

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

論題	1990機能材料-高温超伝導薄膜作製のキーポイントとヘテロ接合技術
著者	吉本 護
出典	機能材料, , No. 12, pp. 5-13
発行日 / Issue date	1990, 12

# 高温超電導薄膜作製の キーポイントと ヘテロ接合技術



鯉沼秀臣\*



吉本 護\*\*

多元層状構造を有する酸化物系高温超電導体は、自然が生み出した超格子であり、超電導性というマクロな量子効果を示す量子機能性セラミックスである。その薄膜化は、①エレクトロニクスデバイス作製の基礎技術、②基板との相互作用を用いて作製したエピタキシャル薄膜による物性研究、③層構造の人工的構築による新超電導体の探索、などへの応用が期待される重要な研究分野である。本稿では、高温超電導デバイスの実現の鍵を握るいくつかの制御テクノロジーと、トンネル接合を含めたヘテロ接合に関連する積層化技術の研究・開発の現状を紹介しながら、今後の問題点を考察する。

## 1. はじめに

現在、TlBaCaCuO系高温超電導体で最高125 Kが記録されているが、この1年で見ると、新しいタイプの酸化物高温超電導体の発見、あるいは、著しい臨界温度の向上は報告されていない。しかし、薄膜技術の進展には目を見張るものがあり、エピタキシャル薄膜をベースとした物性研究や超電導デバイスなどへの応用研究も活発に行われている。また、超電導体の基本特性のなかで、実用上最も重要なものの1つである臨界電流密度( $J_c$ )の向上については、酸化物超電導体のもつ大きな異方性や短いコヒーレンス長などから、当初は悲観的見方が大勢を占めてきた。ところが、配向性多結晶膜やエピタキシャル薄膜で、 $4-8 \times 10^6$  A/cm<sup>2</sup> (77 K, ゼロ磁場)という高い $J_c$ が得られるようになり<sup>1)</sup>、IC配線や超高感度磁気センサーとして応用の広いSQUIDなどの実用

化が現実味を帯びてきた。

一方、新物質の探索においては、熱力学的パラメーターに大きく支配される従来のバルクプロセスとは違い、非平衡気相反応にもとづく原子層制御薄膜プロセスから、人工的層構造構築によって新超電導体を探索する試みも始まっている。

以下、まず高温超電導薄膜の作製法を概観し、ついで高温超電導デバイス実現への鍵を握るいくつかの膜制御テクノロジーと、ヘテロ接合に関連する積層化技術について、研究例をあげて問題点と今後の展開を考える。

## 2. 超電導薄膜作製プロセス

高温超電導酸化物は多元素の複合酸化物であり、結晶構造も組成に応じて微妙に変化する。超電導薄膜の作製にあたっては、種々の薄膜評価手段を選んで、膜の組成と結晶構造を適時評価し、

\* Hideomi KOINUMA 東京工業大学 工業材料研究所 教授

\*\* Mamoru YOSHIMOTO 東京工業大学 工業材料研究所 助手

作製プロセスにフィードバックすることが第1に重要である。また一般に、膜はas-grownの状態を高 $T_c$ 化することは少ない。酸素量の制御、結晶構造の単相化、基板との相互作用について、速度論的因子を含めた堆積およびアニール条件(温度・雰囲気・時間)を設定することも良質の膜をつくるポイントである。

薄膜作製法では、金属や半導体の膜化と同様に気相成長が最もよく適用されている。気相法の特徴は、熱平衡条件下での結晶成長という束縛から脱却し、結晶成長条件を人為的に操作できることである。気相法により、熱力学的に不安定な非平衡相を固定したり、バルクプロセスでは考えられないような低温での単結晶育成も可能となる。

表1に超電導薄膜作製に適用されている各種気相成膜法を示す。最も広く用いられているのが、単一または多元の固体原料に物理的エネルギーを注入して気化し、基板上に薄膜として再配列させる物理的気相成長法(PVD)である。一般に、生成物である膜と原料固体は化学的に等価な状態にある点で、高エネルギー状態での揮発性前駆体を原料とする化学的気相成長法(CVD)と基本的な違いがある。CVDに比べて原料面の制約が少ないので汎用性は高く、反応装置や注入エネルギーの種類(熱・電子・イオン・光)と印加法等によるバリエーションも多い。代表的方法は、真空蒸

