薄膜化の必要性と諸問題

坂 東 尚 周

京都大学化学研究所 〒611 宇治市五ヶ庄

(1989 年 3 月 13 日受理)

Demand for Single-Crystal Thin Films of High- T_c Superconductors and Their Problems

Yoshichika BANDO

Institute for Chemical Research, Kyoto University

Uji, Kyoto-fu 611

(Received March 13, 1989)

Single-crystal films of high- T_c superconductors are of immense importance for fundamental physical studies and the device applications. The in-situ growth of the single-crystal films of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) at relatively low temperatures is reviewed. The (001)-oriented single-crystal films of good quality in crystallinity have been prepared by activated reactive evaporation and they exhibit the superior superconducting properties. The orientation of the film grown on SrTiO_3 (110) face was discussed in relation to the lattice mismatch between the substrate and the film. It is also discussed that the crystal transformation of YBCO with oxidation had the effect on the microstructure and the oxidation degree of the film. The in-situ reflection high energy electron diffraction observation during deposition on MgO (100) suggests that the deposition occurs in the layer-by-layer growth manner. Some of the superconducting and physical properties measured using our films are reported.

1. はじめに

高温超伝導体はその応用の多様性からみても、次世代材料としての期待は大きく、より高い臨界温度 (T_c) をもつ超伝導体の探索が続けられている。現在までに発見された超伝導酸化物には、超伝導材料として多くの問題点が指摘されているなかで、弱結合と考えられる粒界を含む多結晶体の臨界電流密度 (J_c) は 10^3 A/cm^2 と低く、また J_c が磁場によって急激に低下することが大きな実用化への壁になっている。一方、弱結合の少ない配向性結晶膜やエピタキシャル成長膜では $3 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ 以上の高い J_c が得られ、 10^7 A/cm^2 程度で実用性がでてくる IC 配線や磁気センサとして応用の広い SQUID などの実現が薄膜材料には期待できる。

また、材料開発にとって必要な物性や超伝導機構を解明するための物理測定には高品質の単結晶が必要とされるが、バルク単結晶でこのような超伝導体を得るのが容

易でないことから、薄膜単結晶に対する期待が大きい。

ここでは超伝導酸化物の薄膜化の必要性を応用の面からと基礎研究の面からとえ、それに対する薄膜作製の現状および問題点を主として我々の経験に基づいてまとめてみた。

2. 薄膜に対する期待

2.1 物理からの期待

酸化物のように粒界の影響や結晶の異方性が大きい物性測定には単結晶は不可欠な試料である。超伝導機構の解明はもちろん、応用開発にも正確な物理量が求められており、物理測定試料として単結晶の要望は高い。このなかで単結晶薄膜は広い面積をもち、輸送現象、光学、電子分光、磁性などかなりの物理測定が可能である。さらにジョセフソン効果といった超伝導特有の現象は薄膜でなければ解明できない。平滑な表面、結晶性表面などをもつ薄膜は紫外線電子分光法による電子状態の解明に

不可欠である。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) に限れば薄膜は、バルクより酸化され易いという点で、作製上有利である。YBCO は $x \approx 0$ で $T_c = 93 \text{ K}$ と高い転移点をもつが、 $x = 0.5$ 以上酸素欠損があると超伝導にならない。一般に結晶成長する高温では x が大きく、正方晶であり、これを超伝導相にするために 600°C 以下の低温で充分酸化する処理が必要である。結晶系は $x \approx 0.5$ 以下で斜方晶に転移する。酸化が充分でなければ高い T_c や均一な超伝導相が得られない。

薄膜は $1 \mu\text{m}$ 以下の厚さなので、均一に酸化された、均一な超伝導相という信頼が持てる。一方、薄膜は基板の上に YBCO を析出するので、基板との反応による不純物の混入の影響が指摘されている。低温で成長できればこの問題も解決する。低温で高品質な単結晶薄膜が作製できれば、試料としては理想的であろう。

2.2 エレクトロニクス応用からの期待

エレクトロニクス応用としては、IC 配線をはじめ、ジョセフソン素子による磁界検出、電圧標準さらにはコンピュータ、もっと進んで超伝導トランジスタ、新超伝導デバイスなどの提案もある。しかし、IC 用配線や磁界を検出する SQUID と比較的簡単と思われる応用にしても、 77 K で作動させるには、(1)高い T_c 、(2)高い J_c 、(3) $2000 \text{ \AA}$ 以下の薄膜、(4)界面、表面の安定性、さらに(5)低温成長といった薄膜作製上の問題がある。

