

## [ 研究 ]

### Y系薄膜の作成と表面・界面

## Synthesis of High Temperature Superconducting, Mostly YBCO, Films and Study of their Surfaces and Interfaces

寺田 教男 伊原 英雄  
N. TERADA H. IHARA

We review experimental study about film synthesis of high temperature superconducting cuprates, mostly  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO), and control of their surface-, interface-natures. A relationship between the surface electronic structure and transport properties of superconducting multilayer structures fabricated over them has been also investigated.

The major achievements of this section are represented by the followings : i) an originally developed sputtering method suitable to complex oxide-films which is presently called "Off-axis sputtering method", ii) a development of high density atomic oxygen source for the film-synthesis, the combined application of them has enabled the *in-situ* synthesis of high quality epitaxial films, iii) control of preferred orientation of the YBCO epitaxial films, iv) a development of surface treatment technique using the atomic oxygen beam which has yielded an intrinsic surface nature including a robust metallic features, and an experimental clarification of a quantitative relationship between interlayer transport properties and their interface-electronic structures in superconducting multilayer structures fabricated over the controlled film-surfaces.

### § 1 はじめに

銅酸化物高温超電導体の諸特性と、その単位胞内の  $\text{CuO}_2$  面の積層シーケンスとの間の相関が見いだされて以来、人工格子の手法による半導体の物性制御を範として、積層方向での結晶構造制御が可能な薄膜技術の高温超電導体への適用による、その特性制御や新物質・新機能の系統的探索の可能性に関する期待が高まった。また、高温超電導体のエレクトロニクス応用を目指す研究の進展に伴い、高品質な薄膜の形成及びその表面・界面状態の評価・制御が要請されるようになった。これらに応えるには、所望する酸化物の金属元素濃度及び酸化度の厳密な制御を行った As-grown での薄膜合成法の確立、及び薄膜の種々の表面における物質本来の電子状態の実現が必要となる。ところが、精力的な取り組みにも関わらず、スパッタリング法、蒸着法等、多くの薄膜化技術は、当初、高温超電導が属する複合酸化物に対応するには不十分であった。このため、表面に関しては系統的研究を行う前段階にあった。

本稿では、薄膜の構成粒子の堆積過程と酸化過程が共存し易いことから上記の要請に応えるための有力な手段の一つと考えられたスパッタリング法を用いた高温超電導薄膜、主にエレクトロニクス用材料として有望と考えられた  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO)、の形成と、その表面・界面の評価・制御について行ってきた一連の研究を紹介する。

当初における問題点は、(1) 膜組成がターゲット組成から大幅にずれること及び成長条件により変動すること、(2) 膜の酸化度が高まらないことにあった。このため、本研究の第1段階においては、複合酸化物薄膜のスパッタリング合成における組成変動機構の評価を行い、これを基に、後にオフアクシス法と呼称されるようになった、スパッタリング法の膜組成制御に対する有効性を世界に先駆けて実証した。また、スパッタリングプラズマの気相診断による支配的反應種の検討を行い、上記の組成制御性と酸化反應の促進過程が共存するように成長法の改良を行った。さらに、エレクトロニクス、基礎物理の両分野から望まれた高温超電導薄膜の配向方位の制御を検討し、YBCO

KEY WORDS : YBCO, thin film, photoelectron spectroscopy, sputtering, atomic oxygen, Josephson junction

薄膜に関して高Tcと非c軸配向を両立させるための手法を確立した。これらに引き続いて、これらの薄膜表面に関する表面清浄化手法を開発し、本来の電子状態を、バルク試料では困難であった様々な結晶面上で実現した。これらは超電導オーダーパラメーターの対称性の実験的検証等に役立てられた。また、電子状態の制御された表面上にいくつかの積層構造を作成し、界面での常電導接続、層間の超電導結合と超電導層表面の電子状態の関連を調べることにより、これらの制御が超電導デバイスの高性能化に結びつくことを明らかにした。以下に研究の経緯・結果を紹介する。

## § 2 酸化物超電導薄膜の形成に関する研究

### 2.1 組成変動の評価

スパッタリングによる薄膜形成に最も広く用いられている平行平板型装置は、成長面とターゲット面が対向する電極配置を持つ。このような構成で銅系の複合酸化物薄膜を形成するとYBCOに限らず $(La, Sr)_2CuO_4$  (LSCO)、 $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$  (BSCCO)等、多くの高温超電導関連物質でアルカリ土類元素及びCuの膜中濃度がターゲットのそれと比較して大幅に低下することが見いだされた。また、この組成ずれは雰囲気圧力、成長温度等の薄膜形成時のパラメーターにより大きく変化するため、以前、 $BaPb_xBi_{1-x}O_3$ 等で行われたターゲット組成の調整により補償することが困難であることが明らかとなった<sup>1-5)</sup>。取り扱った酸化物中で最も蒸気圧の高いものはBaOであったが、膜形成を行った温度領域における蒸気圧は $10^{-12}$ Torr以下と、成長面に入射する膜構成粒子の等価圧力に対して無視できる範囲であった。これらから、上記の組成ずれはスパッタリング成膜時における動的過程と関連したものと考えられた。スパッタリングプロセス中にはターゲット陰極から放出される2次電子、プラズマ中のイオンなど高い運動エネルギーを持ち得る粒子が存在し、これらの成長面衝撃が膜成長過程に顕著な影響を及ぼす。また、酸化物の反応性スパッタリングにおいては、電子親和性の高い酸素の負イオン化が生じる。膜堆積が行われる空間で最も電子の空間密度が最も高いのは陰極降下部であるが、酸化物ターゲットの持つ低い仕事関数は、2次電子の放出率を高めるので、この領域での負イオン生成が促進される。この場合、負イオンは電界によってターゲット面垂直方向に加速されりため、ターゲットポテンシャル程度の高い運動エネルギーを持ち得る点に留意する必要がある。

これらの考えられる高エネルギー粒子の成長面衝撃効果を評価するため、膜組成が形成条件により著しい変化を示したYBCO薄膜を取り上げ、図1に示す4種の条件で薄

膜形成を行った。

- (a): 2次電子・負イオンに起因した高エネルギー粒子が成長面に入射。
- (b): 偏向磁場( $\sim 150$  Oe)により2次電子衝撃を緩和。
- (c): イオン衝撃を基板バイアス電圧により制御(電子衝撃除去)。
- (d): 電子・イオン衝撃除去。

ターゲットは化学量論組成 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 焼結体、雰囲気には $Ar:O_2=1:1$ 混合ガスを用いた。

(a)のターゲット・成長面配置の場合、雰囲気圧力の60 Paの低下により、膜中のCu, Ba濃度がそれぞれ40, 25, 28, 17 at.%に低下した。この時、同時に膜成長速度も低下した。また、この欠損は成長温度の上昇にともない強調される傾向があった。低い雰囲気圧力下では、ターゲット-成長面間の空間における粒子散乱が少なくなるため、高エネルギー粒子の成長面入射が促進される。これらの結果は、この衝撃効果による膜構成元素、特にCu, Baの実効付着率の低下が組成変動の原因の1つであることを示している。ターゲット・成長面配置(b)では(a)と比べて、Cu, Baの相対的欠損が若干ながら抑制されるとともに、特に高い成長温度条件における膜成長速度の向上が見られた。(c)の配置で、且つ、成長面をスパッタリングプラズマの陰極降下部及び陽光柱の側面にほぼ接する位置とした場合、-100 V以上の成長面バイアスの印加により、(a)と同程度のCu, Ba欠損及びその成長温度依存性が生じた。一方、成長面をプラズマから数cm遠ざけた場合、バイアス印加による組成変動は観測されなくなった。以上の結果は、酸化物ターゲットと成長面が対向する通常のスパッタリング方式における組成変動が、高エネルギーイオンに起因する粒子(ターゲット印加電界により加速された負イオン自体及びこれが中性化された粒子)の成長面衝撃、及び高密度

