低温劈開された酸化物超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ の
仕事関数のバイアス電流依存性*平賀 充孝*¹・三木 清貴*¹・近藤陽太郎*¹
深谷 俊介*¹・斉藤 茂*¹

(受理2003年11月14日, 掲載決定2004年1月10日)

Bias Current Dependence of the Work Function of the
Oxide Superconductor, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ Cleaved at Low TemperatureMitsutaka HIRAGA, Kiyotaka MIKI, Yotaro KONDO,
Shyunsuke FUKAYA and Shigeru SAITODepartment of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, Tokyo University of Science,
Kagurazaka 1-3 Shinjuku-ku, 162-8601 Tokyo

(Received November 14, 2003, Accepted January 10, 2004)

Bias current dependence of the work function of the $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ cleaved at about 30 K was measured by means of Kelvin-Zisman automatic method. In the superconductive state, the work function rises nonlinearly, and the temperature gradient of the work function also rises and became almost constant with the increase in the bias current. These results were discussed from the viewpoint of the contribution of the Fermi-energy and the surface dipole barrier.

1. はじめに

酸化物超伝導体の発見以来, 各種の超伝導発現機構が提唱されてきている¹⁾. この中にあって, 強く相互作用する希薄フェルミ粒子系を扱った解析よれば, フェルミエネルギーの位置はエネルギーギャップが開くことにより数 meV 変化することが予想されている²⁻⁵⁾.

これを確かめる一つの方法に仕事関数 (WF) の測定がある. 金属の仕事関数 ϕ は $\phi = D - \mu$ と表される. ここで, D および μ はそれぞれ表面電気二重層障壁, フェルミエネルギー (あるいは化学ポテンシャル) である. 常伝導→超伝導転移にともない μ に変化が生じれば WF の温度変化となって現れるはずである. 一方, D は試料の表面状態によって大きく影響される. 特に酸化物超伝導体の場合は, 真空中での酸素の脱離や, 電子・

イオン照射などによる損傷を受けやすいことが知られている. このため, 試料本来の清浄表面を得るためのいろいろな方法が提案されている⁶⁾. このような観点から, 各種の清浄表面を得る方法を用いて酸化物超伝導体の WF の温度依存性が調べられている⁷⁾.

また, 一般に超伝導発生にともなう仕事関数の温度変化は小さい. そこで超伝導体にバイアス電流を流しながら測定をおこなうと, 変化量が大きく観測されることが報告されている. この方法は超伝導現象とも関係して興味ある方法である.

今回, われわれは低温で劈開された単結晶 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (2212-BSCCO) 面について, WF のバイアス電流依存性を調べた. この結果, 次のような超伝導状態の特徴, (1) WF がバイアス電流の増加とともに非線形に大きくなること, (2) その温度勾配はバイアス電流を流すことにより増加し, やがてほぼ一定になること, が観測されたので報告する.

* 平成15年11月13日 第44回真空に関する連合講演会で発表

¹ 東京理科大学工学部電気工学科 (〒162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3)

Fig. 1 The specimen holder and arrangement of the electrodes for the work function measurement by running the bias current.

2. 実験方法

WF の測定は金属の接触電位差を利用した Kelvin-Zisman 方式による自動測定でおこなわれた。Kelvin プローブは 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。Au 基準電極の共振周波数は 219 Hz、振幅は 0.1 mm 一定である。試料と Au 基準電極の間隔は 0.5 mm で、平行板コンデンサーを形成している。

試料は自己フラックス法で作成された単結晶 2212-BSCCO である。大きさは $3 \times 5 \text{ mm}^2$ であり、試料の不均質性を避けるため厚さ 0.3 mm まで薄くした。試料両側面およびサファイア板片面上にそれぞれマグネトロンスパッタにより Cu 電極を設けた。そして、Ag ペーストでサファイア板上の電極部に試料電極部を張り合わせ、バイアス電流導入端子とした。さらに、これらをクライオスタット先端に取り付けてある試料台に張り付けた。試料台裏面にはマイクロセラミックヒータがあり、20~150 K での WF の測定が可能である (Fig. 1)。

Fig. 2 The mechanism of cleaving the specimen.

