

第2章 オゾンを用いたMBE法によるYBCO薄膜の作製

2.1 研究目的

酸化物超伝導体の大面積薄膜を作製する有効な方法として共蒸着法の研究が行われており、ドイツのテーバ社では8インチサイズ以上のYBCO薄膜を作製し販売している。共蒸着法はレーザーアブレーション法やスパッタ法などに比べて、成長速度を早くしても比較的良質の薄膜が作製可能であるなど、短時間で大面積薄膜を作製するには有利な点がいくつか上げられる。その一方で共蒸着法は組成比を整えたり薄膜を酸化するのがレーザーアブレーション法やスパッタ法よりも難しいと言う問題点がある。セラミックターゲットを原料にしているレーザーアブレーション法やスパッタ法とは違って、一般的な共蒸着法は金属元素を原料としている。その金属元素をK-cellやE-ganなどによって蒸発させているが、安定した蒸発レートを得るには高真空が必要である。しかし、酸化物超伝導体薄膜を作製する場合には真空チャンバー内に酸化源を導入することが必要不可欠であるため、酸素のような酸化源を導入することは真空度を下げるだけでなく、金属原料が酸化してしまうなどの問題も発生し、安定した蒸発レートを得る事が難しくなる。安定した蒸発レートが得られなければ、薄膜の組成が理想的な組成比からずれてしまい、薄膜の特性を悪くしてしまう原因となる。そのため、共蒸着法では高真空での薄膜作製を行うため、高効率の酸化を行うための工夫が行われて来た。テーバ社では酸素ポケット法と言う特殊な基板ヒーターを用いることにより効率良く酸化を行っている¹⁾。酸素ポケット法のように基板付近だけ局所的に酸素圧力を高める方法の他には、酸化効率の良い酸化ガスを用いる研究が行われている。酸化物超伝導体薄膜の成長過程において、酸素などの酸化源は分解して原子状酸素になってから金属原子と反応していると考えられる。そのため、分解して原子状酸素を供給しやすい酸化ガスを酸化源に用いたり、または直接原子状酸素を供給することが有効であると考え、酸素よりも分解しやすい N_2O ^{2,3)}やオゾン^{3,10)}、または原子状酸素が直接供給できる酸素プラズマ¹¹⁾などを酸化源として用いる研究が行われている。この様な酸素以外の酸化源の有効性を調べる研究では、実際に薄膜作製が可能な最低圧力を調べることでその酸化源の有効性を示すことになる。先にも述べたように共蒸着法では圧力が低ければ低いほど原子線源が安定するため、作製限界圧力を知ることは重要である。先に示した酸化源の中で、原子状酸素が直接供給できる酸素プラズマが最も有効であることが予想されるが、実際には供給するガス中に含まれる原子状酸素の割合をあまり高く出来ないため、高純度のガスが精製しやすいオゾンを用いた場合の方がより低圧力でYBCO薄膜を作製できている。実際、オゾンを用いたYBCO薄膜作製の場合には酸素を用いた場合に比べ5桁以上低い圧力($10^{-6} \sim 10^{-7}$ Torr)での薄膜作製が可能であることが報告されている⁴⁾。しかし、 $10^{-6} \sim 10^{-7}$ Torrで作製した薄膜の組成は理想的な組成(Y:Ba:Cu = 1:2:3)から大幅にずれており、理想的な組成の薄膜が作製できている圧力は $10^{-4} \sim 10^{-5}$ Torrである^{5,6)}。この様に、オゾンを用いることで酸素の場合よりも低圧力でYBCO薄膜作製は実現されているが、実際は作製限界がどのくらいの圧力なのか、またその作製限界は

どの様な機構で決定しているのかについてはきちんと調べられてはいなかった。

本研究では、オゾンを経酸化源とした共蒸着法により YBCO 薄膜を作製する場合に、良好な超伝導特性を示す薄膜が作製可能な最低圧力限界を明らかにすることを目的とした。この作製限界とそれを決定している機構の解明は、共蒸着法において YBCO 薄膜作製をより高真空で行うための指針を与えるものと期待される。

2. 2 YBCO 相安定限界と薄膜作製限界

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ は酸素量 y が 6~7 の間で変化することが知られており、約 400°C より高温では酸素 1 気圧下においても酸素の脱離が始まる。高温、低圧力になるに従い、酸素の脱離量は大きくなり、酸素量 y が 6 以下になると分解してしまうことが知られている。高温における YBCO の酸素量及び YBCO 相安定限界は熱力学的に決まっており、その関係は YBCO 相の P - T 相図として表すことが出来る¹²⁾。温度、圧力が YBCO 相安定限界を越えてしまうと YBCO 相は存在出来ないことから、相安定限界を越えた条件では

