

積層型ジョセフソン接合作製プロセスに関する研究

2001年3月

岩手大学大学院工学研究科

電子情報工学専攻

若菜裕紀

①

目次

要旨

謝辞

積層型ジョセフソン接合作製プロセスに関する研究

2001年3月

岩手大学大学院工学研究科

電子情報工学 専攻

若菜 裕紀

目次

1. 序論	1
1.1 はじめに	1
1.2 本研究の目的及び構成	10
2. $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の配向制御	12
2.1 はじめに	12
2.2 実験方法	13
2.3 a 軸配向膜のエピタキシャル成長	18
2.4 PBCO テンプレート層を用いた高品質 a 軸配向膜の作製	31
2.5 まとめ	45
3. $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の熱処理効果	46
3.1 はじめに	46
3.2 実験方法	47
3.3 低酸素雰囲気中での劣化	50
3.4 純酸素雰囲気中での熱処理	53
3.5 活性化酸素プラズマ中での熱処理	64
3.6 まとめ	72
4. バリア形成技術とトンネル接合の作製	73
4.1 はじめに	73
4.2 実験方法	76
4.3 バリア層の形成	85
4.4 表面形態	90
4.5 接合特性	94
4.6 まとめ	97

5. 結論	98
4.1 はじめに	98
4.2 $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の配向制御	98
4.3 $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の熱処理効果	99
4.4 バリア層の形成技術とトンネル接合の作製	100

謝辞	102
----	-----

参考文献	103
------	-----

論文リスト	109
-------	-----

1 序論

1.1 はじめに

1911年、H. Kamerlingh-Onnesによって水銀 ($T_c=4.2$ K) の超伝導現象が発見されて以来、より高い T_c を示す物質の探索が押し進められてきた。その後、1986年、IBM チューリッヒ研究所の J. G. Bednorz と K. A. Müller により 30 K 付近に T_c を有する酸化物超伝導体 (La-Ba-Cu-O 系化合物)[1] が発見された。この材料の超伝導性が、東京大学の田中昭二教授らの研究グループによって確認されるやいなや、新しい酸化物高温超伝導体を探索する研究が世界的規模で広がっていった。翌1987年には、米国ヒューストン大学の C. W. Chu [2] により T_c が液体窒素温度 (77.3 K) を越える $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO; $T_c=90$ K) が発見され、1988年に入ると Bi-Sr-Ca-Cu-O 系や Tl-Ba-Ca-Cu-O 系など 100~130 K で超伝導性を示す材料が発見されるようになった。(図 1. 1)

1986年の酸化物高温超伝導体の発見以来、超伝導エレクトロニクス応用に向けた研究も着実に進んできている。超伝導の応用は、電気抵抗ゼロ、マイスナー効果、低い高周波損失、非分散性、ジョセフソン効果など超伝導特有の性質を利用するものである。その代表的な応用としてデジタル機器応用、マイクロ波機器応用、センサ応用などが挙げられ、すでに幾つかが実用段階に達している。また、この超伝導応用には、その物質の T_c 以下まで温度を下げる必要があり、冷却技術の発展も必要不可欠となっている。そのため、液体窒素温度以上の T_c を有する酸化物高温超伝導体が発見されてからは、冷却負荷の軽減、及び T_c の向上による一層の高性能化が期待され、実用化を目的とした研究が現在でも数多くなされている。

超伝導体を用いた応用には多様なものがあるが、特に非線形動作するジョセフソン接合素子等が期待されている。ジョセフソン接合は、1962年にイギリスのオックスフォード大学の大学院生であった B. D. Josephson [4] によって BCS 理論から予測され、それは微小間隔にある超伝導体間を電子対がトンネルし、その際、電圧を発生しない可能性を指摘したことであった。量子効果を基本原理としているジョセフソン素子は、半導体素子には無い新しい機能、あるいは非常に優れた性能をエレクトロニクスにもたらす可能性を有する。その代表的な特徴は高速性、高感度性、高精度性である。

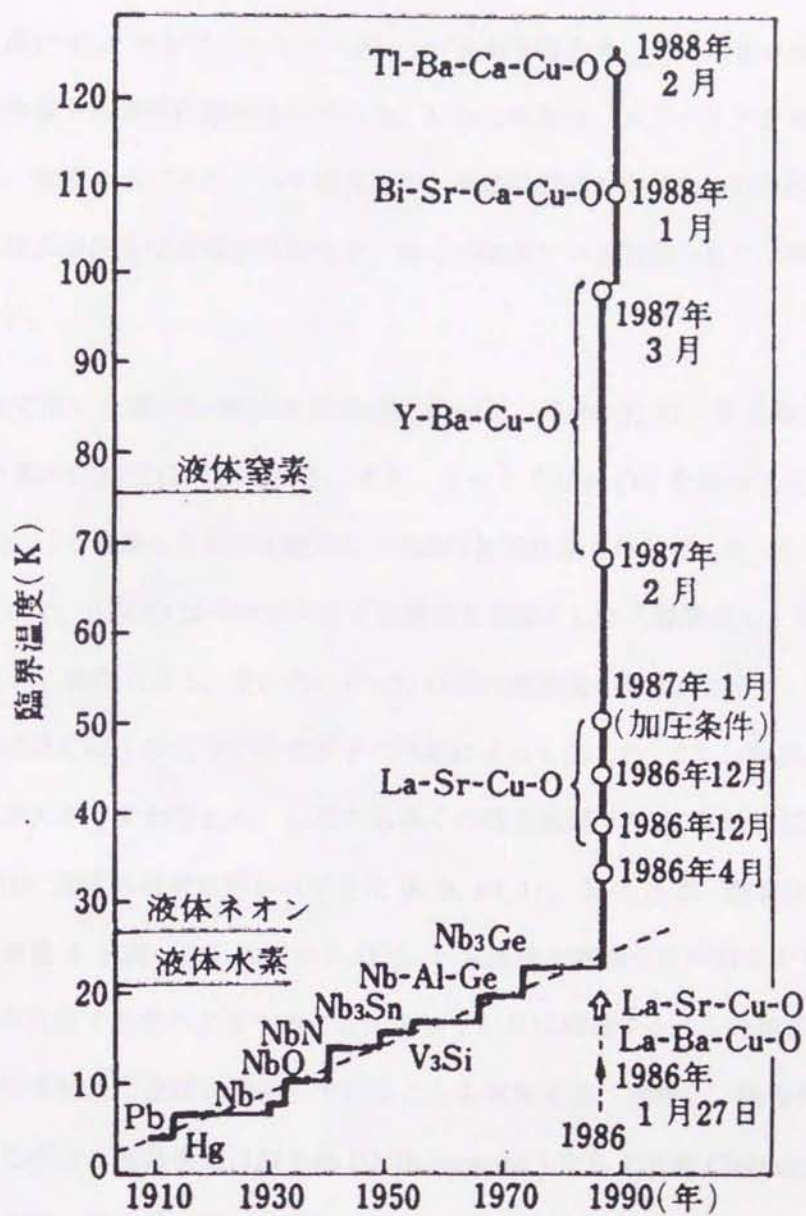


図 1.1 超伝導体の転移温度の時代的推移 文献 [3]

超伝導体/絶縁体/超伝導体 (SIS) 型ジョセフソン接合素子は、初期にはスズや鉛金属等 [5] の比較的融点が低く加工しやすい超伝導金属を用いて作製されたが、超伝導のデジタル機器応用の進展に伴い、高融点金属の Nb や NbN [6, 7] が用いられるようになった。そして、酸化物高温超伝導体は高い T_c と大きなエネルギーギャップを有するため、その用途は広く従来より高性能なトンネル接合素子の実現が期待されている。しかしながら、人工バリアを用いたジョセフソン接合の研究は、薄膜のエピタキシャル成長技術、薄膜の配向方位制御や再現性、格子整合度、基板材やバリア材の選択及び積層化技術など、多くの解決すべき問題が有り、未だ完全なものは実現されていない。

本研究で用いた酸化物超伝導体 $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (EBCO) は、良く知られた超伝導体である YBCO と基本的性質は同じである。また、イットリウム (Y) を他のランタノイド元素 (R: Eu, Nd, Sm etc.) で置換したものを総称して RBCO(123) 系と呼んでいる。この EBCO の結晶構造を図 1. 2 に示す。EBCO はペロブスカイト構造を基礎とした三層構造をとり、銅のサイトに Cu(I) と Cu(II) の二種類がある。その内の Cu(I)-O 面は酸素量の変化が大きく、酸素欠損量 δ ($0 \leq \delta \leq 1$) のほとんどが Cu(I)-O 面上の酸素原子の移動によって生じる。また、酸素欠損量 δ の変化により超伝導性が大きく変わるため、以前から多くの研究機関で YBCO 系超伝導体について酸素量と超伝導特性に関する研究が行われてきた [8, 9, 10, 11]。図 1. 3 は、酸素分圧 (P_{O_2}) と温度に対する酸素欠損量 δ を調べたものである [12]。一定温度で酸素分圧が減少すると δ の値が増加、又は一定酸素分圧で温度が上昇することによっても δ は増加する。この結果は、熱処理温度と酸素分圧が超伝導特性に密接に関係していることを意味する。実際に、酸素欠損量 δ が 0 から 1 まで変化する場合、結晶構造は斜方晶 (Orthorhombic) から正方晶 (Tetragonal) へ構造相転移し、この時の温度と酸素量の関係を図 1. 4 に示す [13]。斜方晶から正方晶への構造相転移は酸素量 $x=6.5$ ($\delta=0.5$) を境に酸素分圧の減少と共に相転移温度が低温に移行する。また、この時の a 軸、b 軸の酸素占有率を粉末中性子線回折法により調べた結果が図 1. 5 に示されている [13]。この図から 300°C 以下ではほとんどの酸素が b 軸サイト ($0, \frac{1}{2}, 0$) を占有しているものの、温度上昇に伴い全占有率は減少し b 軸サイトの占有率も減少する。それに伴い空であった a 軸サイト ($\frac{1}{2}, 0, 0$) に徐々に酸素が入り始めた。温度が 700°C で以上で、それぞれの占有率が等しくなり正方晶に移

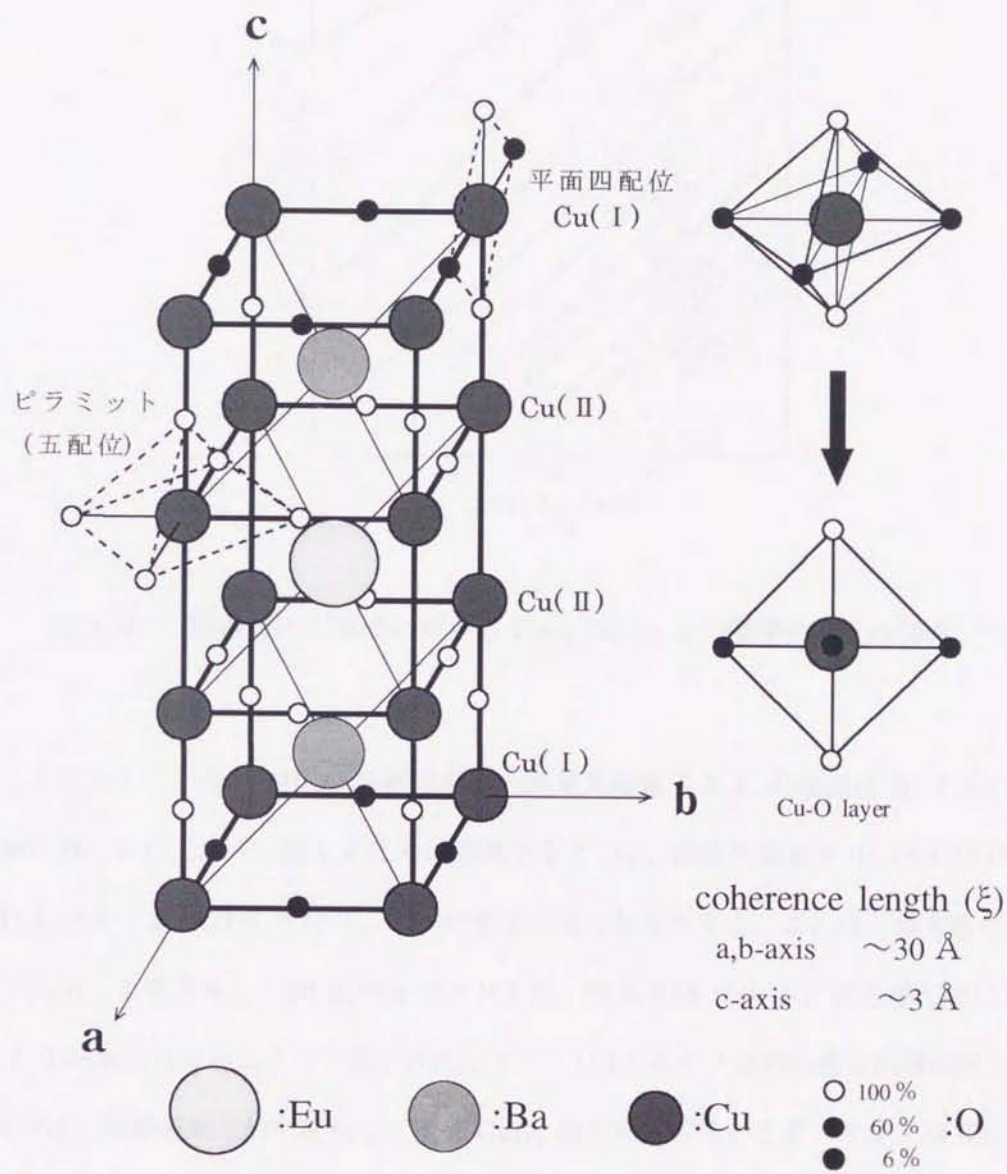


図 1.2 EBCO の結晶構造

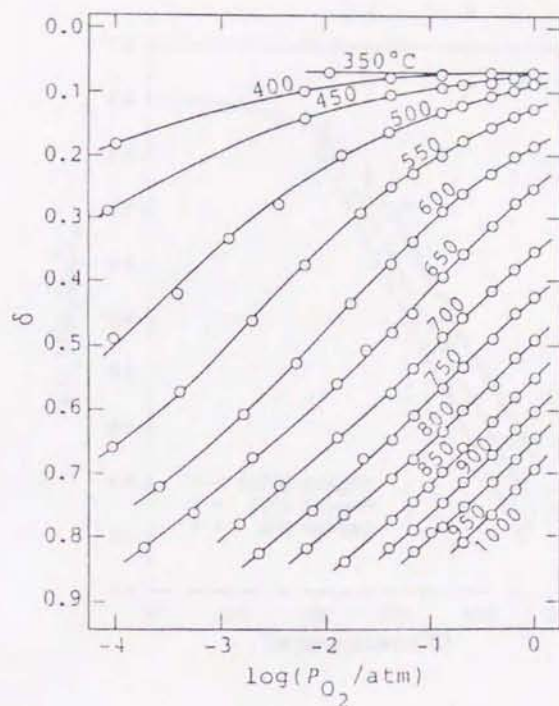


図 1.3 酸素分圧と温度に対する $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の酸素欠損量の関係。文献 [12]

ることを示している。YBCO 系超伝導体の酸素欠損量 δ と T_c の関係は R. J. Cava らによって詳細に調べられており、図 1.6 にその結果を示す [14]。酸素欠損量が $0 \leq \delta \leq 0.2$ の時、 $T_c \sim 90 \text{ K}$ 、 $0.3 \leq \delta \leq 0.4$ で $T_c \sim 60 \text{ K}$ となり、二つの平坦な部分が存在する。これは、斜方晶において二つの相があることを意味し、90 K 相をオルソ I 相、60 K 相をオルソ II 相と呼んでいる。図 1.7 は H. F. Poulsen [15] らによって提示されたオルソ I 相とオルソ II 相の構造的モード図である。オルソ I 相では、酸素が規則的に配列し一次元 CuO_x 鎖を形成しているが、オルソ II 相は一次元 CuO_x 鎖が一つ置きに並んで構造を呈している。このようなオルソ I 相とオルソ II 相の存在が、酸化物超伝導体の超伝導特性と密接に関係している。以上の研究報告から、YBCO 系超伝導体における酸素と熱による影響を明らかにし、結晶構造中に効果的に酸素を取り込むことが重要となる。

