

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

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ (Bi 系)超伝導ウィスカーはナノ材料として有望視されていることもあり、詳細な結晶構造解析や構成元素の化学結合状態分析など、基礎物性に関する研究が急務となっている。

これまでに、我々は放射光を用いた高エネルギー励起による X 線光電子分光(XPS)の実験で、Bi 系超伝導ウィスカーの表面近傍層における化学結合状態を、表面汚染を避けて厳密に明らかにする事に成功している。この結果から、Bi 系ウィスカー表面近傍には高エネルギー励起光電子分光で観測するエリア($h\nu=4750\text{eV}$ の場合は最表面から $100\sim 200\text{\AA}$)において還元層が存在している事が分かっている。最近、2本の Bi 系ウィスカーを交差し、熱処理する事により容易にジョセフソン特性を得られるという手法(以下、クロスジャンクション)が開発され、その簡便性から注目を集めている[1、2]。しかしながら、このクロスジャンクションにおいて観測される I-V 特性は原点付近で傾きを持っており、理想的な特性を示していない。上述の放射光実験の結果を考慮すると、この傾きの原因をウィスカー表面に存在する還元層に求める事ができる。従っ

て、ウィスカー表面が界面となるような接合を作製する場合には、予め酸化雰囲気中でアニール処理を施す必要があると考えられる。そこで、本実験では酸化雰囲気中でアニール処理したウィスカーの表面近傍を、放射光を用いた高エネルギー励起による XPS により観測し「酸化処理により Bi 系超伝導ウィスカー表面近傍に存在する還元層(非超伝導層)に十分に酸素が補充され、超伝導が復活するかどうか」を明らかにした。

実験

酸化処理により Bi 系超伝導ウィスカー表面近傍の還元層に十分な酸素が補充されるかどうかを明らかにする為、as-grown Bi 系超伝導ウィスカーを酸素中、 500°C 、5min or 22h アニール処理し、そのウィスカーの表面近傍を、放射光を用いた高エネルギー励起による XPS により観測した。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)法により作製したウィスカーであり、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。放射光を用いた励起源としては、as-grown サンプル測定時と同じ $h\nu = 3086$ 、 4750eV の高励起エネルギー放射光を用いた。な

お、XPS 測定用の分析装置としては、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 $\text{Ag}3d_{5/2}$ ピークの半値幅は励起エネルギー:4750eV、Pass Energy:23.5eV において約 0.7eV であった。又、測定時の分析室真空度は 3×10^{-7} Pa 以下であった。

結果と考察

図 1 に示されるように、観測されたスペクトルにおいて、C1s の不純物ピークが非常に小さい事から、高エネルギー励起を用いた測定により、表面汚染を極力避けた測定が可能になっている事が分かる。又、その事は図 2 の O1s スペクトルが高真空中劈開した $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (Bi-2212) 単結晶のデータのように高束縛エネルギー側に別の不純物ピークを持たないシングルピークとなっている事からも伺い知る事ができる。

図 3 に各条件下で酸素中アニール処理したサンプルの Cu2p スペクトルを示す。この図から、酸素中アニール処理により Cu2p サテライトが増加し、ウィスカー表面近傍に存在していた非超伝導層において超伝導が復活している事が分かる。この酸化処理は処理時間が 5min 程度と短くても(高エネルギー励起 XPS で観測している)最表面から 100~200 Å のエリアにおいては十分に酸素を供給できている事が分かる。この結果から、ウィスカー表面が界面となるような接合を作製する場合には、予め酸化雰囲気中でアニール処理を施し、超伝導を復活させてから接合を作製する事で、より特性の優れた接合が得られる可能性がある事が示唆された。

又、以前の実験で「励起源エネルギーの大きさにより、 $\text{Cu}2p_{3/2}$ ピークの高束縛エネルギー側の裾、または $\text{Cu}2p_{3/2}$ サテライトピークの形状が大

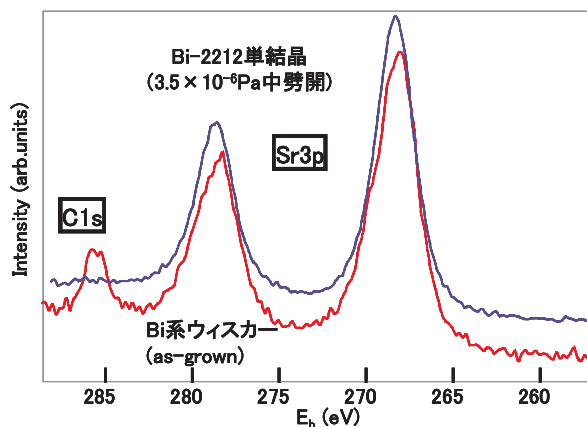


図1 Bi系超伝導単結晶およびウィスカーのC1s、Sr3p XPSスペクトラム ($h\nu=4750\text{eV}$)