WF の測定および劈開用器具の配置を Fig. 2 に示す。試料面には劈開フック付きのカプトンテープが張り付けられている (真空排気直前に、大気中で張り付けたものである)。劈開は 10^{-8} Pa 中、試料温度約 30 K で、後方にある劈開棒で引っかけておこなう。この方法によれば、一回の劈開で厚さ約 0.01 mm (c 軸方向に単位胞で数えて、3300 個分に相当) の試料が劈開される。試料温度の測定には 2 種類の熱電対を使用した。チャンバークレーピング時の試料温度モニター用 (0°C 以上) としてクロメル-コンスタンタンを、また 0°C 以下の測定には金・鉄-クロメル熱電対を用いた。

Au 基準電極の表面清浄化の方法として、イオン銃による Ar スパッタエッチングと電子銃によるアニーリングがおこなえるようになっているが、 10^{-8} Pa 中での WF の相対的な変化の測定については、Au の WF は 1 時間経過しても $\pm 0.5 \text{ meV}$ の範囲で変わらないことを確認しているので、とくにおこなわなかった。

WF の測定は約 120→40 K の試料温度下降時に測定し、また測定雰囲気は 10^{-8} Pa 台の超高真空であった。試料の表面組成については、 WF の測定終了後、二次イオン質量分析法 (SIMS) で調べた。

3. 実験結果と検討

Fig. 3 に、単結晶 2212-BSCCO 面の WF のバイアス電流 (I_b) 依存性を示す。試料温度 $T=36.5 \text{ K}$ (超伝導状態) で得られたものである。 WF は I_b の増加とともに大きくなるが、比例していない。 $I_b=4\sim 5 \text{ mA}$ 前後で増加率が変化し、前者の方が後者より増加率大である。Fig. 4 は代表的な WF の温度変化のバイアス電流依存性である。 WF の温度勾配はバイアス電流を流すことにより大きくなる。またバイアス電流を流した場合、 WF は $T \approx 93 \text{ K}$ で極大となっている。温度勾配について、超伝導転移温度 T_c ($=89 \text{ K}$) 前後で整理したもの

Fig. 3 Bias current dependence of the work function measured at 36.5-K, and the figure under the right means the bias current dependence of the $\Delta\phi/\Delta I_b$. $\Delta\phi = \phi(I_b) - \phi(I_b = 0)$.

Fig. 4 Bias current dependence of the work function with temperature. T_c means the super-normal transition temperature. $\Delta\phi = \phi(T) - \phi(T = 120 \text{ K})$.

を Fig. 5 に示す。 $T > T_c$ (常伝導状態) では、ほぼ $d\phi/dT \propto I_b$ である。これは試料の抵抗を約 1Ω とすれば試料表面の電位の降下と同じオーダーであり、この結果 ($T \approx 93 \text{ K}$ での WF の極大も含める) だけから WF の変化であると判断することはできない。一方、 $T < T_c$ (超伝導状態) では、 $d\phi/dT$ ははじめ上昇し、 $I_b > 4 \sim 5 \text{ mA}$ で飽和し、ほぼ一定になっている。この状態は試料表面の電位の降下を考慮する必要がないことから、超伝導体本来の WF の特徴をあらわしているものと考えられる。

Fig. 6 は試料表面の SIMS の代表例である。 WF の測定後、試料温度 $T \approx 100 \text{ K}$ でおこなった。SIMS 測定条件は Ar ガスを流しながら $P_{Ar} = 2.6 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ に保ち、加速電圧: 1.0 kV 、ビーム電流密度: 約 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ である。+イオンについては二次イオン電流を測定し、-イオンについてはパルスカウンティング法により測定し

Fig. 5 The bias current dependence of the temperature gradient of the work function.

