

酸化物超伝導薄膜の磁化特性

小原 春彦



①

学位論文

酸化物超伝導薄膜の磁化特性

平成4年11月

電子技術総合研究所

小原 春彦

目次

1 序論	1
1.1 はじめに	3
1.2 研究目的	6
2 概論	9
2.1 超伝導体の磁化	9
2.1.1 一様に磁化したモデル	12
2.1.2 混合状態の磁化	15
2.1.3 磁場中冷却の磁化	18
2.1.4 超伝導薄膜の磁化	21
2.2 酸化物超伝導薄膜	24
2.2.1 酸化物超伝導薄膜作製法としての MBE 法	25
2.2.2 代表的な MBE 法	26
2.2.3 MBE 法の問題点と対策法	28
2.3 超伝導積層膜	33
2.3.1 超伝導積層膜の分類	33
2.3.2 超伝導積層膜の特性	35
2.3.3 超伝導積層膜の課題	41
2.3.4 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 積層膜	43
3 実験	47
3.1 磁化測定	47
3.1.1 SQUID の動作原理	48
3.1.2 SQUID 磁化測定装置	49
3.1.3 薄膜の磁化測定	50

3.2 酸化物超伝導薄膜の作製	53
3.2.1 MBE 装置の概略	53
3.2.2 超伝導薄膜の作製と評価結果	58
4 実験結果および考察	63
4.1 完全反磁性状態	64
4.1.1 低温、低磁場	64
4.1.2 試料サイズ依存性	65
4.1.3 磁場依存性	67
4.2 混合状態	69
4.2.1 温度依存性	69
4.2.2 磁場依存性	71
4.2.3 残留磁化	71
4.2.4 試料サイズ依存性	73
4.3 磁場中冷却	76
4.3.1 温度依存性	76
4.3.2 磁場および試料サイズ依存性	80
4.4 その他の磁化特性	86
4.4.1 薄膜のパターニングによる磁化測定	86
4.5 超伝導積層膜	90
4.5.1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 積層膜の評価	90
4.5.2 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 積層膜の磁化特性	97
4.5.3 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 積層膜の磁場中冷却の磁化	101
5 総論	109
5.1 総括	109
5.1.1 完全反磁性状態	109
5.1.2 混合状態	111
5.1.3 磁場中冷却	112
5.1.4 超伝導積層膜	114
5.2 今後の展望	117
5.2.1 薄膜作製	117

5.2.2 磁化測定	119
5.2.3 積層膜の磁化測定	121
5.3 結論	124
参考文献	129

第 1 章 序論

一般に、超伝導状態を確認するには、電気抵抗の測定によるゼロ抵抗の確認と、磁化測定によるマイスナー効果の確認が必要と考えられている。1986年、Bednorz と Müller [1] によって、La-Ba-Cu-O 系の物質で電気抵抗の異常が観測され、酸化物高温超伝導体が発見されたが、全世界に衝撃を与えたのは、磁化測定によるマイスナー効果の確認の後であった [2, 3]。この例からも、超伝導物質の研究において、いかに磁化測定が重要かがわかる。一方、超伝導体をデバイス等に応用するには、薄膜化が必要であり、酸化物高温超伝導体においても、現在まで盛んに研究がなされている。また、良質な薄膜は、バルク単結晶試料とならんで、物性測定に有用であり、その点からも注目されているが、こと磁化測定においては、薄膜が非常に大きな形状効果を有することから、薄膜の磁化測定ははまだ確立されたものとは言えない。特に酸化物超伝導体では材料探索や新しい物性の観測に多くの努力が払われる一方、精密な薄膜の磁化測定といった、基礎的な測定はいわばなおざりにされてきた。

そこで本研究では酸化物高温超伝導体の磁化測定を、温度、磁場、形状といった種々のパラメータを変化させて精密に測定し、定量的な議論を試みた。測定を行なうモデル物質としては、薄膜の中ではもっとも単結晶的な特性を示す、MBE (Molecular Beam Epitaxy) 法を用いて作製した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 薄膜を選んだ。磁化測定には、SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) を用いた直流磁化測定装置を用い、精密で定量的な測定を行った。

薄膜試料は形状効果を観測するため、マイクロパターニング技術により正確に整形した。その上で、広範囲にわたって磁場、温度を変化させて薄膜の磁化を測定した。測定結果は低温、低磁場中でほぼ完全反磁性と考えられる領域と、磁束が試料内に侵入した混合状態、および磁場中冷却の場合に分けて議論した。その結果、MBE 法により作製した薄膜は、きわめて均一な磁化特性を示し、定量的な議論が

種々の温度、磁場領域で可能な事が明らかになった。加えて MBE 法以外の方法により作製した薄膜についても測定し、比較を行った。さらに磁束分布を直接観察する事により、定量的な磁化測定とあわせて、詳細な超伝導特性の議論が酸化物超伝導薄膜で可能となった。

薄膜の磁化測定が定量的に確立されると、いくつかの応用が考えられる。その一つが超伝導、常伝導積層膜の評価である。酸化物超伝導体の積層化は、この物質系をデバイス化する上で必要不可欠である。一方酸化物超伝導薄膜は、現在までのところ、比較的高い基板温度での作製が余儀なくされており、異種物質との積層化は容易ではない。また、積層化によって、ジョセフソン接合等を利用してデバイスを作製するためには、薄膜の積層構造がデバイスの大きさの範囲で一様であることが必要であるが、薄膜、ことに積層膜の一様性に関する評価は、容易ではない。そこで、本研究では薄膜の評価に適していると考えられる磁化測定を積層膜に関して行った。実験的には磁化測定は電極の取付が必要な電気抵抗の測定に比べ容易であると同時に、電氣的に絶縁された積層膜内部の超伝導層の評価も可能である。測定を行った物質は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 積層薄膜である。この系は、酸化物超伝導体のいわゆる 1-2-3 相の中で、良質な超伝導/常伝導積層膜が作製可能なことで注目されている。したがって、新しい材料開発という視点からも、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ と $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の積層化は興味深い。

本論文第一章では、序論として現在までの酸化物超伝導体の磁化、および薄膜に関する研究について概説し、その上で本研究の目的を明らかにする。第二章では、概論として超伝導体の磁化、および酸化物超伝導薄膜に関して、本研究で必要とした理論、および実験結果について記述する。また、第二章では本研究で薄膜の磁化測定的应用として用いた、酸化物超伝導体の積層膜についても概説する。第三章 実験では今回行った磁化測定について記述、さらに薄膜の作製およびその評価について記した。第四章では、磁化測定の結果を、完全反磁性、混合状態、磁場中冷却の状態に分けて実験結果を示し、考察を加えた。また、薄膜の磁化測定とあわせて、その他の磁化測定についても記述し、多面的な議論を試みた。さらに、第四章では薄膜の磁化測定的应用として、積層薄膜の磁化測定による評価に関して議論した。最終章である第五章では、総括と、今後の研究についての展望を記述した。

1.1 はじめに

酸化物高温超伝導体の発見からほぼ4年が経過した。この間、新しい超伝導物質の発見など、さまざまな研究成果が発表されている。酸化物高温超伝導体は、超伝導転移温度が、液体窒素温度を超える、初めての超伝導体として、全世界の研究者から注目された。高温超伝導体の発見によって、資源として限られているヘリウムを利用しなればならなかった従来の超伝導材料に比べて、飛躍的にその応用分野が広がる可能性がある。したがって、当初注目されたのは、高温超伝導発現の機構とともに、応用の可能性であった。

一方、酸化物超伝導体の発見直後の Müller らによる磁化測定の結果 [4] は、当初それほど注目されなかったが、現在その重要性が明らかになりつつある。酸化物超伝導体の超伝導機構は、今日に至っても決定的な理論は提唱されていない。しかし、いわゆる現象論的な Ginzburg-Landau (GL) 理論はこの新しい超伝導体でも有効であると考えられてきた。したがって、応用上重要な臨界電流特性等は、それまでの超伝導体とそれほど状況は変わらないと当初考えられた。Müller らは La 系超伝導体の磁化を測定したところ、超伝導転移温度 T_c 直下において、 T_c 以上で磁場を印加したのち冷却して測定した磁場中冷却の磁化と、ゼロ磁場中で十分低温まで冷却し、その後磁場を印加して測定したゼロ磁場冷却の磁化に、一致する領域があること、さらにこの物質の磁化は時間とともに緩和することを観測した。

そのころ、酸化物超伝導体の電気抵抗の測定でも特徴的な現象が観測されつつあった。それは、磁場中で電気抵抗の転移幅が広がることであった。このような幅の広い転移は、質の良い従来の超伝導体では見られなかった。したがって、当初このような幅の広い超伝導転移は、なんらかの試料の不均一性によるものと考えられていた。しかし、良質な単結晶試料でも観測されるに至って、大きな疑問とされるようになった。

この二つの現象、すなわち磁化および磁場中の電気抵抗の挙動に対して、先駆的な研究が発表される。Krusin ら [5]、Tinkham [6] は、磁束のクリープが酸化物超伝導体では顕著で、このことが磁化、および電気抵抗に反映されていると考えた。彼らの考えた磁束のクリープとは、熱的に活性化された磁束がそれをピン止めしているポテンシャルの井戸を出て運動し始める現象であり、従来の超伝導体でも観測されていた現象で、新しい概念が含まれるものではないが、酸化物超伝導体の場合、

磁束のピン止めのポテンシャルが従来の超伝導体に比べ浅い上に、測定している温度領域が高く、熱的なエネルギーも大きいことが、磁束のクリープを超伝導の物性が一変するほど激しくしていると考えた。この熱的に活性化された磁束クリープモデル (Thermally Activated Flux Creep Model) は、現象論的な GL 理論の範囲内で考えることができ、このような現象論的な取扱いはこのところ大きな成功をおさめている。しかし、同じ現象をスピングラスとの類似でとらえ、解析する試みなど、まだ決着がついているわけではない。しかし、Müller らの先駆的な磁化測定の結果が新しい研究分野の開拓を触発したことは明かである。

また、酸化物超伝導体で下部臨界磁場 H_{c1} [7, 8]、上部臨界磁場 H_{c2} [9] の信頼すべき値を決定したのも磁化測定である (現在、 H_{c2} の磁化測定による決定法については、議論の余地があるとされている)。通常 H_{c2} は電気抵抗の転移の磁場依存性からもとめられるが、先にも記したように磁場中の電気抵抗の転移幅は広く、 H_{c2} の決定には大きな任意性があった。それに対して、精密な磁化測定は純粋に熱力学的な H_{c2} を与えてくれるので、はじめて信頼すべき H_{c2} の値が得られたのである。しかし、 H_{c2} 近傍における精密な磁化測定はそれほど容易ではなく、従来あまり行われてこなかったが、酸化物超伝導体の研究の中で進歩した実験技術の一つである。

以上見てきたように磁化測定は酸化物超伝導体の研究に重要な役割を果たしてきた。また、酸化物超伝導体の発見によって、磁化測定の技術も飛躍的に進歩し、またあらたな解析法も試みられた。このような、盛んな磁化測定の研究の一つの要因は、磁化測定により超伝導体の磁束の挙動が明らかとなり、それによって応用上重要な臨界電流特性も評価できることにある。すなわち、磁化測定は応用上重要な物性測定法としてもっとも注目されている方法の一つなのである。

現在酸化物超伝導体の物性で応用上重要視されているのが、その低次元性である。酸化物超伝導体は結晶構造内の Cu-O 面内の電気伝導によって起こっていることが明らかになりつつある。それぞれの Cu-O 面は絶縁層、あるいは常伝導層によって分離されており、二次元的、あるいは異方的な超伝導体となっている。このことが高温超伝導の発現機構にかかわっているかどうかは別として、このような異方性は現象論的な GL 理論からさまざまな特殊な現象が予想される。すなわち、磁束の運動が異方性を反映して複雑になり、また低次元性はゆらぎなどの効果を顕著にさせる。従来までの超伝導体で異方的な超伝導体はむしろ多く発見されていたが、応用上研究が盛んに行われていたのは主に等方的な物質に限られていた。したがっ

て、異方性が応用研究の上でも盛んに研究されるようになったのは、酸化物超伝導体発見以後からである。酸化物超伝導体の異方性は、ジョセフソン接合をつくる上でも、超伝導のコヒーレンス長が異方的なために大きな問題となるし、電力応用のためには、臨界電流密度 J_c が異方的であるために材料作製上も重大な問題となる。

超伝導体の異方性は、さまざまな物性に影響をあたえる。その一つが混合状態における磁束分布の変化である。異方性が強くなる、すなわち、二次元性が顕著になると本来ならば三角格子を構成する磁束格子はあまり安定ではなくなり、非晶質あるいは液状になる。すると、磁束の運動は活発になり、非常に低い電流によってもたらされた弱いローレンツ力でも運動を開始し、電圧が発生する。このことは、応用上大きな問題である。すなわち、 J_c が低くなると同時に、磁束の運動はデバイスの雑音の原因ともなる。

一方、異方性は超伝導体の物性研究の上で、非常に興味深い特性である。まず、ゆらぎの効果が顕著となる。また、低次元性は特異な物理現象が観測される可能性を秘めている。現在もっとも注目されているのは、さきに記述した異方性を反映した磁束状態である。したがって、酸化物超伝導体の磁束状態を観測できる磁化測定は、応用上も、物性測定上も、その重要さが増す一方である。

酸化物超伝導体の本質的な特性を測定するには、質の良い試料が必要である。測定上、もっとも適しているのはバルク単結晶試料であるが、さまざまな材料で測定に十分な単結晶試料を得るのはきわめて困難である。そこでわれわれは薄膜試料を測定対象とした。薄膜では、比較的大きな面積で単結晶的な特性を示す試料を得ることができる。また、さまざまな組成の薄膜を作製することも可能である。酸化物超伝導薄膜の研究は、酸化物超伝導体の発見当初から盛んに行われてきた。その最大の理由は、デバイス応用のためには薄膜化が必要なためである。もっとも早く良質な酸化物超伝導薄膜の作製に成功したのは、スパッタ法である [10]。その後、真空蒸着法、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法などの方法により、次々と薄膜作製に関する研究報告がなされている。

酸化物超伝導薄膜の作製の特徴は、酸素の導入が不可欠であるということである。そのことは、従来までの真空蒸着法とは相矛盾する課題である。一般に真空装置は、真空計のフィラメント等が高い酸素分圧化では酸化したり焼き切れたりするおそれがあり、使用には適していない。また、超高真空中での薄膜作製は困難であり、半導体用の MBE (Molecular Beam Epitaxy) の適用は不可能であると考えられ

てきた。しかし、近年酸素ガスの活性化が盛んに研究され、効率的に薄膜の酸化を比較的低い酸素分圧中で行い、RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) 等の表面分析が薄膜作製中にも可能であることが報告されている [11]。酸化物超伝導体は、従来の金属超伝導体にくらべて、共有結合的な化合物であるため、半導体との類似性があり、エピタキシャル成長も比較的容易なことがわかった。現在、さまざまな組成での超伝導薄膜のエピタキシャル成長が MBE 法などの方法により可能となっており、良質で単結晶的な特性を示す薄膜が多く報告されている。

また、薄膜化の大きな特徴である、積層技術も現在盛んに研究されている。たとえば、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ と $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の積層化により、超伝導、常伝導積層膜などが作製されている [12-15]。このように、酸化物超伝導薄膜は良質な試料として物性測定に適しているばかりでなく、積層化などにより、新しい物性が観測される可能性がある。また、次元性の検証には非常に短い、すなわち、超伝導のコヒーレンス長程度の材料の制御が必要であり、その点でも超伝導積層膜は最適である。

したがって、物性測定として重要な磁化測定を、材料として有望な薄膜、および積層膜に対して適用することは、きわめて意義深いものと考えられる。しかし、超伝導薄膜の磁化測定は、薄膜が非常に大きな形状効果を持ち、体積が小さいことから定量的な議論が難しく、あまり研究がなされてきていない。超伝導薄膜の磁化測定が定量的に議論できるようになると、さまざまな物性、たとえば酸化物超伝導体における磁束の状態などに関する貴重な情報がえられるものと考えられる。また、新しく作製した積層構造を持つ超伝導体で、詳しい物性測定も可能となるだろう。加えて、超伝導薄膜の磁化測定は、薄膜の質の評価、すなわちキャラクターゼーションとしても非常に有効である。

そこでわれわれは、本研究において、酸化物超伝導薄膜の磁化測定をさまざまな条件下で行い、その定量的な議論を試みた。

1.2 研究目的

前節で述べたように、超伝導薄膜の磁化測定は、基礎的な物性測定としても、あるいは応用上の材料評価法としても、非常に重要な方法の一つである。しかし、薄膜が大きな形状効果を持ち、また体積がきわめて小さいことから、磁化測定結果の定量的な議論はきわめて困難であった。さらに、超伝導体の場合、混合状態の磁化

は、磁束分布が試料の内部で異なるなど複雑な特性を示すので、一元的な解析法を適用するのも困難である。

また、酸化物超伝導体は、従来の超伝導体 비해、その磁束の挙動が特徴的であり、磁束の状態を直接反映する磁化特性もかなり異なるものと予想される。したがって、酸化物超伝導薄膜の磁化測定を、広範囲の温度、磁場領域にわたって定量的な議論を試みることは、きわめて意義深いものである。

一方、酸化物超伝導薄膜は MBE 法などの発達により、単結晶的な特性を示す良質な薄膜が得られるようになってきている。また、積層膜や、人工的な超格子など、新しい材料の開発も進んでおり、これらの薄膜の評価も重要な研究課題となっている。

本研究では、酸化物超伝導薄膜の磁化測定をさまざまな条件のもとに、精密に測定し、ほぼすべての状態における酸化物超伝導薄膜の磁化の定量的な議論を試みた。薄膜で重要な形状効果の測定には、薄膜のマイクロパターニング技術を用い、 $10\ \mu\text{m}$ 程度まで薄膜を任意の形状に整形し、精密な測定を可能とした。このようにして定量的な議論が可能になった薄膜の磁化測定は、さらに MBE 法以外の方法により作製した薄膜にも適用し、比較を行った。また、磁化測定的应用として、MBE 法によって作製した、積層膜の評価も行った。

第2章 概論

本節では、概論として本研究を進めるにあたって必要とした理論、実験結果等を概説する。前半では超伝導体の磁化に関して、酸化物超伝導体を中心にその特徴を記述し、定量的な議論を行う上で必要とした理論を記述する。後半では、酸化物超伝導薄膜の作製法について、MBE法を中心として概説し、今回採用した方法の特徴を明らかにする。

2.1 超伝導体の磁化

磁化測定が超伝導材料の評価に、非常に有用なことは言うまでもない。序論でも述べたように、磁化測定は酸化物超伝導体発見当初から注目されてきた [16-22]。このように盛んに磁化測定が酸化物超伝導体に対して行われてきた理由には、磁化測定から臨界電流密度 J_c [17]、酸化物超伝導体の反強磁性状態など磁性との相関 [23, 24]、常伝導状態の物性 [25]、弱磁場 [26] から強磁場 [27] での特性等を観測しようとしたことなどが挙げられる。本研究では、薄膜の磁化測定を中心に議論した。薄膜は体積が小さく、基板などの異種物質と同時に測定を行わなければならないので、大きな反磁性を示す超伝導状態の磁化以外の測定には向かない。したがって、超伝導状態での磁化特性について、まず詳しく議論する。また、ここでは、特に直流磁化測定について述べるが、交流 [28-34]、あるいはその他の磁化測定から得られる情報はきわめて豊富である。しかし、直流磁化測定はそれらの交流磁化測定などの基本となるものであり、もっとも重要である。

直流磁化測定の中でも、いくつかの測定方法が現在広く行なわれている。それぞれ、得られる情報は異なり、特に超伝導体の場合、測定開始の時点で、試料がどのような状態にあるか、すなわち試料の初期状態が測定に大きく影響する。また、そのような超伝導体特有の履歴効果をうまく利用する実験方法もある。代表的な磁

化測定法を列挙すると、

- ゼロ磁場冷却 (Zero-Field-Cooled:ZFC) の磁化

試料の温度を T_c 以上にし、ゼロ磁場にした後、冷却、 T_c より十分低温で磁場を印加して測定した磁化。

- 磁場中冷却 (Field-Cooled:FC) の磁化

T_c 以上で磁場を印加し、冷却しながら測定した磁化。

- 残留 (Remanent) 磁化

磁場中冷却した後、 T_c より十分低温で磁場をゼロにした時、試料に残留した磁化。

- 磁化のヒステレシス

T_c 以下の一定の温度で磁化の磁場依存性に現れるヒステレシス。

まず、もっとも基本的で測定が容易なのがゼロ磁場冷却の磁化である。測定が容易なのは、測定される磁化が一般にかなり大きいためである。測定は、まず超伝導体の残留磁化を消し、試料内にピン止めされた磁束を追い出しておく必要がある。そのために、 T_c 以上に試料を昇温し、印加磁場をゼロにする。ここで、印加磁場は、たとえば測定装置が超伝導磁石を用いている場合など、残留磁場、あるいは地磁気にも留意しなければならない。後に記述するが、たとえ 1 Oe 以下の低い磁場でも、薄膜などの形状効果の大きな試料では大きな寄与となる。また、磁場の不均一性は、やはり薄膜等の異質な物質では測定結果に影響が出る。したがって、標準試料を用いて残留磁場を測定し、なるべくゼロ磁場に近い状態で試料を昇温する。次に、試料を測定開始温度まで冷却し、温度が安定するのを待って磁場を印加する。このとき観測される磁化がゼロ磁場冷却 (ZFC) の磁化である。通常はその後試料を昇温しながら測定を行なう。また、このゼロ磁場冷却の実験方法は、磁化の磁場依存性の初期状態を達成する時にも採用される。ゼロ磁場冷却から、磁場を低温で印加すると、印加磁場が超伝導体の H_{c1} 以下であれば、表面から磁場侵入長の深さ程度の範囲を除いて、完全に磁場を排除することができる。すなわち、帯磁率 χ で表せば $\chi = -1/4\pi$ の状態である。しかし、この状態は、あくまで試料表面の遮蔽電流によって実現されているもので超伝導体が中空でもかまわない

ことに注意しなければならない。したがって、ゼロ磁場冷却の磁化から超伝導体の体積分率を評価するのは適当ではなく、超伝導状態の確認に広く用いられているこの実験方法は、定量的な議論の上では注意を要する。また、理論上、Londonの磁場侵入長がゼロ磁場冷却の磁化から計算可能であるが、そのためには試料の表面状態が明らかになっていなければならない。酸化物超伝導体のように、酸素等の不安定な元素を含んでいる時には、表面の状態は必ずしも明らかではなく、磁場侵入長の評価はかなり難しい。次に、ゼロ磁場冷却の状態から磁場を増加させてゆくと、第二種超伝導体の場合、 H_{c1} で磁化の値はピークを持つので、 H_{c1} を測定することができる。しかし、これも試料に磁束のピン止め効果があると必ずしもあるからまなピークとなって現れない。

ゼロ磁場冷却の磁化に対して、磁場中冷却の磁化も広く行われる測定手法である。試料は T_c 以上に昇温され、磁場を印加した後冷却される。このとき測定される磁化が磁場中冷却の磁化である。超伝導体は、マイスナー効果によって磁場を排除することが可能で、このマイスナー効果は、磁場中冷却の過程で観測される。この効果は試料が中空である場合には、磁場は中空部分に残留するので、超伝導体の内部まで評価が可能である。したがって、磁場の遮蔽を観測しているゼロ磁場冷却の場合と異なり、原理的には超伝導体の体積分率が測定できる。しかし、超伝導体に磁束をピン止めする力が働いていると、状況は複雑である。ことに酸化物超伝導体では良質な単結晶でも磁場中冷却の磁化は完全反磁性を示さないことが問題視されていたし、さらに磁場中冷却の磁化は、低磁場での大きな磁場依存性、あるいは試料サイズ依存性を持つことが明らかにされつつある。したがって、磁場中冷却の磁化の定量的な議論には注意が必要である。

残留磁化の測定、および磁化のヒステレシスの測定は、超伝導体内部の磁束のピン止め効果を評価する実験方法である [35]。磁束のピン止めは超伝導体の臨界電流特性に重要な影響を持つので、これらの磁化測定は臨界電流密度 J_c の評価法として用いられてきた。磁束のピン止めによる磁化は、非可逆性を示すので、熱力学的な磁化、たとえばマイスナー効果が可逆性を示すこととは対照的である。また、これらの可逆、非可逆の磁化を区別することが、精密な測定では必要となる [36-39]。

また、通常、磁化測定は体積の大きなものほど得られる信号が大きいのので、測定は容易であるが、薄膜のように体積が小さい試料では容易ではない。また、測定上試料の形状効果の見積りも一般には複雑であるので [40]、なるべく形状効果

の小さい、すなわち印加する磁場方向に細長い試料であることが望ましい。一方、薄膜はもっとも形状効果が大いので、薄膜の磁化測定は従来敬遠されてきた。また、酸化物超伝導体は、異方的な結晶構造を有し、その物性もきわめて異方性が強い。したがって、磁化測定の際も異方性の測定が大きな課題であり [41-48]、注意が必要である。加えて、多結晶と、単結晶の試料では、磁化特性が大きく異なる。したがって、異方性の強い試料の多結晶体では、各結晶粒の異方的な超伝導特性は平均化され、本質的な物性の測定は難しい [49-51]。さらに、酸化物超伝導体の結晶粒界では、 J_c を低下させる弱結合が多く存在し [52]、輸送特性から測定した J_c と、磁化測定から求めた J_c が異なる [53] など、磁化測定結果の解析を難しくしている。

このように、超伝導体の磁化は様々で、これらを定量的に議論するにはいくつかの領域にわけて議論することが必要である。本節では、完全反磁性を示す領域でほぼ超伝導体が一様に磁化していると考えられる領域、磁束が侵入し、超伝導体内部で磁束密度の分布が現れる混合状態、および複雑な磁束密度分布を示すと考えられる磁場中冷却の領域に分けて超伝導体の磁化を議論する。

2.1.1 一様に磁化したモデル

通常の磁化測定は、磁束計を用いて行なわれる。基本的には、単数あるいは複数の検出コイルの中に試料を入れ、コイル内の磁束の変化を測定する。この磁束変化を磁化に換算して測定結果とするのである。したがって、正確には試料の作る磁束を計算しなければならないがそれは後述するので、まず、単純な回転楕円体の磁化を計算してみる。一般に、一様に磁化した試料の形状効果は、反磁場係数 ν で表される。この ν は、次式によって定義される。

$$H = H_0 - 4\pi\nu M, \quad (2.1)$$

ここで、 M は磁化、 H は一様に磁化した試料の内部磁場、 H_0 は印加された外部磁場である。さらに、試料の磁化 M は、帯磁率 χ を用いて、

$$M = \chi H, \quad (2.2)$$

と書けるので、以上から、

2.1. 超伝導体の磁化

$$M = \frac{\chi H_0}{1 + 4\pi\nu\chi}, \quad (2.3)$$

を得る。反磁場係数 ν は、薄膜などの偏平な試料では、半径 R 、厚さ d を用いて、

$$\nu \approx 1 - \pi d/2R \quad (d \ll R), \quad (2.4)$$

と近似できる。これらの表式からいえることは、完全反磁性状態 $\chi = -1/4\pi$ にある場合、試料の磁化は

$$M = -\frac{1}{4\pi} \frac{H_0}{1 - \nu}, \quad (2.5)$$

となり、ここで、薄膜試料の場合、 $\nu \rightarrow 1$ であるので、見かけ上の帯磁率、 M/H_0 はきわめて大きくなることである (図 2.1)。

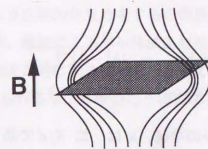


図 2.1 完全反磁性状態における形状効果

超伝導体の場合、完全反磁性状態でも磁場侵入長 λ 程度、表面から磁場が侵入する。この効果は、以下のような単純な近似で計算できる [54]。

$$M = -\frac{1}{4\pi} \frac{H_0(1 - 2\lambda_{eff}/R)}{1 - \nu}, \quad (2.6)$$

ここで、 λ_{eff} は表面からの磁場侵入が、London の磁場侵入長以外に、表面欠陥などに起因する効果もあるので、それらをとり入れた実効的磁場侵入長という意味で用いられる。

式 (2.5) を用いて、一様に磁化した試料の帯磁率 χ を計算するには、当然磁化 M および反磁場係数 ν がわからなければならない。しかし、我々が磁束計を用い

で測定できるのはあくまでも磁場中で試料の作る検出コイル内の磁束である。これも、一様に磁化したモデルで、計算することができる。すなわち、試料はやはり回転楕円体と仮定し、軸は検出コイルの中心を通り、軸に垂直な最大の断面は、検出コイルの面と一致し、その断面積は $S(= \pi R^2)$ とする。検出コイル内に作られる磁束 Φ を計算すると、以下のようになる [55]。

$$\Phi = 4\pi \frac{\chi H_0}{1 + 4\pi\nu\chi} S(1 - \nu) I(\alpha_1, \alpha_0). \quad (2.7)$$

ここで、

$$I(\alpha_1, \alpha_0) = \frac{\cosh \alpha_1 \frac{d}{2a_1} Q_1(i \sinh \alpha_1)}{\cosh \alpha_0 \frac{d}{2a_0} Q_1(i \sinh \alpha_0)}, \quad (2.8)$$

$$\cosh \alpha \frac{d}{2a} Q_1(i \sinh \alpha) = \cosh^2 \alpha \arctan\left(\frac{1}{\sinh \alpha}\right) - \sinh \alpha, \quad (2.9)$$

$$\begin{aligned} \sinh \alpha_0 &= (k^2 - 1)^{-\frac{1}{2}}, \\ \cosh \alpha_1 &= (a_c/R) \cosh \alpha_0, \end{aligned} \quad (2.10)$$

であり、 a_c は、検出コイルの半径、 k は、比 R/d である。もし、試料が球で、 $k=1$ とすると、 ν は、

$$\nu_{\text{sphere}} = \frac{1}{3}, \quad (2.11)$$

で与えられるので、 Φ は $4SR/3$ 、すなわち試料の体積に比例する。

以上、一様に磁化した試料を磁束計で測定した時の場合について考えたが、これはあくまでも超伝導体の場合、一部の領域でしか成り立たない。すなわち、一様に磁化したと仮定できるのは、低温、低磁場中において、試料が完全反磁性を示している時などである。しかし、たとえば T_c 以上でのゆらぎの領域において、超伝導体を、ゆらぎによる超伝導の droplet の集まりとして、個々の droplet は一様に磁化したモデルを適用することもできる。

しかし、混合状態等では、明らかに一様に磁化したモデルは適用できないので、以下に述べるような臨界状態のモデルを用いる必要がある。

2.1.2 混合状態の磁化

第二種超伝導体は、印加磁場が H_{c1} を越えると磁束が侵入しはじめ、混合状態に達する。磁化の磁場依存性は H_{c1} で最大値を示し、その後急激に減少し、 H_{c2} で消失する。このような第二種超伝導体の挙動は、Abrikosov[56] によって磁束格子の概念が生まれるまでは、その起因が明らかではなかった。これに対して、Bean [57] は超伝導体の臨界電流特性から磁化の磁場依存性を説明する事を試みた。Bean は超伝導体がゼロでない有限の臨界電流密度を有することから、超伝導体内部での磁場分布は最大の遮蔽電流である臨界電流密度に対応した一様な勾配を持つと仮定した。これは、Bean の臨界状態モデル (Bean モデル) と呼ばれ、超伝導体の巨視的な特性をよく説明できる。Bean モデルは磁束の概念が生まれた後も、微視的な描像を変更しただけで、有効であることがわかった。具体的に、一般の超伝導体が混合状態において到達すると考えられる臨界状態は、以下のように考えられる。磁束のピン止め力が強い超伝導体では、磁束同士の斥力は磁束の配列を格子を組んだ形に並べようとするので、より巨視的な見方をするのが適当である。すなわち、磁束は束となって運動するため、電流による単位体積あたりの動かそうとする力が、同じ体積中のピン止め力を越えた時に動きはじめると考えるのである。外部からの電流 \vec{J}_{ext} によって磁束に与えられる単位体積当たりの力は、

$$\vec{\alpha} \equiv \vec{J}_{\text{ext}} \times \frac{\vec{B}}{c}, \quad (2.12)$$

であり、この力が最大のピン止め力 α_c を越えた時磁束が運動しはじめる。一般に臨界電流密度は磁束が運動しはじめた時の外部電流で定義される。(実際には磁束の運動により発生した電圧を測定するので、臨界電流密度の決定は測定系の測定精度に依存する。)

次に、 H_{c1} を越えて超伝導体に磁場を印加した場合を考える。磁束はこの時直ちに超伝導体の表面から入りはじめるが、ピン止め力のため超伝導体内部で磁束の密度は減少してゆき、それに対応した電流が超伝導体内部に誘起される。この電流の密度は、無限に長い円柱状の試料で、円柱の軸に対して平行に磁場を印加したとき、

$$J_\theta = \frac{c}{4\pi} \frac{dH}{dr} \quad (2.13)$$

である。したがって、壁の中で急激に磁場が減少すると非常に大きな電流が流れる

ので、式(2.12)で計算される α は、ピン止め力 α_c を超えて、磁束はさらに壁の内部まで侵入し、勾配を減少させようとする。この過程は、

$$\alpha \equiv |\bar{\alpha}| = \frac{J_{ext}B}{c} = \frac{1}{4\pi} B \frac{dH}{dr} \approx \frac{d}{dr} \left(\frac{B^2}{8\pi} \right) \leq \alpha_c \quad (2.14)$$

となるまで続く。この状態を臨界状態 (critical state) と呼ぶ。超伝導体の磁化は、外部の磁束密度と超伝導体内部の磁束密度の差を積分したもので与えられるので、磁束が超伝導体の中心に到達した時、磁化は最大となる。Bean は非常に簡単なモデルとして、 J_c が一定であり、超伝導体内部では、磁束密度の変化は試料の端からの距離に対して、 $4\pi J_c/c$ の勾配を持ち、比例していると近似した (図 2.2)。このような単純な近似のもとでは、超伝導体の磁化は容易に計算でき、これは円柱をその軸を磁場に並行においた場合、

$$M = \begin{cases} -1/4\pi [H - 10H^2/4\pi R J_c + 25H^3/12\pi^2 R^2 J_c^2], & H < H^* \\ -R J_c/30, & H > H^* \end{cases} \quad (2.15)$$

で与えられる。ここで、 H^* は磁束が超伝導体の中心に到達する時の外部磁場、 R は試料断面の半径である。

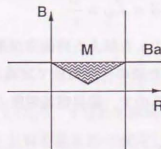


図 2.2 超伝導体の臨界状態

式(2.15)を用いることにより磁化測定から超伝導体の臨界電流密度が計算できる。このモデルは、磁束格子などの微視的概念が生まれる前に提案されたにもかかわらず、多くの超伝導材料に対してその臨界電流特性を評価するのに有効であるため、今日まで広く用いられてきた。ことに、外部から直接電流を流して測定するこ

