

.....
解 説 (5)
.....

酸化物高温超伝導体の表面解析

——実用分析の観点から——

数 田 真 弓・笠 村 秀 明・工 藤 正 博*・福 田 安 生**

(財)材料科学技術振興財団
* 東京工業大学工業材料研究所附属セラミックス研究センター
** 静岡大学電子工学研究所

☎157 東京都世田谷区上祖師谷 3-11-1
☎227 横浜市緑区長津田町 4259
☎432 静岡県浜松市城北 3-5-1

(1991年3月20日 受理)

Practical Surface Analysis of High-Tc Superconductors

Mayumi KAZUTA, Hideaki KASAMURA, Masahiro KUDO* and Yasuo FUKUDA**

MST Foundation: Foundation for Promotion of Materials Science and Technology of Japan
3-11-1 Kamisoshigaya Setagaya-ku, Tokyo 157

* Center for Ceramics Research, Research Laboratory of Engineering Materials,
Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 227

** Research Institute for Electronics, Shizuoka University, 3-5-1 Johhoku Hamamatsu 432

(Received March 20, 1991)

酸化物高温超伝導体に関し、光電子分光・二次イオン質量分析など、さまざまな表面分析手法を用いた研究が行われている。これらの分析方法は、超伝導機構の解明など、基礎研究にも用いられるが、高温超伝導体の実用化の研究において、そのキャラクタリゼーションの手法として、これからますます重要性を増すと考えられる。本稿では実用分析の観点から、X線光電子分光(XPS)・オージェ電子分光(AES)・二次イオン質量分析(SIMS)・ラザフォード後方散乱(RBS)を用いて高温超伝導物質を測定した結果の現況についてまとめる。

1. はじめに

酸化物高温超伝導体は、その発見以来、より高い臨界温度(T_c)をもつ物質の探索が行われるとともに、その構造・物性・高温超伝導機構の解明などに集中的な研究が行われてきた。一方、この大発見を次世代材料として実用化するため、製法や形状(薄膜、線材など)の異なるさまざまな高温超伝導体の作成が試みられ、また各種条件下での変質などについての研究が盛んに行われている。

従来から固体表面の解析に用いられてきた表面分析手法を高温超伝導体の研究に用いる場合にも、大きく分けて、①高温超伝導物質そのものの構造・物性・電子状態などの解明、②実用材料としてのキャラクタリゼーション、の2つの側面がある。本稿では、高温超伝導体の実用化に向けて今後ますます重要性を増すと考えられる②の実用分析の側面に注目して、高温超伝導体研究への表

面分析手法適用の現況についてまとめる。

2. 高温超伝導体の表面解析に用いられる手法

表面分析により得られる情報のうち、実用分析の観点から重要なものとしては、組成・化学状態(酸化状態)・結晶構造などがある。通常の表面分析に用いられる手法のほとんどは、高温超伝導体の表面解析に用いることができるが、その際いくつか注意しなければならない点もある。

注意点のひとつはこの材料の変質のしやすさである。高温超伝導体のなかには、大気中での劣化や真空中での酸素の脱離、電子・イオンの照射などによるダメージを受けやすいものが多いので、測定条件の設定や測定結果の解釈に注意しなければならない。表面分析時の表面清浄化によく用いられる Ar イオンスパッタは表面の還元など変質を引き起こすので注意が必要である。イオンの加速エネルギーを小さくすることで変質を抑えた研究例¹⁾

表 1 酸化物高温超伝導体の解析に用いられる表面分析法

分 析 法	得られる主な情報
低速電子線回折 (LEED)	原子配列
オージェ電子分光 (AES)	元素分析
真空紫外光電子分光 (UPS)	価電子帯の電子構造
X線光電子分光 (XPS)	元素分析, 化学結合状態
二次イオン質量分析 (SIMS)	元素分析, 表面化学種構造
シンクロトロン放射光電子分光 (SR-PES)	価電子帯の電子構造
逆光電子分光法 (IPES)	空電子状態密度
走査型電子顕微鏡 (SEM)	表面形態
走査型トンネル顕微鏡 (STM)	最表面原子配列, 電子構造
電子エネルギー損失分光 (EELS)	電子構造
ラザフォード後方散乱 (RBS)	深さ方向元素分析, 結晶性

もあるが、基礎研究においては通常スパッタを避け、真空中での劈開・研磨や酸素中での加熱²⁾により清浄表面を得ている。もうひとつの注意点として試料の不均一性が挙げられる。すなわち、実用材料のキャラクタリゼーションという立場では複数の状態が混在した試料を扱うことが多いため、広い面積からの平均的情報以外にマイクロアナリシスによる局所分析が重要となる。

表 1 に高温超伝導体の表面解析に比較的良好に用いられる表面分析法をまとめて示す。厳密には表面解析とはいえないが、深さ方向の元素分析についても含めた。

本稿ではこれらのうち、実用材料のキャラクタリゼーションの意味でよく用いられているものとして、X線光電子分光 (XPS)・オージェ電子分光 (AES)・二次イオン質量分析 (SIMS)・ラザフォード後方散乱 (RBS) について深さ方向分析も含めて、その適用について述べる。