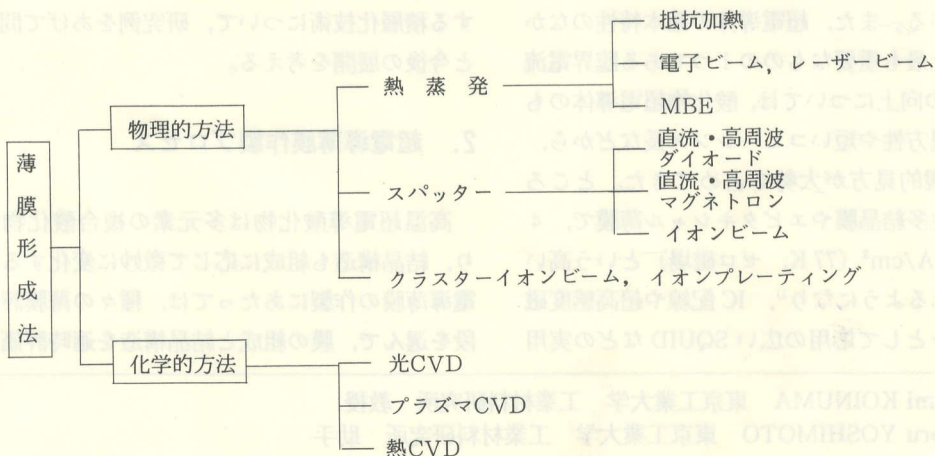
着とスパッタリングで、分子線エピタキシー(MBE)、イオンプレーティング、クラスターイオンビーム(ICB)などの方法が派生し、さらに現在でも新たな工夫を加えた改良法が考案されている。

一方、CVD法は、化合物半導体超格子の作製から類推されるように、成長雰囲気中の反応ガス濃度を制御することにより、容易に結晶組成を制御することができ、また均一で大面積に対応できるなど、量産に向けた特徴を持っている。しかし、超電導薄膜作製においては、低温で蒸気圧が高く、適当な分解反応性を示す高純度原料が入手しにくいことがネックとなって、PVDに比べると研究の進展は遅かった。現在、CVDにはハロゲン化合物(主に塩化物やヨウ化物)を原料としたハライド系CVD法と $\beta$ -ジケトン錯体のような有機金属を原料にしたMOCVD法がある<sup>2)</sup>。

### 3. 超電導薄膜プロセスにおけるキーテクノロジー

デバイス应用到耐える高品質膜の作製に関する問題は、大別して酸化物高温超電導体に固有の物性に起因するものと、薄膜化に関連するものの2種類がある。前者は、合金系超電導体よりもはるかに短いコヒーレンス長(c軸方向に約0.2 nm,

表1 薄膜形成法の分類



$ab$  面内で約 1 nm) と、 $J_c$ ,  $H_c$  を含めた異方性である<sup>3)</sup>。後者のプロセス上の問題は、酸化物超電導体が通常の金属や半導体よりも、多くの成分と複雑な結晶構造を有することや、酸化物に特有な酸素の非化学量論性から生じる。また膜化では基板という異物の上に膜を堆積するので、高温プロセスでは基板との物理的 (熱膨張率の差)、化学的 (相互拡散) 相互作用によるクラックの発生や、界面からの固相反応による劣化の進行も考慮しなければならない。界面反応はジョセフソントンネル接合などの、積層薄膜構造を含むデバイス化にも望ましくないことはいうまでもない。

ここでは、超電導デバイス実現のための薄膜プロセスにおいて、今後の展開を左右するキーテクノロジーである酸素・界面・表面の各制御を取り

上げ、最近の研究例を紹介し、その問題点を述べる。

### 3.1 酸素の活性化と酸素量制御・低温酸化

これまでに発見された高温超電導体は、電子キャリア (n 型) の Nd-Ce-Cu-O (NCCO) 系を除いて、ほとんどが比較的高い酸素分圧、低い温度 (< 500°C) での平衡酸素量が最適特性を与える。したがって、結晶構造を形成する範囲でなるべく低温、高酸素分圧下に膜をつくる方法が、デバイス構築上も有利な *in situ* (as-grown) 薄膜プロセスになるはずである。図 1 に代表的な薄膜作製法の反応時の圧力領域を、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO) 系の平衡酸素量と対比させて示す<sup>4)</sup>。比較的高い圧力の CVD やレーザーアブレーション法が、原