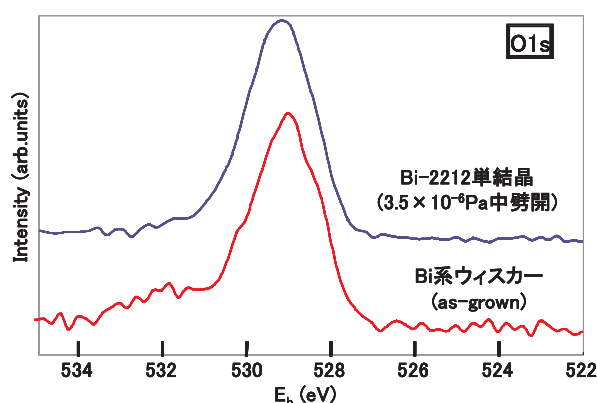


図2 Bi系超伝導単結晶およびウィスカーのO1s XPSスペクトラム ($h\nu=4750\text{eV}$)

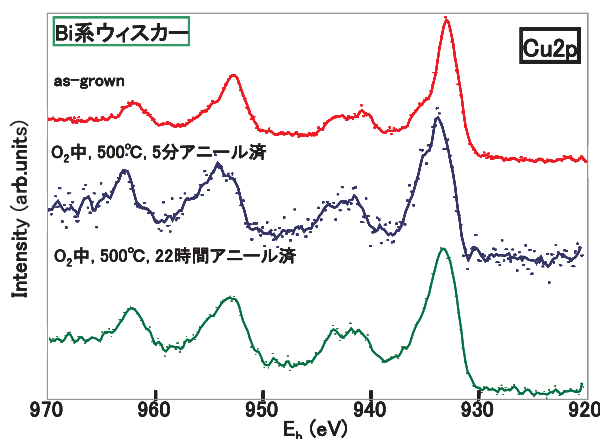


図3 Bi系超伝導ウィスカーのCu-2p XPSスペクトラム (酸素中アニール処理効果) ($h\nu=4750\text{eV}$)

きく変化」するという「多重励起効果」を示唆する結果が得られたとの報告を行った。しかしながら、後にこのピーク形状等の変化は $\text{Cu}2p_{3/2}$ サテライトピークにオーバーラップしてい

る Bi4s ピークの形状変化の影響を大きく受けている事が分かった。加えて、Bi4s のリファレンスデータ(励起源エネルギー依存性)が測定されていなかった為、多重励起効果の有無に関する議論が完全に白紙に戻っていた。そこで、本実験では励起源エネルギーを変えた時の Bi4s ピークのスペクトルを精度良く観測し、得られたデータを以前に測定した Cu2p スペクトルから差し引く事により Cu2p スペクトルの励起エネルギー依存性を厳密に明らかにした。その結果、図 4 に示すように励起エネルギーによって Cu2p_{3/2} サテライトの形状が変化しており、高エネルギー励起による多重励起効果の可能性がある事が示唆された。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、(光電子放出の過程で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という事が分かった。従って、K.Okada らによって提唱されている「物質の持つ結合性と Cu2p_{3/2} サテライトピークの形状の対応[3、4]」は高エネルギー励起の XPS においては単純には成り立たない可能性が十分に考えられ、励起エネルギー依存性も考慮した理論の検討が必要になるものと思われる。

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.
- [3] K.Okada and A.Kotani, J.Phys.Soc.Jpn. **58**(1989)1095.
- [4] K.Okada and A.Kotani, J.Phys.Soc.Jpn. **58**(1989)2578.

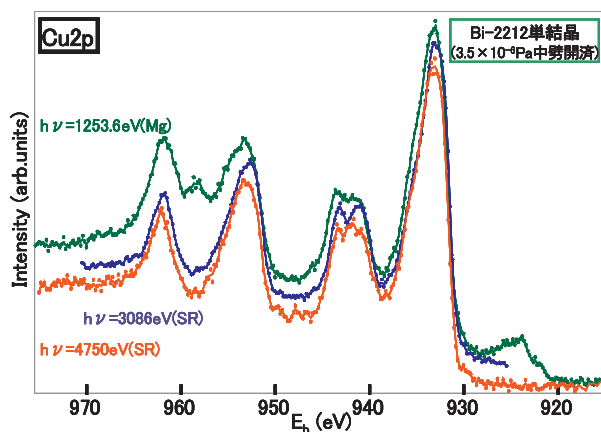


図4 Cu2pスペクトル形状の励起エネルギー依存性