3. 高温超伝導体の化学状態分析

前述のように、表面分析に期待される情報には、組成・化学状態 (酸化状態)・結晶構造などがあるが、これらのうち特に化学状態についての解析は、実用分析の観点からも重要である。また測定結果の解釈が複雑であり、多くの研究報告の間でしばしば解釈のくいちがいが見られる。本章では、XPS による内殻電子の光電子スペクトルの解析について、YBCO ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$)・BSCCO ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x \cdot \text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$)・TlBCCO ($\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x \cdot \text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$) についての研究結果を中心にまとめる。

3.1 銅酸化物高温超伝導体の XPS スペクトル

(O1s・Cu2p) に共通の特徴

各種の銅酸化物高温超伝導物質について、XPS による研究が数多く行われており、それらの測定結果から、内殻電子のスペクトルにつぎのような特徴があることが

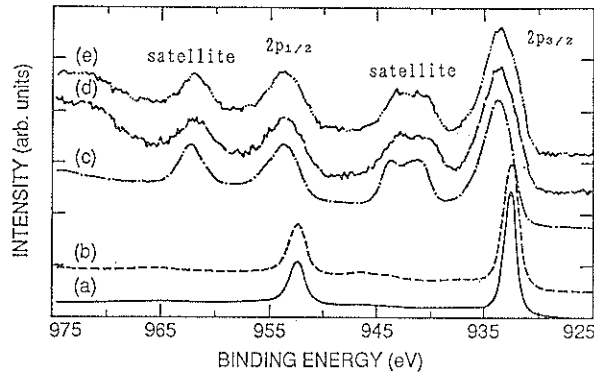
明らかになっている²⁻⁷⁾。

① O1s スペクトルが束縛エネルギー値 (Eb) 528~529 eV にピークをもつ。

② Cu2p スペクトルに強いサテライトが現れる。

O1s スペクトルには、上記 528~529 eV のピーク以外にしばしば 531 eV 付近にもピークが現れる。このピークは、真空中で研磨した表面や単結晶の劈開面でも観察され、初期には高温超伝導物質内のサイトの異なる酸素によるものとする説などもあったが、その後の研究によりそのほとんどは炭酸塩・水酸化物など、表面または結晶粒界の変質成分によるものであると考えられている^{3,8-11)}。ただし現在でも、酸素の価電子帯のホール増加に伴いこの付近に微弱なピークが現れるとする報告など、他の要因を含むとする議論^{2,12,13)}もある。また高温超伝導物質内酸素によると考えられている低 Eb 側のピークをさらに 3つのピークに分離して、各サイトの酸素について解析を行っている例もある¹⁴⁾。

Cu2p スペクトルには強いサテライトが現れ、CuO (Cu^{2+}) とよく似たスペクトルであり (図 1)¹⁵⁾、ほとんどが Cu^{2+} と考えられるが、Cu2p_{3/2} メインピークの波形分離や、試料間の差スペクトルなどから Cu^+ や Cu^{3+} の共存を支持する研究^{3,11,16-22)}もある。一方、 Cu^{2+} 以外の存在に否定的な研究^{3,9,15,23,24)}も多く、XPS による研究の間でも、また化学分析など他の手法による解析との間でも、Cu の価数についての見解は一定していない²⁵⁾。Cu2p スペクトルの主ピークは 3d¹⁰L (L は配位子—この場合酸素—にホールがあることを示す)、サテライトは 3d⁹ の終状態にそれぞれ対応し、酸化数が同じでも配位子の化学状態 (共有結合性) によりスペクトル形状が大きく変化するため、Cu2p スペクトルから Cu の原子価を決めることは困難といわれている²⁶⁻²⁸⁾。Pb・Sr・Fr などの添加に伴う Cu 価数変化についての研究



(a) Cu(Cu⁰), (b) Cu₂O (Cu¹⁺), (c) CuO (Cu²⁺), (d) YBCO (無処理), (e) YBCO (1% Br/EtOH で15秒エッチング後)