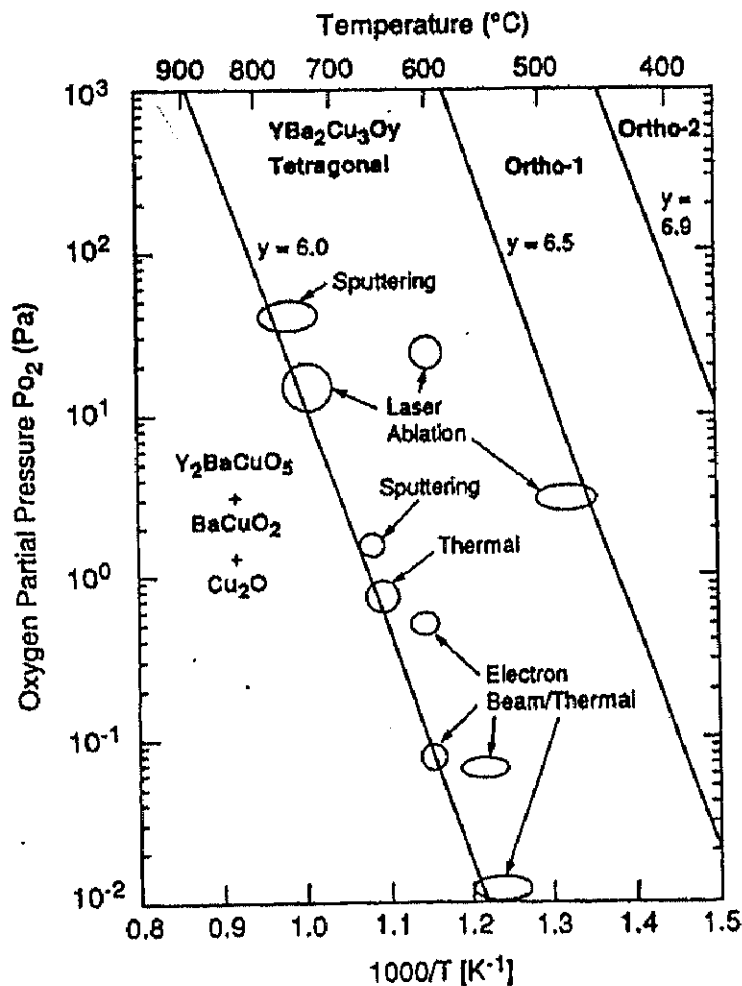


図 2-1. 酸素雰囲気での YBCO の P - T 相図上にプロットされた YBCO 薄膜の作製条件 (Hammond and Bormann¹³⁾)。作製方法によらず相安定限界付近で作製されている。

YBCO 薄膜は作製出来ないことが予想される。実際、Hammondらは YBCO 薄膜が作製されている基板温度と酸素圧力をその P - T 相図上にプロットしたところ、YBCO 薄膜の作製限界は作製方法によらず熱力学的な YBCO 相安定限界とほぼ一致しており、さらに高品位の薄膜は相安定限界付近で作製されていることを示した¹³⁾。(図 2-1) この結果から、オゾンを用いた YBCO 薄膜の作製限界も酸素の場合と同じメカニズムで決まっているならば、オゾン雰囲気での YBCO の P - T 相図を作製することが、作製限界を明らかにすることにつながると期待される。そこで、まずはオゾン雰囲気中での YBCO の P - T 相図を作製することを試みた。

2. 3 オゾン雰囲気中での YBCO の P - T 相図

2. 3. 1 *in-situ* 抵抗率測定による YBCO 薄膜の酸素量の見積

P - T 相図を作製するためには、高温における YBCO の酸素量を測定する必要がある。しかし、YBCO に限らず薄膜材料は体積(質量)が小さいため、通常良く用いられる熱重量変化や、サンプルを急冷した後の滴定などの方法では酸素量を測定するのは非常に難しく殆ど不可能である。そのため、本実験では YBCO 薄膜の酸素量を直接測定することは行わず、*in-situ* での電気抵抗率測定により酸素量の変化を見積もった¹⁴⁻¹⁸⁾。YBCO は酸素量 y が 7 に近い場合は金属的な電気伝導を示し低い電気抵抗率であるが、酸素量が少なくなると抵抗率が大きくなり、酸素量 y が約 6.4~6.5 付近を境にしてそれ以下の酸素量では半導体的な電気伝導へと変化する。 T_c 以上のある一点の温度で見た場合、酸素量が減少すれば抵抗率は増加する。従って、ある温度 T_1 における抵抗率は

$$\rho(T_1, \delta) = \rho_0 + \rho_1(T_1) + \rho_2(y) \quad (2.1)$$

ρ_0 : 残留抵抗

$\rho_1(T_1)$: T_1 における $y=7$ の時の抵抗率

$\rho_2(y)$: 酸素量 y により変化する抵抗率

と書ける。また、一定温度では酸素量 y は酸素またはオゾン等の酸化源の圧力 P だけの関数 $y(P)$ である。従って、ある一定温度下で酸化源の圧力を変えた場合に变化した抵抗率と YBCO の酸素量 y は一対一の対応が取れることが分かる。酸素雰囲気中での P - T 相図は既知であるので、一定温度のもとで酸素圧力を換えながら抵抗率を測定すれば、その温度における抵抗率と酸素量 y の関係を知ることが出来る。その抵抗率と酸素量との関係を元に、オゾン雰囲気中で圧力を変化させながら抵抗率を測定すれば、その温度、オゾン圧力での酸素量を見積もることが可能となる。

