YBa₂Cu₃O_x 超伝導体の微構造が臨界電流密度に及ぼす影響

水谷 惟恭・南條 敦・篠崎 和夫・加藤 誠軌・増田 宏*

(東京工業大学工学部無機材料工学科, 152 東京都目黒区大岡山 2-12-1)
* 東英工業 (株), 194 東京都町田市忠生 1-8-13

Effects of Microstructure on the Critical Current Density of Superconducting YBa₂Cu₃O_x

Nobuyasu MIZUTANI, Atsushi NANJYO, Kazuo SHINOZAKI, Masanori KATO and Hiroshi MASUDA*

(Department of Inorganic Materials, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology,
2-12-1, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152
* Toei Industry Co. Ltd., 1-8-13, Tadao, Machida-shi, Tokyo 194)

The influences of microstructure on the critical current density of a high T_c superconductor YBa₂Cu₃O_x were discussed on the basis of $J_{c,r}$ measured by the standard four-probe resistive method as well as of $J_{c,w}$ calculated from the magnetization curve at 77 K. The microstructure was changed by controlling the sintering temperature and cooling rates. For the specimens sintered at 920°–960°C, $J_{c,r}$ increased and the resistivity decreased as the bulk density increased. A decrease in $J_{c,r}$ for the specimen sintered at 990°C resulted from the incongruent melting of YBa₂Cu₃O_x. For the specimens sintered at 990° to 1030°C, $J_{c,r}$ increased again by the recrystallization during slow cooling. The intrinsic J_c of YBa₂Cu₃O_x was examined by the Josephson weak links theory from the magnetization data. As a result, the grain size measured with an optical microscope is more suitable compared with the thickness of specimens for the calculation of $J_{c,w}$. Moreover, the area surrounded by weak links is larger than the grain size of the specimens sintered at 940° to 975°C. The intrinsic J_c calculated from the area surrounded by the weak links was almost constant, $2.5 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ at 0.7 kOe at the sintering temperature from 960° to 1030°C. $J_{c,r}$ increased by changing the cooling process from 1030°C. This is due to the increase in the area surrounded by the weak links corresponding to the grain growth.

[Received May 25, 1989; Accepted July 14, 1989]

Key-words: Superconductor, YBa₂Cu₃O_x, Critical current density, Magnetization measurement, Microstructure, Sintering condition

1. 緒 言

セラミック超伝導体の超伝導特性は、焼結体の微構造に大きく依存する。YBa₂Cu₃O_x 超伝導体の臨界電流密度は、酸素欠損量¹⁾、粒界における第二相の析出^{2),3)}、粒界における結晶軸のずれ⁴⁾、格子欠陥などの微小領域における欠陥⁵⁾等によって大きく変化することが順次明らかにされつつある。しかしながら、抵抗法から求めた臨界電流値は焼成温度とともに増加する⁵⁾という報告や高温では YBa₂Cu₃O_x の分解溶解のために粒界に異相が析出し臨界電流値は低下する^{6)–8)}等の異なる報告がある。また、YBa₂Cu₃O_x の場合、結晶粒界がジョセフソン弱結合を形成していることはよく知られている⁹⁾。このため磁化測定から焼結体の臨界電流値を求めるにあたっては、試料の厚さを用いる方法^{10)–13)}、侵入深さを用いる方法¹⁴⁾や粒径を用いる方法¹⁵⁾等が提案されている。更に、磁化測定から求めた臨界電流値は主に粒内電流によるものであるとの報告¹⁶⁾や、最近では、YBa₂Cu₃O_x 粉末の磁化測定から、臨界電流の大部分は粒界を通して流れることができないとの報告もある¹⁷⁾。本研究では、焼成温度を変化させたときの臨界電流密度と焼結体の微構造変

化との関係を検討した。更に、抵抗法から求めた臨界電流値が粒界に強く依存すること、また、磁化測定から臨界電流密度を求めるには、基本的には粒径を用いることは適切であるが、比較的低い焼成温度の場合は、弱結合で囲まれた領域は粒径より数倍大きいことがわかった。

2. 実験方法

YBa₂Cu₃O_x の合成には BaCO₃ (和光純薬工業製, 99%), Y₂O₃ (三菱化成製, 99.99%) 及び CuO を用いた。CuO は Cu₂O (和光純薬工業製) を 950°C で 5 時間、空气中で酸化して得た。各々の原料粉末を金属元素比で Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3 となるように精秤し、磁製乳鉢を用いてメタノール中で湿式混合した。乾燥粉末を酸素中、940°C で 15 時間仮焼した。仮焼粉を粉碎し、幅 3mm × 厚さ 2mm × 長さ 30 mm の棒状に成形した。これを酸素中、920°–1030°C まで各温度で 10 時間焼成後、室温まで 1.67°C/min で徐冷して焼結体を得た。

また、焼成温度 1030°C については、上記の焼成条件の試料のほかに徐冷の条件を変えた試料を 2 種類作製した。試料 1030 A は、1030°C、10 時間焼成後、800°C ま

で 0.38°C/min で徐冷, 800°C で 5 時間保持後, 1.67°C/min で室温まで徐冷した. 試料 1030 B は, 1030°C, 10 時間焼成後, 900°C まで 13°C/min で冷却, 900°C で 5 時間保持後, 1.67°C/min で室温まで徐冷した.

