

4 バリア形成技術とトンネル接合の作製

4.1 はじめに

酸化物超伝導体を用いた積層型ジョセフソン接合研究において、人工バリアを用いた完全な接合は未だ成し遂げられていない。その原因として、バリア層堆積時の島状成長による接合部でのピンホールの生成や、均一で薄い絶縁膜の作製が困難であること、及び積層に伴う下層超伝導層の酸素欠損などが挙げられる。それらの問題を改善するため、バリア層の作製プロセスの最適化及びバリア材料の選択が重要となる。また、多くの研究機関でバリア材の選択 [61, 62, 63] 及び接合特性 [64, 65] に関連した報告がなされている。表 4.1 に基板やバリア材料の諸特性を示す。バリア層として用いる材料には、酸化物超伝導体と濡れ性、格子整合度が良く、熱膨張係数の値が近いことが必要とされる。バリア層と超伝導層の濡れ性が悪い場合、バリア層のピンホールの生成、及び接合部でのリークの原因になる。格子整合度や熱膨張係数の違いは、膜のエピタキシャル成長を困難にし、クラックの発生を促す要因となる。また、バリア形成に伴う酸素欠損を抑制し、劣化膜の回復を促すような酸素原子を自由に供給可能なバリア材の検索も重要となる。以前の研究 [66] において、超伝導層上へのバリア層形成は下層超伝導薄膜の酸素欠損を発生させた。

本研究では、バリア材として CeO_2 と STO を用い、酸化物超伝導体 (EBCO) への影響を明らかにするため、バリア層の成長温度と膜厚による下層 EBCO の劣化の状態を調べた。また、活性化酸素プラズマ (AOP) による回復処理を用い、多層膜積層後の下層 EBCO の回復の効果を調べ、 CeO_2 \ STO 二層バリアの検討を行った。

バリア材料 CeO_2 と STO の諸特性を以下で説明する。 CeO_2 は淡黄色または無色の立方晶系結晶、螢石型構造を呈しており、密度 7.3g/cm^3 、熱膨張係数 $10(\times 10^{-6}/\text{K})$ 、比誘電率 $\epsilon_r = 26$ で不定比性があり CeO_{2-x} ($x \leq 0.26$) となる。加熱によって酸素含有量は変化するが、融点は 2600°C 前後と推定され、触媒、光学ガラス用添加剤、研磨材あるいは窯業の着色剤として用いられている。また、格子定数が 5.41 \AA と EBCO 薄膜の a,b 軸の約 $\sqrt{2}$ 倍に等しく、その格子不整合度は 0.5% 以下と非常に良好である。STO は無色の立方晶系ペロブスカイト構造を呈し、融点が

1900°C、酸、アルカリに対しきわめて安定である。また、熱膨張係数 $11.1(\times 10^{-6}/K)$ 、抵抗率 $\rho \sim 10^9 \Omega\text{cm}$ 、比誘電率 $\epsilon_{rt} = 310(\text{Room Temperature})$ 、 $\epsilon_{77K} = 1900$ であり、高周波デバイス応用には不向きである。そのため誘電率が大きいことから半導体集積回路のキャパシタとしての利用や、超伝導デバイスとして超伝導電界効果素子の絶縁層 [57]、絶縁クロスオーバー [64] として用いられている。格子定数が 3.91\AA であり EBCO との格子整合度が非常に良いため、高温酸化物超伝導材料の基板材として現在も多く利用されている。

物質名	格子定数 (Å)	誘電率 (室温)	誘電率 (77K)	抵抗率 (Ωcm)	熱膨張係数 (10 ⁻⁶ /K)
YBaCuO	3.82	2000	1000	10 ¹⁰	11.1
Bi2212	3.82	2000	1000	10 ¹⁰	11.1
Bi2201	3.82	2000	1000	10 ¹⁰	11.1
Tl201	3.82	2000	1000	10 ¹⁰	11.1
Hg1201	3.82	2000	1000	10 ¹⁰	11.1
La2CuO4	3.82	2000	1000	10 ¹⁰	11.1
Y2CuO4	3.82	2000	1000	10 ¹⁰	11.1
Pr2CuO4	3.82	2000	1000	10 ¹⁰	11.1
Nd2CuO4	3.82	2000	1000	10 ¹⁰	11.1
Sr2CuO4	3.82	2000	1000	10 ¹⁰	11.1
Ca2CuO4	3.82	2000	1000	10 ¹⁰	11.1
Ba2CuO4	3.82	2000	1000	10 ¹⁰	11.1
La2-xSrxCuO4	3.82	2000	1000	10 ¹⁰	11.1
La2-xCe _x CuO4	3.82	2000	1000	10 ¹⁰	11.1
La2-xPr _x CuO4	3.82	2000	1000	10 ¹⁰	11.1
La2-xNd _x CuO4	3.82	2000	1000	10 ¹⁰	11.1
La2-xSm _x CuO4	3.82	2000	1000	10 ¹⁰	11.1
La2-xEu _x CuO4	3.82	2000	1000	10 ¹⁰	11.1
La2-xGd _x CuO4	3.82	2000	1000	10 ¹⁰	11.1
La2-xTb _x CuO4	3.82	2000	1000	10 ¹⁰	11.1
La2-xDy _x CuO4	3.82	2000	1000	10 ¹⁰	11.1
La2-xHo _x CuO4	3.82	2000	1000	10 ¹⁰	11.1
La2-xEr _x CuO4	3.82	2000	1000	10 ¹⁰	11.1
La2-xTm _x CuO4	3.82	2000	1000	10 ¹⁰	11.1
La2-xLu _x CuO4	3.82	2000	1000	10 ¹⁰	11.1
La2-xCe _x 1-xCuO4	3.82	2000	1000	10 ¹⁰	11.1
La2-xPr _x 1-xCuO4	3.82	2000	1000	10 ¹⁰	11.1
La2-xNd _x 1-xCuO4	3.82	2000	1000	10 ¹⁰	11.1
La2-xSm _x 1-xCuO4	3.82	2000	1000	10 ¹⁰	11.1
La2-xEu _x 1-xCuO4	3.82	2000	1000	10 ¹⁰	11.1
La2-xGd _x 1-xCuO4	3.82	2000	1000	10 ¹⁰	11.1
La2-xTb _x 1-xCuO4	3.82	2000	1000	10 ¹⁰	11.1
La2-xDy _x 1-xCuO4	3.82	2000	1000	10 ¹⁰	11.1
La2-xHo _x 1-xCuO4	3.82	2000	1000	10 ¹⁰	11.1
La2-xEr _x 1-xCuO4	3.82	2000	1000	10 ¹⁰	11.1
La2-xTm _x 1-xCuO4	3.82	2000	1000	10 ¹⁰	11.1
La2-xLu _x 1-xCuO4	3.82	2000	1000	10 ¹⁰	11.1

表 4.1 材料の特性表

単結晶材料	化学的相互作用	熱膨張係数 ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	結晶構造	比誘電率	格子定数 (Å)		
					a	b	c
YBa ₂ Cu ₃ O ₇	-	11	斜方 (ペロブスカイト)	N	3.82	3.88	11.68
EuBa ₂ Cu ₃ O ₇	-	16	斜方 (ペロブスカイト)	N	3.86	3.90	11.70
R-Al ₂ O ₃	×	7.5	六方 (コランダム)	9	4.76		15.38
Si	×	4.6	立方 (ダイヤモンド)	11.8	5.43		
YSZ	△	10.3	立方 (CaF ₂)	27	5.14		
MgO	○	13.8	立方 (NaCl)	10	4.21		
SrTiO ₃	○	11.1	立方 (ペロブスカイト)	310	3.91		
LaAlO ₃	○	12.6	菱面体	25	5.37		13.11
NdGaO ₃	○	10	斜方 (GdFeO ₃)	25	5.43	5.5	7.71
YAlO ₃	○	10(a,c) 5(b)	斜方 (GdFeO ₃)	16	5.18	5.33	7.37
LaSrGaO ₄	○	10.1	正方 (K ₂ NiF ₄)	25	3.84		12.68
NdAlO ₃	-	10	菱面体	20	5.32		12.91
LaGaO ₃	○	12.1	斜方 (GdFeO ₃)	25	5.52	5.49	7.77
Y ₂ O ₃	○	9.3	立方 (C 希土)	9	10.6		
PrGaO ₃	○	9.0	斜方 (ペロブスカイト)	25	5.46	5.49	7.74
CeO ₂	○	10	立方 (螢石)	26	5.41		
CaF ₂	-	19.1	立方 (螢石)	6.8	5.46		
BaF ₂	-	18	立方 (螢石)	7.3	6.20		
PrO ₂	-	10	立方 (螢石)	-	5.47		
SrF ₂	-	18	立方 (螢石)	6.5	5.80		
Sm ₂ O ₃	-	8.5	立方 (Mn ₂ O ₃)	-	5.47		
Gd ₂ O ₃	-	8.5	立方 (Mn ₂ O ₃)	-	5.41		

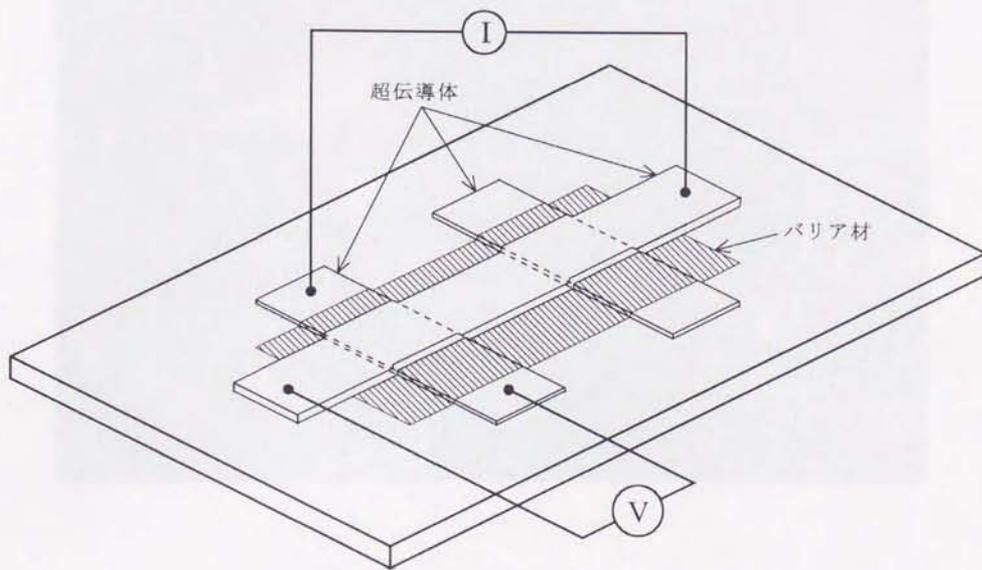
4.2 実験方法

4.2.1 薄膜の作製

薄膜の作製には、三連マグネトロンスパッタリング装置、基板材にはサファイア ($R\text{-Al}_2\text{O}_3$) を用いた。また、サファイアと EBCO の相互拡散防止用バッファ層として 50 \AA の CeO_2 を用いた [28]。ここでは、接合用下部電極層に a 軸配向 EBCO 薄膜 [43]、バリア形成時の劣化、回復の基礎データを収集用に 90 K の T_{ce} を有する c 軸配向 EBCO 薄膜を用いた。接合用下部電極に膜厚 800 \AA の a 軸配向膜を用い、その作製方法については第 2 章において詳細に記述した。c 軸配向 EBCO 薄膜は、dc マグネトロンスパッタ法により 7 Pa ($\text{Ar}+7\%\text{O}_2$) の混合ガス雰囲気中、 $T_s=640^\circ\text{C}$ で膜厚 800 \AA 堆積させた。c 軸配向した下層 EBCO の R_z は、 160 \AA 程度であった。上層 EBCO 薄膜は、下層 EBCO の熱的影響を考慮し、 7 Pa ($\text{Ar}+20\%\text{O}_2$) の混合ガス雰囲気中、 $T_s=600^\circ\text{C}$ で膜厚 2000 \AA 堆積させた。上層は a 軸配向成長し、 $T_{ce}=72 \text{ K}$ を呈した。