2. 3. 2 純オゾン作製装置と *in-situ* 抵抗率測定装置

図 2-2 は実験に用いた純オゾン作製装置の概略図である。この純オゾン作製装置は電

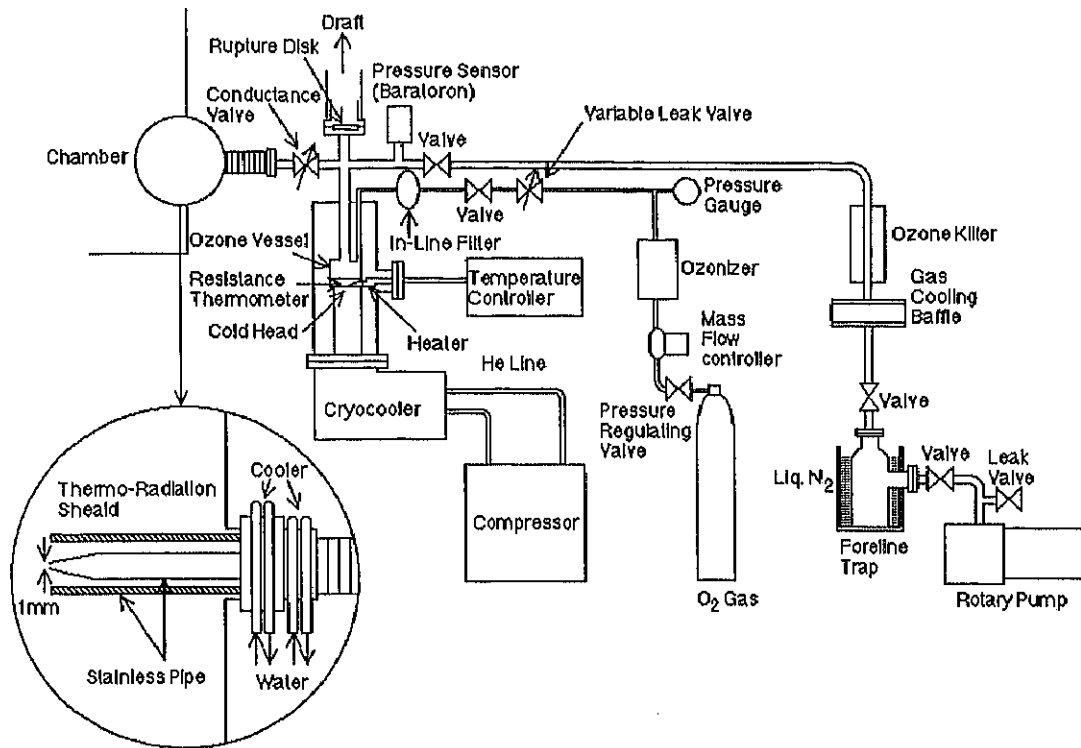


図 2-2. 純オゾン作製装置の概略図。

子技術総合研究所の Hosokawa と Ichimura により開発された装置である¹⁹⁾。この装置の純オゾンガス作製の手順は、まずオゾナイザーにより作製された酸素とオゾン 5% の混合ガスから、沸点の違いを利用してオゾンだけを液化し、残った酸素はロータリーポンプで排気する。この装置には 5cc の液体オゾンをつめることができ、その 5cc の液体オゾンが溜まったらオゾナイザーとポンプでの排気を止める。その後、溜まった液体オゾンの温度を上昇させ、気化した純オゾンをつ製膜チャンバー（又は抵抗率測定用チャンバー）に導入する。図 2-3 は電気抵抗率測定に用いた測定用チャンバーと測定系の概略図である。純オゾン作製装置から発生したオゾンガスはステンレス製のノズルを通してサンプルに照射するようになっている。一方、酸素ガスについては別のポートから導入し、直接サンプルには照射せず、チャンバー内に拡散するようになっている。酸素雰囲気での圧力は高真空側は電離真空計、低真空側はバラトロンゲージによって測定した。オゾン導入時に電離真空計等で測定される圧力は、オゾンの圧力ではなくオゾンが分解した後の酸素の圧力を測定していると考えられる。そのため、サンプル表面でのオゾンの局所圧力は、まず水晶振動子膜厚計に製膜した Ag 膜の酸化レートからオゾンのフラックス量を見積もり、そのフラックス量から圧力を計算により求めた^{17,18,20)}。測定時にサンプルをセットするのと同じ位置に水晶振動子膜厚計を置き、水晶振動子に Ag 膜を製膜する。その後、その Ag 膜にオゾン照射し、その際の膜厚変化率 (Ag から Ag₂O への変化率) を測定する。室温においては、Ag は酸素では酸化されないが、オゾンでは酸化される。そのため、Ag 膜にオゾン照射した際の膜厚の変化率は $2\text{Ag} + \text{O}_3 \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} + \text{O}_2$ の反応レートに対応していると考えられ、その反応レートから Ag 膜表面に入射するオ

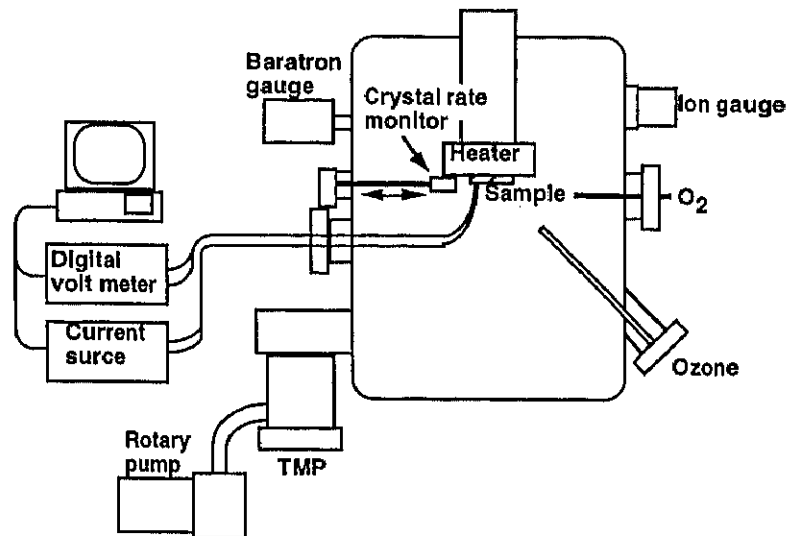


図 2-3. 抵抗率測定チャンバーと測定系の概略図。

ゾンフラックス（1秒間に入射するオゾンの数）を見積もることが出来る。しかし、Agとオゾンの反応率は約26%との報告があり²⁰⁾、今回の実験ではその反応率を考慮してオゾンフラックス量を見積もった。図2-4は見積もったオゾンフラックス量とそこから計算で得られた膜表面でのオゾンの局所圧力を液体オゾンからオゾンガスを蒸発させた時の温度の逆数に対してプロットしたものである。オゾンの蒸気圧 P_{ozone} と温度 T の間には $\log P_{\text{ozone}} \propto 1/T$ の関係が成り立つ事が知られており、本実験で得られた発生したオゾンのフラックスと T の間にも同様の関係が成り立っていることから、酸素等の不純物を含まない純粋な液体オゾンからオゾンガスが発生していることが分かる。しかし、オゾンは熱や衝突などにより分解しやすいことから、純粋な液体オゾン発生した純オゾンガスは基板に到達するまでにノズル等に衝突し、何割かは分解して酸素になっていることが予想される。そこで、次に基板に到達しているオゾンの純度を見積もることを行った。一般的にノズルから放出されたガスは、ノズルの先端を中心とする半球に $F_0 \cos \theta$ の分布

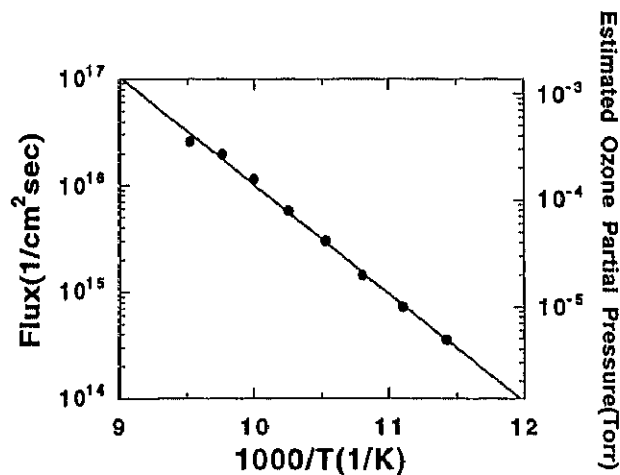


図 2-4. オゾンの蒸発温度の逆数とオゾンフラックス、オゾン圧力の関係。

に従って広がっていると考えられる。ここで、 F_0 はノズルから真っ直ぐ ($\theta=0$) の位置でのフラックス量で、 θ はノズルの延長線からの角度である。今回のオゾンフラックスの測定では、水晶振動子膜厚計はノズルから約 10cm の位置でノズルに対して真っ直ぐの位置に置いたので、図 2-4 に示すオゾンフラックスが F_0 に対応する。従って、ノズルから放出されているオゾンフラックスの全体量 Q は、

$$Q = 2\pi r^2 F_0 \int_0^{\pi/2} \sin\theta \cos\theta d\theta = \pi r^2 F_0 \quad (2.2)$$