図1 Cu2p 光電子スペクトル¹⁵⁾

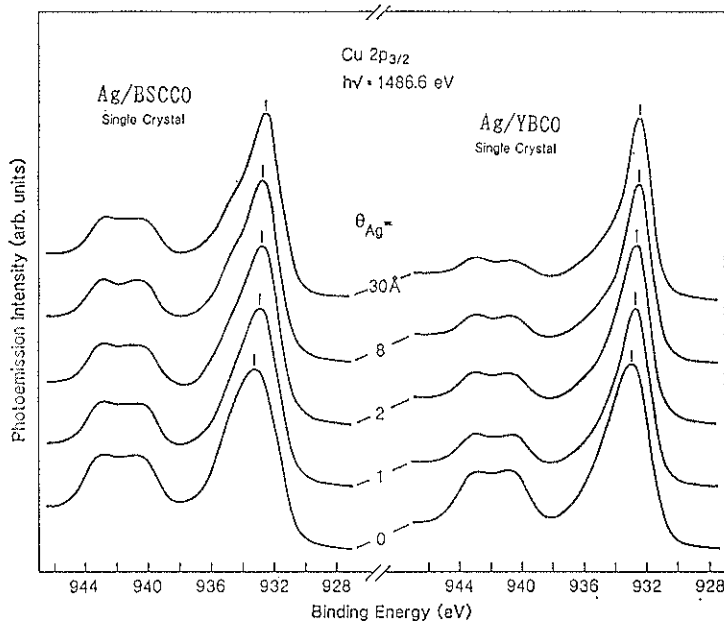


図2 YBCO (123型) および BSCCO (2212型) に Ag を蒸着したときの Cu2p 光電子スペクトルの変化¹⁴⁾

も数多く行われている^{3,16,18,19,23,29-32)}が、上記のような理由から、Cu2p スペクトルによる解析は慎重に行う必要がある。

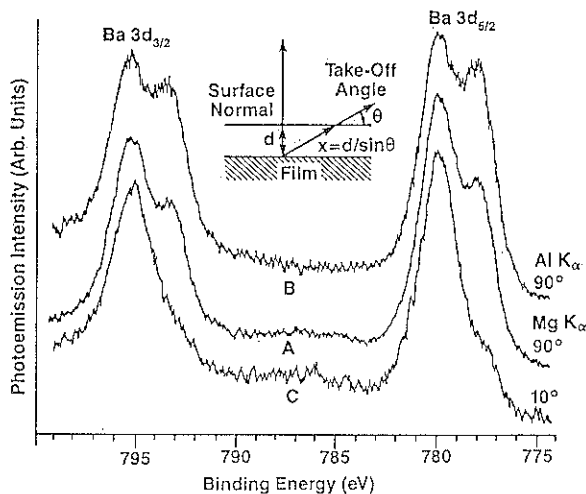
しかし以上の点を考慮しても、Cu2p スペクトル、特にそのサテライトは、銅酸化物高温超伝導体表面のキャラクタリゼーションに有用な情報である。たとえば、高エネルギーのX線照射や、先に述べた Ar イオンスパッタなどがしばしばひきおこす表面 Cu の還元については、Cu2p サテライトの消失がよい指標となる^{3,33-36)}。ほかに Cu2p スペクトルがよく用いられる例として、金属・半導体との界面に関する研究がある^{3,14,37-39)}。図2

は YBCO および Pb-BSCCO 表面に Ag を蒸着させたときの、下地 Cu2p スペクトルの変化を調べたものである¹⁴⁾。YBCO では下地 Cu²⁺ が Ag により還元されて Cu⁺ となりサテライト構造が失われていくのに対して、Pb-BSCCO では変化が小さく Ag による還元を受けにくいことがわかる。

3.2 YBCO 高温超伝導体の XPS による表面解析

YBCO 高温超伝導体の O1s・Cu2p スペクトルは、3.1 で述べたような特徴を示す。

Y3d スペクトルは 3d_{5/2} と 3d_{3/2} のピーク位置が近いので評価しにくい、156 eV・158 eV 付近に高温



(A) MgK α 線使用, $\theta=90^\circ$, (B) AlK α 線使用, $\theta=90^\circ$,
(C) MgK α 線使用, $\theta=10^\circ$

図3 YBCO 試料の Ba3d 光電子スペクトル⁴⁴⁾

超伝導体構造内のYによるピークが現れ、それぞれの約2 eV 高 Eb 側に表面もしくは結晶粒界のY酸化物・水酸化物・炭酸塩など、変質成分のピークが現れていると考えられている^{3,11,21,40,41)}。それぞれのピーク位置が近いために分離が困難であり、Y3d のピーク位置をキャラクター化に利用した例は少ない。

Ba3d スペクトルは、3d_{5/2} スペクトルに注目すると778 eV と 780 eV 付近にピークをもつ2つの成分が存在する。このうち、高温超伝導体の構造内のBaによるものは低 Eb 側のピーク成分であり、高 Eb 側のピークは Ba (CO₃), Ba (OH)₂ など、表面もしくは結晶粒界の変質成分によるものであることが明らかにされている^{3,10,11,15,21)}。低 Eb 側に2つのピーク成分が観察される場合があるが⁴²⁾、その理由はまだ明らかにされていない。また、Ba 内殻スペクトル (3d, 4d) のピーク位置は、Pr の添加や酸素の減少による超伝導性の減少を敏感に反映するとする報告⁴³⁾もある。

図3は、検出角および入射X線エネルギーを変化させて測定したYBCO表面のBa3dスペクトルである⁴⁴⁾。検出方向と試料面のなす角度(θ)を変化させると光電子の脱出行程(x)が変化し、一方入射X線エネルギーを変化させると測定光電子の運動エネルギーが変化してその固体内での平均自由行程が変わる。その結果、どちらの方法でも検出深さを変化(数Å~数十Å)させ、表面近傍における深さ方向分布についての情報を得ることができる。図から、 θ を小さくすると(すなわち検出深さを小さくすると)780 eVの側のピークの割合が増すことがわかり、この成分が表面層に存在していることがわ

かる。X線のエネルギーを変えた(AlK α ・MgK α)測定からも同様の結論が得られる。YBCO 表面には大気中の水分やCO₂などによりこのような変質層ができやすい。こうした変質層の除去方法や、変質を抑えるための表面保護膜についての研究も、XPSを用いて行われている^{15,41,45,46)}。

なお、フェルミエッジの観察などをもとに、常温ではYBCOやEuBCOの酸素の一部が真空中で脱離してしまうとする研究^{2,47)}があり注意を要するが、脱離に否定的な報告^{9,15)}もあり、議論が定まっていない。