また、YBCO 系超伝導体のみならず酸化物高温超伝導体は、結晶構造、電流輸送特性に強い異方性を有することが知られている。SIS 型ジョセフソン接合実現を困難にする一つの要因に、超伝導電子対の相互作用を及ぼす距離であるコヒーレンス長 (ξ) が非常に短いことが挙げられ

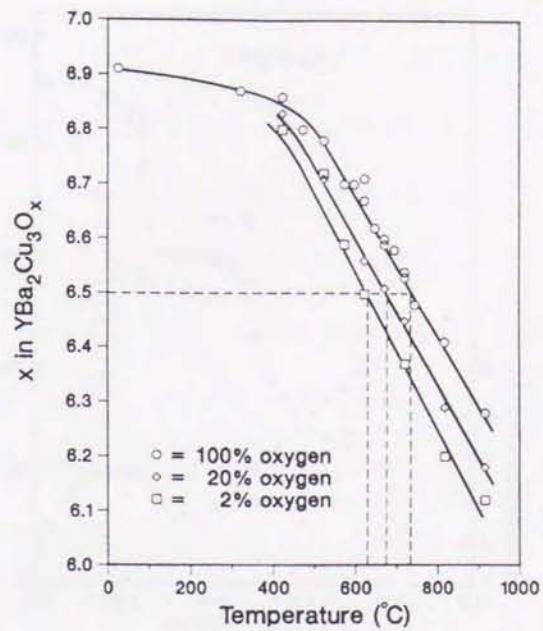


図 1.4 100%O₂、20%O₂-80%Ar、2%O₂-98%Ar のガス雰囲気中における YBa₂Cu₃O_x の熱処理温度と酸素含有量の関係、及びそれぞれの酸素分圧における YBa₂Cu₃O_{6.5} 付近で生じる斜方晶から正方晶への相転移温度。文献 [13]

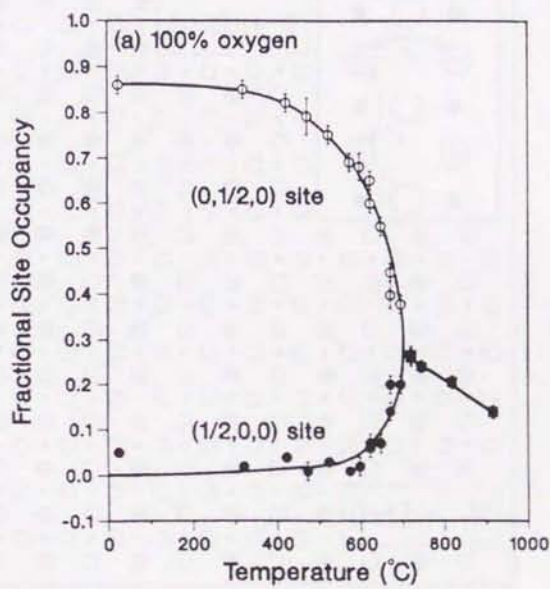


図 1.5 100%O₂ ガス雰囲気中での熱処理温度と YBa₂Cu₃O_{7-δ} における (0,1/2,0) サイトと (1/2,0,0) サイトの酸素占有率の変化。文献 [13]

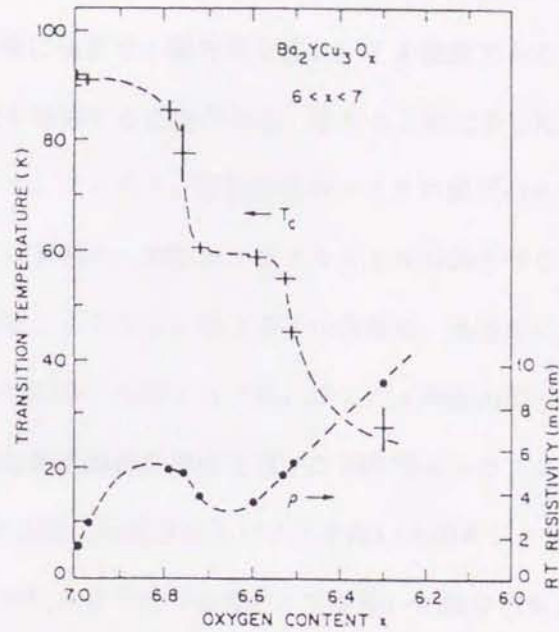


図 1. 6 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($6.3 \leq x \leq 7$) の抵抗率と超伝導転移温度の酸素含有量に対する依存性。文献 [14]

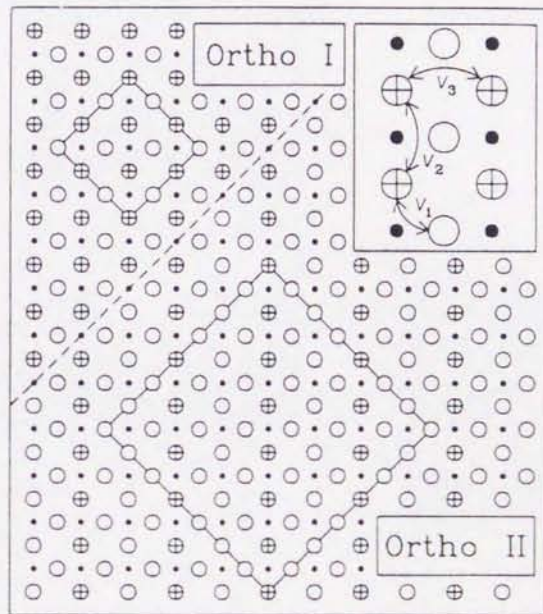


図 1. 7 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 内の CuO 面における二種類の斜方晶系酸素配列 (オルソ I、オルソ II) の模式図。文献 [15]

る。YBCO 系のコヒーレンス長は、キャリア伝導面である CuO_2 平面方向 (a,b 方向) の $\xi_{a,b}$ で $30\sim 40 \text{ \AA}$ 、 CuO_2 平面に垂直な c 軸方向で $\xi_c=3\sim 7 \text{ \AA}$ 程度である。そのため、目的のデバイスにより任意に成長方位を制御する必要がある。図 1.8 上部に示した電流を基板面に対し平行に流す応用として、アンテナ、フィルタ、遅延線等のマイクロ波デバイスへの応用が挙げられる。これらのデバイス実現には薄膜を c 軸配向エピタキシャル成長させることが必要となる。また、本研究の狙いとする積層型ジョセフソン接合素子の作製は、基板面に対し垂直に電流を流す必要があり、コヒーレンス長の関係から図 1.8 下部に示した a 軸配向膜のエピタキシャル成長が必要不可欠となる。現在、酸化物高温超伝導体を用いた SIS 型ジョセフソン接合の研究は、層状構造を持つ Bi 系の結晶内部で自然に形成されたバリアを用いる固有ジョセフソン接合 [16, 17, 18] や、Ar イオンなどで界面を劣化させて行う改質バリアを用いた接合 [19, 20] について多数行われている。



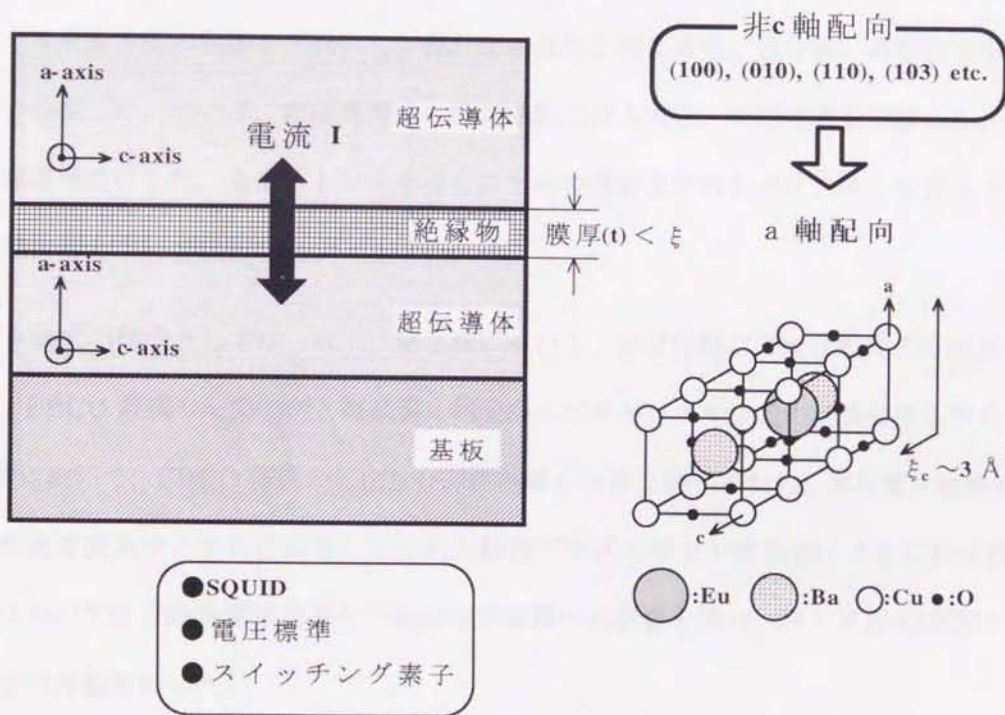
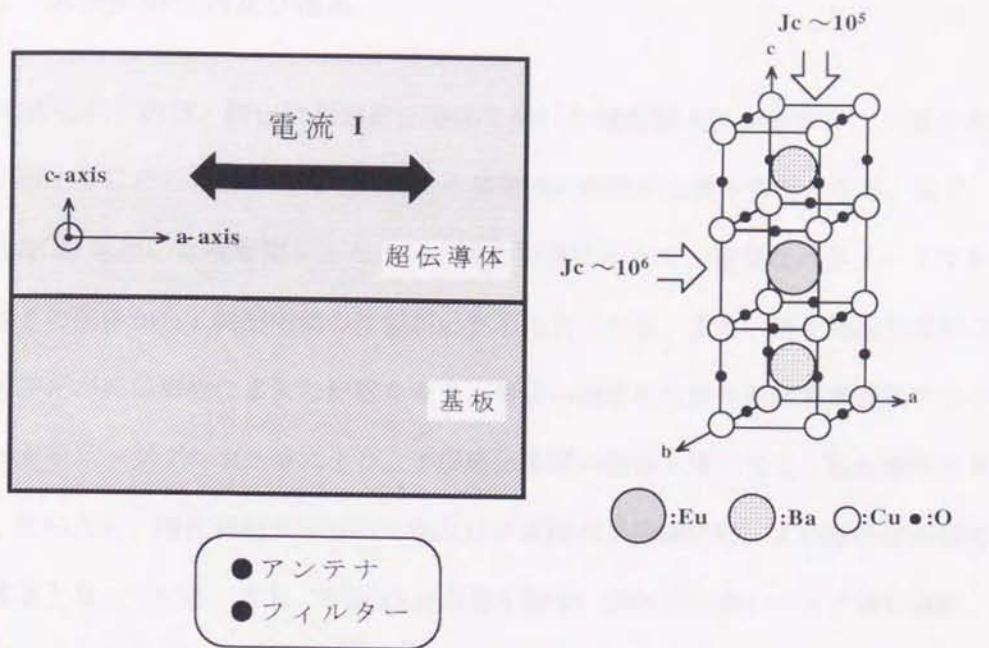


図 1.8 酸化物超伝導体の成長方位別の応用例

1.2 本研究の目的及び構成

本研究の目的は、酸化物高温超伝導体を用いた積層型 SIS ジョセフソン接合素子の実現であり、図 1.9 に示した各プロセスにおける諸問題の解決が必要不可欠となる。先ず、酸化物超伝導体 EBCO を用いた積層型ジョセフソン接合実現にとって、重要なパラメータであるコヒーレンス長 ξ の関係から a 軸配向膜の作製が必要不可欠となる。また、酸化物超伝導体は、僅かな酸素量の変化が超伝導性に多大な影響を与え、薄膜の積層化に伴う低酸素雰囲気中での高温プロセスやパターニングプロセス等により、下層超伝導層の酸素欠損が生じ、超伝導性を著しく低下させる。そのため、酸化物超伝導体の劣化及び回復機構を明確にし、より有効な回復処理技術の確立が重要となっている。また、EBCO との格子整合、濡れ性が良いバリア材の選択、及び下層超伝導層の劣化を抑制するバリア形成技術の確立も必要となる。

本研究では、マグネトロンスパッタリング法を用いて薄膜のエピタキシャル成長、エピタキシャル成長方位の制御を可能にし、優れた結晶性と超伝導性、及び高い再現性を有する a 軸配向膜を作製した。ついで、超伝導薄膜の酸素離脱に伴う劣化、回復機構を明確にし、劣化膜を完全に回復可能にした。また、トンネル接合のための積層化技術をバリア材と本研究で実現した回復処理技術を用いて検討した。

本論文の構成としては、以下、第 2 章において、接合作製に必要な配向方位成長を実現するため、EBCO 薄膜の配向制御と高品質 a 軸配向エピタキシャル成長の成長条件を明らかにした。第 3 章において、EBCO 薄膜の劣化及び回復機構を詳細に調べるため、高品質 c 軸配向膜を用いて、純酸素雰囲気中と独自に開発した活性化酸素プラズマ中での熱処理による比較検討を行った。4 章においては、絶縁層堆積時の下層超伝導薄膜への影響を調べ、バリア形成技術について検討し接合の作製を行った。

アプローチ

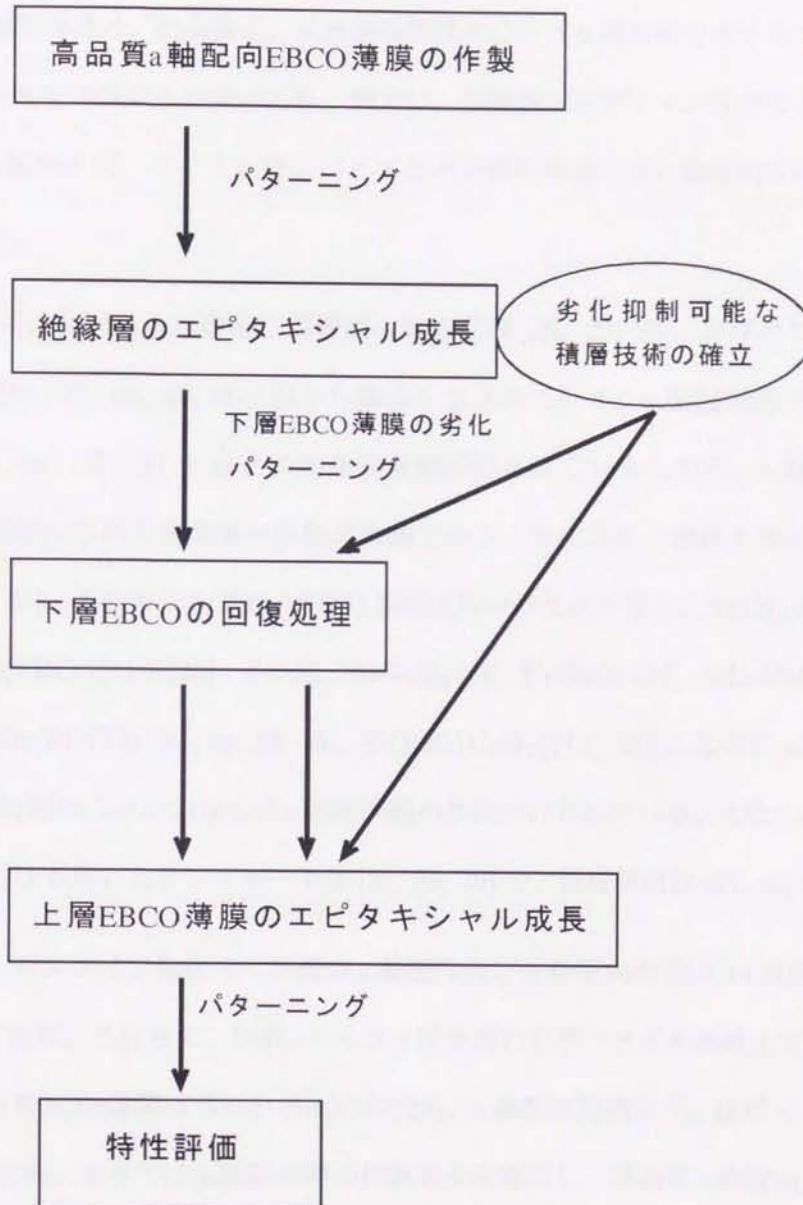


図 1.9 接合作製プロセスのフローチャート

2 EuBa₂Cu₃O_{7-δ} 薄膜の配向制御

2.1 はじめに

酸化物超伝導体は、結晶構造、電流輸送特性共に大きな異方性を有するため目的のデバイスに合わせ配向性を制御する必要がある。例えば、積層型ジョセフソン接合などの縦型デバイスには a 又は b 軸配向成長、マイクロ波デバイスなどの横型構造には c 軸配向成長させることが必要不可欠となる。