となる。ここで、 r はノズルと水晶振動子膜厚計の距離であるので、今回の測定では 10cm になる。この式を用いて、純オゾン作製装置で液体オゾンを蒸発させる温度が 100K の場合について Q を求めると、約 3.6×10^{18} 個/cm²sec となる。また、この条件でオゾンを導入した時の測定用チャンバーの圧力は 1.3×10^{-3} Torr で、これは測定用チャンバーに約 15cm³/min のレートで酸素ガスを導入した時の圧力と同じである。このことから、測定用チャンバーのイオンゲージが測定している圧力はオゾンが総て酸素へと分解した後の圧力を測定していると仮定すると、オゾンは測定チャンバーに約 10cm²/min のレートで導入されていると見積もることが出来る。10cm³/min を分子の個数に変換すると約 4.5×10^{18} 個/cm²sec となるので、実際に水晶振動子膜厚計まで到達しているオゾンの純度は約 80% と見積もることが出来る。

抵抗率測定用として、c 軸配向 YBCO 薄膜に Au を蒸着して電極を作製し、4 端子法により抵抗測定が行える薄膜試料を準備した。そのサンプルを測定用チャンバー内のヒーターに取り付け、ある一定圧力の酸素雰囲気中で測定温度まで昇温し、その後、温度を一定に保ったまま酸素またはオゾンを導入して、その圧力を変化させながら抵抗の時間変化を測定した。測定は定電流源を用いた直流 4 端子法で行い、測定データはコンピューターに取り込んだ。

2. 3. 3 P-T 相図作製

図 2-5(a) は 450℃ において、雰囲気酸素 5mTorr からオゾン 4.9×10^{-6} Torr、 8.3×10^{-6} Torr、 1.5×10^{-5} Torr へと順次変化させた時の抵抗率の時間変化である。ある程度時間が経つとオゾンの反応と薄膜内部への酸素原子の拡散が定常状態になり、抵抗率が一定の値になることが分かる。同様の測定を温度と圧力を変えながら、酸素雰囲気とオゾン雰囲気でそれぞれ行った。酸素及びオゾン雰囲気で測定した定常状態の抵抗率と圧力の関係をまとめたのが図 2-5(b) である。図中の線は等温線を示している。酸素とオゾン雰囲気で結果を比べた場合に、(2.1) 式より同じ温度で同じ抵抗率であればその時の YBCO 薄膜の酸素量は同じであると考えられる。よって図 2-5(b) の結果から、オゾン雰囲気では約 5 桁低い圧力で酸素雰囲気の場合と同じ酸素量の YBCO 薄膜を得ることが可能であることが分かる。従って、オゾン雰囲気での YBCO の P-T 相図は酸素雰囲気の相図に対して約 5 桁圧力を下げた状態になっていると考えることが出来る。

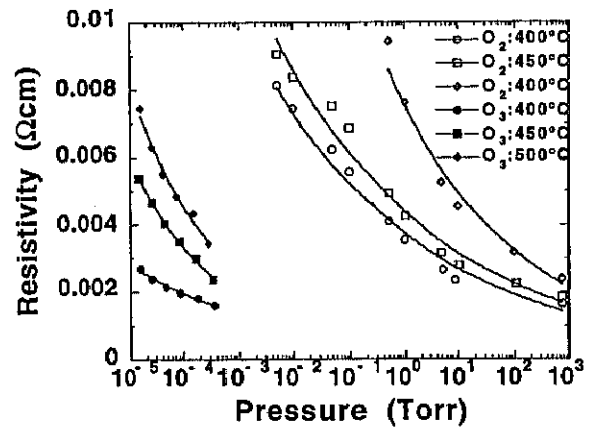
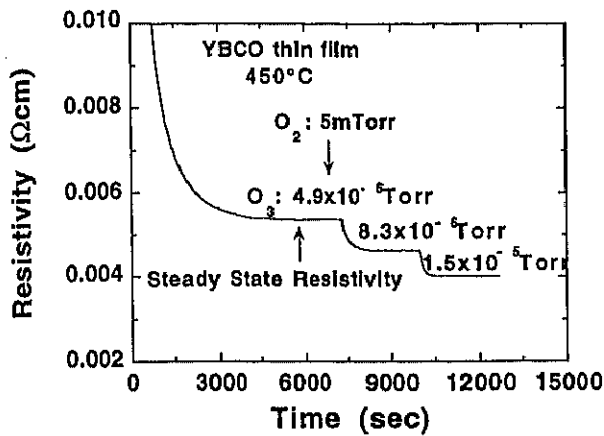
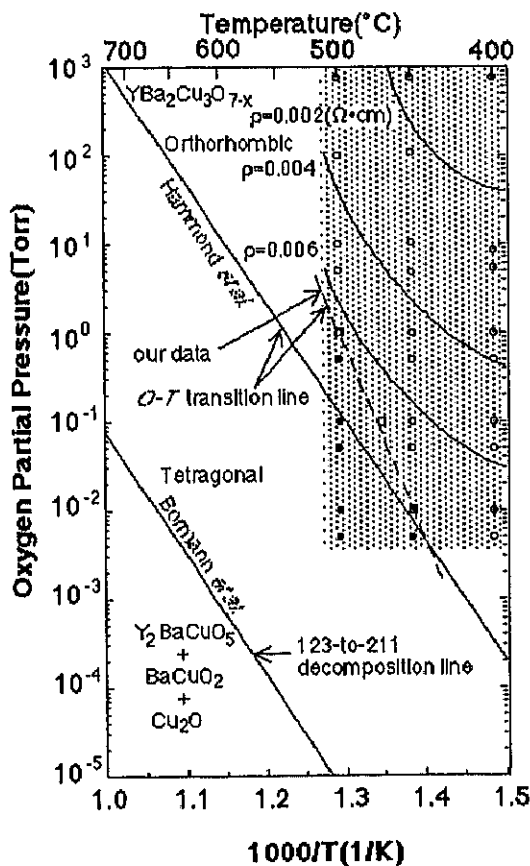