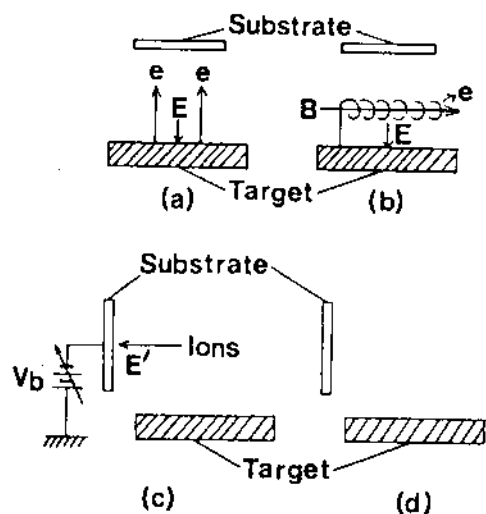


図1 組成変動機構の評価のための成長面・ターゲット配置。

の2次電子の成長面衝撃に起因することを示している。特に、条件(c)の結果は前者の効果が支配的であることを示している。従って、膜成長面を高エネルギー粒子の飛来の少ない空間に位置させる、または、雰囲気ガス粒子との散乱により成長面を衝撃する粒子のエネルギー・密度を低減することで、組成変動が抑制されると考えられた。

2.2 組成制御

これを実現する手段の1つとして、荷電粒子偏向磁場の印加が考えられるが、スパッタリングプラズマの特性を損なわない数百Oe以下の磁場ではイオンの偏向・散乱促進による減速には不十分であること、また中性化された粒子に対しては効果がないことから、この方法は有効とは考えにくい。問題としている高エネルギー粒子は、ターゲットに印加された電界により加速された電子、負イオンに起因したものであるため、その生成初期には電界ベクトルに反方向の運動量を持つ。従って、ターゲット面をこの方向に平行移動させてできる空間の外側では、これらの粒子の密度・エネルギーは急速に低下すると考えられる。これらを考慮して、これらを考慮して、(d)のように成長面をターゲットの側方にターゲット面と垂直に配置して成長した膜の組成の成長温度依存性、雰囲気圧力依存性をそれぞれ図2(a)、(b)に示す。化学量論組成のターゲットから同一組成な薄膜が広い成長条件範囲にわたって得られている。本研究では、YBCO薄膜の場合、成長温度800以上の領域まで組成じれが生じないことが確認された。この結果は高エネルギー粒子の成長面衝撃を除去することにより、物質本来の分解温度近くまでターゲット組成をほぼ転写できることを示している。低雰囲気圧力条件で成長した膜の組成はターゲットのそれと測定誤差範囲内で一致したが、圧力上昇によりY、Ba濃度のわずかな低下がみられた。この現象は、雰囲気圧力を一定として成長面位置を遠ざけた場合にもみられた。プラズマ発光分光を行ったところ、圧力上昇より、低圧力領域では殆ど検出されない、Y-Oなどの酸化物発光種からのスペクトル強度が急増することが見いだされ<sup>6)</sup>、この現象がターゲット-成長面間の輸送過程の元素依存性に関係することが示唆された。現在までの実験結果は、高圧力領域において酸素親和性の高い元素が成長面に到達あるいは付着しにくくなることを示している。高圧力下での膜成長には、輸送過程の改良あるいはこのような元素の補償が必要となる。

BSCCO系に関しても、化学量論組成ターゲットを用いて同様な手法で膜形成を試みたところ、約800までの成長温度で、ターゲット組成が転写されることが確認された<sup>7)</sup>。

いずれの系においても良好な組成制御性が得られる成長温度範囲は結晶化温度を十分に上回っており、所望の組成

を持つ結晶質膜を再現性良く形成できることが明らかとなった。

この成長法の要点は、高エネルギー粒子の飛来確率が高いターゲット垂直方向の空間の外方に、成長面を配置することにある。このように、成長位置がターゲットの中心軸から外れていることから、この手法は後にオフアクシス・スパッタリング法と呼称されるようになり、現在に至っている。

この手法を用いて、MgO(100)、SrTiO<sub>3</sub>(100)等の基板上に膜を形成することにより、種々の高T<sub>c</sub>薄膜が容易に得られる。一例として、MgO(100)基板上に成長温度760で形成したYBCO薄膜のX線回折パターン、抵抗率-温度を図3に示す。このような比較的高い成長温度条件では高温超電導体の特徴である2次元的構造に由来して成長速度の高いa-b面が膜面方向に発達しやすくなるため、膜はc軸が膜面垂直の配向を取りやすくなるが、パターンにはc軸に由来する回折線のみが現れており、完全なc軸配向膜となっている。本研究では、このような膜において92.5 KまでのT<sub>c</sub>(p=0)が得られた。これは、YBCO薄膜に関して現在まで報告されている最高値の一つとなっている。

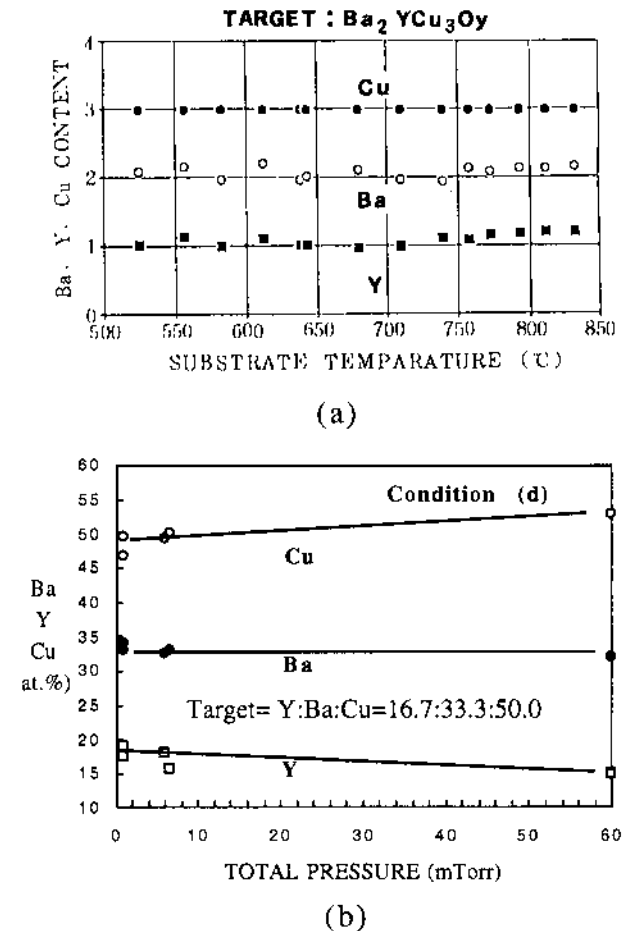


図2 高エネルギー粒子の成長面衝撃が低減された条件で成長したY-Ba-Cu-O薄膜組成の成長温度依存性 (a)、雰囲気圧力依存性(b)。

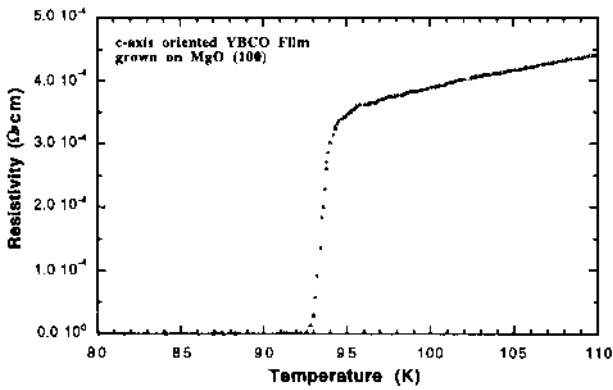


図3 高エネルギー粒子の成長面衝撃が低減された条件で成長したc-軸配向YBCO薄膜の抵抗率の成長温度依存性。

2.3 非c-軸配向制御

積層型デバイスを目指すエレクトロニクス、超電導ギャップ異方性の検証に代表される基礎的研究の両分野において、高品質な高温超電導体の種々の結晶面に実現が要請された。エピタキシャル薄膜の優先配向方位が制御可能であれば、この要請に応えることができる。YBCOは銅酸化物超電導薄膜中で例外的に配向制御が容易であるという特徴を持っている。しかしながら、そのc-軸が膜面平行に横たわるようなa軸、(110)軸配向は通常低温でのみ成長し、超電導特性の優れた高品質の膜を得るのが困難、即ち、単一の非C軸配向性と良好な超電導特性が両立しないという問題点があった。本研究では、上記の研究に適した試料を得るために温度傾斜自己テンプレート法により(110)、(100)配向膜の形成を試みた。その結果、非C軸単一配向、高T<sub>c</sub>を併せ持ち、かつテラス幅の比較的広い表面を持つ膜が形成できることが明らかとなった。非c-軸配向膜の形成条件を表1に示す。この場合、無水塩酸エタノール溶液を用いたエッチング処理により、原子レベルまで平坦化したSrTiO<sub>3</sub>単結晶を基板に用いた。良好な超電導特性を得るために、低温で単一配向させたテンプレート層の上に温度勾配をつけながら高温で膜を作製する温度傾斜自己テンプレート法を用いた。温度遷移領域での昇温速

