

## AED と XAS 測定のための Tl2212 の清浄化処置 Cleaning Process of Tl2212 for AED and XAS measurements

酒井智香子 (実験時: 博士後期課程 3 年)<sup>A</sup>, 松井文彦<sup>A,B,C</sup>, 松下智裕<sup>B</sup>, 加藤有香子<sup>A</sup>,  
成川隆史<sup>A</sup>, 後藤謙太郎<sup>A</sup>, 松本拓<sup>A</sup>, 大門寛<sup>A,B,C</sup>  
Chikako Sakai (D3)<sup>A</sup>, Fumihiko Matsui<sup>A,B,C</sup>, Tomohiro Matsushita<sup>C</sup>, Yukako Kato<sup>A</sup>,  
Takashi Narikawa<sup>A</sup>, Kentaro Goto<sup>A</sup>, Taku Matsumoto<sup>A</sup>, and Hiroshi Daimon<sup>A,B,C</sup>  
奈良先端大物質<sup>A</sup>, JASRI/SPring-8<sup>B</sup>, CREST-JST<sup>C</sup>,  
NAIST<sup>A</sup>, JASRI/SPring-8<sup>B</sup>, CREST-JST<sup>C</sup>

課題名「原子立体写真法及び X 線吸収分光法によるタリウム系銅酸化物高温超伝導体の  
局所構造解析及び深さ分解解析」

Tl2212 表面の清浄化処置について報告する。試料を Ar<sup>+</sup> イオンで 500 eV の運動エネルギーでスパッタした。アルゴンイオンスパッタ後の表面の品質は、XPS、Cu LMM AED、XAS 測定により評価した。今回表面清浄化処置の最適なパラメーターを調べた。

We report the cleaning process of Tl2212 surface. Sample was sputtered with Ar<sup>+</sup> ion at the kinetic energy of 500 eV. The quality of the surface after each sequence of Ar<sup>+</sup> ion sputtering was evaluated by XPS, Cu LMM AED and XAS measurements. Optimized parameters for sample surface cleaning process were examined.

キーワード : Tl2212, Auger パターン, X 線吸収スペクトル

Key words : Tl2212, Auger Pattern, X-ray absorption spectroscopy

【背景と目的】我々はこれまでに X-ray absorption spectroscopy (XAS) 法と Auger electron diffraction (AED)法を用いて銅酸化物高温超伝導体表面の原子・電子構造を研究してきた。

我々が用いた二次元表示型分析器 Two-dimensional display-type spherical mirror analyzer (DIANA) は試料表面の任意の箇所から、広い立体角で放出された電子の角度分布 (PIAD: photoelectron intensity angular distribution や AIAD: Auger electron intensity angular distribution) をとることができるという利点がある [1,2]。

AED 法により、結晶構造を可視化する

ことができ、Cu L edge X-ray absorption near edge structure (XANES) からは、フェルミ準位近傍の伝道帯の Cu 3d と 4s の部分密度の情報が得られる。これらの 2 つの方法を組み合わせることで、表面の結晶構造と電子状態の相互関係が明らかになるだけでなく、表面のホールキャリア濃度の深さ方向の分布を得ることができる [1]。

Tl 系と Hg 系銅酸化物高温超伝導体は高い  $T_c$  (>130 K)を示すと知られている。我々は、これらの銅酸化物高温超伝導体シリーズの 1 つについて上記の方法を応用した。