ジョセフソン素子は超伝導体と超伝導体の間に弱い接合、すなわち(a)先端が尖った超伝導の針を超伝導体に接触させたポイントコンタクト型、(b)通路の一部を極端に狭くしたブリッジ型、(c)2つの超伝導体を絶縁体の超薄膜で接合したトンネル型の接合をもったものである。このような接合を安定に作製する技術の中で、特に(c)のトンネル型はジョセフソンコンピュータに必要な接合である。この接合の形成が可能かどうか、将来、高温酸化物超伝導体にとって大きな課題である。高温超

伝導体はコヒーレンス長が金属超伝導体に比較して極端に短く、YBCO の c 軸方向で $1.5 \sim 6 \text{ \AA}$ 、 a 面方向で $10 \sim 30 \text{ \AA}$ といわれている。このような1原子層のオーダーの厚さで絶縁層を形成するとなると不可能であるという意見も出てくる。すなわち、トンネル接合では、原子スケールで平滑な表面を作り、その上に絶縁層を均一に数原子層成長させ、さらに超伝導結晶を析出させるという技術を開発しなければならないからである。しかし、酸化物同志の積層だから本質的に接合としては安定な組合せであり、薄膜成長や人工格子の基礎技術を駆使すれば、可能性は残っている。

これに対し、半導体と超伝導体の直接接合による超伝導トランジスタは少なくとも YBCO 系では不可能であるように考えられる。

3. 薄膜の作製法と特性

3.1 作製法の概要

酸化物超伝導薄膜の作製法としては気相成長が最も適している。気相法の特徴は原子、分子を供給する側と結晶が成長する側との距離が長く、温度を別々に設定出来ること、気相における原子や分子に電気、光といったエネルギーを賦与できることである。これは単結晶を熱平衡条件下で成長させるという束縛条件から脱却し、結晶成長条件を人為的に操作する手段を手にしたことを意味する。気相法により結晶成長に対する自由度が増加したことで、今まで不可能と考えられた低温での単結晶を育成することも可能である。

化学的気相成長法 (CVD) は比較的熱平衡という条件下で結晶を成長させているが、スパッタや蒸発による物理的気相成長法 (PVD) では自由度が多く、より低温で、良質の単結晶を作製する条件に恵まれている。以下、PVD について超伝導酸化物の作製法を述べる。

PVD による酸化物薄膜の作製法の大部分はスパッタ法であり、特に効率のよいマグネトロンスパッタが主流

Table 1 Fabrication methods and superconductive properties of epitaxial YBCO thin film.

Method	Target or source	Oxygen pressure (Torr)		Substrate temperature ($^\circ\text{C}$)	Post-deposit heat-treatment	T_c ($R=0$) (K)	J_c (77 K) (A/cm^2)
		Substrate	Background				
Magnetron sputtering	YBCO	$\sim 10^{-2}$	$\sim 10^{-2}$	550 ~ 750	$\approx 900^\circ\text{C}$ and Oxidation	80 ~ 88	4×10^6
Laser ablation	YBCO	$\sim 10^{-2}$	$\sim 10^{-2}$	650 ~ 750	Oxidation	88 ~ 93	5×10^6
Evaporation using activated oxygen	Metal coevaporation	10^{-2} $\sim 10^{-5}$	10^{-5} $\sim 10^{-6}$	550 ~ 650	Oxidation	80 ~ 90	4×10^6

である。スパッタ法は 10^{-2} Torr 程度の気体を放電によってプラズマ状態にし、正電荷のイオンをターゲットに衝突させて、表面から原子や分子を弾き飛ばし、基板に析出させる方法である。このイオンに電場を掛けた、高エネルギー粒子は 10^{-2} Torr の高い気体圧中でも基板面に到達し、薄膜を形成することになる。この特徴は酸化物超伝導体の作製には都合のよい条件である。すなわち、YBCO はCu を含んでいるため、 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ Torr の高い酸素圧下でなければCuは酸化しないが、この程度の酸素圧下でもスパッタでは容易に膜形成できる。高いガス圧下で高いエネルギーを持った粒子を発生する他の方法はレーザー蒸発である。