とが困難な場合、たとえば臨界電流密度が高く電極部からの発熱がさけられない時、あるいは試料が小さく測定が困難な時等、磁化測定から間接的に試料の臨界電流密度を見積ることができるので、応用上、超伝導材料の評価として非常に有用である。

一方、式(2.15)は試料全体にわたる、均一な遮蔽電流の分布を仮定しているの、実際の測定ではその適用には注意を要する [58, 59]。特に多結晶試料の場合は結晶粒界において遮蔽電流が妨げられ、磁束密度の分布は寸断される可能性があるため、単純に Bean モデルを適用することはできない。ことに酸化物超伝導体の場合、結晶粒の表面などが大気中であまり安定ではない。したがって、粒界などの界面の効果は非常に重要である。

式(2.15)をさらに実際の磁化測定結果とよく整合させるために、いくつかの補正が考えられる。まず、 J_c に温度依存性があることから、これを、

$$J_c(T) = J_{c0}(1 - T/T_c)^n, \quad (2.16)$$

で近似して磁化の温度依存性を説明することができる。また、Bean モデルでは J_c の磁場依存性を無視しているが、これを $J_c \propto 1/\sqrt{B}$ といった近似を用いて磁化を計算すると、実際の磁化の磁場依存性をよく説明できることがある。しかし、いずれにせよこのような近似は、 J_c が超伝導体の欠陥等に強く依存しているため、試料依存性が強く、一般的な表式は存在しない。

また、磁束の分布は磁束のピン止め力によって決まるが酸化物超伝導体では磁束のピン止め力が比較的弱く、温度が高い場合には熱的な活性化過程によって、磁束は動くことができる。したがって、磁化は時間とともに変化するので、式(2.15)は時間依存性も無視できなくなる。その場合、 S を時間によらない定数として、

$$M(t) = M_0 + S \ln(t/t_0), \quad (2.17)$$

といった、対数で減衰する磁化が観測される。時間に対して減衰する磁化は、バルク試料 [60-62]、薄膜 [63-68] に関して測定がなされている。

以上のように、混合状態における磁化は最も単純な Bean モデルにさまざまな効果の影響を与える可能性があり、実際に実験的に磁束分布等を確認することが、臨界電流特性を磁化測定の結果から議論するには必要不可欠である。しかし、こと酸

化物超伝導体において磁束分布を確認する上での系統的な磁化測定はあまりなされていない。

2.1.3 磁場中冷却の磁化

酸化物超伝導体の磁化特性で、当初非常に問題視されていたのが、磁場中冷却の磁化、すなわちがマイスナー効果による完全反磁性を、良質な単結晶ですら示さないことだった。このことは、超伝導体の体積分率を決定するのを困難にしていた。その後、磁場中冷却の磁化は非常に低い磁場において、大きな磁場依存性を示すことが明らかになった [69]。ここで、低い磁場とは地磁気程度の磁場で、一般的な磁化測定装置では測定不可能な領域である。このような磁場領域で良質な単結晶は磁場中冷却の磁化がほぼ完全反磁性を示すことが観測された。

このように、磁場中冷却の磁化が完全反磁性を示さないのは、酸化物超伝導体固有の問題ではない。しかし、酸化物超伝導体では、きわめて低い磁場で磁場中冷却の磁化が磁場依存性を示す。第2種超伝導体の磁束分布は一般に、超伝導体に本質的な、磁場を排除しようとする力と、磁束のピン止めによる磁束の運動の制限、という二つの要因によって決まると考えられる。磁束のピン止めによる磁束分布は、先に記した臨界モデルによって記述できる。したがって、磁場中冷却の磁化は、超伝導体の熱力学的な磁化と、臨界モデルによって記述できる磁束分布によって表されるものと考えられる。

Matushita [70] は、酸化物超伝導体の磁場中冷却の磁化を、熱力学的な磁化 (マイスナー効果) と磁束のピン止め力という、二つの効果から説明しようと試みている。図 2.3 は、磁場中冷却の超伝導体の予想される磁束密度分布の温度依存性を示したものである。外部磁場が上部臨界磁場 H_{c2} に等しくなる温度 T_{c2} 近傍において、磁束はほぼ自由に動けるいわゆる可逆的な領域があり、磁束密度は超伝導体の内部にわたって、一様である (a)。次に温度を下げていくと磁束を排除する力 (マイスナー効果) と、磁束をピン止めする力が働き、磁束分布は (b)、(c) といったように表面と内部で異なった値をとるようになる。この磁束分布を維持しているのが、有限の臨界電流密度である。さらに温度を下げていくと磁束分布は (d) となり、外部磁場が下部臨界磁場 H_{c1} に等しくなる温度 T_{c1} に到達する。その後、この磁束分布は凍結され磁化はそれ以後一定となる。

2.1. 超伝導体の磁化

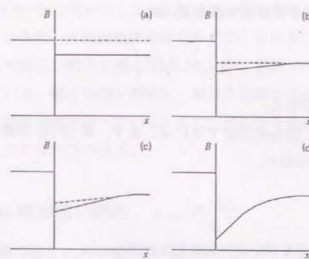


図 2.3 磁場中冷却時の超伝導体内部の磁束密度分布 (文献 [70] より)

この時表面付近における磁束密度 $B(x)$ はゼロであり、これが境界条件となる。Matushita らは、以下のようなモデルを用いて、磁場中冷却の磁化を計算している。超伝導体の表面における磁束密度分布を次式で近似する。

$$B(x) = H_a + 4\pi M(T) + J_c(T)x, \quad (2.18)$$

ここで、 H_a は外部磁場である。磁束密度分布は、表面付近では表面からの距離に関して、直線的に変化しているとしたモデルである。次に、磁束分布を計算するために、以下のような近似を行う。まず、 J_c の温度依存性を、

$$J_c(T) = A(1 - T/T_{c2})^n, \quad (2.19)$$

と仮定する。ここで、 A は定数、べき級数 n は一般に 1 以上のフィッティングパラメータである。Abrikosov [56] によると、第2種超伝導体の H_{c1} 以上での反磁性磁化は、

$$4\pi M = -\epsilon(H_{c2}(T) - H_a), \quad (2.20)$$

ここで、 $\epsilon = 1/1.16(2\kappa^2 - 1)$ で、 κ は Ginzburg-Landau (GL) パラメータである。また、 H_{c2} の温度依存性を、

$$H_{c2}(T) = H_{c2}(0)(1 - T/T_c), \quad (2.21)$$

と仮定すると、 H_{c1} に対応する温度である T_{c1} は、

$$T_{c1} = \left[1 - \frac{(1+\epsilon)\delta}{\epsilon} \right] T_c, \quad (2.22)$$

ここで、 $\delta = H_c/H_{c2}(0)$ である。

磁場中冷却の飽和した磁化を計算するには、まず、式(2.18)が成り立つ最大の深さ、 x_0 を定義する。すなわち、

$$\frac{\partial B(x_0)}{\partial T} = 0. \quad (2.23)$$

したがって、前述した仮定を用いて T_{c1} 以上における x_0 は、

$$x_0 = \frac{\epsilon[H_{c2}(0) - H_a]}{An} \left[1 - \frac{T}{(1-\delta)T_c} \right]^{1-n}, \quad (2.24)$$

と書ける。 x_0 以上の深さにおける磁束密度分布は、一般的な $n > 1$ の場合、

$$B(x) = H_a - (n-1) \left[\frac{\epsilon H_{c2}(0)}{n} \times (1-\delta) \right]^{n/(n-1)} \left(\frac{1}{Ax} \right)^{1/(n-1)}, \quad (2.25)$$

を得る。式(2.18,2.25)より、 T_{c1} 以上における超伝導体内部の磁束密度分布が完全に記述できる。さらに、さきに記したように T_{c1} 以下では磁束分布は凍結され、境界条件は $B(0) = 0$ で与えられる。したがって、磁化は超伝導体の形状に対応して磁束密度を積分して得られる。すなわち、特徴的な深さ、 x_0 が磁束密度分布が飽和する、 T_{c1} までに試料の厚さ D に到達するか否かで飽和する磁化は当然異なる。 x_0 が D と一致する温度 T_0 は、

$$T_0 = T_c(1-\delta) \left[1 - \left\{ \frac{\epsilon H_{c2}(0)(1-\delta)}{AnD} \right\}^{1/(n-1)} \right], \quad (2.26)$$

である。以上より、磁場中冷却で飽和した磁化 χ_s は、

$$\chi_s = -\frac{\epsilon^n H_{c2}^n(0)(1-\delta)^n}{2n(2-n)DAH_n^{n-1}} + \frac{(n-1)^2}{(2-n)(AD)^{1/(n-1)}H_a} \left[\frac{\epsilon H_{c2}(0)}{n} (1-\delta) \right]^{n(n-1)}, \quad (T_0 > T_{c1}) \quad (2.27)$$

$$\chi_s = -1 + \frac{ADH_n^{n-1}}{2[\epsilon H_{c2}(0)(1-\delta)]^n}, \quad (T_0 < T_{c1}) \quad (2.28)$$

を得る。式(2.28)から明かなことは、磁場中冷却で飽和した磁化は試料サイズ D 依存性があり、さらに、外部磁場依存性も示すことである。このモデルでは超伝導体の特性として新しい概念を含んではいないが、磁場中冷却の磁化の定量的な議論を可能にしている。酸化物超伝導体は、磁束の運動が従来の超伝導体と比べて比較的活発である等の特徴を持っているために、それまでは注目されなかった超伝導体の特性が明らかになりつつある。

2.1.4 超伝導薄膜の磁化

超伝導薄膜の磁化は、前節までの議論が適用できる。しかし、薄膜は磁場を薄膜に対して垂直に印加した場合、きわめて大きな形状効果を示す。また、体積は小さい。これらの特徴を示したのが図2.4である。完全反磁性状態における磁化は一様に磁化したモデル、式(2.5)で記述できる。

$$M = -\frac{1}{4\pi} \frac{H_0}{1-\nu}.$$

先にも記したように薄膜の場合、 $\nu \rightarrow 1$ であるので、見かけ上の磁化はきわめて大きくなる。このような大きな磁化は、薄膜の端から磁場侵入長の領域で高い電流密度の遮蔽電流が流れているためである。

これに対して、混合状態における磁化は、Beanの臨界状態モデルを用いて(式2.15)、

$$M = \begin{cases} -1/4\pi [H - 10H^2/4\pi R J_c + 25H^3/12\pi^2 R^2 J_c^2], & H < H^* \\ -R J_c/30, & H > H^* \end{cases}$$

で与えられる。このような混合状態においては、遮蔽電流は試料全体にわたって流れるので、磁化は同じ臨界電流密度 J_c を有するバルクと同じ程度の値となる。したがって、測定は比較的容易であり、 J_c が測定できるので[71]、薄膜の評価に非常に有用である。しかし、一方で式(2.15)は試料に一樣な遮蔽電流が流れていることを仮定しているため、たとえば薄膜中に粒界などの弱結合があると適用はできない。薄膜に弱結合があり、遮蔽電流が分断されていると、実効的な試料サイズ R が小さくなり、磁化はきわめて小さくなる。したがって、注意深い測定により、薄膜の弱結合特性の評価も可能である。

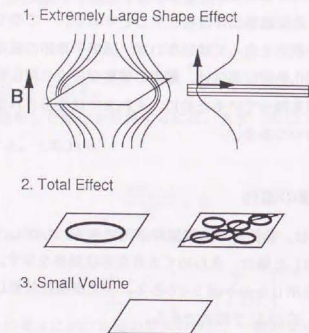


図 2.4 薄膜の磁化特性の特徴

次に磁場中冷却の磁化であるがこれも前述の議論が適用できる。実際の磁化は式(2.18)で記述できものと考えられるが、薄膜の場合、試料端における磁束密度の急激な変化は、 J_c で規定され、実際には図2.5で示されるような磁束密度分布が存在するものと考えられる。したがって、薄膜の磁場中冷却の磁化の定量的な議論には、試料端の磁束侵入を測定する必要があり、磁化のサイズ依存性の測定が不可欠である。一方、磁場中冷却の磁化には、 H_{c2} などの超伝導体の物性パラメータが含まれるので、超伝導体の物性評価が可能である。しかし、いずれにせよ薄膜の場合、体積が小さいので、測定は容易ではない。

超伝導体の磁化はこれまで概説したように、物性測定のみならず、超伝導材料の評価にも非常に重要である[72]。さらに、超伝導薄膜の磁化測定の重要さは酸化物超伝導体の発見によりその重みを増した。しかし、一方で超伝導薄膜の磁化測定はその定量的な議論が容易ではないが、さきに記した議論をさまざまな領域で適用し、形状効果の精密な測定により磁化測定からさまざまな知見が得られるものと考えられる。本研究は酸化物超伝導薄膜の磁化測定の基礎的な定量的議論を試みたもので、従来輸送特性などかざられた物性測定のみ行われてきた薄膜に関して、

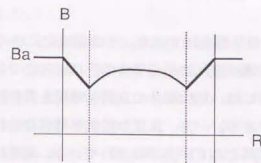


図 2.5 磁場中冷却の薄膜の磁束密度分布

磁化測定の定量的な議論から新しい情報が得られる可能性を示したものである。

2.2 酸化物超伝導薄膜

酸化物高温超伝導体が発見されて以来、その薄膜化に多くの努力がはらわれてきた。その最も大きな動機は酸化物超伝導体のデバイス化であることは言うまでもない。デバイス化のためには、超伝導体の良質な薄膜を異種物質の上に成長させることが必要であるためである。一方、良質な超伝導薄膜は物性測定にも有用であるために、物性測定用の試料として研究がなされている。薄膜は、体積が小さく、その上基板をはがすことができないので、たとえば体積に比例する測定、あるいは薄膜を透過する測定などには向いていない。近年、酸化物超伝導薄膜に関して注目されている物性としては、Kosterlitz-Thouless 転移 [73]、赤外などの光物性 [74, 75]、 x 線吸収 [76]、 x 線光電子分光 [77]、電気抵抗、ホール効果、磁気抵抗などの輸送特性 [78-80]、超音波特性 [81, 82] などがある。また、応用上重要な臨界電流特性については薄膜がパターンニングなどにより形状を制御し易いことなどによりさらに研究がなされている [83-91]。また、臨界電流密度を規定し、酸化物超伝導体できわめて特徴的な振る舞いをする磁束の運動についても、薄膜は電気抵抗等の測定に適しているため、さまざまな研究報告がなされている [92, 93]。

物性測定用の試料としては、できるだけ単結晶的な薄膜が望まれる。ここでは、磁化測定用のモデル物質として酸化物超伝導薄膜を考えるので、良質で単結晶的な薄膜を作製するための方法について現在までの研究報告をもとにして議論したい。

超伝導薄膜の作製法には種々の方法がある。酸化物高温超伝導体の発見の後、もっとも早く薄膜化に成功したのがスパッタ法である。スパッタ法は多結晶のターゲット材料があれば比較的容易に薄膜を作製できる。また、酸素のガス導入も容易なので、他の方法に比べて酸化物超伝導体に関して利点が多かった。その後、レーザー蒸着も酸素分圧を高くできるため、良質な薄膜が作製されている [94, 95]。一方、蒸着法、化学気相法 (Chemical Vapor Deposition: CVD) 法は成膜条件が確立されるまで比較的長い時間がかかった。酸化物超伝導薄膜の欠陥等の構造については、さまざまな研究報告がなされている [96-107] が、現在最も単結晶的な薄膜は蒸着法を基本とした、物理的な気相法で作製されており、ここでは主にこの蒸着法、ことに原子層程度の制御可能な分子線エピタキシー (Molecular Beam Epitaxy: MBE) 法について議論する。本研究の目的は、酸化物超伝導薄膜の本質的な磁化特性を観測しようとするものである。したがって、薄膜は理想的なモデル物質として、でき

るだけ良質である必要があった。そこで、われわれは数ある薄膜作製方法のなかから、MBE 法を採用した。

近年、MBE 法を用いた半導体単結晶薄膜作製技術は GaAs に代表される化合物半導体の出現によって飛躍的に進歩している。化合物半導体、ことに GaAs は、種々の気相成長法により、比較的容易にエピタキシャル成長する。さらに、真空蒸着法の一つである、MBE 法を用いると、ドーピングや、低温成長による超格子構造の作製、加えて反射高エネルギー電子線回折 (RHEED) を用いたその場観察による原子層オーダーでの結晶成長の制御が可能になっている。このような半導体結晶成長技術の進歩は、電子デバイスとしての応用に加えて、物性物理の基礎研究にも大きな恩恵をもたらしている。たとえば二次元電子ガスの研究、量子ホール効果、あるいは量子井戸や半導体レーザーなど、重要で革新的な進歩をもたらしている。

一方酸化物超伝導体発見以前、超伝導材料に関しては、その薄膜作製には技術的にまだ多くの問題を抱えていた。超伝導体である金属特有の結合状態や、凝集力の強さは、半導体にくらべてエピタキシャル成長をきわめて困難にしている。しかし、いくつかの物質系ではすでにエピタキシャル成長が確認されており、また、半導体単結晶上の金属膜の RHEED による表面解析も進んでいた。酸化物超伝導体は、金属と半導体の中間に位置するものと考えられる。結晶は、金属結合ではなく、共有結合、あるいはイオン結合的な側面が強く、半導体的なエピタキシャル成長が可能なものと考えられる。しかし、酸化物超伝導体は、酸素の導入が不可欠であること等、種々の問題がある。ここでは、薄膜作製法について概説し、本研究で用いた MBE 法の特徴を明らかにする。

2.2.1 酸化物超伝導薄膜作製法としての MBE 法

MBE 法は、真空中において原料物質を分子線 (Molecular Beam) にして化合物を単結晶基板上にエピタキシャル (Epitaxial) 成長させる方法として定義される。酸化物超伝導薄膜の作製法として現在行われている蒸着法がどこまで MBE 法とよぶのが適当かどうか疑問があるが、あえて MBE 法と呼ぶには以下の理由がある。

- 真空中の気相法であるため、RHEED といった、表面観察が成膜と同時に可能である。

- 分子線に含まれる粒子は、蒸発源から直線的に飛来するが、そのエネルギーはきわめて低い。したがって、薄膜に対する損傷は小さい。
- 分子線源には Knudsen cell (K-cell) など、非常に制御性のよい線源があり、遅い成膜速度と精密な組成制御が可能である。

一方、MBE 法は半導体プロセスの中で進歩してきたが、酸化物超伝導体の作製には、半導体プロセスではありえなかった次のようなきびしい条件がある。

- 酸素の導入が不可欠であり、超高真空中では酸化物超伝導体表面は安定ではない。また、真空中での薄膜作製には O_2 ガスだけでは不十分で、何らかの酸素の活性化が必要である。
- 3 元素以上の組成をきわめて精密に制御しなければならない。また、原料である金属元素は高純度なものが得られにくく、大気にさらすと汚染され易いといった、取扱上の困難もある。
- 現在までの研究報告では酸化物超伝導薄膜の作製には比較的高い基板温度 (> 600°C) が必要で、基板の選択が制限されるばかりか、酸素中での試料加熱を行わなければならない。

このように、酸化物超伝導薄膜の作製には多くの困難があるが、従来の金属超伝導体と比較すると、結晶構造がそもそも共有結合的な要素が強いため、半導体的なエピタキシャル成長がしやすい、といった側面もあり、一概に悲観的とはいええない。また、現在、RHEED による成膜時のその場観察により、酸化物超伝導薄膜の結晶成長の詳細が明らかにされつつあったり [11]、バルクでは作製困難な結晶構造の作製が可能になった [108] などの大きな成果があがりつつあることは、MBE 法の有効さを物語っている。

2.2.2 代表的な MBE 法

ここでは、いくつかの代表的な MBE 法について概説し、それらの方法が前述した酸化物超伝導膜作製上の困難をどのように克服しているかを考える。各方法は、最も難しい酸素の活性化の方法 [109] によって、主に分類できる。その上で本研究に用いた方法の特色について記述する。

- RF プラズマによる酸化法 [11, 110-115]

酸化物超伝導薄膜の作製が、中性の酸素ガス中ではほぼ不可能であることが明らかになると、何らかの方法で酸素の活性化が試みられた。最も早く酸素の活性化に成功したのが RF コイルによって基板付近に酸素ガスのプラズマを作製し、酸素および蒸発金属の反応性を高めるものである。RF コイルは容易に基板付近に接近して取り付けることができるので、活性化された酸素が基板表面に到達し易い。したがって、活性化されたガスの寿命が短い場合には非常に有効である。しかし、この方法ではプラズマの密度が後述する ECR プラズマなどに比べ低いために高い酸素分圧が必要である。よって蒸発源での高い真空度による安定した蒸発速度を達成するためには、蒸発源と基板付近を分離し、差動排気を行なうことが望ましい。しかし、高い差圧をつけるためには、強力な排気装置と蒸発源が基板から遠ざかることによる蒸発速度の低下を補うだけの大型の蒸発源が必要となる。一方で、従来の真空蒸着装置のある程度の改造によって酸化物超伝導薄膜の作製が可能である、という利点もある。現在、Terashima ら [11] によって、 $YBa_2Cu_3O_7$ 系薄膜の作製時の RHEED 振動が観測されており、酸化物超伝導薄膜の成長過程がこの方法によって次第に明らかにされつつある。

- 原子状酸素による酸化法 [116, 117]

放電、あるいは RF プラズマによって、酸素分子は解離し、さまざまな励起状態の酸素原子ができるが、この原子状酸素が酸化物超伝導体の作製に非常に有効であることが明らかになった。したがって、前述の RF プラズマ酸化法、あるいは後述の方法もこのような原子状酸素の励起状態がその酸化過程で重要な役割をはたしていると考えられるが、この方法では成膜室以外の放電室等で酸素分子の解離を行い、その後原子状酸素を基板付近に導入しようとするものである。この方法により、活性な酸素ガスのプラズマ発光分光などの分析によって、活性な酸素ガスの同定が行われている。

- オゾンによる酸化法 [118, 119]

近年注目されているのが、オゾンを用いた酸化法である。一般にオゾンは放電などを利用したオゾナイザーと呼ばれるオゾン発生装置により、酸素中数

パーセントのオゾンが発生させ、そのままノズル状の吹きだし口から試料表面に噴射するか、一度液化して酸素と分離して、液化オゾンから蒸発した高純度のオゾンとして試料に噴射する。基板上に到達したオゾンは加熱された高い基板温度によって、熱的に解離するか、あるいは UV 光の照射等によって活性な原子状酸素等に解離する。現在オゾンを使用した場合、非常に強い酸化力が観測されており、その有効性は高いものと考えられる。しかし、一方でオゾンの毒性、あるいは爆発の危険性があることが指摘されており、注意が必要である。しかし、このように酸化力の強い酸素源を用いることによりより高い真空度の中での酸化物超伝導薄膜の作製が可能になり、薄膜の高純度化、あるいは RHEED 等を用いた表面分析が行なえ、いわゆる MBE の特色を生かした方法となっている。また、酸化力の強いガスとして、 N_2O を利用する方法も報告されている [120, 121]。

● ECR イオン源による酸化法 [122-124]

本研究で用いているのが ECR (Electron Cyclotron Resonance) イオン源を用いた酸化法である。ECR イオン源は、導入した酸素ガスにマイクロ波を同軸ケーブル、あるいは導波管を通して照射し、磁場を印加してプラズマを発生させる (ECR プラズマ)。このようにして発生した ECR プラズマは高い密度を有し、イオン化効率もよい。したがって、RF プラズマよりも酸化力が強いものと予想される。また、ECR イオン源は、フィラメントなどの酸素に弱い部品を使用していないために酸素源としては優れた耐久性をもっている。しかし、酸化物超伝導薄膜の酸化には、酸素イオンはあまり有効ではないことがすでに明らかにされつつある。したがって、本来イオンを発生させる目的の ECR イオン源の有効性には疑問があるが、RF プラズマに比べて高い酸化力があり、酸素に対する耐久性の優れた ECR イオン源は信頼性の高い活性酸素源として広く利用されている。

2.2.3 MBE 法の問題点と対策法

前節では、酸化法から酸化物超伝導薄膜の MBE による作製を分類し、その特徴を概説した。次に、すべての方法に共通な問題点をいくつか列挙し、その打開策としてどのような手段があるかを議論する。

● 組成制御に関する問題 [125-128]

一般に、MBE 等の真空蒸着法において、作ろうとする化合物の構成元素が増えると、その制御の困難さは指数関数的に増加すると言われる。酸化物超伝導体の場合、少なくとも 3 元素以上の金属を精密に制御しながら成膜しなければならないので、組成制御は酸化法の問題と並んで、非常に重要な課題である。成膜中に組成制御を行なうには、その場で分子線の強度を計らなければならない。そのために水晶振動子式の膜厚モニターがしばしば用いられる。膜厚モニターは他にも電子衝撃式、あるいは光の透過測定による分子線の測定、などがある。これらの膜厚モニターの出力は蒸発源にフィードバックされ、一定の蒸着速度が達成される。しかし、水晶振動子式の膜厚モニターは、振動子の寿命が短く、他の膜厚モニターも測定精度が低いなどといった問題点が多々あり、いまだ改善の余地がある。ことに電子ビーム蒸発源 (E-gun) は、一定の蒸着速度を得るためには膜厚モニターによるフィードバックが不可欠である。一方、K-cell は先にも記したように設定温度により、蒸着速度の精密な制御が可能である。したがって、現在広く行なわれているのは、K-cell と可動式的水晶振動子式膜厚モニターを併用し、基板位置での分子線の強度を膜厚モニターで測定した後、K-cell の温度設定によって組成制御を行なう方法である。いずれにせよ、一分間に数オングストロームの蒸着速度を数パーセントの誤差で組成制御するのは、現在ある膜厚モニターでは不可能なので、成膜後、なんらかの他の方法による組成の測定が必要不可欠である。

● 蒸発源に関する問題

最初に考えられるのが、酸化物超伝導体の構成元素を安定に蒸着する線源があるかという問題である。化合物半導体の MBE で最も広く用いられているのが蒸発材料を入れたるつぼを加熱して分子線を作る、K-cell である。K-cell はつぼ温度を固定すると、その温度における材料の蒸気圧に対応した、安定した分子線を得ることができる。しかし、酸化物超伝導体の中には Y などの高融点金属があり、一般的な K-cell は使用できない。そこで用いられるのが E-gun である。しかし、E-gun は、特に昇華型で突沸しやすい材料は安定な蒸着速度は得がたい。その対策として大容量の E-gun を用いることがしばしば行われているが、当然、材料の補充等が煩雑な作業となる。また、酸化

物超伝導薄膜の作製には、比較的高い酸素分圧中での安定した分子線が必要となるが、その点でもフィラメントを用いた E-gun、あるいは耐酸素性の高くないヒーター材料を用いた K-cell は不向きである。したがって、現在盛んに MBE を用いて研究されているのは、Bi 系といった、構成元素が低融点であるか、高い蒸気圧を有するものに限定されている。また、このように高い蒸気圧を有する材料でも、大気中で不安定な金属が酸化物超伝導体には多く含まれている。たとえば Ba は大気中で酸化、あるいは炭酸化が容易に起こるため、材料の洗浄、あるいは取扱いに注意が必要である。さらに、大気中で汚染された材料は、薄膜に多くの不純物を導入することとなる。現在、これら蒸発源に関する諸問題は解決していないが、一つの打開策として、本研究で用いた高温 K-cell の使用が考えられる。この K-cell は、Y などの高融点材料を蒸発させるのに十分な使用温度を持ち、安定な蒸着速度を得ることができる上、蒸気圧が目的の金属と大きく異なる不純物は分子線中に含まれにくいので、薄膜の高純度化にも適している。

- 基板、および基板加熱に関する問題

次に、酸化物超伝導薄膜の作製に問題となるのが基板に関する問題であり、薄膜に関する研究報告の中でも数多く見られる [129-139]。基板に要求される特性としては、超伝導体と格子の整合性がよいこと、薄膜と反応しないこと、などであり、酸化物超伝導体と同じ酸素のペロブスカイト構造を有する SrTiO_3 などが広く用いられている。さらに、薄膜の特性をよくするために基板の上にバッファ層を設け、酸化物超伝導体に適していない基板にも良質な薄膜を作製する研究もなされている [140-144]。このようにして選ばれた基板の表面を適当に処理した後 [145] 次に問題になるのが基板加熱である。現在、酸化物超伝導体は約 600°C 以上の基板温度が必要であると考えられ、さらに基板温度が薄膜の配向性にも影響する [146]。このような、比較的高い基板温度は、異種物質との積層が必要なデバイスの開発には大きな弊害となるばかりか、MBE において、制御性良く達成するのも難しい。すなわち、約 400°C 以下程度では、化合物半導体でよく用いられる、In といった、ソフトメタルを溶かし、基板ホルダーとの接着剤として用いることができるが、酸化物超伝導薄膜作製のために必要な高温での使用には不向きである。したがって、基板ホル

ダーとの良好な熱接触を達成するには Al といった比較的高融点の高い金属を用いることが考えられるが、取り外しが難しい、といった問題点もある。また、直接的な加熱方法として、ヒーターからの輻射熱による加熱方法があるが、試料の色によって吸収が異なり、温度の再現性が低いことが難点である。また、基板ヒーターは比較的高い酸素分圧にさらされるので、耐酸素性も優れたものでなければならない。以上のように、基板加熱の問題はあまり重要視されていないにもかかわらず、多くの問題があるので、今後さらに MBE 法が精密な薄膜作製の方法となるには、解決しなければならない課題の一つである。

以上、酸化物超伝導薄膜の MBE 法による作製について、その現状、課題等を概説した。それらをふまえた上で、本研究で用いた方法の特徴を以下に列挙する。

- ECR イオン源

さきにも記したように、活性酸素源として、ECR イオン源は信頼性の高いものである。特に、本研究では、マイクロ波導波管を用いた、高出力の ECR イオン源を用いている。ECR イオン源は、原子状酸素源、あるいはオゾン等に比べてその酸化力は劣るが、安全性、あるいは再現性の優れた活性酸素源として採用した。

- 高温 K-cell

金属元素の蒸発源としては、Y などの高融点金属も蒸発可能で、安定した分子線が得られる、高温 K-cell (最高温度 1800°C) を利用し、精密な組成制御と薄膜の高純度化をはかった。また、分子線は可動式の水晶振動子モニターで測定し、通常は光の透過測定によって分子線の強度を測定した。

- 基板加熱

基板加熱は、Al による基板ホルダーへの接着による加熱と輻射式の加熱を併用し、比較しながら使用した。

MBE 法の現状は、RHEED 振動の観測、人工的な材料設計の可能性等、輝かしい成果があらつつある一方で、前述したような多くの問題点を含んでいる。現在、酸化物超伝導薄膜の作製は確立されたものとは言えない。したがって、作製された薄膜を詳細に評価し、作製法にフィードバックすることが必要である。その上で、

本研究は、酸化物超伝導薄膜の磁化測定による定量的な評価法を提案している。今後、MBE法を用いて研究を進めていく上で、解決しなければならない課題が多くあるにもかかわらず、その可能性が高く評価されているのは、酸化物超伝導体の研究に、薄膜作製の精密な制御によって、より多くの知見が得られることを期待されていることによる。

2.3 超伝導積層膜

超伝導積層膜は、酸化物超伝導体発見以前から新しい機能を持つ材料として、盛んに研究がなされてきた。酸化物超伝導薄膜に関しても、その薄膜化技術が進歩するにつれ、最近では異種物質との積層化が盛んに研究されるようになった。本研究では、MBE法を用いて $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 積層膜を作製し、その超伝導特性を磁化測定を用いて評価した。超伝導積層膜の磁化測定は、薄膜の磁化測定の応用としてきわめて有用である。すなわち、磁化測定では薄膜の均一性についての評価が可能であり、また、電気的に絶縁された内部の超伝導層の特性の測定も、磁化測定なら可能である。本節では超伝導積層膜について、その特徴ならびに期待される特性について本研究において対象とした酸化物超伝導体の積層膜を中心に概説する。

2.3.1 超伝導積層膜の分類

超伝導積層膜とは、広義に定義すればさまざまな物質が含まれることとなる。まず、超伝導体と積層する異種物質が絶縁体（もしくは半導体）、常伝導金属、あるいは異なる超伝導体といったように、さまざまな場合が存在する。これらは、S(Super)/I(Insulator)、S/N(Normal)、S/S'などと記述される。超伝導体と積層する物質が異なると、超伝導体から異種物質へのクーバー対のしみ出し方（近接効果）が常伝導体か、絶縁体かによって大きく異なる。また、この近接効果は電子の平均自由行程にも依存するので、同じ常伝導金属でも、物質に依存している。これらの物質依存性はとくに積層膜のトンネル特性 [147, 148] に影響を与える。したがって、異種物質との接合を利用したデバイスの開発には、超伝導体と積層する物質の選択がきわめて重要である。

また、積層を多数繰り返した、超伝導多層膜においては、超伝導体と積層する物質により各超伝導層の結合係数 (Coupling coefficient) が異なるので超伝導特性も影響を受ける。また、次節で議論するように、理論的な取扱いも物質によって異なるので注意が必要である。しかし、多くの場合、結合係数を適当に選ぶことにより、さまざまな多層膜の特性を説明することが可能である。超伝導、異種超伝導体の積層も、超伝導体に人工的な変調を加えることができるので注目されてきた。また、酸化物超伝導体では、p型とn型の超伝導体の積層により新たな現象の可能性が議論されている。超伝導積層膜を構成する物質としては、酸化物超

伝導体の発見以前はおもに超伝導体として Nb が広く研究されてきた。その理由としては、Nb は単体で比較的高い超伝導転移温度を有すること、蒸着法などにより、高純度の薄膜の作製が可能などが挙げられる。異種物質としては Ge, Zr, Cu などの積層膜が研究されており、超伝導積層膜の基礎的な理論の構築に寄与してきた。一方、酸化物超伝導体でもさまざまな積層膜が作製されている。主なものとして、後述する $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ と $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ [149-152], $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ と $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_y$ [153], $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ と $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$ [154, 155]、あるいは半導体、絶縁体との積層で InAs [156]、 SiO_2 [157]、 La-Ca-Mn-O [158]、 MgO [159] を用いたものなどが挙げられる。しかし、現在までのところ、酸化物超伝導体の複雑な結晶構造、ならびに酸化物であることが、異種物質との積層化をきわめて困難にしており、良質な積層構造を作ることができる物質は限られている。

超伝導積層膜を分類する上で次に重要な要素が積層膜の層の膜厚、あるいは積層周期である。超伝導体には磁場侵入長、コヒーレンス長などといった、特徴的な長さがある。超伝導積層膜では、各層の膜厚が超伝導体のどの特徴的な長さに対応するかにより期待される特性は大きくことなる。図 2.6 は、第 II 種超伝導体の特徴的な長さとして期待される特性を明示したものである。まず、第 II 種超伝導体の特徴的な長さの中で、一般に最も長いのが磁場侵入長である。この程度の長さの積層構造を作ると、超伝導層そのものの特性を変化させずに磁気的な特性、たとえば磁束密度の分布などを変化させることができるので、たとえば臨界磁場、臨界電流といった応用上重要な性質を変化させることができる [87, 160]。

