

ナノデバイス用超伝導ウィスカーの化学状態分析

田中博美^a, 岸田悟^a, 吉川英樹^b, 木村昌弘^c, 田中彰博^d, 福島 整^b

^a鳥取大学、^b 独立行政法人物質・材料研究機構、^c スプリングエイトサービス(株)
^d アルバック・ファイ(株)

背景： ナノ材料として有望視されている $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ (Bi 系) 超伝導ウィスカーに関する研究は、特に急務であるにもかかわらず、詳細な結晶構造解析や構成元素の化学結合状態分析に関する報告が全くない。最近、我々のグループは、より高品質な Bi 系ウィスカー育成に成功したが、Bi 系超伝導ウィスカーに関してはデバイス化技術の研究の方が先行しており、必要な物性研究は大きく遅れているのが現実である。

特に「混相 Bi 系ウィスカーにおける $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Bi-2223) 相 ($T_c = 110\text{K}$) 存在位置」は長い間謎とされてきた。しかしながら、もし Bi-2223 相の存在位置を明らかにする事ができれば Bi-2223 単相ウィスカー育成を実現させる為の有益な情報となり得る。そこで今回、我々は結晶成長メカニズムから考えて Bi-2223 相が存在する可能性が最も高いと思われる表面近傍層に着目し、その化学結合状態を明らかにすることで Bi-2223 相の表面近傍存在説の是非を明らかにしようと試みた。

実験： 表面近傍層の化学結合状態に関する情報を得る為に、放射光を用いた高エネルギー励起による光電子分光(XPS)を行った。今回の実験では励起源として $h\nu = 3086, 4750\text{eV}$ の高エネルギー放射光を用いた。実験に用いた Bi 系超伝導ウィスカーは、最近我々が開発した Al_2O_3 -seeded glassy quenched platelet (ASGQP) 法により作製した as-grown サンプルであり、そのサイズは $6\text{mm} \times 0.3\text{mm} \times 0.1\text{mm}$ 程度であった。

又、ウィスカーデータとの比較を行う為、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (Bi-2212) 単結晶の表面近傍層化学結合状態についても観測を行った。

結果と考察： 実験の結果、非常に精度の良い

スペクトルを得る事に成功し、ウィスカーの表面近傍から得られた XPS スペクトルは Bi-2212 単結晶のそれに比べて組成、及び、超伝導を担う CuO_2 面の Cu の価数が大きく異なる(図1を参照)という結果が得られた。特に Cu の価数は +2 より小さく、as-grown Bi 系ウィスカーの表面近傍層では過剰な酸素欠損が生じている事が分かった。

最近、高野らにより2本のウィスカーを重ねて熱処理すること(クロスジャンクション)で、容易にジョセフソン特性が得られたとの報告がある[1, 2]。しかしながら、この報告のジョセフソン特性は原点付近で若干の傾きを持っており(理想的なジョセフソン特性では傾きはない)、その原因が明らかではなかった。しかし、今回得られたウィスカー表面近傍の化学結合状態の結果から、クロスジャンクションの接合界面には非超伝導層が存在している可能性がある事が示唆された。従って、クロスジャンクションにおいて理想的なジョセフソン特性を得る為には、接合を作製する前に予め、使用するウィスカーを酸素中で熱処理し、表面に酸素を十分に補う

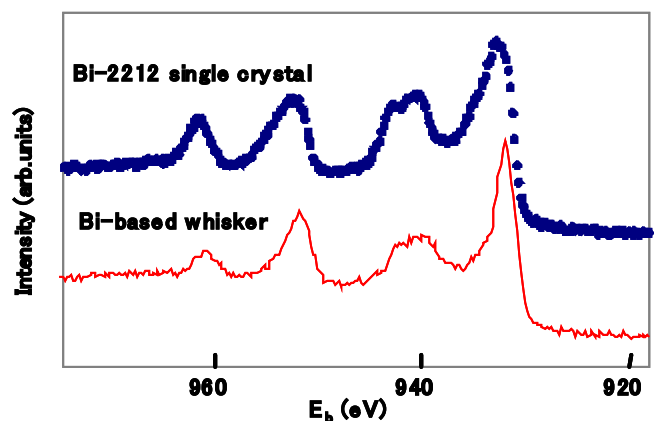


図1 Bi-2212 単結晶及び Bi 系ウィスカーの Cu2p スペクトル ($h\nu = 4750\text{eV}$)