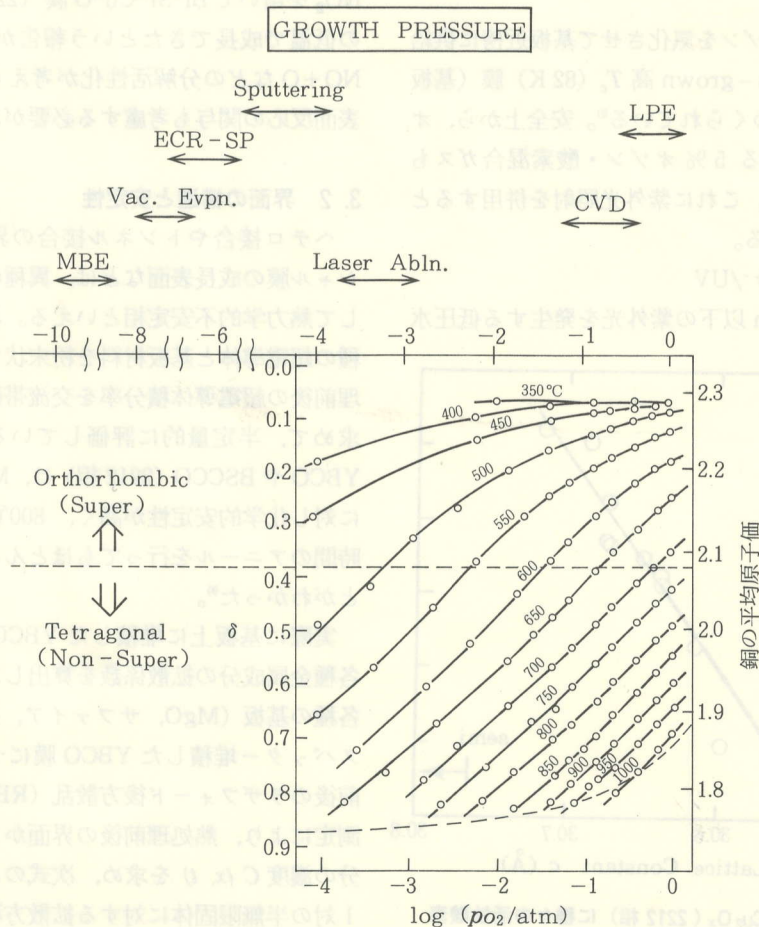


図 1 製膜プロセス、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  の酸素欠損  $\delta$ 、銅平均原子価と酸素圧の関係<sup>4)</sup>

理的には *in situ* 膜形成に有利であろう。高品質の酸化物薄膜を得るための超高真空プロセスでは、基板近傍に酸素ガスをフラッシュして、膜表面の実効的酸素分圧を高める方法の他に、以下に述べるように酸素を活性化し、高真空・高温下でも十分な酸素を膜中に導入するための工夫が種々試みられている。

#### ①酸素プラズマ

rf またはマイクロ波で酸素プラズマを発生し、ラジカル (原子状酸素) やイオン ( $O^+$ ,  $O_2^+$  など) を反応系内 (基板近傍) に導入する。たとえば、真空蒸着による YBCO 膜作製に際し、基板近傍に ECR (電子サイクロトン共鳴) 酸素プラズマを導入して、 $450^\circ\text{C}$  の基板温度でも  $T_c = 83\text{ K}$  の as-grown 膜が得られている<sup>9)</sup>。

#### ②オゾン

液化 (純) オゾンを気化させて基板近傍に供給し、YBCO の as-grown 高  $T_c$  (82 K) 膜 (基板温度  $700^\circ\text{C}$ ) がつくられている<sup>9)</sup>。安全上から、オゾナイザーによる 5% オゾン・酸素混合ガスもよく用いられる。これに紫外光照射を併用するとさらに有効である。

#### ③ $O_2$ (+ $N_2O$ ) /UV

酸素は 190 nm 以下の紫外光を発生する低圧水

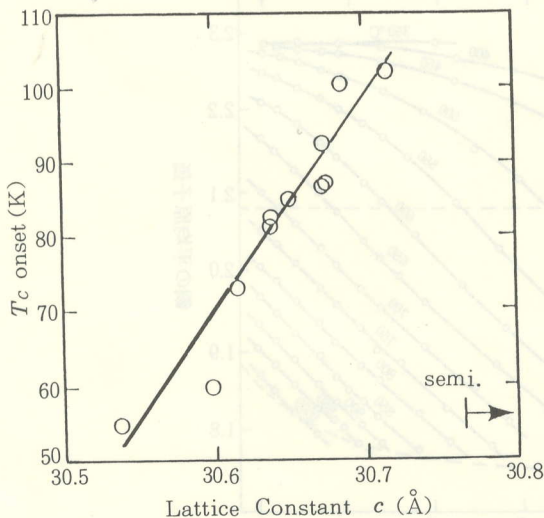


図2  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  (2212 相) に種々の活性酸素処理をした場合の  $c$  軸長と  $T_c$  の関係<sup>7)</sup>