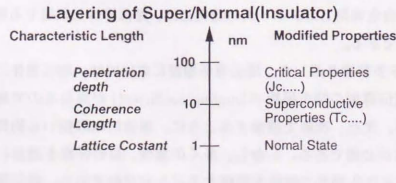


図 2.6 第 II 種超伝導体の特徴的な長さとして期待される特性を明示したものである。

具体的には S/N の積層構造では積層膜に平行に磁場を印加したとき磁場はエネ

ルギーのより低い N 層に入りやすいため、超伝導層に加わる実効的な磁場が減り、積層膜全体の臨界磁場、臨界電流特性が向上する。次に磁場侵入長より短く、超伝導体にとって最も重要な特徴的な長さがコヒーレンス長である。コヒーレンス長は、超伝導の出現に必要な空間的な長さを表しており、この程度の長さで層の膜厚を制御すると、超伝導層そのものの超伝導特性、特に超伝導転移温度などを変化させることができる。一般にコヒーレンス長よりも短い積層構造を導入すると超伝導特性は劣化し、超伝導転移温度は下がる。しかし、薄膜は二次元的な広がりを持つので、制限を受けるのは膜の厚さ方向だけであるため、超伝導体は膜厚を薄くすることによって三次元的な振る舞いから二次元的振る舞いにクロスオーバーする。さらに積層する膜厚を薄くしてゆくと結晶の格子定数に相当する長さには達する。このような領域では物質の物性そのものに変化を与えることができる。このような領域での積層構造の導入は人工格子、あるいは超格子と呼ばれるもので、半導体ではめざましい進歩が達成されている。酸化物超伝導体でも原子層の程度での制御により、バルクでは作製困難な結晶構造の作製が試みられている [108, 161-163]。一方、後述するように積層膜の層の膜厚が薄くなるにしたがって作製技術は急激に困難になる。半導体では、超高真空におけるきわめて清浄な環境でのエピタキシャル薄膜作製、およびその場観察の技術が発達し、薄膜の成長機構が明らかになるにつれて人工格子などといった構造の作製が可能になったものと考えられる。従来の超伝導体においては、コヒーレンス長が一般に数 100 Å 程度あるので、比較的簡便な作製プロセスでも積層構造に本質的な特性が観測できる試料の作製が可能であった。さらに酸化物超伝導体は結晶構造そのものが二次元的な構造を有し、その超伝導出現機構解明のためにもさらに微視的な変調を加える試みがなされている。その結果、現在薄膜成長機構などが明らかになりつつあると同時に、良質な積層膜の作製が可能となっている。

2.3.2 超伝導積層膜の特性

ここでは、超伝導積層膜の特性を明らかにする上で、酸化物超伝導体発見以前まで明らかにされてきた超伝導積層膜の理論的な取扱いを、とくに積層を繰り返した超伝導多層膜について中心に議論する。さらに酸化物超伝導体の積層膜についても言及する。

前述したように、超伝導体の積層化は、その積層膜厚が超伝導体の特徴的な長さ、たとえばコヒーレンス長程度になると積層膜の超伝導特性に大きく影響する。超伝導多層膜の場合、超伝導特性の変化は、膜の厚さ方向に周期性を導入したことを反映する。もっとも盛んに研究されてきたのは、積層化が秩序パラメータに与える影響である。多層膜の超伝導特性は秩序パラメータに依存しているからである。これら積層化の効果は一般に微視的な特性には影響せず、現象論的な Ginzburg-Landau (GL) 理論をもとにして理解できる。したがって、ここでは積層膜の超伝導特性を GL 理論を一般化することから始める。最も単純で一般的な GL 理論の積層膜への適用は、GL の自由エネルギーの表式の中で、有効質量を異方性を考慮したテンソルで置き換えることによって行われる。有効質量の異方性は、以下の表式で与えられる。

$$\frac{\xi_z(T)}{\xi(T)} = \sqrt{\frac{m}{M}}. \quad (2.29)$$

ここで、 $\xi_z(T)$ は、膜面に垂直なコヒーレンス長、 $\xi(T)$ は膜の面内のコヒーレンス長、 m 、 M はそれぞれ面内、および面に垂直方向の有効質量である。異方的 GL 理論では、面に垂直方向のコヒーレンス長 ξ_z が常に定義できる必要がある。GL 理論によれば、超伝導転移温度 T_c 付近ではコヒーレンス長が発散的な温度依存性を持つ。したがって、十分 T_c の近傍では、超伝導層を隔てる異種物質の厚さをコヒーレンス長が上回る温度があるはずであり、そのような温度以上では異方的 GL 理論は常に成り立つと考えてよい。言い替えれば、 T_c 近傍では、超伝導は三次元的な広がりを持ち、積層の効果はただ有効質量の異方性として考慮すればよい。

一方、より広い温度範囲で超伝導積層膜の超伝導特性を議論するには、さらに GL 理論を積層膜に適する形式に一般化する必要がある。GL 理論を積層膜に対して適用する上で、ふたつの方法が考えられる。これは、さきに記した、超伝導層を隔てる異種物質の種類による。まず、第一の方法は、それぞれの超伝導層が離れており、それぞれの超伝導層の秩序パラメータが界面において適当な境界条件によってつながっていると考えるものである。この方法は S/N、あるいは S/S' の系に有効である。第二の方法は S/I の系に有効であり、超伝導積層膜はジョセフソン効果によってつながった二次元的な超伝導体の集合と考える。一般に超伝導積層膜は擬二次元的な超伝導体と考えられ、第二の方法が用いられることが多いので、ここでは第二の方法について記述する。

このような、層状の超伝導体に関して理論的な考察を最初に行ったのが Lawrence と Doniach (LD) [164] であり、GL 理論に基づくものであった。彼らのモデルは LD モデルとよばれ、超伝導積層膜、あるいは層状超伝導体でもっとも基本的な理論とされている。LD モデルでは、超伝導層 S は、ほとんど独立な二次元的な系であると考え、二次元的な GL 理論が適用でき、おのおのはジョセフソン接合により、弱く結合しているとする。時間依存性を考慮しない GL 方程式に対応する、LD 方程式は以下のように書ける。

$$\alpha\psi_j + \beta|\psi_j|^2\psi_j - \frac{\hbar^2}{2m} \left(-\nabla + \frac{2ie}{\hbar c} \mathbf{A}_{xy} \right)^2 \psi_j - \eta(\psi_{j+1} - 2\psi_j + \psi_{j-1}) = 0, \quad (2.30)$$

ここで、ベクトル ∇ 、 \mathbf{A}_{xy} は x - y 平面上の二次元のもので、 $\alpha = \alpha'(T - T_c)/T_c$ 、 ψ_j は j 番目の層の秩序パラメータ、 α' 、 β などは通常の GL の物質によるパラメータ、 η は層間の結合の強さを表すトンネルパラメータである。ここで、秩序パラメータが層間距離にくらべてゆっくと変化するとする、長波長近似を行うと、LD 方程式は異方的 GL 方程式に一致し、面に垂直方向の有効質量は、積層周期 s を用いて

$$M = \frac{\hbar^2}{2s^2\eta}, \quad (2.31)$$

となる。

これらの理論から予想される超伝導特性の中で、異方性を反映した重要なものの一つが上部臨界磁場 H_{c2} である。まず、異方的 GL 理論から予想される、面に垂直、および平行に磁場を印加したときの H_{c2} は、 T_c 近傍でそれぞれ、

$$H_{c2\perp}(T) = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2(0)} \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right), \quad (2.32)$$

$$H_{c2\parallel}(T) = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi(0)\xi_z(0)} \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right), \quad (2.33)$$

ここで、 Φ_0 は、磁束量子である。この結果から、 H_{c2} を T_c 近傍で測定することにより、 ξ の値および異方性を測定することができる。

次に、LD 理論で取り扱う擬二次元的な超伝導体の場合には、 H_{c2} はさらに興味深い振る舞いを示す。LD 理論から導かれる H_{c2} は、

$$H_{c2\perp}(T) \cong \frac{\xi(0)\xi_s(0)/s^2}{[1 - s^2/2\xi_s^2(T)]^{\frac{1}{2}}} H_{c2\perp}(T), \quad (2.34)$$

したがって、

$$\xi_s(T^*) = \frac{s}{\sqrt{2}}, \quad (2.35)$$

で定義される温度 T^* において、 $H_{c2\perp}$ は発散する。物理的には T^* 以下ではコヒーレンス長が層間距離よりも短く、各層は二次元的に振る舞うが、 T^* 以上ではコヒーレンス長が層間距離よりも長く、異方的三次元の系と考えられる。

実際には、層間における磁場による対破壊効果により H_{c2} の発散は起こらない。Klemm ら [165] はこの対破壊効果を LD モデルに導入することによって、 H_{c2} の温度依存性を計算した。彼らの計算によれば、結合パラメータ、

$$r = \frac{4}{\pi} \left(\frac{2\xi_s(0)}{s} \right)^2, \quad (2.36)$$

によって、物質の次元性が推定できる。すなわち、 r が大きいほど三次元的であり、 r が小さくなると二次元性が強くなる。したがって、 r が中間的な値をとる系で、その温度依存性に二次元から三次元への次元性のクロスオーバーが予想される。この次元性のクロスオーバーは、実際に Nb と Ge の積層膜の H_{c2} の温度依存性に観測されている [166]。

積層膜の理論から予想される特性の中で次に重要なのが、ゆらぎの効果である。一般に熱的なゆらぎは自由度が少ない低次元系の物質で顕著となる。したがって、積層膜のように二次元的な物質ではゆらぎの効果が観測されることが予想されると同時に、さきに記述したようにコヒーレンス長の温度依存性により、次元性が温度によって変化することを直接反映するものと考えられる。

ゆらぎを観測するのに最も適しているのが T_c 以上のゆらぎによる帯磁率の測定である。熱的なゆらぎがなければ T_c 以上では超伝導は出現しないが、有限温度では $k_B T$ (k_B はボルツマン定数) 程度の熱的なゆらぎにより、自由エネルギーの極小値からずれて超伝導が出現する。そこで T_c 以上でも超伝導による反磁性が観測される。帯磁率 χ は、GL の自由エネルギー F から、

$$\chi = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 F}{\partial B^2}, \quad (2.37)$$

ここで V, B はそれぞれ試料の体積、および磁場である。ゆらぎによる帯磁率は LD モデルから計算できるが、層に平行な磁場中のゆらぎは小さく、顕著なのは層に垂直な磁場中での帯磁率である。LD モデルより、 T_c 近傍、 $\xi_{\perp}(T) \gg s/2$ の条件のもとでは、

$$\chi = -\frac{1}{6} \pi k_B T \Phi_0^{-2} \xi(0) (M_{\perp}/m)^{\frac{1}{2}} [(T - T_c)/T_c]^{-\frac{1}{2}}, \quad (2.38)$$

となり、三次元的な温度依存性、 $[(T - T_c)/T_c]^{-\frac{1}{2}}$ を示す。一方、 T_c より十分高温で、 $\xi_{\perp}(T) \ll s/2$ なる条件のもとでは、

$$\chi = -\frac{1}{3} \pi k_B T \Phi_0^{-2} \frac{\xi^2(0)}{s} [(T - T_c)/T_c]^{-1}, \quad (2.39)$$

となり、二次元的な温度依存性、 $[(T - T_c)/T_c]^{-1}$ を示す。したがって、 H_{c2} 同様、

$$\xi_{\perp}(T^*) = \frac{1}{2} s. \quad (2.40)$$

で定義される温度 T^* で次元性のクロスオーバーが予想される。このような T_c 以上のゆらぎによる帯磁率の次元性は、Nb と Si の積層膜の T_c 近傍での精密な磁化測定により、筆者らによって観測されている [55]。

酸化物超伝導体に関する次元性は、発見当初から現在まで重要な研究対象とされてきた。酸化物超伝導体の電気伝導は、結晶内の平面的な CuO_2 層上で起きているものと考えられる。したがって、この系はもともと積層構造をもった物質であると考えられる。 CuO_2 を基本としてさまざまな物質が発見されている。すなわち CuO_2 を隔てる層の特性、厚さをさまざまに変化させることが可能である。一方、酸化物超伝導体の超伝導の発現機構は明らかにはされていないが、現象論的な GL 理論は適用可能であると考えられている。したがって、GL 理論を基本とした LD モデルも酸化物超伝導体では有効と考えるのが妥当である。

層状超伝導体の次元性を決定しているのは、さきに記したように超伝導層を隔てる距離と層に垂直方向のコヒーレンス長である (図 2.7)。超伝導層、すなわち CuO_2 層を隔てる距離は酸化物超伝導体ではさまざまな物質が発見されており、さまざまな値をとることができる。一方、層に垂直方向のコヒーレンス長は H_{c2} の測定から、ほぼ数 Å と推定されている。これは結晶の単位格子の大きさ以下であり、酸化物超伝導体の強い異方性はこのような短いコヒーレンス長に起因するものと考え

えられる。

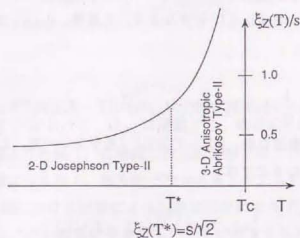


図 2.7 コヒーレンス長と次元性

このような状況から酸化物超伝導に関してその次元性が注目されている。現在まで酸化物超伝導体に関する次元性の議論がなされている [167, 168]。しかし、いまだ次元性に関する結論は得られていない。定性的には CuO_2 層間の距離が長いほど次元性が強いことが観測されている。しかし、後述する $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ と $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の積層膜で、コヒーレンス長をはるかに越える長さでの相関が観測されている。この例からも、単に LD モデルで酸化物超伝導体を取り扱えるとは考えられない。

近年、酸化物超伝導体の次元性が注目されている理由がもう一つある。酸化物超伝導体における磁束の挙動が従来の超伝導体に比べてきわめて特異であることが磁場中での電気抵抗の測定から明らかにされた [169]。これは転移温度が高く、熱的なゆらぎの効果が大きいことによるが、超伝導体の強い異方性にもよるものと考えられる。実験的には CuO_2 層間の距離が長い Bi 系の物質で磁束の熱的な活性化過程が顕著であることが観測されている。これは定性的には次元性の低い物質で熱的なゆらぎの効果が強いと考えれば解釈できるが、具体的にどのような機構により抵抗が発生するかは明らかにされていない。さらに CuO_2 層間に磁束が拘束されやすいことが、磁束のピン止め機構として層状構造が有効に働くこと予想されている [170]。

磁束の挙動は超伝導材料の応用上きわめて重要な臨界電流特性に大きな影響を与えるので、さかんに研究がなされるようになった。したがって、酸化物超伝導

の次元性とそれにかかわる超伝導特性の解明は今後も重要な研究課題となるものと考えられる。

2.3.3 超伝導積層膜の課題

前節では、超伝導積層膜に期待される特性について議論した。本節では期待される特性を示す超伝導積層膜を作製する上での課題を考える。

理想的な超伝導積層膜とは、超伝導特性などの物性が、積層化の影響のみ受けるような物質であるとする。たとえば、試料作製時にしばしば避けることのできない不均一性の導入を極力排除する必要がある。このような超伝導積層膜の課題を列挙すると、

- 急峻な界面
- 各層の平坦性
- 格子の整合性

などが考えられる。これらの課題を達成する上で大きく分けてふたつの方法が考えられる。第一の方法は、物質そのものが層状構造を有するものを利用するもので、遷移金属ダイカルコゲナイトなどの層状物質が盛んに研究されてきた。このような物質は、本来もつ層状構造ゆえに前述の課題をほとんど満たしている。しかし、層間距離などを自由に变化させることが難しく、広範囲の条件下での物性の測定は行えない。

もう一つの方法は、薄膜作製法を利用した積層膜を用いるものである。この方法は層間距離を自由に選べるため、さまざまな特性をもつ物質の作製が可能である。しかし、超伝導積層膜の課題を満たすためにはさまざまな作製上の工夫を施さなければならない。まず、第一の課題である、急峻な界面を作製するためには作製時に物質の切り替えを瞬時にやり、混合を避けると同時に異種物質間の拡散を抑制しなければならない。また、各層の平坦性を保つためには、三次元的な核生成を避け、二次元的な薄膜の成長がおこることが望ましい。最後に格子の整合性は、適当な物質を意図する結晶軸に配向させる必要がある。

このようなきわめてきびしい条件を満たす積層膜の作製は、半導体超格子の一部の物質系でのみ達成されてきた。一方、超伝導体はその特徴的な長さであるコヒー

レンス長が従来の超伝導体では結晶格子に比べて十分長かったため、結晶格子の長さ程度での欠陥は超伝導に本質的な影響を与えず、したがって比較的簡便な薄膜作製法でも期待される特性の積層膜の作製が可能であった。しかし、酸化物高温超伝導体ではコヒーレンス長が従来の超伝導体に比べ、一桁以上短く、積層構造に要求される完全性も半導体超格子に匹敵する。

そこで、上記の積層膜の課題を酸化物超伝導体で達成するには、以下のような作製法が必要だと考えられる。

- 低温、低エネルギーでの薄膜作製

急峻な界面を作製するには、薄膜を作製する際、薄膜基板上に飛来する粒子のエネルギーが大きいとその運動エネルギーにより薄膜に欠陥が導入されたり、界面が破壊される可能性があるため、できるだけ粒子のエネルギーが低いことが望ましい。その点、蒸着法は原料蒸発のために加えられた熱的なエネルギーのみ粒子に与えられるので、この条件を満たしている。一方、粒子の運動エネルギーが高いとされるスパッタ法でも、基板に直接高エネルギーの粒子が飛来しない工夫を施すことが可能である。

さらに、作製時に熱的な拡散により界面における原子が混合し、急峻な界面が破壊されるのを防ぐためには、作製時の基板温度を低くすることが必要である。酸化物高温超伝導体の場合、現在まで 600°C 以下での薄膜作製が困難とされ、界面の研究 [171] もあわせて基板温度の低温化が今後の大きな研究課題とされている。

- 薄膜成長過程の制御

薄膜の平坦性を確保するには、薄膜の成長過程が二次元的なものであることが望ましい。薄膜の成長過程は基本的には物質に依存するものであるが、成長時の温度、雰囲気などを制御することにより成長過程を変化させることが可能である。酸化物超伝導体の場合、幸いにも二次元的な結晶構造を反映して、薄膜の成長過程もほぼ二次的であると考えられる。しかし、薄膜成長過程の詳細は物質によって異なると考えられ、いまだ明らかにはなっていない。

- 物質の選択と配向性制御

格子の整合性をとるには、まず適当な物質を見つけねばならない。そして、格子の整合する方向に結晶を配向させるか、あるいはエピタキシャル成長させることが望ましい。酸化物超伝導体は層状ペロブスカイト構造を共通に持っているため、できれば類似の結晶系の物質が積層物質として適当である。たとえば、同じペロブスカイト構造をとる酸化物が考えられるが、最も簡便な選択は、同じ銅、酸素の層状ペロブスカイト構造の物質で超伝導特性を示さないもの、あるいはキャリアを導入しない酸化物超伝導体の母材などが考えられる。このような場合には配向性も超伝導体とほぼ同じと考えられるので、比較的簡単に異種物質との積層化が可能になるものと考えられる。

以上の条件を満たす積層膜作製法がいくつか発表されている。本研究ではそのうち $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ と $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の積層化を試みた。この系は現在までさかんに研究がなされ、興味深い特性がいくつか報告されている。次節では $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ と $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の積層膜について、本研究でとりあげた理由を明らかにしながら概説する。

2.3.4 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 積層膜

酸化物超伝導体、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の発見直後から、Y サイトの希土類金属による置換効果がさかんに研究されてきた。ほとんどのランタノイド系の元素で超伝導が出現することが明らかになったが、その中で Pr と Ce のみ超伝導を示さず、ことに Pr においては単一相の作製が比較的用意だったため、Y を徐々に Pr で置換したときの物性が、この系での超伝導発現機構の解明の目的で広く行われてきた [172-179]。

その中で明らかになったのは、Pr の磁気的な秩序状態が存在すること [180-185]、さらに Pr の置換によってバンド構造が変わり、キャリアであるホールが減少している可能性も指摘されている [186-189]。今日まで $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ に関して行われている物性測定としては、NMR [184, 190]、比熱 [191]、同位体効果 [192]、光電子分光 [193]、中性子散乱 [189, 194]、ラマン散乱 [195, 178, 179]、 μSR [183]、輸送特性 [173, 188, 196]、メスバウアー効果 [197] など、多角的に行われている。現在、 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ が超伝導を示さなことを説明するモデルがいくつか提唱されているが [198-201]、酸素量、結晶構造も Pr の置換によって変化するので [174, 202] 状況は複雑であり、種々の効果が混在していると考えるのが妥当であろう。一方、酸化物超

伝導体をデバイス応用することを目的とした研究で、 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ が注目されるようになった[149]。酸化物超伝導体はその複雑な結晶構造と、酸素という不安定な元素が存在することからデバイス応用上必要不可欠な薄膜の作製が難しかったが、いに良質な薄膜の作製が可能になってきた。次に問題になるのが異種物質との積層化であるが、酸化物超伝導体との積層化に適した超伝導を示さない物質があまり存在しなかった。その中で、 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ とまったく同じ結晶構造をとりながら半導体的な電気伝導を示すので、超伝導、常伝導積層膜に適していると考えら、さまざまな作製法により $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 積層膜が作製されるようになった。

初めに良質な $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 積層膜の作製に成功したのが、レーザー蒸着 [12, 95, 150] と、多元スパッタ法 [151] であった。これらの作製法は、蒸発源、あるいはスパッタターゲットが焼結体であり、比較的簡便に良質な積層膜の作製が可能となった。また、レーザー蒸着法は、高い酸素分圧中での作製が可能であること、多元スパッタ法は、ターゲットあるいは試料を適当な周期で回転させることによりさまざまな周期の積層膜を再現性よく作製することができること、といった利点をいかして、研究がなされた。その後、MBE法による積層膜の作製 [152] も可能となり現在ではさまざまな研究グループが、この系の作製、および物性測定を行っている。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 積層膜で現在まで興味を持たれている特性は、大きく二つある。まず、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 層を $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 層ではさみ、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 層間の距離を変化させたときの超伝導特性から、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 層の常伝導層を介しての結合効果を明らかにしようとするものである [14, 151, 203]。

次に $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 積層膜で注目されているのが a 軸配向の積層膜の物性である [204, 205]。そもそも酸化物超伝導薄膜は、一般的な作製条件で $\text{MgO}(100)$ 面基板などの上に成長させると c 軸配向した膜ができやすい。しかし、c 軸方向のコヒーレンス長は、数 Å と、きわめて短いと考えられるので、デバイスに必要な接合を作製する上ではよりコヒーレンス長の長い a, b 軸方向に積層するべきであり、したがって $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 積層膜でも良質な a 軸配向膜ができることが期待されている。また、物性的に見ても、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 層が十分薄くなると CuO_2 層が分断され、二次元的な電気伝導から一次元的な電気伝導にクロスオーバーすると予想され、非常に興味深い。しかし、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 積層膜の構造の欠

陥など、未だ明らかにされていない問題が多い [206]。

以上見てきたように、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 積層膜は、応用上、あるいは物性的に見ても、きわめて興味深い物質である。我々は比較的早い段階から MBE 法による $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 積層膜の作製に着手していた。一方、薄膜の磁化測定は先の節にも記したように、薄膜の評価にきわめて有効であるばかりか、積層膜の測定にも適している。そこで、本研究では薄膜の磁化測定的应用として $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 積層膜を対象とすることとした。

第3章 実験

本節では、今回行った研究に関して、その実験方法を記述する。前半では磁化測定に関して、測定原理および測定装置について概説する。後半では、薄膜作製法について記述し、磁化測定を行う前に必要となった、薄膜の評価結果についても記述する。

3.1 磁化測定

磁化測定法は、主に以下のようにその測定方法によって分類される。

- 磁場勾配の存在下で、試料に働く力を測定する方法
- 振動磁場中での測定
- 試料を検出コイル中で振動させて磁束の変化を測定する方法

現在、広く用いられている磁化測定法は、振動磁場中での測定、および試料を検出コイル中で振動させて測定する方法である。前者は、交流磁場中での交流帯磁率の測定として、簡便な測定系で微少な磁化測定が可能であるため、一般的である。その一方、交流特性は磁化の絶対値の決定が容易ではない上、時間的に変動する現象を測定しているため、実験結果の解釈には注意が必要である。検出コイル中で試料を振動させて測定する、直流磁化測定法は平衡状態での測定である上、磁化の絶対値が測定可能である。しかし、直流での測定であるため、感度のよい検出系が必要である。その一つが、SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) を用いた直流磁束計である。

3.1.1 SQUID の動作原理

SQUID は超伝導リングとジョセフソン接合の組み合わせからなる、高感度の磁束センサーである。SQUID は磁束量子 Φ_0 ($\Phi_0 \sim 2 \times 10^{-7}$ Gauss cm^2) の 10^{-4} 程度まで計測することができる。したがって、非常に微少な磁気信号、たとえば生体内の微小磁気信号や、物質の精密な帯磁率の測定が可能である。SQUID には、ジョセフソン接合が一個の rf-SQUID と、ジョセフソン接合が二個の dc-SQUID の二種がある。本研究で用いた SQUID は rf-SQUID で、ここでは、rf-SQUID について概説する。

超伝導リング内の磁束は、超伝導量子 Φ_0 の整数倍の値しかとれない。したがって、外部磁場を加えていっても、リング内の磁束を一定に保つように遮蔽電流が流れる。この遮蔽電流がジョセフソン接合の臨界電流値 I_c を越えると磁束はリング内に入る。リング内の磁束 Φ は、dc-Josephson 効果の表式を用いて、

$$\Phi/\Phi_0 = n - \theta/2\pi \quad \left(\Phi = \frac{ch}{2e}\right), \quad (3.1)$$

で表される。ここで、 θ は位相である。さらに、リング内の内部磁場 Φ は、外部磁場 Φ_e と遮蔽電流 I 、および超伝導リングのリングインダクタンス L_s を用いて、

$$\Phi/\Phi_0 = \Phi_e/\Phi_0 + \frac{L_s I_c}{\Phi_0} \sin \left\{ 2\pi \left(n - \frac{\Phi}{\Phi_0} \right) \right\}, \quad (3.2)$$

となる。したがって、 $2\pi L_s I_c > \Phi_0$ のとき、内部磁束は、外部磁束の多値関数となり、物理的にはヒステリシス現象がおこる。

rf-SQUID は、rf 電源からコイルに高周波電流 (~ 19 MHz) を流し、超伝導リングに高周波磁束 Φ_{rf} を発生させる (図 3.1)。したがって、超伝導リングには直流磁場に対応する磁束 Φ_{dc} と、高周波磁束が印加されることとなる。ここで、 Φ_{rf} を磁束量子 Φ_0 よりもやや小さく選んでおくと、外部直流磁束の大きさによって、ヒステリシスが生じたり消えたりする。ヒステリシスは共振回路にエネルギー損失をもたらすので、共振回路の電圧変化として取り出せる。すなわち、外部から入ってくる直流磁束に対して、磁束量子を周期として共振回路の出力電圧が変化するのである。共振回路の出力電圧はロックイン増幅器を含む積分フィードバックによって、極大値または、極小値に固定される。したがって、そのときのフィードバック電流が超伝導リングに加えられた外部磁束に対応する。

3.1. 磁化測定

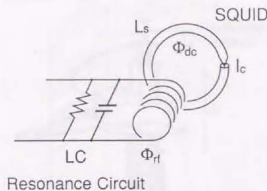


図 3.1 rf-SQUID と rf-SQUID の回路

このようにして rf-SQUID は応答しうる最大磁束変化率、 $\sim 10^5 \Phi_0/\text{sec}$ 磁束分解能 $\sim 10^{-4} \Phi_0$ という、高感度の磁束計として使用できる。

3.1.2 SQUID 磁化測定装置

本研究に用いた磁化測定装置は、Quantum Design 社の SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) を用いた直流磁束計である。この装置の概略を図 3.2 に示した。本装置の構成は、試料の磁化を検出する、検出コイル、検出コイルでの磁束変化を計測する SQUID 素子、クライオスタット、超伝導電磁石、試料移動機構等からなる。

SQUID を用いた磁化測定装置の測定系を図 3.3 に示した。試料は検出コイルの間をステッピングモーターによって上下させ、そのとき検出コイルに生じた磁気誘導電流は、超伝導閉回路による磁束トランスによって SQUID に送られる。試料に印加する磁場を変えるときは、超伝導閉回路の一部にヒーターをかけて超伝導状態を破り、検出コイル内外での磁場が一樣になるようにする。検出コイルに入る磁束と、SQUID リングに入る磁束の比 (磁束変換効率) は、約 1% で SQUID によって検出された磁束変化は、エレクトロニクス系を通じて、磁気モーメントの値に変換して記録される。本研究に用いた磁化測定装置はさらに印加磁場に対して垂直方向の磁化も測定できるよう、検出コイルが設置されている。

測定試料は試料ロッドの先端に固定して、試料導入室に挿入、ヘリウムガスで置換後、クライオスタット内に入れられる。測定はコンピュータによって完全に自

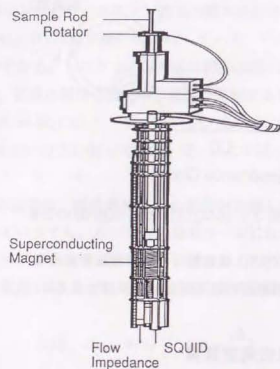


図 3.2 SQUID 磁化測定装置

動化され、測定結果は磁気ディスク上に記録されその後解析を行った。一般的な測定条件は、試料の振動距離 6 cm、測定ステップ数 30、2 回のスキャンを行い測定結果を平均した。

3.1.3 薄膜の磁化測定

薄膜試料の測定は、磁場は膜面に垂直に印加した。したがって、試料の固定はできるだけ磁場に対する垂直性が良いように留意した。そのため、石英の試料ホルダーを作成し、薄膜はホルダーの仕切板上に固定した(図 3.3)。さらに、きわめて小さな磁化も測定可能なように、石英にはできるだけ磁化の小さな材料を選んだ。

測定は、超伝導電磁石の残留磁化ができるだけ小さく、また磁場の均一性が高いよう、高磁場の測定と薄膜の測定は完全に分離して行った。薄膜のように異方性の強い物質を測定する際、磁場の高い均一性が要求される。試料を振動して磁化を測定する方法では、試料の振動する範囲での磁場が不均一であると、異常な磁化が

3.1. 磁化測定

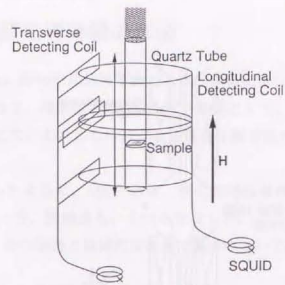


図 3.3 SQUID 磁化測定装置の概略図

測定される。これは、異方性の強い物質ほど顕著で、たとえば検出コイルの軸に対してある傾きを持った磁場は、一般に等方的な物質では検出コイルに垂直な成分のみが印加磁場として寄与するが、異方性の強い物質ではある方向に強く磁化するので測定結果に影響を及ぼす。たとえば薄膜の場合は、膜面に対して垂直に強く磁化するので、異常な磁化を観測することとなる。超伝導電磁石の場合、電磁石を構成している線材の H_{c1} を越える磁場をかけると図 3.4 で示したような磁場が発生する。したがって、このような不均一な磁場の効果を避けるためには試料の移動距離を超伝導電磁石の長さよりも十分短くすることによって、軽減はできるが、精密な測定には超伝導電磁石を一度昇温し、残留磁場を消す必要がある。

図 3.5 は、薄膜の垂直方向の磁化の温度依存性を 5 T 程度の磁場を印加した後、低磁場で測定した結果である。試料の振動距離を短くしてゆくにしたがって、磁場中冷却 (T_c 以上で磁場を印加し冷却しながら測定) の磁化で見られる、異常な常磁性成分は小さくなるのがわかる。しかし、完全に異常な磁化が観測されないにすることは今回用いた測定系では困難で、超伝導電磁石の昇温は不可欠である。本研究ではさらに鉛の標準試料を用いて検出コイル中の地磁気等の測定を行い、ゼロ磁場にするためには残留磁場を打ち消す方向に磁場を印加した。これにより、0.1 Oe 以下の低磁場が達成された。

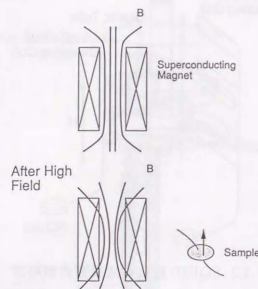


図 3.4 超伝導電磁石のつくる磁場

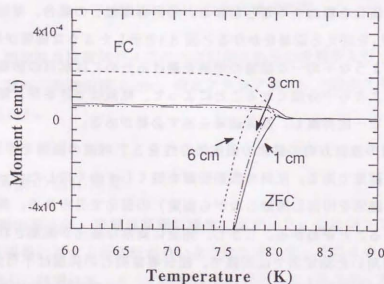


図 3.5 試料の移動距離と、薄膜の磁化の温度依存性

3.2 酸化物超伝導薄膜の作製

本研究の目的は、酸化物超伝導薄膜の本質的な磁化特性を観測しようとするものである。したがって、薄膜は理想的なモデル物質として、できるだけ良質である必要があった。そこで、われわれは数々ある薄膜作製手法のなかから、MBE法を採用した。

概論の節で記したように、MBE法は、酸化物超伝導薄膜の作製手法として、種々の利点がある一方、問題点もいくつか存在した。ここでは、本研究で行ったMBE法について、その特徴と具体的な薄膜作製法について記述する [207]。

3.2.1 MBE装置の概略

図 3.6 に本研究で用いた MBE 装置を図示した。日本真空技術社製の半導体 MBE の改良型である。3 室の真空室より構成され、各室は超高真空仕様の搬送系により結ばれ、試料は搬送系内のトロックによって、大気中にさらすことなく各々の室に導入可能である。このような超高真空中での搬送と、*in situ*での処理、および分析は、ことに酸化物超伝導体のように、表面が不安定な物質では重要である。

次に各室について概説する。

● 成長室 (図 3.7)

薄膜を成長する室であり、システムの中心的な存在である。先にも記したように、本装置は半導体 MBE、ことに Si 用の MBE の改造型であり、構成は半導体 MBE に準拠している。しかし、各装置は酸化物超伝導体作製用に作製されており、以下に列挙する。

1. 分子線源

薄膜の作製上、まず重要なのが安定な金属の分子線源を用いることである。ことに酸化物超伝導体では、構成する金属元素は結晶構造をつくる上で目的の組成に制御されなければならないばかりか、元素によっては超伝導発現に重要な役割を演じており、精密に制御されなければ、良質な超伝導薄膜は得られない。また、構成元素は少なくとも 3 元素以上あるので、これらの複数の元素の蒸着速度を独立に制御しなければならない。