表1 薄膜作製条件

RFマグネトロンスパッタリング、温度傾斜テンプレート法		
ターゲット YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub>		
	(110)配向膜	(100)配向膜
基板(塩酸処理)	SrTiO <sub>3</sub> (110)	SrTiO <sub>3</sub> (100)
ガス	Pure O <sub>2</sub>	
圧力	50Pa	
RF Power	85W	
基板温度	575°C~750°C	630°C~690°C

度は15 /min.程度とした。また、膜厚はテンプレート層(300 Å)、温度遷移領域(50 K程度)の上に高温成長させて、トータルで1300 Å程度になるように制御した。

このようにして形成した(110)配向膜のX線回折パターンを示す。不純物相のピークはなく、(220)ピークにはKa<sub>1,2</sub>に由来する分裂が見られ、良好な結晶性が得られた。図4に(110)配向試料のRHEED像を示す。SrTiO<sub>3</sub>(110)上で(110)配向YBCO膜を直接形成できる限界の温度は575°Cであり、それ以上では(103)配向結晶粒が混在するようになる。一方、575°Cで成長したテンプレート層の上に温度勾配層を挿入した後に、より高温で成長した場合には、(110)軸単一配向試料が得られる領域が775°Cまで拡大する。温度傾斜自己テンプレート法により成長した試料の<-110>入射RHEEDパターンはテンプレート層のそれよ

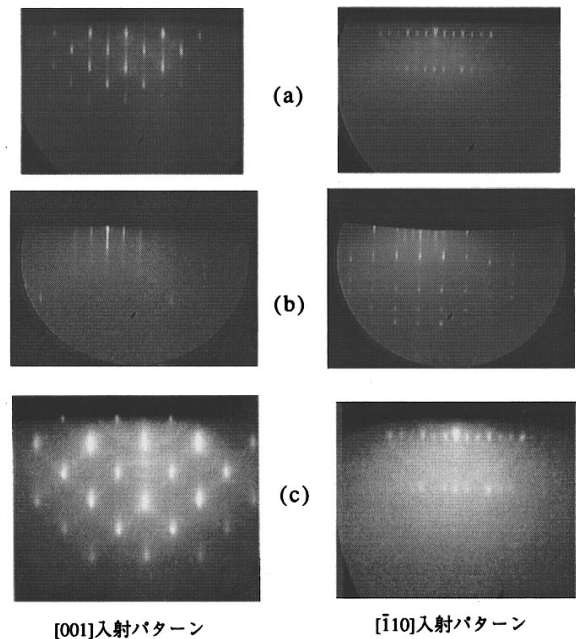


図4 (110)配向膜の自己テンプレート成長層のRHEEDパターン：(a)テンプレート層；成長温度575°C、(b)高温成長層；成長温度750°C、(c)高温成長層；成長温度775°C。

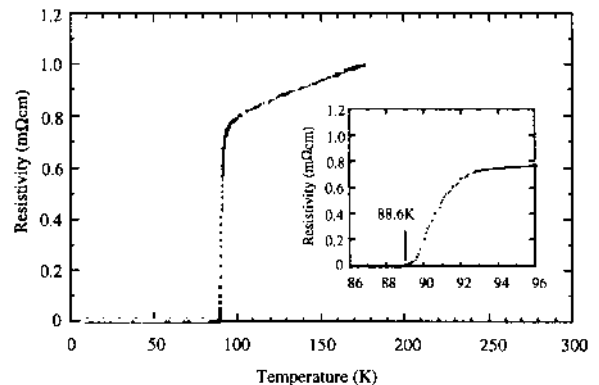


図5 自己テンプレート成長(110)配向膜の抵抗率-温度特性。

りの0次の3倍周期のパターンがストリーク状に近くなっており、表面平坦性も向上したことが分かる。

(110)配向膜の場合、575 で成長したテンプレート層は超電導特性を示さず、その電気抵抗の温度係数は300 K以下の全温度領域で負であり、この配向試料で超電導性を得るには温度傾斜テンプレート法による高温成長層を付加する事が不可欠であった。図5に試料膜のTcの高温成長層の成長温度依存性を示す。成長温度Tshが高いほど高いTcが得られた。現在までのゼロ抵抗温度Tc(ρ=0)の最高値は88.6Kである。また、このような高Tc試料の室温での抵抗率は<110>方向で1mΩ-cm程度以下で、面内異方性はρ<001>/ρ<110> ~ 10程度であり、単結晶と同等の伝導特性が得られた。

AFMにより(110)配向膜の表面モフォロジーを観測したところ、典型的な(110)配向膜の表面は台地状の構造の集合体で、原子オーダーで平坦な頂面は(110)面、斜面は(100)、(010)面となる構造であった。表面の凹凸は、本研究の場合、成長時の雰囲気圧力が20Pa付近で最大となった。圧力を下げるにつれて、頂上平面が狭くなが凹凸も小さくなっていく。これらは主に核生成速度と膜の付着速度の平衡関係に起因すると考えられる。即ち、低圧側では膜の付着速度が大きいため、基板上での核成長密度が大きくなる。低温成長したテンプレート層の凹凸は数nm以下であった。一方、高温成長層の表面は最大この数倍程度の凹凸をもつが、かなり広い領域で原子レベルの平坦性を有するテラスが得られることが明らかとなった(図6)。これは高温成長層のRHEEDパターンがストリーク状となったことに対応している。また、高温成長層表面にはクラックは観測されず、温度傾斜法が界面ストレスの緩和に極めて有効であることが見出された。

(100)単一配向に関しても同様に温度傾斜自己テンプレート法の適用が可能であった。この場合、基板をSrTiO<sub>3</sub>(100)面とすることと、テンプレート層の成長温度を~630 とする点のみが異なっている。本研究では高温成長層の成長温度690 以下の領域で(100)軸単一配向試料が

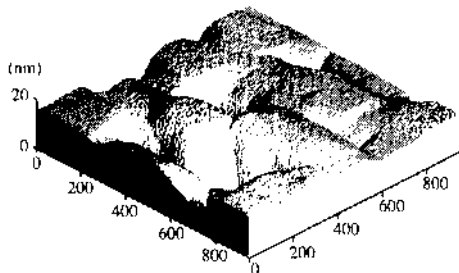


図6 テンプレート層上に高温成長した高Tc、(110)単一配向YBCO薄膜のAFM像。

得られた。図7にRHEED像を示す。テンプレート層(図7(a))とTs=690 で作製した膜(図7(b))は、十分な強度をもつ3倍周期の明瞭なストリークを示し、(100)軸単一配向していることがわかる。このような試料で最高89.0 KまでのTc(ρ=0)が得られた。(図8)また、(100)配向膜では、(110)配向膜のような大きな台地状の構造は出来難く、温度傾斜自己テンプレート成長した高温成長層表面でも良好な平坦性が得られた。