銀ランプやエキシマーレーザーの照射により分解して、原子状酸素を発生すると考えられる。 $N_2O$  はさらに長波長の光でも分解することが知られている。われわれは、Bi-Sr-Ca-Cu-O (2212) 膜に  $O_2$ /UV 処理を行うと、明らかに酸素含有量の増大にともなう  $c$  軸長の減少がみられ、それとともに  $T_c$  の低下とホール濃度の増大を観測した<sup>7)</sup>。図2に Bi 系 80 K 超電相での酸素量の制御にともなう  $c$  軸長の変化と  $T_c$  の関係を示す。これは、酸素量による超電導特性の制御の一例を示している。一方、 $N_2O$ /UV 処理は製膜中の結晶化温度の低下には有効であるが、酸素量の増加には直接つながらないようである。

#### ④ $NO_2$

MBE 法により、 $10^{-7}$  Torr 台の高真空下で、 $NO_2$  を用いて Bi-Sr-Cu-O 膜 (2201) が、 $300^\circ\text{C}$  の低温で成長できたという報告がある<sup>9)</sup>。 $NO_2 \rightarrow NO + O$  などの分解活性化が考えられているが、表面反応の関与も考慮する必要がある。

### 3.2 界面の構造と安定性

ヘテロ接合やトンネル接合の界面、エピタキシャル膜の成長表面などは、異種の物質の接点として熱力学的不安定相といえる。われわれは、各種の超電導体と基板材料を粉末状で混合し、熱処理前後の超電導体積分率を交流帯磁率の測定から求めて、半定量的に評価している。その結果、YBCO や BSCCO (2212 相) は、MgO や  $\text{SrTiO}_3$  に対し化学的安定性が高く、 $800^\circ\text{C}$  付近までは数時間のアニールを行ってもほとんど変化しないことがわかった<sup>9)</sup>。

実際に基板上に堆積した YBCO 膜を用いて、各種金属成分の拡散係数を算出した研究もある。各種の基板 (MgO, サファイア, 石英, Si) 上にスパッター堆積した YBCO 膜について、熱処理前後のラザフォード後方散乱 (RBS) スペクトル測定により、熱処理前後の界面からの深さと各成分の濃度  $C(x, t)$  を求め、次式のように変形した 1 対の半無限固体に対する拡散方程式、

$$\operatorname{erfc}^{-1}(2C/C_0) = x / [2(Dt)^{1/2}]$$

に代入して、拡散係数 ( $D$ ) が求められている<sup>10)</sup>。種々の熱処理温度  $T$  に対して求めた  $D$  を、 $1/T$  に対して Arrhenius プロットすれば、拡散の頻度因子  $D_0$  と活性化エネルギー  $Q$  が求まる。

$$D = D_0 \exp(-Q/RT)$$

YBCO 中の金属成分中では、Cu が最も拡散しやすく、基板では MgO が最も安定であることが報告されている。

また SrTiO<sub>3</sub> や YSZ 基板上に YBCO 膜をスパッター堆積し、オージェ分光 (AES) による深さ分析から上記と同様にして有効拡散係数を求めた研究がある<sup>11)</sup>。基板との界面では Cu が一番大きな拡散係数を示した。

### 3.3 成膜表面反応の *in situ* モニターと層制御

高温超電導薄膜やヘテロ接合の形成は、基板や下地という異物の上に結晶性の高い膜を堆積したいというプロセスであり、*in situ* に成長表面を観察し、制御することが望まれる。

ジョセフソン素子の作製をめざし、YBCO 膜上に MgO をスパッター堆積する過程が反射高速電

子線回折 (RHEED) と TEM で解析されている<sup>12)</sup>。膜の配向性が下地温度によって微妙に変化することが観察された。さらに表面反応を単分子層レベルで分析する研究も、セラミックス新超構造の構築に対する基礎プロセスとして注目される。分子線エピタキシー法 (MBE) による、Si 上への Bi メタルの単分子蒸着と酸素による酸化挙動が RHEED と光電子分光 (XPS) により調べられ、Si (001) 上の単原子 Bi 層が酸素に対して安定なパッシベーション層となることが明らかにされている<sup>13)</sup>。

一方、クリーンな表面上に、1~数原子層単位の成長が繰り返される理想的なエピタキシーの決定的証拠の1つは、RHEED 強度振動の観察であろう。セラミック層の成長では困難と考えられていた RHEED 振動を示唆する結果が、MBE 法のような超高真空中でのファインな原料供給制御ができるプロセスを中心に、2, 3 現れ始めている。

Schlom ら (Stanford 大学) は、多元 MBE 装置を用い、Bi, Sr, Ca, Cu の酸化膜を原子層制御しつつ、*in situ* エピタキシャル成長させる技術の開発を追求した<sup>14)</sup>。まず活性酸素源としての純オゾンの効果を評価し、MBE 領域 ( $P < 2 \times 10^{-4}$  Torr, 平均自由行程  $< 20$  cm) でも蒸発金属 (特