これに対し蒸発法は主として、金属を加熱蒸発させるので、高い酸素圧下では蒸発しなくなるという根本的な弱点がある。しかしながら、分子線エビタキシー法(MBE)によるGaAs単結晶膜にみられるように、蒸発法は作製条件が適正であれば良質な単結晶が得られる。

Table 1 に示すような3つの薄膜作製法が酸化物超伝導体にどのように応用されたかを述べ、その膜質や超伝導性についても簡単に紹介する。

3.2 スパッタ法

エビタキシャル膜を最も早く達成したのはスパッタ法である¹⁾。マグネトロンスパッタ法により、アルゴンと酸素の混合ガス中で、基板温度 700°C の単結晶基板にエビタキシャル成長させて作る。この方法により多くの薄膜作製の研究がなされたが、 T_c の高い超伝導体を作るには、 900°C における再結晶を必要とすることが多い。これらの膜で大きい J_c や優れた耐磁性がみられ、超伝導材料として明るい見通しを与えている²⁾。

3.3 レーザービーム蒸発法

10^{-2} Torr の高い酸素圧下で蒸着できるため、当初より注目されていた方法である。 $650 \sim 700^{\circ}\text{C}$ とやや高い基板温度であるが^{3,4)}、YBCO 膜で $T_c \approx 93\text{ K}$ 、 $J_c(77\text{ K}) \approx 5 \times 10^6\text{ A/cm}^2$ と優れた超伝導特性を示している。なお、 J_c の磁場依存性は上記のスパッタ膜より大きく、低温成長であることを考えるとポニングセンターの問題に1つの解答を与える可能性がある。蒸発源がYBCO 単元でよく、蒸着速度も早い。酸素と N_2O の混合ガスをを用いれば、YBCO 薄膜生成に関し良好な結果が得られるという報告もある。

3.4 反応性蒸着法

一般に 10^{-4} Torr 程度の酸素圧中で金属を蒸発させると、基板表面に到達した金属原子が吸着された酸素と反応して、酸化物として析出する。この方法を反応性蒸着法と呼んでいる。供給する金属原子を少なくすれば、到達した金属原子同志は互いに衝突しないで、表面を移動

Fig. 1 Activated reactive evaporation (ARE) system. Y and Ba are evaporated from electron beam-heated sources and Cu from a thermal source. Power of radio frequency discharge: 100 watt. Background pressure: 10^{-5} Torr. Deposition rate: $3\text{--}4\text{ \AA/s}$.

して適正な位置を占める。表面に衝突する酸素分子が金属に比べ圧倒的に多い条件では、酸素イオン表面を早急に形成するので、その上を金属イオンは移動することになる。このような結晶成長によって、エビタキシャル成長させるには、金属を充分酸化する高い酸素圧、金属原子が表面移動できる高い基板温度や蒸発温度、エビタキシャル成長が可能な基板結晶などが必要である。

YBCO は先に述べたように 10^{-2} Torr 程度の高い酸素圧が必要なので、反応性蒸着法には本来不相当であると考えられる。現在、この難点を2つの方法で解決している。

1つは、**Fig.1** に示すように基板近くに酸素供給口を設置し、成長表面だけ高い酸素圧を実現し、系全体は 10^{-5} Torr と金属の蒸発が可能にすることである⁵⁾。他は、活性化酸素を使い、熱力学的な平衡圧を下げて、ガス圧が 10^{-4} Torr 以下でもCuが酸化されるようにすることである。マイクロ波プラズマで酸素を活性化し、これを基板表面に供給する方法である^{6,7)}。いずれも、 $550 \sim 600^{\circ}\text{C}$ で、YBCO をエビタキシャル成長させることができる。これらの方法だと $T_c(R=0) = 90\text{ K}$ が最高で⁸⁾、一般に $80 \sim 85\text{ K}$ の値が得られている。低温成長が可能のため、YBCO の表面性や人工格子を作る場合にも適した方法である。最高 $J_c(77\text{ K}) \approx 4 \times 10^7\text{ A/cm}^2$ の値が得られている⁹⁾。

4. エビタキシャル膜の問題点

4.1 YBCO の酸化と結晶転移

600°C 以下で直接 YBCO のエビタキシャル膜が作製

Fig. 2 X-ray reflection profile of the 1000 Å thick YBCO film grown on SrTiO₃(100) by ARE.