**表1 XPS スペクトルから見積もったBi-2212 単結晶
及びBi 系ウィスカーの組成比**

		組成				
		Bi	Sr	Ca	Cu	O
単結晶	Area	29400	20600	1980	49200	13400
	ratio(Bi:1)	1	0.7	0.07	1.7	0.45
ウィスカー	Area	6450	2890	660	8860	2880
	ratio(Bi:1)	1	0.45	0.1	1.4	0.45

ことで超伝導を復活させておくべきである事が明らかとなった。

又、各構成元素のスペクトルの面積からBi系ウィスカー表面近傍層の組成を求めた。その結果を表1に示す。この表に示されるようにBi-2212単結晶に比べてBi系ウィスカーの組成はSrが少なく、Caが多い事が分かる。このことから、Bi系ウィスカーの表面近傍では過剰CaがSrサイトに入っているものと予想される。実際、Bi系ウィスカーのCa2pスペクトルはBi-2212単結晶のそれに比べて、半値幅が大きくなっており、更にピークの位置も0.5eV程度、高 E_b 側にシフトしていた。この事はいくつかの化学状態を持つCaが存在している事を示しており、CaがSrサイトを置換しているという解釈と矛盾しない。

又、図2に示すように励起エネルギーの大きさにより、Cu2p_{3/2}ピークの高束縛エネルギー(E_b)側の裾、またはCu2p_{3/2}サテライトピークの形状が大きく変化する事が分かった。この結果から、高エネルギー励起によるXPSはサンプルのバルク情報を高分解能で得られるというメリットを持つ一方で、高エネルギー励起により生じた多重励起が、(XPSにおいて)電荷移動を伴う系の観測結果に影響を与え、その解釈を複雑にし得る事が示唆された。

しかしながら、今回の実験では微小なBi系ウィスカーにおいてS/Nの良いスペクトルを得る為に、多大な時間を費やさざるを得なかった。その為、Bi-2223単結晶等のリファレンスサンプルを測定する時間が十分に確保できず、Bi-2223相の存在位置を断定するには情報が不足している状況である。今後、Bi-2223単結晶等の化学結合状態を高エネルギー励起高分解能XPSにより測定、比較する事で、厳密な定量的議論が可

能となり、Bi系超伝導ウィスカーにおいて長い間謎であった「Bi系ウィスカーにおけるBi-2223相の存在位置」に関する議論に終止符を打つ事ができると期待される。更に、本実験の結果から導き出される「Bi系超伝導ウィスカーの混相状態の様相、及び構成元素の化学結合状態」に関する情報は、Bi系超伝導ウィスカーの固有ジョセフソン接合を用いた超伝導デバイスの更なる進展に非常に有益な情報を与え得ると期待される。

参考文献：

- [1] Y. Takano, T. Hatano, A. Fukuyo, A. Ishii, S. Arisawa, M. Tachiki, K. Togano; Supercond. Sci. Technol. 14(2001)765.
- [2] Y. Takano, T. Hatano, A. Ishii, A. Fukuyo, Y. Sato, S. Arisawa, K. Togano; Physica C 362(2001)261.

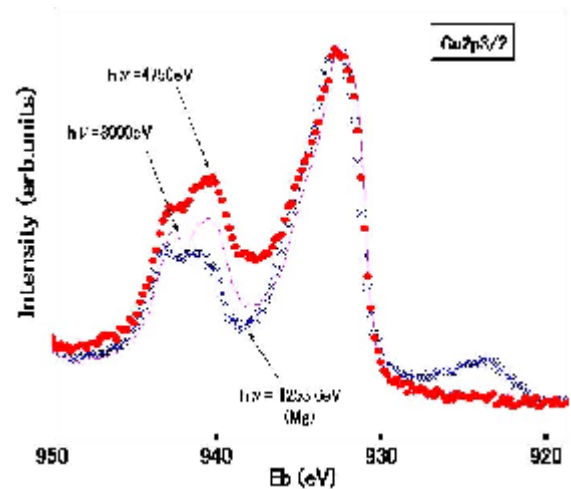


図 2 Cu2p_{3/2} スペクトル形状の励起エネルギー依存