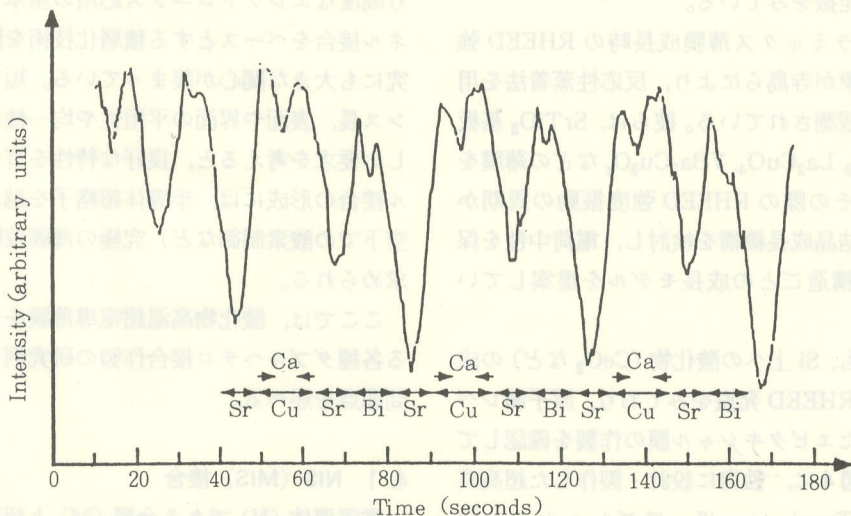


図3 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>x</sub> 薄膜の MBE による layer-by-layer 成長表面の *in situ* RHEED 観察においてみられた反射強度の時間変化<sup>14)</sup>

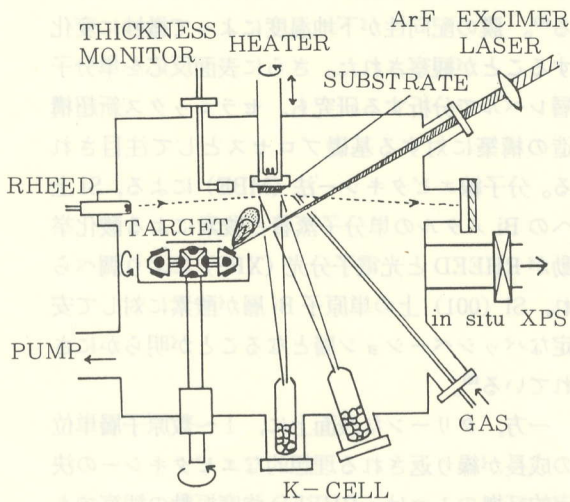


図4 超高真空レーザー-MBE装置<sup>16)</sup>

にCu)を十分に酸化できることを示した。基板上にまずSrOを1原子層堆積し、CuO, CaO, BiO<sub>x</sub>の順に各層の厚みをコンピューター制御して堆積する操作を繰り返す、Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>x</sub> (n=1,2,3,5)膜を作製した。550~600°Cの基板温度におけるas-grown膜は、ほぼ単相の設計構造を示した。さらに成長表面のRHEED観察により、図3に示すように、シャッターリングに伴う反射強度の発振をみている。

同様なセラミックス薄膜成長時のRHEED強度の振動現象が寺島らにより、反応性蒸着法を用いた研究で観測されている。彼らは、SrTiO<sub>3</sub>基板上にBaTiO<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>などの薄膜を成長させ、その際のRHEED強度振動の周期から、2次元結晶成長機構を検討し、電荷中性を保持する単位構造ごとの成長モデルを提案している<sup>15)</sup>。

われわれも、Si上への酸化物(CeO<sub>2</sub>など)の成長においてRHEED発振をみており、原子層レベルで制御したエピタキシャル膜の作製を確認している<sup>16),17)</sup>。図4に、独自に設計・製作した超高真空(≤10<sup>-7</sup>Torr)レーザーアブレーション法(レーザーMBE法)による、セラミックス薄膜のエピタキシャル成長/in situ RHEED/in situ

XPS測定システムの概要を示す。

不安定で制御しにくい酸素を含むセラミックを、半導体における原子層エピタキシャル的に1~数原子層ずつエピタキシャル成長させる、このような手法の確立は、コヒーレンス長の短い高温超電導体のトンネル接合の形成に役立つ。さらに、これまでに発見されたすべての高温超電導物質が層状ペロブスカイト構造を有することを考えると、新物質の開発にも有力な方法となるはずである。