YBCO 系における酸化物超伝導薄膜の配向制御 [21, 22, 23]、及びエピタキシャル成長に関する研究 [24, 25, 44, 45] は以前から数多くなされている。c 軸配向膜の作製に関する研究では [26, 27, 28, 47]、90 K 以上の高品質薄膜が得られているものの、a 軸配向の場合、低い成長温度の関係から高品質薄膜の作製が困難である。そのため、現在も多くの研究がなされている [29, 30, 31]。その中で SrTiO₃(STO) 基板を用いたものが多く、STO(100)\YBCO(100) [32]、STO(110)\YBCO(110) [33]、その他、NdGaO₃ [31]、PrGaO₃ [34]、SrLaGaO₄ [35]、Gd₂CuO₄ [36]、PrBa₂Cu₃O₇(PBCO) [37, 38, 39, 46]、Si(100)\CeO₂(110) [40] 上などに a 軸配向、(110) 配向あるいは (103) 配向などいわゆる非 c 軸配向膜の作製が行われている。また、a 軸配向膜の高品質化には、PBCO を用いたテンプレート法 [37, 38, 39] や、温度傾斜法 [41, 42] 等が用いられている。

我々は、サファイア基板上に良質の c 軸配向及び a 軸配向の EBCO 薄膜の作製を目的に研究を展開して来た。これまで、CeO₂ バッファ層を用いたサファイア基板上で、 $T_{ce}=91.7$ K の良質な c 軸配向 EBCO 薄膜は得られるものの [28]、a 軸配向薄膜の T_{ce} は低く 72.0 K 程度であった [43]。そのため、本章では a 軸配向膜の作製条件を検討し、高品質 a 軸配向 EBCO 薄膜の作製を行った。

2.2 実験方法

薄膜の作製には、三連マグネトロンスパッタリング装置を用いた。酸化物超伝導薄膜を作製する上でマグネトロンスパッタリング法の優位な点は、マグネトロンの効果により高密度プラズマが生成され高速スパッタリングが可能であり、比較的lowガス圧でも成膜可能である。また、対向ターゲットマグネトロンスパッタリング法を用いることによって均一化、大型化が実現可能となる。図 3. 1 に本研究で用いた薄膜作製装置の概略を示す。本装置は、ターゲット表面から基板までの高さ (H_{t-s})、ターゲット中心からの off-center 距離 (D_{on-off}) を in-situ で自由に変更可能である。また、基板ホルダーに回転機構が備え付けてあり、それにより均一な薄膜の作製が可能となる。薄膜作製用電源として導電体物質には dc 電源が、絶縁体物質には rf 電源が接続されている。また、ターゲットとチャンバーは循環水により冷却され、ターゲットと基板間にはプリスパッタリングを行うためのシャッターが取り付けられている。スパッタガスの流量とガス混合比は、Mass Flow Controller (MKS instrumentinc. 製 Model 247c) で制御し、ガス圧はメインバルブで調節した。真空度は、ピラニーゲージとシュルツゲージによって測定した。本実験で使用した基板は、サファイアの R 面 (1 $\bar{1}$ 02) でカットした R-Al₂O₃ であり、このサファイア基板 (図 2. 2) と EBCO 薄膜の相互拡散を防止するためのバッファ層として CeO₂ (図 2. 3) を用いた。

本実験でバッファ層として用いた CeO₂ 膜は、厚さ 6 mm、75φ の焼結ターゲットから、7 Pa (Ar+7.0%O₂) の混合ガス雰囲気中、基板温度 (T_s) 650°C、 D_{on-off} =3.5 cm、 H_{t-s} =6.0 cm の成膜条件で作製され、CeO₂ 膜は全て (001) 配向を示した。この時の CeO₂ バッファ層の膜厚 (t) を a 軸配向 EBCO 薄膜のパラメータとした。EBCO 薄膜は、厚さ 6 mm、86φ の焼結ターゲットから、7 Pa 雰囲気中での酸素濃度 (%)、 T_s を作製パラメータとし、 D_{on-off} =6.5 cm、 H_{t-s} =4.0 cm の空間配置で a 軸配向膜の作製を行った。

次に a 軸配向 EBCO 薄膜の高品質化を二つの手法を用いて検討した。一つは、薄膜成長中に T_s を上昇させ高品質化を図る温度傾斜法であり、この時の作製パラメータは、種層 (seed layer) の膜厚 (t_s)、 T_s 、種層堆積後から本スパッタ開始までのプラズマ停止時間を用いた。もう一つは、PBCO をテンプレート層として用いる手法である。まず、a 軸配向 PBCO テンプレート層の成

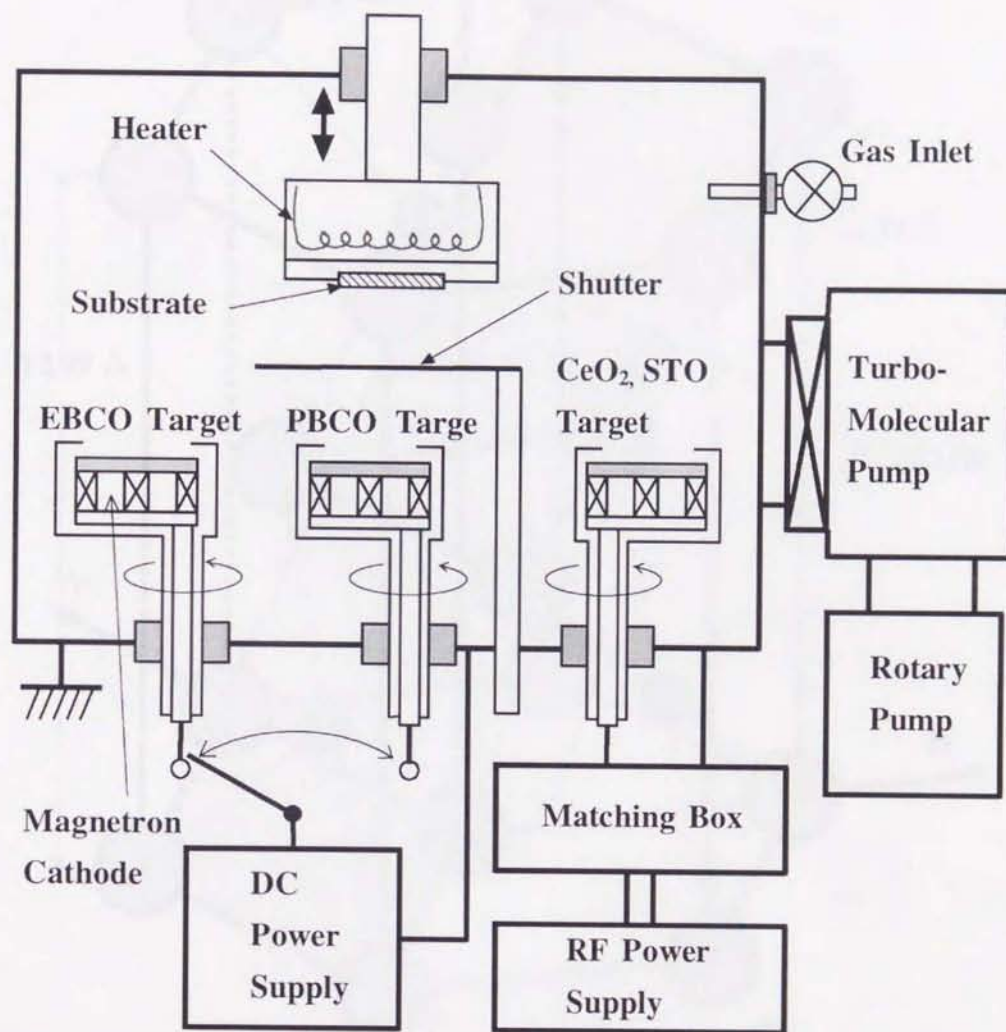
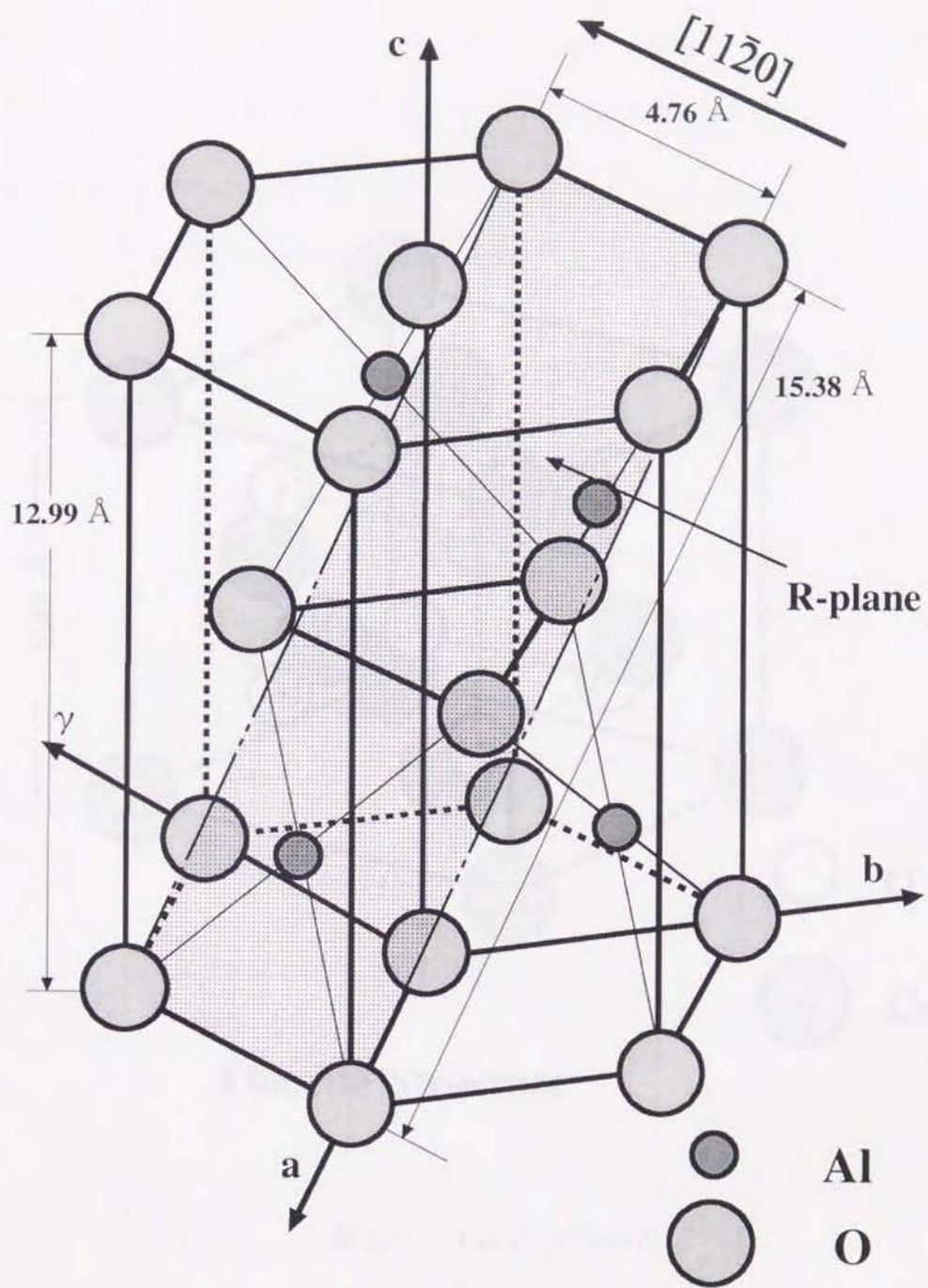
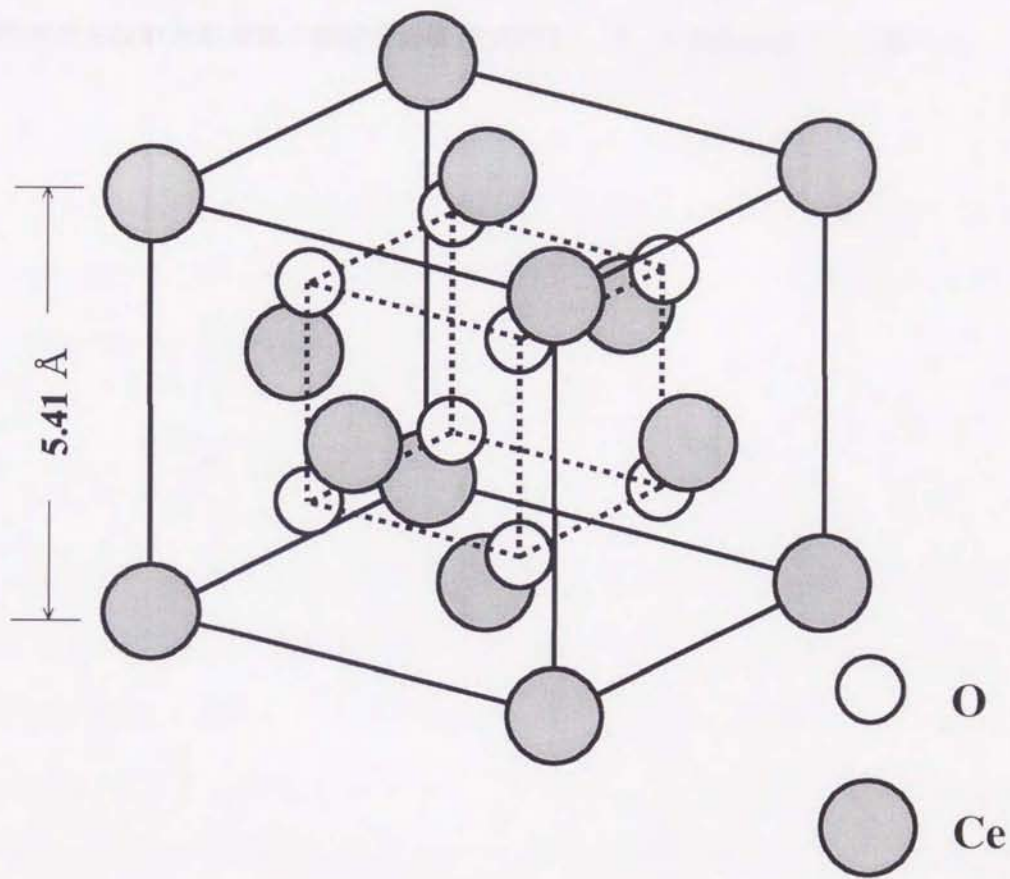


図 2.1 三連ターゲット付きマグネトロンスパッタリング装置の概略



Corundum Structure

図 2.2 R カットサファイアの結晶構造



Fluorite Structure

図 2.3 CeO_2 の結晶構造

膜速度 (R_d)、 T_s 、膜厚 (t) などの作製パラメータによる最適化を行い、膜厚 50 Å の CeO_2 バッファ層を用いたサファイア基板にエピタキシャル a 軸配向 PBCO テンプレート層を作製した。次に PBCO テンプレート層上に、高品質 a 軸配向 EBCO 薄膜の作製を試みた。

作製した薄膜は、結晶性と配向性を θ - 2θ X 線回折装置、表面形態を原子間力顕微鏡 (AFM)、面内配向性を反射型高速電子線回折装置 (RHEED)、 T_{ce} を直流四端子法で調べた。