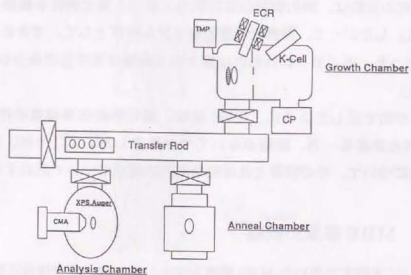


図 3.6 MBE装置

そこで、本研究では比較的安定した蒸着速度がえられる K-cell (Knudsen cell) を用いた。K-cell は半導体 MBE では広く用いられている分子線源で、抵抗加熱式のるつぼ内を飽和蒸気圧に保ち、先端から分子線を引き出すものである。したがって、るつぼを一定温度に制御することにより、

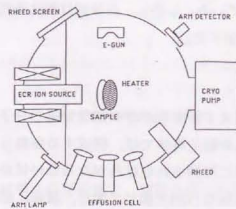


図 3.7 成長室

その蒸気圧に対応した、安定した分子線を得ることができる。

一方、従来の K-cell はるつぼ材料、ヒーター構造などの制限から、最高使用温度は、ほぼ 1200°C 程度であった。したがって、酸化物超伝導体の構成元素である Y などの高融点の材料では電子ビーム蒸発源等が利用されているが、安定した蒸着速度は得られにくい。そこで本研究では新しく開発された高温 K-cell を用いた。最高使用温度は 1800°C で、Y、Pr といった高融点金属も蒸着可能である。るつぼには高温まで耐えられる Ta を使い、耐酸素性が高い Ta ヒーターで線径が 1 mm と比較的太いヒーターを併用することにより、酸素雰囲気中で、安定した蒸着速度を達成している。ちなみに Y, Ba, Pr は融点よりも低温で比較的高い蒸気圧を持つので、昇華によって蒸発する。このような材料では従来 K-cell での安定な蒸発は難しいとされてきた。すなわち、るつぼ内の試料形状が融点を越えていないために個体のまま変化せず、蒸発が不安定になるためである。しかし、今回用いた Ta 性の金属のるつぼでは、熱伝導性がほかのセラミックのるつぼにくらべて優れているために、蒸着速度の安定性と、再現性が得られている。しかし、Cu に関しては Ta のるつぼとの反応が無視できず、使用温度も 1100°C 程度なので従来の PBN のセラミックのるつぼを用いている。

分子線は、可動式の水晶振動子膜厚モニターによって試料位置で測定され、おのおのの金属元素の分子線の強度と K-cell の温度を記録し、その後膜厚モニターは取納し、成膜を行った。

2. 酸素源

さきの概論で記述したように、酸化物超伝導薄膜の MBE による作製上、大きな問題となるのが酸素源に関するものである。本研究では、ECR (Electron Cyclotron Resonance) イオン源を用いた。ECR イオン源は、比較的高い酸素のイオン化効率を持ち、活性酸素源として注目されたが、酸素イオンが酸化物超伝導薄膜の作製にそれほど有効ではないことが明らかになっている。しかし、高密度の ECR プラズマ中で活性化された酸素は、励起された原子状酸素等が多く含まれていると考えられる。

図 3.8 は今回用いた ECR イオン源の概略図である。2.5 GHz のマイクロ

波を放電室内の酸素ガスに照射し、磁場を印加して ECR プラズマを発生させる。酸化物超伝導薄膜作製上、ECR イオン源の最大の利点は、フィラメントなど、酸素に弱い部品が少ないことである。したがって、比較的高い酸素分圧中での稼働が可能であり、耐久性も優れている。一方、ECR プラズマのイオン化率は、酸素ガスの圧力にも依存しているため、今回 2 系統の独立した排気系を用いて酸素分圧を制御した。

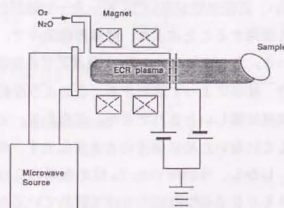


図 3.8 ECR イオン源

また、放電室には 30 V 程度の電圧を加え、酸素イオンを加速して試料にあてた。放電室に加える電圧の効果は、定量的には明らかにされていないが、100 V 程度の加速電圧で、試料のスパッタリングがおこるものと考えられる。さらに、マイクロ波導波管のマッチング、印加磁場の微調整は放電室から電源に流れ込む電流（通常は電子の放出にとまろう 10 mA 程度の微小電流）を測定し、最適化を行った。

3. 排気系

酸化物超伝導薄膜の作製には、排気系にも注意が必要である。RF プラズマによる酸化法などでは、試料付近の酸素分圧を高めるために分子線源と試料との間に仕切板を入れ、独立に排気する。このようにして酸素に弱い分子線源の位置では低い酸素分圧を、試料付近では高い酸素分圧を達成する。今回用いた MBE 装置も、差動排気を行っている。分子線源側は、排気能力 4000 l/s のクライオポンプを使用し、試料側は 350 l/s

3.2. 酸化物超伝導薄膜の作製

のターボ分子ポンプで排気した。差動排気により得られた酸素分圧の差は、試料室側が分子線室側のほぼ 2 倍の酸素分圧となった。このような分圧の差は比較的小さいが、 10^{-8} Torr 台では、分子線源の安定性に酸素分圧が大きく寄与するものと考えられるので、分子線源が 5×10^{-5} Torr 以下に維持されていることは重要である。また、われわれの実験結果から、 $YBa_2Cu_3O_7$ 超伝導薄膜の作製には 5×10^{-5} Torr 以上の酸素分圧が試料付近で必要と考えられるので、今回差動排気によって達成された酸素分圧の差は、非常に効果的であった。さらに、ECR イオン源が試料室側に設置されているため、そこでの酸素分圧がある程度独立に制御できることは、ECR イオン源の酸素分圧と酸素流量の最適化の上で必要不可欠であった。

4. RHEED 他

成膜装置の分析系としては、RHEED および四重極質量分析計が設置されている。RHEED は、電子銃がターボ分子ポンプによって差動排気され、酸素中での使用が可能である。

● 反応室

ここでは、酸素中での熱処理が可能である。本体は石英でできており、ほぼ 1 気圧まで酸素を導入することができ、赤外線輻射加熱により、急速な加熱、および冷却が最高温度 1000°C 程度まで可能である。また、ターボ分子ポンプが排気系として使用され、到達真空度は 10^{-8} Torr 台である。したがって、成膜室から作製された試料を大気にさらすことなく熱処理し、また成膜室にもどしてプロセスを重ねることも可能である。温度は熱電対で測定しているが、あらかじめ、制御用の熱電対を試料にとりつけた熱電対により補正している。

● 分析室

おもに表面分析を行う。測定系は、アルバックファイ社製のダブルバス CMA (Cylindrical Mass Analyzer) 分析装置を用いた、オージェ、および XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 用の表面分析装置である。さらに、Ar イオン銃により、深さ方向の分析も可能である。到達真空度は、 10^{-11} Torr 台で、やはり超高真空の搬送系により、試料を大気にさらすことなく評価可能である。

ことに酸化物超伝導体の場合、Ba等の元素が大気中で非常に不安定なため、このような *in situ*での表面分析は重要である。

以上、本研究で用いた MBE 装置について概略を記述した。薄膜作製装置としては完全なものとは言えないが、現在までに良質な酸化物超伝導薄膜の作製に成功している。次に薄膜の作製条件および、評価結果について記述する。

3.2.2 超伝導薄膜の作製と評価結果

酸化物超伝導薄膜の作製に先だって、まず各分子線源の性能の評価を行った。図 3.9は各 K-cell の設定温度および分子線量である。Y, Pr といった金属元素では十分な分子線量を得るには、1200°C以上の温度が必要で、最高温度 1200°Cの通常の K-cell では蒸着が不可能であることがわかる。さらに、これらの温度-分子線量曲線は、再現性が高い。

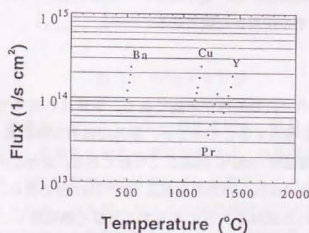


図 3.9 分子線強度と K-cell 温度

K-cell のるつばに充填した金属元素の純度は Cu で 99.999%, Y 99.9 %, Pr 99.9 %, Ba 99%である。Y, Pr で純度がそれほど高くないのは、不純物である希土類の金属元素の分離がきわめて困難であり、さらに、大気中で不安定なためである。さらに Ba は大気中の水分、炭酸ガス、酸素と反応しやすく、高純度なものは得られにくい。そこで、Ba に関しては成膜室に導入する前にはほかの真空装置で K-cell を 200°C程度まで加熱し、冷却後すばやく成膜室に導入した。

3.2. 酸化物超伝導薄膜の作製

K-cell に不純物として残った物質で、C等の比較的蒸発しやすい元素は成膜を重ねるにつれて薄膜への混入は減少する。さらに、蒸気圧の低い金属元素などはるつば内に残るため、K-cellの使用により取り除かれるものと考えられる。

次に ECR イオン源について評価を行った。われわれの用いた ECR イオン源は先にも記したように 2.5 GHz, 200 W のマイクロ波を導波管で放電室に導入し、磁場を印加して ECR プラズマを発生している。われわれは ECR プラズマ中でどのような反応が起こっているかを調べるために、酸素ガスと同様、ECR イオン源に導入した N₂O ガスの四重極質量分析計での測定を行った (図 3.10)。ECR プラズマを発生させることにより N₂O のピークは減少し、代わって NO, N₂, O₂などのピークが増加し、N₂O が ECR プラズマ中でこれらのガスに解離していることがわかる。

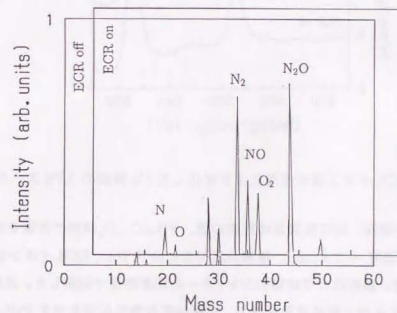


図 3.10 ECR イオン源による N₂O の解離

四重極質量分析計は、ECR イオン源からは離れたところに設置されており、イオン源からのイオンを直接観測しているわけではないので、イオン源の間接的な評価しか行えないが、N₂O の解離が観測されたことから ECR イオン源の有効性が示されたものと考えられる。さらに薄膜の酸化に対する ECR イオン源の効果を調べるため、室温で Cu の単層膜を作製した。図 3.11は、同じ酸素分圧中で蒸着した Cu

薄膜の XPS スペクトルを示している。ECR プラズマを発生せずに作製した薄膜は、ほぼ Cu の金属のスペクトルを示すのに対し、まったく同じ酸素分圧でも ECR プラズマを発生しながら作製すると Cu の 2 価に対応するサテライト構造が現れ、CuO が形成されていることがわかる。したがって、ECR イオン源は 10^{-5} Torr の酸素分圧中での有効な活性酸素源であると結論できる。

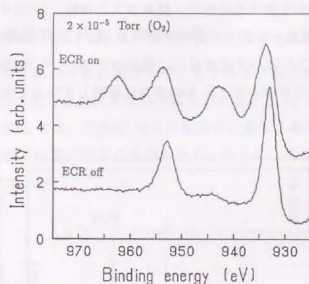


図 3.11 ECR イオン源の使用により変化した Cu 薄膜の XPS スペクトル

MBE の分子線源、活性酸素源の評価の後、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の作製を行った。作製条件は、成膜速度 $\sim 1 \text{ \AA}/\text{sec}$ 、酸素分圧 $\sim 5 \times 10^{-5}$ Torr, ECR イオン源の加速電圧 30 V で行った。膜厚は分子線源のシャッターの開閉時間で制御した。また、本研究では $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ と同じ結晶構造を持ち、半導体的な電気伝導を示す $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の作製も行った。また、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ と $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の積層化も分子線源のシャッター制御で行った。

得られた薄膜の酸化が不十分な場合は、大気中にさらすことなく超高真空中での搬送を行い、反応室において酸素 500 Torr, 500°C の比較的低温での熱処理を行った。これにより結晶構造を破壊せずに良質な超伝導薄膜の作製が可能となった。また、分析室において薄膜の表面分析をやはり大気中にさらすことなく行った。

磁化測定に用いる試料で精密に試料サイズ依存性を測るために、ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) を用いた湿式のエッチングを用い [208, 209]、さまざまなマ

スクパターンを用意して形状を制御した。さらに、エッチングにより薄膜が劣化しないことを、最も小さな径の円 ($\sim 10 \mu\text{m}$) の試料の超伝導特性を測定し、確認した。

第4章 実験結果および考察

本節では薄膜の磁化測定の結果について記述し、考察を行う。薄膜の磁化測定は、測定法自体も薄膜の体積が小さいことから困難を伴うが、同時に測定結果の定量的な解析も、薄膜の大きな形状効果により容易ではない。本研究では薄膜の磁化測定の困難な面を克服し、さらに酸化物超伝導体の物性測定と、積層膜などの材料の評価に磁化測定を応用することを試みた。ここでは、一連の実験結果と、定量的議論を中心に記述する [210]。

図 4.1 は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の磁化の温度依存性を示したものである。ゼロ磁場冷却 (ZFC)、磁場中冷却 (FC) とともに磁場は薄膜に対して垂直に印加されている。

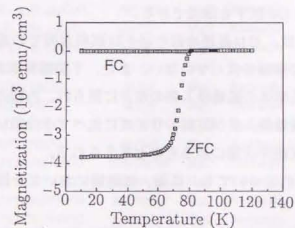


図 4.1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の磁化の温度依存性 (印加磁場 10 Oe)

図 4.1 は一般的な超伝導体の磁化の温度依存性と比べて、磁場中冷却の磁化がきわめて小さいことを除いて、特異なところはないように見えるが、ゼロ磁場冷却の磁化の絶対値はきわめて大きい。また、転移領域の磁化はいわゆる GL 理論から予想される直線的な磁化の温度依存性とは大きく異なる。これらの点を、薄膜の形状効果、および臨界電流特性から定量的に考察した。測定試料の組成、膜厚等は表

1に一覧を示した。

概論にも記したように、超伝導体は異なる温度、磁場領域でさまざまな磁化特性を示す。このことが磁化測定の定量的な解析を困難にしている一つの要因でもある。しかし、注意深く測定領域を分け、議論することにより定量的な解析が可能となった。そこで、本節では、ほぼ完全反磁性と考えられる低温、低磁場中での磁化と、超伝導転移領域、すなわち混合状態での磁化、および磁場中冷却の磁化に分けて考える。次に今回の薄膜の磁化の解析結果を確かめる意味で、他の磁化特性の測定結果との比較を行い、最後に積層膜の測定に磁化測定を応用し、その結果を議論した。

4.1 完全反磁性状態

はじめに低温、低磁場におけるゼロ磁場冷却の磁化について議論する。ゼロ磁場冷却は、ゼロ磁場中で試料を冷却し、 T_c より十分低温で磁場を印加して測定する過程である。ここでゼロ磁場はさきの実験の節で記述したように、本研究で用いた磁化測定装置では0.1 Oe以下を達成できる。

一般の超伝導体では、ゼロ磁場冷却の磁化は試料表面での遮蔽電流による磁化に対応し、試料内部の情報を含んでいない。また、下部臨界磁場 H_{c1} 以下の磁場中では、遮蔽電流は超伝導体の磁場侵入長の深さに限られ、内部の磁束密度はゼロである。したがって、磁場侵入長が試料のサイズに比べて十分短い場合は超伝導体は一樣に磁化した完全反磁性状態にあるものと考えられる。

そこで、薄膜の磁化についても、低温、低磁場において一樣に磁化しているとして解析を試みた。

4.1.1 低温、低磁場

今、試料が一樣に磁化した回転楕円体だと仮定すると、磁化 M は、式(2.3)

$$M = \frac{\chi H_0}{1 + 4\pi\nu\chi},$$

を用いて計算できる。ここで、 χ は試料の帯磁率、 H_0 は印加磁場、 ν は試料の反磁場係数で、薄膜の場合近似的に式(2.4)、

表 1 測定試料一覧

試料名	組成	膜厚 (Å)	基板	形状	層数	作製方法	図
Y1C	YBCO	1800	MgO	Rectangle	1	MBE	1,2,4-10,12,19,37
Y2C	YBCO	600	MgO	Rectangle	1	MBE	37
Y3C	YBCO	1000	MgO	Rectangle	1	MBE	34,35,36
SlE10	YBCO	1800	MgO	10 μ m	1	MBE	3,11,15,16,18
SlE25	YBCO	1800	MgO	25 μ m	1	MBE	3,11,15,16,18
SlE50	YBCO	1800	MgO	50 μ m	1	MBE	3,11,13-16,18
SlE500	YBCO	1800	MgO	500 μ m	1	MBE	20,21
Y1CE10	YBCO	5000	MgO	10 μ m	1	CVI	11
Y1CE25	YBCO	5000	MgO	25 μ m	1	CVI	11
Y1CE50	YBCO	5000	MgO	50 μ m	1	CVI	11
Y1CE500	YBCO	5000	MgO	500 μ m	1	CVI	11
Y1R500	YBCO	1800	MgO	Ring	1	MBE	22-24
P1C	PBCO	1000	MgO	Rectangle	1	MBE	25,26
YP1C	YBCO/PBCO	200/0	MgO	Rectangle	2	MBE	27
YP2C	YBCO/PBCO	200/30	MgO	Rectangle	2	MBE	27
YP3C	YBCO/PBCO	200/60	MgO	Rectangle	2	MBE	27
YP4C	YBCO/P ₁ B ₂ C ₃ O ₇	200/200	MgO	Rectangle	2	MBE	28
YP5C	YBCO/P _{1.145} B _{1.855} C ₃ O ₇	200/200	MgO	Rectangle	2	MBE	28
YP6C	YBCO/P _{1.22} B _{1.78} C ₃ O ₇	200/200	MgO	Rectangle	2	MBE	28
YP7C	YBCO/P _{1.1} B _{1.9} C ₃ O ₇	200/200	MgO	Rectangle	2	MBE	29
YPM1C	YBCO/PBCO	56/28	MgO	Rectangle	20	MBE	30,32-37
YPM2C	YBCO/PBCO	56/56	MgO	Rectangle	20	MBE	30,34,36,37
YPM3C	YBCO/PBCO	90/20	MgO	Rectangle	20	MBE	34,35
YPM4C	YBCO/PBCO	90/70	MgO	Rectangle	20	MBE	34,35,36
YPM5C	YBCO/PBCO	90/120	MgO	Rectangle	20	MBE	34,36
YPS1C	PBCO/YBCO/PBCO	200/200/80	MgO	Rectangle	3	MBE	31
YPS2C	PBCO/YBCO/PBCO	200/80/80	MgO	Rectangle	3	MBE	31
YPS3C	PBCO/YBCO/PBCO	200/50/80	MgO	Rectangle	3	MBE	31
YPS4C	PBCO/YBCO/PBCO	200/90/80	MgO	Rectangle	3	MBE	34

$$\nu \approx 1 - \pi d/2R \quad (d \ll R),$$

与えられる。ここで、 d は試料の厚さ、 R は半径である。ゼロ磁場冷却で測定された大きな磁化 (-10^3 emu/cm³) は、薄膜特有の非常に大きな形状効果によるものと考えられる。我々の成形された試料は、ほぼ 0.1 cm \times 0.1 cm、厚さ 10^{-5} cm である。これらの表式を用い、図 4.1 に示した試料の 10 K における ZFC の磁化から帯磁率 χ を求めると、

$$\chi = -0.079 \sim -\frac{1}{4\pi}. \quad (4.1)$$

を得る。したがって、試料はほぼ完全反磁性状態であると予想される。

4.1.2 試料サイズ依存性

完全反磁性状態にあることを裏付けるためには、さらに磁化の試料サイズ依存性を測定する必要がある。ゼロ磁場冷却の磁化の試料サイズ依存性を図 4.2 に示した。ここで、半径 R は、試料と同じ面積の円の半径とした。この測定では薄膜はへきかいによって整形したので、精密な形状の制御はできない。したがって、測定誤差の大きな結果となったが、明らかに磁化は試料のサイズに比例している。今回、MgO (100) 面を基板として多く用いている。MgO はへきかい性にすぐれ、(010)、(001) 面で容易に割れるため、薄膜の端には欠陥が入りにくいものと考えられる。

試料形状試料が完全反磁性状態にあるとすると、 $\chi = -1/4\pi$ とおけるので、磁化 M は (式 (2.5))、

$$M = -\frac{1}{4\pi} \frac{2R}{d} H_0.$$

ここから、完全反磁性状態にある時、試料の磁化は R に比例することが予想され、実験結果と一致している。

さらに、精密な磁化のサイズ依存性を調べるために、薄膜を円形にエッチング加工したときの磁化のサイズ依存性の測定結果を Fig. 4.3 に示した [209]。MBE 法を用いて作製した薄膜では、ゼロ磁場冷却の磁化は低温で $10 \mu\text{m}$ までほぼ R に比例しており、ここからも一様に磁化したモデルが有効であることがわかる。もっとも小さな試料 ($R \sim 10 \mu\text{m}$) で直線からずれているのは、基板の磁化が影響してい

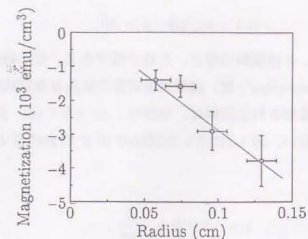


図 4.2 ゼロ磁場冷却の磁化の試料サイズ依存性 (印加磁場 10 Oe、温度 10 K)

るか、あるいは磁場侵入長が酸化物超伝導体の場合比較長いため、このように試料の大きさが小さい時には無視できなくなっている可能性がある。

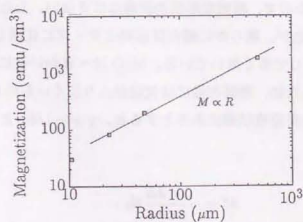


図 4.3 エッチング加工した試料のゼロ磁場冷却の磁化のサイズ依存性 (印加磁場 10 Oe、温度 10 K)

以上のゼロ磁場冷却の結果から、低温、低磁場中において、薄膜の磁化は一樣に磁化したモデルで記述できることがわかる。

4.1.3 磁場依存性

図 4.4 は低温、低磁場における磁化の磁場依存性である。試料ははじめゼロ磁場冷却され、その後磁場を印加して測定した。最大の印加磁場が 10 Oe のときは、ほぼ磁化は可逆的に振る舞うが、50 Oe の磁場を印加すると試料はヒステリシスを示している。酸化物超伝導体も含め、一般の第 2 種超伝導体では、試料内に入った磁束はピン止めされ、それが磁化のヒステリシスの原因となっている。したがって、図 4.4 に示した実験結果より、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜は 50 Oe では磁束が侵入しているのに対し、10 Oe ではほぼ完全に磁場が排除されていることがわかる。試料が低温、低磁場において完全反磁性を示していることをさらに裏付けている結果である。ちなみに 50 Oe は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の下部臨界磁場 H_{c1} よりはるかに小さいが、薄膜の大きな形状効果により、試料の端での見かけ上の印加磁場が増大しているため、磁束の侵入がこのような低磁場でもおこるものと考えられる。

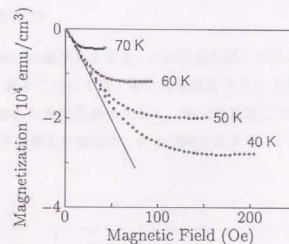


図 4.4 ゼロ磁場冷却の磁化の磁場依存性

一方、試料が完全反磁性状態にないとすると $(|\chi| < 1/4\pi) M$ は、

$$M \propto -\chi H_0, \quad (4.2)$$

となり、 R に比例しないばかりか、薄膜の大きな形状効果による増大もなくなる。したがって、 R に比例し、見かけ上非常に大きな M を持つ薄膜は、完全反磁性状態にあることがここからも裏付けられる。

以上のように、低温、低磁場における薄膜の磁化は一様に磁化したモデルが適用可能で、薄膜はほぼ完全反磁性状態にあることが、形状効果の測定から明らかになった。

4.2 混合状態

さきの節に記したように、低温、低磁場中において、ゼロ磁場冷却で完全反磁性を示す良質な薄膜の磁化は一様に磁化した回転楕円体のモデルで定量的に記述できることがわかった。しかし、薄膜のように形状効果の大きな試料では、試料の端における見かけ上の印加磁場が、形状効果によってきわめて大きくなるので、比較的低磁場、低温において、試料の H_{c1} を越えて磁束は侵入しはじめ、超伝導体は混合状態に達するものと予想される。このとき、ピン止め力のない、理想的な超伝導体では、内部で磁束は格子をくみ、一様な磁束分布をするが、実際の超伝導体では磁束のピン止め力が働き、ゼロでない有限の臨界電流密度を有する試料では、磁束は一様に分布せず臨界電流密度に対応した分布を持つ。したがって、混合状態になった超伝導体は、もはや一様に磁化したモデルは適用できない。

4.2.1 温度依存性

図 4.5 には、磁化の温度依存性を、印加磁場を変えて測定した結果を示している。200 Oe 以下の磁場中においては、磁化は低温になるにつれて飽和するが、200 Oe 以上ではほぼ直線的な温度依存性を示し、磁化は温度に対して T_c まで単調減少している。低磁場で飽和した磁化は、さきに記したように、ほぼ完全反磁性に対応している。

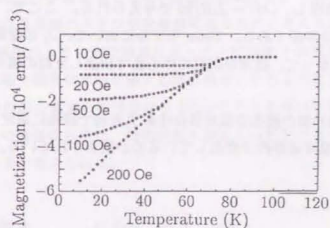


図 4.5 ゼロ磁場冷却の磁化の温度依存性

形状効果が無視できるような、バルクの試料では、磁化の転移曲線の終了温度と開始温度は、それぞれ T_{c1} と T_{c2} という、臨界磁場に対応している。一方、薄膜試料では大きな形状効果のため、状況はもっと複雑である。磁化の転移曲線のオンセットの温度は、形状効果のため、薄膜の端での磁場が大きくなり、磁場を増加させると、急激に低下する。超伝導転移の終了温度は、磁化率が小さい領域では、形状効果がほぼ無視できるため、試料の端における磁場の増加はみられず、したがって、超伝導転移の開始温度にくらべてほとんど磁場の増加に対して低下は見られない。今回、薄膜の磁化を定量的に説明することを転移領域でも試みた。非常に均一な薄膜試料の転移領域における磁化は、Bean モデルを用いて記述できるものと考えられる [57]。この Bean モデルを用いると磁化の温度依存性は式 (2.15) より、以下のように予想される。

$$\frac{dM}{dT} \propto \begin{cases} -(1/J_c^2) dJ_c/dT & T < T^* \\ -dJ_c/dT & T > T^* \end{cases} \quad (4.3)$$

ここで、 J_c は臨界電流密度、 T^* は試料の中心で端から侵入してきた磁束が会出现するときの温度である。ここで、 J_c がほぼ温度に対して直線的な依存性を持っているとすると（このほぼ直線的な臨界電流の温度依存性は、後に述べる残留磁化の測定からも観測されている。）、この Bean モデルを用いた単純なモデルは、磁化の温度依存性の勾配 dM/dT は、 T^* 以下では単調増加し、 T^* 以上では直線的な温度依存性を示すことを予測している。磁束が試料の中心まで到達した時の磁化は、試料の臨界電流密度 J_c に依存し、 $|M| = J_c R/30$ で与えられる。ここで、 R は磁場に対して垂直方向の試料の半径である。Bean モデルにおいて、 J_c の磁場依存性は、無視されている。したがって、磁束が試料の中心まで到達した時の磁化は、温度にのみ依存している。

実際にゼロ磁場冷却の磁化の温度依存性を T_c 近傍で詳細に測定した結果が図 4.6 である。明らかに温度依存性が変化しているのが観測されている。 J_c の温度依存性は一般には、

$$J_c(T) = J_{c0}(1 - T/T_c)^n, \quad (4.4)$$

で近似され、べき n はほぼ 1 か、1 以上の値をとる。したがって、式 (4.3) より予測される温度依存性は、 T^* においてその勾配が最大となる。図 4.6 で観測された温度

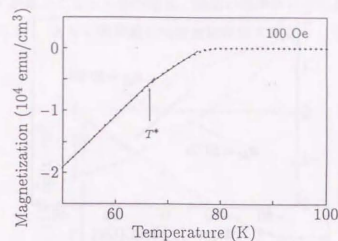


図 4.6 T_c 近傍におけるゼロ磁場冷却の磁化の温度依存性

依存性の変化は、 T^* に対応するものと考えられる。

4.2.2 磁場依存性

さら混合状態の磁化の定量的な議論を行なうため、磁化の磁場依存性を測定した。

図 4.7 は磁化の磁場依存性をいくつかの温度において測定した結果である。実線で示した、完全反磁性からのずれは、非常に低い磁場から観測され、一般的に H_{c1} に対応する磁化のピークはまるまっているように見える。このように、まるまった磁化曲線は、やはり薄膜の大きな形状効果によるものと考えられる。

すなわち、薄膜の大きな形状効果によって、試料端での見かけ上の印加磁場が増大し、低い磁場で磁束は試料に侵入しはじめる。このようにして混合状態に達した薄膜は、その内部の磁束分布はやはり Bean モデルを用いて記述できる。簡単な考察から、磁化の磁場依存性は、磁化が最大値をとったところで磁束は試料の中心まで到達していると考えられる。

4.2.3 残留磁化

混合状態における磁束分布を直接観測する測定法の一つが残留磁化の測定である。残留磁化の測定では、 T_c より十分高温で磁場を印加し、試料を磁場中で冷却、

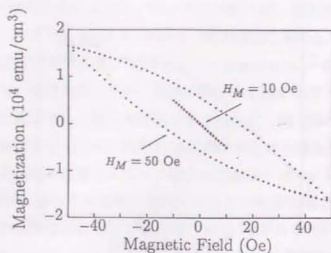


図 4.7 磁化の磁場依存性

その後低温で磁場をゼロにして温度を上げながら測定したものである。残留磁化の測定により、超伝導体内部にピン止めされた磁束を測定することができ、これは試料の臨界電流密度に対応している。残留磁化の磁場依存性を図 4.8 に示した。印加する磁場が 200 Oe 以上で試料の残留磁化は飽和する。このとき、磁束は試料の中心まで到達しているものと考えられる。したがって、ゼロ磁場冷却の磁化で、磁束が試料の中心に到達したときの磁化と符号が逆で、絶対値は等しくなる。この磁化はやはり Bean モデルを用いて記述でき、 $|M| = J_c R / 30$ で与えられる。

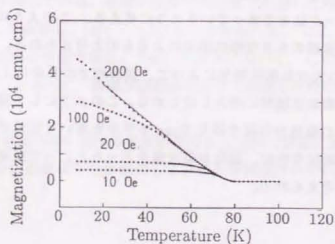


図 4.8 磁場を変化させて測定した、残留磁化の温度依存性

混合状態における磁化を、種々の測定条件で比較するために、磁化の温度依

性の勾配 dM/dT が最大になった時の磁化、磁化の磁場依存性における磁化の最大値を図 4.9 に示した。さらに残留磁化の温度依存性を測定し、その結果も図 4.9 に実線を示した。

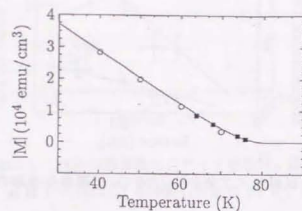
図 4.9 磁化の温度依存性の勾配 dM/dT が最大になった時の磁化 (■)、磁化の磁場依存性における磁化の最大値 (○)、および残留磁化の温度依存性

図 4.9 に示された、異なる方法による磁化測定の結果が、よく一致した曲線上にのるのは、我々の試料では、Bean モデルがよく成り立っていることを示している。また、混合状態における磁化が、温度依存性、磁場依存性、および残留磁化領域にわたって、完全に定量的な議論が可能である異を示している。

4.2.4 試料サイズ依存性

Bean モデルは、試料全体にわたって遮断電流が流れ、一様な電流分布をしている、とした仮定がある。この仮定を薄膜で確認するためには磁化のサイズ依存性を測定すれば良い。我々は残留磁化の試料サイズ依存性を測定しており、測定結果は、図 4.10 に示している。残留磁化は試料の半径に比例し [211]、このことから試料全体にわたって遮断電流が流れており、臨界状態に達していると考えられる。一方、試料が多結晶試料のように、弱結合を多く含んでいると遮断電流は試料全体にわたって流れず、結晶粒といった、狭い範囲でのみ流れる。したがって、残留磁化は、試料サイズ依存性は示さないものと予想される。

さらに精密な残留磁化のサイズ依存性を観測するために、図 4.11 には、エッチ

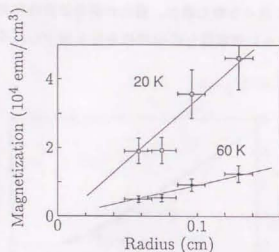


図 4.10 残留磁化の試料サイズ依存性 (200 Oe で磁場中冷却の後、ゼロ磁場で測定)

ング加工した薄膜試料の残留磁化のサイズ依存性を示している。MBE 法を用いて作製し、低温、低磁場中でほぼ完全反磁性を示した試料は明らかに残留磁化は R に比例しており、試料全体にわたって遮蔽電流が流れていると考えられる。このような状況はすべての超伝導体で成立しているわけではない。今回、比較のために CVD 法により作製した薄膜の残留磁化のサイズ依存性を図 4.11 に示している。CVD 法により作製した試料では残留磁化は R に依存していないので、試料は多結晶的な、弱結合により、遮蔽電流は $20\mu\text{m}$ 以下の領域に寸断されていることがわかる。このような試料に対し、Bean モデルを用いて J_c を評価することはできない。

以上の実験結果から、我々は J_c を Bean モデルを用いて計算した。ここで、実際の超伝導体では、もっと複雑な物性パラメータが磁化に影響しているがここではそれらを無視している [7, 212]。先にも記したように、試料が弱結合を含み、遮蔽電流が試料全体にわたって流れないと、Bean モデルにおける試料の半径 R を実際の試料の半径ととれない。しかし、我々の試料では残留磁化の試料サイズ依存性が観測されており、Bean モデルは試料全体にわたって適用できるものと考えられる。図 4.12 には計算された J_c の温度依存性を示している [213]。薄膜試料は非常に高い J_c ($\sim 10^6 \text{ A/cm}^2$) を有しており、ほぼ温度に対して直線的な依存性を示している。

以上、混合状態における磁化は、磁化の温度依存性、磁場依存性および残留磁

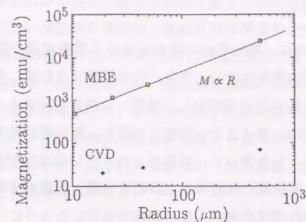


図 4.11 エッチング加工した試料の残留磁化のサイズ依存性。図中 (□) は MBE 法により作製した試料、(●) は CVD 法により作製した試料 (ともに温度 10 K、200 Oe で磁場中冷却の後、ゼロ磁場で測定)