積層型接合パターンは、フォトリソグラフィと Ar イオンエッチングにより形成した。バリア材として用いた CeO_2 と STO の堆積は、 7 Pa ($\text{Ar}+20\%\text{O}_2$) の混合ガス雰囲気中、rf 電力 200 W で行った。下層 EBCO の絶縁層堆積時の T_s 、膜厚 (t) に対する影響を調べ、十字クロス型接合を作製し接合抵抗 (R_n) を測定した (図 4. 1)。 R_n は、メタルマスクを用いて接合面積 $0.5 \times 0.5 \text{ mm}$ の十字クロス型接合から求めた。また、絶縁層積層時に生じる下層 EBCO の劣化の回復処理として AOP 処理を用いた [67]。AOP 処理を用いた回復処理とは、 $\text{Ar}+7\%\text{O}_2$ の混合ガス雰囲気中でプラズマを生成させ、試料とターゲットの間にシャッターを置くことで間接的にプラズマにさらし、 550°C で 40 min 熱処理後、純酸素雰囲気中で冷却させる方法である。更に詳しい内容は 3 章で記述した。

作製した薄膜の結晶性と配向性を θ - 2θ X 線回折装置、表面形態を原子間力顕微鏡 (AFM)、抵抗温度特性や接合抵抗 (R_n) を直流四端子法で調べた。



超伝導体: EBCO
 バリア材: CeO_2 , STO
 接合面積: $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$

図 4.1 十字クロス型接合の概略

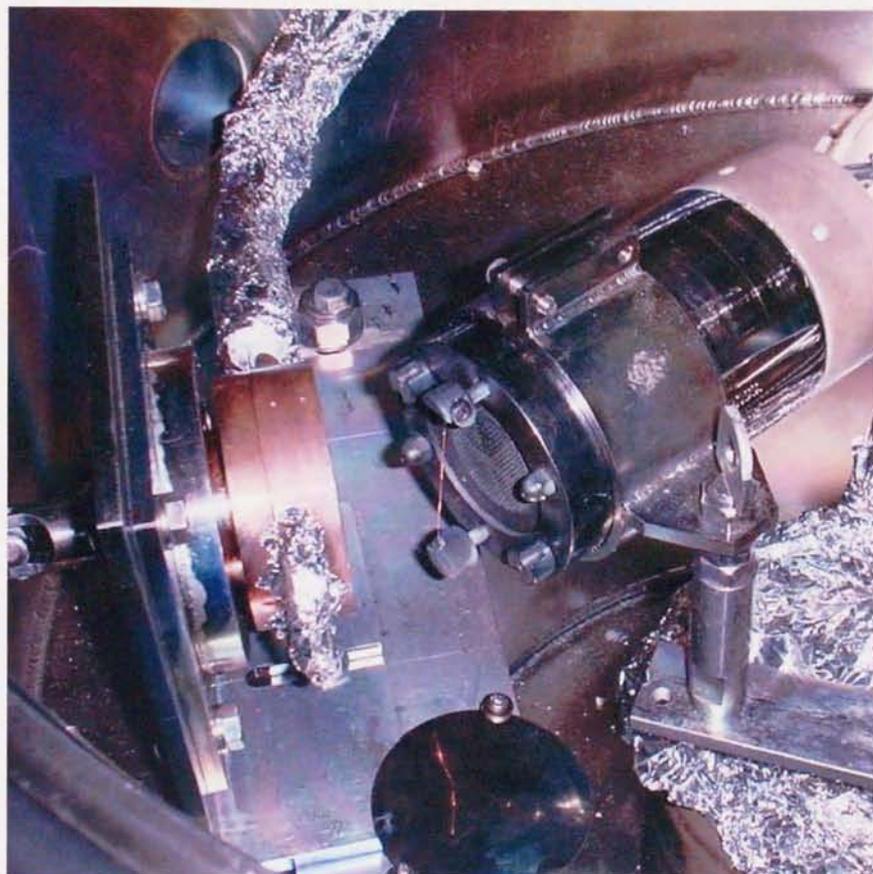


図 4.2 エッチング装置の外観

4.2.2 パターニング

パターニングプロセスは、フォトリソグラフィと Ar イオンエッチングにより行った。図 4.2 にエッチング装置の外観を示す。試料の熱による劣化及びレジストの焼き付け防止のため、試料台に水冷による冷却機構が施されている。また、均一なエッチングを行うため試料台に 180 度の回転機構が取り付けられており、その時のパターニング条件を表 4.2 に示す。また、パターニングによるジョセフソン接合の作製プロセスの概略を図 4.3 に示す。先ず、マグネトロンスパッタ法で作製した EBCO 薄膜上にレジスト (AZ5214) を塗布し、スピナーの回転によりレジスト厚を約 $1.75\mu\text{m}$ 程度にする。それを 100°C で 30 分間プリベークを行った後、レジストパターンを露光し現像液 (AZ312) に浸してレジストパターンを形成する。次に、Ar エッチングによるエッジ部

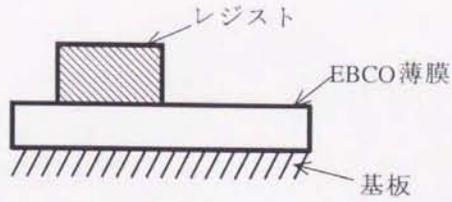
表 4.2 パターニング条件

フォトリソ条件	値	エッチング条件	値
スピナーの回転数	4000 (RpM)	ガス圧	0.2 (Pa)
プリベーク温度	100 (°C)	ビーム電流	15 (mA)
プリベーク時間	30 (min)	ビーム電圧	500 (V)
露光時間	20 (s)	距離	5 (cm)
現像時間	20 (s)	角度	30 (°)
ポストベーク温度	140 (°C)		
ポストベーク時間	10 (min)		

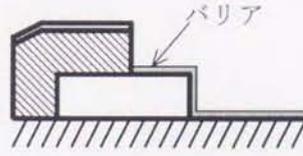
の浸食を防ぐために 140°C で 10 分間ポストベークを行った試料をエッチング用チャンバー内に取り付けエッチングを行い、その後、アセトン中で残ったレジストを除去しパターニングが完了する。今回用いたパターンを図 4.4 に示す。このパターンは同時に、 $5 \times 10 \mu\text{m}^2$ 、 $7.5 \times 10 \mu\text{m}^2$ 、 $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ 、 $13 \times 10 \mu\text{m}^2$ の四つの接合が作製可能である。

4.2.3 接合の評価

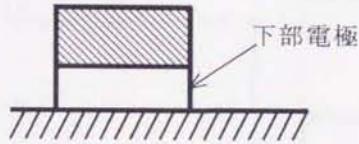
接合の評価方法として、I-V 特性と dV/dI -V 特性の測定を行った。I-V 特性測定回路を図 4.5 に示す。試料に電流を流し、電圧を測定する回路である。X-Y レコーダの X 軸を電圧、Y 軸を電流とし Y 軸は抵抗により電流を電圧に変換したものを 1~100 の差動増幅器を通して出力した。信号源である発振器は菊水電気製 Function Generator Model 459AL を用いた。この発振器はアナログでデジタル特有のノイズが無く 0.0001Hz~1000kHz の正弦波、三角波、矩形波の発振が可能である。実際の測定では、発振器を電流スイープのために、0.05~0.1Hz の三角波を用いた。出力モニターには、横河電機製 TYPE3036X-Y レコーダを用いた。この X-Y レコーダは測定感度が高く $5 \mu\text{V}$ からの測定が可能である。回路のノイズ低減のため信号線をシールドし、それをアースに落とし信号線のグラウンドと分離した。試料は冷凍機や液体ヘリウムでを用いて冷却した。また、I-V 曲線ではわからない臨界電流 I_c 付近の挙動、超伝導ギャップ構造の観測ため、接合の dV/dI -V 特性を測定した。接合の dV/dI -V 特性は、トンネルスペクトロスコピーと呼ば



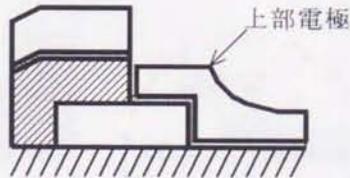
(1) レジストパターン形成
レジストを塗布、プリベーク、
露光、現像、ポストベーク



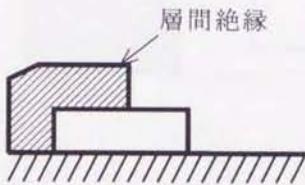
(4) バリア層の堆積
バリア材のエピタキシャル成長。



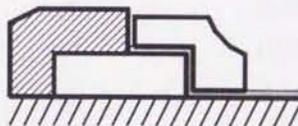
(2) ドライエッチング
Arイオンによるエッチング後、
残ったレジストを除去する。