このように、温度傾斜自己テンプレート法を用いることにより、膜垂直方向での非c-軸軸単一配向、(110)配向試料では面内でのc軸単一配向)、高Tc、表面平坦性を同時に満足した試料膜が実現する事ができた。

冒頭で述べたように高温超電導体の基礎研究、エレクトロニクス研究の両分野で、配向制御された高品質表面の実現が望まれていたが、温度傾斜自己テンプレート法の適用による上記の結果は、YBCO薄膜に関してこの要請を満足している。このため、作成した試料膜をプラットフォームとして、関連する研究で新たな展開が成されることとなった。(前者の一例としては超電導オーダーパラメーターの対称性に関する研究が挙げられる。電総研の柏谷、小柳、高島らのグループは、上述の(110)、(100)配向YBCO表面に関して、4.2 Kにおける走査トンネル分光を行い、(100)面上ではギャップエネルギー2Δ ~ 20meVを持つV字型スペクトル、(110)面上ではゼロバイアスにおける顕著な

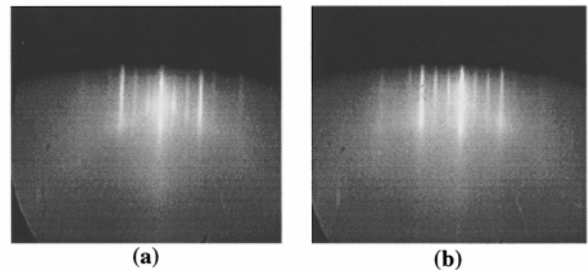


図7 (100)配向YBCO薄膜のRHEEDパターン；テンプレート層(a)、高温成長層(成長温度690 ) (b)。

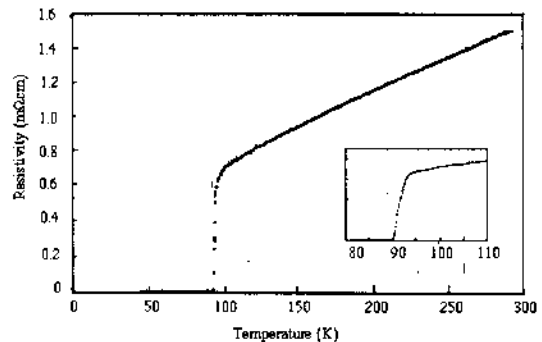


図8 (100)配向YBCO薄膜の抵抗率-温度特性。

ピーク(ZBCP)の走査範囲全域にわたる観測に成功した。これらのスペクトルは、柏谷、田中らによって展開されている、オーダーパラメーターがほぼ(110)方向に位相反転をもつとした場合の理論予測と定量的に一致し、YBCO固有の超電導状態がd-波対称性を持つことを示す有力な実験的証拠となった<sup>8-11)</sup>。

### § 3 YBCO 薄膜の表面・界面制御に関する研究

YBCOをはじめとする銅酸化物高温超電導体の有する諸物性は、利用可能な超電導ギャップの大幅な増大やこれを使用する際の温度の上昇などの可能性を呈示しており、その材料化が達成されれば、超電導の応用領域の飛躍的拡大をもたらすことになる。このため、エレクトロニクス分野においても精力的な研究が為されてきたが、出力電圧等の素子特性が物質特性から期待されるレベルよりはるかに低い、また、その分散が大きい、などのため集積回路の設計が難しいなどの深刻な問題が存在していた<sup>12)</sup>。高温超電導体はクーパー対のコヒーレンス長が2nm以下と非常に短いため、超電導デバイス、就中ジョセフソン素子の特性は、この微視的領域の超電導層の質に強く影響されることに由来している。研究の進展に伴い、上記の課題を克服する上で超電導体の表面・界面における構造・電子構状態の評価・制御が重要となることが広く認識されるようになった。

この程度の領域の表面層を評価する分析法としては、光電子分光(PES)、走査トンネル分光(STS)、オージェ電子分光、イオン散乱分光、電子線回折などが用いられている。これらのうち、PESでは情報の担い手である電子の脱出距離が2nm程度であるとともに、電子構造、化学的結合状態に関する情報を同時に非破壊で得られるため、超電導素子の作製に伴う表面・界面の評価に適した手段と言える。合金系からA15型に至る金属系超電導体では超電導電極表面、バリアー層との界面における化学的変成に関する研究から素子の作製に有益な情報が引き出されてきた<sup>13-15)</sup>。一方、酸化物超電導体は反応し易いアルカリ土類、希土類元素を含むことから、試料の経歴効果が大きく、当初、その表面研究は*ex-situ*法による表面汚染層や劣化層の同定などが主であった<sup>16-31)</sup>。

本研究の後半では、光電子分光から見たエレクトロニクス材料としての銅酸化物高温超電導体エピタキシャル薄膜の表面の安定性について調べ、続いて、高T<sub>c</sub>と配向制御を可能としたYBCOエピタキシャル薄膜における、活性酸素ビームを用いた表面電子状態の制御について検討した。本稿では高温超電導体表面の主要な劣化機構が超電導体中のアルカリ土類元素と吸着分子との表面反応にあるこ

とを紹介するとともに、エレクトロニクス材料として有望であるが劣化の問題が深刻に現れるYBCO薄膜に関して行った酸素原子ビーム処理により光電子フェルミ端の室温観測が可能な金属的電子構造が得られることを述べる。また、この超電導層表面の電子構造制御と積層型素子特性の関連について触れる。

#### 3.1 高温超電導体バルク表面の光電子分光による評価

高温超電導体中、Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8-δ</sub> (Bi-2212)、REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> (RE-123, RE: 希土類元素)、(RE, Ce)<sub>2</sub>CuO<sub>4-δ</sub> ((RE, Ce)-214)などは高品質結晶が得られやすく、イントリンシックとみなせる光電子スペクトルが得られる<sup>21-23)</sup>。この時、内殻スペクトルに、(1)炭素ピークが検出限界以下、(2)超電導体を構成する酸素をも含めた元素よりの光電子ピークが、各元素サイト間での置換が無い限り、単一成分から成る、(3)アルカリ土類元素の結合エネルギーが金属状態、単純酸化物、非銅系単純ペロブスカイトに比べて大幅に低くなる<sup>21, 23-30)</sup>、などの特徴が見られる。(1)及び酸素ピークの単一成分性は表面吸着が無視しうること、(2)は表面の化学的劣化が無いことを意味している。(3)はアルカリ土類-酸素の間の結合距離が、構造的に隣接するCuO<sub>2</sub>平面の短いCu-O結合長に影響されて縮小し、アルカリ土類サイトの静電ポテンシャルが通常物質より低くなるため、アルカリ土類イオンが高温超電導体特有の化学的環境にあることを保証している。以上の要件を満たした表面、即ち、不純物及び表面反応を除去した表面を出発点とすることにより、銅酸化物超電導体表面の劣化過程を評価することができる。図9(a)にBi-2212を大気暴露した際のO 1sスペクトルの時間変化を示す<sup>22,23)</sup>。前者では大気露出後1分足らずで結合エネルギー531eV付近のピークが急速に成長する。この時、Sr内殻スペクトルに高結合エネルギーを持つ成分が発生する。この現象は、図10に示すようにBaを含むYBCO系でも観測され、アルカリ土類元素を含む高温超電導の表面劣化において一般的なものである。また、その際、水蒸気を多く含む雰囲気中で劣化速度が最も高くなることが報告されている<sup>21)</sup>。劣化が進行した場合、反応生成物の内殻ピークの結合エネルギーはアルカリ土類の水酸化物または炭酸化物に近づく。これらは表面反応にAE + H<sub>2</sub>O → AE(OH)<sub>2</sub>, AE(OH)<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> → AECO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O (AE: アルカリ土類元素)の過程が係わっていることを示唆している。従って、これらの分子が残留する雰囲気下では反応劣化が進行し表面状態に履歴効果が生じると考えられる。一方、図9(b)に示すようにアルカリ土類元素を含まない(Nd, Ce)-214では531eV付近のピークの成長速度はBi-2212比較して1桁以上低い<sup>22)</sup>。また、表面欠陥の少ない高品質(Nd, Ce)-214エピタキシャル薄膜