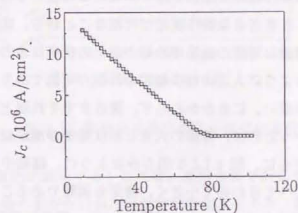


図 4.12 Bean モデルを用いて計算した臨界電流密度の温度依存性

化の測定と、種々の測定方法にわたって矛盾のない測定結果が得られた。したがって、試料全体にわたる臨界状態が、作製した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 薄膜では達成されていると結論できる。さらにゼロ磁場冷却の磁化と同様、精密な磁化のサイズ依存性の測定から、混合状態の磁化に関しても定量的な議論が可能であった。また、他の作製プロセスによる薄膜も比較のために測定した結果、混合状態の磁化が薄膜の質に大きく依存していることが明らかとなった。

4.3 磁場中冷却

ゼロ磁場冷却の磁化は、超伝導体の表面における遮蔽電流の寄与測定しているため、試料内部の情報は得られない。また、完全超伝導であればこのような遮蔽は起こりうる。一方、磁場を T_c 以上で印加し、冷却しながら測定する、磁場中冷却の際超伝導体を示す反磁性は、マイスナー効果とよばれ、超伝導が熱力学的に磁場を排除することに対応する。したがって、試料のどれくらいの部分が超伝導状態になっているか、すなわち、超伝導の体積分率を評価する際、磁場中冷却の磁化の測定が行われるが、酸化物超伝導体の場合、先の概論でも記したように、良質な単結晶でもマイスナー効果は完全反磁性を示さないことが当初大きな問題とされていた。バルク単結晶では、酸化物超伝導体の磁場中冷却の磁化の詳細な研究がなされており、しだいに酸化物超伝導体の磁束の挙動などが明らかになりつつある。一方、酸化物超伝導薄膜の磁場中冷却の磁化は、現在までほとんど研究がなされていないに等しい。しかし、磁場中冷却の磁化が超伝導体の本質的な特性とも言える、熱力学的な特性を反映しており、さまざまな物性測定が可能なることから、比較的大きな面積で良質な結晶の作製が可能な薄膜の磁場中冷却の磁化の研究はきわめて意味深い。また、薄膜では後述するように人工的な多層膜の作製が可能であり、こういった物質系の超伝導特性も興味深い。にもかかわらず、現在までそれほど薄膜の磁化測定の研究がなされてこなかったのは、薄膜の大きな形状効果が測定結果の解析を困難に思わせていたこと、さらに、図 4.1 より明らかなように、磁場中冷却の磁化は、ゼロ磁場冷却の磁化に比べてきわめて小さく、測定も困難であることなどによる。そこで、本研究では、マイクロパターンニングによって、精密に薄膜の形状を制御し、さらに SQUID 磁化測定装置を電磁気的な雑音の少ない状態で注意深く用いることによって、新たに薄膜の磁場中冷却の磁化について詳細な測定と実験結果の解析を行った。

4.3.1 温度依存性

磁場中冷却の磁化の温度依存性を図 4.13 に示した。磁場中冷却の磁化はさきにも記したように、ゼロ磁場冷却の磁化に比べて、きわめて小さく、基板などの磁化が無視できないので、測定は難しい（代表的な値としては、測定される磁化の絶対値がほぼ 10^{-6} emu 程度）。このように、測定される磁化の絶対値がきわめて小さい

4.3. 磁場中冷却

ことが薄膜の磁場中冷却の磁化の測定があまり広く行われていない原因と考えられる。しかし、注意深い低磁場の測定と、電磁気的な雑音の小さな環境での測定により、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の磁場中冷却の磁化は十分測定可能であった。実際に行った対策としては、実験の節で記したように、磁化測定装置の超伝導電磁石に、電磁石の線材の H_{c1} をこえる磁場をかけず、試料測定部での残留磁場と、不均一な磁場を極力おさえた。さらに、測定装置は電磁波を遮蔽する遮蔽室に入れ、外部には電磁気的な雑音の発生源の少ない、はなれた実験棟の一室に設置し、測定も休日、深夜などの、雑音の少ない時間帯に行った。

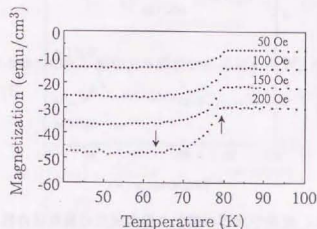


図 4.13 磁場中冷却の磁化の温度依存性

磁場中冷却の磁化の意味するところは、概論の節で記した。理想的な第 2 種超伝導体で超伝導のゆらぎがないものの温度依存性を考える。超伝導体は外部磁場が H_{c2} になる温度、 T_{c2} で超伝導の芽が発生し、超伝導による反磁性が発生する。次に超伝導体は磁束が格子を組んだ混合状態になり、磁束間の距離は温度が下がるにつれて広がり、それに対応して反磁性も増大する。そしてついには外部磁場が H_{c1} に相当する温度、 T_{c1} に至って、内部の磁束は一掃され、完全反磁性状態になる。一方、実際の超伝導体では、まず T_{c2} 以上でゆらぎによる反磁性が出現すること、さらに磁束のピン止め力により（あるいはゼロでない有限の J_c が存在することにより） T_{c1} 以下でも試料内部に磁束は残留する。しかし、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の場合、ほぼ異方的三次元超伝導体と考えられ、低次元系で顕著な T_{c2} 以上でのゆらぎによる反磁性はきわめて小さいと考えられること、さらに T_{c1} 以下では磁束分布が凍結されるため、磁場中冷却の磁化の温度依存性が飽和する温度として T_{c1} が定義できることなどに

より、磁場中冷却の磁化から原理的には超伝導体の物性値である T_{c1} , T_{c2} の測定が可能である。しかし、きわめて小さな磁場中冷却の磁化の温度依存性をどこまで精密に測定することができるかが問題である。図 4.13 では、 T_c 以上でも基板等の磁化が無視できない大きさで観測されているため、詳細な磁場中冷却の磁化の温度依存性を評価するため、磁化の温度変化を温度に対して図示したのが図 4.14 である。超伝導の反磁性による磁化の開始する温度、および飽和する温度が明確にわかる。

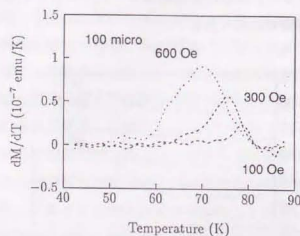


図 4.14 磁場中冷却の磁化の温度変化の温度依存性

これらは、それぞれ T_{c2} , T_{c1} に対応するものと考えられる。すなわち、磁化の温度変化が開始する温度は、測定磁場の程度磁場中ではほとんど変化していない。このことは、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ のきわめて高い H_{c2} に起因しているものと考えられる。また、磁化の温度変化が飽和する温度は、明かな磁場依存性を示しており、これを T_{c1} と考えると、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ のバルク単結晶試料の H_{c1} の測定結果 [7] とほぼ一致する (図 4.15)。

さらに、この薄膜の磁場中冷却の温度依存性が、薄膜の形状によらない本質的な結果であることを明らかにするため、異なる試料サイズの薄膜の磁場中冷却の温度依存性を図 4.16 に示した。試料のサイズを変えても、磁化の温度変化の開始する温度、および飽和する温度はほとんど変化せず、磁場中冷却の磁化の温度依存性は薄膜の形状効果によらない、本質的な超伝導体の特性を測定していることが明らかとなった。

このように、磁場中冷却の磁化の温度依存性で観測された、超伝導転移の開始温度、および終了温度はほぼ単結晶の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ で観測された、 T_{c1} および T_{c2} に

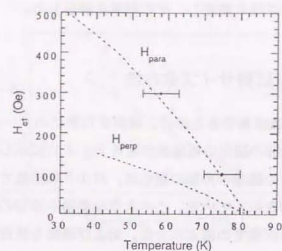


図 4.15 磁場中冷却の磁化の飽和する温度から決定した H_{c1} と、単結晶 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の H_{c1} (破線) [7]

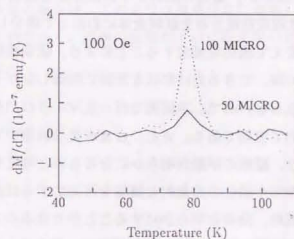


図 4.16 異なる試料サイズの薄膜の磁場中冷却の磁化の温度変化の温度依存性

対応していると考えられるが、基板などが示す磁化の温度依存性がキュリー・ワイス的な温度依存性を示していること、いまだ 10^{-6} emu 程度の磁化の測定では測定誤差、雑音が大きく、超伝導転移の開始温度、終了温度を精密に決定するには至っていない。しかし、単結晶試料の実験結果と半定量的に一致した結果が得られたことから、従来測定が困難とされてきた薄膜の磁場中冷却の磁化が十分測定可能であり、 H_{c1} などの物性値の決定に有効であることが結論できる。

次に、低温で飽和した磁場中冷却の磁化の定量的な議論を行うため、磁場依存

性、及び試料サイズ依存性を測定し、その結果を解析した。

4.3.2 磁場および試料サイズ依存性

さらに、定量的な議論をするために、薄膜を円形にパターニングした試料の低温で飽和した磁場中冷却の磁化の磁場依存性を Fig. 4.17 に示した。先にも記したように、酸化物超伝導体の磁場中冷却の磁化は、バルク単結晶でも磁場、温度に対してきわめて複雑な挙動を示している。このような磁場中冷却の磁化の振る舞いを明らかにするには、混合状態での磁束の分布、および運動を観測する必要がある。しかし、現在の実験手段では、磁束をマクロな領域にわたって観測するのは不可能である。さらに、薄膜の場合、磁場中冷却の磁化がきわめて小さいため、磁束密度分布を後述する RIG 膜の磁区観察から測定する手法も適用できない。

そこで、最も有効なのが、磁化の試料サイズ依存性を精密に測定することである。原理的には磁化は磁束密度分布を試料全体にわたって積分したものであるため、試料サイズを徐々に変えて磁化を測定することにより、磁束密度分布を推定することが可能である。その際、できるだけ形状を正確に制御しながら行わないと、本質的な特性は明らかにならないので、本研究で行ったマイクロパターニングを用いた微細加工技術はきわめて有効である。また、さまざまな磁場中での磁化のサイズ依存性を測ることにより、磁束の挙動が明らかになるものと考えられる。これらの結果は、薄膜の磁場中冷却の磁化の定量的な議論を可能にするばかりか、酸化物超伝導体に特有な磁束の運動、分布を明らかにすることができるので、酸化物超伝導体の物性研究上も重要な課題である。図 4.17 の縦軸は、見かけ上の帯磁率に対応する量、 M/H で図示しているが、明らかに薄膜の径が小さくなるにつれて磁場依存性が大きくなっている。

磁場中冷却の磁化は、バルク単結晶試料でも、試料サイズ依存性、および磁場依存性を持つことが観測されている [70]。図 4.18 は、バルク単結晶試料の磁場中冷却の磁化の試料サイズ依存性である。バルク単結晶では、試料が小さいときにはほぼ完全反磁性を示しているが、試料が大きくなるにつれて次第に磁化の値は小さくなる。このような磁場中冷却の磁化の振る舞いから、概論の図 2.3 に示したように、試料の端から磁束が試料外部に排除され、試料中心付近の磁束密度が高く、試料の端にいくにしたがって磁束密度が低くなっていると予想される。試料内部から外部

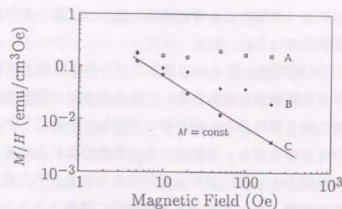


図 4.17 磁場中冷却の磁化の磁場依存性

にわたっての磁束密度の勾配は、やはり Bean モデルで取り扱ったような、臨界電流密度で規定される勾配を示す。このような磁束分布は T_c 以下で凍結され、低温で飽和した磁場中冷却の磁化は、このような磁束分布に対応したものである。したがって、試料サイズが大きくなり、磁束の排除が十分に行えない試料ほど、磁場中冷却の磁化は小さくなる。

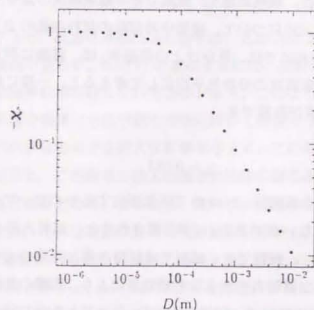


図 4.18 バルク単結晶の磁場中冷却の磁化の試料サイズ依存性 (文献 [70] より)

図 4.17 から明かなことは、薄膜の磁場中冷却の磁化は試料サイズが小さいほど

小さくなっていることである。また、非常に小さな磁場で磁化は減少し、さらに磁場依存性は試料サイズによって異なる。今回測定したもっとも小さな試料では磁化はほぼ磁場依存性を示さなかった。

このような試料サイズ依存性は、図 4.18 に示したバルク単結晶とは完全に逆の振る舞いであり、矛盾する実験結果に思われる。これまでのゼロ磁場冷却、あるいは混合状態での磁化がきわめて単結晶的な振る舞いを示していたことから、このような磁場中冷却の試料サイズ依存性も、薄膜特有の効果を考慮に入れることによって単結晶と同じ磁束密度分布から説明可能なものと考えられる。そこで、本研究では薄膜の大きな形状効果を考慮して、磁束分布を定量的に議論することを試みた。

考察は、バルク単結晶試料の磁束分布 (図 2.3) から出発する。マイスナー効果によって、試料から排除された磁束により、試料端では試料内部と試料外部との間に磁束密度 B の違いが発生する。この B の差は、試料表面における、表面電流によって生み出される。したがって、厳密には試料端で不連続な B の変化は起こり得ず、遮蔽電流の流れている範囲で徐々に B が変化することとなる。しかし、一般に遮蔽電流の流れる領域は磁場侵入長 λ の範囲であるので、磁場中冷却の磁化を議論の対象としているところでは、表面の狭い領域での磁束密度分布は問題とならない。しかし、薄膜の場合、膜厚が薄く、遮蔽できる磁束密度の差もそれほど大きくない。そこで、試料 *SiE50* について、磁場中冷却時の試料内部の B と外部磁場との差を計算した。試料 *SiE50* では、見かけ上の帯磁率 χ は、磁場に対してほぼ一定であり、試料内部での磁束密度の分布を平均化して考えると、一様に磁化したモデル (式 2.3) を用いて χ の値が計算でき、

$$\chi \sim 0.053 \quad (4.5)$$

を得る。この値は、完全反磁性 $-1/4\pi$ の 70% に相当するもので、マイスナー効果としては、決して小さくない値である。 χ が計算されると、試料内部での B が求められる。形状効果が小さく、無視できる試料では試料内部と外部の B の差は外部磁場の 70% となるが、薄膜では特有の大きな形状効果により、実際の外部と内部の B の差は計算の結果、試料 *SiE50* で、印加磁場 5 Oe とするとたかだか 0.03 G である。このように、形状効果の大きな超伝導体内部の B は、帯磁率からの直感的な推察とは大きくかけ離れており、注意深く形状効果を考慮にいれて取り扱わなければならない。実際に超伝導体のマイスナー効果は帯磁率 χ に反映しているので、 B 、すなわ

ち測定結果としての磁化は、直接マイスナー効果の測定にはなっていないことがわかる。薄膜の場合、磁場中冷却の磁化が良質な薄膜で、大きなマイスナー効果を示しながらもきわめて小さい。これは、薄膜の磁化が形状効果によって増大して見えるには、ほぼ完全反磁性に等しくならなければならないことによる。しかし、酸化物超伝導体の場合、磁場中冷却で完全反磁性を示すのは、バルク単結晶でも試料サイズが小さく、印加磁場が弱いときのみである。さらに、薄膜の場合、試料端での磁束密度分布が以下の理由で磁化の値を小さくしている。

試料 *SiE50*、印加磁場 5 Oe で、磁場中冷却時の試料内部、外部の B の差は、ほぼ 0.03 G であることが、一様に磁化したモデルから計算された。ここでは、バルク試料の表面で遮蔽する磁場としては、小さいが、膜厚が薄い薄膜でこの様な磁場を遮蔽することはそれほど容易ではない。磁場中冷却の磁化は、 T_{c1} で飽和すると考えられるので、磁束分布は T_{c1} での臨界電流密度、 J_c によって規定されることとなる。 T_{c1} における J_c を計算するため、混合状態の磁化から求めた J_c の温度依存性と、単結晶での H_{c1} の実験結果 (これは薄膜の磁場中冷却の磁化の温度依存性の結果とほぼ一致している) を用いると、

$$J_c(T_{c1}) \sim 6 \times 10^4 \text{ A/cm}^2 \quad (4.6)$$

を得る。したがって、磁場中冷却の B の変化は、この J_c によって規定される勾配よりも急激には変化できない。0.03 G を遮蔽するには、試料の端から $8\mu\text{m}$ の領域で磁束密度分布が臨界状態に達している必要がある。このように薄膜では臨界状態に達している試料端の領域はもはや磁化測定に於いて無視できるものではない。ことに試料サイズの小さなものでは重大な影響を与える。この効果を磁束の侵入の効果と呼ぶことにすると、この磁束の侵入の効果は実際の磁化の値を低下させ、試料サイズが小さいほど顕著となる。すなわち、試料サイズが小さくなるほど磁化が小さくなると予想され、これは薄膜に対する実験結果 (図 4.17) と一致する。

さらに、磁場侵入の効果を定量的に議論する。試料 *SiE50* で、印加磁場 5 Oe で、磁場侵入の長さが $8\mu\text{m}$ という計算結果を得た。これは、図 4.17 に示した試料の中で最大の半径 ($50\mu\text{m}$) を持つ試料 *SiE50* では、試料の一部にすぎない。したがって、一様に磁化したモデルの適用によって、内部の平均化された帯磁率を計算したことが妥当であることがわかる。計算された帯磁率は、薄膜のマイスナー効果によるもので、今回の測定磁場ではほとんど変化しないものと考えられる。一方、

最も小さな半径 (10 μm) の試料 *SlE10* では、ほぼ全体が磁束の侵入領域となり臨界状態に達しているものと考えられる。これは、さきに記した飽和した残留磁化の類推からも明らかのように磁化は磁場依存性を示さず、一定の値となる。図 4.17 で、試料 *SlE10* が磁場に対してほぼ一定の磁化を示していることは、この類推とよい一致を示している。さらに、この磁化が試料全体が臨界状態に達していることによるものとする、 J_c が磁化から Bean モデルを用いて計算でき、

$$J_c = 2 \times 10^4 \text{ A/cm}^2 \quad (4.7)$$

を得る。試料 *SlE10* においても、磁束分布は T_{c1} において凍結するものと考えられるので、これは T_{c1} における J_c であり、さきの様に磁化したモデルから推定された T_{c1} における J_c とほぼ一致していることがわかる。試料 *SlE25* においては、状況は試料 *SlE10* と *SlE50* との中間であり、磁場が高くなると磁束の侵入効果が大きくなっていることがわかる。

実験的にさらにこれらの複雑な磁束分布を裏付ける結果が、磁場中冷却の磁化のサイズ依存性をさまざまな磁場中に於いて測定した、図 4.19 である。ゼロ磁場冷却、残留磁化で明らかに観測された、試料半径に磁化が比例するといった、単純な相関は観測されておらず、さらに試料サイズ依存性は磁場によって変化している。このことは、Bean モデルが試料全体にわたって成り立っておらず、いくつかの領域にわたって磁束密度の変化が起きていることを示している。具体的には、低磁場中では、磁束の侵入効果が小さく、マイスナー効果によるある一定の帯磁率により、磁化はほぼ一定である。しかし、高磁場で、半径の小さい試料ほど磁束侵入の効果が大きくなり磁化が低下するので、試料サイズ依存性は磁場が高いほど大きくなる。

以上、薄膜の磁場中冷却の磁化の測定結果が、定性的のみならず、定量的に矛盾無く磁束の侵入効果と、 T_{c1} で凍結される磁束分布のモデルによって解析可能であった。このことは、磁場中冷却の磁化の定量的な議論を可能にしていると同時に、酸化物超伝導体の超伝導特性の本質的な測定が行えたことを示している。なぜなら、先にも記したように、磁場中冷却の磁化は超伝導体のマイスナー効果による熱力学的な特性を反映しているからである。一方、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 薄膜の磁場中冷却の磁化がきわめて小さいのは、磁束のピン止めにより、帯磁率が完全反磁性からずれること、磁場侵入が試料の端で無視できないことが、形状効果による磁化の増大を無くし、ゼロ磁場冷却等の磁化に比べて測定値がきわめて小さくなっていったと考えられた。

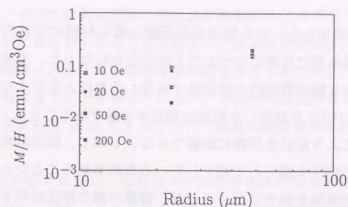


図 4.19 磁場中冷却の磁化のサイズ依存性

したがって、このような領域では試料の形状効果を無視して、超伝導体特有の物性を測定できるものと考えられる。そのひとつが図 4.13 で磁化の転移の開始温度、終了温度から得られる、 H_{c1} 、 H_{c2} である。今回の測定では、 H_{c2} の測定に必要な高磁場での測定や、 H_{c1} の測定に必要なだけの測定精度は得られていないが、さらに測定系を改造することにより、詳細な物性測定が可能になると思われる。

4.4 その他の磁化特性

前節までの実験結果から、酸化物超伝導薄膜の磁化特性の定量的な議論が、さまざまな温度、磁場領域で可能になったことを明らかになった。薄膜の磁化測定は単独できわめて有効な超伝導特性の評価法である。それはさまざまな条件下での測定が可能なこと、SQUID を利用した精密な測定が可能であることによる。また、薄膜はパターニングにより形状を精密に制御できる。しかし、磁化測定があくまで試料全体にわたっての特性を積分して測定している方法であることから、磁束密度分布に関連する他の測定法を併せて行うことが、薄膜の磁化測定結果を補足するのに必要である。本研究では特殊なパターニングによる磁化測定を行い、酸化物超伝導薄膜のさらに詳しい磁化特性を議論した。

4.4.1 薄膜のパターニングによる磁化測定

磁化が、試料の測定する断面における磁束密度の積分値に相当することから、試料の局所的な特性を評価することができないことは先に記した。本研究において用いた試料は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の単結晶的な薄膜であり、試料は膜面にわたってほぼ一様であるため、磁化測定から本質的な試料の特性が観測できたとと言える。しかし、試料が均一でない場合などには、磁化がすべての試料部分の特性を平均化してしまうために、磁化測定の解釈はきわめて難しく、本質的な特性の評価も困難である。この一例が薄膜の形状効果の測定結果である。MBE 法によって作製した薄膜は、試料の形状に対して、磁化が比例し、試料が均一であることがわかるが、一方、CVD で作製した試料では、明確な磁化の試料サイズ依存性がなく、粒界などによって、薄膜の特性が制限されていること、すなわち、局所的な薄膜の特性が一様ではないことを示していた。

このように一様でない試料を磁化測定によって評価するには、たとえば多結晶試料などの場合、形状を結晶粒以下にすれば粒界の影響を受けない特性が観測できるし、粒界の特性を観測するためには、粒界が横断するような経路を作って特性を測ればよい。一般に酸化物超伝導体の結晶粒はほぼ $10\mu\text{m}$ の程度であるから、十分パターニングによって形状を制御できる。

また、均一な薄膜でも局所的な情報は重要である。先の節で記したように、薄膜の磁束密度の分布を測定すると、Bean モデルの前提となっている直線的な分布

と異なり、複雑な場所依存性を示していることがわかる。その一つの要因が、 J_c が磁場に依存し、そのため磁束密度に違いがある場所で J_c が異なり、結果として磁束密度分布の勾配に変化が生じることである。このような効果は、ことに印加磁場が弱い場合、試料端付近では印加磁場程度の磁場があるのに対し、試料の中心付近では実効的に磁場がほとんどかかっていない、といった状況が考えられる。したがって、低磁場の測定から Bean モデルを用いて薄膜の臨界特性を評価するには困難が伴う。

このような困難を克服し、低磁場での薄膜の臨界特性を測定するには、局所的な測定、すなわち、パターニングによる形状の制御を行った上での磁化測定が有効である。本研究では、図 4.20 に示したような、リング状に薄膜を加工し、その磁化特性を測定した。図 4.20 に示したように、このようなリング状の薄膜では、印加磁場と、試料の内側の磁場の差が小さく、試料内部における磁束密度の違いが無視できる。このような試料では必然的に測定される磁化も小さいが、SQUID 磁化測定装置などの精密な測定装置を用いることによって、十分測定が可能である。

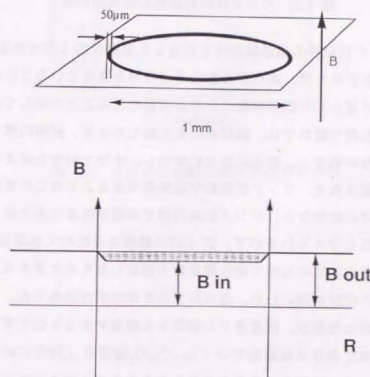


図 4.20 リング状試料の形状と磁場の分布

図 4.21 は、このリング状試料の磁化の温度依存性である。磁化はゼロ磁場冷却

から磁場を印加し、温度を上昇させながら測定しているが、ある温度から急激に磁化の変化が観測されている。この温度が薄膜の J_c が 10 Oe の磁場を排除できなくなった温度である。

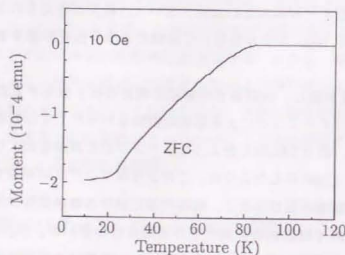


図 4.21 リング状試料磁化の温度依存性

さらに、リング状試料の磁場依存性を測定した結果が図 4.22 である。ここでも、磁場の变化を反転させた際、磁化が急激にその符号を変えていることがわかる。これは、試料内部でほとんど磁束密度の分布が無視できることを示している。一般に十分大きな断面を持つ試料では、磁場变化を反転したとき、試料内部で磁束密度分布が折り返す部分が発生し、磁化は徐々に変化し、やがて符号を変える。このような複雑な磁束密度分布を、リング状試料では無視できることをこの実験結果は示している。これまでの結果から、リング試料内部での磁束密度の変化は、印加磁場に対して無視できると考えられるので、図 4.22 の結果はきわめて低磁場の J_c 特性を、単結晶的な薄膜においてはじめて磁化測定から測定したものと考えられる。低磁場での磁束は、その密度が薄いため、磁束同士の多体効果が無視でき、ピン止め力の磁束に与える純粋な効果が、低磁場での測定から観測できるものと考えられる。その意味で、本研究における低磁場での $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 薄膜の J_c 特性の結果は、酸化物超伝導体のピン止め力に関する重要な知見を与えるものと考えられる。

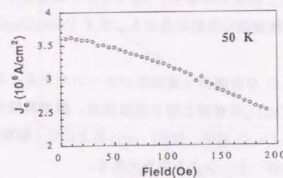
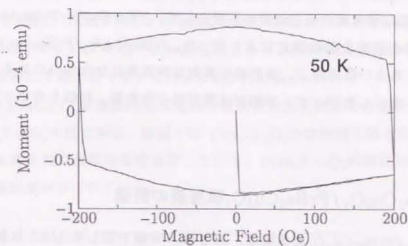


図 4.22 リング状試料の磁化の磁場依存性

4.5 超伝導積層膜

本研究では超伝導薄膜の磁化測定的应用として、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 積層膜の超伝導特性の測定を磁化測定により行った。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 積層膜は、基礎物性、あるいは应用上、きわめて重要な物質系になりつつあることをさきの概論で記した。したがって、本節では積層膜の作製法、評価も含めて詳しく記述する。

4.5.1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 積層膜の評価

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 積層膜は、第2章、実験で記したMBE装置を用い、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 単層膜とまったく同じ条件で作製した。積層構造の作製には、Ba, Cuおよび酸素を連続的に基板に照射しながら、Y, Prの分子線源のシャッターを開閉することにより作製した。積層膜の作製に先立ち、まず $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 単層膜の作製を行った。

図4.23は、 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 単層膜のx線回折パターンである。基板はMgO(100)面を用いており、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 単層膜と同じ基板温度、酸素雰囲気中で作製している。 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 同様、MgO(100)面上にはc軸配向した成長を行っていることがこのx線回折パターンより明かである。

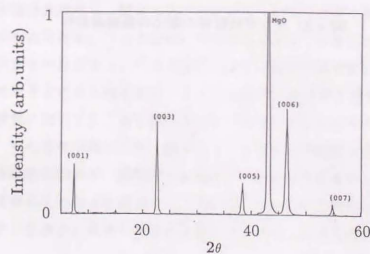


図 4.23 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 単層膜の x 線回折パターン

$\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ で特徴的なことは、(002),(004)に指数付けされるピークが見えないことである。これは後で $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ との積層化の際、格子定数を $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 独立に決定することを可能にしている。図4.23より得られる $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の格子定数は、 $c \sim 11.7 \text{ \AA}$ で、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ よりもPrのイオン半径がYよりも大きいことを反映して若干長くなっていることがわかる。

次に $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 単層膜の電気抵抗の温度依存性を測定した結果を図4.24に示す。 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の抵抗率は、室温では $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ とほぼ同じ値を示すが、低温で増大する半導体的な温度依存性を示している。 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の物性についてはさまざまな実験結果が示されている。

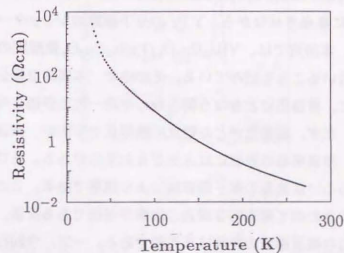


図 4.24 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 単層膜の電気抵抗の温度依存性

今回 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 単層膜に関して行った物性測定は電気抵抗の温度依存性のみであるが、この温度依存性は、単結晶試料で得られている電気抵抗の温度依存性に類似している[188]。 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の電気伝導は、磁性不純物等の散乱によるホッピング伝導とする見方が有力である。したがって、 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の電気抵抗の温度依存性、および単結晶等における物性測定の結果から、 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ は常伝導金属として考えるのが妥当である。すなわち、超伝導層と積層化した場合、概論で記した分類ではS/Nに属するものと考えられる。

しかし、 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の物性が、この系が単純な金属ではないことを示している。このような異常な金属を超伝導体と積層化したときの効果は、明かではない。こ

とに、 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の物性は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ との積層化で、層の膜厚を薄くしていたときに問題となるであろう。すなわち、膜厚が結晶格子の程度の厚さになると、 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 層で超伝導を破壊している磁性、あるいはキャリアの濃度の変化が、となりの $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 層にも影響すると考えるのが自然であり、結晶的に完全な界面を作製したとしても、物性的にみれば界面はぼやけていることとなる。したがって、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 界面に関して、従来の近接効果の表式を適用するには、十分な注意が必要である。しかし、現在良質な極薄膜の作製が可能になりつつあり、また、*c*軸配向膜だけでなく、*a*軸配向膜の作製も可能となっており、新たな現象の観測がなされることが期待されている。

次に $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ と $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の積層化を行った。先にも記したように積層化は Ba, Cu を連続的に蒸発させながら、 Y, Pr の分子線源のシャッターを閉鎖することにより作製した。本研究では、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 積層膜の超伝導特性の評価に磁化測定を用いることを試みている。その中で、本質的な超伝導特性の観測を目指したと同時に、積層化にともなう何らかの不均一性の評価も可能なものと考えられる。そこで、まず、積層化がどの程度の膜厚まで可能か、表面の被覆効果の測定から評価した。積層構造の評価にはさまざまな手法がある。たびたび行われるのが薄膜の断面、あるいは表面の電子顕微鏡による観察である。この方法では、結晶格子に至るまでのきわめて微視的な構造の観察が可能である反面、局所的な観察であるため、マクロな積層構造の評価は不可能である。一方、今回行ったx線光電子分光(XPS)による被覆効果の測定は、比較的マクロな領域(数 mm^2 程度)にx線を照射し、放出される光電子の脱出深さが数Åであることを利用して、表面に厚みわたっている物質を測定する方法である。したがって、光電子の脱出深さ以上の厚みでの積層構造の評価が可能であり、さらに比較的広範囲での測定となる。この手法の欠点は光電子の脱出深さより薄い領域での評価ができないこと、定量的な議論が難しいことなどである。

図4.25は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 200 Å上に $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ をさまざまな膜厚で積層したときの表面のXPSスペクトルである。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の膜厚が30 Å程度で下地のYのピークが観測されている。光電子の脱出深さの推定は物質によって異なり、厳密には難しいが、一般に図4.25程度の束縛エネルギーの光電子の脱出深さは10 Å程度と考えられるので、30 Åよりは短く、実験結果から積層膜は30 Åでは完全な層を形成できないものと考えられる。このような層の不完全性は、さまざまな原因か

考えられる。拡散による混合、薄膜成長時における三次元的な核生成、薄膜表面における析出物等である。どの効果が層状構造の不完全性をもたらしているか、結論するには薄膜の成長過程などの詳細な検討が必要であり、酸化物超伝導薄膜の成長技術を開発する上でも重要な研究課題であると考えられる。今回用いた基板は $\text{MgO}(100)$ 面であり、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ との格子の整合性は、それほどよくない。したがって、このような基板の効果も積層構造の不完全性には無視できず、後で示すように格子の整合性の良い他の基板を用いると、被覆効果は改善されることが観測されている。

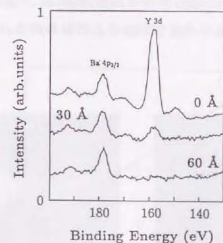


図4.25 XPSによる、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 上、 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 層の被覆効果の測定結果

一方、60 Å以上ではほぼ完全にYのピークが消失しており、この程度の層厚において、はじめて下地の層を完全に被覆したと考えられる。このような測定は、ことにトンネル効果の測定など、完全な層状構造が必要な場合にはきわめて重要な測定である。しばしば層状構造の欠陥が測定結果に影響し、本質的でないスペクトルが観測されることがある。

次に $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ と $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の格子の整合性について考える。先にも記したように、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ と $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ では、YとPrのイオン半径の違いを反映して、 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の方が格子定数が長い。一方、 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ では、PrがBaのサイトに置換することができる[219, 220]。この際、低い置換量では、Baのイオン半径に比べPrのイオン半径は小さいこと、さらにBaが2個、Prが3個、あるいは4個であり、BaのPrによる置換によって電荷を中性に保つため酸素を多く取り入れる、と

いった効果により、格子定数は Pr 量を増やすにしたがって縮むことが予想される。

そこで、今回 MBE 法の特徴である、精密な組成制御と分子線の安定性を利用して、分子式で表せば、 $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ となる、Pr 過剰の薄膜を作製し、その格子定数の変化を測定した。その結果が図 4.26 である。比較のため、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 上に $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ を同じ膜厚だけ積層した。基板は MgO (100) 面を用い、作製条件は他の薄膜と同じである。図 4.26 は、積層膜の x 線回折から計算した格子定数を、Pr の過剰量、 x を変化させたときに測定した結果である。 $x = 0$ 、すなわち、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 、 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の時には、先にも記したように、Y と Pr のイオン半径の差を反映して、 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の方が格子定数が長い。一方、図 4.26 から、 x を増やしていくと次第に格子定数が一致してゆくことがわかる。