3.3 BSCCO・TlBCCO 高温超伝導体のXPSによる表面解析

BSCCO 高温超伝導体のO1s・Cu2pスペクトルはYBCO同様3.1で述べたような特徴を示す。

Ca2pピーク(図4⁵⁾)には、スピン-軌道相互作用による分裂のほかに、それぞれのピークについて2つの成

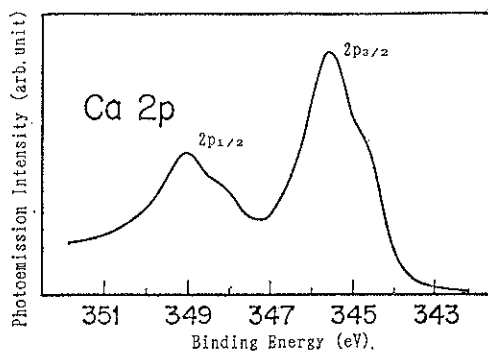


図4 BSCCO 試料の Ca2p 光電子スペクトル⁵⁾

分 ($2p_{3/2}$: 346 eV および 345 eV 付近) がしばしば観察され、高温超伝導体内の異なるサイトの原子によるものであると考えられている^{5,7,48-50)}。さらに $Sr3d \cdot Bi4f$ についても、サイトの違いによるとされる2組のピーク成分 ($Sr3d_{5/2}$: 133 eV および 132 eV 付近, $Bi4f_{7/2}$: 159 eV および 158 eV 付近) が報告されている^{3,5,19,48-50)}。BSCCO において $Bi \cdot Sr \cdot Ca$ が占めるサイトは、 $Bi-O$ 面と CuO 面の間のサイト (図5 サイトA)、2つの CuO 面にはさまれたサイト (サイトB)、 $Bi-O$ 面内のサイト (サイトC) の3種類である。上記の研究例においては、 $Sr3d \cdot Ca2p$ の高 Eb 側ピークはサイトBに位置する $Sr \cdot Ca$ 原子によるもの、 $Sr3d \cdot Ca2p$ の低 Eb 側ピークおよび $Bi4f$ の高 Eb 側ピークはサイトAに位置する各原子によるもの、 $Bi4f$ の低 Eb 側ピークはサイトCに位置する Bi 原子によるものであると帰属されているが、必ずしも議論は定まっていない^{6,7)}。これら2組のピークの強度比は試料により異なり、この比の変化を利用して Pb など他元素添加に伴う元素配置の変化についての研究も行われている^{19,49)}。また $Sr3d$ スペクトルの強度比は酸素量の変化に伴う電子状態の変化に敏感であるとする報告もある²³⁾。

BSCCO 試料表面は YBCO 試料に比べ安定であり、金属や半導体との界面における変化³⁷⁻³⁹⁾や大気中での変質^{5,51)}も比較的小さいが、表面変質層の清浄化はやはり大切な課題であり XPS を用いた研究が行われている^{35,36,50)}。

$Tl_2Ba_2CaCu_2O_8 \cdot Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ は、BSCCO (図5) の Ba を Tl で、 Sr を Ba でそれぞれ置き換えた構造をもつ。 Tl 系高温超伝導体の $O1s \cdot Cu2p$ スペクト

ルは、BSCCO と同様、3.1 で述べたような特徴を示す。また $Tl4f_{7/2}$ は 118 eV 付近に現れること^{3,52)}から、 Tl は3価と1価の間の酸化状態にあると考えられている。 $Ba3d \cdot Ca2p$ については BSCCO の $Sr3d \cdot Ca2p$ と同様、異なるサイトによる2組のピークが見られるとする報告もあるが、測定例が少なく研究者により解釈に違いがある^{3,52)}。

以上、高温超伝導体の成分そのものの状態分析に注目して述べたが、蒸着元素・注入元素など、高温超伝導体中の、または高温超伝導体と接した他成分元素の状態を調べるためにも、XPS は頻繁に活用されている^{3,37-39,53)}。

4. 高温超伝導体の組成分析

4.1 最表面における組成分析

最表面における主成分の組成分析手法として最も手軽なのは AES であろう。オーギュ電子の運動エネルギーから存在元素がわかるとともに、各ピークの強度から各成分元素の表面での存在量についての情報が得られる。また、AES は一次プローブが電子線であるため、XPS などと比べ測定領域を絞りやすいという利点がある。SEM 観察と組合せた測定により、目的の箇所に測定領域を絞った分析を行うことができ、不均一な試料の解析に活用できる⁵⁴⁾。さらにこうしたマイクロアナリシスの応用として、電子線の走査による線分析・面分析を行うこともできる⁵⁵⁻⁵⁷⁾。図6は、デバイスの微細加工に用いられるレーザースクライブを行った YBCO 表面の AES 線分析結果である。スクライブにより組成が不均一になっていることがよくわかる。一方 AES 分析における注意点としては、電子線の照射により試料がダメージを受け、酸素の脱離が起こりやすいという点がある⁵⁴⁾。

SIMS はスパッタにより試料表面から飛び出したイオンを検出するもので、破壊分析であるため一般には最表面に注目した組成分析には向かないが、微量分析に優れているため、AES では検出困難なレベルの微量不純物などの分析に有用である。ただし、測定元素種・一次イオン種・試料マトリックスなどにより二次イオン収率が大きく異なるため、定量には標準試料が必要となる。一方 SIMS はマイクロアナリシスにも優れ、走査法・投影法により二次元イメージを得ることができる⁵⁸⁻⁶⁰⁾。主成分のみならず結晶粒界に沿って炭素不純物が偏析している様子^{59,60)}などのイメージが報告されている。ただし二次元分析は形状効果を受けやすいため、凹凸のある表面ではイメージの解釈に注意する必要がある。これは AES による二次元または線分析にも共通の注意点である。