今回の実験に用いた Tl2212 単結晶試料の大きさはかなり小さく (0.5×0.5 mm<sup>2</sup>)、

従来の劈開方法による超高真空中で清浄表面を得ることは困難であった。

今回、我々は、Tl<sub>2</sub>212 表面の清浄化処置について報告する。

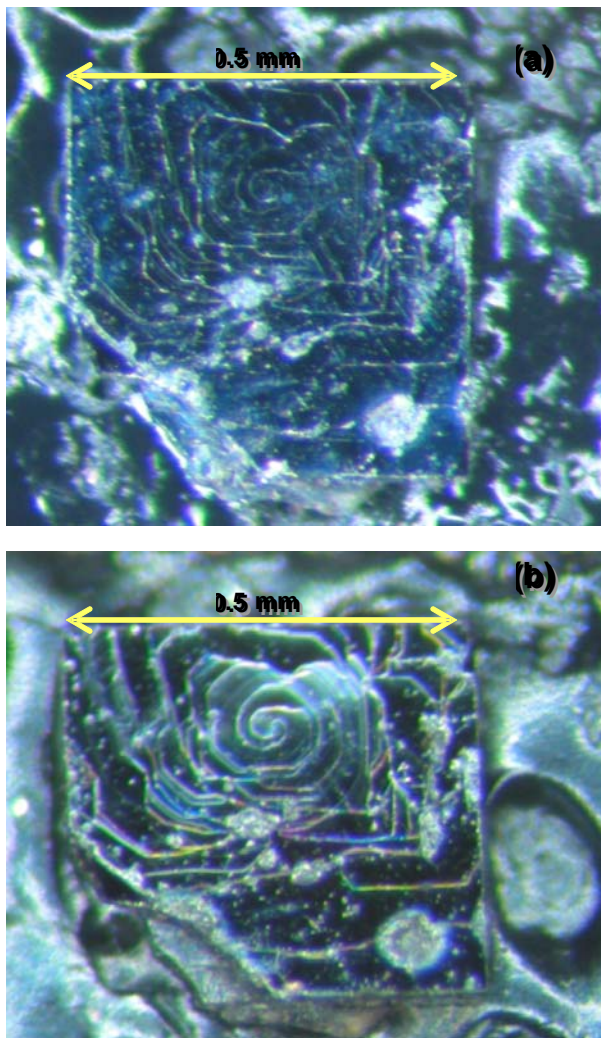


図 1. Tl<sub>2</sub>212 単結晶顕微鏡写真 (a)アルゴンスパッタ前 (b)13.5 時間アルゴンスパッタ後

【実験】試料は、Tl<sub>2</sub>212 単結晶試料を用いた。(0.5×0.5 mm<sup>2</sup>) 試料は劈開等を一切行わず、真空中に導入した。試料上の光スポットは約 300×500 μm<sup>2</sup> である。分析器の取込角は±60°。一つの Auger パターンは 100 秒で測定した。試料を Ar<sup>+</sup>イオンで 500 eV の運動エネルギーでスパッタした。アルゴンイオンスパッタ後の表面の組成、構造及び電子状

態は、XPS、Cu LMM AED、XAS 測定により評価した。

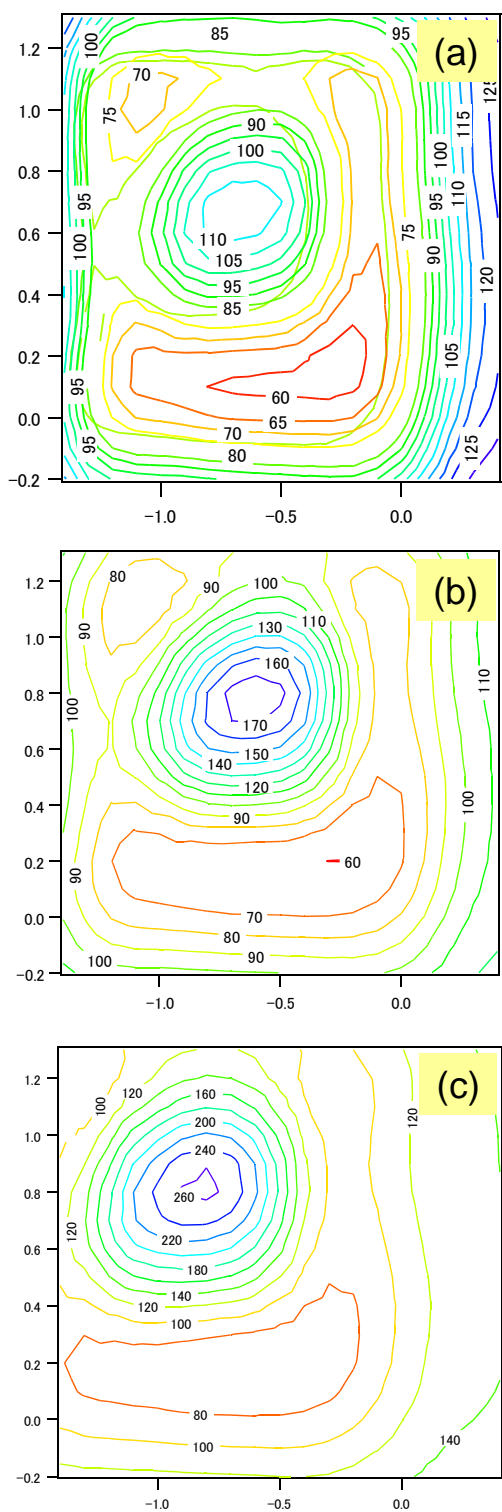
#### 【結果及び考察】

図 1 にアルゴンスパッタ前後の Tl<sub>2</sub>212 単結晶の顕微鏡写真を示す。アルゴンスパッタ後の試料表面のらせん状の様子が、スパッタ前に比べて明瞭になっているのがわかる。

図 2 に試料表面の二次元スキャンによる強度マッピング結果を示す。ピーク強度がアルゴンスパッタの時間が長くなるにつれて強くなっているのがわかる。この二次元マッピングのシステム開発により、試料が微小でも、試料の位置を用意に見つけ出すことができた。

