pa.

Fig. 3 C-1s spectra of as-grown single crystals cleaved in (a) air, (b) N₂ gas and (c) 7.3×10^{-6} Pa.

表面から得られた O-1s ピーク (529 eV 付近) は非常に鋭く, 531 eV 付近の高束縛エネルギー側 (E_b) に生じる不純物酸素によるピークが観測されない事が分かる. 高真空中劈開面より得られた鋭い O-1s ピークの半値幅は約 2.0 eV であった. 一方, N_2 ガス中で劈開した単結晶表面から得られる O-1s ピークは若干ブロードである. これは, 表面に付着した不純物酸素による化学状態が混在していると考えられる. 又, 大気中劈開した単結晶表面からは OH^- の付着によるものと考えられるピークも観測された.

Fig. 3 はそれぞれ種々の雰囲気下で劈開した単結晶の表面より得られた C-1s ピークを示す。この図から、大気中劈開時には不純物炭素のピークが極めて大きい事が分かる。一方で高真空中劈開を行うと、不純物炭素ピークが大幅に減少する事が分かる。しかしながら、単結晶

Fig. 4 Ca-2p spectrum of as-grown single crystal cleaved in 7.3×10^{-6} Pa.

育成において原材料に炭酸化物を用いている為、この観測された炭素は表面に付着したものではなく、結晶内部に存在する炭素である可能性が否めない。そこで、 Ar^+ エッチングを行い炭素の存在位置を明らかにした。その結果、C-1s ピークは Ar^+ エッチングにより、ほぼ消滅した (Fig. 4)。これより、炭素は表面のみに存在し、改良 VB 法により育成した単結晶は原材料からの不純物炭素による汚染がない事が分かる。この不純物炭素は、より高い真空中で劈開するか、又は加熱処理を施す事により完全に除去できるものと思われる¹⁴⁾。

Fig. 4 に高真空 (7.3×10^{-6} Pa) 中劈開した単結晶表面から得られた Ca-2p ピークを示す。一般に Sr と Ca は非常に固溶置換しやすい元素である。Bi-2212 単結晶においても、この置換が生じ超伝導特性に影響を与えていると考えられている。この固溶置換により Ca-2p および Sr-3d ピークには、それぞれ高 E_b 側に別のピークが生じ結果としてスペクトルは全体としてブロードになる¹⁵⁻¹⁶⁾。しかしながら、図から分かるように 345 と 348 eV 付近の Ca-2p ピークは非常に鋭かった。従って、改良 VB 法で育成した単結晶では Ca サイトを Sr が占有する事により生じるピークが極めて小さい事が分かる。この結果から、改良 VB 法で育成した単結晶は Sr と Ca の固溶置換が抑えられている事が分かる。

以上の結果から、改良 VB 法で育成した Bi-2212 単結晶は非常に良質で化学状態を厳密に議論するのに適した単結晶であると言える。

4. 結 論

本研究では、改良 VB 法により育成した Bi-2212 単結晶の化学的狀態を明らかにする為に、表面清浄化を試み、得られた清浄面を XPS により測定した。

その結果、高真空 (7.3×10^{-6} Pa) 中で劈開を行う事で不純物炭素の大幅な減少に成功した。この時、O1s ピークは鋭いピークを示し、その半値幅は約 2.0 eV であった。又、観測された炭素は表面に付着したものであり、単結晶内部には不純物炭素がない事が分かった。又、Ca2p ピークでは Ca と Sr 置換により高 E_b 側に生じるピークの成分が非常に小さい事が分かった。以上の結果から、改良 VB 法で育成した単結晶は不純物炭素を含まず、更には Ca と Sr の固溶置換が少ない良質な単結晶であると考えられる。

【文 献】

- 1) J. G. Bednorz and K. A. Muller: *Z. Phys.*, B **64** (1986) 189.
- 2) M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and C. W. Chu: *Phys. Rev. Lett.*, **58** (1987) 908.
- 3) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** (1988) L209.
- 4) Z. Z. Sheng and A. M. Hermann: *Nature*, **332** (1988) 138.
- 5) A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo and H. R. Ott: *Nature*, **363** (1993) 56.
- 6) S. Takekawa, H. Nozaki, A. Umezono, K. Kosuda and M. Kobayashi: *J. Crystal Growth*, **92** (1998) 687.
- 7) A. Ono, S. Sueno and F. P. Okamura: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** (1998) L786.
- 8) A. Tanaka, S. Kishida, A. Shibasaki, H. Tokutaka and K. Fujimura: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** (1997) L761.
- 9) A. Tanaka, S. Kishida, A. Shibasaki, E. Hosokawa and H. Tokutaka: *J. Crystal Growth*, **182** (1997) 60.
- 10) S. Kishida and E. Hosokawa: *J. Crystal Growth*, **192** (1998) 136.
- 11) S. Kishida, M. Nakamura and W. Y. Liang: *J. Crystal Growth*, **216** (2000) 220.
- 12) H. Tanaka, M. Nakamura and S. Kishida: *Physica, C* **357-360** (2001) 722.
- 13) H. Tanaka and S. Kishida: *J. Crystal Growth*, **237-239** (2002) 749.
- 14) S. Kishida, H. Tokutaka, S. Nakanishi, K. Nishimori, N. Ishihara and H. Fijimoto: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28** (1989) L406.
- 15) S. Kohiki, T. Wada, S. Kawashima, H. Takagi, S. Uchida and S. Tanaka: *Phys. Rev.*, B **38** (1988) 7051.
- 16) S. Kohiki, T. Wada, S. Kawashima, H. Takagi, S. Uchida and S. Tanaka: *Phys. Rev.*, B **38** (1988) 8868.