2.3 a軸配向膜のエピタキシャル成長

2.3.1 酸素濃度と基板温度依存性

サファイア基板上に、 CeO_2 バッファ層の膜厚を 50 \AA と一定として EBCO 薄膜の作製を行った。その時の酸素濃度と T_s と配向性の関係を図 2.4 に示す。酸素濃度の上昇は、単相 a 軸配向膜の成長する T_s を上昇させた。しかし、酸素濃度の上昇に伴い表面粗さ (R_z :30 点平均粗さ) は、 $7.5\% \text{O}_2$ で 180 \AA 、 $15\% \text{O}_2$ で 220 \AA 、 $20\% \text{O}_2$ で 240 \AA 、 $30\% \text{O}_2$ で 350 \AA と 20% 以上で急激に粗くなる傾向を示した。他の研究機関においても、酸素濃度と表面起伏の関係について報告されており [39]、この実験結果において同様な傾向が見られた。そのため本研究での a 軸配向膜の作製条件を酸素濃度 20% 、 $T_s=600^\circ\text{C}$ とした。

2.3.2 CeO_2 バッファ層の膜厚依存性

$\text{Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}02)$ 上の CeO_2 バッファ層の膜厚が上層 EBCO に与える影響を調べるため、様々な膜厚の CeO_2 バッファ層上に 2000 \AA の EBCO 薄膜を $T_s=600^\circ\text{C}$ で堆積させた。その時の CeO_2 バッファ層の膜厚による EBCO の T_{ce} の変化を図 2.5 に示す。 CeO_2 の膜厚が、 $50\sim 100 \text{ \AA}$ で $T_{ce}=72 \text{ K}$ 、 $400\sim 500 \text{ \AA}$ で $T_{ce}=35 \text{ K}$ 、 $750\sim 800 \text{ \AA}$ で $T_{ce}=70 \text{ K}$ となり、ふたこぶ型の特性が得られた。この結果から、 CeO_2 の膜厚に対して異なる二相の EBCO 薄膜の成長が考えられた。そこでこのふたこぶ型の特性を明らかにするため、X 線回折装置を用いて配向性を調べた。膜厚 $t=50 \text{ \AA}$ 、 400 \AA 、 750 \AA の CeO_2 上に EBCO を堆積した時の X 線回折パターンを図 2.6 に示す。膜厚が 50 \AA の CeO_2 上の EBCO 薄膜の回折パターンは、基板の $(1\bar{1}02)$ 、 $(2\bar{2}04)$ のピークの他に EBCO の (100) 、 (200) ピークが観測され、a 軸配向 EBCO 薄膜の成長が確認された。膜厚が 400 \AA の CeO_2 上の EBCO 薄膜の回折パターンは、基板ピークの他に、 CeO_2 の膜厚増加に伴う CeO_2 の (001) 、 (002) ピークが観測され、EBCO 薄膜では (100) と (110) 配向ピークが観測された。 CeO_2 バッファ層の膜厚が 400 \AA の時、EBCO 薄膜は (100) と (110) 配向の混相であった。 CeO_2 の膜厚が 750 \AA においては、基板と CeO_2 ピークの他に、EBCO (110) 配向のピークのみが観測された。以上の結果から、 CeO_2 バッファ層の膜厚 (t) と EBCO 薄膜の X 線回折の強度比 (α) の関係

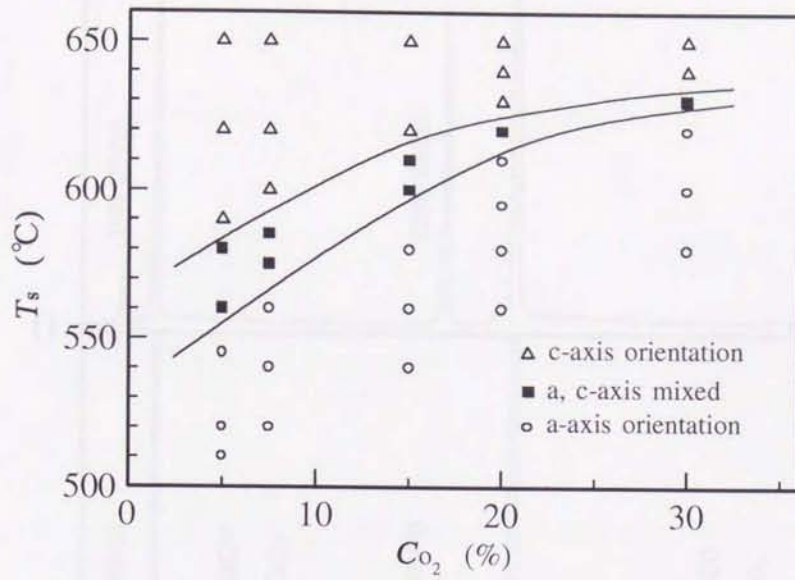


図 2.4 酸素濃度と基板温度による EBCO 薄膜の成長方位関係

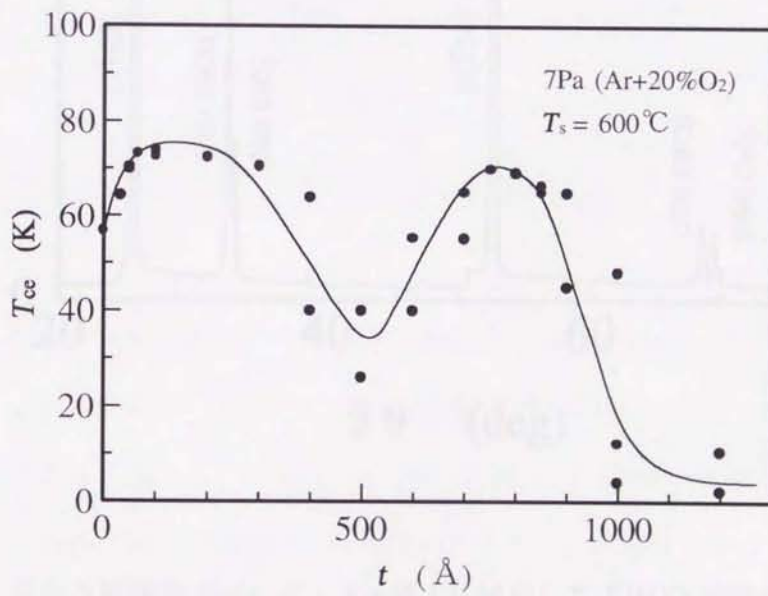


図 2.5 CeO_2 バッファ層の膜厚による EBCO 薄膜の T_{ce} 依存性

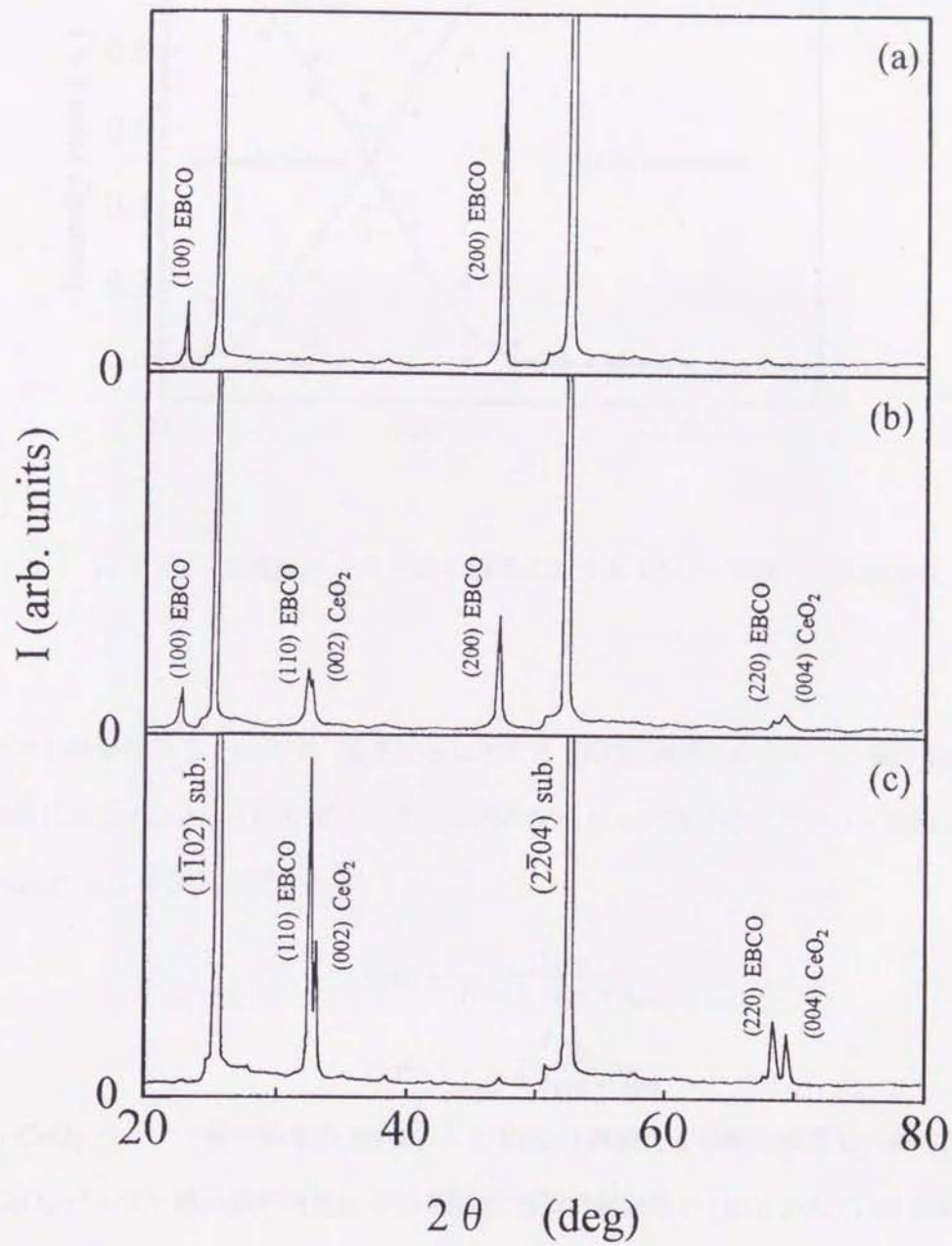


図 2. 6 異なる膜厚の CeO_2 バッファ層上に成長した EBCO 薄膜の X 線回折パターン
 (a) $t=50 \text{ \AA}$ 、(b) $t=400 \text{ \AA}$ 、(c) $t=750 \text{ \AA}$

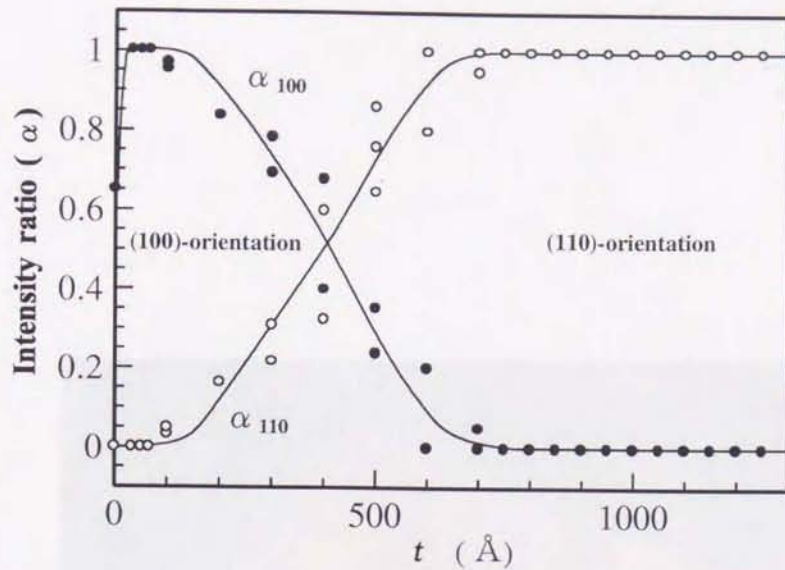


図 2.7 CeO₂ バッファ層の膜厚に対する EBCO 薄膜の配向依存性

を調べその結果を図 2.7 に示す。強度比 α は求める EBCO 薄膜の配向ピーク強度 (Intensity) を、X 線回折による (100) と (110) ピークとその他の配向ピーク強度の和で割って算出したものであり、 α_{100} と α_{110} は次式で表される。

$$\alpha_{100} = \frac{I_{100}}{I_{100} + I_{110} + I_{etc.}} \quad (1)$$

$$\alpha_{110} = \frac{I_{110}}{I_{100} + I_{110} + I_{etc.}} \quad (2)$$

図から CeO₂ バッファ層の膜厚が 30~80 Å で EBCO 薄膜は a 軸配向成長し、80~700 Å の領域では CeO₂ バッファ層の膜厚増加に伴い EBCO 薄膜の配向性が (100) から (110) 配向に転移する傾向が見られ、膜厚が 700 Å 以上になると EBCO 薄膜は (110) 配向成長していることが確認された。これは、CeO₂ の膜厚増加に伴う表面起伏によるものと推測される。また、サファイア基板と CeO₂ のわずかな格子不整合により、CeO₂ の膜厚を 700 Å 以上にするると竹状の表面形状を持つことがわかっている [28]。以上のことが主な原因の一つであると考えられる。

次に単相領域であった CeO₂ の膜厚 $t=50$ Å、750 Å 上に堆積させた EBCO 薄膜の AFM 像をそれぞれ図 2.8、図 2.9 に示す。50 Å の CeO₂ バッファ層上の a 軸配向 EBCO 薄膜は、サファイ

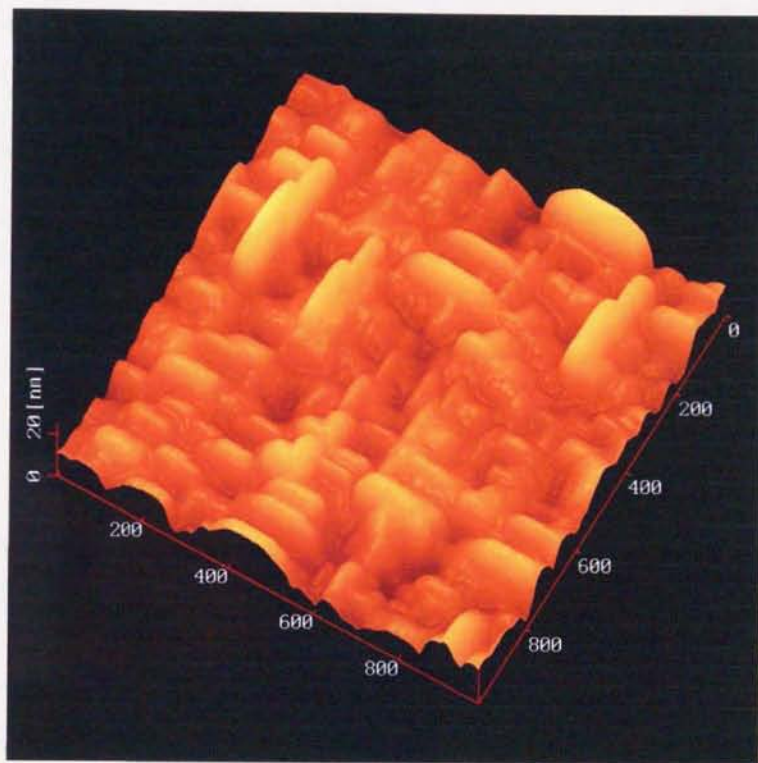


図 2.8 50 Å の CeO_2 バッファ層上に成長した EBCO 薄膜の AFM 像

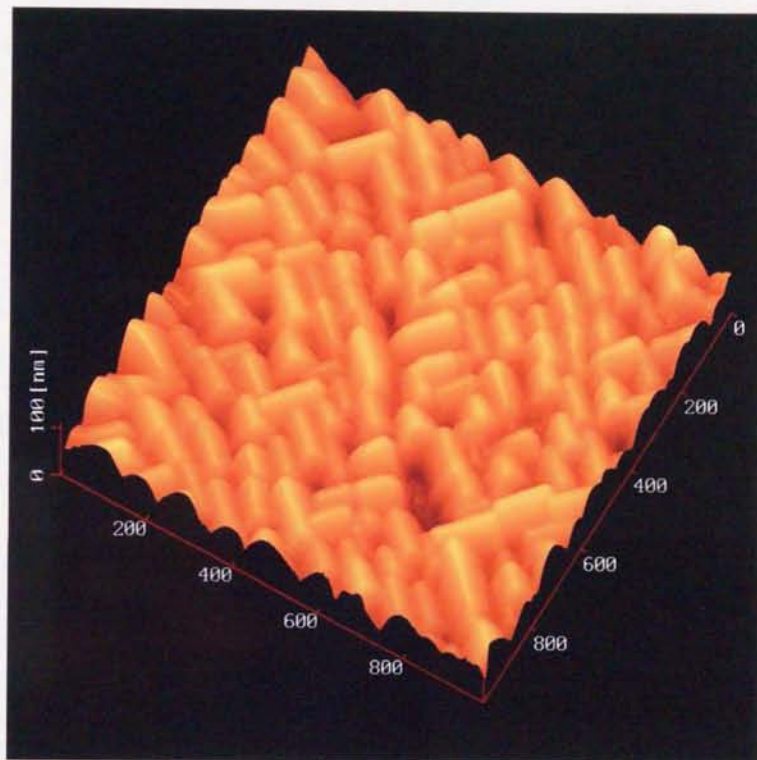


図 2.9 750 Å の CeO_2 バッファ層上に成長した EBCO 薄膜の AFM 像

ア基板の $[11\bar{2}0]$ 方向に対しグレインが 45° 傾いて成長していることが確認された。これに対し、 750 \AA 上の CeO_2 バッファ層上の (110) 配向 EBCO 薄膜は、基板の $[11\bar{2}0]$ 方向に対し水平または垂直方向にグレインが成長していることが確認された。このことから、a 軸配向と (110) 配向した EBCO 薄膜は面内において、グレインの長軸方向が 45° 傾いて成長していることになる。