#### 4. 超電導薄膜ヘテロ接合

高温超電導薄膜の作製技術は、100 Å以下の超薄膜でもas-grownで高い結晶性とT<sub>c</sub>を示すレベルに到達している。しかし、SiやGaAs等の半導体や格子定数のズレが大きいセラミックス上への製膜では良好なヘテロエピタキシーを得る一般的な技術は確立されていない。このような薄膜技術の現状をふまえて、デバイス応用の1つの方向は、高品質の1枚の薄膜を微細加工するμブリッジ型に向かっており、SQUIDをはじめとする実用デバイスへの活発な研究開発が行われている。一方、ヘテロエピタキシー技術を追求し、より高度なエレクトロニクス応用の基本となるトンネル接合をベースとする積層化技術を開発する研究にも大きな関心が集まっている。短いコヒーレンス長、表面や界面の平坦性及び均一性に対する厳しい要求を考えると、良好な特性を有するトンネル接合の形成には、半導体超格子を越える(高真空下での酸素制御など)究極の薄膜技術の開発が求められる。

ここでは、酸化物高温超電導薄膜をベースとする各種ダブルヘテロ接合作製の研究例を紹介し、問題点を述べる。

##### 4.1 NIS (MIS) 接合

常電導体(N)である金属(M)と超電導酸化物(S)で絶縁体をサンドイッチした構造は、準粒子トンネル接合としてギャップの大きさ、状態密

度、キャリアのペアリングに關与する励起モードなどの情報をもたらす可能性がある。また超電導トランジスターに關連し、N (M) をゲートとして、電界効果を検討する素子ともなる。

高田らは、SrTiO<sub>3</sub> 基板上に YBCO を活性化蒸着法によりエピ成長させ、その上に AlO<sub>x</sub> と Pt を蒸着して、Pt/AlO<sub>x</sub> (6nm) /YBCO の NIS 接合を形成し、I-V 特性を測定した<sup>18)</sup>。図 5 に示すように、 $dI/dV$  vs. V プロットにいくつかのピークを観測し、このデータから CuO<sub>2</sub> 面に垂直方向のギャップ  $\Delta$  ( $\perp$ ) を  $11.5 \pm 1.5$  meV (4.4 K) と算

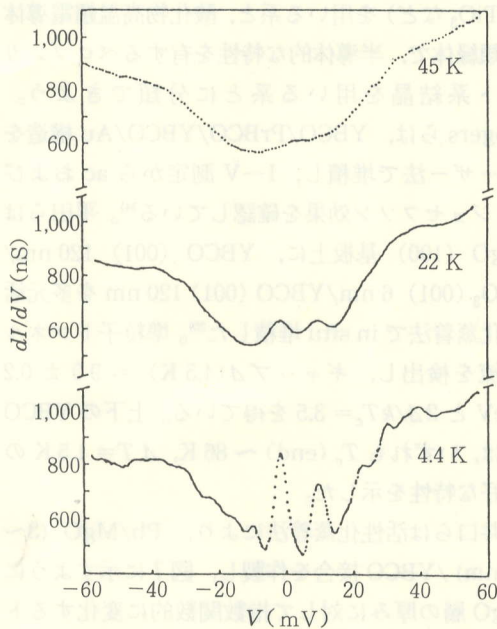
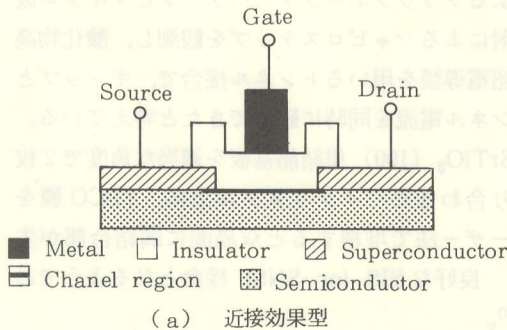


図 5 Pt/AlO<sub>x</sub>/YBCO ( $T_c = 50$  K)へテロ接合の  $dI/dV$  vs V 特性<sup>18)</sup>



出した。 $2\Delta$  ( $\perp$ ) /  $kT_c = 3.2 \pm 0.4$  は、BCS 理論による弱結合近似値 3.52 に近い。

MIS 構造による電界効果は、図 6 に示す 2 つのタイプ、近接効果型(a)とキャリア変調型(b)について検討されている。(b)ではゲート電圧によって絶縁膜直下の超電導体のキャリア濃度を下げて常電導に転移させる depletion 型と逆の enhancement 型が考えられる。諸橋らは、Au ゲート (M) /CHF<sub>3</sub> プラズマ重合膜 (I) 40 nm / BSCCO 超電導膜 ( $T_c \sim 75$  K) (S) 30 nm / MgO 基板構造のキャリア変調型 FET を作製した<sup>19)</sup>。ゲート電圧による I-V 特性の変化を観測しているが、粒界弱結合等の影響を考えると、真の電界効果かどうかは微妙である。キャリア密度から考えると、良好な電界効果を得るには BSCCO 5 nm 程度で平滑な高  $T_c$  BSCCO 膜をつくる必要がある。