図 2-5. (a) 酸素 5mTorr からオゾン雰囲気に変化させた時の YBCO 薄膜の抵抗率の時間変化。(b) 各温度における酸素及びオゾン圧力と YBCO 薄膜の定常状態抵抗率との関係。

図 2-6(a) は酸素雰囲気での YBCO の P - T 相図である。図中の点は抵抗率測定を行った温度と圧力に対応し、実線はその結果から得られた等抵抗率線を示している。この図から、我々の測定した温度、圧力範囲は高温、低圧側は YBCO の正方晶から斜方晶への転

(a) Phase Diagram for YBCO in Oxygen



(b) Phase Diagram for YBCO in Ozone

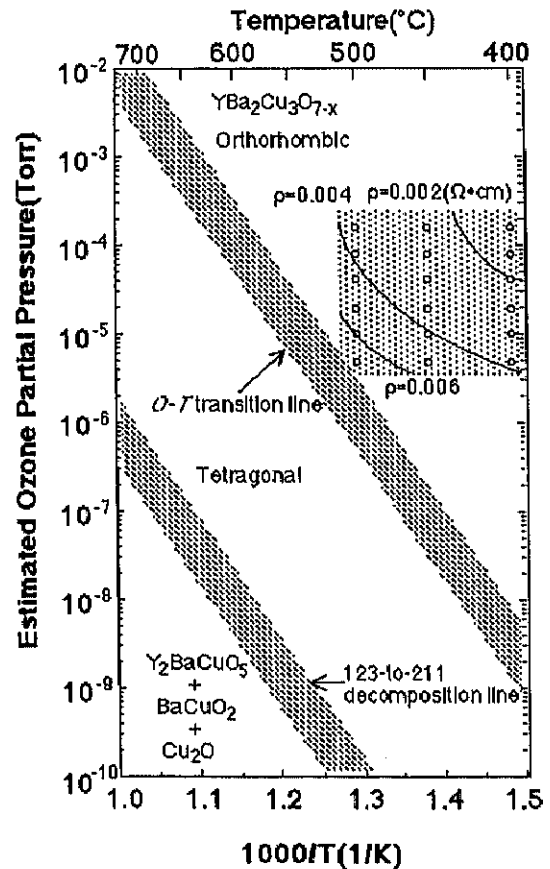


図 2-6. (a) 酸素雰囲気及び (b) オゾン雰囲気での YBCO の P - T 相図。

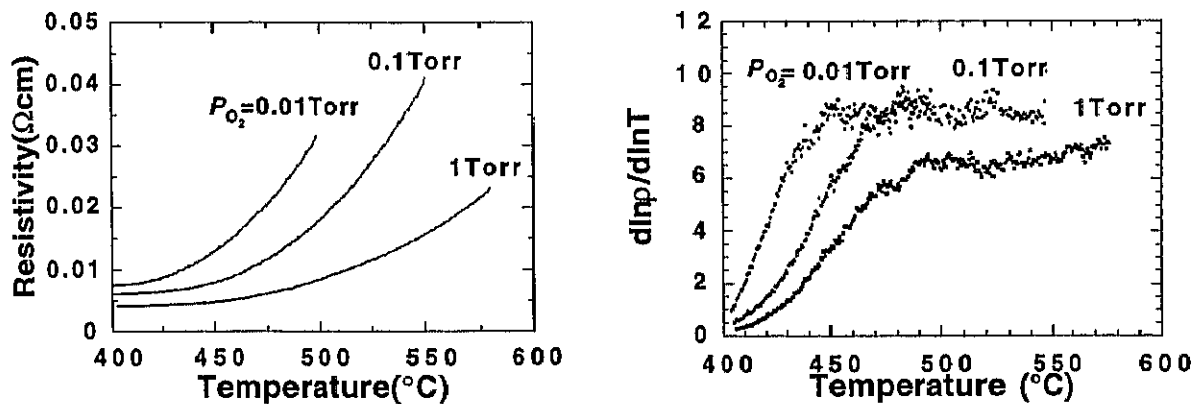


図 2-7. (a) 酸素 0.01、0.1、1Torr 中での抵抗率の温度変化と (b) その $d\ln\rho/d\ln T$ 。

移付近であることがわかる。抵抗率の温度依存性において、正方晶から斜方晶への転移点でその変化率 ($d\ln\rho/d\ln T$) が大きく変化することが報告されている¹⁴⁾。そこで、今回の抵抗測定に用いた薄膜においても抵抗率の温度依存性を測定し、正方晶から斜方晶への転移線を求めることにした。図 2-7(a) は酸素 0.01、0.1、1Torr 中での抵抗率の温度変化の測定結果である。抵抗率には大きな変曲点等は見られないが、図 2-7(b) に示した $d\ln\rho/d\ln T$ においては大きな変化が見られる。P-T 相図中の破線は、その変化を示した温度を結んだ線であり、転移線に近い事がわかる。この事から、 $d\ln\rho/d\ln T$ の変化は正方晶から斜方晶への転移と関係していることが示唆される。

次に、図 2-6(b) は抵抗率の測定結果をもとに作製したオゾン雰囲気での YBCO の P-T 相図である。オゾンの酸化力が酸素に比べて約 5 桁高いことに対応して、酸素雰囲気の場合の P-T 相図に対して YBCO 相安定限界線と正方晶から斜方晶への転移線が約 5 桁低い圧力側に移動してある。先の Hammond らの報告から、YBCO 相安定限界と薄膜作製限界はほぼ一致していると予想されることから、通常 MBE 法において YBCO 薄膜の作製が行われている基板温度 600~700°C おいて、オゾン雰囲気では 10^{-6} Torr 付近まで圧力を下げることが可能であろうと予想される。次にオゾンを酸化源として MBE 法により YBCO 薄膜の作製を行うことにより、実際に作製限界を確認する実験を行った。