ではこの速度が更に低下することが報告されている<sup>32)</sup>。これらからアルカリ土類元素と吸着分子間の反応が高温超電導体の表面劣化の主要なトリガーであることが分かる。実際、Bi系とY系の劣化速度の違いは、前者の表面が比較的不活性なBi-O面で終端されているのに対し、後者は通常Ba-O面が最外または2番目の原子層となる表面構造を持つ事に起因すると考えられている<sup>33)</sup>。ここで留意すべき点はBi系における劣化反応がBi-O原子面を通過して生じていることで、反応種間引力としてクーロン力を考慮すべきであろう。従って、この抑制には最外原子層の欠陥密度の低減、十分な不活性化が不可欠と考えられる。

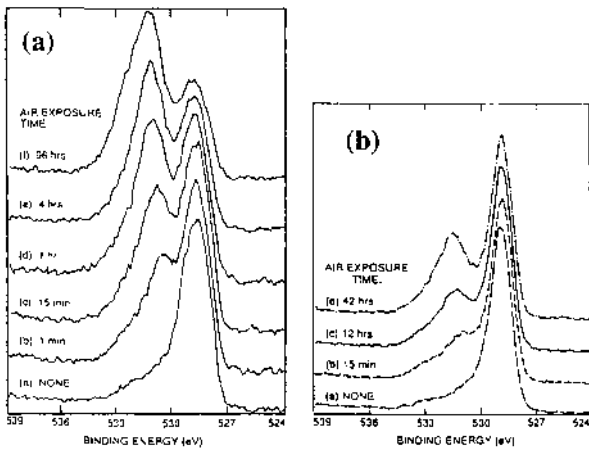


図9 大気暴露によるBi-2212 (a)、(Nd, Ce)-214 (b)のO 1s内殻光電子スペクトルの変化。

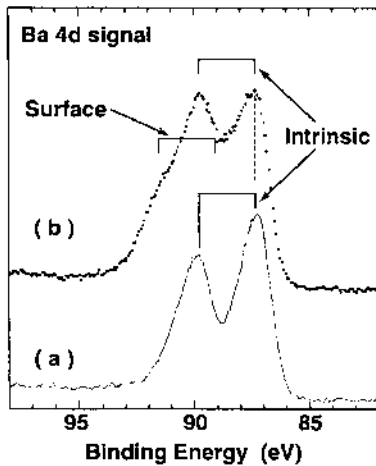


図10 (100)軸配向Y-123薄膜の室温における紫外光電子スペクトル：真空中加熱処理による表面(a)、活性酸素処理による表面(b)。

3.2 高温超電導薄膜の表面電子状態の制御

前節で紹介した清浄表面に関する必要条件は、試料表面に吸着物が無く、格子骨格が高温超電導体のそれに一致する事を意味するものである。一方、デバイス応用等で望

まれるイントリンシックな表面電子状態を保証するには、これに加えて、適切なドーピングレベルを有する金属的電子構造を実現する必要がある。以下では、主にエレクトロニクス用材料として最も多くの研究が為されているRE-123系に焦点を当て、表面電子状態の制御とそのデバイス作成への適用例について述べる。

3.2.1 YBCO 薄膜表面の制御

この系において超高真空且つ低温 (< 50 K)に置かれた単結晶試料を劈開または機械的に研磨する事により金属的・超電導表面が得られることが報告された<sup>34,35)</sup>。低温保持は処理の際に屢々生じる酸素脱離及び処理後における酸素の表面偏析を抑制するために不可欠とされ、金属的表面が現れた試料でも温度上昇によりフェルミ準位における電子状態密度が低下することが指摘された。

エレクトロニクス分野においては、試料形態が薄膜であること及び高い表面平坦性が望まれることのため機械的処理を利用できない。デバイスプロセスに適合する手法の開発を目的として、超高真空中熱処理<sup>36)</sup>、イオンビームを用いた物理的処理<sup>37)</sup>、ハロゲン化水素の非水系溶液を用いた化学エッチング<sup>21)</sup>、活性酸素ビームを用いた熱処理<sup>38)</sup>、等が試みられた。この場合、処理によって表面層の酸素濃度を低下させない事が重要であるが、炭酸化あるいは水酸化した反応生成物を除去を熱処理によって行うには400 以上の加熱が必要であること、またこの系の表面が高速粒子の照射により容易に還元されることのため、超高真空中熱処理、イオンビームエッチングでは、これらの両立が容易でない。図11(a)に超高真空中、550 , 30分の熱処理を行った。

(100) 軸配向YBCO薄膜の紫外光電子(UPS)スペクトルを示す。表面に不純物が残存すると価電子帯には結合エネ

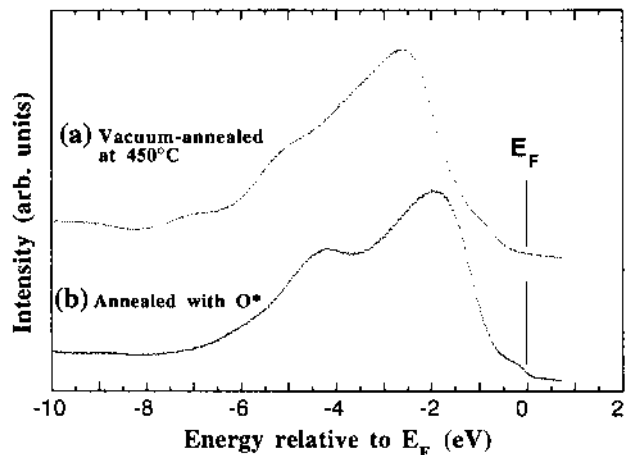


図11 (100)軸配向Y-123薄膜の室温における紫外光電子スペクトル：真空中加熱処理による表面(a)、活性酸素処理による表面(b)。

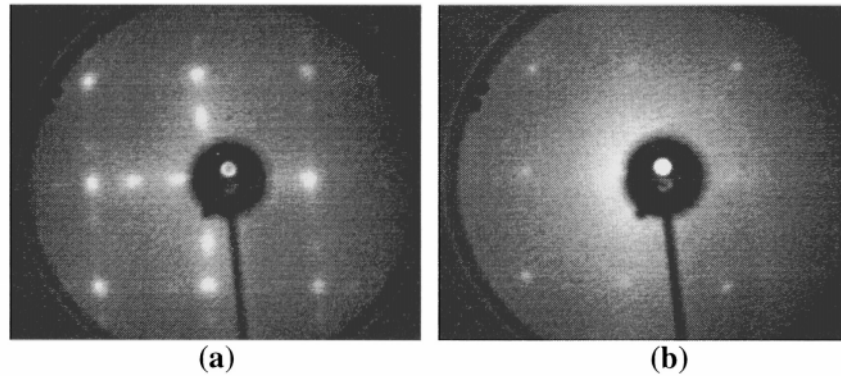


図12 活性酸素により清浄化したYBCO膜のLEEDパターン:(100)軸配向薄膜(a), c-軸配向薄膜(b)。

表2 活性酸素ビームによるYBCO膜の典型的処理条件。

酸素原子流束	$\sim 1 \times 10^{15}$	(atoms/cm <sup>2</sup> ·sec)
オゾン流束	$\sim 3 \times 10^{15}$	(atoms/cm <sup>2</sup> ·sec)
処理温度	> 450	(°C)
処理時間	30	(min)
雰囲気圧力	$8 \times 10^{-6}$	(Torr)
Tc (p=0)	86~90	(K)
H <sub>2</sub> O分圧	$< 2 \times 10^{-10}$	(Torr)