た。+イオンとして、BSCCO の構成元素である Ca^+ 、 Sr^+ 、 Cu^+ スペクトル (Bi^+ は観測されていない。二次イオンイールドが低いと考えられる) の他に、いくつかの不純物スペクトル H^+ 、 N_2^+ (あるいは CO^+) や、不明なスペクトル ($m/e = 13, 14, 15, 57$) が観測された。-イオンでは、BSCCO の構成元素である大きな O^- の他に、 H^- 、 C^- 、 OH^- が見られた。これらの不純物は試料作成過程で混入したものと考えている N_2^+ (あるいは CO^+) は他の金属 (例えば Au) の SIMS 測定でも観測されるのでイオン銃からのものと考えている。

以上の結果は、 WF への D および μ の寄与から説明されるものと考えているが、われわれは、主として D の観点から定性的な説明を試みている。まず、超伝導状態では I_b の増加が WF を大きくさせることについて次のように考えている。BSCCO はノンストイキオメトリ効果 (理想組成からのずれ) が無視できない物質であり、劈開面の BiO 層には過剰酸素が存在し (電子が過剰となり)、内部の CuO_2 層にホールを供給しているといわれている (BSCCO 全体では、電気的中性を保っている)⁸⁾。jellium モデルによれば、 D は表面近傍の電子密度がバックグラウンドの正電荷密度からずれることにより生じ、表面に浸み出す電子密度が大きいほど大である。したがって、この酸素からの電子が表面に浸み出し D に寄与しているとすれば、 I_b を増加させることはより多くのホールを供給することにつながり、電気的中性を保つように、表面での電子の浸み出しを促進することになる。表面に浸み出した電子密度の増加は D の増加となる。また超伝導状態における WF の温度勾配の結果については、 I_b によって D が大きくなった分、 WF の温度勾配が大きくなる。一方、 μ の観点から考えた場合 (結果から推定すると)、 I_b の増加が μ の低下を引き起

Fig. 6 SIMS spectra of BSCCO cleaved at low temperature.

こすことになり、 $I_b=0$ で理論的に予想された結果 $d\mu/dT < 0^2$ と一致する。

今回は、 WF と I_b の関係を D, μ の観点から定性的な説明を試みた。しかし、(1)超伝導状態では WF と I_b の関係が非線形であり、 $I_b=4\sim 5$ mA 前後で増加率が変化する、(2) $|d\phi/dT|$ および $|d\phi/dI_b|$ の I_b 依存性は、同じように変化している、ことなど不明な点が残った。酸化物超伝導体の WF, D, μ などの理論的研究が進むとともに、実験結果の蓄積が望まれる。

4. ま と め

低温劈開された単結晶 2212-BSCCO 面の仕事関数のバイアス電流依存性を調べた。その結果、超伝導状態では、仕事関数がバイアス電流の増加とともに非線形に大きくなること、また仕事関数の温度勾配はバイアス電流を流すことにより増加し、やがて一定になることを報告

した。そして、表面電気二重層障壁、フェルミエネルギー（あるいは化学ポテンシャル）の寄与から定性的に説明した。

〔文 献〕

- 1) 内野倉國光他：高温超伝導体の物性、(培風館、1995)。
- 2) D. van der Marel: Physica, C165 (1990) 35.
- 3) G. Rietveld, N. Y. Chen and D. van der Marel: Phys. Rev. Lett., 69 (1992) 2578.
- 4) S. Robaszkiewicz and R. Micnas: Phys. Rev., B26 (1982) 3915.
- 5) M. J. Rice and Y. R. Wang: Phys. Rev., B37 (1988) 5893.
- 6) 寺田教男：応用物理, 66 (1997) 333.
- 7) 須東稔実, 梅沢朋宏, 江刺家大亮, 斉藤 茂, 宗村 哲雄：真空, 44(2001) 334.
- 8) 土倉好紀：固体物理, 25 (1990) 618.