できるようになったが、この YBa₂Cu₃O_{7-x} の x は 0.5 以上と考えられ、酸素量は少ない。これを成長温度以下で酸化して、 $T_c \approx 90\text{K}$ の高温超伝導体にする際、結晶の変化が生じる。粉末の場合には、正方晶から斜方晶に変態する際、{110}面で双晶を作り、同時に c 軸は縮む。エピタキシャル膜では基板の影響を受けて、このような変化に制限が生じるに違いない。ここで、酸化によって縮む c 軸が基板に垂直な (001) 面成長膜と基板に平行になる (110) 面成長膜を比較して、酸化に対する基板の影響を考えてみよう。

(001) 面成長膜は SrTiO₃(100) 面、MgO (100) 面などの基板を用いれば得られる。**Fig. 2** は SrTiO₃(100) 面に成長した YBCO (膜厚 1000Å) の X 線回折図形を示す¹²⁾。 c 軸は、バルク値の 11.68Å より少し長い 11.708Å であるからかなり酸化されており、 $T_c(R=0)$

も 90K 近くである。この X 線回折図形では、(001) 回折線以外のピークは現れず、完全に c 軸が基板面に垂直になっていることを示す。

一方、SrTiO₃(110) 面に成長させた (110) 面成長膜 (膜厚 1000Å) は低温で酸化しても $T_c(R=0) = 80\text{K}$ 以上にはならない。 c 軸の値を測定していないが、これは酸化が充分でないことによると考えている。

すなわち、 c 軸は成長した膜の 11.75Å 以上から酸化によって 11.70Å 以下と約 0.5% 程度の収縮を必要とするが、 c 軸が、基板面に垂直な場合は基板に関係なく自由に収縮できる。ところが c 軸が基板面の [100] 方向にのみ揃っていると結晶が割れない限り酸化が進まない。酸化の駆動力となる自由エネルギー変化は、結晶を破壊してもおこる程大きいとは考えられないので、格子欠陥を作る程度の酸化で終る。これが (110) 面成長膜

Fig. 3 Equi-intensity contour maps of X-ray scattering intensities around the YBCO (a) (108), (b) (2011) and (c) (308) reflections. The sample is the same as in Fig. 2. Dots represent the tracing points in a SrTiO₃(010) reciprocal plane.

で $T_c \approx 90\text{K}$ のものが得られない理由かもしれない。ちなみに (103) 成長した膜は c 軸が、基板面に対し立ち上がった方向なので、 $T_c(R=0) \approx 85\text{K}$ と (110) 面成長膜より高い値を示す。(110) 面成長膜は物理測定やエレクトロニクス応用にとって不可欠な薄膜であるが、今のところ満足な膜が得られないのは問題である。

次に (001) 面成長膜でも酸化によって (001) 面内で a, b 軸が等しい構造から $a < b$ という変化が生じる。 $a \times b$ の値は正方晶でも斜方晶でもほぼ等しいから、斜方晶になっても、 a 軸が 90° 回転した小さい領域ができれば大きい歪を発生しないですむ。

実際に、Fig. 2 と同じ (001) 面成長膜の X 線回折強度を (010) 面に投影してみると、Fig. 3 に示すように SrTiO₃ の [100] 方向に 2 つのスポットが観察される⁸⁾。これは、 a 軸と b 軸が異なり、 c 軸のまわりで 90° 回転した 2 つの領域からなっていることを示す。 $a = 3.826\text{Å}$, $b = 3.879\text{Å}$ と相違は大きく、酸化によって正方晶から 0.8% 程度長さが変化していることになる。このような大きい変化も、小さい領域を作れば膜全体では歪が解消されることで可能になるのかも知れない。大きな歪を作らないことが、 c 軸の変化が基板から自由であることと相まって (001) 面成長膜の酸化が容易に生じると解釈される。しかしより完全な結晶が作製された場合どう

なるか予断を許さない。

最近、寺内ら¹¹⁾ は $T_c(R=0) = 80\text{K}$ を示す 100Å の超薄膜の X 線回折を測定し、 $a \approx b$ であることを見出している。しかし、Cu(I)O の鎖状の配列は存在しており、対称性は斜方晶であるとしている。膜が薄くなると基板の影響は非常に大きいことを示している。