2. 4 オゾンを用いた YBCO 薄膜の作製限界

2. 4. 1 MBE 装置

図 2-8 は実際に薄膜作製に用いた分子線エピタキシャル (MBE) 装置の概略図である²¹⁾。金属原料は総て K-cell により蒸発させ、原子線として基板に供給している。チャンパー内はオリフィス板により製膜室、中間室、K-Cell 室の 3 室に分割しており、チャンパー内にオゾンを導入した場合にも K-Cell 室の圧力を低く保つように、それぞれを個別に真空排気する差動排気を採用している。この差動排気の採用により、オゾン導入時に

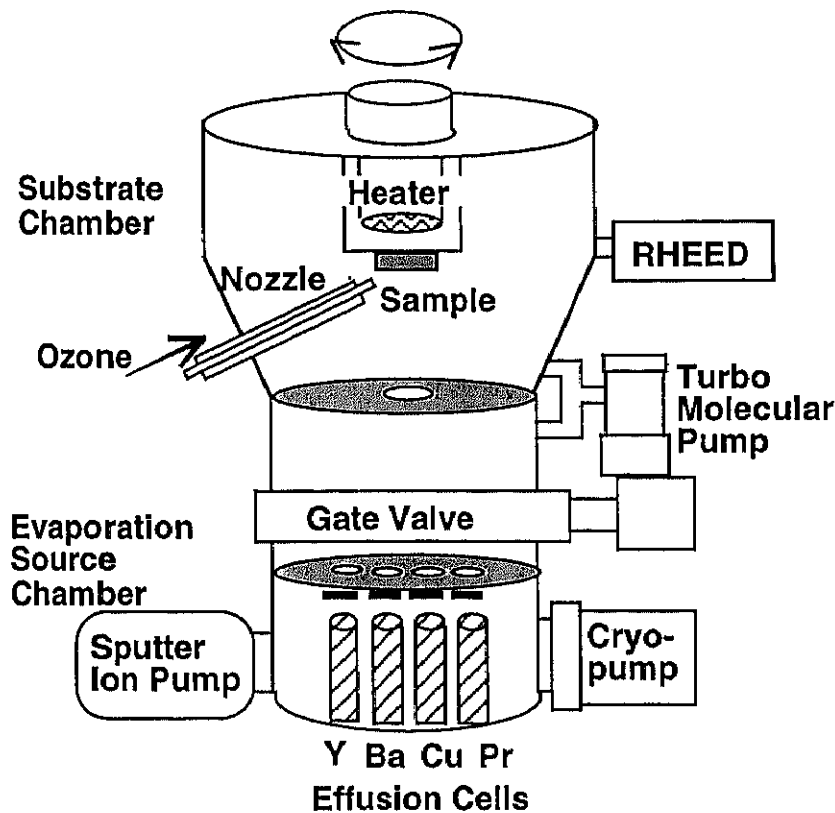


図 2-8. MBE 装置の概略図。

においても K-cell 室と製膜室は約 2 桁程度の差圧を得ることができる。オゾンの利用と差動排気により、K-cell 室の圧力を 10^{-7} 程度にできることから、製膜中の金属原料の酸化を抑え、安定した蒸発レートが得られるようになった。製膜終了後は中間室に設置してあるゲートバルブを閉め、製膜時以外は金属原料がオゾン及び酸素などの酸化源に触れないようにした。また、製膜終了後はチャンバー内に導入するオゾンのフラックス量を増やし、製膜時よりも高いオゾン圧力で降温することにより YBCO 薄膜の酸素量を 7 に近づけるようにした。これにより、製膜した薄膜は特別なポストアニール行わなくても T_c が 80K 以上を有するようになった。本装置作製は差動排気、ゲートバルブ設置などの仕様を元に ULVAC 社が作製したものである。

2. 4. 2 薄膜作製

YBCO 薄膜の作製限界を調べるために、基板温度 650°C においてオゾンの圧力を変えて薄膜を作製した。基板には $\text{MgO}(100)$ 単結晶基板を用い、作製した薄膜の膜厚は 60nm で、製膜レートは $2\text{nm}/\text{min}$ で製膜を行った。結果は、オゾンの圧力が 9×10^{-5} 、 4×10^{-5} 、 $2.5 \times 10^{-5}\text{Torr}$ では T_c が $83 \sim 86\text{K}$ を示す c 軸配向 YBCO 薄膜が得られたが、 $1 \times 10^{-5}\text{Torr}$ 以下の圧力では YBCO 相は成長せず、 Y_2BaCuO_5 などの相が見られた。その結果をオゾン雰囲気での YBCO の P - T 相図上にプロットしたのが図 2-9 である。●は超伝導を示めす YBCO 相が成長した条件で、○は YBCO 相が成長しなかった条件である。同様に他

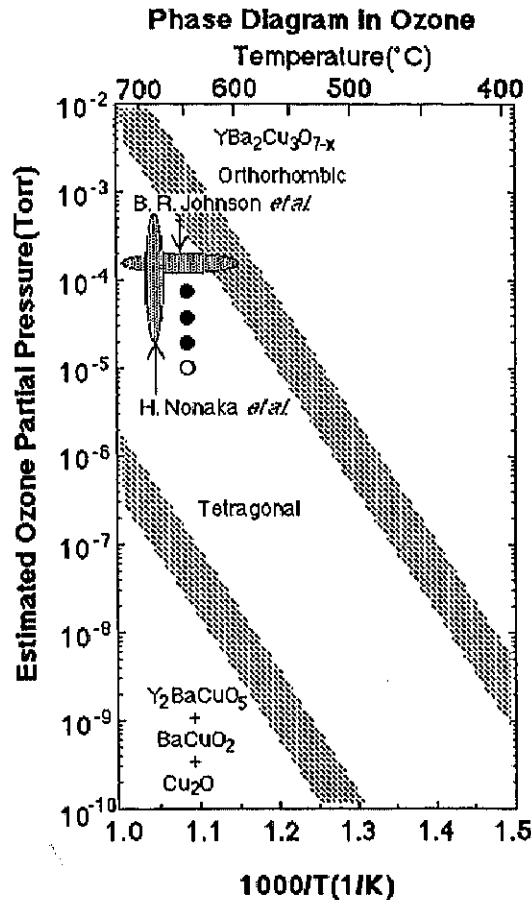


図 2-9. オゾン雰囲気での YBCO の P-T 相図上にプロットした YBCO 薄膜の作製条件。●は超伝導を示めず YBCO 相が成長した条件、○は YBCO 相が成長しなかった条件。