(5) 上部電極層の堆積
EBCO薄膜のエピタキシャル成長。



(3) 層間絶縁層パターン形成
レジストパターン形成し、層間絶
縁層(CeO₂)を堆積させ、余分なレジ
ストを除去する。



(6) 上部電極のパターン形成
レジストパターン形成後、Arイオ
ンエッチングを行う。

図 4.3 パターニングによるジョセフソン接合の作製プロセスの模式図

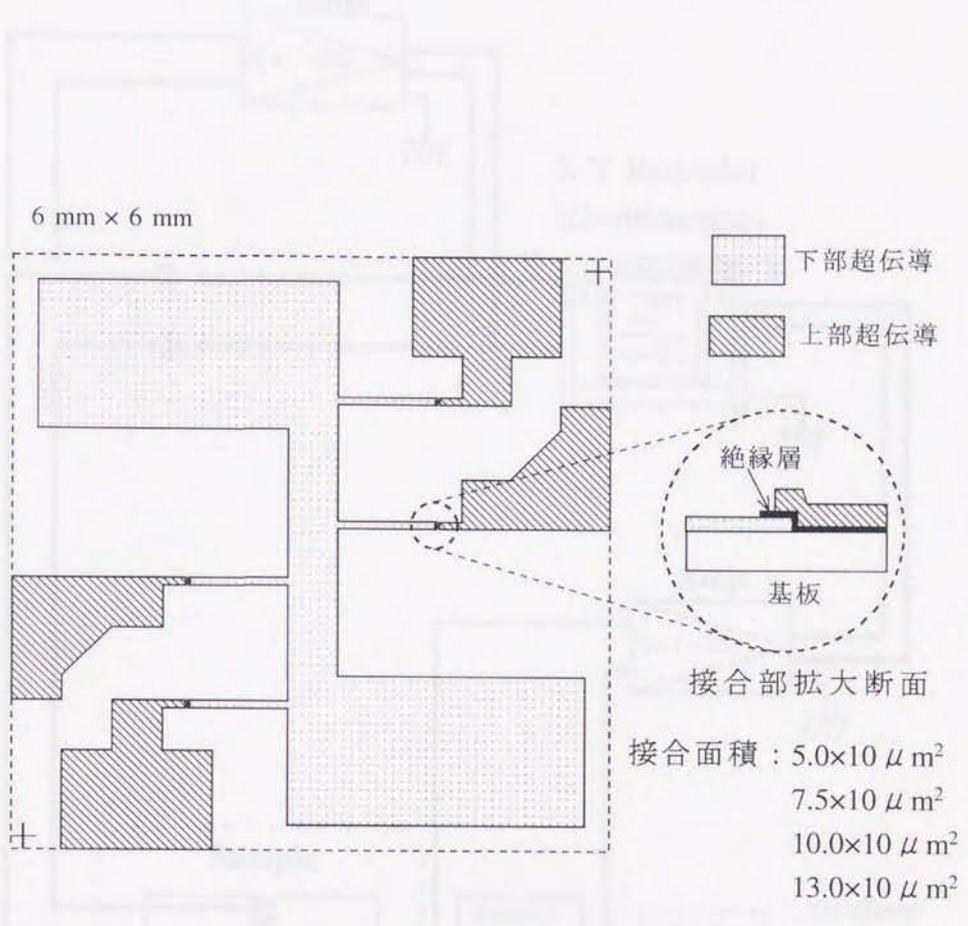


図 4.4 パターニングによる積層型ジョセフソン接合パターンの模式図

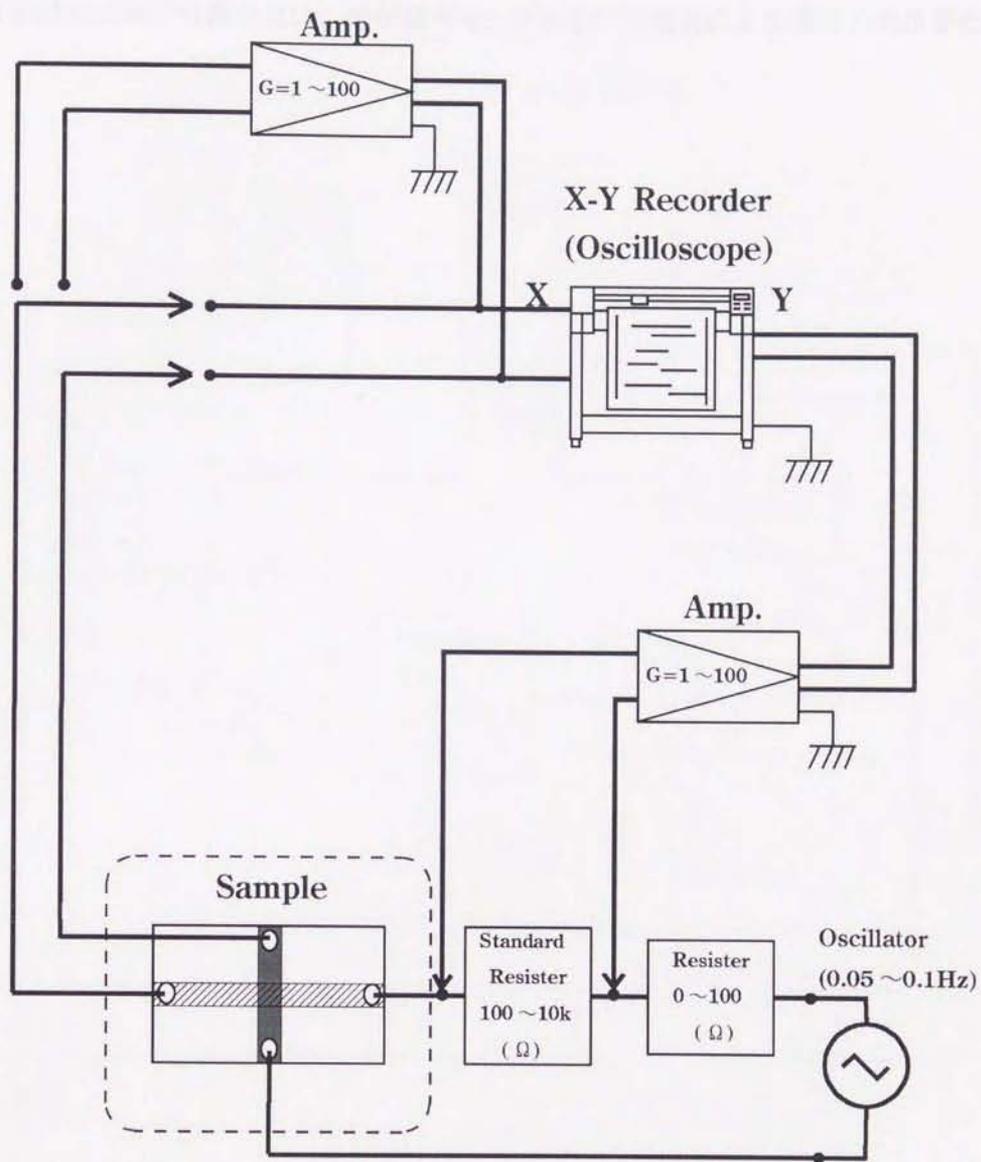


図 4.5 I-V 特性の測定回路

れ接合の超伝導特性、特にギャップ構造を知るために有効な手段である。今回の研究で使用した測定回路を図 4.6 に示す。この回路の特徴として、ロックインアンプを用い電流信号に 1kHz で変調をかけ、電圧出力をアンプの内部発振器と比較し直流分(変化分)を検出、 dV/dI 出力としている。微分出力における微少点は、超伝導ギャップあるいは励起による接合の抵抗変化を指している。



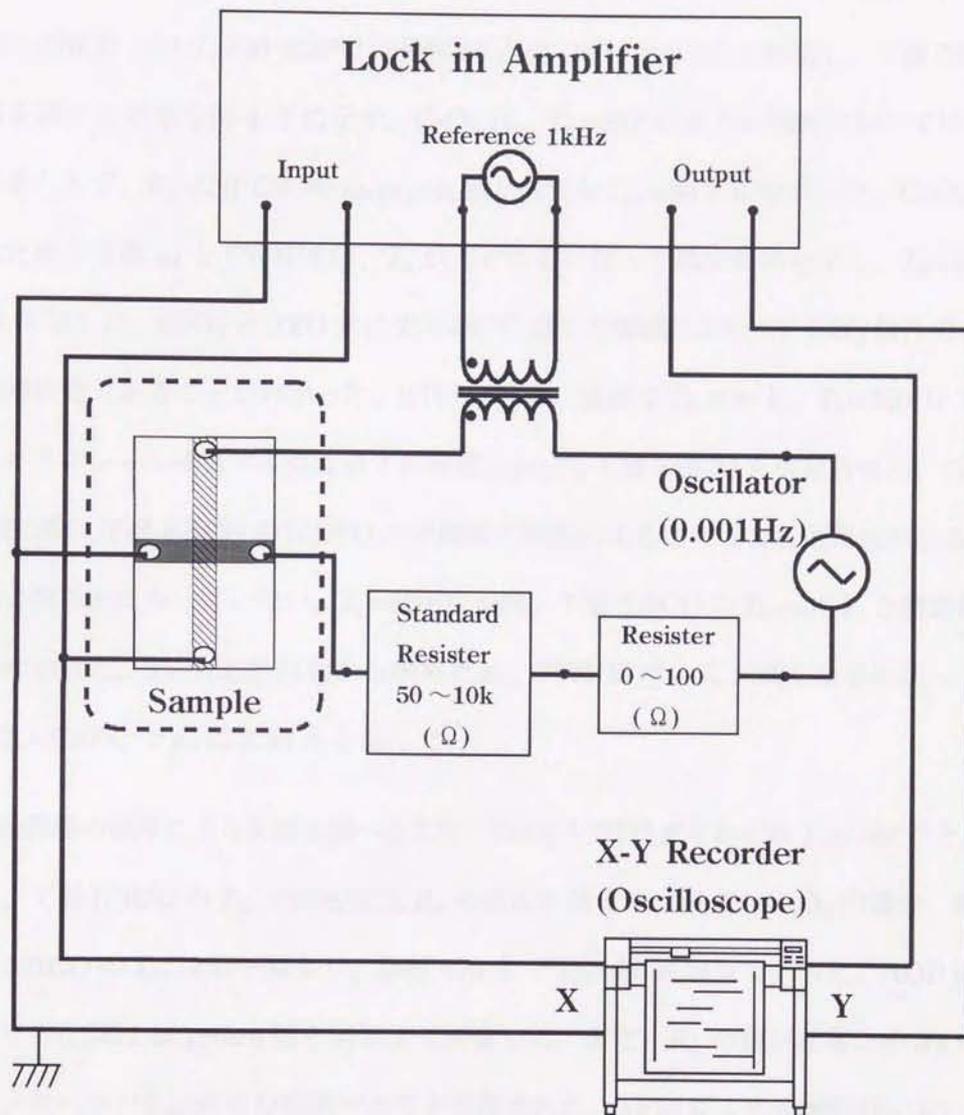


図 4.6 dV/dI -V 特性の測定回路

4.3 バリア層の形成

4.3.1 EBCO 上への CeO_2 と STO の成長

積層型ジョセフソン接合作製プロセスにおける下層超伝導層の影響を調べるため、膜厚 800 Å の c 軸配向 EBCO 上に $T_s=30\text{--}650^\circ\text{C}$ で膜厚 50 Å の CeO_2 と STO を堆積し、下層 EBCO の T_{ce} への影響を調べた結果を図 4.7 に示す。 CeO_2 は、 $T_s=600^\circ\text{C}$ 以下の温度においてほとんど T_{ce} の低下が見られず、 $T_s=550^\circ\text{C}$ の時 as-grown 膜と同等な $T_{ce}=90.7\text{ K}$ を示した。 $\text{CeO}_2(002)$ 反射から求めた格子定数 a_0 と FWHM は、 T_s が高くなるに従って減少傾向を示し、 $T_s=550^\circ\text{C}$ で a_0 は 5.44 Å を呈した。 CeO_2 と STO 共に $T_s=480^\circ\text{C}$ 以下の領域において、(00l) 以外のピークが見られ、混相状態であることがわかった。STO の場合、室温で $T_{ce}=50\text{ K}$ 、 $T_s=250^\circ\text{C}$ で約 7 K を示し、エピタキシャル成長する温度以下の領域において下層 EBCO を劣化させた。この原因は、STO 堆積の際に下層 EBCO から STO への酸素の移動によるものであると考えられる。しかし、その詳細は明らかになっていない。 $T_s=520^\circ\text{C}$ の時、下層 EBCO の $T_{ce}=52\text{ K}$ と積層による影響が最も少なかった。STO(002) 反射から求めた a_0 、FWHM は、 T_s が高くなるに従って減少傾向を示し、 $T_s=520^\circ\text{C}$ で a_0 は 3.93 Å を呈した。