4.2 反応性蒸発法による (001) 膜成長観察

反応性蒸発法は MBE 法と同じように成長させながら反射型電子線回折像 (RHEED) を観察できるというメリットがある。Fig. 4 は MgO (100) の上に反応性蒸着法で YBCO を成長させながら RHEED の写真を連続的に撮影したものである¹²⁾。析出の初期からストリークパターンを示し、3 次元的な核生成なしで、層状に基板にエピタキシャル成長することを示している。MgO の岩塩構造からペロブスカイト型にストリークパターンが変化するのは 2 原子層 ($\sim 4\text{Å}$) になった時点である。ストリークの間隔は、膜厚が 12Å と単位格子程度の膜厚までは、MgO (4.25Å) と同じである。単位格子の 2 倍の厚さになると、面内の格子間隔は 3.9Å と変化する。その後の成長でもパターンはストリーク状であり、層状成長が続く。このように YBCO は成長初期には基板と同じ格子間隔を保持し、大きく歪んでいるが、 24Å 以上になると格子は YBCO のそれに戻る。これは 12Å

Fig. 4 In-situ RHEED patterns during growth of YBCO on MgO(100). The film thicknesses are shown. Note that the spacing between streaks change at the thickness of 24Å .

から $24\text{\AA}$ の成長の間にミスフィット転位を作ることによって面内の不一致を解消したことによるものと思われる。ミスフィット転位であるからその後の層状成長にもそれほど影響がなさそうである。 $\text{SrTiO}_3(100)$ のエピタキシャル成長もほぼ同じ挙動をする。 $200\text{\AA}$ まで成長した膜のロッギング曲線の半価幅は $0.5^\circ \sim 0.6^\circ$ で、 SrTiO_3 と MgO とでは差がなく、結晶性に対してミスフィットがあまり影響しないと思われる。なお、反応性蒸発法で作った CoO/NiO 人工格子結晶 (基板温度 200°C) の半価幅は $0.1 \sim 0.2^\circ$ 程度¹¹⁾ であるから 0.5° の半価幅は結晶性としてはやや劣る。

4.3 $\text{SrTiO}_3(110)$ 面のエピタキシャル成長

$\text{SrTiO}_3(110)$ 基板面に YBCO を成長させたときの結晶学的関連を Fig. 5 に示す¹²⁾。YBCO の (110) 面が成長する場合は 530°C と低温であり、(103) 面として成長するのは 600°C 以上の高温である。基板温度が $540 \sim 580^\circ\text{C}$ の

Fig. 5 Epitaxial relationships of YBCO on $\text{SrTiO}_3(110)$. (I) $(110)\text{ YBCO} \parallel (110)\text{ SrTiO}_3$, (II) $(103)\text{ YBCO} \parallel (010)\text{ SrTiO}_3$.

Fig. 6 Temperature dependence of the lattice mismatch $R_{[001]}$ and $R_{[010]}$.

$$R_{[001]} = |(c_t/3) - a_s| / (c_t/3), R_{[010]} = |a_t - a_2| / a_t$$

s: SrTiO_3 , t: tetragonal YBCO

The experimental results on epitaxial films grown at various temperatures are shown in the figure.

間は膜は3つの方位の結晶を含んでいる。何故このような差が生じるのだろうか。いま、 $\text{SrTiO}_3(110)$ 面を考えると $[001]$ 方向は最短距離 ($3.85\text{\AA}$) であり、 $[110]$ 方向は $\sqrt{2}$ 倍の長さになる。この面にエピタキシャル成長するとき、原子間距離の短い $[001]$ 方向の原子間の結合が強いので、この方向の原子配列によって結晶の方位が決まると考えられる。YBCO 結晶では $[100]_{\text{SrTiO}_3}$ 方向に c 軸が一致するのが (100) 面成長であり、 a 軸が一致するのが (103) 面成長である。そこで、それぞれの方向の原子間のミスフィットが基板温度によってどう変化するかを計算したのが Fig. 6 である。この計算は熱膨張係数以外に、 10^{-2}Torr の酸素圧中で平衡する酸素量 x による c 軸の変化を考慮している。 c 軸方向のミスフィットは温度によって大きくなる。これは熱膨張係数の差よりは、YBCO の酸素量が高温になるほど減少して、 c 軸が増加する影響が大きいためである。酸素量によってそれほど変化しない a 軸の場合は、基板とのミスフィットは温度によってあまり変化しない。この図をみると、低温では $[100]_{\text{SrTiO}_3}$ 方向に YBCO の c 軸が一致する方がミスフィットは少なくてすみ、 600°C 以上では逆に (103) 面成長する方がよい。実験結果と対応させるとミスフィットが小さい方にエピタキシャル成長していることになる。