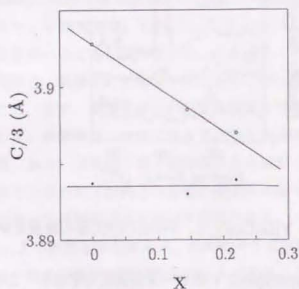


図 4.26 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ 積層膜の格子定数 c

この傾向をさらに定量的に見るため、この積層膜の c 軸の格子定数を x に対して測定した結果をやはり図 4.26 である。 x が増加すると、格子定数のずれが小さくなるのがわかる。このように、ほぼ完全に c 軸配向した薄膜で、通常の x 線回折測定から得られるのは c 軸の格子定数のみであり、積層化の際重要なのは、薄膜の面内方向である、 a 、 b 軸の格子定数である。しかし、 x が小さい領域では $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ は、 c 軸方向とともに、 a 、 b 軸方向も縮むものと考えられる。したがって、図 4.26 の結果は、定性的に積層膜の格子の整合性を観測した結果と結論できる。ちなみに、さらに x を増加させると、ついには a 、 b 軸の差が縮まり、結

晶は tetragonal に変化する。このような領域ではかえって $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ との格子の整合性は悪くなると考えられるが、一方、積極的に界面に応力を発生させたり、人工的に格子の欠陥を導入することなど、さまざまな応用が考えられる。本研究ではじめて $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の格子定数の制御を薄膜で実現することができ [152]、この系の興味深い特性が明らかになった。

次に $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 積層膜のエピタキシャル成長を確認するため、RHEED 観察を行った。図 4.27 は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 2 層膜を成長後、その表面の RHEED パターンである。ストリーク状の回折パターンが観測されており、平坦な薄膜が成長していることがわかる。さらに基板の結晶に対応した成長がみられ、概してエピタキシャル成長していると結論できる。

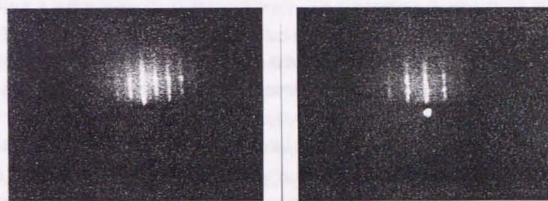


図 4.27 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 2 層膜の RHEED 写真 (左 (100) 入射、右 (110) 入射)

しかし、ストリーク状の回折パターンの中に若干点状の構造が見える。このことは、薄膜に三次元的な凹凸があることを示唆しており、先の XPS の測定で見られた、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の数格子に相当する層状構造の乱れに対応するものと考えられる。

2 層膜での構造、平坦性が評価できたところで、次に多層化を試みた。作製は先にも記したように Y と Pr の分子線源のシャッターを一定の周期で開閉することにより積層構造を薄膜に導入した。図 4.28 は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ と $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ を異なる周期でそれぞれ 10 層ずつ積層した多層膜の x 線回折パターンである。単層膜と同

じ、(001)ピークは、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ と $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ のx線回折パターンの重ね合わせになっており、やはり強くc軸配向している。

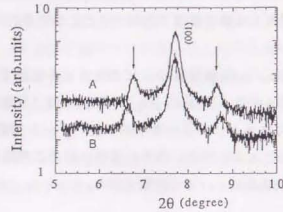


図 4.28 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 多層膜のx線回折パターン

さらに、x線強度を対数で表示すると、(003)ピークの両側にサテライトピークが観測されていることがわかる。このサテライトピークは、積層構造に対応するので、積層周期 D は、サテライトピークの位置 θ_1 とx線の波長 λ 、から計算され、

$$D = (\lambda/2)\{1/[\sin \theta_1 - \sin \theta_{1+1}]\} \quad (4.8)$$

より得られる。積層周期 D は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 積層膜の場合、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ と $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の層の層厚の和となる。この表式から得られる層厚、すなわち膜厚は、他の膜厚測定法、たとえば触針式の膜厚計等に比べて格段に精度のよいものである。計算された積層周期は、 $D \sim 112 \text{ \AA}$ (sample A)、 $D \sim 84 \text{ \AA}$ (sample B)である。

このようなx線回折の結果から、積層構造が分子線の切り替えによって作製できたことを示している。しかし、図 4.28のようなx線回折パターンは、薄膜に周期構造が存在することを示すもので、かならずしも完全な積層構造が達成されたことを示すものではない。本研究で行った作製法は、すべての分子線を同時に基板に蒸着する、同時蒸着である。したがって、薄膜の成長課程にもよるが、YとPrの切り替えの際、成長中の結晶では、YとPrの原子が混合することは避けられない。したがって、この効果により本質的に今回作製した積層膜には界面のぼやけが存在する。さらにさきの2層膜のXPSの測定結果から、数 10 \AA の層状構造の乱れがある

ことにも注意しなければならない。今回、x線回折、およびXPSによる測定により、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 積層膜の構造的な特性が明らかになった。

4.5.2 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 積層膜の磁化特性

前節で $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 積層膜の作製と、構造について記述した。本節では磁化測定を中心として、積層膜の超伝導特性の測定結果について記述する。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ と $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の積層化で、はじめに注目されるのが、 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ をバッファー層として利用し、良質な $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 薄膜を作製する試みである。 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ と同じ結晶構造を有し、理想的な基板と言える。したがって、他の酸化物基板の上に $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ を積み、 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ をバッファー層としてその上に $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ を成長させる。すると、酸化物基板との格子の不整合等による欠陥は $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 層にのみ存在し、その上に成長した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 層が良質な結晶成長をするものと予想される。さらに、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ は、炭酸ガス、水蒸気等にふれると、試料表面が変質する恐れがあり、表面の変質をさけるためにも $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ を $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 上に覆うことが考えられる。すなわち、 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ でサンドイッチすることによって $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の良質な薄膜、ことに数格子単位のきわめて薄い極薄膜を作製することができる。

図 4.29は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 層を、 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ではさんだ3層膜の超伝導特性の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 層厚依存性を磁化測定を用いて評価した結果である。 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 層の厚さはすべて一定で、 MgO 基板上にまず 200 \AA の $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ を成長させ、その後 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 、 80 \AA の $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 、という順序で積層膜を作製した。超伝導転移温度 T_c は、超伝導による反磁性の出現し始めるオンセットの温度とし、磁化は $T_c/5$ における値を用いた。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 層が薄くなると、超伝導特性は次第に劣化する。そして、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 層の厚さが 50 \AA 程度になると、 T_c が急激に減少する以前に磁化が急激に減少している。

一般に、超伝導薄膜の超伝導特性は、薄膜の膜厚が薄くなるにしたがって、薄膜にさまざまな欠陥が導入されることにより、劣化する。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 薄膜についても、図 4.29のような超伝導特性の膜厚依存性は、概してこのような欠陥の導入によるものと考えられる。超伝導特性を本質的に変化させるためには、概論でも記したように、コヒーレンス長程度の長さで超伝導体の状態を変える必要があるが、酸化

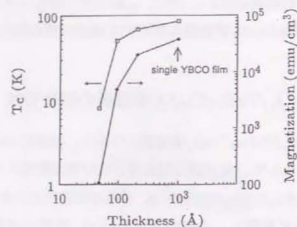


図 4.29 YBa₂Cu₃O₇/PrBa₂Cu₃O_{7.3} 層膜の超伝導特性の YBa₂Cu₃O₇ 層厚依存性

物超伝導体の場合、コヒーレンス長が結晶格子程度で、きわめて短いため、数 100 Å での超伝導薄膜の超伝導特性の膜厚依存性は、本質的なものとは考えにくい。

一方、超伝導特性が急激に劣化する 50 Å 程度では、MgO 基板を用いた我々の薄膜ではもはや完全な層状構造が形成されているとは考えられない。このことは、磁化が急激に減少していることから推定される。すなわち、積層構造がくずれ、薄膜が面内で寸断されると、磁化は形状効果を反映して、急激に減少する。しかし、薄膜を寸断している長さが、超伝導のコヒーレンス長よりも長い場合には、 T_c 等にはそれほど影響を与えない。このような効果は、電気抵抗の測定では、超伝導状態になる電流経路が形成され、薄膜全体の均一性を評価することはできない。その意味で、図 4.30 は、磁化測定によって薄膜の均一性が評価できることを示す一例であり、XPS による表面分析の結果 (図 4.25) と対応している。

次に多層膜の超伝導特性の結果について記述する。先の節で記したように、MBE 法を用いて、良質な YBa₂Cu₃O₇/PrBa₂Cu₃O₇ 多層膜をシャッター制御により作製した。図 4.30 は、多層膜の磁場中における電気抵抗の温度依存性である。多層膜に平行な磁場中では電気抵抗の磁場依存性はほとんど見られないのに対し、垂直方向の磁場中では顕著な磁場依存性が観測されている。このような大きな異質性は、YBa₂Cu₃O₇ のバルク試料では観測されないものであり、YBa₂Cu₃O₇ 層の薄膜化の影響と考えられる。概論でも記したように、一般に超伝導、常伝導多層膜に平行に磁場を印加すると、磁束はよりエネルギーの低い常伝導層に偏在しようとする。このことにより、超伝導層に実効的に印加される磁場は小さくなり、多層膜全体としては、臨

界磁場等の臨界特性が向上する。図 4.30 の結果は、まず、YBa₂Cu₃O₇/PrBa₂Cu₃O₇ 積層膜の平行方向の磁場中における臨界特性が向上したことが一つの要因と考えられる。

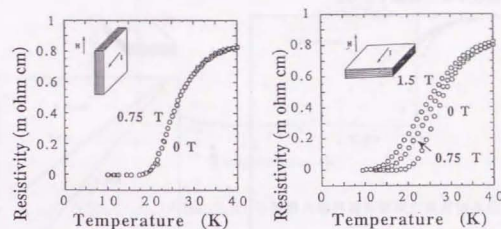


図 4.30 YBa₂Cu₃O₇/PrBa₂Cu₃O₇ 多層膜の磁場中における電気抵抗の温度依存性

一方、酸化物超伝導体の磁場中における電気抵抗の温度依存性は、磁束の熱的な活性化課程による運動と深くかかわっているものと考えられている。図 4.30 から予想されることは、YBa₂Cu₃O₇/PrBa₂Cu₃O₇ 多層膜では、バルクの YBa₂Cu₃O₇ に比べ、平行方向の磁場中では磁束の運動は抑制される一方、垂直方向の磁場中では逆に磁束の運動が盛んになっているものと考えられる [222]。多層膜に平行方向の磁束の運動は、YBa₂Cu₃O₇ と PrBa₂Cu₃O₇ の界面がなんらかの磁束のピン止め中心になっていると考えると説明が可能であるが、さきに記した臨界磁場の向上も寄与している可能性がある。したがって、水平方向の磁場中における積層膜の特性を明らかにするには、さらに詳細な実験が必要である。

多層膜に垂直な磁場中での磁束の運動の活性化エネルギーを見積るため、アレニウスプロット ($\log R - 1/T$) を Fig. 4.30 の結果に関して行った (図 4.31)。磁束の単純な熱活性化課程を仮定すると、アレニウスプロットで、直線的な関係が予想されるが、今回の測定でも低い抵抗の領域、いわゆる電気抵抗の転移の終了温度付近で、直線的な $\log R$ と $1/T$ の関係が観測されている。ここから、活性化エネルギー U_0 を見積ると、 $U_0/k_B \sim 150\text{K}(1.5T)$, $100\text{K}(0.75T)$ を得る。これらの活性化エネルギーは、YBa₂Cu₃O₇ バルク単結晶で得られている値 10^5K [169] に比べるときわ

めて小さい値であり, Bi系の活性化エネルギー程度である。多層膜に水平方向の磁場中での電気抵抗の温度依存性が磁場の印加に対してあまり変化しないことを考え合わせると, 積層膜で磁束の運動に関して $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ /バルクにはない, 大きな異方性が存在すると結論できる。

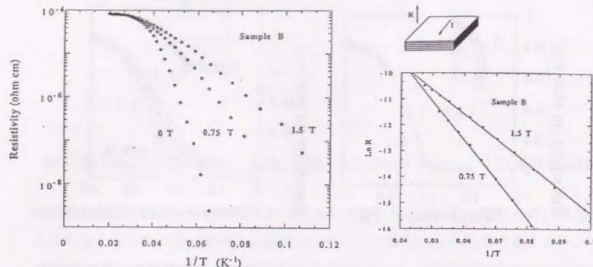


図 4.31 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 多層膜の磁場中における電気抵抗の温度依存性 (アレニウスプロット)

このような強い異方性は, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の層がきわめて薄いことによるのか, あるいは多層化によるものか, これらの実験結果より結論はできない。しかし, 应用上, 極薄膜の単層膜では臨界電流等の臨界特性が, 薄膜全体としてそれほど大きな値をとれないことから, 多層膜にする必要があると考えられ, このような多層膜における人工的な異方性の導入は, 应用上重要な実験結果である。

次に, 磁化測定から計算される臨界電流特性について測定と解析を行った。図 4.32は, 多層膜に垂直方向に磁場を印可し, 十分低温で磁場をゼロにしたときの残留磁化の温度依存性から, Bean モデルを用いて臨界電流密度 J_c を計算した結果である。 T_c の挙動は, 先に示した磁場中冷却の磁化の温度依存性からも明らかになったように, $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 層の厚い試料で T_c が低くなっている。しかし, J_c の値は, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 層がきわめて薄いにも関わらず, 比較的高い値を示している。このことは, 多層膜に於いて, 弱結合などの臨界電流密度を大幅に低下させる構造的な要因がなく, 良質な薄膜であることを示している。

一方, J_c の温度依存性は多層膜では低温ほど温度に対して変化が激しい。 J_c 温度依存性をさらにくわしく見るために, 規格化された温度 $t = T/T_c$ を用いて, 多層

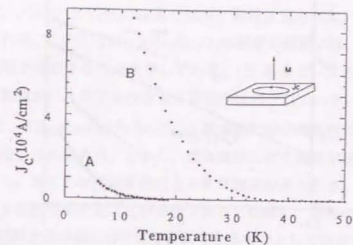


図 4.32 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 多層膜の臨界電流密度の温度依存性

膜, 単層膜の J_c の温度依存性を計算した結果が, 図 4.33である。この結果から, ほぼすべての薄膜が以下の温度依存性を示していることがわかる。

$$J_c \propto (1-t)^n \quad (4.9)$$

ここで, n は薄膜に依存している定数である。 n は, 比較的厚い単層膜ではほぼ 3/2 であることが実験的に明らかになった。このような J_c の温度依存性を説明するため, さまざまな計算がなされているが [221], J_c はきわめて試料依存性が強いので, 確定的な結論は得られていない。一方, 今回の実験結果では, ほぼ単結晶的な薄膜に関して系統的な温度依存性が観測された。すなわち, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の膜厚が薄い試料ほど臨界電流密度は相対的に低くなり, それにともなって, べき n は大きくなっている。これまでの多層膜のさまざまな結果から, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 層の結合が弱い多層膜で, 熱的な磁束の運動が顕著になっている。このことが J_c の温度依存性と関連していることは十分考えられることであり, 単結晶的な薄膜に於いて, J_c の値のみならず, その温度依存性も磁束の熱的な活性化課程に依存していると推定される。

4.5.3 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 積層膜の磁場中冷却の磁化

先にも記したように, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 積層膜は近年さかんに研究されるようになった。 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ は, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ とまったく同じ結晶構造を取りなが

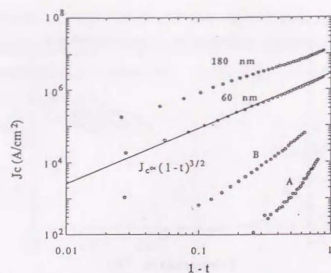


図 4.33 YBa₂Cu₃O_y/PrBa₂Cu₃O_y多層膜の臨界電流密度の温度依存性

ら、半導体的な電気抵抗の温度依存性を示す。したがって、極めて良質な超伝導、常伝導積層膜の作製が可能である。現在まで、さまざまな薄膜作製法によりこの系の積層膜が作製されている。これらの研究の一つの目的が、超伝導、常伝導接合を利用したデバイスの開発にあることは言うまでもない。一方で、PrBa₂Cu₃O_y層で挟んだYBa₂Cu₃O_y層は、きわめて薄い良質な超伝導層となることがわかり、その物性は酸化物超伝導体の二次元性の解明に重要な物質と考えられている。

極めて薄いYBa₂Cu₃O_y層の物性として、磁束の運動が目ざされている。Brunnerら[222]はYBa₂Cu₃O_y/PrBa₂Cu₃O_y積層膜の電気抵抗を注意深く測定し、熱的に活性化された磁束の運動が、YBa₂Cu₃O_y層の膜厚を減少させるに当たって、顕著になることを見出した。具体的には、磁束の活性化エネルギーが、YBa₂Cu₃O_y層の膜厚にほぼ反比例して増大する。熱的に活性化された磁束の運動の理論[6]からは、磁束の運動は、超伝導のコヒーレンス長のたかだか数倍の距離までの相関しか持たず、したがって、活性化エネルギーはBrunnerらが測定したYBa₂Cu₃O_yの膜厚程度では変化しないことが予想される。このことは、実験事実と矛盾し、YBa₂Cu₃O_yの磁束の運動は、きわめて三次元的な、比較的長距離の相関を持っていることを示している。

一方、最近、Matsudaら[223]はPrBa₂Cu₃O_yで挟んだ、最低1格子の厚さのYBa₂Cu₃O_y層の磁束の運動に起因するホール効果の測定から、Kosterlitz-Thouless (KT) 転移は、YBa₂Cu₃O_y層が1格子程度の厚さになったときにはじめて出現する

ものであることを示した。Matsudaらの実験結果は、はじめてKT転移を直接観察したと同時に、バルクのYBa₂Cu₃O_yではKT転移は見られないことを示したのもとして注目される。このことは、YBa₂Cu₃O_yの磁束の運動には、やはり三次元的な超伝導層の相関が存在することを示している。(Bi系など、さらに二次元性の強い物質ではKT転移がバルクでも存在する可能性は残されている。)

このように、YBa₂Cu₃O_y/PrBa₂Cu₃O_y積層膜の超伝導特性は磁束の運動という観点から近年注目されている。しかし、電気抵抗などの測定が試料の不均一性に依存することから、あらたな測定手段による物性測定が望まれる。その点、磁化測定は磁束の挙動を直接観察することが可能であると同時に、試料の不均一性にはあまり依存せず、試料全体の超伝導特性を評価できるものとして注目される。本節では、先に詳しく議論したように、超伝導体の本質的な物性測定が可能な、磁場中冷却の磁化の測定をYBa₂Cu₃O_y/PrBa₂Cu₃O_y積層膜に対して詳しく行った結果について記述する。

図 4.34は、多層膜と、比較のために測定したYBa₂Cu₃O_y単層膜の磁場中冷却の磁化の温度依存性を示したものである。磁場は、 T_c より十分高温で印加し、磁場中で試料を冷却しながら磁化を測定している。測定した試料は、YBa₂Cu₃O_y層の厚さを8格子に固定し、PrBa₂Cu₃O_yの厚さを変化させたものである。層数はすべて10層積層している。先にも記したように、ゼロ磁場冷却の磁化に比べ、磁場中冷却の磁化は極めて小さい、測定は困難であるが、反面、試料内部での磁場分布が無視できるので、本質的な超伝導体の測定が可能である。図 4.34から明らかなように、 T_c は、PrBa₂Cu₃O_y層の厚が増えるにしたがって、減少する。そして、PrBa₂Cu₃O_y層が10格子の多層膜の磁化の温度依存性は、厚さ8格子のYBa₂Cu₃O_y単層膜の磁化の温度依存性に一致している。これらの薄膜の磁化のもう一つの特徴は、低温で磁化が飽和していないことである。このことは後でもう一度議論する。

積層膜における T_c のPrBa₂Cu₃O_y膜厚依存性は、電気抵抗の測定から盛んに調べられてきた。PrBa₂Cu₃O_y層の厚さを増すにつれて、 T_c が減少し、単層膜の T_c に一致したところで飽和するという傾向は、電気抵抗の測定からも観測されており、今回の磁化測定の結果と符合する。(先にも記したように、磁化測定で観測される超伝導転移のオンセットの温度が、電気抵抗がゼロになる温度にほぼ対応している。しかし、薄膜の場合には試料の体積が極めて小さいため、磁化のオンセットの温度を決定する際、測定精度が大きく影響する。) 磁化測定では、さらに磁束の挙動を

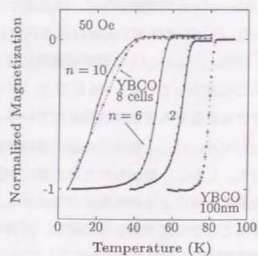


図 4.34 多層膜および単層膜の磁場中冷却の磁化の温度依存性。\$n\$ は多層膜における \$\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y\$ 層の格子の数。

直接観測することができる。図 4.34 から明らかなのは、10 格子の \$\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y\$ からなる積層膜の磁束の性質は、\$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y\$ 単層膜とほぼ同じということである。したがって、磁束の挙動という側面からも、\$\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y\$ 層厚、すなわち \$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y\$ 層間距離が 10 格子になったところで、\$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y\$ 層の相関がなくなると結論できる。\$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y\$ 層の相関がどのような機構に起因しているのか、明らかにはなっていない。しかし、もし \$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y\$ 層が、\$\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y\$ 層における proximity 効果に起因しているものだとすると、\$\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y\$ のコヒーレンス長は 10 格子程度であると考えられる。この長さは、\$\text{YBCO}/\text{Y}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/\text{YBCO}\$ 接合で観測されているコヒーレンス長 [224] とほぼ同じオーダーである。

次に、磁場中冷却の磁化の超伝導転移の終了温度を決定した。前節で議論したように、一般に磁場中冷却の磁化の超伝導転移の終了温度は下部臨界磁場 \$H_{c1}\$ に対応しているものと考えられる。しかし、磁場中冷却の磁化の超伝導転移の終了温度は、超伝導体が強磁束のピン止め力を持っていると、\$H_{c1}\$ 到達以前に磁化が飽和し、\$H_{c1}\$ の測定を困難にする可能性があること、さらに後で議論するように、多層膜のように試料が強異方性を持つ場合、印加磁場方向の \$H_{c1}\$ を直接測定することができなものと考えられる。したがって、ここでは、磁場中冷却の磁化の超伝導転移の終了温度から決定される臨界磁場をみかけ上の \$H_{c1}\$、\$H_{c1}^*\$ と呼ぶこととする。図 4.35 には試料の \$H_{c1}^*\$ の温度依存性の測定結果を示している。

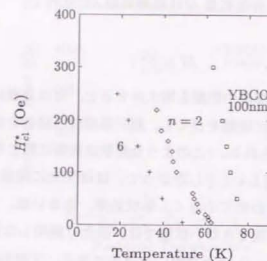


図 4.35 磁場中冷却の磁化の超伝導転移の終了温度から決定した \$H_{c1}^*\$ の温度依存性

図 4.35 より、概して \$H_{c1}^*\$ は温度に対して直線的な依存性を持っていると考えられる。しかし、本研究では、測定装置内での残留磁場の影響を避けるため、500 Oe 以上の磁場中での測定ができなかった。したがって、低温での \$H_{c1}\$ の振る舞いを明らかにすることができず、積層膜において BCS 理論から予想される \$H_{c1}\$ の温度依存性が存在するか否かは判別できなかった。

多層膜の磁場中冷却の磁化の温度依存性の測定結果で、もっとも顕著な効果は、\$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y\$ 層の結合が消失していると考えられる試料で、磁場中冷却の磁化が低温で飽和しないことである。今回の実験では、磁場は薄膜に対して垂直に印加している。すなわち、\$c\$ 軸配向した薄膜では磁場は \$c\$ 軸に垂直に印加されていることとなる。しかし、薄膜の形状効果、および実験上精密に磁場の印加方向を制御できないことから、薄膜に水平方向の磁場成分は無視できない。したがって、飽和しない磁場中冷却の磁化は、以下のように説明できるものと考えられる。

ここでは、異方的超伝導体を扱う基本的な理論として、LD 理論 [164] を採用することとする。LD 理論では、超伝導体の異方性は、クーバー対の有効質量、\$M, m\$ で記述される。(ここで、\$M\$ は \$c\$ 軸に平行方向、\$m\$ は垂直方向の有効質量とする。) LD 理論より、

$$H_{c1\perp c}/H_{c1\parallel c} \propto \sqrt{m/M},$$

ここで、\$H_{c1\perp c}\$ と \$H_{c1\parallel c}\$ はそれぞれ \$c\$ 軸に垂直、平行方向の下部臨界磁場である。さ

らに層状の超伝導体では、有効質量 M は積層周期 S に依存し、

$$M \propto S^2,$$

となる。したがって、超伝導層の距離を増大させると、 M は急激に増大し、 $H_{c1\perp c}$ は減少する。さらに超伝導層の距離を長くし、超伝導層間の結合をなくした極限では、 $H_{c1\perp c}$ はゼロになると考えられる。(このような発散は実際に起こらず、LD 理論では扱えないが、定性的には正しい。) したがって、ほぼ完全に超伝導層の結合が消失した多層膜では $H_{c1\perp c}$ はきわめて小さく、形状効果、あるいは、実験的な問題から c 軸に垂直方向の磁場が無視できない状態では、磁化は飽和しないと考えられる。

このモデルは、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の極薄膜にも適応できる。すなわち、超伝導層間の結合が完全に消失した系として 1 層の極薄膜を考える。すると、超伝導は 1 層にのみ局在し、有効質量 M はきわめて大きく、 $H_{c1\perp c}$ がほぼゼロとなる系と考えられる。したがって、磁場中冷却の磁化が低温では飽和しないことは妥当である。これらの考察からも、 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 層の層厚が 10 格子の系では、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の層間結合はほぼ消失しているということが裏付けられる。

次に、磁場中冷却の磁化と、ゼロ磁場冷却の磁化の間に非可逆性が生ずる温度で定義される、irreversibility line の測定を行った。irreversibility line の測定は、磁場中冷却とゼロ磁場冷却の磁化の差を測定するので、測定精度に依存することとなる。ことに薄膜試料では試料の体積が小さいために、測定される磁化が小さく、irreversibility line の測定は難しい。しかし、温度依存性と、定性的な irreversibility line の測定は薄膜試料でも可能であった。

試料の irreversibility line の測定結果を図 4.36 に示した。irreversibility line と上部臨界磁場 H_{c2} の間の温度領域では、磁束は可逆に運動できる。この可逆領域は $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 層厚が増すにしたがって広がっている。したがって、irreversibility line は超伝導層の結合に依存することが明らかになった。

これらの実験結果から得られるもっとも重要な結論は、irreversibility line などの磁束の運動にかかわる超伝導特性が $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ のコヒーレンス長よりも十分長い層厚において制御可能であったとういことである。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ は、その二次元的な結晶構造と、きわめて短い c 軸方向のコヒーレンス長にもかかわらず、三次元的な超伝導特性を磁束の運動が反映している。多層膜における超伝導層の相関は、数 nm で消失する。そして、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 層の結合が消失している系では磁束は二次元

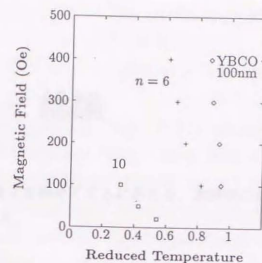


図 4.36 irreversibility line の規格化された温度 t 依存性

的な特性を示し、熱的に活性化された磁束の運動が顕著となっている。したがって、熱的な磁束の運動を抑制するためには、三次元的な超伝導の相関が必要といえる。このことは、本来二次元的な強い他の酸化物超伝導体の c 軸に垂直方向の磁場中での応用上、重要な知見と考えられる。

第5章 総論

ここでは、本論文を締めくくるにあたり、本研究の総括と今後の展開を記述し、最後に結論を述べる。

5.1 総括

本節では、本研究で得られた結果、および考察を総括して記述する。薄膜の磁化測定を詳細に行うためには、さまざまな条件下での磁化測定の定量化が必要だった。そこで、本節でも結果および考察の章と同じく、完全反磁性状態、混合状態、および磁場中冷却に分けて総括する。また、最後に薄膜の磁化測定的应用として取り上げた、超伝導積層膜に関する結果についてまとめる。

5.1.1 完全反磁性状態

薄膜の磁化測定を始めるに当たって、まず磁化の温度依存性を測定した。磁化の温度依存性の測定には大まかに分けてゼロ磁場冷却 (ZFC)、および磁場中冷却 (FC) の二つの測定法がある。一般に、ゼロ磁場冷却の磁化が磁場中冷却の磁化よりも大きく測定が容易なので、本研究でもはじめにゼロ磁場冷却の磁化の定量化を試みた。

薄膜では形状効果のため、薄膜に垂直に磁場を印加したときのゼロ磁場冷却の磁化は極めて大きい。このように大きな磁化を形状効果で説明できるか調べるため、薄膜をパターニングし、円形に整形した薄膜の径を変化させてゼロ磁場冷却の磁化を低温、低磁場で測定した。その結果、一様に磁化した回転楕円体のモデルで予想される、薄膜の径に比例した磁化が、もっとも径の小さい薄膜を除いて観測された。また、磁化の絶対値も薄膜が完全反磁性を示しているとしたときの値に一致した。

したがってゼロ磁場冷却の磁化は、低温、低磁場において、一様に磁化した回転楕円体のモデルで記述でき、本研究で用いた薄膜試料では完全反磁性を示してい

ることが明らかとなった。磁化の値を精密に測定するには、円形に整形するなど形状を制御すれば薄膜でも十分な定量的な測定ができることがわかった。ここで形状効果は、一様に磁化した回転楕円体では、試料の厚さ、および半径で決まる、反磁場係数によって記述される(式(2.4))。

一方、一様に磁化した回転楕円体のモデルは、試料内部での磁場分布が一様でなければ適用できない。このような状況は、低温、低磁場におけるゼロ磁場冷却の場合等、超伝導体ではきわめて限られていると考えるべきである。なぜなら、ひとたび第II種超伝導体に磁束が侵入すると、一般に超伝導体には遮蔽電流が流れ、磁束密度には勾配が生じる。このような状況では、一様に磁化した回転楕円体のモデルは当然適用できないし、形状効果の概念も、反磁場係数がそもそも一様に磁化した試料に対する値であるため、磁束密度分布に勾配がある状態には適用できない。このことは、形状効果の大きな超伝導体の磁化測定ではしばしば誤解を受け、磁場が侵入した混合状態でも反磁場係数を単純に適用するといった、誤った解析法が行われることがある。

ゼロ磁場冷却の磁化においても、試料サイズが $10\mu\text{m}$ 程度の薄膜では、一様に磁化したモデルから予想される磁化よりも小さい値が観測された。まず、試料を整形する際のエッチングにより、超伝導特性が劣化した可能性が考えられるが、後に記述する残留磁化の測定では超伝導特性の劣化は見られず、超伝導転移温度 T_c も他のサイズの薄膜と変わらない。そこで、超伝導体に本質的な特性として、磁場侵入長の効果を考慮することでこのような磁化の現象を説明することに成功した。すなわち、完全反磁性にある超伝導体でも、試料表面では磁場侵入長の距離にわたって磁場が超伝導体内部に侵入する。酸化物超伝導体では、磁場侵入長は超伝導のコヒーレンス長に比べて十分長く、たとえば温度ゼロ度におけるc軸方向の磁場侵入長は 450nm 程度と報告されている[7]。この磁場侵入長は試料サイズが $10\mu\text{m}$ 程度の薄膜の磁化を観測にかかるほど減少させるには十分な長さである。

以上、本研究により低温、低磁場におけるゼロ磁場冷却の磁化の定量的な議論が可能となった。また、精密な形状効果の制御により、完全反磁性状態における磁場侵入長の効果も観測することができた。しかし、ゼロ磁場冷却における磁化は試料表面での遮蔽電流に起因しており、超伝導体に本質的な特性ではない。完全導体、あるいは中空の超伝導体でも見かけ上、完全反磁性を示すのは明らかである。したがって、ゼロ磁場冷却における完全反磁性状態の次に、磁場が超伝導体に入りました

後の磁化、あるいは、超伝導体に本質的なマイスナー効果に対応する磁場中冷却の磁化について議論した。

5.1.2 混合状態

第II種超伝導体は下部臨界磁場 H_{c1} を越えた磁場を印加すると磁束が内部に侵入し、混合状態になる。薄膜ではゼロ磁場冷却からしだいに印加磁場を増加させると、形状効果により H_{c1} よりも低い磁場で完全反磁性状態が破れ、試料端から磁束の侵入が始まる。完全反磁性の状態での薄膜の磁化は極めて大きかったが、反面、試料端における実効的な印加磁場は形状効果により増大する。その増大の度合は、回転楕円体の場合、試料の厚さと半径の比となる。また、混合状態では一般の超伝導体ではゼロでない有限の臨界電流密度が存在し、そのため侵入した磁束は試料に流れる遮蔽電流に対応した分布をもつ。この分布を最も単純に記述したのがBeanの臨界状態モデルである。混合状態ではBeanの臨界状態モデルを用いて混合状態の磁化の解析を試みた。

Beanの臨界状態モデルでは、磁束が試料の端から侵入し、試料中心で両端から侵入した磁束が出会う磁場、あるいは温度が磁化測定から観測されると期待される。そこで、混合状態における磁化の温度依存性、磁場依存性を詳細にとり、さまざまな条件下で測定した混合状態における磁化がすべて一つの曲線になることを示した。

さらに残留磁化の測定を行った。この方法は、磁場中冷却の状態から印加磁場をゼロにし、臨界状態に起因する超伝導体の磁化を純粋に測定する方法である。残留磁化は、侵入した磁束が試料の中心に到達したときに観測される磁化と符号は逆であるが、絶対値が等しいことが予想される。そこで、さまざまな条件下で測定した、磁束が試料の中心に到達した状態における磁化と絶対値を比較した結果、すべての磁化の温度依存性ががやはり一つの曲線にのることが観測された。ここから、Beanの臨界状態モデルを用いて臨界電流密度 J_c が計算できる。

次に、混合状態における磁化の定量的な議論を可能にするため、バクーニングによる混合状態における磁化の、薄膜の試料サイズ依存性を測定した。その結果、今回MBE法により作製した薄膜は、遮蔽電流が試料全体にわたって一様に流れているとした時のBeanの臨界状態モデルで予想される、試料の半径に比例した磁化が観測された。試料全体にわたって一様に流れる遮蔽電流は一方で磁束密度の同様

な勾配を意味し、結晶境界などにおける弱結合の無い、単結晶的な薄膜であることを裏付けている。一方、比較のために測定した CVD 法による薄膜は明確な混合状態における磁化のサイズ依存性がなく、薄膜には一様な遮蔽電流を妨げる粒界が存在することがわかった。