次に、絶縁層の膜厚による影響を調べるため、 CeO_2 と STO をそれぞれ $T_s=550^\circ\text{C}$ と $T_s=520^\circ\text{C}$ で堆積し、下層 EBCO の T_{ce} と接合抵抗 R_n の変化を図 4.8 に示す。 CeO_2 の場合、膜厚増加に伴い下層 EBCO の T_{ce} は若干減少し、膜厚 400 Å で $T_{ce}=88\text{ K}$ 程度であった。AOP による回復処理により劣化膜は as-grown 膜と同等まで回復した。また、 R_n の値が非常に小さいことから、多数のピンホールの生成が主な原因であると推測された。AFM による表面観察において、 CeO_2 の膜厚増加に伴い R_z が急激に増加し、EBCO との濡れ性の問題が指摘された。STO の場合、膜厚増加に伴い下層 EBCO の T_{ce} は急激に減少し、150 Å 以上の膜厚で EBCO 薄膜は超伝導性を示さなかった。しかしながら、表面形状は非常に滑らかであり、膜厚 200 Å で $R_z=70\text{ Å}$ 程度であった。AOP による回復処理により、膜厚 100 Å で $T_{ce}=70\text{ K}$ まで回復しするものの、400 Å 以上の膜厚では全く回復の効果が見られなかった。STO の膜厚増加に伴い下層 EBCO への酸素供給が困難になり、下層 EBCO を十分回復させる事が不可能であった。STO の接合抵抗は、 CeO_2

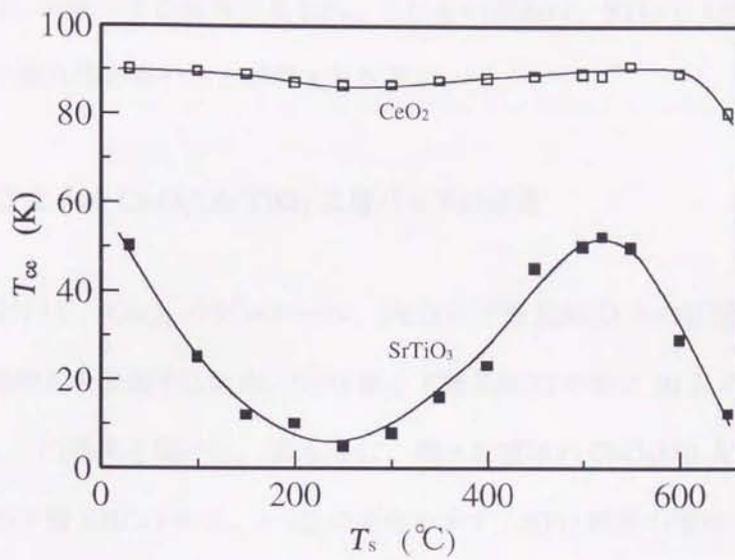


図 4.7 下層 EBCO の T_{ce} の CeO_2 と STO の成長温度依存性.

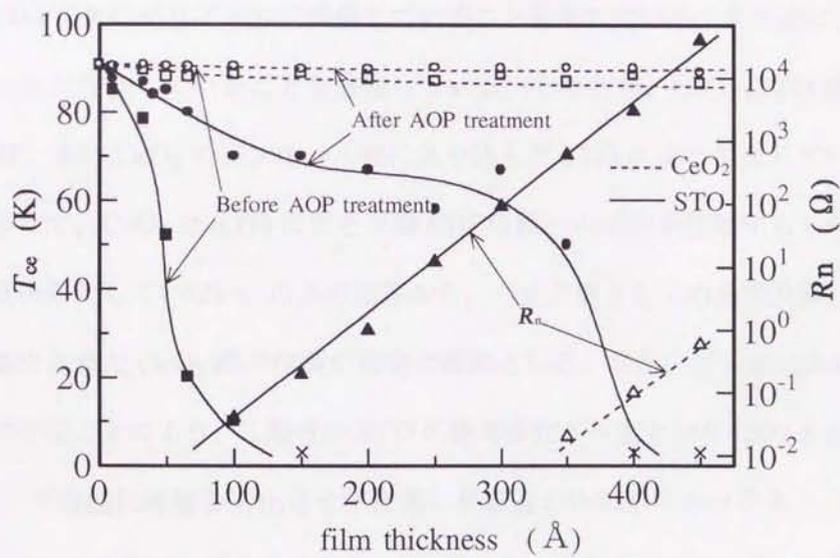


図 4.8 下層 EBCO の T_{ce} と接合抵抗 R_n の CeO_2 と STO の膜厚依存性. (■, □: AOP 処理前、●, ○: AOP 処理後、▲, △: R_n)

に対し 400 \AA の膜厚で約 5 桁ほど大きい値を呈した。AFM による表面観察において、STO の膜厚増加に伴い R_z が減少する傾向が見られ、これらの要因は、STO と EBCO との格子不整合率が小さく非常に濡れ性が良いことが考えられる。

4.3.2 EBCO 上への $\text{CeO}_2/\text{SrTiO}_3$ 二層バリアの成長

先の実験において、 CeO_2 のピンホール、STO の下層 EBCO への影響が問題となった。そこで、それらの問題点を改善するため、STO 層と下層 EBCO の間に 50 \AA の絶縁バッファ層として CeO_2 を導入しその効果を調べた。図 4.9 に、様々な膜厚の $\text{CeO}_2(50 \text{ \AA})/\text{STO}(t)$ を $T_s=520^\circ\text{C}$ で堆積した際の下層 EBCO の T_{ce} と R_n の変化を示す。STO 膜厚の増加に伴い、下層 EBCO の T_{ce} は低下し膜厚 300 \AA 以上で超伝導性を示さなかったものの、AOP による回復処理によって下層 EBCO は膜厚 100 \AA で $T_{ce}=86 \text{ K}$ 、膜厚 400 \AA 以上でも 60 K 程度まで回復した。単層の STO に比べ、 50 \AA の CeO_2 バッファ層を導入したものは、AOP 処理による回復の効果が増大し、下層 EBCO の劣化を軽減させることが可能となった。また、 R_n は単層 STO と同様な値を呈した。この結果は、STO が主にバリアとして機能していることを示している。また逆に、 CeO_2 層には多数のピンホールが存在していることを意味している。そのため、 CeO_2/STO 積層に伴う下層 EBCO の劣化は、主に CeO_2 のピンホール部に入り込んだ STO によって生じていることが推測される。したがって、 CeO_2 は STO による下層 EBCO 膜への劣化を軽減するものの、バリア層として全く役割を果たしていない。以上の結果から、バリア層としての品質改善には、限界までピンホールを減少させた CeO_2 膜の作製が重要な課題となる。また、ピンホールの少ない CeO_2 膜を作製可能にすることにより、二層目の STO の極薄膜化が可能となり (200 \AA 以下でも高い絶縁性を示す。)、下層超伝導層を劣化させずに薄い絶縁層の作製が可能となることを意味している。よって、 CeO_2 の作製プロセスの改善が、 CeO_2/STO 多層バリア層を用いた積層型 SIS 接合作製における一つの鍵となる。

$\text{CeO}_2(50 \text{ \AA})/\text{STO}(200 \text{ \AA})$ を絶縁層とした時の R_n は 1Ω 程度となり、これは接合作製する上でのバリアの境界領域にあたる。その時の下層 EBCO は、 $T_{ce}=40 \text{ K}$ 、 $c_0=11.79 \text{ \AA}$ であった。先の

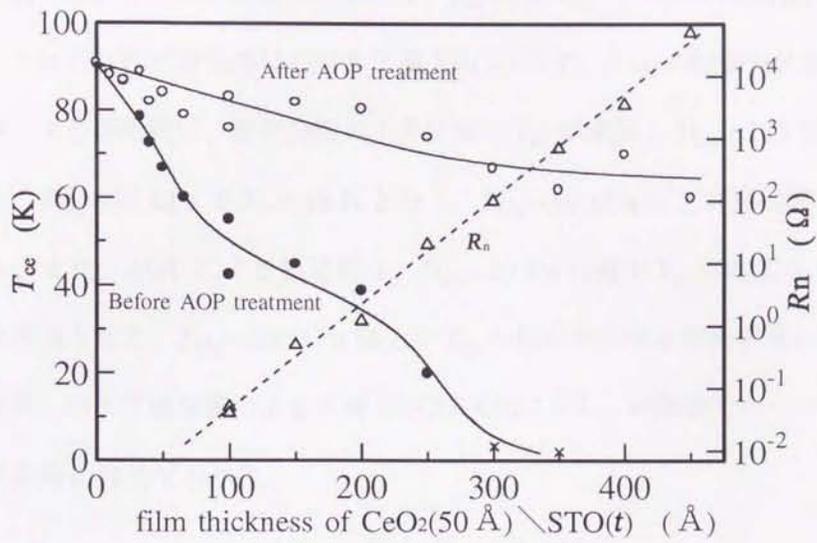


図 4.9 下層 EBCO の T_{ce} と接合抵抗 R_n の $\text{CeO}_2(50 \text{ \AA}) \backslash \text{STO}$ 膜厚依存性.

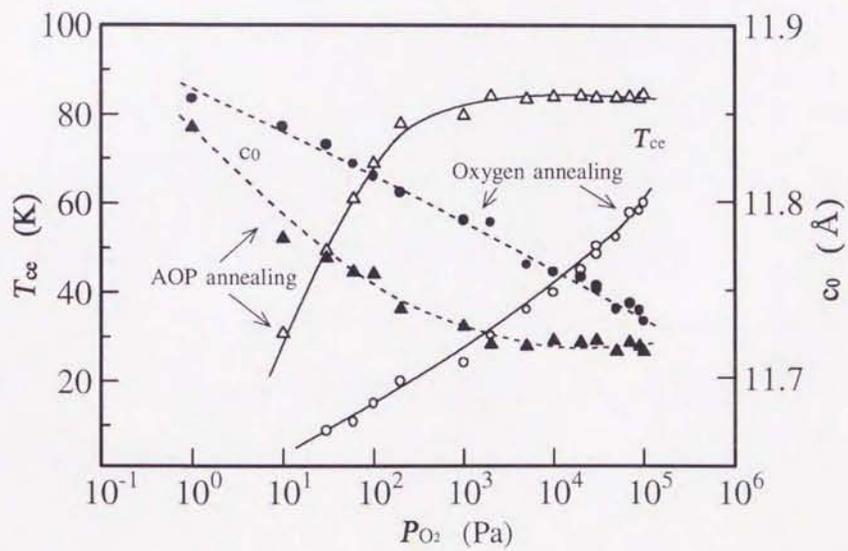


図 4.10 二種類の回復処理による絶縁層堆積による劣化膜の T_{ce} と c_0 の酸素分圧依存性.