5. 反応性蒸着法による単結晶膜の物理的性質

ここでは我々の (001) 単結晶膜を用いて測定された物性について紹介してみたい。

5.1 T_c , J_c , H_{c2}

4 端子法で測定すると、 $T_c(R=0) \approx 80 \sim 90\text{K}$ 、 100K での電気抵抗は $60 \sim 70 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 、 J_c は $T_c(R=0) = 88\text{K}$ の試料で 77K において $4 \times 10^6 \text{A/cm}^2$ であった¹²⁾。第2臨界磁場 H_{c2} は単結晶で測定された、家らの値¹⁴⁾ とほとんど同じで、異方性を示した。

5.2 複素帯磁率の測定

交流磁場による $\chi = \chi' + i\chi''$ の複素帯磁率の測定で、実数部 χ' はマイスナー効果または遮蔽効果、虚数部 χ'' はエネルギー損失に相当する値が同時に求められる。弱結合など微細構造や超伝導相の均一性に関する情報が得られる。(001) 面成長膜は χ' と χ'' が現れる温度は同じであり、 χ' は温度の低下と共に急激に、しかも滑らかに立ち上がり、 χ'' は鋭いピークを形成する。これは膜全体が均一な超伝導相であることを示している。

5.3 角度分解紫外線電子分光法 (ARUPS) による電子状態

紫外線電子分光 (UPS) は電子構造を調べる有力な手段である。表面近傍の情報であるから、表面の構造、表

面の吸着ガスに敏感で、いわば清浄表面でなければ良いデータが得られない。(001) 面単結晶膜の表面は清浄で、低速電子線回折 (LEED) によれば (1×1) の周期構造を示している。このような試料で勾配率は角度分解 UPS を測定し、超伝導相の電子構造を直接反映していると思われるスペクトルを得ている¹⁵⁾。

5.4 磁気抵抗効果の測定

小宮山¹⁶⁾は T_c 以上の磁気抵抗効果を測定し、今までの H_{c2} の温度変化から計算する方法と異なり、超伝導ゆらぎの理論を用いて比較的信頼できるコヒーレンス長 (ξ) などを求めている。

5.5 エネルギーギャップ

エネルギーギャップ (Δ) は超伝導体の物理量として基本的なものであるが、正確な値が明かでなかった。特に Δ に異方性があることが指摘されていたが、これを証明することはかなり困難であった。我々は (001) 面成長膜を用い、 Al_2O_3 の蒸着さらに Pt または Ag をその上に蒸着し、 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YBCO}$ の準粒子トンネル接合を作り、 Δ を求めた¹⁷⁾。 c 軸方向では $\Delta(4.4\text{K}) \approx 11\text{ mV}$ が得られ、他の測定値¹⁷⁾とも一致していることから、この値は信頼できるものと考えている。一方、Tsai ら¹⁸⁾は液体 He 温度で (001) 面成長膜を割り Pb を接触させて微分電流の電圧変化を測定し、 c 面方向で $\Delta(0\text{K}) \approx 20\text{ mV}$ を得ている。エネルギーギャップにも異方性が見られるようである。

6. エレクトロニクス応用への材料としての問題点

YBCO がエレクトロニクスへ応用されるためには多くの問題点があるが、まずジョセフソントンネル接合ができるかどうかであろう。 c 軸方向の $\xi_c = 1.5 \sim 6\text{ \AA}$ と非常に短いため、(001) 面でトンネル接合の可能性が問題である。一方、 c 面方向は $\xi_{ab} = 10 \sim 30\text{ \AA}$ と比較的大きいので、(110) 成長した YBCO 膜が接合を作るのに有利である。しかし、先に述べたようにこの面の成長膜で高温超伝導相を作製するのが容易でない。これらの点がブレイクスルーできるかどうかは、膜の作製法の進歩にかかっている。

次に、金属/YBCO、Si/YBCO などの直接接合が種々のデバイスを作る上で重要であろう。銀、金、白金等は YBCO と直接コンタクトが可能であることがわかってきたが、Si、Ge などの半導体や一般の金属に対しては、それが困難なことが問題である。これは、熱力学的な考察によっても、一般の金属が、YBCO から酸素をとる方向にあり、界面に酸化物絶縁体や半導性 YBCO が生成すると思われるからである。ここでは、新しい材