ルギー9 eV付近にブロードなピークが現れるが<sup>35,39)</sup>、図ではこれが消失しており、表面が清浄であることが分かる。しかし、フェルミ準位周辺には構造が無く金属的電子構造が失われている；表面の価電子帯の上端・フェルミ準位間のエネルギー差 $\sim 0.3$  eV。また、化学エッチングは、試料を低温に保てる利点があるが、処理表面に0.5~1原子層程度のハロゲンイオンが残留すること<sup>33)</sup>、表面平坦度に再現性が得られにくいことなどのため、デバイス作成への適用例は少ない状況であった。

一方、原子状酸素、オゾン等の活性ビームを用いた手法は、粒子の持つ高い活性度により還元を抑制できる、熱平衡状態に極めて近い粒子を用いるため物理的照射損傷がない、不純物付加がない、処理時の雰囲気圧力を低くできるなどの特徴を有し、デバイスプロセスとの適合性も良好となると考えられた。そこで本研究では独自に開発した酸素原子高密度発生装置を用いて、YBCO膜の表面状態の制御を行った。

酸素原子ビームを用いた処理を、大気露出により反射高速電子線回折(RHEED)パターンが殆ど認識できないまでに劣化した(100)軸配向YBCO薄膜に施したところ、YBCOのc-軸方向の3重ペロブスカイト構造に対応するストリークが明瞭に観測されるようになった。表2に典型的処理条件を示す。図12に同様の処理を施した(100)軸配

向及びc-軸配向YBCO薄膜の低速電子線回折パターンを示す。図では1次電子の運動エネルギーを57~68eVとしており、この時の検出深さは1nm未満である。両試料ともYBCO構造に対応する回折スポットが明瞭に観測された。この場合、c-軸配向試料にはエピタキシャル薄膜を、(100)軸配向試料には膜面内でc-軸が互いに直交した2つの結晶成分をもつ薄膜を用いたため、前者は分解能内で1×1、後者は3倍周期構造に対応するスポット列が直交した対称性となっている。これらの結果は、酸素原子ビーム処理により最表面から数原子層の極めて浅い領域まで平坦且つ秩序度の高い結晶構造を持つ薄膜表面が得られることを示している。「その場」X線光電子分光により清浄化後の表面を分析したところ、炭素、不純物酸素の信号は検出限界以下であるとともに、Ba内殻ピークの結合エネルギーはYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.9</sub>清浄面のそれに一致し、大気暴露により生成された反応物が除去されていることが明らかとなった。一方、試料の抵抗率、零抵抗温度は変化せず、試料のバルクの電子状態は処理の影響を受けないことが明らかとなった。

図11(b)に清浄化処理後の(100)軸配向YBCO薄膜の室温において「その場」観察したUPSスペクトルを示す。明瞭な光電子フェルミ端が観測され、表面領域においても金属的電子状態が実現されていることが分かる。フェルミ端の高さは、結合エネルギー2 eV近傍のCu 3d軌道の性格が強い価電子帯主ピークの高さの約10%に達しており、表面層のフェルミ準位における電子状態密度が高い事を示している。このフェルミ端の高さは極低温で劈開し且つ低温測定した単結晶表面のそれと同程度となっている。以上の結果から、活性酸素ビームを用いた処理により、清浄、良好な結晶性、高い電子状態密度を兼ね備えた表面が得られることが明らかとなった。なお、c-軸配向試料においても、処理温度・酸素原子ビーム流束を(100)軸配向試料より高く設定することにより、ほぼ同様な金属的スペクトルが得られた。この処理条件の差異はYBCOにおける酸素

の固体内拡散速度の異方性に関連したものと考えられる。

図13に金属的表面電子構造が得られた(100)軸配向YBCO薄膜を室温、真空中( $\sim 2 \times 10^{-10}$  Torr)に保持した際のUPSスペクトルの時間変化を示す。ここでは表面処理終了時点(30分)を時間原点としている。長時間保持後のスペクトルには結合エネルギー9 eV近傍に弱い構造が認識でき試料表面で反応が若干生起していることが分かるが、フェルミ準位近傍の構造は1600分経過後も処理直後のスペクトルと比べて顕著な差異は認められなかった。低温における機械的処理により得られた単結晶(001)面の金属的表面電子状態を維持するためには試料の低温保持が不可欠であることと比較すると、この結果はビーム処理により清浄化された表面が非常に安定であることを示している。YBCO単結晶(001)劈開面にはCu-O層とBa-O層が混在することが報告されているが、清浄な(100)軸配向薄膜の角度分解X線光電子分光による分析によれば、この薄膜表面がCu-O層で終端されていることが示唆されている<sup>40)</sup>。表面組成が後者の場合、表面劣化の主要なトリガーであるBaが関与する反応が生起しにくくなるため、表面が化学的に不活性となることが予想される。観測された薄膜試料の表面安定性の向上は、この最外原子層の種類と関連すると考えられる。

図14に(100)軸配向YBCO薄膜の清浄化処理直後および室温・真空中・300分経過後のUPSスペクトルを示す<sup>41)</sup>。(図に見られる(110)配向試料の光電子フェルミ端は本研究で初めて観測されたものである。)2eV近傍のピークに対する相対的高さは(100)軸配向試料の数分の1となった。図13、図14はブリルアンゾーンの等価な領域を検出したものであるため、両者の差は、電子構造の異方性に由来するものではなく、表面状態の差異に起因している。また、(110)配向試料のフェルミ端の高さは時間とともに徐々に低下し、300分後には試料表面は僅かな電子状態密度しか

持たなくなり、(100)配向試料表面の安定性と対照的であった。YBCO構造の(110)軸に垂直な陽イオンを含む結晶面には必ずY, Ba, Cuが混在する。このため、単結晶劈開面と同様に(110)表面では反応劣化の進行速度が高いと考えられる。実際、Ba内殻スペクトルには高結合エネルギーを持つ第2成分が測定開始時から僅かながら存在するとともに、その相対強度の時間経過に伴う増大が観測された。即ち、測定開始時から表面の一部が劣化していたことになり、これが価電子帯スペクトルにおける電子状態密度低下の原因となったと言える。化学的活性の高い表面に対しては装置の真空度を更に高める必要がある。

以上のように、YBCOエピタキシャル薄膜表面に関して、その劣化過程が構造に含まれるBaと雰囲気中のH<sub>2</sub>O等の分子の反応に関連していること、表面電子構造の安定性が試料の最外層の種類に依存し、アルカリ土類元素の存在しない表面では劣化が進行し難くなること、活性酸素照射下の熱処理により高い平坦性・金属的電子構造を持つ表面を再生できることが明らかとなった。YBCO系はアルカリ土類中でも反応性の高いBaを構成元素としており、Bi系の表面におけるBi-O面のような劈開性を持つ不活性面が存在しないため、この系の表面劣化の問題は他の高温超電導体のそれを増幅した形で現れていると言える。従って、上述の知見はYBCO系に限らず、高温超電導体表面一般に適用できると考えられる。例えば、高压合成により得られた超電導Cu<sub>0.6</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>12-δ</sub>(Cu-1234)高密度焼結体表面はを真空中・室温で研磨したにより絶縁体化するが、活性酸素ビーム処理を施すことにより高い状態密度を持つ金属状態が再生する事が確かめられており<sup>43)</sup>、上述した手法を用いた表面制御の適用範囲の広さを示している。また、YBCOにおける酸素濃度の上限に対応する表面電子構造が得られたことは、続く還元操作との結合により