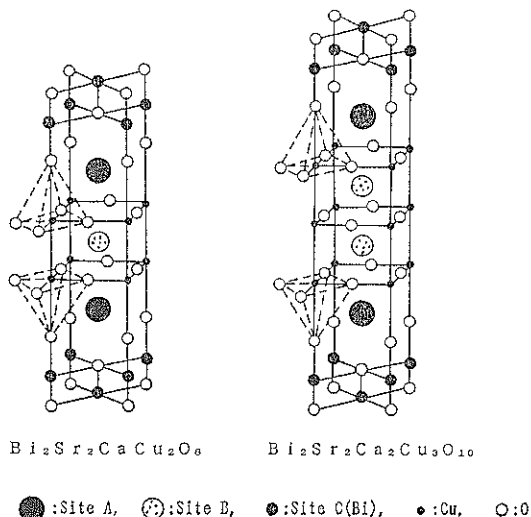


図5 BSCCO (2212型および2223型) の構造

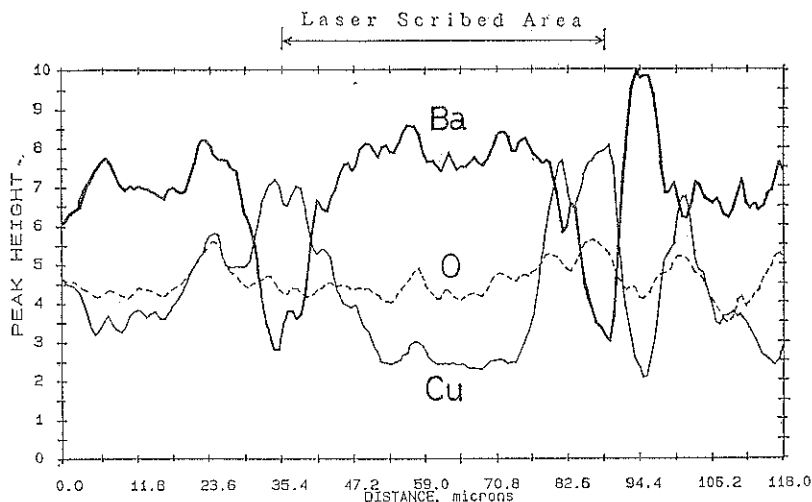


図 6 レーザスクライブを行った YBCO 試料表面の AES 線分析
(材料科学技術振興財団内部データ)

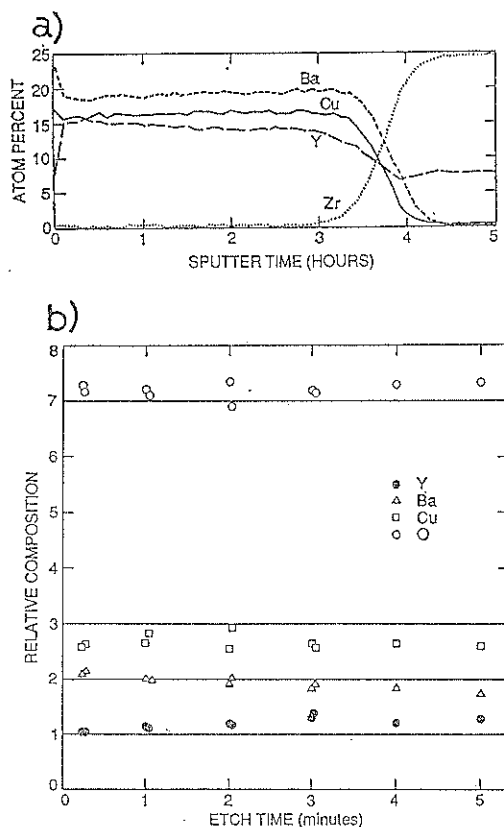
XPS は、一次プローブがX線であるため測定に伴うダメージが少ないという利点がある一方、測定領域を絞りにくいという欠点をもつ。一般に化学状態解析に用いることが多く、組成分析のみに用いた例は少ない。

4.2 深さ方向の組成分析

AES や XPS で、放出電子の自由行程 (数十Å) 以上の深さの組成分析を行うには、通常、希ガス (Ar) イオンの照射により表面をスパッタして試料内部を露出させて順次組成分析を行う方法をとる^{47,52,53,55,57)}。しかしこの方法では、選択スパッタ⁶¹⁾やイオン照射に伴う偏析や拡散により定量値に誤差を生じることがあるので注意が必要である。図 7 (a) は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の、Ar スパッタを用いた深さ方向 XPS 分析の例⁴⁵⁾であるが、Y・Ba・Cu の原子濃度の比が 1:2:3 から大きくずれている。同様の試料について、Br ケミカルエッチングを用いた深さ方向 XPS 分析結果では 1:2:3 に近くっており (図 7 (b)), Ar スパッタを用いた場合の定量値の誤差が、濃度を求めるための感度係数などの誤差によるものではなく、イオン照射に伴う表面濃度の変化によるものであることがわかる。

SIMS 分析は分析そのものがスパッタ現象を利用したものであり、検出量の時間変化を追うことで深さ方向分析となる。図 8 は、YBCO 膜の SIMS デプスプロファイルである⁶²⁾。図で縦軸は二次イオン強度であるが、二次イオン強度を原子濃度に換算するには標準試料を用いる必要がある^{60,62)}。