料との接合を考えたデバイス設計の必要があるかもしれない。

7. おわりに

高温酸化物超伝導体が発見されて3年になろうとしている。この間になされた研究は膨大なもので、1年が10年にも匹敵するスピードであろう。我々は一度に多くの情報を手に入れた。しかし、考え方や技術の進歩は、長い年月を必要とするような気がする。性急に結論を急ぐと間違えるかもしれない。ここで指摘した問題点が間違っていたり、案外簡単に解決することなのかもしれないのである。したがって、1つの私見としてこれを読んで頂いて、各自で取捨選択して下されば望外の喜びである。

文 献

- 1) Y. Enomoto, T. Murakami, M. Suzuki and K. Moriwaki: Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L 1248 (1987).
- 2) T. Nakahara: "Advances in Superconductivity, Nagoya (1988)", ed. by K. Kitazawa and T. Isiguro (Springer-Verlag, Tokyo, 1988) p. 725.
- 3) X. D. Wu, A. Inam, T. Venkatesan, C. C. Chang, E. W. Chase, P. Barbooux, J. M. Tarascon and B. Wilkens: Appl. Phys. Lett. **52**, 754 (1988).
- 4) B. Roas, L. Schunltz and G. Endres: Appl. Phys. Lett. **53**, 1557 (1988).
- 5) T. Terashima, K. Iijima, K. Yamamoto, J. Takada, K. Hirata and Y. Bando: J. Crystal Growth (to be published).
- 6) J. Kwo, M. Hong, D. J. Trevor, R. M. Fleming, A. E. White, R. C. Farrow, A. R. Kortan and K. T. Short: Appl. Phys. Lett. **53**, 2683 (1988).
- 7) B. Oh, M. Naito, A. Arnason, P. Rosenthal, R. Barton, M. R. Beasley, T. H. Geballe, R. H. Hammond and A. Kapitulnik: Appl. Phys. Lett. **51**, 852 (1987).
- 8) T. Terashima, K. Iijima, K. Yamamoto, Y. Bando and H. Mazaki: Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L 91 (1988).
- 9) Y. Bando, T. Terashima, K. Iijima, K. Yamamoto, K. Hirata and H. Mazaki: Extended Abst. 5th Intern'l Workshop on Future Electron Devices, Miyagi, Zao, Japan (1988) p. 11.
- 10) K. Kamigaki, H. Terauchi, T. Terashima, K. Iijima, K. Yamamoto, K. Hirata and Y. Bando: Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L 1899 (1988).
- 11) K. Kamigaki, H. Terauchi, T. Terashima, K. Iijima, K. Yamamoto, K. Hirata and Y. Bando: submitted to Phys. Rev. Lett.

- 12) Y. Bando, T. Terashima, K. Iijima, K. Yamamoto, K. Hirata, T. Takada, K. Kamigaki and H. Terauchi: submitted to International Conf. Metallurgical Coating, San Diego, April 17-21 (1989).
- 13) T. Terashima, K. Iijima, Y. Yamamoto, K. Hirata and Y. Bando: Appl. Phys. Lett. **53**, 2232 (1988).
- 14) Y. Iye, T. Tamegai, T. Sakakibara, T. Goto, N. Miura, H. Takeya and H. Takei: Physica C **153-155**, 26 (1988).
- 15) Y. Sakisaka, T. Komada, T. Maruyama, M. Onchi, H. Kato, K. Aiura, H. Yanashima, T. Terashima, Y. Bando, K. Iijima, K. Yamamoto and K. Hirata: Phys. Rev. B. **39**, 2304 (1989).
- 16) Y. Matsuda, T. Hirai, S. Komiyama, T. Terashima, Y. Bando, K. Iijima, K. Yamamoto and K. Hirata: submitted to Phys. Rev.
- 17) J. Takada, H. Mazaki, T. Terashima, K. Iijima, K. Yamamoto, K. Hirata and Y. Bando: Extended Abstract of the 20 th (International) Conference on Solid State Devices and Materials, Tokyo, Japan (1988) p. 455.
- 18) J. S. Tsai, I. Takeuchi, J. Fujita, T. Yoshitake S. Miura, S. Tanaka, T. Terashima, Y. Bando, K. Iijima and K. Yamamoto: Physica C **153-155**, 1385 (1988).