実験において、この CeO_2/STO 二層バリアを用いることで、AOP による回復処理の効果が増大することが確認された。そこで、このバリア層堆積後の劣化膜を用いて、純酸素と AOP による回復処理の効果を調べた。この時の回復処理条件は、 $T_{\text{sa}}=550^\circ\text{C}$ 、アニール時間 60 分、自然冷却によって行った。それぞれの回復処理における下層 EBCO の T_{ce} と c_0 の酸素分圧依存性を図 4. 10 に示す。純酸素による熱処理は、酸素分圧の上昇に伴い T_{ce} が増加し $P_{\text{O}_2}=100 \text{ kPa}$ で $T_{\text{ce}}=60 \text{ K}$ を呈した。また、 $P_{\text{O}_2}=10 \text{ kPa}$ で $T_{\text{ce}}=40 \text{ K}$ となり、 $P_{\text{O}_2}=10 \text{ kPa}$ 以上で劣化膜は回復し始めていることになる。また、AOP による熱処理は、 $P_{\text{O}_2}=20 \text{ Pa}$ 付近で $T_{\text{ce}}=40 \text{ K}$ を呈し、この P_{O_2} 以上で劣化膜を回復させた。 $P_{\text{O}_2}=2000 \text{ Pa}$ 以上で T_{ce} の値が飽和する傾向が見られ $T_{\text{ce}}=84 \text{ K}$ を示した。この結果、バリア層積層による下層 EBCO 劣化に対し、純酸素アニールに比べ AOP による回復処理が非常に有効であった。

4.4 表面形態

二層バリア CeO_2/STO を用いることにより、 CeO_2 のピンホールの生成、及び STO の下層 EBCO の劣化を抑制可能にした。そこで、二層バリアの成長段階による表面形態の変化を AFM を用いて観察した。図 4. 11 に、膜厚 800 Å の下層 EBCO の AFM 像を示す。膜表面は、 c 軸配向特有のスパイラル構造をとり、グレイン上の一段の高さが約 12 Å 程度であった。この時の R_z は約 160 Å であった。この下層 EBCO 上に膜厚 50 Å の CeO_2 を堆積させた時の AFM 像を図 4. 12 に示す。 R_z が 200 程度まで増加し、膜の表面全体の起伏が大きくなった。グレインサイズは非常に小さく、下層 EBCO のスパイラル構造のテラス部に沿って成長しているのが確認された。この結果、EBCO と CeO_2 の濡れ性の悪さが、 R_z の増加の原因であると思われる。次に、この膜厚 50 Å の CeO_2 を堆積した EBCO 上に、 STO を 200 Å 成長させた時の AFM 像を図 4. 13 に示す。表面の所々に 500×100 Å 程度の突起状グレインが見られるものの、膜全体が非常に平坦となった。この時の R_z は約 150 Å 程度となり、下層 EBCO の R_z と同程度となった。この突起状グレインの原因は CeO_2 と STO の格子整合率の違いから生じたものと考えられる。この突起状グレインを膜上から消すことで非常に滑らかなバリア層表面の形成が可能となり、接合作製には必要不可欠な問題となった。このグレインの改善に 600°C で 1 時間のアニール処理を施した結果、全体的にグレインの高さが低くなり、 R_z が 100 程度まで減少した。また、熱処理温度を上昇させ 700°C で 1 時間のアニールを行った場合、二層バリアの表面は更に平坦化が進み 80 Å 程度まで改善されたものの、バリア層を堆積していない EBCO の R_z が増大し表面に突起状グレインが形成された。そのため、EBCO の表面形状に変化を与えない温度の限界である 600°C 程度でアニールするのが最も効果的であった。

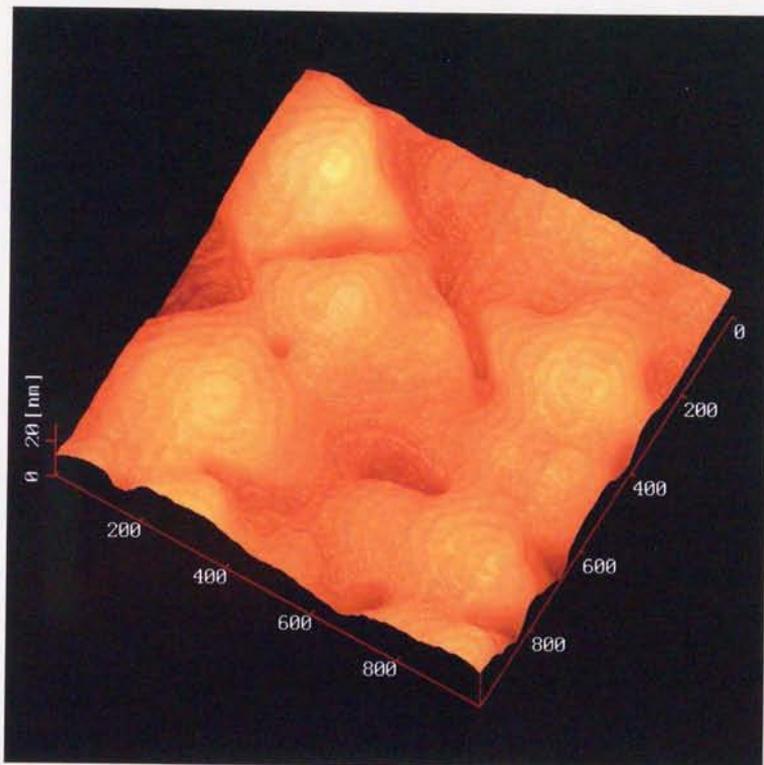


図 4. 11 下層 EBCO の AFM 像

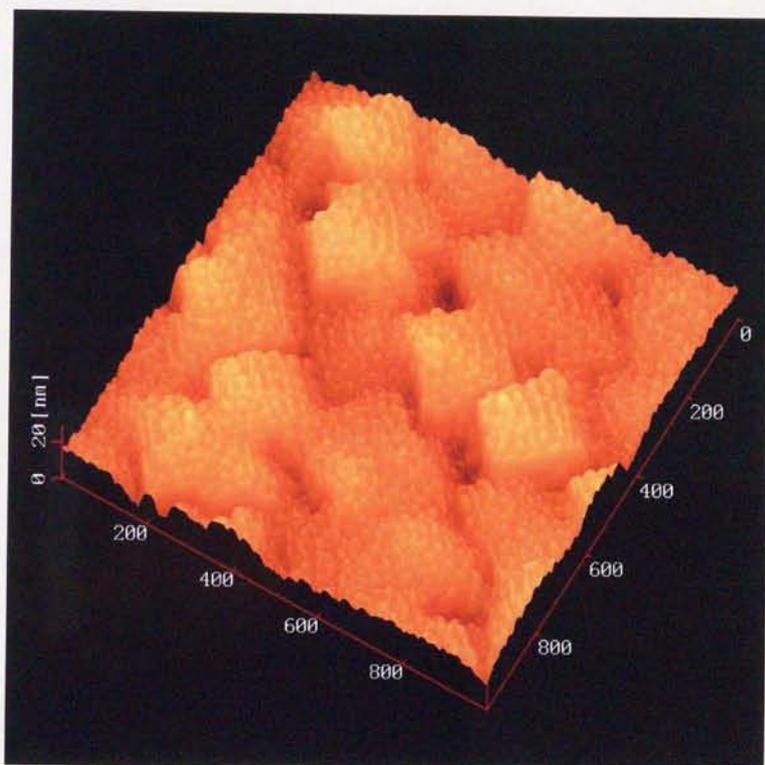


図 4.12 下層 EBCO に成長した CeO₂(50 Å) 膜の AFM 像

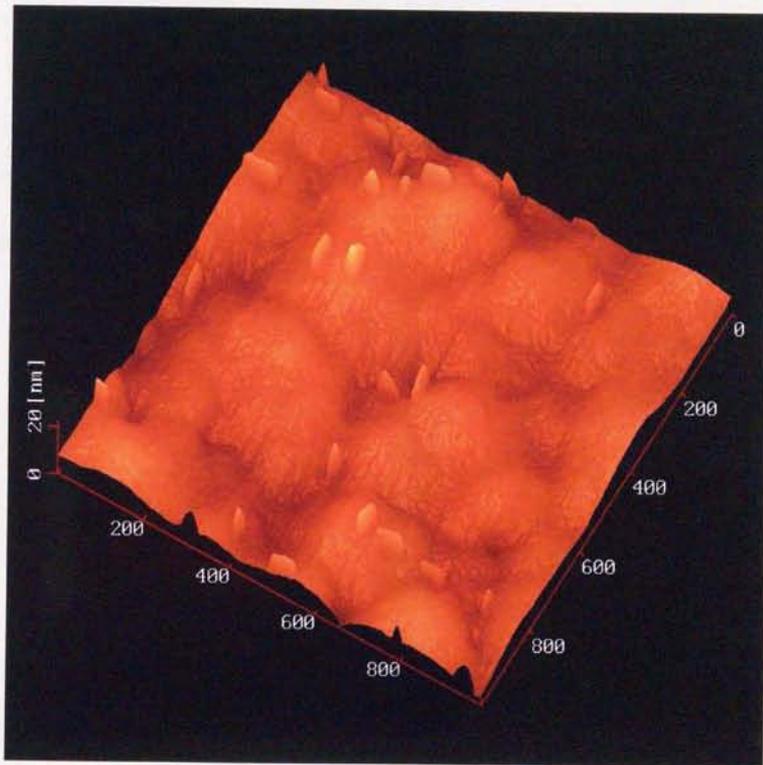


図 4.13 下層 EBCO 上に成長した $\text{CeO}_2(50 \text{ \AA}) \backslash \text{STO}(200 \text{ \AA})$ 膜の AFM 像

4.5 接合特性

先の実験でバリア層として用いるのに適した接合抵抗有した、二層バリア $\text{CeO}_2(50 \text{ \AA}) \backslash \text{STO}(200 \text{ \AA})$ を用いてパターニングによる積層型接合を作製した。この時、下層 EBCO は 800 \AA の a 軸配向膜を用いた。この a 軸配向 EBCO 上に二層バリアを堆積させると、EBCO の T_{ce} は 20 K 程度まで低下した。また、この劣化膜に AOP による回復処理を施すことにより、 T_{ce} は約 72 K まで回復した。この結果は、c 軸配向膜を用いた実験に比べ低い値を示し、a 軸配向膜は c 軸配向膜に比べ酸素欠損が生じ易いことが推測された。次に、この二層バリア上の EBCO 薄膜の作製において、下層 EBCO の熱的影響を考慮し、 $T_s=600^\circ\text{C}$ 、 $7\text{Pa}(\text{Ar}+20\%\text{O}_2)$ 混合ガス雰囲気中で膜厚 2000 \AA 堆積させた。上層 EBCO は、ほぼ a 軸配向成長し $T_{ce}=72 \text{ K}$ であったものの、配向率 5% 程度の c 軸配向が存在していた。