以上、混合状態における磁化は、さまざまな条件下での測定もすべて同じ臨界状態モデルを用いた解析法により定量化が可能なることを本研究で示した。超伝導体の磁化測定では、一部完全反磁性の状態を除いて、混合状態にあることが多い。したがって、本研究でさまざまな条件下での混合状態の磁化の定量化ができたことは、超伝導薄膜の磁化特性の多くを定量的に議論できることを意味する。さらに混合状態における磁化から、超伝導材料の応用上重要な臨界電流密度の測定が可能である。しかし、磁化から臨界電流密度を評価することは、試料内部における遮蔽電流の流れ方、言い換えれば磁束密度分布が一様でない場合に解析は複雑であり、常に議論となるところである。本研究では、薄膜がきわめて小さい領域までパターンニングにより形状を制御できることを利用して、磁化の形状効果を測定、MBE 法で作製した試料はきわめて一様な遮蔽電流の分布を示していることを明らかにした。さらに他の薄膜作製法による試料の測定も行い、混合状態における磁化の試料サイズ依存性の測定から、試料内部における弱結合の観測が可能で、磁化測定が試料評価のきわめて有効な方法の一つであることも示した。

加えて、混合状態の磁化測定の応用として、薄膜を特殊な形状にパターンニングしてその磁化を行った。本研究では、リング状にパターンニングした薄膜の磁化から、低磁場における酸化物超伝体の臨界電流特性を初めて精密に測定し、磁場依存性を観測した。その結果、磁束密度がきわめて低く、磁束同士の相互作用が無視できる領域での磁束の挙動が明らかとなるだろう。このように、磁化測定と精密なパターンニングを組み合わせた測定はさまざまな応用が考えられる。

5.1.3 磁場中冷却

薄膜の磁化測定の中で、最後に残ったのが磁場中冷却の磁化である。磁場中冷却の磁化は超伝導体のマイスナー効果に対応し、超伝導体とその凝縮エネルギーにより磁場を排除するという、熱力学的な特性によって引き起こされるものである。したがって、磁場中冷却の磁化からさまざまな超伝導体に本質的な特性、あるいは

物性値が測定可能である。しかし、薄膜において磁場中冷却の磁化がきわめて小さいこと、形状効果の評価をどのように取り込んで解析するかが明らかでなく、従来ほとんど測定がなされていない。さらに、バルク試料においても磁場中冷却の磁化は、試料サイズ依存性、磁場依存性を持つことなど複雑な振る舞いをする。したがって、薄膜の場合には磁場中冷却の磁化の定量的な解析がさらに困難であることが予想された。

そこで、本研究では電磁氣的に静かな環境で、きわめて小さい磁場中冷却の磁化を詳細に測定した。磁場中冷却の磁化の定量的な解析には、試料内部における磁束密度分布の情報が必要である。磁化測定では一般に磁束密度分布は測定できないが、今回、薄膜の形状を精密にパターンニングし、さまざまな温度、磁場中で形状効果を測定することにより、試料内部における磁束密度分布を評価した。その結果、磁場中冷却の磁化を薄膜特有の磁束密度分布によって定量的に説明することに成功した。これは、ゼロ磁場冷却の磁化の解析で用いた一様な磁化した回転楕円体のモデル、あるいは混合状態における磁束密度分布を説明した、臨界状態モデルなどを応用した結果でもある。

観測された磁場中冷却の磁化の特徴は以下の通りである。まず、ゼロ磁場冷却の磁化、あるいは混合状態における磁化に比べ、きわめて小さいことが挙げられる。このことは、磁場中冷却の磁化の測定を難しくしているが、その反面、形状効果による試料端におけるみかけ上の印加磁場の増大が小さいことを意味している。したがって、後で記述するように物性測定として磁場中冷却の磁化は適している。次に、薄膜の磁場中冷却の磁化の試料サイズ依存性はバルクの試料サイズ依存性とはまったく異なる振る舞いをする。このことは、薄膜の端で試料内部と外部との磁束密度の差を維持している遮蔽電流が、薄膜の膜厚が薄いために臨界電流密度によって規定され、今回の一般的な測定条件では数 μm の領域に広がって流れているものと考えられる。したがって、この領域では磁場は勾配を持って侵入していることとなる。薄膜の径が大きく、この磁場勾配のある領域が無視できるような試料では、磁場中冷却の状態の薄膜内部の磁束密度分布を平均化した帯磁率も計算できる。一般に、薄膜の帯磁率はこのような特殊な場合を除いて、磁束密度分布が試料内部で大きく、定義できないと考えるべきである。

以上のように薄膜の磁場中冷却の磁化の定量化に成功したことは、実験的にさらに多くの可能性を示したこととなる。その一つが磁場中冷却の温度依存性に現れ

る、超伝導転移の開始温度、および終了温度である。これらの温度は、ゼロ磁場冷却の磁化では、大きな形状効果により超伝導体に印加される実効的な磁場は測定条件によって大きく異なるため、超伝導体に本質的なものではない。これに対して磁場中冷却の状態ではさきの定量的な議論から、超伝導体にかかる磁場は、今回測定を行った一般的な薄膜の形状では超伝導体内部でも1パーセント以内の違いしかない。したがって、ほぼ一様に超伝導体に磁場が印加されていると考えてよく、超伝導転移の開始温度、終了温度はそれぞれ H_{c2} 、 H_{c1} に対応すると予想される。実際、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の薄膜における磁場中冷却の磁化の温度依存性から推定された H_{c1} と単結晶の測定で得られている H_{c1} の値はほぼ一致していた。

したがって本研究では、複雑な磁束密度分布を反映している薄膜の磁場中冷却の磁化の定量的な解析に成功したことにとどまらず、薄膜の磁場中冷却の磁化測定が物性測定としてきわめて有効であることも同時に示すことができた。このことは、磁化測定の応用として、超伝導積層膜の測定でその可能性の一端を示すこととなる。

5.1.4 超伝導積層膜

薄膜の磁化測定は、本節でこれまで記してきたように、さまざまな条件下での精密な測定、および試料サイズ依存性の測定から、ほぼ確立したものと結論できるだろう。そこで、次に本研究では薄膜の磁化測定を応用し、その可能性の一端を示すことを目指した。

薄膜の磁化測定の応用として、最初に選んだ物質系が超伝導積層膜である。超伝導材料をデバイス応用する場合、異種物質との積層化が必要であるため、超伝導積層膜は主にデバイス応用の基礎研究として意味付けられてきた。しかし、酸化物高温超伝導体発見以前から、超伝導積層膜は二次元系の超伝導体として、その物性が注目されてきた。一方、酸化物超伝導体は異方性な結晶構造を有し、その超伝導特性は強い二次元性を示すものが多い。そこで、人工的な二次元物質である超伝導積層膜と酸化物超伝導体の物性を比較することにより、高温超伝導の発現機構、あるいは応用上重要な二次元性の強い超伝導体の磁束の挙動に関する知見が得られる可能性がある。

さらに、酸化物高温超伝導体を用いた積層膜は、近年盛んに研究がなされるようになってきた。これは先にも記したように、酸化物超伝導体のデバイス応用

を目的とした積層構造を作製する試みが主である。酸化物超伝導体の層状の結晶構造は、積層膜を作製するのに都合がよい。従来の金属系超伝導体では、凝集力などにより薄膜のエピタキシャル成長は難しかったが、これに比べ酸化物超伝導体では比較的エピタキシャル成長は容易である。加えて本研究で取り上げあげた $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 積層膜は、 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ が $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ とまったく同じ結晶構造を持ちながら半導体的な電気抵抗の温度依存性を示すため、良質な超伝導、常伝導積層膜の作製が可能である。また、本研究では薄膜作製法として MBE 法を採用したが、MBE 法は現在、酸化物超伝導積層膜のきわめて薄い層の作製に有効であることが明らかにされつつある。

本研究では、積層膜の磁化測定に先立って、積層膜の構造評価などを詳しく行った。酸化物超伝導薄膜の成長機構や、成長した薄膜の平坦性などの構造はそれほど明らかではなく、積層膜では超伝導特性の測定以前に積層膜の構造を詳しく調べる必要がある。例えば、どの程度の層厚まで制御可能かを調べておくことは必要不可欠である。本研究では主に、X線回折、XPSによる表面の被覆効果の測定から、積層膜の構造を評価した。X線回折からは正確な積層周期の評価を行い、XPSの被覆効果の測定から完全な層状構造が得られた積層膜に対して磁化測定を行った。また磁化測定と並列して、異方性、磁束の運動を評価するため、磁場中での電気抵抗の測定を行った。その結果、積層構造を作ることにより、本来 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ では見られなかった強い異方性と活性化された磁束の運動が観測された。

積層膜の磁化測定からさまざまな情報が得られた。まず、 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 層で挟んだ極薄膜の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ は、その膜厚を薄くするにしたがって超伝導転移温度 T_c は減少するが、磁化測定からはさらに磁化が急激に減少する膜厚があることが観測された。これは、XPSの被覆効果の測定でこの系の積層構造に連続性がなくなると考えられる層厚にほぼ一致している。したがって、磁化測定では電気抵抗などの測定では観測できなかった薄膜の構造に関する情報も得られることがわかった。このことは、積層膜の評価として薄膜の磁化測定が有効であることを示している。

次に、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 層の層厚を一定にして、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 多層膜の磁化測定を行った。 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 層の層厚を厚くするにつれ、各 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 層間の結合が弱くなり T_c が減少し、結合がなくなると $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 単層のものに一致することが知られている。磁化測定からも同様の結果が得られたが、さらに磁化の温度依存性に $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の層厚によって変化が起こることが観測された。最も顕著な

のが、磁場中冷却の磁化の温度依存性に見られる超伝導転移の終了温度の消失が、 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の膜厚を厚した多層膜と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の単層膜で観測されたことである。さらに、磁場中冷却の磁化の超伝導転移の終了温度は、 H_{c1} に対応することが本研究の磁場中冷却の磁化の詳細な測定で明らかになっているので、積層膜の磁化の温度依存性から H_{c1} を決定し、その温度依存性を調べ、初めて積層膜での H_{c1} の $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 層厚依存性を観測することができた。実験結果の考察では、まず超伝導層である $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 層の結合が消失していると考えられるような積層膜、および単層の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ で、磁場中冷却の磁化の超伝導転移の終了温度が今回の測定条件では観測されなかったことは、積層膜の強い異方性が、 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 層を厚くすることによって導入され、積層膜に平行に磁場を印加したときの H_{c1} が急激に減少することが原因と考えられた。さらに、 H_{c1} の $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 層厚依存性については、従来のBCS理論では説明できず、今後の研究を待たねばならないが、酸化物超伝導体に関する新たな特性の測定がなされたと結論できるだろう。

さらに本研究では、積層膜におけるゼロ磁場冷却の磁化と磁場中冷却の磁化の違いが現れる温度で定義される、irreversibility lineの測定を試みた。irreversibility lineは磁束の熱的に活性化された運動と密接に関連があるとされているので、irreversibility lineの測定から積層膜における磁束の挙動の評価ができるものと考えた。結果は、 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 層の層厚を厚くし、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 層間の結合を弱くすると、irreversibility lineは低温側に移動し、磁束がピン止めされず可逆的に運動できる領域が広がることがわかった。本研究において、積層膜の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 層の層厚は8単位格子程度と、超伝導のコヒーレンス長よりも十分厚いにもかかわらず、磁束の挙動を超伝導層間の結合によって変化させることができた。磁束の運動は、超伝導体の二次元性が強くなるほど盛んになると予想されるので、磁束の挙動という観点からは、8単位格子の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ からなる積層膜は二次元的で、その次元性は超伝導層間の結合を変化させることにより制御可能であると結論できる。

以上、薄膜の磁化測定を超伝導積層膜に応用することによって、積層膜の評価に留まらず、物性、ことに磁束の挙動に関する新しい知見が得られることを本研究では明らかにした。

5.2 今後の展望

本説では、本研究の総括に引き続き、本研究で得られた成果をもとに、今後の研究の展望を議論する。ここでは、本研究では主な研究課題ではなかったが、超伝導材料応用上、極めて重要な技術である、薄膜作製法についても言及し、続いて磁化測定、積層膜の磁化測定について議論する。

5.2.1 薄膜作製

本論文では、超伝導薄膜の磁化特性について詳しく議論したが、薄膜作製法についてはあくまで測定試料作製法として比較的簡単な記述にとどめた。しかし、薄膜作製法は概論でも記したように、超伝導材料の応用上、極めて重要な技術であり、現在盛んに研究が行われている。本論文においても、薄膜の特性は磁化測定にも大きな影響を及ぼすため、良質な薄膜の作製法の開発にも力を注いだ。

今回、薄膜作製法として採用したのが、MBE法である。この方法は、他の薄膜作製法に比べて、幾つかの利点を有していた。ことに、薄膜の成長過程があまり明らかではなく、さまざまな表面分析法を併用しながら基礎的な薄膜成長過程の研究を行う上ではMBE法は最も適した方法の一つである。さらに、本研究では、単結晶的な磁化特性を示す薄膜を必要としたが、MBE法は他の薄膜作製法に比べ、良質な薄膜の作製に適していた。しかし、MBE法では組成制御が難しい、酸素の活性化が必要、あるいは装置が大掛かりになる、といった問題があり、薄膜作製法を研究対象としない場合の試料作製法としては適しているとは言いがたい。

しかし、今回あえてMBE法を磁化測定のための試料作製法として選んだことにより、新たな展開として積層膜への応用が可能となった。超伝導、常伝導積層膜の作製は、今後盛んに行われるようになるものと考えられるが、今回議論したMBE法による薄膜成長過程の研究と、精密な磁化測定による超伝導特性の評価は重要な研究手段の一つとなるだろう。

今後とも、MBE法は酸化物超伝導薄膜の作製法として、盛んに研究されるだろう。しかし、酸化物超伝導体のMBE法は、未だ確立された手法ではない。特に、不完全な要素の多くが、酸素の導入に関する問題であることは明らかである。今回研究対象とした超伝導体である $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ は、薄膜成長時に、金属分子線の量に比べ、10倍以上の活性酸素の供給が必要であることが最近明らかになりつつある。

このような過剰の酸素がなぜ必要かといった、最も基礎的な薄膜の成長過程さえ説明されてはいない。また、薄膜の成長温度が $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ が正方晶である 700°C 程度必要であることは本質的で避けられない条件なのかを明らかにする必要があるだろう。この問題は、超伝導体のデバイス応用において薄膜成長温度の低温化が必要であるため、以前から注目されてきた。他にも、薄膜の大面積化、表面平坦性の改善などさまざまな課題が MBE 法には残されている。

MBE 法に関する課題を克服する一つの方向として、本研究終了後大幅な改造を行った MBE 装置の概念図を図 5.1 に示した。本装置では、製膜室を 3 室構造とし、各室間を金属分子線が通過できるオリフィス板で仕切り、独立に排気することにより、分子線源室と、試料の置かれている基板室との間に、大きな差圧をつけることができる、徹底した差動排気系を取り入れている。これにより、分子線源を酸化から守りながら、試料を高い酸素分圧中で成長することが可能となる。さらに、このような差動排気を有効にするため、基板加熱ヒーターは Ta ヒーターに SiC を被覆したものを用い、中間室にはゲートバルブを取り付けた。これらにより、薄膜成長後、基板室と分子線源室を完全に切り離し、分子線源室を超高真空中に保ちながら基板室に大気圧程度の酸素を導入することも可能である。

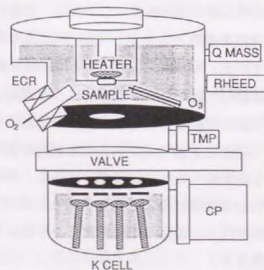


図 5.1 改良型 MBE 装置の概念図

また、活性酸素源としては、ECR イオン源に加え、オゾン発生装置を取り付けた。ECR イオン源は、概論でも記したように、簡便で耐酸素性にすぐれた活性酸素源であるが、ECR プラズマ発生のための電磁石による磁場の影響が、RHEED な

ど他の分析系に影響を与える。一方、オゾンは電子線などに影響を与えないばかりか、 Ag 薄膜の酸化から見積もられた活性酸素の flux 量は、ECR イオン源よりも一桁から二桁多い [225]。

本研究に用いた MBE 装置は、酸化物高温超伝導体発見直後から設計に入った装置であり、研究の過程で今回の改造も含め、幾度かの改造を経てきた。このような MBE 装置の改造によって、酸化物超伝導薄膜の MBE 法に関する問題がすべて解決されているとは言えないが、当面の問題である、試料の酸化と分子線源を超高真空中に保つこと、あるいは効率的な酸化といったものが同時に解決でき、良質な薄膜が安定して成長できるようになった。これも本研究の成果のひとつである。さらに今後は分子線源を追加し、さまざまな組成の酸化物超伝導薄膜の作製が可能にするると同時に、新たな分析系の追加により、MBE 法は酸化物超伝導薄膜の成長過程の研究に大きな寄与をするものと考えられる。

5.2.2 磁化測定

磁化測定は、研究目的を記述した第一章でも述べているように、超伝導体の物性測定として極めて重要である。にもかかわらず、薄膜などの形状効果の大きな試料に関しては、あまり研究がなされていなかった。本研究において、はじめて薄膜のマイクロパターンによる精密な磁化の形状効果の測定がなされた。その結果、低温、低磁場におけるゼロ磁場冷却の磁化は一樣に磁化した回転楕円体のモデルによって記述できることがわかった。さらに、ゼロ磁場冷却の状態から磁束が侵入し始めた混合状態での磁化は良質な薄膜では遮蔽電流が試料全体に流れるとした時の Bean の臨界状態モデルで記述できることが明らかとなった。

今回の磁化測定は、ほぼ単結晶的な特性を示す MBE 法により作製した薄膜に対して行ったが、精密な形状効果の測定により、磁化測定結果の解析法は、他の多結晶的な薄膜にも適用可能となる。これにより、薄膜の granularity、結晶粒間における弱結合の特性なども測定可能である。また、混合状態における磁化と臨界状態モデルから臨界電流特性を評価できる。本研究においては、良質な薄膜での混合状態の磁化から酸化物超伝導体に本質的な臨界電流特性が観測できた。このような臨界電流特性の測定をさまざまな温度、磁場中で行うことにより、酸化物超伝導体の臨界電流特性に関する知見がさらに広まるものと考えられる。

また、その他の磁化測定で記した、リング状のバターニングによる磁化測定などは、さまざまな応用が考えられる。ことに低磁場での臨界電流特性が、薄膜ではじめて精密に測定された。このような低磁場の領域では、混合状態における磁束間の距離は磁場侵入長程度以上で、磁束同士の相互作用は無視できる。したがって、臨界電流を規定している、磁束のピン止めの機構を、磁束の多体効果を考慮する必要なく、単体の磁束の運動という、単純な状況で調べることができる。また、磁化は試料内部の磁束密度を積分した値に対応し、局所的な情報を得にくいといった欠点を、バターニングにより任意に形状を変化させて測定することで補足することができる。

一方、磁化測定の今後の課題として、以下のようなものが考えられる。

- 磁化の時間依存性

超伝導体の混合状態における磁化は、磁束の運動によって一般に時間変化する。酸化物高温超伝導体では、ことに高温において磁束の熱的な活性化過程による運動が顕著で、磁化は時間と共に減衰することが知られている(概論、式(2.17))。このような時間変化する特性は、今回用いた試料を移動させて測定する磁化測定法では、測定にある程度の時間がかかること、永久電流スイッチを用いた超伝導磁石の磁場変化も数十秒の時間が必要であること等、短時間の現象を測定するには適していない。そこで、試料を検出コイルに固定し、超伝導磁石を永久電流スイッチを用いず電源に接続して測定する方法が考えられる。しかし、この方法では、試料振動式で、超伝導磁石の永久電流スイッチを用いたSQUID磁化測定装置の特長である、定量的で精密な磁化の測定を犠牲にすることとなる。したがって、磁化の磁化依存性の精密な測定は今後の大きな課題である。

- 低磁場、および磁場均一性

今回用いた磁化測定装置は、実験の章でも記したように、電磁場の雑音のできるだけ少ない環境で測定を行った。このようにして、精密な磁場中冷却の磁化の測定が可能となったが、地磁気の遮蔽は行っていないので、地磁気以下の測定は困難である。さらに、地磁気は水平、および垂直成分を持つため、低磁場での測定には複雑な寄与をするものと考えられる。そこで、現在、パーマロイによる磁場遮蔽を計画している。磁化測定の測定装置をすべてパーマ

ロイで覆うことにより、地磁気などの外部磁場を千分の一程度まで遮蔽することができる(この遮蔽効果は、試料導入機構などのための穴の効果も考慮した上での推定値である)。これにより、きわめて低磁場での精密な測定が可能になる。一方、磁場の均一性については、超伝導磁石を使う限り、残留磁場の影響は避けられない問題である。実験の章でも記したように、超伝導磁石を構成する超伝導線材の H_{c1} を越える磁場を印加すると、磁束が超伝導磁石に残り、磁化測定に影響を与える。このような効果を少なくする手段として、試料の移動距離を短くする等の対策を行ったが、これらは根本的な解決にはならない。低磁場での測定は常伝導の銅磁石を用いたものが適当と考えられるが、高磁場での測定、あるいは永久電流スイッチを用いた超伝導磁石に比べ、電源の雑音が入るなど、問題は残されている。したがって、低磁場での精密な測定と均一な高磁場での測定は、今後の測定装置の改良を待たねばならない。

以上、磁化測定については幾つかの課題も残されているが、本研究により、薄膜の磁化測定という新たな物性測定手段の可能性が示されたものと結論できる。

5.2.3 積層膜の磁化測定

超伝導積層膜に関しては、現在まで、デバイス応用のための基礎的な研究とみなされることが多かった。しかし、超伝導積層膜は酸化物超伝導体発見以前から低次元系の超伝導体として、盛んに研究がなされてきた物質系であり、酸化物超伝導体の超伝導積層膜も物性的な観点から興味深い。本研究では薄膜の磁化測定の応用として、積層膜の磁化測定を取り上げたが、これは単に実験手法の応用に留まらず、酸化物超伝導体の重要な研究課題の一つであることを示した。

酸化物高温超伝導体はそもそも層状の結晶構造を有しており、二次元性が強い物質と考えられる。このような二次元的な超伝導体は酸化物超伝導体発見以前からいくつか研究がなされてきたが、これほどまで盛んに研究がなされたのは酸化物高温超伝導体が初めてである。したがって、従来あまり注目されてこなかった二次元的な超伝導体の特性が次第に明らかになりつつある。ことに、応用上重要な臨界電流特性については、これまで研究がなされてきた物質がすべて三次元的で等方的な超伝導体であり、酸化物超伝導体で新たに問題となった特性の多くは、その二次元

性に起因しているものである。中でも二次元的な超伝導体における磁束の挙動は近年盛んに研究がなされている。

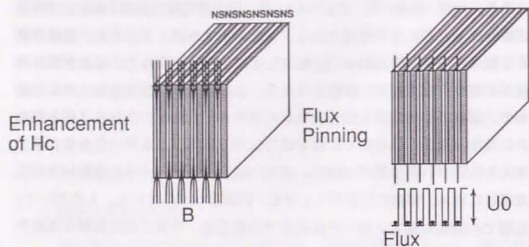


図 5.2 積層膜に平行に磁場を印加したときの磁場分布

図 5.2は積層膜に平行に磁場を印加した時の磁場分布を示したものである。磁場は一般にエネルギー的に得な常伝導層に入るの、実効的に超伝導層にかかる磁場は弱くなる。したがって、積層膜の上部臨界磁場 H_{c2} は積層しない超伝導体に比べ、高くなるのが期待できる。また、磁束の運動という観点からは、常伝導層はピン止めポテンシャルの井戸と考えることができ、やはり積層しない時よりも磁束のピン止め力が強くなり、臨界電流特性の向上が予想される。このように、積層膜に平行に磁場を印加した時には、磁場中の超伝導特性が向上し、応用上望ましい特性を示すが、積層膜と垂直に磁場を印加した場合には状況は一変する。

図 5.3は、酸化物超伝導体における超伝導のオーダーパラメータの c 軸方向での空間分布と磁束の運動を図示したものである。超伝導を担っていると考えられる層間の距離が長いほど磁束の運動に二次元的性が強くなり、熱的なゆらぎによって磁束は盛んに運動する。また、磁束の運動に寄与する Kosterlitz-Thouless (KT) 転移も二次元的性の強い薄膜で起こることが報告されている。磁束の運動は超伝導体に電圧の発生をもたらす、超伝導材料の応用上きわめて重大な問題となる。

このような二次元的性が磁束の運動に及ぼす影響を本研究では積層膜の磁化測定により直接観測することができた。図 5.3に示したように、今回研究対象とした $YBa_2Cu_3O_7$ は、酸化物超伝導体の中でも三次元的性の強い物質である。これを薄膜

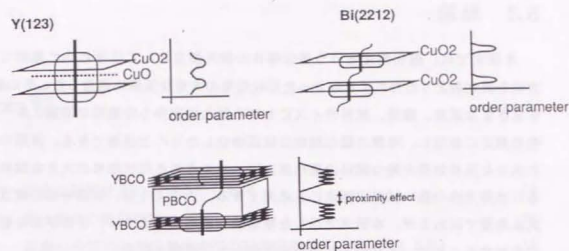


図 5.3 二次元的性と磁束の運動

化し、 $PrBa_2Cu_3O_7$ と積層することにより、人工的に二次元的性を導入することができる。このようにして、超伝導体の異方性、irreversibility line などの特性を制御することができた。このことは、さらに二次元的性の強い他の酸化物超伝導体の磁束の挙動を理解する上できわめて重要な知見となるものと考えられる。

しかし、現在のところ、 $YBa_2Cu_3O_7/PrBa_2Cu_3O_7$ 積層膜には幾つかの課題が残されている。その一つは XPS などの測定から明らかとなった、きわめて薄い薄膜での層状構造の欠陥である。このような欠陥は、本研究で対象とした層厚ではあまり問題とならないが、さらに薄い層から構成される積層膜の特性には重大な影響を与えるものと考えられる。次に、 $PrBa_2Cu_3O_7$ の物性があまり明らかでないことも大きな問題である。次元性を決定するのはあくまで超伝導層の層厚であるが、超伝導層の間の相関を決めているのが $PrBa_2Cu_3O_7$ などの常伝導物質である。したがって、常伝導物質の物性が明らかにならない限り、他の物質系を $YBa_2Cu_3O_7/PrBa_2Cu_3O_7$ 積層膜の類推で議論するには問題がある。そうした点からも $PrBa_2Cu_3O_7$ の物性研究は今後とも重要である。

幾つか残された課題にもかかわらず、 $YBa_2Cu_3O_7/PrBa_2Cu_3O_7$ はきわめて良好な結晶性の積層膜を作製でき、次元性の制御も可能なことから盛んに研究がなされるようになった。さらに本研究で示した磁化測定がこの物質系の特性、ことに磁束の挙動に関してさまざまな知見を今後与えるものと考えられる。

5.3 結論

本研究では、磁化測定という超伝導体の物性測定としてはきわめて重要な測定方法を従来あまり行われてこなかった形状効果の大きな薄膜に適用した。その結果、さまざまな温度、磁場、試料サイズにおける磁化測定から定量的な議論、新たな特性の測定に成功し、薄膜の磁化測定はほぼ確立したものと結論できる。薄膜のように大きな形状効果を持つ試料の磁化測定は、バルクでも形状効果の大きな試料、あるいは異方性の強い試料の測定にも応用できる。このような、実験手法の確立の研究は地道ではあるが、本研究で示した積層膜への応用のように、さまざまな物質系に適用することで、より大きな成果を生むものと期待される。

目 一 覧

2.1 完全反磁性状態における形状効果	13
2.2 超伝導体の臨界状態	16
2.3 磁場中冷却時の超伝導体内部の磁束密度分布 (文献 [70] より)	19
2.4 薄膜の磁化特性の特徴	22
2.5 磁場中冷却の薄膜の磁束密度分布	23
2.6 第 II 種超伝導体の特徴的長さと同層化の効果	34
2.7 コヒーレンス長と次元性	40
3.1 rf-SQUID と rf-SQUID の回路	49
3.2 SQUID 磁化測定装置	50
3.3 SQUID 磁化測定装置の概略図	51
3.4 超伝導電磁石のつくる磁場	52
3.5 試料の移動距離と、薄膜の磁化の温度依存性	52
3.6 MBE 装置	54
3.7 成長室	54
3.8 ECR イオン源	56
3.9 分子線強度と K-cell 温度	58
3.10 ECR イオン源による N_2O の解離	59
3.11 ECR イオン源の使用により変化した Cu 薄膜の XPS スペクトル	60
4.1 $YBa_2Cu_3O_y$ 薄膜の磁化の温度依存性 (印加磁場 10 Oe)	63
4.2 ゼロ磁場冷却の磁化の試料サイズ依存性 (印加磁場 10 Oe、温度 10 K)	66
4.3 エッチング加工した試料のゼロ磁場冷却の磁化のサイズ依存性 (印加磁場 10 Oe、温度 10 K)	66
4.4 ゼロ磁場冷却の磁化の磁場依存性	67

4.5	ゼロ磁場冷却の磁化の温度依存性	69
4.6	T 近傍におけるゼロ磁場冷却の磁化の温度依存性	71
4.7	磁化の磁場依存性	72
4.8	磁場を変化させて測定した、残留磁化の温度依存性	72
4.9	磁化の温度依存性の勾配 dM/dT が最大になった時の磁化 (■)、磁化の磁場依存性における磁化の最大値 (○)、および残留磁化の温度依存性	73
4.10	残留磁化の試料サイズ依存性 (200 Oe で磁場中冷却の後、ゼロ磁場中で測定)	74
4.11	エッチング加工した試料の残留磁化のサイズ依存性。図中 (□) は MBE 法により作製した試料, (●) は CVD 法により作製した試料 (ともに温度 10 K、200 Oe で磁場中冷却の後、ゼロ磁場中で測定)	75
4.12	Bean モデルを用いて計算した臨界電流密度の温度依存性	75
4.13	磁場中冷却の磁化の温度依存性	77
4.14	磁場中冷却の磁化の温度変化の温度依存性	78
4.15	磁場中冷却の磁化の飽和する温度から決定した H_{c1} と、単結晶 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の H_{c1} (破線) [7]	79
4.16	異なる試料サイズの薄膜の磁場中冷却の磁化の温度変化の温度依存性	79
4.17	磁場中冷却の磁化の磁場依存性	81
4.18	バルク単結晶の磁場中冷却の磁化の試料サイズ依存性 (文献 [70] より)	81
4.19	磁場中冷却の磁化のサイズ依存性	85
4.20	リング状試料の形状と磁場の分布	87
4.21	リング状試料磁化の温度依存性	88
4.22	リング状試料の磁化の磁場依存性	89
4.23	$\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 単層膜の \times 線回折パターン	90
4.24	$\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 単層膜の電気抵抗の温度依存性	91
4.25	XPS による、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 上、 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 層の被覆効果の測定結果	93
4.26	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ 積層膜の格子定数 c	94
4.27	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 2 層膜の RHEED 写真 (左 (100) 入射、右 (110) 入射)	95
4.28	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 多層膜の \times 線回折パターン	96

4.29	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 3 層膜の超伝導特性の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 層厚依存性	98
4.30	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 多層膜の磁場における電気抵抗の温度依存性	99
4.31	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 多層膜の磁場における電気抵抗の温度依存性 (アレニウスプロット)	100
4.32	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 多層膜の臨界電流密度の温度依存性	101
4.33	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 多層膜の臨界電流密度の温度依存性	102
4.34	多層膜および単層膜の磁場中冷却の磁化の温度依存性。 n は多層膜における $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 層の格子の数。	104
4.35	磁場中冷却の磁化の超伝導転移の終了温度から決定した H_{c1}^* の温度依存性	105
4.36	irreversibility line の規格化された温度 t 依存性	107
5.1	改良型 MBE 装置の概念図	118
5.2	積層膜に平行に磁場を印加したときの磁場分布	122
5.3	二次元性と磁束の運動	123

参考文献

- [1] G. Bednorz and K. A. Müller: *Z. Phys.* **B64** (1986) 189.
- [2] H. Takagi, S. Uchida, K. Kishio, K. Kitazawa, K. Fueki, S. Tanaka : *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L320-321.
- [3] J. G. Bednorz, M. Takashige, K. A. Müller : *Europhys. Lett.* **3** (1987) 379-385.
- [4] K. A. Müller, M. Takashige and J. G. Bednorz: *Phys. Rev. Lett.* **11** (1987) 1143.
- [5] Y. Yeshurun and A. P. Malozemoff: *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988) 2202.
- [6] M. Tinkham: *Phys. Rev. Lett.* **64** (1988) 1658.
- [7] L. Krushin-Elbaum, A. P. Malozemoff, Y. Yeshurun D. C. Cronemeyer, F. Holtzberg: *Phys. Rev.* **B39** (1989) 2936.
- [8] G. Yang, G. H. Chen, Y. F. Yan, Y. M. Ni, D. N. Zheng, S. L. Jia, Q. S. Yang, Z. X. Zhao : *Mod. Phys. Lett. B* **3** (1989) 1171-1178.
- [9] U. Welp, W. K. Kwok, G. W. Crabtree, K. G. Vandervoort, and J. Z. Liu: *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989) 1908.
- [10] Y. Enomoto, T. Murakami, M. Suzuki and K. Moriwaki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L1248.
- [11] T. Terashima, K. Iijima, K. Yamamoto, Y. Bando, and H. Mazaki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L91.
- [12] T. Venkatesan, A. Inam, B. Dutta, R. Ramesh, M. S. Hegde, X. D. Wu, L. Nazar, C. C. Chang, J. B. Barner, D. M. Hwang, C. T. Rogers : *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990) 391-393.
- [13] C. L. Jia, B. Kabius, H. Soltner, U. Poppe, K. Urban, J. Schubert and Ch. Buchal: *Physica C* **167** (1990) 463.
- [14] D. H. Lowndes, D. P. Norto , J. D. Budai : *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 1160-1163.