2.3.3 面内配向関係

AFM 像から、a 軸配向膜と (110) 配向膜ではグレインの長軸方向が面内で 45° 傾いて成長していることが指摘された。サファイア基板、 CeO_2 バッファ層、EBCO 薄膜の面内配向関係を明らかにするため RHEED によって解析した。図 2. 10、図 2. 11 に EBCO 薄膜の a 軸配向と (110) 配向の RHEED パターンを示す。これは、基板の $[01\bar{1}2]$ 方向と $[11\bar{2}0]$ 方向からそれぞれ電子線を入射させたときの回折パターンである。このパターンから、EBCO 薄膜が 50 \AA の CeO_2 上で a 軸配向、 750 \AA 上で (110) 配向していることが確認され、a 軸配向と (110) 配向 EBCO 薄膜の面内配向関係を図 2. 12、図 2. 13 に示す。図中の細線は基板の $(1\bar{1}02)$ 面 (15.38 \AA , 4.76 \AA) を表し、点線は CeO_2 の (001) 面 (5.41 \AA) を表し、太線は EBCO の (110) 面 (5.47 \AA , 11.71 \AA) と (100) 面 (3.87 \AA , 11.71 \AA) の $1/3$ 構造を表している。黒く塗りつぶしてあるのが EBCO の 1 unit cell である。以前の研究 [28] により、サファイア基板と CeO_2 バッファ層の面内配向関係が明らかにされている。ここでは CeO_2 バッファ層と EBCO 薄膜の面内配向関係についてのみ述べることにする。図 2. 12 に示した a 軸配向 EBCO 薄膜の面内配向関係は、 CeO_2 の結晶格子に対して面内で 45° 傾いた成長方位を示し、 $\text{CeO}_2[100]//\text{EBCO}[103]$ 又は $[013]$ であることが確認された。図 2. 13 に示した面内配向関係から、(110) 配向 EBCO 薄膜は CeO_2 の結晶格子に対して水平又は垂直に成長しており、 $\text{CeO}_2[100]//\text{EBCO}[1\bar{1}0]$ であることが確認された。また、今回の実験において 50 \AA の CeO_2 膜上の EBCO 薄膜の RHEED パターンが、EBCO 特有の 3 倍構造が観察されなかったり、 750 \AA の CeO_2 膜上の EBCO(110) 配向と同様なパターンが何度か得られた。しかしながら、X 線回折パターンからは a 軸配向のピークのみが見られたため、薄膜表面に僅かな (110) 相が存在していることが考えられた。図 2. 14 に示した CeO_2 膜 100 \AA 上の EBCO 薄膜の AFM 像において、a 軸配向 EBCO 薄膜表面に、(110) 配向と同様なグレインが局所的に存在し

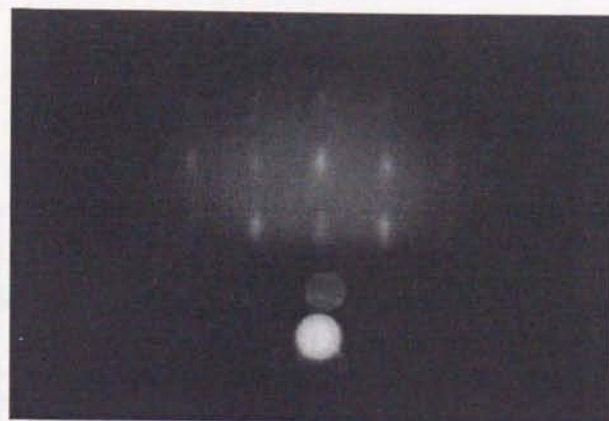


図 2. 10 50 Å の CeO_2 上に成長した EBCO 薄膜の RHEED パターン (基板の $[01\bar{1}2]$ 方向から電子線を入射)

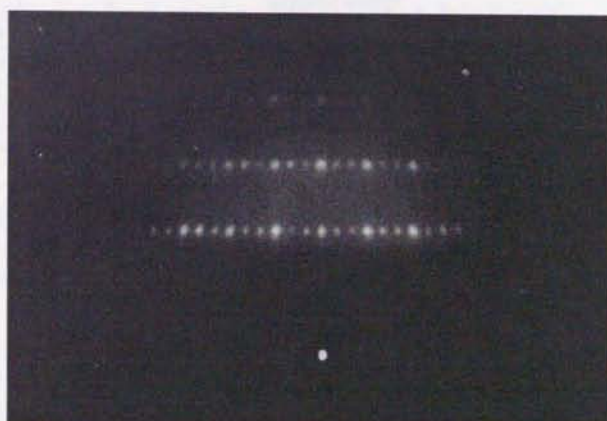


図 2. 11 750 Å の CeO_2 上に成長した EBCO 薄膜の RHEED パターン (基板の $[11\bar{2}0]$ 方向から電子線を入射)

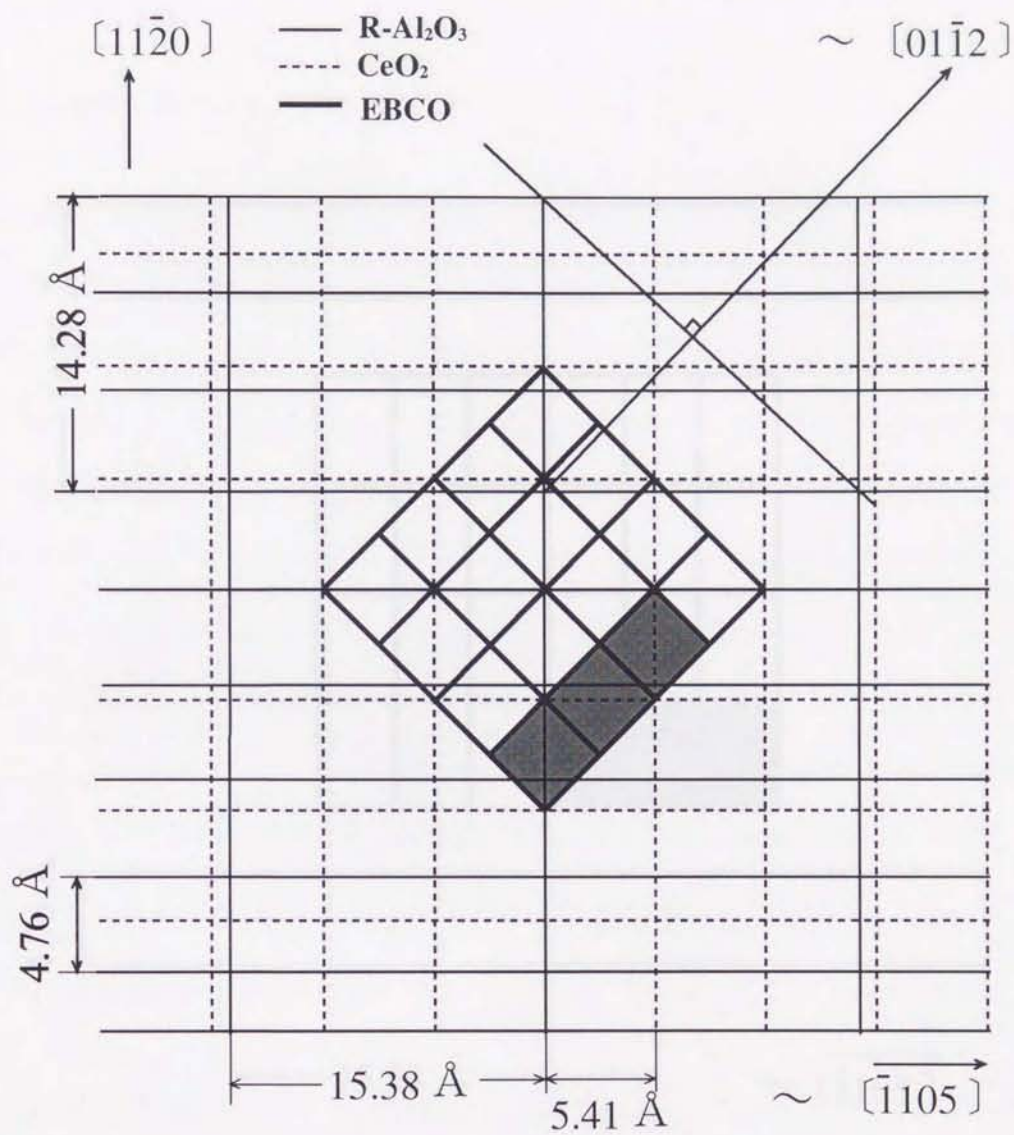


図 2.12 EBCO(100) と $\text{CeO}_2(001)$ と $\text{Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}02)$ の面内配向関係

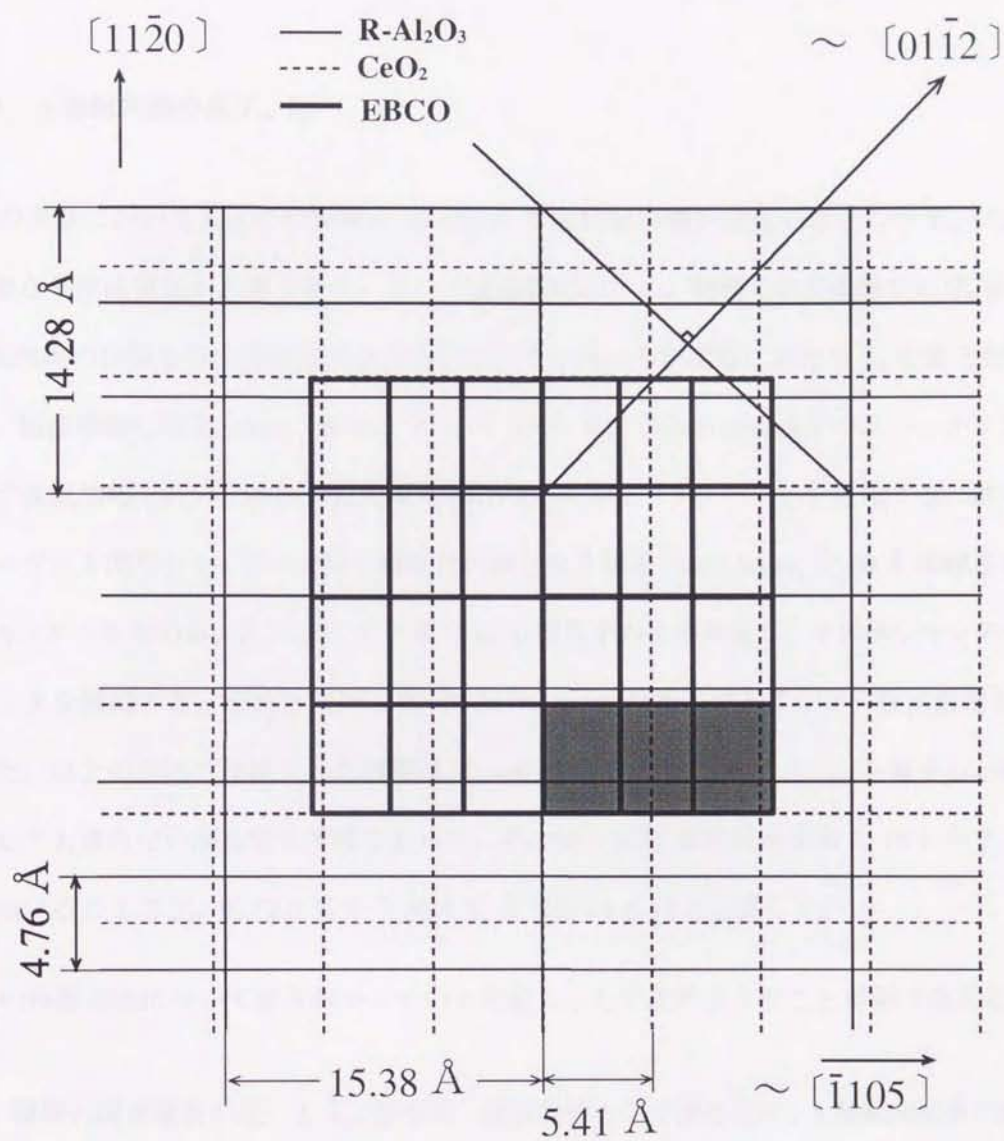


図 2.13 EBCO(110) と $\text{CeO}_2(001)$ と $\text{Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}02)$ の面内配向関係

ていることが確認された。この原因は、a 軸配向 EBCO 薄膜の成長するための必要な CeO_2 バック層の膜厚が、 $30\sim 80 \text{ \AA}$ と非常に狭い範囲であるため、 CeO_2 の膜厚が部分的に厚くなり生じたものと思われる。

2.3.4 a 軸配向膜の高 T_{ce} 化

先の実験において CeO_2 の膜厚が $30\sim 80 \text{ \AA}$ で a 軸配向膜が成長したものの $T_{\text{ce}}=72.0 \text{ K}$ と低く、更なる高品質化が必要である。そこで高品質化のため、薄膜の成長過程に T_{s} を上昇させ、a 軸配向膜の作製を行う温度傾斜法を用いた。その時の作製過程における T_{s} の変化を図 2. 15 に示す。図は横軸に時間 (min)、縦軸に T_{s} をとっている。作製方法は通常のスパッタリングと同様に先ず基板加熱を行い、基板が設定温度 (610°C) 到達後プリスパッタを開始する。次いで、基板とターゲット間のシャッターを開け膜成長の核となる種層 (seed layer) を 80 \AA 堆積させたのち再びシャッターを閉める。次に、 T_{s} を一定で 15 分程度そのまま放置し、その後シャッターを開け本スパッタを開始する。それと同時に T_{s} を $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ の速さで上昇させ、設定温度を 670°C に保った。以上の手法で作製された薄膜は $T_{\text{ce}}=85.4 \text{ K}$ を示し、 90 K の T_{ce} を有する c 軸配向膜と比較しても遜色ない高品質な薄膜であった。その時の抵抗-温度特性を図 2. 16 に示す。温度傾斜法を用いることで T_{ce} が 72.0 K から 85.4 K まで約 14 K ほど上昇した。

この作製方法において現在わかっている注意点として次のようなことが挙げられる。

- 種層の成長温度が低いと T_{ce} 測定時、残留抵抗として残るため、a 軸配向成長の限界温度で種層を作製する必要があった。
- 種層の膜厚が 70 \AA 以下では膜生成時の核として機能しないため、最低でも 70 \AA 以上の種層が必要であった。
- 種層堆積と本スパッタ間の時間を 15 分以下にすると、種層としての機能が低下するため、15 分程度の時間が必要であった。