小林らは、Al/MgO/YBCO (001) の MIS 構造を MgO (001) 基板上にスパッタリングにより積層し、印加電圧  $V$  により容量  $C$  が変動することを見出した<sup>20)</sup>。変化の方向が p 型半導体を用いた MIS ダイオードと同様であることから、電界効果すなわち YBCO 表層のキャリア濃度を絶縁層を介した電極のバイアスによって制御できたと推定している。

La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> は反強磁性を示す絶縁体であるが、3 価の La の一部を 2 価のアルカリ土類金属 (Sr など) で置換し、ホールを注入すると、超電導化することはよく知られている。Levy らは、元素

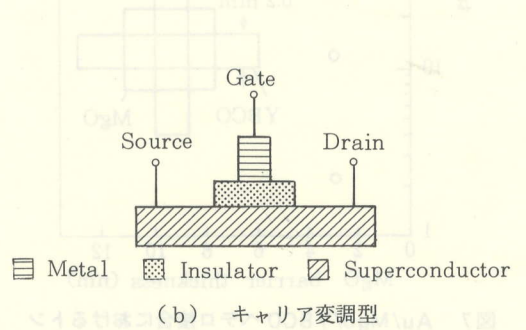


図 6 (超電導) 電界効果トランジスターの構造

置換でなく、電界効果によって Al/SiO<sub>2</sub> (100 nm) /La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> MIS 接合界面のキャリア濃度の制御を検討した<sup>20)</sup>。p 型半導体的 C-V 特性を観測している。

#### 4.2 SNS (SMS) 接合

酸化物高温超電導体の短いコヒーレンス長を考えると、SIS トンネル接合における I 層には、原子レベルで膜厚や平坦性を制御した均一な膜が要求されよう。このような膜を作製する技術的な困難は、近接効果を利用する SNS 接合では緩和されるはずである。S として両面に酸化物高温超電導を用いる接合のほか、片側には従来の金属系超電導膜を用いる接合が形成され、特性が検討されている。

中尾らは、BSCCO 膜に Bi<sup>+</sup> の FIB (集束イオンビーム) でサブミクロンの溝を掘って二分し、金 (M) を蒸着して埋めることにより、プレーナ

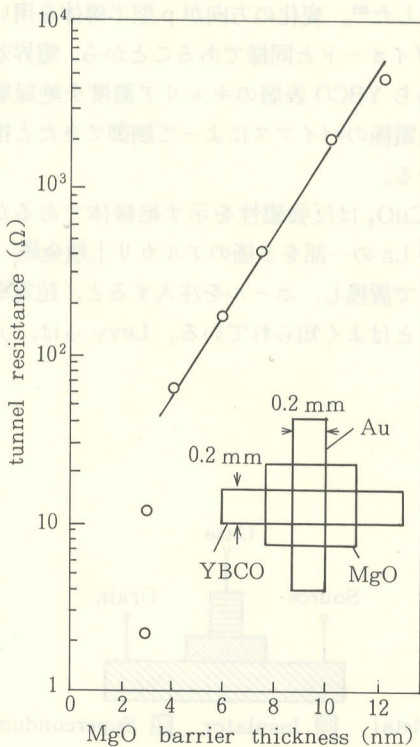


図7 Au/MgO/YBCO ヘテロ接合におけるトンネル抵抗と絶縁バリアの厚さの関係<sup>26)</sup>

型の SMS 構造を作製した<sup>22)</sup>。

また最近、550°C のスパッタリングで形成した YBCO 膜上に、Ag と Pb を蒸着した SNS 素子 3 個を用いて論理回路を構成し、論理和や積の動作テストに成功したことが報告された<sup>23)</sup>。