作製した接合の I-V、及び dV/dI -V 特性を測定し、その結果を図 4.14 に示す。 dV/dI -V 特性のグラフから 5.8 meV 、 12.2 meV 、 24.0 meV 、 30.4 meV 付近で超伝導ギャップ構造を示す点が観測された。BCS 理論では超伝導転移温度 T_c に対する超伝導ギャップの値 Δ が次式 $2\Delta(0)=3.52k_B T_c$ によって理論的に計算できる。しかしながら、係数 3.52 は金属系超伝導体では一致するが、酸化物高温超伝導体はそれより大きい係数を有することが知られている [68, 69, 70, 71]。本研究では、薄膜型であるため NTT の研究グループ [68] の $2\Delta(0)=7.6k_B T_c$ を用い、 $T_c=72 \text{ K}$ と仮定し計算した結果、 Δ_{ab} は 24 meV であった。この数値は、我々の測定データである 24.0 meV と一致した。また、他の研究機関 [62] の Δ_{ab} の値が $15\text{--}25 \text{ mV}$ であることから、今回の観測された $\Delta=5.8 \text{ meV}$ 、 12.2 meV 、 24.0 meV 、 30.4 meV は、それぞれ Δ_c 、 $2\Delta_c$ 、 Δ_{ab} 、 $\Delta_c+\Delta_{ab}$ に対応すると考えられる。今回の接合では a 軸配向膜を用いたにも関わらず、 Δ_c と見られるギャップが現れ、接合面に対し垂直 (a 軸方向)、及び水平方向 (c 軸方向) からのトンネルが生じていることを示す結果となった。また、これは接合部における CeO_2 のピンホールに伴う絶縁層の厚みが部分的に異なることや、絶縁層膜厚が薄くなり易いエッジ部でのトンネルが原因であることが考えられる。この接合における I-V 特性が SIS 的よりむしろ SNS 的に近い振る舞いを示したことから、超伝導層がバリアの堆積により常伝導層として働いたと思われる。また、c 軸配向膜を用

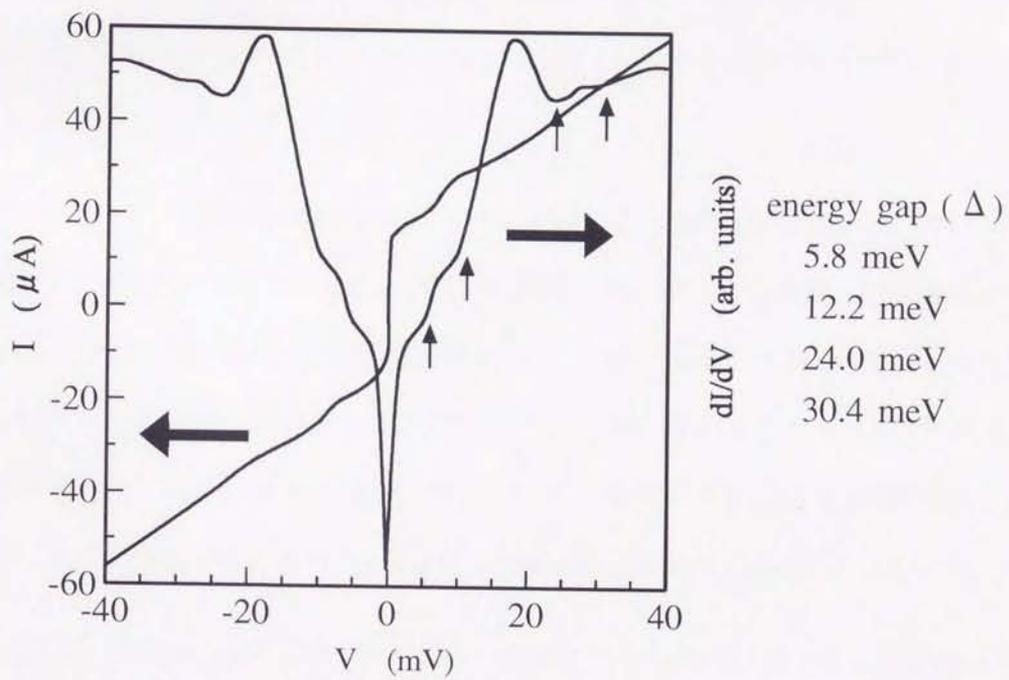


図 4. 14 接合面積 $13 \times 10 \mu\text{m}^2$ 、 $\text{CeO}_2(50 \text{ \AA}) \backslash \text{STO}(200 \text{ \AA})$ をバリアとした接合の I-V 特性と dV/dI -V 特性 (4.2 K)

いて積層型接合を作製した結果、今回の a 軸配向を用いたものと同様な特性が得られた。このことから、今回用いた二層バリアの厚さが部分的に不均一であるために生じたものと考えられる。そのため、更なるバリア層の品質改善が必要とされる。しかし、今回の二層バリアを用いた結果は、下層 EBCO の劣化、及びピンホールの抑制につながる一つの手法の手がかりとなり、今後の研究に期待される。

4.6 まとめ

バリア層堆積に伴う下層 EBCO への影響を明らかにすると共に、バリア形成に関する検討を行った。バリア材として用いた CeO_2 と STO は、7 Pa ($\text{Ar}+20\%\text{O}_2$) の混合ガス雰囲気中、 $T_s=550$ 、 520°C でそれぞれ rf マグネトロンスパッタ法で成長させた時、下層 EBCO の劣化が最も軽減し、膜厚 50 Å の堆積で T_{ce} は CeO_2 で 90.7 K、STO で 52.0 K であった。 CeO_2 の場合、膜厚 400 Å で $T_{ce}=88$ K と下層 EBCO にほとんど影響を与えないものの、 R_n が非常に小さくピンホールが生じ易いことがわかった。STO の場合、 CeO_2 に比べピンホールは少ないものの、膜厚 100 Å で $T_{ce}=10$ K と下層 EBCO は著しく劣化した。

そこで、 CeO_2 のピンホールの生成、STO の下層 EBCO への影響を改善するため、 $\text{CeO}_2\backslash\text{STO}$ 二層膜を用い、膜厚 50 Å の CeO_2 を EBCO と STO の間に導入した結果、積層時に生じる下層 EBCO の劣化とピンホールの生成を抑制可能とした。下層 EBCO 上へ $\text{CeO}_2(50 \text{ Å})\backslash\text{STO}(200 \text{ Å})$ を堆積した時、 T_{ce} は 40 K まで低下した。また、この劣化膜を AOP 処理することにより、 $T_{ce}=84$ K 程度まで回復した。 $\text{CeO}_2\backslash\text{STO}$ 二層バリアは、STO の単層バリアに比べ AOP 処理による回復の効果が大きく、膜厚 100 Å で約 $T_{ce}=86$ K、膜厚 400 Å で約 $T_{ce}=66$ K まで回復可能にした。

$\text{CeO}_2(50 \text{ Å})\backslash\text{STO}(200 \text{ Å})$ 二層バリアを用いた接合の dV/dI -V 特性から、微弱なエネルギーギャップが観測された。観測されたギャップ 5.8 meV、12.2 meV、24.0 meV、30.4 meV は、それぞれ Δ_c 、 $2\Delta_c$ 、 Δ_{ab} 、 $\Delta_c+\Delta_{ab}$ に対応すると考えられる。この接合における I-V 特性が SIS 的よりむしろ SNS 的に振る舞った。また、c 軸配向膜を用いた積層型接合においても、今回の a 軸配向を用いたものと同様の I-V 特性、及び一次微分特性結果が得られた。この原因は、バリアの部分的な不均一により、下層 EBCO の上部もしくは側部でトンネルが生じたものと考えられる。特性改善には、更なるバリア層の品質改善が必要である。二層バリアを用いた接合は、下層 EBCO の劣化、及びピンホールの抑制を可能にし、積層型接合の問題解決の手がかりを与える結果となった。

5 結論

5.1 はじめに

本研究では、高温酸化物超伝導体 EBCO を用いた積層型 SIS 接合の作製を実現することを最終目的とし、接合作製の各プロセスにおける諸問題の改善を試みた。酸化物超伝導体のエレクトロニクス応用には薄膜化が必要不可欠であり、結晶性、電気的特性、表面形状に優れた薄膜の作製がデバイス応用における基礎技術となる。そのため本研究では、マグネトロンスパッタリング法を用いた薄膜のエピタキシャル成長技術を用いて、積層型接合に必要な高品質 a 軸配向 EBCO 膜作製、及び酸化物超伝導薄膜の成長方位制御を様々なパラメータによって検討した。また、EBCO 薄膜の接合プロセスにおける熱的影響を明らかにし、酸素欠損によって劣化した膜の回復を純酸素や独自の AOP による熱処理によって試みた。さらに、バリア形成時に発生するピンホール問題、並びに下層 EBCO の劣化問題を改善すべく、二層バリア CeO_2/STO を用いて接合を作製した。以下に本研究で行った主要な結論を記す。

5.2 EBCO 薄膜の配向制御

- サファイア基板を用いて、接合作製に必要な a 軸配向 EBCO 薄膜作製を行った結果、EBCO の配向性が CeO_2 バッファ層の膜厚に依存することがわかった。 CeO_2 の膜厚 30~80 Å で EBCO 薄膜は a 軸配向成長、700 Å 以上で (110) 配向成長した。この原因は、 CeO_2 膜の膜厚増加に伴う表面起伏の増大が主なものであると考えられる。また、サファイア上の CeO_2 膜は膜厚が 700 Å 以上で竹状の表面形態を呈し、更なる膜厚増加に伴い竹状表面の起伏は増大傾向を示した。そのため、 CeO_2 上に作製した a 軸配向膜に比べ、(110) 配向膜は非常に表面起伏が大きかった。
- AFM 観察によって、a 軸配向膜は基板の $[11\bar{2}0]$ 軸方向に対して面内で 45° 傾いた方向にグレインが成長していた。また、(110) 配向膜は、基板の $[11\bar{2}0]$ 軸方向に対して面内で水平または垂直にグレインが成長していた。この結果から、a 軸と (110) 配向は面内で 45° 傾いて

成長していることが考えられ、それを RHEED によって確認した。その結果、a 軸配向膜の面内配向関係は $\text{Al}_2\text{O}_3[11\bar{2}0] // \text{CeO}_2[100] // \text{EBCO}[013]$ 、(110) 配向膜は、 $\text{Al}_2\text{O}_3[11\bar{2}0] // \text{CeO}_2[100] // \text{EBCO}[1\bar{1}0]$ であった。

