酸化物超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の仕事関数の温度変化*

斉藤 茂**・大木 正路**・谷 辰夫**・前田 高雄**

石原 雅弘**・熊元 規行**・渡辺 憲道**・木内 浩**

(受付1991年11月29日, 掲載決定1992年1月11日)

Temperature Variation of the Work Function of the Oxide Superconductor, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Shigeru SAITO, Masamichi OHKI, Tatsuo TANI, Takao MAEDA,
Masahiro ISHIHARA, Noriyuki KUMAMOTO, Norimichi WATANABE and Hiroshi KIUCHI

(Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, Science University of Tokyo, Shinjuku-ku, Tokyo 162)

(Received November 29, 1991, Accepted January 11, 1992)

1. はじめに

金属の仕事関数 (WF) は表面, およびバルクの電子状態によってきまる. またその温度変化の測定によって, バルクのいろいろな遷移過程 (液体→固体遷移, 結晶構造遷移, 強磁性→常磁性遷移, 超伝導→常伝導遷移) に伴う表面電気二重層障壁 (表面電子状態に依存), およびフェルミエネルギー (バルクの電子状態に依存) の寄与の程度を知ることができる.

一方, 近年発見された酸化物超伝導体 (高温超伝導体) について, そのメカニズムを知るために, ポイントコンタクト法や, 薄膜型接合を用いて, エネルギーギャップが測定されている. しかし, 報告された測定結果はかなりばらついている. この原因として, 前者による測定結果に限れば, 試料組成の不均一性や表面の酸素欠損を含む試料表面自身の組成変化などが考えられている^{1,2)}. このことは, 主として表面電気二重層障壁を介して WF を変えてしまうこととなり, トンネル電流の測定に大きな影響を及ぼすであろう. しかし, WF の測定によって, 酸化物超伝導体の表面状態を知ろうという試みは, まだほとんどおこなわれていない.

以上の観点から, 我々は多結晶 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO) の WF の温度変化を測定して, 表面電気二重層障壁, およびフェルミエネルギーの情報を得ることを目的とした. 今回は, YBCO の転移温度 (約 90 K) 付近で, WF の温度勾配がわずかに変化することを観測したので報告する.

2. 実験方法

測定方法は, 金属の接触電位差 (CPD) を利用した Kelvin-Zisman 方式による自動測定である³⁾. Kelvin プローブは, 大きさ $2\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 0.2\text{ mm}$ の Au 基準電極部と圧電素子を用いた振動駆動部とから構成されている. 試料は大きさ $\phi 10\text{ mm}$, 厚さ 1.5 mm の固相法で作成した多結晶 YBCO である. 90 K 級超伝導体であることを, マイスナー効果の実験によって確認した. Au 基準電極の共振周波数は 156 Hz , 振幅は 0.1 mm 一定である. 平行板コンデンサーを形成している, 試料および Au 基準電極の間隔は 0.5 mm である.

測定装置の概略図を Fig. 1 に示す. 各種測定機器は, 両側 $\phi 253\text{ mm}$ の ICF フランジからなるステンレスチャンバ (容積約 20 l) に取り付けられている. 試料面の法線方向に対し, それぞれ 45° の位置にイオン銃, およびエネルギーフィルター付き四重極質量分析計がある. 前者は, 試料面や Au 基準電極面の Ar スパッタエッチン

* 平成3年10月31日 第32回真空に関する連合講演会において講演 (31Bp-3)

** 東京理科大学工学部電気工学科 (〒162 東京都新宿区神楽坂1-3)

Fig. 1 Schematic diagram of vacuum equipment for the WF measurement. KP: Kelvin probe. IG: ion gun. MSQ: quadrupole mass spectrometer. CR: cryostat. GV: gate valve. VP: vacuum pump. S: specimen. EG: electron gun.