#### 4.3 SIS (SS' S) 接合

コヒーレンス長の要求は上記 SNS 型より厳しくなるが、高  $T_c$  酸化物と類似の格子を有する絶縁層をヘテロエピタキシャル成長技術で積層できる可能性があり、技術開発の本命といえる構造である。I 層として、完全に絶縁的な酸化物 (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub> など) を用いる系と、酸化物高温超電導体の類縁体で、半導体的な特性を有するペロブスカイト系結晶を用いる系とに分類できよう。Rogers らは、YBCO/PrBCO/YBCO/Au 構造をレーザー法で堆積し、I-V 測定から ac および dc ジョセフソン効果を確認している<sup>24)</sup>。平田らは MgO (100) 基板の上に、YBCO (001) 120 nm/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (001) 6 nm/YBCO (001) 120 nm を多元活性化蒸着法で in situ 堆積した<sup>25)</sup>。準粒子トンネル電流を検出し、ギャップ  $\Delta$  (4.5 K) =  $9.0 \pm 0.2$  meV と  $2\Delta/kT_c = 3.5$  を得ている。上下の YBCO 層は、いずれも  $T_c$  (end)  $\sim 86$  K,  $\Delta T = 1.5$  K の良好な特性を示した。

井口らは活性化蒸着法により、Pb/MgO (3~12nm) /YBCO 接合を作製し、図 7 に示すように MgO 層の厚みに対して指数関数的に変化するトンネル抵抗を観察した<sup>26)</sup>。微分コンダクタンス特性より、 $\Delta \sim 20$  meV としている。また外部磁場によるフラウンホーファーパターンとマイクロ波照射によるシャピロステップを観測し、酸化物高温超電導膜を用いるトンネル接合で、ギャップとトンネル電流を同時に観測できたと考えている。

SrTiO<sub>3</sub> (100) 単結晶基板を適当な角度で 2 枚張り合わせたバイクリスタル上に、YBCO 膜をレーザー法で堆積すると双晶面に弱結合部が生じ、良好な SIS (or SNS) 接合となるようである<sup>27)</sup>。

## 5. おわりに

以上述べてきた高温超電導薄膜プロセスにおける、いくつかの制御テクノロジーとヘテロ接合技術のよりいっそうの発展のためには、GaAsなどの化合物半導体超格子の作製で用いられているMBE技術や、MOCVD技術を、単にイオン結合性の強いセラミックスに適用するだけでは不十分である。基本的には、低温で酸素量を制御しつつ超薄膜を堆積する高度な技術開発という化学の問題があり、原子レベルでの結晶成長過程の十分な理解が必要である。厳密な人工の原子層制御技術によって、高温超電導酸化物やそのヘテロ接合を作製する技術開発はまだ始まったばかりであり、今後の展開によってはこれまでにない新しい量子機能性セラミックスの創製が期待されよう。

### 文 献

- 1) T. Terashima *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L 91 (1988)
- 2) 橋本拓也ほか, MACサイエンスレポート, **4**, 13 (1990)
- 3) 岸尾光二ほか, 応用物理, 第59巻, 554 (1990)
- 4) 笛木和雄, 酸化物超伝導体の化学, p. 1, 講談社 (1988)
- 5) T. Aida *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L 635 (1989)
- 6) D. D. Berkley *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 1973 (1988)
- 7) K. Takeuchi *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**(1), L 70 (1990)
- 8) S. Watanabe *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29** (7), L 1111 (1990)
- 9) T. Hashimoto *et al.*, *Rept. of Res. Lab. of Eng. Mater.*, Tokyo Inst. of Tech., **14**, 91 (1989)
- 10) H. Nakajima *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 1437 (1989)
- 11) O. M. Bakunin *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 78 (1989)
- 12) K. Sakuta *et al.*, Advances in Superconductivity II (Proc. ISS '89), 755, Springer-Verlag, Tokyo (1990)
- 13) T. Hanada *et al.*, *Vacuum*, **41**, 650 (1990)
- 14) D. G. Schlom *et al.*, *J. Cryst. Growth*, **102**, 361 (1990)
- 15) T. Terashima *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, in press
- 16) M. Yoshimoto *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, L 1199 (1990)
- 17) H. Koinuma *et al.*, Proc. of SSDM '90 (Sendai), p. 933 (1990)
- 18) J. Takada *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 2689 (1988)
- 19) 諸橋ほか, 信学技報, **89** (352), 7 (1989)
- 20) U. Kabasawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, L 86 (1990)
- 21) A. Levy *et al.*, Amer. Phys. Soc., '90 Spring Meeting
- 22) S. Fujiwara *et al.*, Advances in Superconductivity II (Proc. ISS '89), 931, Springer-Verlag, Tokyo (1990)
- 23) 日立 News Release (1990/3/20)
- 24) C. T. Rogers *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 2032 (1989)
- 25) K. Hirata *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, in press
- 26) I. Iguchi *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, L 614 (1990)
- 27) R. Gross *et al.*, Amer. Phys. Soc., '90 Spring Meeting; *Appl. Phys. Lett.*, in press