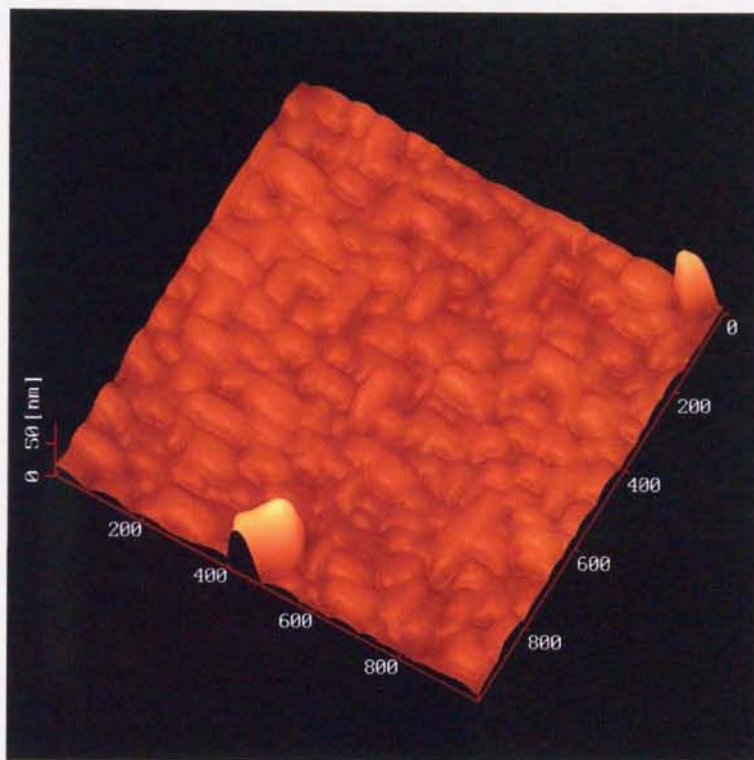


図 2.14 100 Å の CeO_2 バッファ層上に成長した EBCO 薄膜の AFM 像

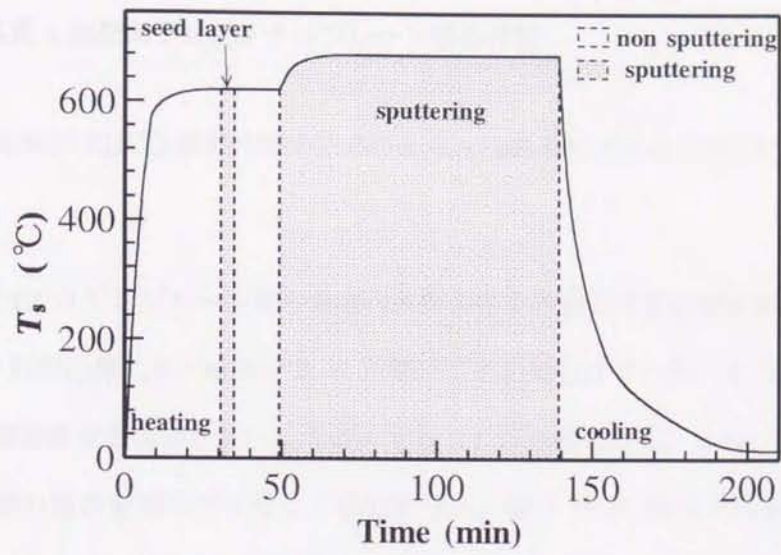


図 2.15 温度傾斜法の時間と基板温度の関係

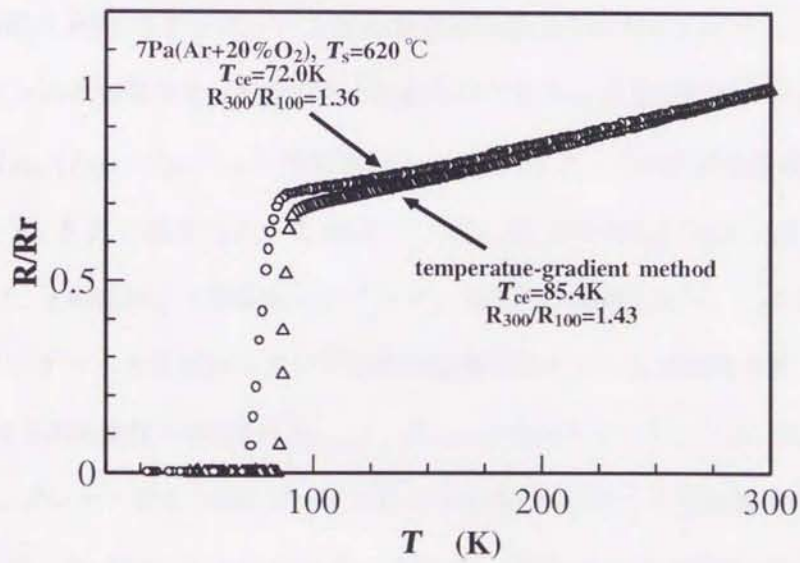


図 2.16 a 軸配向膜の抵抗-温度特性

2.4 PBCO テンプレート層を用いた高品質 a 軸配向膜の作製

2.4.1 高品質 a 軸配向 PBCO テンプレート層の作製

高品質 a 軸配向 EBCO 薄膜作製のためのもう一つの手法である PBCO テンプレート法について検討した。

a 軸配向 PBCO テンプレート層の最適な作製条件を明確にする必要がある。また、a 軸配向膜の作製は、c 軸配向膜に比べ成長する T_s が低いことが知られている。そのため、a 軸配向膜の高品質化には酸素濃度を増加させ、 T_s を高くすることが必要となる。しかしながら、酸素濃度の増加は試料表面の粗さを増大させることがわかった。図 2. 17 に 50 Å の CeO_2 バッファ層付きファイア基板上に、 $T_s=580^\circ\text{C}$ で膜厚 2000 Å の PBCO 薄膜を堆積させた時の酸素濃度と R_z の関係を示す。PBCO の R_z は、AFM を用いて測定した。酸素濃度の増加に伴い膜の R_z が増加した。酸素濃度が 20% 以下では R_z にほとんど変化が見られないものの、20% を越えると R_z は急激に酸素濃度の増加に伴い大きくなった。この結果は、以前 EBCO 膜で調べた値と同様の傾向が見られたことから、a 軸配向膜の成長には、20% O_2 の酸素濃度で行うものとした。

まず、a 軸配向 PBCO テンプレート層の最適な成膜条件を明らかにするため、a 軸配向した PBCO グレインの存在割合を a 軸配向と c 軸配向の代表的な X 線回折ピーク (200) と (005) を用いて規格化 ($I_{200}/(I_{200} + I_{500})$) した反射強度比から算出した。この反射強度比は、PBCO 膜の作製条件である R_d と T_s に依存した。 $T_s=620^\circ\text{C}$ 一定、 R_d を 7~80 Å/min で成長した膜厚 1000 Å の PBCO 膜は、a 軸配向と c 軸配向したグレインの存在が確認された。この実験での R_d はチャンパー内のターゲットと基板ホルダーの空間的配置を変えることで制御されている。そのため、 R_d の最適化は空間的配置の最適化 ($D_{\text{on-off}}$, H_{t-s}) を意味することになる。図 2. 18 に R_d に対する PBCO テンプレート層の (200) ピークの最大半値幅 (FWHM) と反射強度比 $I_{200}/(I_{200} + I_{500})$ の依存性を示す。 R_d が 30 Å/min に近づくに従い、a 軸配向した PBCO グレインが優先的に成長し、 R_d が 30 Å/min から 55 Å/min にかけて a 軸配向グレインのみの成長が見られた。また、 R_z は緩やかに減少し、30 Å/min で 95 Å、30~55 Å/min で 100 Å となった。 R_d が 55 Å/min 以上では膜表面がくすみ、結晶性も低下した。この時、再び (00l) ピークが確認された。 R_d が

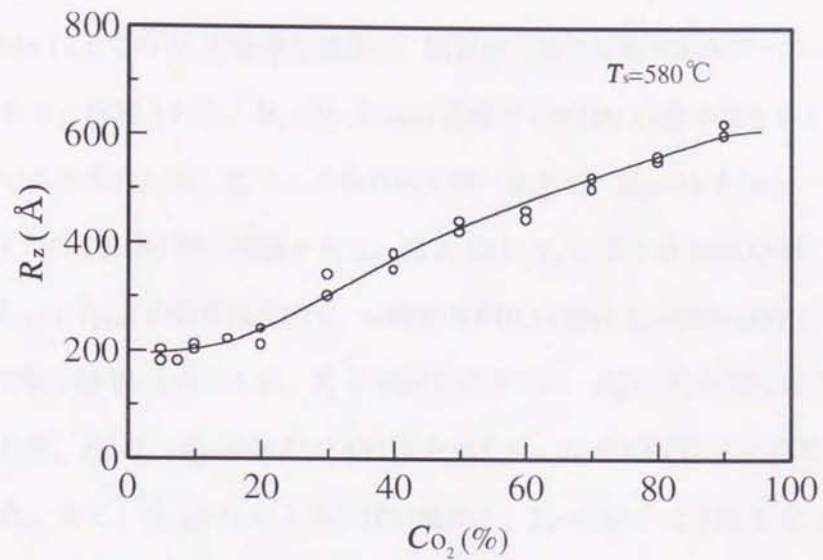


図 2.17 CeO₂ バッファ層を用いたサファイア基板の上に、 $T_s=580^\circ\text{C}$ で堆積させた PBCO 薄膜の R_z の酸素濃度依存性

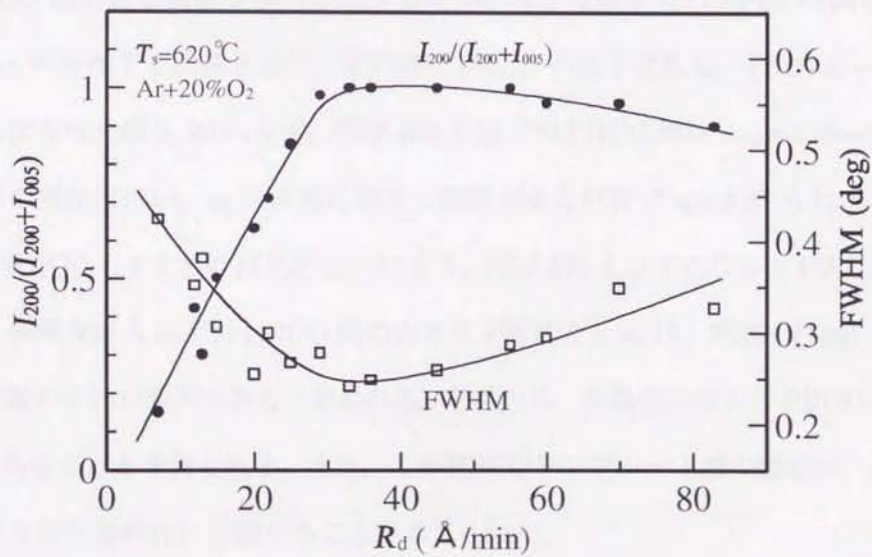


図 2.18 7 Pa(Ar+20%O₂) 雰囲気中、 $T_s=620^\circ\text{C}$ で堆積した PBCO 膜の (200) 反射を用いた反射強度比 ($I_{200}/(I_{200} + I_{500})$) と FWHM の成膜速度依存性

55 Å/min 以上では、PBCO 膜の R_z は、 R_d の増加に伴い急激に増加する傾向が見られた。 R_d は、基板と PBCO ターゲット間の距離が近づくことによっても増加するため、結晶性の低下と $R_d=55$ Å/min 以上での R_z の急激な増加は、膜表面に対する高エネルギースパッタ粒子の衝突によるものであると推測される。 $R_d=35$ Å/min 近傍で FWHM は最小値を示し、PBCO 膜の結晶性が最も良いことがわかる。 T_s による依存性を調べるため、 $R_d=35$ Å/min 一定とし、様々な T_s で膜厚 1000 Å の PBCO 膜を堆積させた。図 2. 19 に T_s に対する PBCO 膜の FWHM と反射強度比 $I_{200}/(I_{200} + I_{500})$ の依存性を示す。a 軸配向 PBCO 膜は $T_s=560\sim 630^\circ\text{C}$ で成長した。 R_z は $T_s=620^\circ\text{C}$ で最小値 95 Å を示した。 T_s が 580°C 以下では、 R_z は T_s の減少に伴い急激に増加する傾向が見られた。 R_z は、 $T_s=550^\circ\text{C}$ で 450 Å を示した。 T_s が 630°C 以上では、c 軸配向グレインが観測された。また、 R_z は T_s の上昇に伴い増加し、 $T_s=680^\circ\text{C}$ で 310 Å を示した。 620°C 以下の温度領域では、 T_s の増加に伴い結晶性の向上が見られ、(200) ピークの FWHM は、 $T_s=620^\circ\text{C}$ で最小値を示した。 $T_s=630^\circ\text{C}$ 以上では、FWHM は a 軸配向と c 軸配向の混相化が進み急激に増加した。

次に、PBCO 膜の必要膜厚を明らかにするため、様々な膜厚 (t) の PBCO 膜を $T_s=620^\circ\text{C}$ 、 $R_d=35$ Å/min の条件下で成長させた。その時の PBCO の格子定数 a_0 、(200) ピークの FWHM の膜厚による依存性を図 2. 20 に示す。膜厚 400 Å 以下の PBCO 膜は、 $a_0=3.88\sim 3.94$ Å の値を呈した。膜厚の増加に伴い、 a_0 は次第に減少し膜厚 500 Å 付近で $a_0=3.87$ Å に近づいた。膜厚 500 Å 以上で PBCO の FWHM は 0.3° 以下になり、膜厚 400 Å 以下になると FWHM の値は急激に増加した。膜厚 300 Å 以下の PBCO 膜の大きな FWHM と a_0 は、PBCO(100) と $\text{CeO}_2(001)$ の間の格子定数のずれが原因であると思われる。そのため、結晶性の面から PBCO の必要膜厚は 500 Å 以上であることと予想される。また、この PBCO テンプレート層の膜厚は、上層の EBCO 薄膜の配向性と超伝導特性に影響することが考えられた。

2.4.2 PBCO テンプレート層上の EBCO 薄膜の作製

膜厚 2000 Å の EBCO 薄膜は、1000 Å の PBCO テンプレート層上に $T_s=600\sim 680^\circ\text{C}$ で成長した。 660°C 以上の T_s で EBCO 薄膜は a 軸配向と c 軸配向の混相であり、 650°C 以下の T_s で EBCO

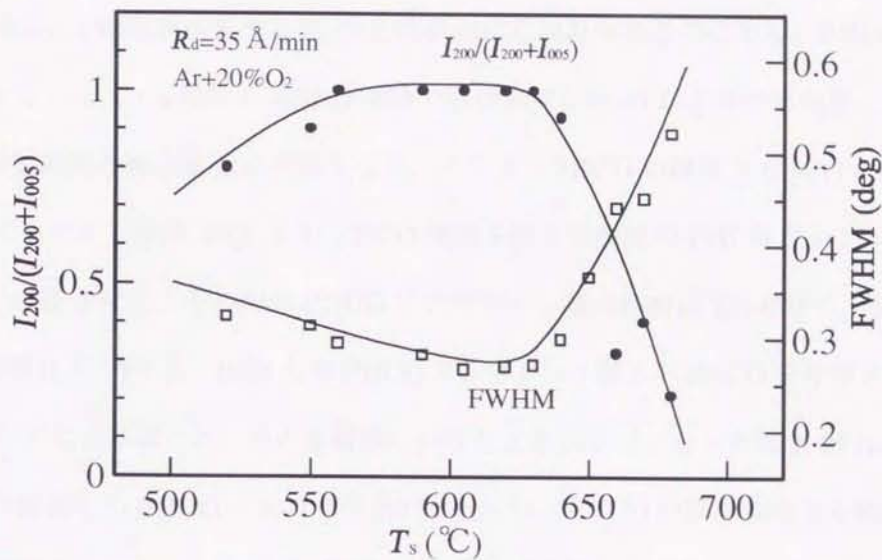


図 2.19 7 Pa(Ar+20%O₂) 雰囲気中、 $R_d=35 \text{ \AA}/\text{min}$ で堆積した PBCO 膜の (200) 反射を用いた反射強度比 ($I_{200}/(I_{200} + I_{005})$) と FWHM の基板温度依存性