- a 軸配向 EBCO 膜を作製するため、 T_s 、酸素濃度、 CeO_2 膜厚等の最適化を行い、パuffa 層の膜厚 50 Å、ガス圧 7 Pa (Ar+20% O_2)、 $T_s=600^\circ\text{C}$ 、基板の高さ $H_{t-s}=4.0\text{cm}$ 、off-center 距離 $D_{\text{on-off}}=6.5\text{cm}$ 、スパッタ電流 0.60 A の条件下で成膜した結果、 $T_{\text{ce}}=72.0\text{K}$ の薄膜が得られた。更なる高品質化を計るため、温度傾斜法を用いて薄膜を作製した結果、 T_{ce} が 72.0 K から 85.4 K まで上昇した。その時の作製条件は、7 Pa、Ar+20% O_2 、 $T_s=610\sim 670^\circ\text{C}$ 、 $H_{t-s}=4\text{cm}$ 、 $D_{\text{on-off}}=6.5\text{cm}$ 、 $I_s=0.6\text{A}$ 、種層の膜厚 80 Å、スパッタ停止時間 15 分であった。
- PBCO テンプレート層を用いた a 軸配向 EBCO 薄膜の高品質化を検討した結果、EBCO 膜は、PBCO テンプレート層の結晶性、膜厚、表面形状に依存することがわかった。そこで、PBCO 膜の最適化を行い、その条件は、 $R_d=35\text{Å}/\text{min}$ 、 $T_s=620^\circ\text{C}$ 、7 Pa (Ar+20% O_2)、膜厚 700 Å 以上であった。この PBCO 上へ $T_s=650^\circ\text{C}$ 、7 Pa (Ar+20% O_2) の条件で堆積された a 軸配向 EBCO 薄膜は、 $T_{\text{ce}}=86.7\text{K}$ を示した。

5.3 EBCO 薄膜の熱処理効果

- EBCO 薄膜の劣化と回復は、基板温度領域 260°C 付近から 550°C 付近にかけ急激な変化を示し、薄膜の劣化と回復が可逆的に起こっていた。
- AFM による観察では、 $T_{\text{sa}}=260\sim 620^\circ\text{C}$ 付近において表面形状に変化が見られなかったものの、薄膜の劣化が確認できたことから推察して 620°C 以下での薄膜の劣化は、Cu(I)-O 面からの酸素原子の移動だけによるものであり、酸素原子の移動だけでは表面形状に変化がないことがわかった。また、 620°C 以上の T_{sa} で熱処理した膜の表面は、突起状グレインの成長が観察され、温度上昇と共にそのグレインの数が増加する傾向が見られた。この

温度では、酸素原子の移動以外に金属原子の移動が生じ、それに伴い EBCO 薄膜表面が大きく変化したものと考えられる。

- 純酸素雰囲気中での熱処理において、酸素分圧の上昇に伴い劣化膜は回復し、 $P_{O_2}=100$ kPa で $T_{ce}=70$ K 程度まで回復した。 R_c を緩やかにすることで、劣化膜の回復が顕著になり、 $P_{O_2}=100$ kPa、 $R_c=4.8^\circ\text{C}/\text{min}$ で冷却した結果、約 $T_{ce}=90$ K まで回復した。
- 活性化酸素プラズマ処理における効果を明らかにするため、 T_{sa} 、 t_p 、AOP 処理後の P_{O_2} の最適化を行った。活性化酸素プラズマ処理を $T_{sa}=550^\circ\text{C}$ 、 $t_p=40$ 分以上、終了後 $P_{O_2}=2000$ Pa 以上で行うと、劣化薄膜が完全に回復し、幾つかの試料で as-grown 以上の T_{ce} を示した。したがって、AOP による回復処理は、純酸素による回復処理に比べ短時間で劣化膜中に酸素原子を効果的に供給可能にした。また、AOP 処理は膜中の高 T_c 相オルソ I の形成を促す結果を示した。
- 活性化酸素プラズマの回り込みを調べる実験において、シャッターの大きさに関係なく活性化酸素は回り込み、劣化膜を回復させた。逆にシャッターの表面の酸化皮膜を除去した場合、劣化膜の回復が妨げられた。この結果は、活性化酸素の回り込みがあることを示唆している。

5.4 バリア層の形成技術とトンネル接合の作製

- バリア層の積層化に伴う下層 EBCO への影響を明らかにするため、バリア材に CeO_2 と STO を用い成長温度、バリア層の膜厚に対する下層 EBCO の劣化を調べた。 CeO_2 は下層 EBCO にほとんど影響を与えないものの、多数のピンホールが生成が生じた。対照的に STO はピンホールの生成は少ないものの、下層 EBCO を劣化させた。それらの問題点を改善するため CeO_2/STO 二層バリアを用い検討した。その結果、膜厚 50 \AA の CeO_2 を EBCO と STO の間に導入することにより、ピンホールの生成と下層 EBCO の劣化を抑制可能にした。また、 CeO_2/STO 二層バリアを用いた場合、単層 STO バリアに比べ AOP 処理による回復の効果が著しく大きくなった。

- $\text{CeO}_2(50 \text{ \AA}) \backslash \text{STO}(200 \text{ \AA})$ 二層バリアを用いた接合の dV/dI -V 特性から、5.8 meV、12.2 meV、24.0 meV、30.4 meV の四つのギャップが観測され、それは、それぞれ Δ_c 、 $2\Delta_c$ 、 Δ_{ab} 、 $\Delta_c + \Delta_{ab}$ に対応すると考えられる。この接合における I-V 特性が SIS 的よりむしろ SNS 的に振る舞った。その原因は、バリアの部分的な膜厚の違いや CeO_2 のピンホール部における STO と下層 EBCO との間に常伝導層の形成がなされたためと考えられる。そのため、特性改善にはバリア層の品質改善が必要不可欠となる。特に CeO_2 のピンホールを抑制する作製プロセスの改善が必要とされる。今回の二層バリアを用いた接合は、下層 EBCO の劣化及びピンホールの抑制を可能にし、積層型接合実現に向けた一つの手がかりを示す結果となった。

今後の課題

今後の研究課題として、a 軸配向膜の更なる高品質化 ($T_{ce}=90 \text{ K}$ 以上) を目指した新たな基板材の開発 (マルチバッファ層 etc.)、及び作製プロセス技術の改善が必要となる。また、接合作製における重要な問題として、膜の平坦化が挙げられる。数十 \AA のバリア層の形成において、下層超伝導層の起伏が均一なバリア形成を困難にする一つの要因となるためである。

今回の $\text{CeO}_2(50 \text{ \AA}) \backslash \text{STO}(200 \text{ \AA})$ 二層バリアを用いた積層型接合において、ab 軸方向と c 軸方向のトンネルが確認され、I-V 特性が SNS 的な振る舞いをした。この原因は、バリアの部分的な不均一により、下層 EBCO の上部もしくは側部でトンネルが生じたものと考えられ、また、 CeO_2 のピンホール部分で EBCO と STO バリアの間に N 層が形成されたものと思われる。そのため、特性改善には、更なるバリア層の品質改善が必要であり、特に、ピンホールの無い均一なバリア形成が最重要課題となる。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、終始懇切なる御指導と、公私共に数え切れないほどの暖かい励ましを賜った 道上 修 教授に心より感謝致します。また、関享士郎 教授、藤原民也 教授、柏葉安兵衛 助教授には、本論文審査にあたり、貴重な御意見・御指導を頂きました。ここに深謝の意を表します。本研究に対し貴重な御教示、御援助頂いた、熱海宏佑講師に深く感謝するとともに、実験、ならびに装置作製において御指導、御援助頂いた河内正治 助手、菊池新司 技術官に深く感謝致します。同様に、実験装置の使用に際し御指導、使用を快諾して下さった電気電子工学科教職員の方々に深く感謝致します。

また、道上研究室の方々には多くの御指導、御援助を賜り、充実した研究生生活を送ることができましたことを関係諸氏に心より感謝致します。

最後に、長期にわたりお世話になった人々に深く感謝すると共に、これからの御活躍をお祈り致します。また、大学院進学を許可し、経済的・精神的な支援をしてくれた両親に心より感謝致します。

平成 13 年 3 月

参考文献

- [1] J. G. Bednorz and K. A. Müller: *Z. Phys. B* **64**, (1986) 189–193.
- [2] C. W. Chu, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, and Y. Q. Wang: *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 405–407.
- [3] 福山秀敏編:物性物理の新概念 (培風館) 207.
- [4] B. D. Josephson: *Advan. Phys.* **14** (1965) 419–451.
- [5] O. Michikami, Y. Katoh and S. Yoshii: *Jpn. J. Appl. Phys.* **22** (1983) L91–L93.
- [6] M. Ketchen, D. J. Pearson, K. Stawiasz, C. K. Hu, A. W. Kleinsasser, T. Brunner, C. Cabral, V. Chandrashekar, M. Jaso, M. Manny, K. Stein, M. Bhushan: *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **3** (1993) 1795–1799.
- [7] H. Asano, K. Tanabe, Y. Katoh and O. Michikami: *Jpn. J. Appl. Phys.* **25** (1986) L261–L263.
- [8] C. Chaillout, M. A. Alario-Franco, J. J. Capponi, J. Chenavas, J. L. Hodeau, M. Marezio: *Phys. Rev. B* **36** (1987) 7118–7120.
- [9] T. Ichihashi, S. Iijima, Y. Kubo, Y. Shimakawa, J. Tabuchi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L594–L597.
- [10] R. Liang, T. Nakamura: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L1277–L1280.
- [11] T. Ishibashi and T. Nakayama: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L1467–L1469.
- [12] K. Kishio, J. Shimoyama, T. Hasegawa, K. Kitazawa, K. Fueki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L1228–L1230.

- [13] J. D. Jorgensen, M. A. Beno, D. G. Hinks, L. Soderholm, K. J. Volin, R. L. Hitterman, J. D. Grace, I. K. Schuller, C. U. Segre, K. Zhang, M. S. Kleefisch: *Phys. Rev. B* **36** (1987) L3608–L3616.
- [14] R. J. Cava, B. Batlogg, C. H. Chen, E. A. Rietman, S. M. Zahurak, and D. Werder: *Phys. Rev. B* **36** (1987) 5719–5722.
- [15] H. F. Poulsen, N. H. Anderson, J. V. Anderson, H. Bohr, and O. G. Mouritsen: *Nature*. **349** (1991) 594–596.
- [16] R. Kleiner, F. Steinmeyer, G. Kunkel and P. Müller: *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) 2394–2397.
- [17] M. Suzuki, Y. Hidaka, K. Tanabe, S. Karimoto, K. Namekawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (1996) L762–L765.
- [18] M. Inoue, M. Yoshida, M. Tsuge, T. Sanzaki, Y. Sugihara, J. Otsuka, K. Ohbayashi, A. Fujimaki, H. Hayakawa: *Physica C* **307** (1998) 221–228.
- [19] M. Maruyama, K. Yoshida, T. Furutani, Y. Inagaki, M. Horibe, M. Inoue, A. Fujimaki and H. Hayakawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2000) L205–L207.
- [20] M. Horibe, Y. Inagaki, K. Yoshida, G. Matsuda, N. Hayashi, A. Fujimaki and H. Hayakawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2000) L284–L287.
- [21] Y. Yamagata, C. S. Choi, T. Fujishima, T. Ikegami, K. Ebihara, Y. Suda: *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **5** (1995) 1932–1935.
- [22] M. Horie, K. Itoh, S. Yamada, K. Itho, M. Tada, T. Endo: *Advances in Superconductivity* **11** (1999) 1027–1030.
- [23] D. S. Linehan, E. P. Kvam, L. Hou, M. W. McElfresh: *J. Mater. Res.* **13** (1998) 2775–2778.
- [24] J. Fujita, T. Yoshitake, A. Kamijo, T. Satoh, H. Igarashi: *J. Appl. Phys.* **64** (1988) 1292–1295.