グのためのものであり、後者と組み合わせて、簡単な SIMS⁺ の測定ができる。これによって、試料表面の組成分析や Au 基準電極の清浄さの評価をおこなった。Au 基準電極の表面清浄化は、Ar スパッタエッチングと電子銃（チャンバ下部）を用いた約 800°C でのアニーリングによる。Kelvin プローブは、ベローズと組み合わせた回転導入器に取り付けられ、回転だけでなく、角度の調整や直進運動もできるようになっている。

WF の自動測定をおこなう都合上³⁾、試料にはバイアス電圧をかけなければならない。したがって、電気的に絶縁したまま、試料を効率よく冷却できるように、試料台と冷凍機とを人工サファイアを介してつなぎ（Fig. 2）、約 30 K まで試料を冷却できるようにした。また、試料裏面にはヒータが取り付けられていて、加熱もできる。

冷凍機はソルベサイクルを利用したもので、ピストン運動に伴う機械的振動が避けられない。一方、Kelvin-Zisman 方式による自動測定では、Au 基準電極の振動が測定中（20 分間程度）安定である必要があり、外部からの機械的振動を防がなければならない。この対策として、冷凍機のピストン部にベローズを用い、また前述のようにチャンバを横長構造にして、冷凍機の振動に対して“かたい構造”とした。

さらに、真空排気系は、振動をできるだけ少なくするために、磁気軸受式ターボ分子ポンプ 3001/s と 501/s を直列に配置したものとした。この結果、実際の WF

Fig. 2 Structure of sample cooling holder.

Fig. 3 (a) Recorded variation of the CPD and (b) the result of the WF of YBCO before Ar ion sputter-etching. T_c means super-normal transition temperature.

の測定は 10^{-8} Pa 台で、安定におこなうことができた。

3. 実験結果と検討

表面処理（アニーリングおよび Ar スパッタエッチング）をしていない場合の結果を Fig. 3 に示す。ただし、チャンバ内の真空を良くするためにベークングをおこなっているので、間接的に、YBCO を約 200°C で 24 時間程度の加熱をしていることになる。Fig. 3(a), (b) はそれぞれ、記録された CPD について、および WF の温度変化の結果である。常伝導→超伝導転移温度 ($T_c \sim 90$ K) 付近で WF の温度勾配が変化し、 $T > T_c$ で WF はほとんど一定であるが、 $T < T_c$ で温度下降とともに WF が増大している。この結果は低温超伝導体である Sn ($T_c = 3.73$ K) についての報告⁴⁾と良く似ている。

Fig. 4(a), (b) に、YBCO 表面を 5 分間スパッタエッチ

Fig. 4 (a) Recorded variation of the CPD and (b) the result of the WF of YBCO after Ar ion sputter-etching. T_c means super-normal transition temperature.

チングした後の記録された CPD と、WF の温度変化の結果を示す。スパッタエッチング条件は、 $P_{Ar}=6.65 \times 10^{-3}$ Pa, 加速電圧: 500 eV, ビーム電流密度: $5.5 \mu A/cm^2$ であり、表面の損傷はかなり小さいものと考えている⁵⁾。これより T_c 近傍で WF の温度勾配が変化し、また、 T_c 付近を除いては WF は温度の上昇とともに減少することがわかる。超伝導領域から常伝導領域への外挿から、WF は超伝導→常伝導転移にともなって、約 2 meV 増大している。

Fig. 5 に、Ar スパッタエッチング前後での SIMS⁺ スペクトルの結果を示す。WF 測定の後、試料が室温にもどってからチャンバ内に、Ar ガス（純度 6N）を $P_{Ar}=1.33 \times 10^{-3}$ Pa まで導入しておこなった。測定条件は、加速電圧: 500 eV, ビーム電流密度: $0.6 \mu A/cm^2$ である。Ar スパッタエッチング前（表面処理なし）の SIMS⁺ スペクトル中で、 Na^+ , K^+ そして Ar^+ のスペクトルは一次イオン銃からのものと考えられるが、 H^+ , C^+ , CO^+ の不純物スペクトルが見られ、これらは表面を長時間スパッタエッチングしても消えないことから、試料作成の際に中に入り込んだのであろう。また、 O^+ のスペクトルは現れていない。これは、一次イオンとして Ar^+ を用いた SIMS⁺ では、 O^+ イオンの検出感度が低いということの他に、何らかの原因で試料表面の酸素含有量が減っているためと考えている。一方、 Y^+ , Ba^+ , Cu^+ のスペクトル強度、 I^+ は $I(Ba^+) > I(Cu^+)$

Fig. 5 SIMS⁺ spectra of the YBCO-surfaces before and after sputter-etching.