図 3 に Tl<sub>2</sub>212 の Cu LMM Auger パターンを示す。全て、光のエネルギー  $h\nu=932$  eV、運動エネルギー  $E_k=912$  eV で測定した。X 線を原子に照射すると光電子が飛び出す。特に光電子の運動エネルギーが数百 eV 以上の時には、光電子を放出した原子と散乱を引き起こす原子を結ぶ方向に前方散乱ピーク (FFP) という強いピークが現れる。PIAD 中の FFP の方向は周囲の原子の方向に対応する。Tl<sub>2</sub>212 の Cu LMM AIAD にも前方散乱ピーク (FFP) が現れることが確認できた。アルゴンスパッタ前の Tl<sub>2</sub>212 からの Cu LMM AIAD は構造強度を示さなかったが、Ar スパッタを行うと 4 回対称の構造が現れた。

図 4 に Tl<sub>2</sub>212 単結晶の Cu L edge X 線吸収スペクトルを示す。932 eV のピークは主にフェルミ準位の伝道帯状態の Cu 3d 部分状態密度に相当する。



(単位：mm)

図 2. 試料表面の二次元スキャンによる強度マッピング (a)アルゴンスパッタ 1.5 時間後 (b) アルゴンスパッタ 5.5 時間後 (c) アルゴンスパッタ 13.5 時間後

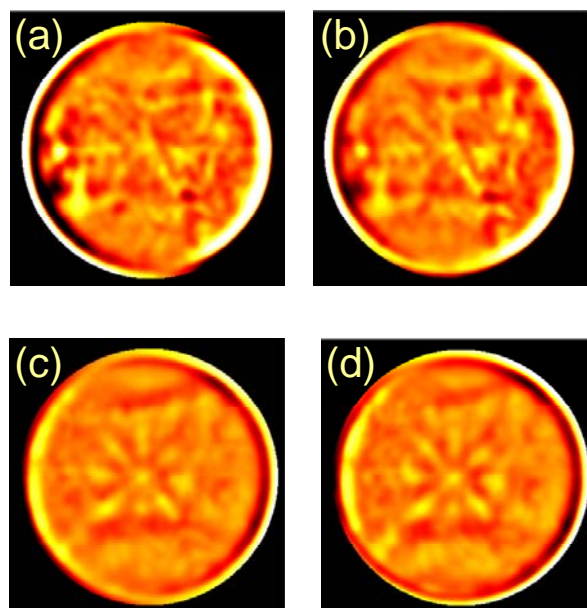


図 3. Cu LMM オージェ放出角度分布パターン (a) 表面処理無し (b) アルゴンスパッタ 1.5 時間後 (c) アルゴンスパッタ 5.5 時間後 (d) アルゴンスパッタ 13.5 時間後

以前の研究では、Bi2212 と Bi2201 の結晶品質の良い箇所からのスペクトルは、結晶品質が悪い箇所よりもかなり大きなピーク強度を示した。この電子状態は、超伝導体の重要な役割を担うホールキャリアと密接に関係している。5.5 時間 Ar スパッタを行った後、このピーク強度は増加したが、さらにスパッタを行うとピーク強度は減少した。AIAD の明瞭さや XPS などから総合的に判断してこの試料の場合 500 eV の加速電圧で 5 時間前後の Ar<sup>+</sup>スパッタが必要であることがわかった。その際、Cu L<sub>3</sub> XANES ピークが表面清浄化処置の一つの指標になることが分かった。

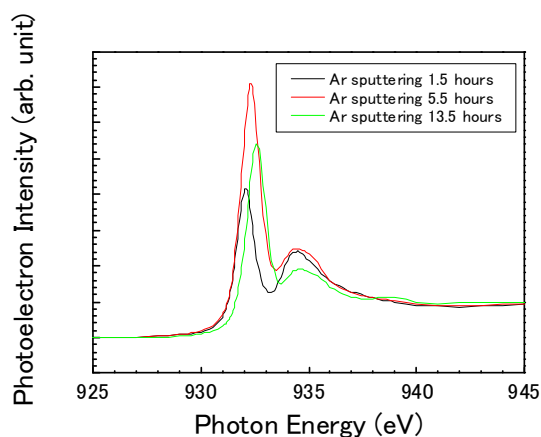


図 4. Ti2212 の Cu L 端 X線吸収スペクトル。  
1.5、5.5、13.5 時間アルゴンスパッタを行った後の測定結果を、順に黒色、赤色、緑色の線で示す。

#### 【今後の課題】

Spring-8 BL25SU では冷凍機を用い、100 K まで試料を冷却することができる。Ti2212 の超伝導転移温度( $T_c$ )は 110K と高温であるため、 $T_c$  の前後で AED、XAS 測定を行うことにより、常伝導状態と超伝導状態の構造、電子状態の変化を観測することができると期待される。

#### 参考文献

- [1] C. Sakai, *et al.*, *e-J. Surf. Sci. Nanotech*, **5** (2007) 143.
- [2] H. Daimon, *Rev. Sci. Instrum.*, **59** (1988) 545.