のグループ (Johnson *et al.*^{5) and Nonaka *et al.*^{6)) がオゾンを用いて YBCO 薄膜を作製している温度、圧力条件も一緒にプロットしてみた。この図から分かるように、オゾンを酸化源とした場合に YBCO 薄膜が作製出来る条件は相安定限界線 (700~600℃で 10⁻⁶~10⁻⁷Torr) よりも 1桁程度高い圧力であり、酸素を酸化源とした場合には作製限界が相安定限界と一致していたのとは異なる結果となった。}}

2. 4. 3 薄膜作製限界の決定要因

オゾンを酸化源とした場合の YBCO 薄膜の作製限界は酸素を酸化源とした場合の 3~4桁程度低い圧力となっている。このオゾン圧力 (10⁻⁵Torr 以下) では、基板に入射しているオゾンフラックスは ~10¹⁴/cm²sec であり、成長速度が 2nm/min の時の基板に入射する金属原子フラックス量と同程度である。YBCO の結晶構造が出来るためには、1ユニットセル当たり最低でも酸素原子が 6個必要であり、これは金属原子の数と同じである。基板に入射したオゾンは O₃ → O₂ + O の分解過程で酸素原子を 1個供給するものと考えられる。従って、YBCO 薄膜が成長するには基板に入射する金属原子フラックスとオゾ

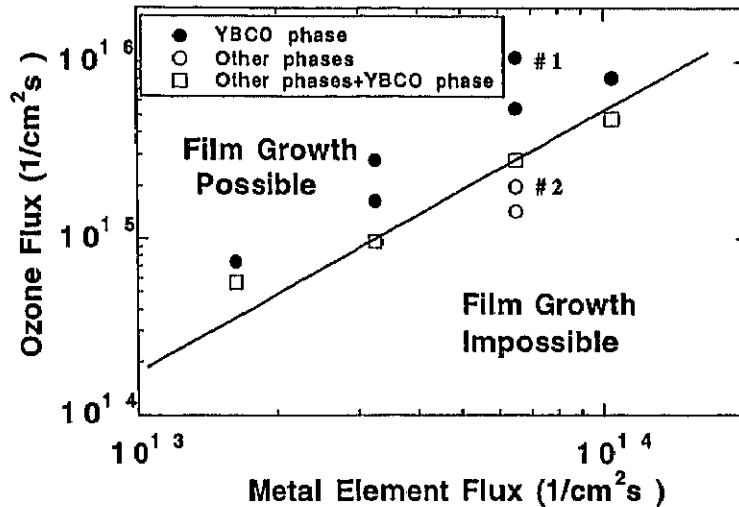


図 2-10. 金属元素フラックス量とオゾンフラックス量の関係から決まる YBCO 薄膜の作製限界。

ンフラックスは同じかそれ以上である必要がある。このことから、オゾン酸化源に用いた場合の作製限界は基板に入射する金属原子とオゾンのフラックス量によって決まっている可能性がある。そこで、次に金属原子フラックスとオゾンフラックスを変えて YBCO 薄膜の作製を行った。

実験を行った金属フラックスとオゾンフラックスは以下の通りである。

- ・ 金属フラックス（製膜速度）： $1.7 \times 10^{13} \sim 1.1 \times 10^{14} / \text{cm}^2 \text{sec}$ (0.3~1.9nm/min)
- ・ オゾンフラックス： $5.7 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{16} / \text{cm}^2 \text{sec}$

薄膜作製を行った結果を金属フラックスとオゾンフラックスに対してプロットしたのが図 2-10 である。図 2-9 と同様に●が超伝導を示す YBCO 相が成長した条件で、○が YBCO 相以外が成長した条件、□が YBCO 相とその他の相が混在し超伝導を示さなかった条件である。図 2-11(a) と (b) はそれぞれ図 2-9 中の #1 と #2 のサンプルの X 線回折の結果である。#1 のサンプルでは c 軸配向した YBCO の回折ピークだけが見られ、挿入図にあるように磁化測定の結果、86K で超伝導転移している。#2 のサンプルは YBCO 相の回折ピークは見られず、 Y_2BaCuO_5 相からのピークが見られる。図 2-10 の結果から、金属フラックスを減少させると YBCO 相が成長可能なオゾンフラックスも減少しており、金属原子フラックスの約 10 倍以上のオゾンフラックスが基板に入射した場合に YBCO 相が得られる事が分かった。この結果から、YBCO 薄膜の製膜時に金属元素と反応できるオゾンは約 10%程度であり、作製限界は YBCO の相安定限界以上であっても金属フラックスとオゾンフラックスの関係で決まっていることが明らかになった。

2. 5 まとめ

in-situ 抵抗率測定により高温での YBCO 薄膜の酸素量を見積もった結果、オゾン雰囲気では約 5 桁低い圧力で酸素雰囲気の場合と同じ酸素量の YBCO 薄膜を得ることが可能