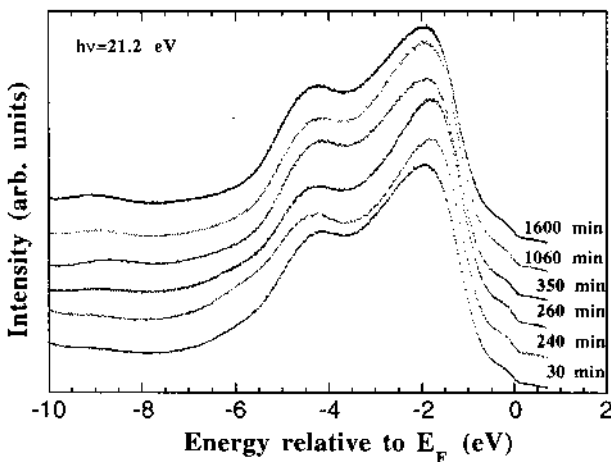


図13 活性酸素により清浄化した(100)軸配向YBCO薄膜の紫外光電子スペクトルの超高真空中・室温保持による変化。

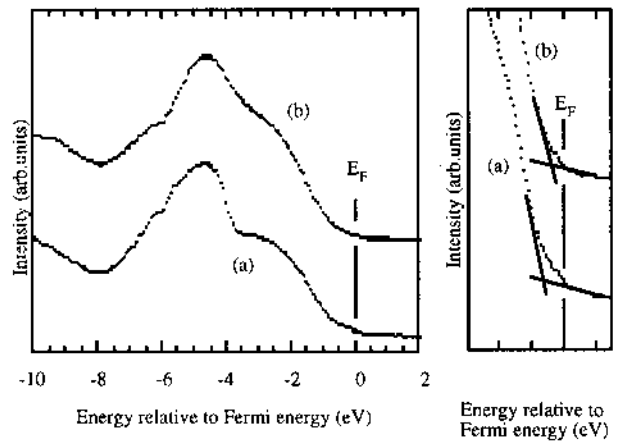


図14 活性酸素により清浄化した(110)軸配向YBCO薄膜の紫外光電子スペクトル。

ドーピングレベルを制御する道が開かれたことを意味している。

### 3.3 デバイス作成への適用

前節で述べた表面制御が高温超電導層表面上に形成される接合構造の特性に及ぼす効果を検討する目的で、本研究では高温超電導体の処理表面上にいくつかの積層構造を試作し、その伝導特性と表面電子状態の関連を調べた。その結果、原子状酸素ビームを用いた処理を施すことにより、その上に形成された接合の特性が顕著に変化する事が見出された。例えば、金属的表面が現れた(100)軸配向 YBCO エピタキシャル薄膜および Cu-1234 高密度焼結体上に室温・その場で Au を蒸着したヘテロ界面では、酸素中加熱などの後処理なしでオーミック特性が得られ、コンタクト抵抗は未処理試料のそれの比で 4 桁以上減少し、それぞれ  $2 \times 10^{-9} \Omega \cdot \text{cm}^2$  以下、約  $1 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}^2$  にまで低下する<sup>40,42,43</sup>。これらの値は、対応する試料形態に関して報告されているコンタクト抵抗における最小のレベルに属する。Au 層形成時には 20-50 程度の試料温度上昇我ともなうが、この結果から金属化された表面および Au 層との界面がこのような環境下でも安定な事が分かる。図 15 に(100)軸配向 YBCO 薄膜の金属的表面上に形成した Pb / Ag / Au / YBCO 接合の液体ヘリウム温度における臨界電流密度と、結合エネルギー約 2 eV の Cu 3d 準位の寄与が大きいピークで規格化した光電子フェルミ端の高さの関係を示す。また、図では臨界電流の磁場依存性の測定によりジョセフソン電流が超電導電流の殆どを占めることが確認されたデータが用いられている。YBCO 薄膜表面領域のフェルミ準位における電子状態密度に対応するフェルミ端高さの増大により接合の電流密度は上昇し、フェルミ端高さが 10% の場合、

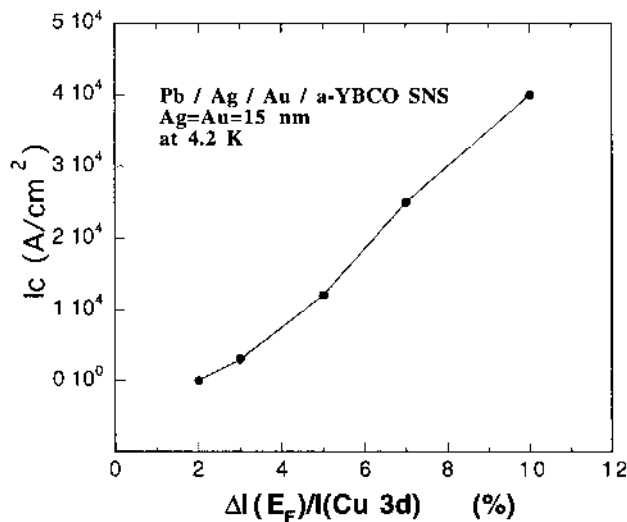


図 15 Pb / Ag / Au / (100)-Y-123 SNS' 接合の臨界電流密度と Y-123 層表面の光電子フェルミ端の高さの関係。

10000 A/cm<sup>2</sup> の大幅に越える現在最高レベルの臨界電流密度が得られる。これらの結果は、高温超電導薄膜表面の電子状態制御が、その上に形成される界面を利用するデバイスの特性向上に直結することを示している。

## § 4 おわりに

銅酸化物高温超電導体の発見直後からスタートした本研究は、薄膜化技術の確立を頭初の課題とし、その後、エピタキシャル配向の制御手法の開発に進み、続いて表面構造・電子状態の評価・制御の研究とその接合プロセスへ適用へと展開した。これらの過程で、(1) オフアクシススパッタリング法の開発とこれによる高 Tc エピタキシャル薄膜 As-grown 形成手法の確立、(2) 薄膜配向制御手法の開発、(3) 薄膜最表面構造「その場」評価技術の開発、(4) 表面電子構造「その場」評価・制御技術の開発、(5) SNS ジョセフソン接合特性と電子状態の関連性の実証、に関する研究を行った。

(1) 膜作製技術の開発においては高酸素雰囲気中の成膜可能、ターゲットと薄膜との間の組成擦れが少ない等の特徴を持つことから、多元系酸化物薄膜の形成に適するオフアクシススパッタリング法を世界に先駆けて開発すると共に、気相反応の診断を基に活性酸素酸素を用いた成膜中「その場」酸化促進法を開発した。これらにより YBCO 等の高 Tc エピタキシャル薄膜を as-grown で得るための技術を確立した。(2) では温度傾斜テンプレート法により、YBCO 系に関してコヒーレンス長の長い(100)、(110)結晶軸が膜面垂直に配向し且つ高 Tc; (100)配向膜 > 89 K, (110)配向膜 > 88 K, を有するエピタキシャル膜を形成するための技術を開発した。(3) では「その場」角度分解 X 線光電子分光法を YBCO 薄膜に適用し、例えば a-軸配向 YBCO 薄膜の最外原子層が Cu-O 層であることを見いだした。(4) では高性能接合に不可欠な超電導層表面における理想的電子状態の実現を目指し、酸素原子ビームを用いた超電導薄膜表面清浄化・電子状態制御技術を開発し、この適用により世界に先駆けて、YBCO 超電導薄膜表面において光電子フェルミ端と低速電子線回折像の同時観測に成功した。このような表面上では化学的安定性の向上も同時に達成され、様々な表面敏感な測定が可能となり低温 STS による超電導オーダーパラメータの対称性の検証など、様々な分野に寄与することができた。(5) では積層型接合の特性と超電導層表面・界面電子構造の関連性の解明に取り組み、超電導層表面のフェルミ準位における電子状態密度が接合の臨界電流密度の支配因子の一つであることを見いだした。この際、上記の制御を用いて状態密度を高めることにより、低接合抵抗や Pb/Ag/Au/YBCO SNS ジョ

セフソン接合において世界最高レベルの諸特性を実現した。

本研究で得られた結果は、YBCO薄膜に関しては固有の超電導状態の詳細な結晶軸依存性の研究及び多様なデバイスデザインのための場を、表面電子状態制御に関しては殆どのホールドープ型酸化物の表面・界面のための手法を提供している。両者とも一部の酸化物超電導物質に関する適用が始められたところであり、このような研究手法は萌芽期にあると言える。これらがより広範な分野に適用されることを期待して結びとしたい。