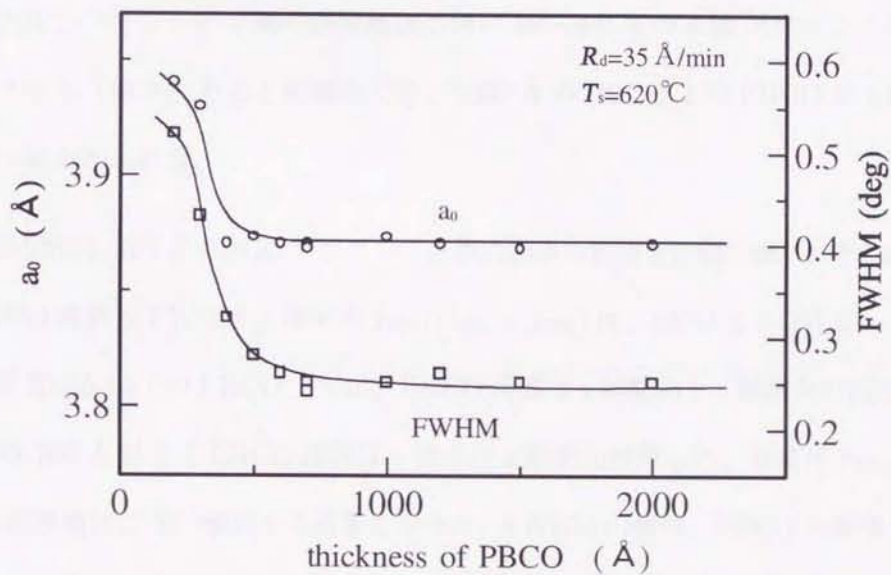


図 2.20 (200) ピークの FWHM と a_0 の PBCO の膜厚依存性

薄膜は a 軸配向成長した。このことから、PBCO テンプレート層上の EBCO 薄膜は $T_s=650^\circ\text{C}$ で堆積するものとした。EBCO 薄膜をテンプレート層無しの 50 Å の CeO_2 バッファ層上に直接堆積させた場合、a 軸配向成長する T_s の上限が 610°C [43] であるのに対し、PBCO テンプレート層を導入することで、a 軸配向 EBCO 薄膜の成長温度が約 40°C 上昇する結果となった。これにより、a 軸配向膜の高品質化が可能となる。そこで、PBCO の膜厚と EBCO の配向性の関係を明らかにするため、膜厚 2000 Å の EBCO 薄膜を様々な膜厚の PBCO テンプレート層上に、 $T_s=650^\circ\text{C}$ で成長させた。その時の PBCO テンプレート層の作製は $T_s=620^\circ\text{C}$ 、 $R_d=35 \text{ \AA}/\text{min}$ で行った。膜厚 0 Å、500 Å、1000 Å の PBCO テンプレート層上へ EBCO を堆積させた薄膜の配向性を X 線回折により調べた。その多層膜における X 線回折パターンを図 2. 21 に示す。PBCO テンプレート層無しの EBCO における回折パターンは、EBCO 薄膜が完全な c 軸配向成長していることが確認された (図 2. 21(a))。膜厚 1000 Å の PBCO テンプレート層上の EBCO 薄膜において、(00l) ピークが消え (100) ピークがはっきりと現れ、PBCO テンプレート層上に a 軸配向 EBCO 薄膜が成長することが確認された (図 2. 21(c))。PBCO テンプレート層の膜厚が 500 Å の時、EBCO の (00l) と (100) ピークが観測され混相状態であった (図 2. 21(b))。PBCO の (200) ピークは、PBCO テンプレート層の膜厚増加に伴い $46^\circ\sim 48^\circ$ 間の θ - 2θ スキャンにおいて EBCO の回折ピークから分離されることが確認でき、1000 Å の PBCO 上の EBCO が a 軸配向成長していることが確かめられた。

EBCO の配向性に対する PBCO テンプレート層の膜厚の影響を詳細に調べ、その結果を図 2. 22 に示す。EBCO 薄膜の FWHM と強度比 $I_{200}/(I_{200} + I_{005})$ は、(200) と (005) ピークを用いて算出した。膜厚 700 Å 以下の PBCO 上では、EBCO 薄膜は a 軸配向と c 軸配向の混相状態となり、PBCO の膜厚 700 Å 以上で EBCO 薄膜は、完全な a 軸配向成長した。強度比 $I_{200}/(I_{200} + I_{500})$ は PBCO の膜厚増加に伴い増加する結果となった。FWHM の値は、PBCO の膜厚 700 Å 以上で 0.21° に飽和した。したがって、PBCO テンプレート層の膜厚は最低でも 700 Å 以上必要であった。PBCO テンプレート層の膜厚に対する EBCO の T_{ce} と抵抗比 $R_{300}/R_{100}(R_r/R_{100})$ の関係を図 2. 23 に示す。50 Å の CeO_2 バッファ層上に直接堆積した EBCO 薄膜は、 $T_{ce}=89 \text{ K}$ 、 R_r/R_{100} が 2.7 となった。EBCO 薄膜を 500 Å の PBCO テンプレート層上に堆積させた時、 T_{ce} が若干

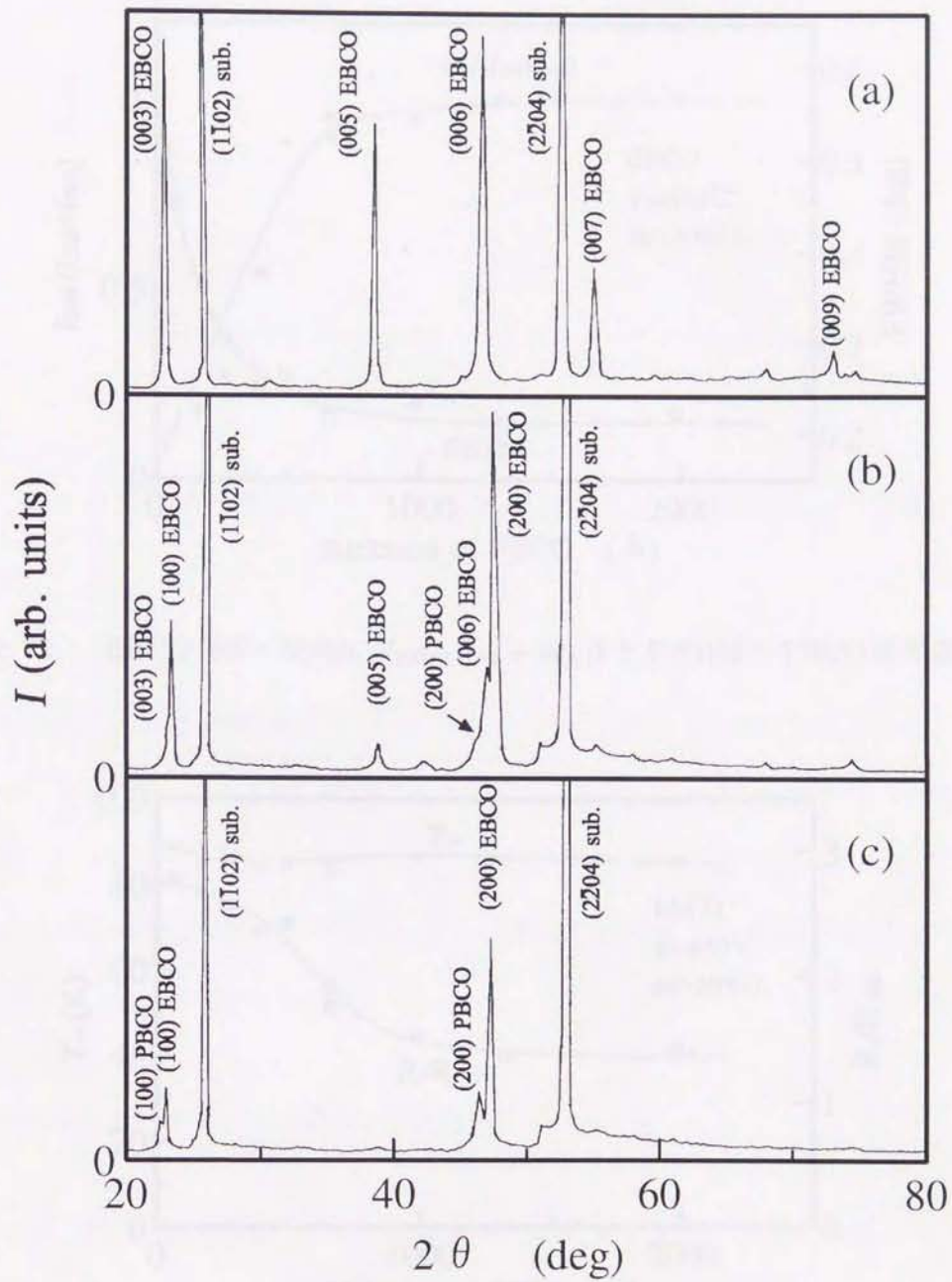


図 2. 21 様々な膜厚 (t) の PBCO テンプレート層上に $T_s=650^\circ\text{C}$ 、 $\text{Ar}+20\%\text{O}_2$ の混合ガス雰囲気中で作製した EBCO 薄膜の回折パターン (a) $t=0 \text{ \AA}$ 、(b) $t=500 \text{ \AA}$ 、(c) $t=1000 \text{ \AA}$

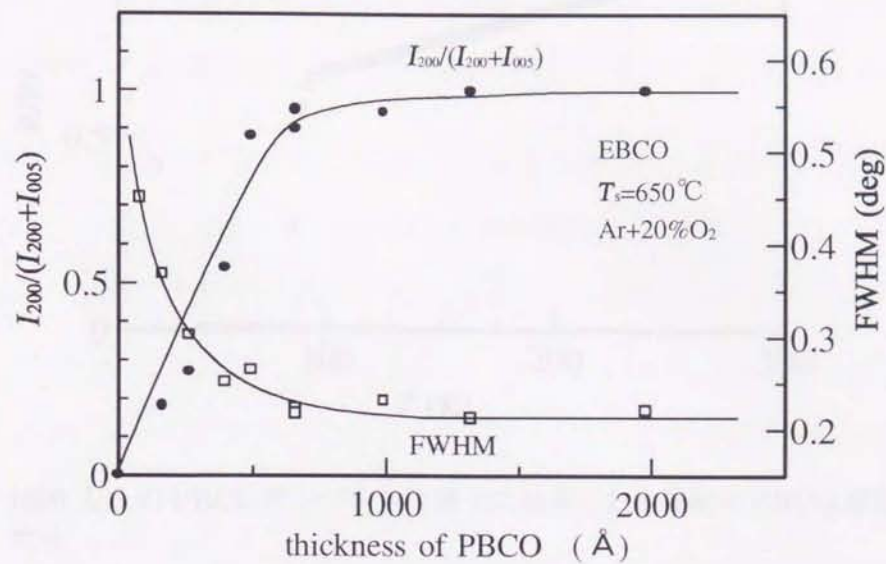


図 2.22 EBCO 薄膜の配向比 ($I_{200}/(I_{200} + I_{500})$) と FWHM の PBCO 膜厚依存性

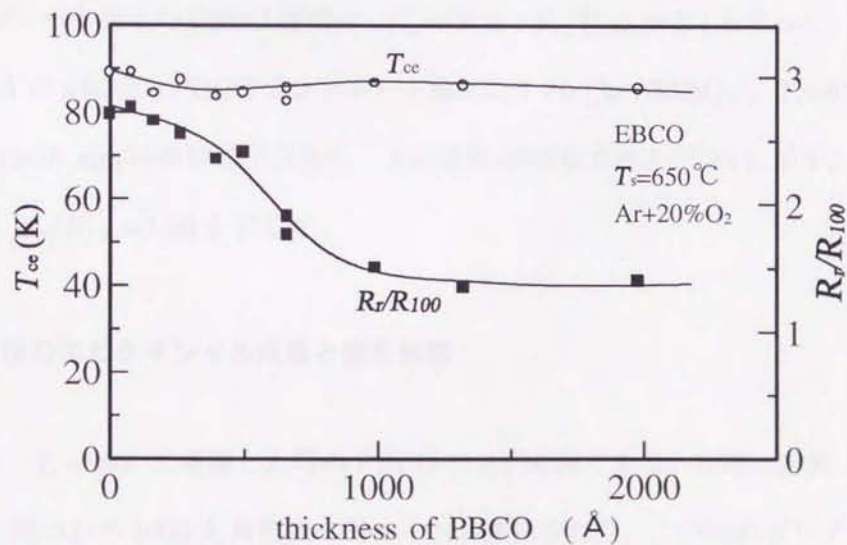


図 2.23 EBCO 薄膜の T_{cc} と抵抗比 R_r/R_{100} の PBCO 膜厚依存性

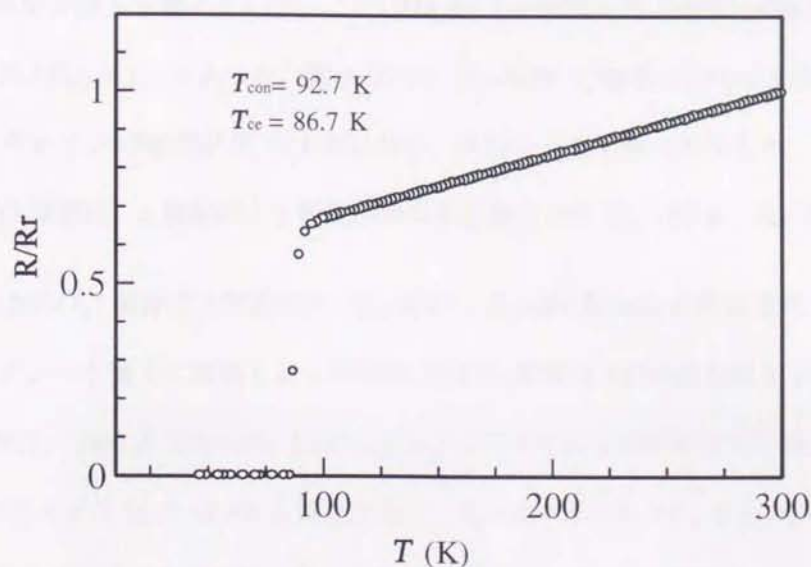


図 2.24 1000 Å 上の PBCO テンプレート層上に成長した a 軸配向 EBCO 薄膜の抵抗-温度特性

減少した。この時の 500 Å の PBCO テンプレート層上の EBCO 薄膜は、 $T_{ce}=85$ K、 R_r/R_{100} が 2.4 となった。PBCO の膜厚が 700 Å 以上では、EBCO 薄膜は a 軸配向成長した。2000 Å の PBCO テンプレート層上の EBCO 薄膜は、 $T_{ce}=86$ K、 R_r/R_{100} が 1.4 となった。a 軸配向 EBCO 薄膜を 1000 Å の a 軸配向 PBCO テンプレート層上に 7 Pa (Ar+20%O₂)、 $T_s=650^\circ\text{C}$ 、 $H_{t-s}=40$ mm、 $D_{on-off}=65$ mm の条件の下作製し、その抵抗-温度依存性を図 24 に示す。EBCO 薄膜は、 $T_{ce}=86.7$ K、 $R_r/R_{100}=1.50$ を呈した。

2.4.3 多層膜のエピタキシャル成長と表面形態

図 2.25 は、 $T_s=550^\circ$ で堆積した時の PBCO の AFM 像である。3000×2000 Å の多数のグレインの中に、幾つかの 4000 Å 角程度のグレインが観察された。この時のグレインの成長方向と大きさは不均一であった。X 線回折パターンから、a 軸配向、c 軸配向、(110) 配向の弱いピークが観測された。また、EBCO 薄膜の成長は、この PBCO 上では a 軸配向と c 軸配向の混相であった。 T_{ce} と R_r/R_{100} の値は、それぞれ 82 K と 1.6 であった。図 2.26 は、 $T_s=620^\circ$ で堆積した時の PBCO の AFM 像である。PBCO グレインは約 3500×2000 Å 程度であり、グレインの

サイズ及び成長方向とも整っていた。このPBCO上に堆積したEBCO薄膜は、a軸配向成長し $T_{ce}=87$ K、 $R_r/R_{100}=1.5$ であった。図 2. 27 は、 $T_s=660^\circ$ で堆積した時のPBCOのAFM像である。PBCOグレインの配列が T_s の上昇に伴い、不均一になる傾向が見られ、このPBCO上に成長したEBCO薄膜は、a軸配向とc軸配向の混相状態となり $T_{ce}=89$ K、 $R_r/R_{100}=2.6$ であった。