- [25] R. K. Singh, J. Narayan: *J. Appl. Phys.* **67** (1990) 3785–3790.
- [26] N. Dieckmann, R. Kursten, M. Lohndorf, A. Bock: *Physica C* **245** (1995) 212–218.
- [27] T. Kusumori, H. Muto: *Physica C* **321** (1995) 247–257.
- [28] O. Michikami, A. Yokosawa, H. Wakana and Y. Kashiwaba: *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) 2646–2651.
- [29] M. Mukaida, S. Miyazawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) 4521–4528.
- [30] O. Michikami, M. Asahi and H. Asano: *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1990) L298–L301.
- [31] T. Kitamura, I. Hirabayashi, S. Tanaka, Y. Sugawara, Y. Ikuhara: *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 2002–2004.
- [32] W. Ito, Y. Yoshida, S. Mahajan, T. Morishita, M. Kumagai, K. Yabuta: *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 1051–1053 .
- [33] J. P. Krumme, V. Doormann, F. Welz, R. Eckart, O. Dossel, W. Dingen, K. Schiffmann: *J. Mater. Res.* **9** (1994) 3032–3049.
- [34] M. Mukaida, and S. Miyazawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) 2521–2525.
- [35] S. Miyazawa, and M. Mukaida: *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (1996) L1177–L1180.
- [36] M. Mukaida: *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) L767–L770.
- [37] G. Y. Sung, J. D. Suh: *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 1145–1147.
- [38] T. Usagawa, Y. Ishimaru, J. Wen, T. Utagawa, S. Koyama, Y. Enomoto: *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) L1583–L1586.
- [39] I. Takeuchi, Z. Trajanovic, J. L. Peng, Z. Y. Li, P. A. Warburton, C. J. Lobb, T. Venkatesan: *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995) 1824–1826.

- [40] L. Luo, X. D. Wu, R. C. Dye, R. E. Muenchausen, S. R. Foltyn, Y. Coulter, C. J. Maggiore, T. Inoue: *Appl. Phys. Lett.* **59** (1991) 2043–2045.
- [41] H. Ozawa, N. Terada, S. Kashiwaya, H. Takashima, M. Koyanagi, H. Ihara: *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **7** (1997) 2161–2164.
- [42] Dong Han Ha, Yong Ki Park, Jong-Chul Park: *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) L1588–L1591.
- [43] H. Wakana, A. Yokosawa and O. Michikami: *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999) 5857–5862.
- [44] F. Sanchez, M. Varela, X. Queralt, R. Aguiar, and J. L. Morenza: *Appl. Phys. Lett.* **61** (1992) 2228–2230.
- [45] R. Haakenaasen, D. K. Fork, J. A. Golovchenko: *Appl. Phys. Lett.* **64** (1994) L1573–L1575.
- [46] A. Rosova, S. Chromik, S. Benacka, B. Wuyts: *Physica C* **253** (1995) 39–47.
- [47] X. D. Wu, R. C. Dye, R. E. Muenchausen, S. R. Foltyn, M. Maley, A. D. Rollett, A. R. Garcia, N. S. Nogar: *Appl. Phys. Lett.* **58** (1991) 2165–2167.
- [48] R. H. Koch, C. P. Umbach, G. J. Clark, P. Chaudhari, R. B. Laibowitz: *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 200–202.
- [49] Y. Katoh, M. Asahi, H. Asano, O. Michikami: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L1110–L1112.
- [50] P. Muller, M. Schubert, Ch. Roding, G. Fuchs, K. Fischer: *Appl. Phys. Lett.* **55** (1989) 917–918.
- [51] R. B. Laibowitz, R. H. Koch, A. Gupta, G. Koren, W. J. Gallagher, V. Foglietti, B. Oh, J. M. Viggiano: *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990) 686–688.
- [52] Y. Nagai, N. Suzuki, Y. Kimachi, O. Michikami: *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) L242–L245.
- [53] J. Z. Sun, W. J. Gallagher, A. C. Callegari, V. Foglietti, R. H. Koch: *Appl. Phys. Lett.* **63** (1993) 1561–1563.

- [54] M. F. Yan, R. L. Barns, H. M. O'Bryan Jr., P. K. Gallagher, R. C. Sherwood, S. Jin: Appl. Phys. Lett. **51** (1987) 532-534.
- [55] S. Rekhi, G. L. Bhalla, G. C. Trigunayat: Physica C **307** (1998) 51-60.
- [56] C. B. Eom, J. Z. Sun, K. Yamamoto, A. F. Marshall, K. E. Luther, T. H. Geballe, S. S. Laderman: Appl. Phys. Lett. **55** (1989) 595-597.
- [57] O. Michikami, M. Asahi: Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) 466-471.
- [58] S. Hontsu, J. Ishii, H. Tabata, T. Kawai: Appl. Phys. Lett. **67** (1995) 554-556.
- [59] T. Yoshitake, S. Miura, J. Fujita, H. Igarashi, T. Satoh, A. Sekiguchi and K. Katoh: Proc. 2nd ISTEK Workshop on Superconductivity, Kagoshima, Japan (1990) 88.
- [60] Z. T. Shen: High-Temperature Superconducting Microwave Circuits (Artech House, London, 1994).
- [61] R. Tsuchiya, M. Kawasaki, H. Kubota, J. Nishino, H. Sato, H. Akoh, H. Koinuma: Appl. Phys. Lett. **71** (1997) 1570-1572.
- [62] T. Kusumori, I. Iguchi: Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992) L956-L959.
- [63] I. Takeuchi, Z. Trajanovic, J. L. Peng, Z. Y. Li, P. A. Warburton, C. J. Lobb, T. Venkatesan: Appl. Phys. Lett. **66** (1995) 1824-1826.
- [64] J. Mannhart, P. Martinoli: Appl. Phys. Lett. **58** (1991) 643-644.
- [65] J. J. Kingston, F. C. Wellstood, P. Lerch, A. H. Miklich, J. Clarke: Appl. Phys. Lett. **56** (1990) 189-191.
- [66] H. Wakana and O. Michikami: 13th ISS'2000, Tokyo, Japan, FJP-9.
- [67] O. Michikami, H. Wakana and K. Atsumi: Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999) 6674-6680.

- [68] Y. Katoh, K. Tanabe, H. Asano, O. Michikami: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L1777-L1779.
- [69] X. Y. Cai, K. Usami, T. Kobayashi, T. Goto: IEEE Trans. Appl. Supercond. **5** (1995) 2385-2387.
- [70] S. Hontsu, N. Mukai, J. Ishii, T. Kawai, S. Kawai: Appl. Phys. Lett. **64** (1994) 779-781.
- [71] A. S. Katz, A. G. Sun, R. C. Dynes, K. Char: Appl. Phys. Lett. **66** (1995) 105-107.

その他、論文作成に参考にした著書

- [72] 立木昌、藤田敏三 編「高温超伝導の科学」裳華房
- [73] 日本化学会編「化学総説 32 ペロブスカイト関連化合物 機能の宝庫」学会出版センター
- [74] 津田惟雄、那須奎一郎、藤森淳、白鳥紀一著「電気伝導性酸化物 改訂版」裳華房
- [75] 川邊 潮 編「超伝導エレクトロニクス」丸善
- [76] 岸野正剛 編「超伝導エレクトロニクスの物理」丸善
- [77] 曾根純一 編「表面・界面の物理」丸善
- [78] J. H. ヒンケン 著「超伝導エレクトロニクス」シュプリンガー
- [79] 「理化学辞典」岩波書店

研究発表リスト

- (1) H. Wakana, Atsushi Yokosawa and Osamu Michikami,
“Non c-axis oriented $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films grown on Al_2O_3 (1 $\bar{1}$ 02) substrates with CeO_2 buffer layers” Jpn. J. Appl. Phys. Vol.38 (1999) 5857–5862.
- (2) O. Michikami, H. Wakana and K. Atsumi,
“Recovery treatment of $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin film with activated oxygen plasma” Jpn. J. Appl. Phys. Vol.38 (1999) 6674–6680.
- (3) H. Wakana and O. Michikami,
“High-quality a-axis oriented $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films on R-sapphire substrates” Physica C 350 (2001) 29–36.
- (4) O. Michikami, A. Yokosawa, H. Wakana and Y. Kashiwaba,
“ $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Thin Films Grown on Sapphires with Epitaxial CeO_2 Buffer Layers” Jpn. J. Appl. Phys. Vol.36 (1997) 2646–2651.
- (5) ‘A. Iwase, N. Ishikawa, Y. Chimi, K. Tsuru, H. Wakana, O. Michikami and T. Kambara,
“High energy heavy ion irradiation damage in oxide superconductor $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ” Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 146 (1998) 557–564.
- (6) N. Ishikawa, Y. Chimi, A. Iwase, H. Wakana, and O. Michikami,
“Irradiation temperature dependence of swift heavy ion induced defects in oxide superconductor $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ” Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 164–165 (2000) 384–390.
- (7) N. Ishikawa, A. Iwase, Y. Chimi, O. Michikami, H. Wakana, and T. Kambara,
“Defect production induced by primary ionization in ion-irradiated oxide superconductors” Journal of the Physical Society of Japan Vol. 69 (2000) 3563–3575.
- (8) H. Wakana, T. Hashimoto, S. Kikuchi and O. Michikami,
“Preparation of high- T_c a-axis oriented EBCO thin films on R-Sapphires with CeO_2 \PBCO

buffer layers using DC magnetron sputtering" Proceedings of the 12th International Symposium on Superconductivity(Morioka),edited by T. Yamashita and K. Tanabe (Springer-Verlag Tokyo, 906).

(9) T. Hashimoto, H. Muto, H. Wakana, H. Ssitou and O. Michikami,

"Preparation of high- T_c c-axis oriented EBCO thin films on Si substrates with buffer layers using DC magnetron sputtering" Proceedings of the 12th International Symposium on Superconductivity(Morioka),edited by T. Yamashita and K. Tanabe (Springer-Verlag Tokyo, 909).