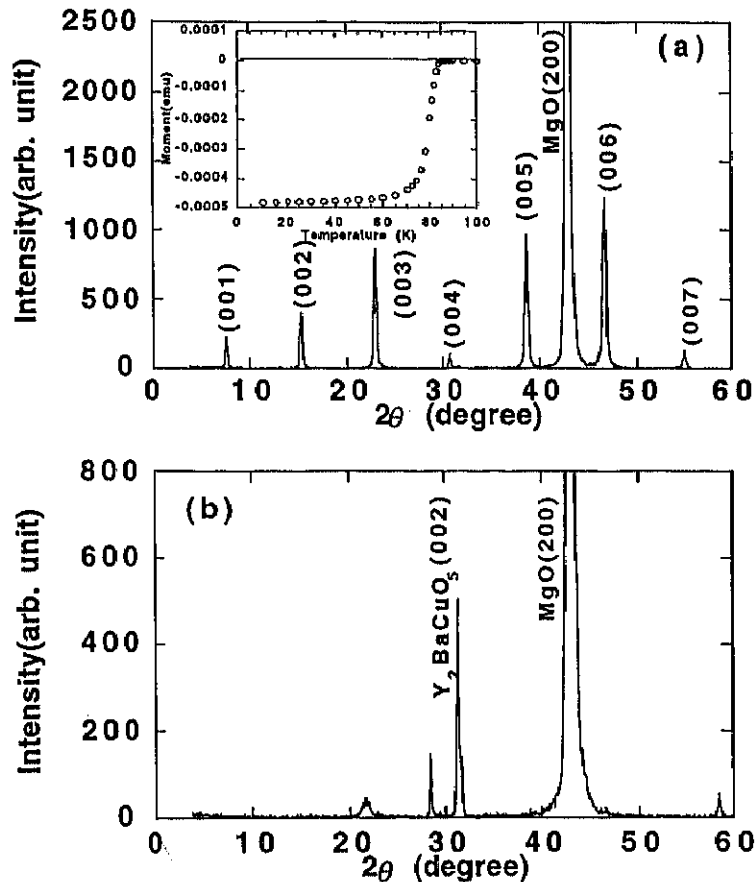


図 2-11. (a) と (b) はそれぞれ図 2-9 中の #1 と #2 のサンプルの X 線回折の結果。(a) の挿入図は磁化測定の結果。約 86K で超伝導転移している。

であることを明らかにした。これはオゾンによる YBCO 薄膜の酸化力が酸素に比べて約 5 桁強いことを意味しており、この結果を元に今まで明らかになっていなかったオゾン雰囲気での YBCO の P - T 相図を作製した。作製した P - T 相図を元にオゾン雰囲気での YBCO 薄膜の作製限界を調べた結果、作製限界と予想された相安定限界よりも高い圧力でも YBCO 薄膜は作製できないことが明らかになった。基板に入射するオゾンフラックス量 (圧力) と金属原子のフラックス量 (製膜速度) を変えて薄膜作製を行った結果から、相安定限界線より上の温度、圧力条件であっても、作製限界は金属原子フラックスとオゾンフラックスの比で決まっており、YBCO 相が成長するためには金属原子フラックスの 10 倍以上のオゾンフラックスが必要であることを明らかにした。

共蒸着法は大面積薄膜作製において他の手法に比べ高速製膜が可能な点で有効な方法として用いられているが、本研究で得られた結果は製膜速度も作製限界を決める要因であることを示しており、今後、高速製膜を考える上で重要な知見であると考えられる。

参考文献

- 1) H. Kinder and Co-workers, ISEC '93 Extended Abstract (1993) p. 203: SPIE Proceedings

- 2697 (1996) p. 154; Physica C 282-287 (1997) p. 107; J. Alloys and Compounds 251 (1997) p. 366.
- 2) M. Kawai, S. Watanabe, and T. Harada, J. Cryst. Growth 112,745 (1990).
 - 3) T. Shimizu, H. Nonaka, S. Hosokawa, S. Ichimura, and K. Arai, Physica C 185-189, 2003 (1991).
 - 4) D. D. Berkley, B.R. Johnson, N. Anand, K. M. Beauchamp, L. E. Conroy, A. M. Goldman, J. Maps, K. Mauesrsberger, M. L. Mecartney, J. MOrton, M. Tuominen, and Y.-J. Zahng, Appl. Phys. Lett. 53, 1973 (1988).
 - 5) B.R. Johnson, Beauchamp, D. D. Berkley, J.-X. Lui, T. Wang, and A. M. Goldman, SPIE Vol. 1187, Proc. of Films for High T_c Superconducting Electronics (1989) p. 27.
 - 6) H. Nonaka, T. Shimizu, S. Hosokawa, S. Ichimura, and K. Arai, Proc. of The 3rd ISTEC Workshop on Superconductivity, Kumamoto (1991) p. 105.
 - 7) T. Siegrist, D. A. Mixon, E. Coleman, and T. H. Tiefel, Appl. Phys. Lett. 60, 2489 (1992).
 - 8) V. C. Matijasevic, H. M. Appelboom, F. Mathu, P. Hadley, D. van der Marel, and J.E. Mooij, IEEE Trans. Appl. Supercond. 3, 1524 (1993).
 - 9) Y. Nakayama, H. Ochimizu, A. Maeda, A. Kawazu, K. Uchinokura, and S. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys. 28, L1217 (1989).
 - 10) D. J. Kubinski, D. W. Hoffman, R. E. Soltis, and E. M. Logothetis, J. Appl. Phys. 71, 1860 (1992).
 - 11) T. Aida, A. Tsukamoto, K. Imagawa, T. Fukuzawa, S. Saito, K. Shindo, K. Takagi, and K. Miyauchi, Jpn. J. Appl. Phys. 28, L635 (1989).
 - 12) 例え ば: T. B. Lindemer, J. F. Hunley, J. E. Fates, A. L. Sutton, Jr., J. Brynestad, C. R. Huddard, and P. K. Gallagher, J. Am. Ceram. Soc. 72, 1775 (1989).
 - 13) R. H. Hammond and R. Bormann, Physica C 162-164, 703 (1989).
 - 14) A. T. Fiory, M. Gurvitch, R. J. Cava, G. P. Espinosa, Phys. Rev. B 36, 7262 (1987).
 - 15) K. N. Tu, N. C. Yeh, S. I. Park, and C. C. Tsuei, Phys. Rev. B 39, 304 (1989).
 - 16) K. Yamamoto, B. M. Lairson, J.C. Bravman, and T. H. Geballe, J. Appl. Phys. 69, 7189 (1991).
 - 17) A. Sawa, S. Kosaka, H. Obara, K. Aoki, and J.S. Edmends, Advances in Superconductivity IV, edited by H. Hayakawa and N. Koshizuka, (Springer, Tokyo, 1992) p.659.
 - 18) A. Sawa, S. Kosaka, H. Obara, and K. Aoki, IEEE Trans. Appl. Supercond. 3, 1088 (1993).
 - 19) S. Hosokawa and S. Ichimura, Rev. Sci. Instrum. 62, 1614 (1991).
 - 20) J. T. Kucera, J. D. Perkins, K. Uwai, J. M. Graybeal, and T. P. Orlando, Rev. Sci. Instrum. 62, 1630 (1991).
 - 21) H. Obara, A. Sawa, S. Kosaka, F. Hirayama, and Y. Kimura, Advances in Superconductivity V, edited by Y. Bando and H. Yamauchi, (Springer, Tokyo, 1993) p. 965.