RBS は MeV 程度の軽元素イオン (H^+ , He^+ など) を試料に照射し、後方散乱されたイオンのエネルギーを計測することで深さ方向の定量分析を行うことができ

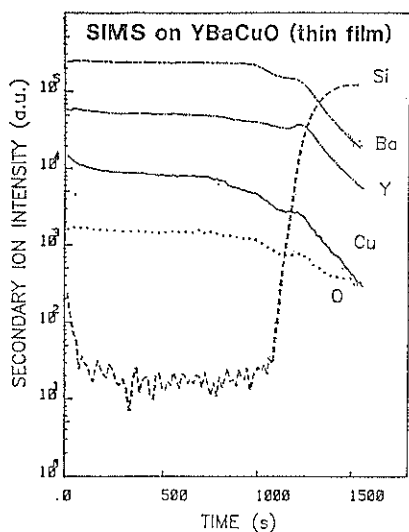
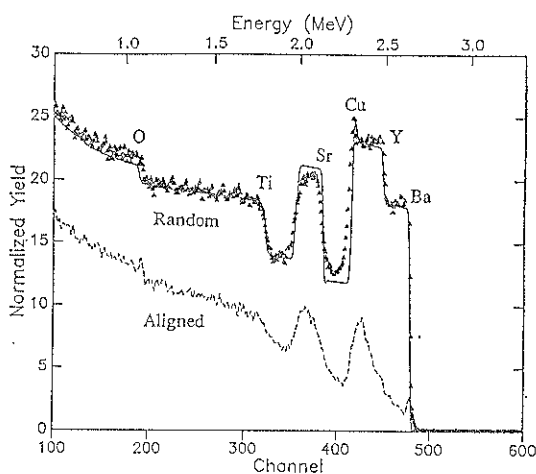


(a) Ar イオンスパッタによるもの

(b) 1% Br/EtOH による化学エッチングによるもの

図 7 YBCO 試料の XPS デプスプロファイル⁴⁵⁾

る。測定深さに限界がある ($\sim 1\mu\text{m}$) こと、微量分析に不向きであること、深さ方向分解能が低いこと (~ 100

図 8 YBCO/Si 試料の SIMS デプスプロファイル⁶²⁾

(実線は膜厚を 4100 Å と仮定した場合の理論スペクトル)

図 9 YBCO/SrTiO₃ 試料の RBS スペクトル⁶³⁾

Å) などの欠点もあるが、非破壊分析であり、先に述べた選択スパッタなどによる濃度の変化がないこと、標準試料なしで定量ができることなどの優れた特徴をもつ。さらにイオンのチャネリング現象から表面近傍の結晶性について評価することもできる。図 9 は YBCO/SrTiO₃ 試料で得られた RBS スペクトルである⁶³⁾。試料の方向を変化させながらの Random 測定では、スペクトル位置から元素の種類およびその存在深さが、スペクトル強度からその存在量がわかり、入射イオンビームを試料の結晶軸と平行にした Aligned 測定からは、試料の結晶性についての情報を得ることができる。

以上、 μm レベルの深さまでを扱う深さ方向分析について述べてきたが、このほかに AES や XPS の測定で検出角を変化させること (角度分解測定) や、XPS で入射 X 線のエネルギーを変化させることで検出深さを変化させ、数 Å~数十 Å の表面近傍における深さ方向分析を非破壊で行うこともできる^{40,44,47,64)}。これについては 3.2 で XPS の場合について述べた。

5. ま と め

以上、実用分析の観点から AES・SIMS・RBS・XPS による解析について概観した。このほかに SEM (走査型電子顕微鏡)^{18,35,55~58)} や STM (走査型トンネル顕微鏡)^{55,65)} による表面形状の観察も実用分析の観点からの重要性が高いと考えられる。今後酸化物高温超伝導体の実用化の研究が進むにつれ、以上のようなキャラクターゼーションの必要性が増すと考えられる。本稿ではふれなかった La 系・Nd 系など、他の系についても多くの研究がなされている^{3,4,20,22,27,67)}。系統的な研究により、測定結果のより正確な解釈のための基礎が築かれ、実用分析に活かされていくことが期待される。

文 献

- 1) Y. Suzuki, T. Kusaka, A. Aoki, T. Aoyama, T. Yotsuya and S. Ogawa: Jpn. J. Appl. Phys. **28**, 2463 (1989).
- 2) R. G. Egdell, W. R. Flavell and M. S. Golden: Supercond. Sci. Technol. **3**, 8 (1990) and references therein.
- 3) F. A. Shamma and J. C. Fuggle: Physica **C169**, 325 (1990) and references therein.
- 4) H. Ishii, T. Koshizawa, H. Kataura, T. Hanyu, H. Takai, K. Mizoguchi, K. Kume, I. Shiozaki and S. Yamaguchi: Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L1952 (1989).
- 5) H. M. Meyer III, D. M. Hill, J. H. Weaver, D. L. Nelson and C. F. Gallo: Phys. Rev. **B38**, 7144 (1988).
- 6) S. Thomas, P. M. A. Sherwood, N. Singh, A. Al-Sharif and M. J. O'Shea: Phys. Rev. **B39**, 6640 (1989).
- 7) F. U. Hillebrecht, L. Ley, H. J. Yrodlahl, J. Zaanen, W. Braun, M. Mast, H. Petersen, M. Schaible, L. C. Baurne, P. Pinsukanjana and A. Zettl: Phys. Rev. **B39**, 236 (1989).
- 8) A. R. Gonzalez-Elipe, J. P. Espinos, A. Fernandez and G. Munuera: Appl. Surf. Sci. **45**, 103 (1990).
- 9) D. E. Fowler, C. R. Brundle, J. Lerczak and F. Holtzberg: J. Electr. Spectr. **52**, 323 (1990) and references therein.
- 10) Y. Fukuda, M. Nagoshi, T. Suzuki, Y.