$> I(Y^+)$ となっている。XPS による YBCO 表面組成の結果でも、最表面層は Ba-rich となることが報告されている^{5,6)}。

一方、Ar スパッタエッチング後の SIMS⁺ スペクトルも、スパッタエッチング前と同様なスペクトルが得られている。異なる点は、小さいながらも O^+ のスペクトルが現れていること、および Y^+ , Ba^+ , Cu^+ のスペクトル強度が、 $I(Cu^+) > I(Ba^+) > I(Y^+)$ の順序に変わっている点である。SIMS の測定では一次イオンの種類や加速電圧、試料のマトリックス効果などによって二次イオン収率が大きく影響されるので、直ちにこの結果を他の報告と比較するわけにはいかないが、深さ方向に対する SIMS による YBCO の組成分析の結果⁷⁾ とかなり異なっている。

以上のように、Ar スパッタエッチング前後で WF の温度変化が異なるのは、試料表面層での酸素含有量や組成変化が原因だと考えている。

我々は、今までに 3d 遷移金属およびその合金の WF を測定して、これらの WF の温度変化が cellular 近似から、主として表面電気二重層障壁、D の寄与として説明できることを見出している^{3,8,9)}。0 K での $D(0)$ 、および線膨張、 $\alpha(T)$ によって、 $D(T)=D(0)/(1+3\alpha)^{2/3}$ と書き表せる。これに YBCO の $\alpha^{10)}$ と、適当な $D(0)$ を仮定して計算した結果も Fig. 4 に示してある。一般の金属 ($D(0)=3 \sim 6$ eV) と比較して¹¹⁾、かなり大きな $D(0)$ を仮定しなくてはならない。また T_c 付近での WF の特徴は、D よりむしろフェルミエネルギーの変化が現れているとも考えられる。

酸化物超伝体の WF の測定は、まだ始まったばかりであるが、超伝導→常伝導遷移に伴う表面電気二重層障壁、およびフェルミエネルギーの情報が得られれば、超伝導発生の手掛かりを与えるかも知れない。酸化物超伝体に適用できる WF の理論の進展、およびいろいろ

ろな条件下での WF のデータの蓄積が望まれる。

4. ま と め

酸化物超伝導体である多結晶 YBCO の WF の温度変化を測定し、常伝導→超伝導転移点、 T_c 付近でその温度勾配が変化することを観測した。試料の表面処理（この場合 Ar スパッタエッチング）をした場合としない場合で、 $T > T_c$ の温度領域で WF の変化の様子が異なる。この原因として、試料の表面の酸素欠損や、表面組成の変化が考えられる。また、cellular 近似による D の評価を、YBCO の WF の温度変化の結果に適用した場合を示した。

〔文 献〕

- 1) 井口：応用物理，57 (1988) 679.
- 2) 長谷川，南任，北沢：応用物理，59 (1990) 1642.

- 3) S. Saito: Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) 1838.
- 4) M. Shott and A. J. Walton: Phys. Lett. 26 (1977) 53.
- 5) Y. Suzuki, T. Kusaka, A. Aoki, T. Aoyama, T. Yotsuya and S. Ogawa: Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) 2463.
- 6) R. P. Vasquez, M. C. Foote and B. D. Hunt: Appl. Phys. Lett. 54 (1989) 1060.
- 7) J. P. Stoquert, E. Fogarassy, R. Stuck, G. Guillaume, P. Siffert and J. Perrière: Surf. Interface Anal. 15 (1990) 57.
- 8) T. Maeda and S. Saito: Jpn. J. Appl. Phys. 25 (1986) 1623.
- 9) S. Saito, K. Takeda, T. Soumura, M. Ohki, T. Tani and T. Maeda: J. Appl. Phys. に投稿中
- 10) M. Lang, T. Lechner, S. Riegel, F. Steglich, G. Weber, T. J. Kim, B. Lüthi, B. Wolf, H. Rietschel and M. Wilhelm: Z. Phys. B-Condensed Matter 69 (1988) 459.
- 11) R. M. Nieminen and C. H. Hodges: J. Phys. F6 (1976) 573.