### 謝 辞

本研究は、平林正之、城 昌利、田中康資、伊豫 彰、徳本 圓、石橋章司(材料科学部)、柏谷 聡、高島 浩、小柳正男(基礎計測部)、赤穂博司(電子デバイス部)、小澤博友(現 沖電気)、松谷勝弘(現 徳山曹達)、杉瀬良二(現 宇部興産)、山本智志(現 日立製作所)、小久保和浩、常盤和靖(現 東京理科大学)、村田恵三(現 大阪市立大)、C. H. Ahn(現 Univ. Geneva)、R. H. Hammond、T. H. Geballe、M. R. Beasley (Stanford Univ.)、L. Alff(現 KoIn Univ.)の各氏の連携のもとに遂行されたものであり、各位の多大な御尽力に感謝いたします。研究の前半では前川 綱、田中一宜(現 融合研)部長に激励・御支援をいただきました。ここに感謝いたします。最後に、現在も引き続き御支援をいただく清水 肇、荒井和雄部長に感謝いたします。

### 参 考 文 献

- 1) Y. Enomoto, T. Murakami, M. Suzuki and M. Moriwaki: Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L1248.
- 2) O. Michikami, H. Asano, Y. Katoh, S. Kubo and K. Tanabe: *ibid.* 26 (1987) L1199.
- 3) N. Terada, H. Ihara, M. Hirabayashi, K. Senzaki, Y. Kimura, K. Murata and M. Tokumoto: *ibid.* 26 (1987) L504.
- 4) H. Koinuma, T. Hashimoto, T. Nakamura, K. Kishio, K. Kitazawa and K. Feki: *ibid.* 26 (1987) L761.
- 5) T. Adachi, K. Hirochi, K. Setsune, M. Kitabatake and K. Wasa: Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 2263.
- 6) U. Uhler and L. Akerlind: Ark. Fys. 19 (1961) 1. Naturwiss. 46 (1959) 488. W. H. Parkinson: Proc. Phys. Soc. 78 (1961) 705.
- 7) N. Terada, H. Ihara, M. Jo, M. Hirabayashi, Y. Kimura, K. Matsutani, K. Hirata, E. Ohno, R. Sugise and F. Kawashima: Jpn. J. Appl. Phys. 27(1988) L639 .
- 8) L. Alff, T. Takashima, S. Kashiwaya, N. Terada, T. Ito, K. Oka, Y. Tanaka, M. Koyanagi and K. Kajimura: Phys. Rev. B55 (1997) R14757.
- 9) S. Kashiwaya, Y. Tanaka, N. Terada, M. Koyanagi, S. Ueno, L. Alff, H. Takashima, M. Tamura and K. Kajimura: J. Phys. Chem. Solids (to be published).
- 10) Y. Tanaka and S. Kashiwaya: Phys. Rev. Lett. 74 (1995) 3451.
- 11) Y. Tanaka and S. Kashiwaya: Phys. Rev. B53 (1996) 9371.
- 12) 例えば "Interfaces in High-Tc Superconducting Systems" (edited by S. L. Shinde and D. A. Rudman, Springer-Verlag, 1994)、高田 進: 応用物理 62 (1993) 443.
- 13) J. Kwo, G. K. Wertheim, M. Gurvitch and D. N. E. Buchanan: Appl. Phys. Lett. 40 (1982) 675.
- 14) 伊原英雄: 応用物理 52 (1983) 10.
- 15) J. M. Becker, C. J. Kircher and J. W. Matthew: IBM J. Res. Dev. 24 (1980) 223.
- 16) W. A. Aarnink, J. Gao, H. Rogalla and A. van Silfhout: Appl. Surf. Sci. 55 (1992) 117.
- 17) P. A. P. Lindberg, I. Lindau and W. E. Spicer: Phys. Rev. B 40 (1989) 6822 .
- 18) R. Liu, C. G. Olson, A.-B Yang, C. Gu, D. W. Lynch, A. J. Arko, R. S. List, R. J. Bartlett, B. W. Veal, J. Z. Liu, A. P. Paulikas and K. Vandervoort: *ibid.* 40 (1989) 2650 .
- 19) G. Frank, Ch. Ziegler and W. Gopel: *ibid.* 43 (1991) 2828.
- 20) R. P. Vasquez, M. C. Foote and B. D. Hunt: Appl. Phys. Lett. 54 (1989) 1060.
- 21) R. P. Vasquez, M. C. Foot, L. Bajuk and B. D. Hunt: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 57 (1991) 319.
- 22) R. P. Vasquez, A. Gupta and A. Kussmaul: Solid State Commun. 78 (1991) 303.
- 23) R. P. Vasquez and R. M. Housley: Physica C 175 (1991) 233.
- 24) N. Terada, K. Tokiwa, H. Ozawa, A. Iyo, S. Ishibashi and H. Ihara: J. Phys. Chem. Solids 56 (1995) 1883.
- 25) J. C. Fuggle and N. Martensson: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 21 (1980) 275.
- 26) Z. X. Shen, P. A. P. Lidberg, B. O. Well, D. S. Dessau, A. Borg, I. Lindau, W. E. Spicer, W. P. Ellis, G. H. Kwei, K. C. Ott, J.-S Kang and J. W. Allen: Phys. Rev. B 40 (1989) 6912 .

- 27) D. E. Fowler, C. R. Brunde, J. Lerczak and F. Holtzberg: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 52 (1990) 323.
- 28) R. P. Vasquez: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 56 (1991) 217.
- 29) P. Steiner, S. Hufner, A. Jungman, S. Junk, V. Kinsinger, I. Sender, W. R. Thiele, N. Backes and C. Politis: Physica C 156 (1988) 213.
- 30) R. P. Vasquez and W. L. Olson: Physica C **177** (1991) 223.
- 31) M. Jo, N. Terada, H. Hirabayashi, S. Ohashi, K. Matsutani, R. Sugise and H. Ihara: Proc. Int. Meeting Materials Research Society (1988, Tokyo).
- 32) 山本秀樹, 内藤方夫, 佐藤寿志: 第57回応用物理学学会学術講演会予稿 8a-KB-9 (1996).
- 33) R. P. Vasquez: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 66 (1994) 241.
- 34) R. Liu, B. W. Veal, A. P. Panlikas, J. W. Downey, H. Shi, C. G. Olson, C. Gu, A. J. Arko and J. J. Joyce: Phys. Rev. B 45 (1992) 5614.
- 35) A. J. Arko, R. S. List, R. J. Bartlett, S.-W Cheong, J. Thompson, C. G. Olson, A.-B Yang, R. Liu, C. Gu, B. W. Veal, Z. Liu, A. P. Paulikas, K. Vandervoort, K. Claus and J. C. Campuzano: *ibid.* 40 (1989) 2268 .
- 36) S. Tanaka, T. Nakamura, M. Iijima, N. Yoshida, S. Takano, F. Shoji and K. Oura: Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 3637.
- 37) H. Asano, M. Asahi and K. Kimachi: Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 39.
- 38) N. Terada, C. H. Ahn, D. Lew, Y. Suzuki, K. E. Kihlstrom, K. B. Do, S. B. Arnason, T. H. Geballe, R. H. Hammond and M. R. Beasley: Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 2581.
- 39) R. Claessen, G. Mante, A. Huss, R. Manske, M. Skibowski, Th. Wolf and J. Fink: Phys. Rev. B 44 (1991) 2399.
- 40) N. Terada, S. Ishibashi, M. Jo, M. Hirabayashi, H. Ihara and S. Yamamoto: Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 2967.
- 41) H. Ozawa, N. Terada, S. Kashiwaya, H. Takashima, M. Koyanagi and H. Ihara: IEEE Trans. Appl. Supercond. 7 (1997) 2161.
- 42) N. Terada, C. H. Ahn, D. Lew, Y. Suzuki, K. E. Kihlstrom, K. B. Do, S. B. Arnason, T. H. Geballe, R. H. Hammond and M. R. Beasley: Physica C 235-240 (1994) 1061.
- 43) N. Terada, A. Iyo, H. Ihara, K. Tokiwa and H. Ozawa: IEEE Trans. Appl. Supercond. 7 (1997) 2157.  
(1999. 2.12 受付)