- Namba, Y. Syono and M. Tachiki: *Phys. Rev.* **B39**, 11494 (1989).
- 11) S. L. T. Andersson and J. C. Otamiri: *Appl. Surf. Sci.* **45**, 1 (1990).
 - 12) A. Balzarotti, F. Patella, M. De Crescenzi, N. Motta, A. Sgarlata and F. Licci: *Phys. Rev.* **B43**, 351 (1991).
 - 13) H. Eskes and G. A. Sawatzky: *Phys. Rev.* **B43**, 119 (1991).
 - 14) H. M. Meyer III, D. M. Hill, T. J. Wagener, J. H. Weaver, C. F. Gallo and K. C. Goretti: *J. Appl. Phys.* **65**, 3130 (1989) and references therein.
 - 15) R. P. Vasquez, B. D. Hunt and M. C. Foote: *Appl. Phys. Lett.* **53**, 2692 (1988).
 - 16) D. Bhattacharya, D. K. Pandya, S. C. Kashyap, L. C. Pathak, S. Mishra, D. Sen and K. L. Chopra: *Physica* **C170**, 245 (1990).
 - 17) E. Pollert, A. Triska and J. Zemek: *Physica* **C167**, 657 (1990).
 - 18) K. H. Yoon and S. S. Chang: *J. Appl. Phys.* **67**, 2516 (1990).
 - 19) Y. Shichi, Y. Inoue, F. Munakata and M. Yamanaka: *Phys. Rev.* **B42**, 939 (1990).
 - 20) S. Uji, M. Shimoda and H. Aoki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L804 (1989).
 - 21) S. L. T. Andersson and J. C. Otamiri: *Appl. Surf. Sci.* **45**, 1 (1990).
 - 22) M. Ospelt, J. Henz, E. Kaldis and P. Wachter: *Physica* **C153-155**, 159 (1988).
 - 23) H. Zhang, Y. Zao, X. Y. Zhou, S. X. Wang, M. R. Ji and Q. R. Zhang: *Sol. Stat. Commun.* **71**, 939 (1989).
 - 24) H. Watanabe, K. Ikeda, H. Miki and K. Ishida: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L783 (1988).
 - 25) 足立吟也, 今中信人, 坂口裕樹: 季刊化学総説 **3**, 13 (1988).
 - 26) D. E. Ramaker: *J. Electr. Spectr.* **52**, 341 (1990).
 - 27) 藤森 淳: 表面科学 **9**, 131 (1988) and references therein.
 - 28) 河合 潤, 奥 正興, 二瓶好正: X線分析の進歩 **21**, 149 (1989).
 - 29) H. Zhang, Q. R. Zhang, Z. P. Su and M. R. Ji: *Phys. Rev.* **B42**, 2248 (1990).
 - 30) Z. Yong, Z. Han and Z. Qirui: *Physica* **C162-164**, 47 (1989).
 - 31) E. Faulques, P. Dupouy and T. P. Nguyen: *Physica* **C162-164**, 1101 (1989).
 - 32) P. Kulkarni, S. K. Kulkarni, A. S. Nigavekar, S. K. Agarwal, V. P. S. Awana and A. V. Narlikar: *Physica* **C166**, 530 (1990).
 - 33) T. Izumi, K. Iwasawa, T. Kurihama and T. Nakajima: *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L591 (1990).
 - 34) S. Kominami, Y. Tarutani and M. Hirano: *J. Appl. Phys.* **68**, 4188 (1990).
 - 35) 岸田 悟, 徳高平蔵, 西守克己: 材料技術 **7**, 287 (1989).
 - 36) S. Kishida, H. Tokutaka, F. Toda, H. Fujimoto, W. Futo, K. Nishimori and N. Ishihara: *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L438 (1990).
 - 37) T. R. Ohno, Y. N. Yang, J. H. Weaver, Y. Kimachi and Y. Hidaka: *Appl. Phys. Lett.* **57**, 718 (1990).
 - 38) D. M. Hill, H. M. Meyer III, J. H. Weaver: *Surf. Sci.* **236**, 377 (1990).
 - 39) P. Kulkarni, S. Mahamuni, M. Chandrachood, I. S. Mulla, A. P. B. Sinha, A. S. Nigavekar and S. K. Kulkarni: *J. Appl. Phys.* **67**, 3438 (1990).
 - 40) J. Halbritter, P. Walk, H. -J. Mathes, B. Haeuser and H. Rogalla: *Physica* **C153-155**, 127 (1988).
 - 41) A. Tressaud, K. Amine, J. P. Chaminade, J. Etourneau, Tran Minh Duc and A. Sartre: *J. Appl. Phys.* **68**, 248 (1990).
 - 42) Y. Fukuda, T. Suzuki, M. Nagoshi, Y. Syono and M. Tachiki: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **184**, 389 (1990).
 - 43) I-S. Yang, A. G. Schrott and C. C. Tsuei: *Phys. Rev.* **B41**, 8921 (1990).
 - 44) C. C. Chang, M. S. Hegde, X. D. Wu, B. Dutta, A. Inam, T. Venkatesan, B. J. Wilkens and J. B. Wachtman, Jr.: *Appl. Phys. Lett.* **55**, 1680 (1989).
 - 45) R. P. Vasquez, M. C. Foote and B. D. Hunt: *Appl. Phys. Lett.* **54**, 1060 (1989).
 - 46) R. P. Vasquez, B. D. Hunt and M. C. Foote: *J. Electrochem. Soc.* **137**, 2344 (1990) and references therein.
 - 47) J. Colino, J. L. Sacedon, L. Del Olmo and J. L. Vincent: *J. Vac. Sci. Technol.* **A8**, 4021 (1990).
 - 48) D. K. Rai, A. K. Sarkar, T. N. Wittberg and B. Kumar: *J. Appl. Phys.* **66**, 3950 (1989).
 - 49) S. Kohiki, T. Wada, S. Kawashima, H. Takagi, S. Uchida and S. Tanaka: *Phys. Rev.* **B38**, 8868 (1988).
 - 50) R. P. Vasquez and R. M. Housley: *J. Appl. Phys.* **67**, 7141 (1990).
 - 51) V. I. Nefedov, A. N. Sokolov, M. A. Tyzykhov, N. N. Oleinikov, Ye. A. Yeremina and Yu. D. Tretyakov: *J. Electr. Spectr.* **52**, 355 (1990).
 - 52) G. Subramanyam, F. Radpour, V. J. Kapoor and G. H. Lemon: *J. Appl. Phys.* **68**, 1157 (1990).
 - 53) T. Asano, K. Tran, A. S. Byrne, M. M. Rahman, C. Y. Yang and J. D. Reardon: *Appl. Phys. Lett.* **54**, 1275 (1989).
 - 54) R. L. Moore: *Surf. Interface Anal.* **14**, 23 (1989).
 - 55) A. Zalar, E. W. Seibt, M. Hrovat and S. Bernik: *Supercond. Sci. Technol.* **3**, 409 (1990).