- [15] J. -M. Triscone, ϕ . Fischer, O. Brunner, L. Antognazza and A. D. Kent: Phys. Rev. Lett. **64** (1990) 804.
- [16] H. Takagi, S. Uchida, H. Obara, K. Kishio, K. Kitazawa, K. Fueki, S. Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L434-436.
- [17] H. Kumakura, K. Togano, M. Fukutomi, M. Uehara, K. Tachikawa: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L655-656.
- [18] D. K. Finnemore, R. N. Shelton, J. R. Clem, R. W. McCallum, H. C. Ku, R. E. McCarley, S. C. Chen, P. Klavins, V. Kogan: Phys. Rev. **B35** (1987) 5319-5322.
- [19] H. Mazaki, M. Takano, R. Kanno, Y. Takeda: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L780-782.
- [20] M. Tokumoto, M. Hirabayashi, H. Ihara, K. Murata, N. terada, K. Senzaki, Y. Kimura: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L517-518.
- [21] G. W. Crabtree, J. Z. Liu, A. Umezawa, W. K. Kwok, C. H. Sowers, S. K. Malik, B. W. Veal, D. J. Lam, M. B. Brodsky, J. W. Downey: Phys. Rev. **B36** (1987) L4021-L4024.
- [22] A. Bezing, J. L. Jorda, A. Junod, J. Muller: Solid State Commun. **64** (1987) L79-L82.
- [23] J. R. Thompson, S. T. Sekula, D. K. Christen, B. C. Sales, L. A. Boatner, Y. C. Kim: Phys. Rev. **B36** (1987) 718-721.
- [24] H. D. Yang, H. C. Ku, P. Klavins, R. N. Shelton: Phys. Rev. **B36** (1987) 8791-8793.
- [25] P. N. Arberg, F. S. Razavi, F. P. Koffyberg, B. Mitrovic: Solid State Commun. **65** (1988) 849-853.
- [26] H. Zhang, S. S. Yan, H. Ma, J. L. Peng, Y. X. Sun, G. Z. Li, Q. Z. Wen, W. B. Zhang: Solid State Commun. **65** (1988) 1125-1129.
- [27] K. Nakao, K. Tatsuhara, N. Miura, S. Uchida, H. Takagi, T. Wada, S. Tanaka: J. Phys. Soc. Jpn. **57** (1988) 2476-2481.
- [28] H. Kumakura, K. Togano, K. Takahashi, E. Yanagisawa, M. Nakao and H. Maeda: Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) L2059-L2062.
- [29] K. A. Müller: Physica C **159** (1989) 717-726.

- [30] K. Bernhardt, R. Gross, M. Hartmann, R. P. Huebener, F. Kober, D. Koelle, T. Sermet: Physica C **161** (1989) 468-474.
- [31] D. X. Chen, A. Sanchez, T. Puigg, L. M. Martinez, J. S. Munoz: Physica C **168** (1990) 652-668.
- [32] K. H. Müller: Physica C **168** (1990) 585-590.
- [33] Y. Q. Li, D. Noh, B. Gallois, G. S. Tompa, P. E. Norris, P. A. Zawadzki: J. Appl. Phys. **68** (1990) 3775-3777.
- [34] K. H. Müller, S. J. Collocott, R. Driver, N. Savvides: Supercond. Sci. Technol. **4** (1991) S325-327.
- [35] U. Welp, W. K. Kwok, G. W. Crabtree, K. G. Vandervoort, J. Z. Liu: Appl. Phys. Lett. **57** (1990) 84-86.
- [36] Y. Wolfus, Y. Yeshurun, I. Felner: Phys. Rev. **B39** (1989) 11690-11694.
- [37] V. G. Kogan, M. M. Fang, and Sreeparna Mitra: Phys. Rev. **B38** (1988) 11958-11961.
- [38] Z. Hao, J. R. Clem, M. W. McElfresh, L. Civale, A. P. Malozemoff, F. Holtzberg: Phys. Rev. **B43** (1991) 2844-2852.
- [39] I. Felner, B. Brosh, U. Yaron, Y. Yeshurun, E. Yacoby: Physica C **173** (1991) 337-341.
- [40] S. Senoussi, S. Hadjoudj, R. Maury, A. Fert: Physica C **165** (1990) 364-370.
- [41] Chang-geng Cui, H. Yin, Jin-long Zhang, Shan-lin Li, Ke-chen Wu, Ji-hong Wang and Yi-feng Yan: Solid State Commun. **68** (1988) 331-332.
- [42] L. Fruchter, C. Aguillon, S. Senoussi, I. A. Campbell: Physica C **160** (1989) 185-188.
- [43] W. C. Lee, D. C. Johnston: Phys. Rev. **B41** (1990) 1904-1909.
- [44] T. Matsushima, Y. Ichikawa, H. Adachi, S. Hatta, K. Setsune, K. Wasa: Physica C **169** (1990) 285-288.
- [45] S. Senoussi, C. Aguillon: Europhys. Lett. **12** (1990) 273-280.
- [46] F. M. Sauerzopf, H. P. Wiesinger, H. W. Weber: Cryogenics **30** (1990) 650-655.
- [47] D. C. Johnston, J. H. Cho: Phys. Rev. **B42** (1990) 8710-8713.
- [48] D. Feinberg: Solid State Commun. **76** (1990) 789-794.

- [49] D. E. Farrell, M. R. DeGuire, B. S. Chandrasekhar, S. A. Alterovitz, P. R. Aron, R. L. Fagaly : *Phys. Rev.* **B35** (1987) 8797-8799.
- [50] D. Wong, A. K. Stamper, D. D. Stancil, T. E. Schlesinger : *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988) 240-242.
- [51] E. Shimizu and D. Ito : *Phys. Rev.* **B39** (1989) 2921-2923.
- [52] H. Obara, H. Yamasaki, Y. Kimura and S. Kosaka : *Appl. Phys. Lett.* **55** (1989) 2342.
- [53] A. H. Hermann, Z. Z. Sheng, W. Kiehl, D. Marsh, A. El Ali, P. D. Hambourger, C. Almasan, J. Estrada, T. Datta : *J. Appl. Phys.* **64** (1988) 5050-5055.
- [54] S. Senoussi, Hadjoudj, R. Maury and A. Fert : *Physica C* **165** (1990) 364.
- [55] H. Obara, K. Uchinokura and S. Tanaka ; *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) Supplement 26-3, H. Obara, K. Uchinokura and S. Tanaka : *Physica C* **157** (1989) 37 (Erratum: *Physica C* **157** (1989) 889), H. Obara, K. Uchinokura, T. Anan, K. Saiki and S. Tanaka : *Journal of the Faculty of Engineering, the University of Tokyo (B)* **XL** No.2 (1989) p. 201.
- [56] A. A. Abrikosov : *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **32** (1957) 1442.
- [57] C. P. Bean : *Phys. Rev. Lett.* **8** (1962) 250.
- [58] V. Calzona, M. R. Cimberle, C. Ferdeghini, M. Putti, A. S. Siri : *Physica C* **157** (1989) 425-430.
- [59] S. D. Murphy, K. Renouard, R. Crittenden and S. M. Bhagat : *Solid State Commun.* **69** (1989) 367-372.
- [60] A. Tanaka, J. Crain, K. Niwa : *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 917-919.
- [61] S. W. Hsu, Y. C. Chen, W. H. Lee : *Solid State Commun.* **76** (1990) 1111-1114.
- [62] P. Chaddah, K. V. Bhagwat : *Phys. Rev. B* **B43** (1991) 6239-6241.
- [63] S. Hatta, H. Adachi, Y. Ichikawa, S. Hayashi, S. Kohiki, K. Wasa : *J. Phys. Soc. Jpn.* **58** (1989) 4132-4138.
- [64] P. Fischer, H.-W. Neumuller, B. Roas, H. F. Braun, G. Saemann-Ischenko : *Solid State Commun.* **72** (1989) 871-874.
- [65] P. England, A. Inam, X. D. Wu, M. S. Hegde, B. Dutta, T. Venkatesan : *Phys. Rev.* **B41** (1990) 4834-4837.

- [66] E. Zeldov, N. M. Amer, G. Koren, A. Gupta : *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990) 1700-1702.
- [67] J.-J. Kim, H.-K. Lee, J. Chung, H. J. Shin, H. J. Lee, J. K. Ku : *Phys. Rev.* **B43** (1991) 2962-2967.
- [68] J. Z. Sun, C. B. Eom, B. Lairson, J. C. Bravman, T. H. Geballe : *Phys. Rev.* **B43** (1991) 3002-3008.
- [69] L. Krusin-Elbaum, A. P. Malozemoff, Y. Yeshurun, D. C. Cronemeyer, and F. Holtzberg, *Physica C* **153** (1988) 1469,
- [70] T. Matsushita, E. S. Otabe, T. Matuno, M. Murakami and K. Kitazawa : *Physica C* **170** (1990) 375.
- [71] P. Chaudhari, D. Dimos, J. Mannhart : *IBM J. Res. Develop.* **33** (1989) 299-306.
- [72] J. W. C. de Vries, M. Klee, G. Marbach, S. Stotz : *Physica C* **161** (1989) 661-670.
- [73] L. C. Davis, M. R. Beasley, D. J. Scalapino : *Phys. Rev.* **B42** (1990) 99-104.
- [74] A. M. Rao, P. C. Eklund, G. W. Lehman, D. W. Face, G. L. Doll, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus : *Phys. Rev.* **B42** (1990) 193-201.
- [75] K. Hirochi, K. Mizuno, T. Matsushima, Y. Ichikawa, S. Hayashi, H. Adachi, K. Setsune, K. Wasa : *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1990) 1104-1106.
- [76] D. DiMarzio, H. Wiesmann, D. H. Chen, S. M. Heald : *Phys. Rev.* **B42** (1990) 294-300.
- [77] S. Kohiki, J. Kawai, S. Hayashi, H. Adachi, S. Hatta, K. Setsune, K. Wasa : *J. Appl. Phys.* **68** (1990) 1229-1232.
- [78] T. R. Nichols, K. Murata, I. Itozaki, Y. Nishihara : in proceedings of ISS'89 (1990) 513-516.
- [79] T. Tamura, F. Nakamura, K. Senoh, Y. Ochiai, T. Terashima, K. Iijima, K. Yamamoto, K. Hirata, Y. Bando, Y. Narahara : *Physica C* **169** (1990) 299-302.
- [80] Y. Enomoto, T. Murakami, T. Iwata, K. Moriwaki : *Phys. Rev.* **B42** (1990) 6773-6776.
- [81] S.-G. Lee, C.-C. Chi, G. Koren, A. Gupta : *Phys. Rev.* **B43** (1991) 5459-5467.
- [82] S. J. Hagen, C. J. Lobb, R. L. Greene, M. Eddy : *Phys. Rev.* **B43** (1991) 6246-6248.

- [83] S. Kohiki, S. Hatta, K. Setsune, K. Wasa, Y. Higashi, S. Fukushima, Y. Gohshi : Appl. Phys. Lett. **56** (1990) 298-300.
- [84] S. Tahara, S. M. Anlage, J. Halbritter, C. B. Eom, D. K. Fork, T. H. Geballe, M. R. Beasley : Phys. Rev. **B41** (1990) 11203-11208.
- [85] T. L. Hylton, M. R. Beasley : Phys. Rev. B. No. 16 **41** (1990) 11669-11672.
- [86] K. Enpuku, R. Sako, T. Kisu, K. Yoshida : Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 No. 7 **29** (1990) 1069-1071.
- [87] Y. Kuwasawa, T. Yamaguchi, T. Tosaka, S. Aoki, S. Nakano : Physica C No. 1,2 **169** (1990) 39-42.
- [88] W. Schindler, B. Roas, B. Roas, G. S. Ischenko, L. Schultz, H. Gerstenberg : Physica C No. 1,2 **169** (1990) 117-122.
- [89] T. Hoshiya, S. Takamura, T. Aruga, M. Kobiyama : Jpn. J. Appl. Phys. No.8 Part 2 **29** (1990) 1443-1445.
- [90] R. Griessen, J. G. Lensink, T. A. M. Schroder, B. Dam : Cryogenics No.7 **30** (1990) 563-568.
- [91] T. Hoshiya, S. Takamura, T. Aruga, M. Kobiyama, S. Miura, Y. Kubo, N. Shohata : Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 No. 11 **29** (1990) 2026-2029.
- [92] Y. Horie, S. Kuroumaru, B. Zhao, X. Qiu, Y. Zhang, Y. Zhao, P. Xu, L. Li, H. Okubo, S. Mase : Physica C No. 5,6 **170** (1990) 513-520.
- [93] R. Wordenweber, M. O. Abd-El-Hamed, J. Schneider : Physica C No. 1,2 **171** (1990) 6-Jan.
- [94] A. Gupta, G. Koren, C. C. Tsuei, A. Segmuller, T. R. McGuire : Appl. Phys. Lett. No. 17 **55** (1989) 1795-1797.
- [95] C. T. Rogers, A. Inam, M. S. Hegde, B. Dutta, X. D. Wu, T. Venkatesan : Appl. Phys. Lett. **55** (1989) 2032-2034.
- [96] S. Ikeda, J. Sato, K. Nakamura : Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 No. 8 **28** (1989) 1398-1401.
- [97] D. X. Li, X. K. Wang, D. Q. Li, R. P. H. Chang, J. **B66** (1989) 5505-5509.

- [98] M. Watamori, F. Shoji, H. Itozaki, T. Hanawa, K. Oura : Jpn. J. Appl. Phys. **29** (1990) 252-258.
- [99] C. W. Nieh, L. Anthony, J. Y. Josefovich, F. G. Krajenbrink : Appl. Phys. Lett. **56** (1990) 2138-2140.
- [100] R. Ramesh, C. C. Chang, T. S. Ravi, D. M. Hwang, A. Inam, X. X. Xi, Q. Li, X. D. Wu, T. Venkatesan : Appl. Phys. Lett. **57** (1990) 1064-1066.
- [101] A. Forkl, T. Dragon, H. Kronmuller, H. U. Habermeier, G. Mertens : Appl. Phys. Lett. **57** (1990) 1067-1069.
- [102] A. F. Marshall, V. Matijasevic, P. Rosenthal, K. Shinohara, R. H. Hammond, M. R. Beasley : Appl. Phys. Lett. **57** (1990) 1158-1160.
- [103] H. Suzuki, H. Kurosawa, K. Miyagawa, Y. Hirotsu, M. Era, T. Yamashita, H. Yamane, T. Hirai : Jpn. J. Appl. Phys. **29** (1990) 1648-1651.
- [104] C. C. Chang, X. D. Wu, R. Ramesh, X. X. Xi, T. S. Ravi, T. Venkatesan, D. M. Hwang, R. E. Muenchausen, S. Foltyn, N. S. Nogar : Appl. Phys. Lett. **57** (1990) 1814-1816.
- [105] Y.-F. Hsieh, M. P. Siegal, R. Hull, J. M. Phillips : Appl. Phys. Lett. **57** (1990) 2268-2270.
- [106] J. P. Zheng, S. Y. Dong, H. S. Kwok : Appl. Phys. Lett. **58** (1991) 540-542.
- [107] Y. Gao, G. Bai, D. J. Lam, K. L. Merkle : Physica C **173** (1991) 487-500.
- [108] Y. Nakayama, I. Tsukada, A. Maeda, K. Uchinokura : Jpn. J. Appl. Phys. **28** (1989) 1809-1811.
- [109] K. Takeuchi, M. Kawasaki, M. Yoshimoto, Y. Saito, H. Koinuma : Jpn. J. Appl. Phys. **29** (1990) 70-72.
- [110] M. Matsumoto, H. Akoh, S. Takada : J. Appl. Phys. **66** (1989) 3907-3908.
- [111] H. Akoh, M. Matsumoto, K. Yamano and S. Tanaka : in 2nd Workshop on High-Temperature Superconducting Electron Devices, 7-9 June 1989, Shikabe, Japan.
- [112] K. Kamigaki, H. Terauchi, T. Terashima, K. Iijima, K. Hirata, K. Yamamoto, K. Hayashi, Y. Bando : Jpn. J. Appl. Phys. **28** (1989) 2207-2209.

- [113] T. Yoshikake, S. Miura, J. Fujita, N. Shohata, H. Igarashi, T. Satoh, A. Sekiguchi, K. Katoh : *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990) 575-577.
- [114] T. Terashima, Y. Bando, K. Iijima, K. Yamamoto, K. Hirata, K. Hayashi, Y. Matsuda, S. Komiyama : *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990) 677-679.
- [115] Y. Ishizuka, Y. Terashima, T. Miura : *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1990) 2045-2048.
- [116] J. Fujita, T. Yoshitake, H. Igarashi, T. Satoh : *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990) 295-297.
- [117] K. Yamamoto, B. M. Lairson, C. B. Eom, R. H. Hammond, J. C. Bravman, T. H. Geballe : *Supercond. Sci. Technol.* **4** (1991) S382-384.
- [118] D. D. Berkley, B. R. Johnson, N. Anand, K. M. Beauchamp, L. E. Conroy, A. M. Goldman, J. Maps, K. Mauersberger, M. L. Mecartney, J. Morton, M. Tuominen, Y. J. Zhang : *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988) 1973.
- [119] Y. Nakayama, I. Tsukada, A. Maeda, K. Uchinokura : *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1989) 1809, Y. Nakayama, H. Ochimizu, A. Maeda, A. Kawazu, K. Uchinokura and S. Tanaka : *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1090) L1217, I. Tsukada, Y. Nakayama, I. Terasaki, A. Maeda, K. Uchinokura : *Supercond. Sci. Technol.* **4** (1991) S118.
- [120] H. Nonaka, T. Shimizu, K. Arai : *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 2850-2852.
- [121] M. Kanai, K. Horiuchi, T. Kawai, S. Kawai : *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 2716-2718.
- [122] K. Noriwaki, Y. Enomoto, S. Kubo, T. Murakami : *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L2075.
- [123] T. Aida, A. Tsukamoto, K. Imagawa, T. Fukazawa, S. Saito, K. Shindo, K. Takagi, K. Miyauchi : *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1989) L635.
- [124] K. Yamamoto, B. M. Lairson, C. B. Eom, R. H. Hammond, J. C. Bravman, T. H. Geballe : *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 1936-1938.
- [125] N. G. Chew, S. W. Goodyear, J. A. Edwards, J. S. Satchell, S. E. Blenkinsop, R. G. Humphreys : *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 2016-2018.
- [126] D. J. Carlson, M. P. Siegal, J. M. Phillips, T. H. Tiefel, J. H. Marshall : *J. Mater. Res.* **5** (1990) 2797-2801.
- [127] D. J. Carlson, M. P. Siegal, J. M. Phillips, T. H. Tiefel, J. H. Marshall : *J. Mater. Res.* **5** (1990) 2797-2801.

- [128] G. Frank, Ch. Ziegler, W. Gopel : *Phys. Rev.* **B43** (1991) 2828-2834.
- [129] J. -W. Lee, M. Migliuolo, A. K. Stamper, D. W. Greve, D. E. Langhlin, T. E. Schlesinger : *J. Appl. Phys.* **66** (1989) 4886-4890.
- [130] K. Char, D. K. Fork, T. H. Geballe, S. S. Laderman, R. C. Taber, R. D. Jacowitz, F. Bridges, G. A. N. Connell, J. B. Boyce : *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990) 785-787.
- [131] M. Suzuki, S. Kondo, E. Yanagisawa, J. Shimoyama, N. Irisawa, T. Morimoto : *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1990) 67-69.
- [132] R. K. Singh, J. Narayan, A. K. Singh : *J. Appl. Phys.* **67** (1990) 3452-3455.
- [133] Q. Y. Ying, H. S. Kwok : *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990) 1478-1480.
- [134] R. Singh, S. Sinha, N. J. Hsu, P. Chou : *J. Appl. Phys.* **67** (1990) 3764-3766.
- [135] M. R. Rao, E. J. Tarsa, L. A. Samoska, J. H. English, A. C. Gossard, H. Kroemer, P. M. Petroff, E. L. Hu : *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990) 1905-1907.
- [136] D. H. A. Blank, D. J. Adelerhof, J. Flokstra, H. Rogalla : *Physica C* **167** (1990) 423-432.
- [137] E. Narumi, L. W. Song, F. Yang, S. Patel, Y. H. Kao, D. T. Shaw : *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990) 2684-2686.
- [138] M. Sasaura, M. Mukaida, S. Miyazawa : *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 2728-2729.
- [139] H. Ohlsen, J. Hudner, L. Stolt : *Supercond. Sci. Technol.* **4** (1991) S178-180.
- [140] H. Myoren, Y. Nishiyama, N. Miyamoto, Y. Kai, Y. Yamanaka, Y. Osaka, F. Nishiyama : *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1990) 955-957.
- [141] A. B. Berezin, C. W. Yuan, A. L. de Lozanne : *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 90-92.
- [142] Q. X. Jia, W. A. Anderson : *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 304-306.
- [143] B. J. Kellett, J. H. James, A. Gauzzi, B. Dwir, D. Pavuna, F. K. Reinhart : *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 1146-1148.
- [144] M. Schieber, Y. Ariel, M. Schwartz, M. Levinsky, Sh. Shukrun, M. Maharizy, B. L. Zhou, S. C. Han : *Supercond. Sci. Technol.* **4** (1991) S268-270.
- [145] B. H. Moeckly, S. E. Russek, D. K. Lathrop, R. A. Buhrman, J. Li, J. W. Mayer : *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 1687-1689.

- [146] W. Shi, J. Shi, J. Sun, W. Yao, Zh. Qi : Appl. Phys. Lett. **57** (1990) 822-824.
- [147] K. Hirata, K. Yamamoto, K. Iijima, J. Takada, T. Terashima, Y. Bando, H. Mazaki : Appl. Phys. Lett. **56** (1990) 683-685.
- [148] K. Mizuno, K. Higashino, K. Setsune, K. Wasa : Appl. Phys. Lett. **56** (1990) 1469-1471.
- [149] U. Poppe, P. Prieto, J. Schubert, H. Soltner, K. Urban, Ch. Buchal : Solid State Commun. **71** (1989) 569-572.
- [150] X. D. Wu, X. X. Xi, Q. Li, A. Inam, B. Dutta, L. DiDomenico, C. Weiss, J. A. Martinez, B. J. Wilkens, S. A. Schwarz, J. B. Barner, C. C. Chang, L. Nazar, T. Venkatesan : Appl. Phys. Lett. **56** (1990) 400-402.
- [151] J. -M. Triscone, O. Fischer, O. Brunner, L. Antognazza, A. D. Kent, M. G. Karkut : Phys. Rev. Lett. **64** (1990) 804-807.
- [152] H. Obara, S. Kosaka, Y. Kimura : Appl. Phys. Lett. **58** (1991) 298-300.
- [153] T. Matsushima, Y. Ichikawa, H. Adachi, K. Setsune, K. Wasa : Solid State Commun. **76** (1990) 1201-1204.
- [154] A. Gupta, R. Gross, E. Olsson, A. Segmuller, G. Koren, C. C. Tsuei : Phys. Rev. Lett. **64** (1990) 3191-3194.
- [155] R. Gross, A. Gupta, E. Olsson, A. Segmuller, G. Koren : Appl. Phys. Lett. **57** (1990) 203-205.
- [156] M. R. Rao, E. J. Tarsa, H. Kroemer, A. C. Gossard, E. L. Hu, P. M. Petroff, W. L. Olson, M. M. Eddy : Appl. Phys. Lett. **56** (1990) 490-492.
- [157] T. S. Kalkur, R. Y. Kwor, D. Byrne : J. Appl. Phys. **67** (1990) 918-920.
- [158] T. Ohno, M. Kasai, Y. Kanke, Y. Kozono, M. Hanazono, Y. Sugita : Jpn. J. Appl. Phys. **29** (1990) 607-610.
- [159] S. Tanaka, H. Nakanishi, K. Higaki, H. Itozaki : Jpn. J. Appl. Phys. **29** (1990) 1059-1065.
- [160] S. Witanachchi, S. Y. Lee, L. W. Song, Y. H. Kao, D. T. Shaw : Appl. Phys. Lett. **57** (1990) 2133-2135.

- [161] H. Koinuma, H. Nagata, A. Takano, M. Kawasaki and M. Yoshimoto : Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) L1887-L1889.
- [162] M. Kanai, T. Kawai, S. Kawai, H. Tabata : Appl. Phys. Lett. **54** (1989) 1802-1804.
- [163] K. Nakamura, J. Sato, K. Ogawa : Jpn. J. Appl. Phys. **29** (1990) 77-80.
- [164] W. Lawrence and S. Doniach : in *Proceedings of Twelfth International Conference on Low-Temperature Physics, Kyoto, 1971*, edited by E. Kanda, Academic Press of Japan. p.361.
- [165] R. A. Klemm, A. Luther and M. R. Beasley : Phys. Rev. **B12** (1975) 877.
- [166] D. E. Prober, R. E. Schwall and M. R. Beasley : Phys. Rev. **B21** (1980) 2717.
- [167] P. P. Freitas, C. C. Tsuei and T. S. Plaskett : Phys. Rev. **B36** (1987) 833.
- [168] A. Kapitulnik, M. R. Beasley, C. Castellani and C. DiCastro : Phys. Rev. **B37** (1988) 537.
- [169] T. T. M. Palstra, B. Batlogg, R. B. van Dover, L. F. Schneemeyer and J.V. Waszczak : Phys. Rev. **B41** (1990) 6621.
- [170] M. Tachiki and S. Takahashi, Solid State Commun. **70** (1989) 291.
- [171] Y. Enomoto, K. Moriwaki : Jpn. J. Appl. Phys. **29** (1990) 1455-1457.
- [172] A. Matsuda, K. Kinoshita, T. Ishii, H. Shibata, T. Watanabe, T. Yamada : Phys. Rev. **B38** (1988) 2910-2913.
- [173] A. P. Goncalves, I. C. Santos, E. B. Lopes, R. T. Henriques, M. Almeida, M. O. Figueiredo : Phys. Rev. **B37** (1988) 7476-7481.
- [174] K. Kinoshita, A. Matsuda, H. Shibata, T. Ishii, T. Watanabe, T. Yamada : Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) 1642-1645.
- [175] J. J. Neumeier, M. B. Maple and M. S. Torikachvili : Physica C **156** (1988) 574-578.
- [176] N. J. Wu, K. Xie, L. H. Zhao, Y. Zhou, D. W. Hu, Z. Y. Ran and Z. X. Zhao : Solid State Commun. **69** (1989) 615-620.
- [177] J. L. Peng, P. Klavins, R. N. Shelton, Phys. Rev. **B40** (1989) 4517-4526.
- [178] I. -S. Yang, G. Burns, F. H. Dacol, C. C. Tsuei : Phys. Rev. **B42** (1990) 4240-4243.

- [179] I. S. Yang, G. Burns, F. H. Dacol, J. F. Bringley, S. S. Trail : *Physica C* **171** (1990) 31-36.
- [180] W. -H. Li, J. W. Lynn, S. Skanthakumar, T. W. Clinton, A. Kebede, C. -S. Jee, J. E. Crow, T. Mihalisin : *Phys. Rev.* **B40** (1989) 5300-5303.
- [181] A. Kebede, C. S. Jee, J. Schwegler, J. E. Crow, T. Mihalisin, G. H. Myer, R. E. Salomon, P. Schlottmann, M. V. Kuric, S. H. Bloom, R. P. Guertin : *Phys. Rev.* **B40** (1989) 4453-4462.
- [182] I. Felner, U. Yaron, I. Nowik, E. R. Bauminger, Y. Wolfus, E. R. Yacoby, G. Hilscher, N. Pillmayr : *Phys. Rev.* **B40** (1989) 6739-6744.
- [183] D. W. Cooke, R. S. Kwok, R. L. Lichti, T. R. Adams, C. Boekema, W. K. Dawson, A. Kebede, J. Schwegler, J. E. Crow, T. Mihalisin : *Phys. Rev.* **B41** (1990) 4801-4804.
- [184] A. P. Reyes, D. E. MacLaughlin, M. Takigawa, P. C. Hammel, R. H. Heffner, J. D. Thompson, J. E. Crow, A. Kebede, T. Mihalisin, J. Schwegler : *Phys. Rev.* **B42** (1990) 2688-2691.
- [185] D. W. Cooke, R. S. Kwork, M. S. Jahan, R. L. Lichti, T. R. Adams, C. Boekema, W. K. Dawson, A. Kebede, J. Schwegler, J. E. Crow, T. Mihalisin : *J. Appl. Phys.* **67** (1990) 5061-5063, D. W. Cooke, R. S. Kwok, E. L. Lichati, T. R. Adams C. Boekema, W. K. Dawson, A. Kebede, J. Schwegler, J. E. Crow and T. Mihalisin : *Phys. Rev.* **B41** 1990 4801.
- [186] J. Fink, N. Nucker, H. Romberg, M. Alexander, M. B. Maple, J. J. Neumeier, J. W. Allen : *Phys. Rev.* **B42** (1990) 4823-4826.
- [187] A. P. Reyes, D. E. MacLaughlin, M. Takigawa, P. C. Hammel, R. H. Heffner, J. D. Thompson, J. E. Crow, A. Kebede, T. Mihalisin, J. Schwegler : *J. Appl. Phys.* **67** (1990) 5032-5034.
- [188] G. Collin, P. A. Albouy, P. Monod, M. Ribault : *J. de Phys.* **51** (1990) 1163-1178.
- [189] J. J. Neumeier, T. Bjornholm, M. B. Maple, J. J. Rhyne, J. A. Gotaas : *Physica C* No. 1,2 **166** (1990) 191-196.
- [190] A. P. Reyes, D. E. MacLaughlin, M. Takigawa, P. C. Hammel, R. H. Heffner, J. E. Crow : *Phys. Rev.* **B43** (1991) 2989-3001.
- [191] S. Ghamaty, B. W. Lee, J. J. Neumeier, G. Nieva, M. B. Maple : *Phys. Rev.* **B43** (1991) 5430-5436.

- [192] J. C. Phillips: *Phys. Rev.* **B43** (1991) 6257-6258.
- [193] D. S. Dessau, Z. -X. Shen, P. A. P. Lindberg, B. O. Wells, A. Borg, I. Lindau, W. E. Spicer, J. V. Waszczak, L. F. Schneemeyer : *Phys. Rev.* **B40** (1989) 6726-6730.
- [194] D. E. Cox, A. I. Goldman, M. A. Subramanian, J. Gopalakrishnan, A. W. Sleight : *Phys. Rev. B* No. 10 **40** (1989) 6998-7004.
- [195] H. B. Radousky, K. F. McCarty, J. L. Peng, R. N. Shelton : *Phys. Rev.* **B39** (1989) 12383-12386.
- [196] D. Seong, S. Lee, D. Youm : *Solid State Commun.* **76** (1990) 1341-1346.
- [197] M. Rubinstein, L. J. Swartzendruber, L. H. Bennett, J. J. Ritter, U. Atzmony : *J. Appl. Phys.* **67** (1990) 5029-5031.
- [198] J. J. Neumeier, T. Bjornholm, M. B. Maple, K. Schuller : *Phys. Rev. Lett.* **63** (1989) 2516-2519,
- [199] X. X. Tang, A. Manthiram, J. B. Goodenough : *Physica C* **161** (1989) 574-580.
- [200] G. Y. Guo, W. M. Temmerman : *Phys. Rev.* **B41** (1990) 6372-6378.
- [201] R. F. Wood: *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) 829-832.
- [202] D. Wagener, M. Buchgeister, W. Hiller, S. M. Hosseini, K. Kopitzki : *Supercond. Sci. Technol.* **4** (1991) S211-213.
- [203] Q. Li, X. X. Xi, X. D. Wu, A. Inam, S. Vadlamannati, W. L. McLean, T. Venkatesan, R. Ramech, D. M. Hwang, J. A. Martinez, L. Nazar : *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990) 3086-3089.
- [204] R. Ramesh, A. Inam, D. L. Hart, C. T. Rogers : *Physica C* **170** (1990) 325-332.
- [205] A. Inam, C. T. Rogers, R. Ramesh, K. Remschnig, L. Farrow, D. Hart, T. Venkatesan, B. Wilkens : *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 2484-2486.
- [206] C. L. Jia, B. Kabius, H. Soltner, U. Poppe, K. Urban : *Physica C* **172** (1990) 81-89.
- [207] H. Obara, S. Kosaka, M. Umeda and Y. Kimura: *Advances in Superconductivity II*, Ed. by K. Kitazawa and T. Ishiguro, Springer Verlag Tokyo 1990, p. 941.
- [208] F. K. Shokoohi, L. M. Schiavone, C. T. Rogers, A. Inam, X. D. Wu, L. Nazar, T. Venkatesan : *Appl. Phys. Lett.* **55** (1989) 2661-2663.

- [209] S. Kosaka, H. Obara, M. Umeda, Y. Kimura, H. Yamane, Y. Hirai and H. Kurosawa: *Advances in Superconductivity II*, Ed. by K. Kitazawa and T. Ishiguro, Springer Verlag Tokyo 1990, p. 577.
- [210] H. Obara, S. Kosaka, M. Umeda and Y. Kimura: in Proceedings of LT19, Brighton 1990, H. Obara, S. Kosaka, Y. Yokoyama, M. Umeda and Y. Kimura: *Phys. Rev. B* **44** (1991) 4532.
- [211] Y. Yeshurun, H. W. McElfresh, A. P. Malozemoff, J. Hangerhorst-Trewhella, J. Mannhart, F. Holtzberg and G. W. Chandrashekar: *Phys. Rev. B* **43**, 6322 (1990).
- [212] A. M. Campbell and J. E. Evetts: *Adv. Phys.* **21** (1972) 199.
- [213] P. Chandhari, R. H. Koch, R. B. Laibowitz, T. R. MacGuire, and R. J. Gambino, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 2684.
- [214] H. Träuble and U. Essmann: *Phys. Status Solidi*, **25** (1968) 395.
- [215] H. W. Weber and R. Riegler: *Solid State Commun.* **12** (1973) 121.
- [216] H. Kirchner: *Phys. Status Solidi* **4** (1971) 531.
- [217] P. Tiwari, S. M. Kanetkar, S. Sharan, J. Narayan: *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 1578-1580.
- [218] Y. Yokoyama, Y. Hasumi, H. Obara, Y. Suzuki, T. Katayama, S. Gotoh and N. Koshizuka: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) L714.
- [219] M. Izumi, T. Yabe, T. Wada, A. Maeda, K. Uchinokura and S. Tanaka: *Phys. Rev. B* **40** 1989 6771.
- [220] A. Suzuki, Sampathkumaran, K. Khon, T. Shibuya, A. Tohdake and M. Ishikawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L792 (1988)
- [221] J. W. C. de Vries, G. M. Stollman, M. A. M. Gij: *Physica C* **157** (1989) 406.
- [222] O. Brunner, L. Antognazza, J.-M. Triscone L. Mieville, and ϕ . Fischer, *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991) 1354.
- [223] Y. Matsuda, S. Komiya, T. Terashima, K. Shimura and Y. Bando, *Phys. Rev. Lett.* (to be published).
- [224] E. Poluturak, G. Koren, D. Cohen, E. Aharoni, and G. Deutsher, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3038 (1991).

- [225] A. Sawa, S. Kosaka, H. Obara, K. Aoki, J. S. Edmends, *Advances in Superconductivity IV*, Ed. by H. Hayakawa and M. Koshizuka, Springer Verlag Tokyo 1992, p. 659.

謝辞

本研究を行うにあたり、大学院時代より熱心なご指導をいただいた、田中昭二
東京大学工学部名誉教授、内野倉國光同大学教授、北沢宏一同大学教授に深く感謝
の意を表します。ことに内野倉教授には卒業後も論文の執筆等でご指導をいただき
ました。電子技術総合研究所においては、木村錫一極限技術部長、幸坂紳超伝導技
術研究室長をはじめ、現在所属する超伝導技術研究室の各研究員には、日頃よりさ
まざまなご指導、ご助言をいただきました。また、電子技術総合研究所で酸化物超
伝導材料の研究にあっている、超伝導連絡会議の各研究員の方々にも数々のご助
力をいただきました。この場を借りて感謝の意を表します。