7 Pa(Ar+20%O₂) 混合ガス雰囲気中、 $T_s=620^\circ$ 、 $R_d=35$ Å/min の最適条件で作製したa軸配向PBCOテンプレート層上に成長したa軸配向EBCO薄膜のAFM像を図 2. 28 に示す。この時のEBCOの膜厚は、2000 Å であった。EBCOグレインの形状はa軸配向特有の長方形構造を呈しており、グレインサイズが2500×1000 Å 程度であり、 $R_z=120$ Å であった。EBCOの成長したグレイン方向は、PBCOグレインの成長軸方向と平行に成長していることが確認され、RHEEDによって面内配向関係を明らかにした。その結果を図 2. 29 に示す。Al₂O₃(1 $\bar{1}$ 02)、CeO₂(001)、PBCO(100)、EBCO(100) の面内配向関係は、Al₂O₃[11 $\bar{2}$ 0] // CeO₂[100] // PBCO[013] // EBCO[103] となることがわかった。図中の細い実線はサファイア基板の(1 $\bar{1}$ 02)面(15.38 Å, 4.76 Å)を表し、点線はCeO₂の(001)面(5.41 Å)を表し、太い実線はPBCOの(100)面(3.92, 11.72 Å)の1/3構造を表している。黒く塗りつぶしてあるのがa軸配向EBCOの1 unit cellである。

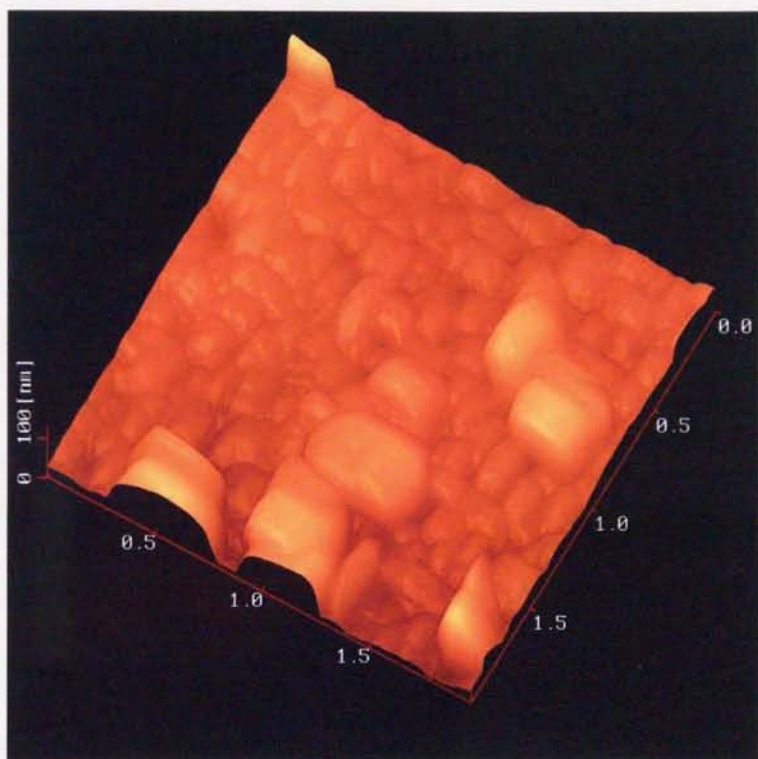


図 2. 25 $T_s=550^\circ\text{C}$ で作製した PBCO の AFM 像

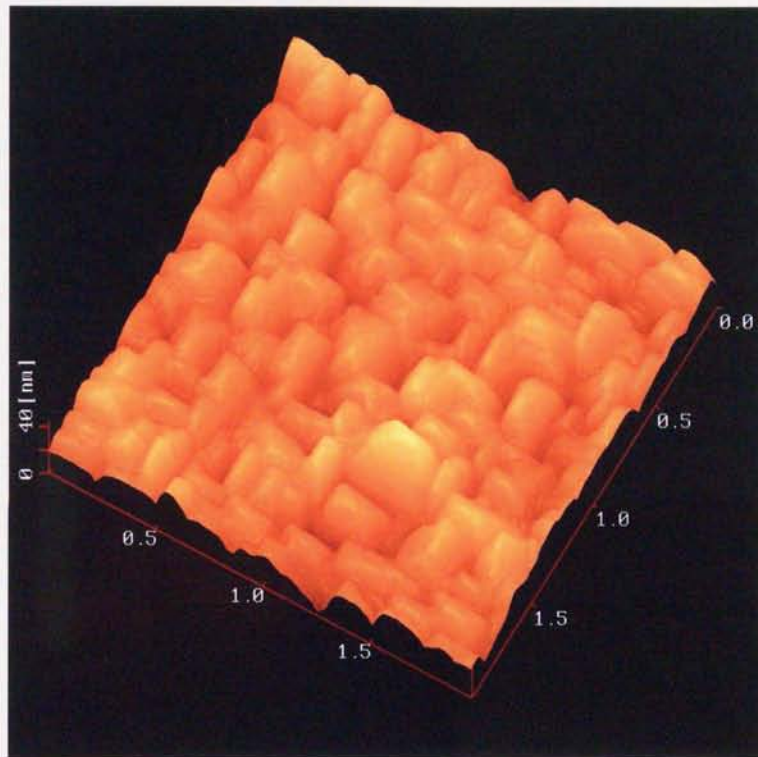


図 2. 26 $T_s=620^\circ\text{C}$ で作製した PBCO の AFM 像

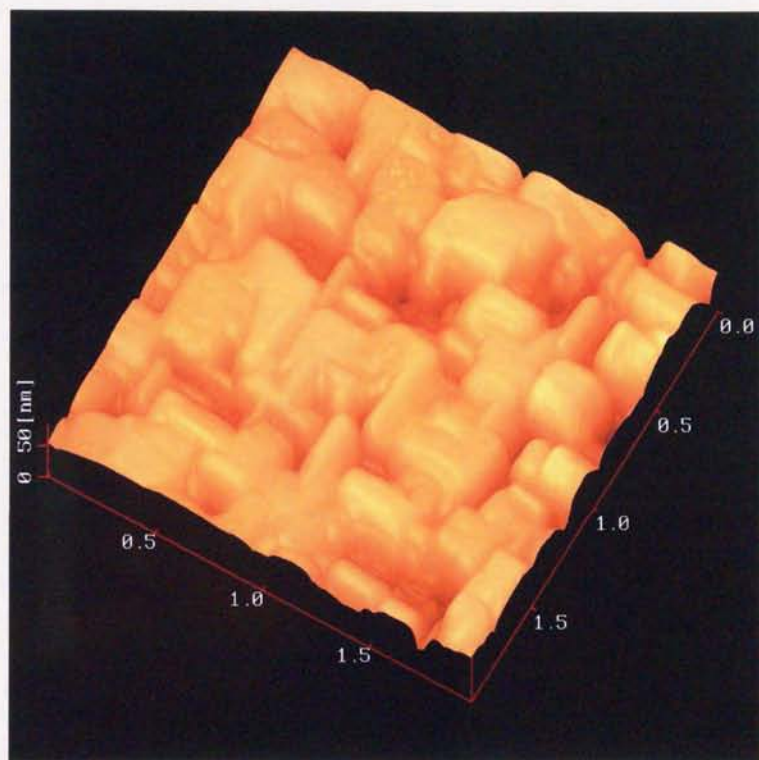


図 2.27 $T_s=660^\circ\text{C}$ で作製した PBCO の AFM 像

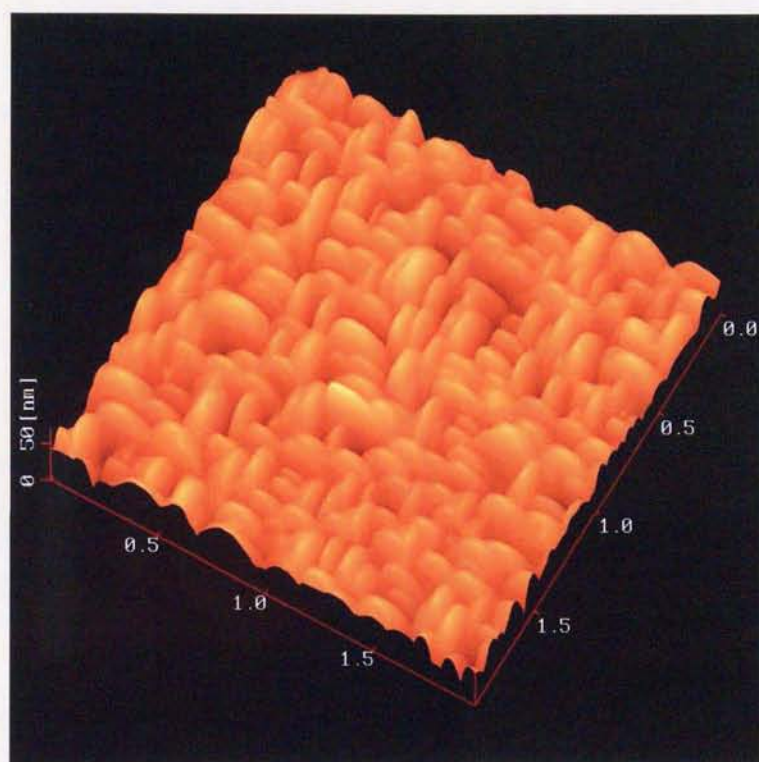


図 2. 28 a 軸配向 PBCO 1000 Å 上の EBCO 薄膜の AFM 像

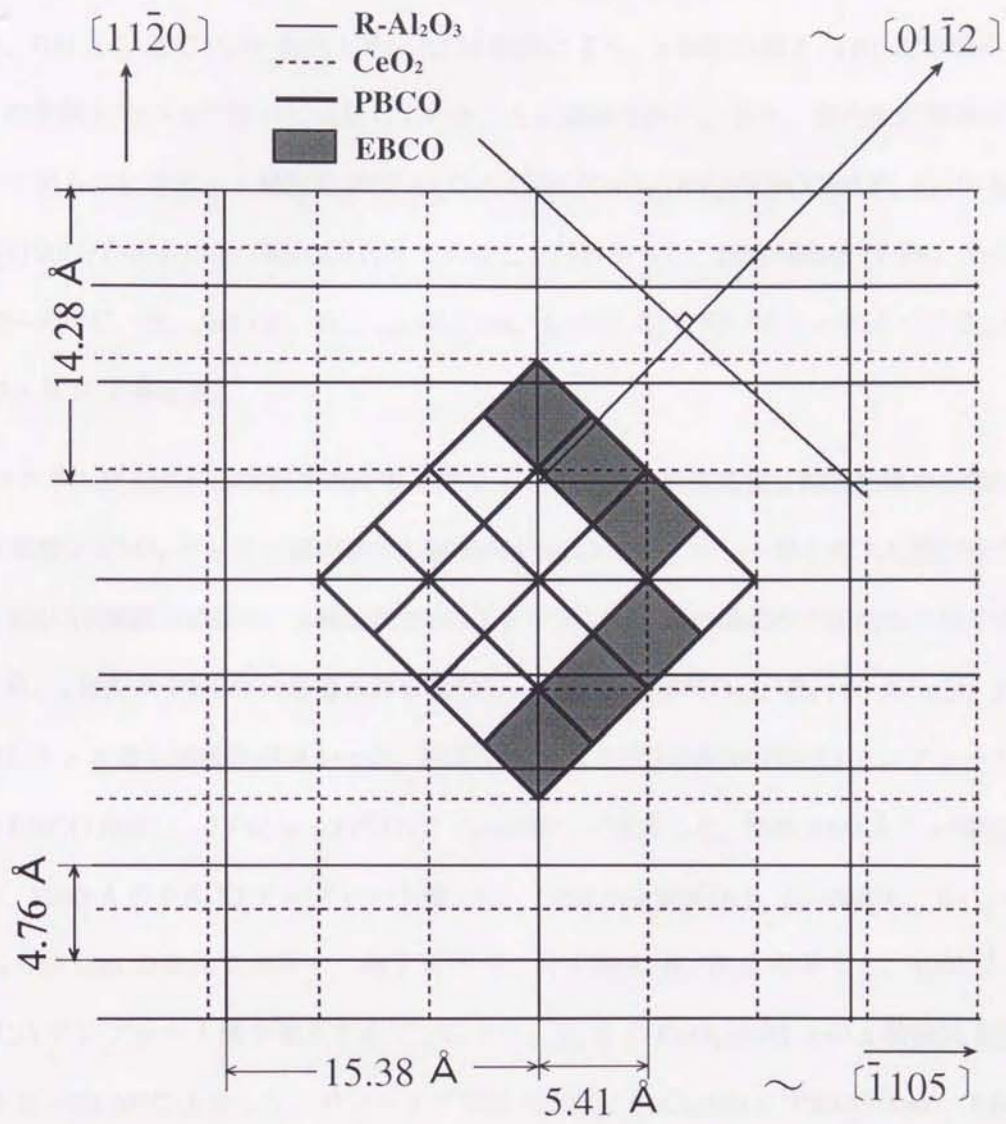


図 2.29 $\text{Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}02)\backslash\text{CeO}_2(001)\backslash\text{PBCO}(100)\backslash\text{EBCO}(100)$ の面内配向関係

2.5 まとめ

サファイア基板上に CeO_2 をバッファ層として用い、a 軸配向 EBCO 薄膜のエピタキシャル成長を行った結果、EBCO 薄膜の配向性は CeO_2 の膜厚に依存し、 CeO_2 の膜厚 30~80 Å で a 軸配向、700 Å 以上で (110) 配向した。AFM 観察により、a 軸配向膜と (110) 配向膜が面内でグレインの長軸方向が 45° 傾いて成長していることが確認された。また、面内配向関係が RHEED によって明らかにされ、a 軸配向膜は $\text{Al}_2\text{O}_3[11\bar{2}0]//\text{CeO}_2[100]//\text{EBCO}[013]$ 、(110) 配向膜は、 $\text{Al}_2\text{O}_3[11\bar{2}0]//\text{CeO}_2[100]//\text{EBCO}[1\bar{1}0]$ であることがわかった。温度傾斜法 (7 Pa、Ar+20% O_2 、 $T_s=610\sim 670^\circ\text{C}$ 、 $H_{t-s}=4$ cm、 $D_{\text{on-off}}=6.5$ cm、 $I_s=0.6$ A) を用いることによって T_{ce} が 72.0 K から 85.4 K に上昇した。

dc マグネトロンスパッタ法を用いてサファイア基板上への高品質 a 軸配向膜の作製のために、EBCO 薄膜と CeO_2 バッファ層の間に a 軸配向 PBCO テンプレート層を導入し検討を行った。a 軸配向 EBCO 薄膜の成長が、a 軸配向 PBCO テンプレート層の結晶性や配向性に強く依存した。そのため、a 軸配向 PBCO の最適条件を検討し、7 Pa(Ar+20% O_2)、 $R_d=35$ Å/min、 $T_s=620^\circ\text{C}$ で作製したとき最も結晶性が良かった。膜厚 700 Å 以上の a 軸配向 PBCO テンプレート層上に a 軸配向 EBCO 薄膜は、7 Pa(Ar+20% O_2)、 $T_s=650^\circ\text{C}$ で成長した。膜厚 2000 Å の a 軸配向 EBCO 薄膜は、1000 Å の PBCO テンプレート層上に、7 Pa(Ar+20% O_2)、 $T_s=650^\circ\text{C}$ 、 $H_{t-s}=40$ mm、 $D_{\text{on-off}}=65$ mm の条件で成長し、86.7 K の T_{ce} と 1.50 の R_r/R_{100} を示した。1000 Å の a 軸配向 PBCO テンプレート層を導入することにより、50 Å の $\text{CeO}_2(001)$ 上の a 軸配向 EBCO 薄膜の T_s と比べ約 40°C 上昇した。サファイア基板 ($1\bar{1}02$)、 $\text{CeO}_2(001)$ 、PBCO(100)、EBCO(100) の面内配向関係は、RHEED により $\text{Al}_2\text{O}_3[11\bar{2}0]//\text{CeO}_2[100]//\text{PBCO}[013]//\text{EBCO}[103]$ であることが確認された。