- (1990).
- 56) O. Ishii, T. Konaka, M. Sato and Y. Koshimoto: Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L1075 (1990).
- 57) J. Halbritter, B. Hauser, E. G. Keim, H. -J. Mathes, P. Walk and H. Rogalla: IEEE Trans. Mag. **25**, 2328 (1988).
- 58) G. Gillen, D. L. Kaiser and J. S. Wallace: Surf. Interface Anal. **17**, 7 (1991).
- 59) Y. L. Wang, R. Levi-Setti, J. M. Chabala, T. Venkatesan, X. D. Wu, A. Inam and B. Dutta: J. Mater. Res. **4**, 1087 (1989).
- 60) G. Gillen, P. Chi and D. S. Simons: SIMS VII Conf. Proc. 697 (1989).
- 61) R. Shimizu: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. **B18**, 486 (1987).
- 62) J. P. Stoquert, E. Fogarassy, R. Stuck, G. Guillaume, P. Siffert and J. Perriere: Surf. Interface Anal. **15**, 57 (1990).
- 63) X. D. Wu, A. Inam and M. S. Hegde, T. Venkatesan, C. C. Chang, E. W. Chase, B. Wilkens and J. M. Tarascon: Phys. Rev. **B38**, 9307 (1988).
- 64) S. Nakanishi, N. Fukuoka, K. Nakahigashi, M. Kogachi, H. Sasakura, S. Minamigawa and A. Yanase: Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L71 (1989).
- 65) 阪東 寛: 表面科学 **9**, 508 (1988).
- 66) T. Hasegawa and K. Kitazawa: Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L434 (1990).
- 67) T. Suzuki, M. Nagoshi, Y. Fukuda, K. Ohishi, Y. Syono and M. Tachiki: Phys. Rev. **B40**, 4263 (1990).

第12巻 第9号 特集“超電導—高臨界電流密度材料—”予告

1991年11月10日発行予定

●巻頭言

ステンレス鋼と酸化物高温超電導体

新居和嘉 (金材技研)

●解説

1. 酸化物超電導線材の最近の進展

戸叶一正 (金材技研)

2. スパッタプロセスの最近の展開と材料科学研究

和佐清孝, 松嶋朝明, 市川 洋, 榎原 晃, 広地久美子, 足立秀明, 瀬恒謙太郎 (松下電器中研)

3. 高 Jc-CVD 薄膜とピンニング機構

小林典男, 渡辺和雄, 山根久典 (東北大金材研)

4. 高温超電導厚膜形成技術と応用への展望

那須弘行 (三重大工)

5. 高温超電導体による磁気シールドとその応用

松葉博則 (古河電工)

●ポピュラーサイエンス

高温超電導体の磁気浮上力

村上雅人 (超電導工研)

●談話室

超電導材料研究マルチコアプロジェクトについて

大山真未 (科技厅材料開発)

●用語解説

超電導線材, 超電導マグネット, ピンニング

松下照男 (九工大)

ジョセフソン素子, SQUID, 近接効果

井口家成 (筑波大)