作製した焼結試料は真空脱気後, 乾燥窒素ガスを充填したデシケーター中に保存した. 空気中の水分による劣化を防ぐため, 測定開始直前にデシケーターから試料を取り出して用いた. 得られた焼結体について四端子法による臨界温度 (T_c), 臨界電流密度や抵抗率の測定, 及び振動試料型磁力計 (V. S. M., 東英工業製) を用いて液体窒素中で磁化測定を行った.

四端子測定は, 縦 1 mm × 横 1 mm × 長さ 15 mm 程度に成形した試料体を液体窒素中に浸し, 直流電流を流して, そのときの電流-電圧特性を測定した. 電圧端子間の電位差が 1 μ V/cm となったときの電流を臨界電流密度 (J_{c0}) とした.

微構造は走査型電子顕微鏡 (SEM) や偏光顕微鏡を用いて観察を行った. 相の同定及び格子定数の測定には粉末 X 線回折法を用いた.

3. 結果と考察

3.1 焼結状態

焼成温度 920°, 940°C においては, BaCuO₂ 相等の目的相以外の反応相の存在が確認された. また, 焼成温度 920°C の試料の X 線回折図形は全体的にブロードで, 完全な斜方晶 YBa₂Cu₃O_x ではなかった. 焼成温度が 960° ~ 1030°C の試料では, ほぼ単相の斜方晶 YBa₂Cu₃O_x であった. YBa₂Cu₃O_x は, 酸素中では 990°C で分解溶解する¹⁸⁾. したがって焼成温度 990°C 以上の試料は一度分解溶解した後, 徐冷中に単相に戻ったものと考えられる.

図 1 に YBa₂Cu₃O_x 焼結体の焼成温度とかさ密度及び相対密度 (理論密度 6.36 g/cm³ に対する比) の関係を示す. 図中点 A, B はそれぞれ試料 1030 A, 1030 B である. 焼結体のかさ密度は, 焼成温度の増加に伴い増加し, 970°C 以上ではほぼ一定となる. また, 徐冷条件によるかさ密度の変化はない.

図 2 に焼結体の試料表面の SEM 写真を示す. 焼成温度 940°C の試料は, 多孔質であるが, 960°C 以上の試料は, 粒子が密に接触している. また粒子表面には縞状の模様が観察され, 粒成長に液相が関与していることを示している^{4), 18)}. 975°C 以上の試料では結晶の異方性が大きくなるとともに, 粒成長が顕著になる.

1030°C から徐冷した試料 (1030 A, 1030 B) では, 粒成長とともに, 試料 1030 A では粒子内に亀裂が多数観察された. 試料 1030 B では, 試料 1030 A と異なり異常粒成長した粒子だけに亀裂が観察され, その数も比較

的少なかった.

図 3 に試料 1030 A と 1030 B の偏光顕微鏡組織を示す. 1030 B は 1030 A に比べて粒径分布が広く, 粗大化した粒の粒径は, 2 種類の試料ではほぼ変わらないものの, 細かい粒の大きさは 1030 B の方がかなり小さい. 1030 B は 1030° ~ 900°C まで急冷したので粒成長が一部抑制されたものと考えられ, 図 2 の 1030 B において亀裂が少ないのはこの小さい粒のために亀裂の進展が抑えられ, 粗大化した粒の一部だけに亀裂が生じたためと考えられる.

図 4 に焼成温度と粒径の関係を示す. 粒径は各試料の偏光顕微鏡写真から長軸の長さを測定し, 算術平均値を粒径とした. また, この粒径の焼成温度依存性は SEM 観察から得られた結果とよく一致する.

3.2 超伝導特性

四端子法による零磁場下での臨界電流密度 J_{c0} , T_c (零抵抗) と室温での抵抗率の焼成温度依存性を図 5 に示す. 図中で点 A, B はそれぞれ試料 1030 A, 1030 B を示す. 焼成温度 920°C の試料では液体窒素温度までに超伝導を示さなかったが, 焼成温度 940° ~ 1030°C, 1030 A 及び 1030 B の試料ではいずれも 85 K 付近の T_c を示した. 粉末 X 線回折法による格子定数の測定の結果は, 焼成温度 940° ~ 1030°C, 1030 A, 1030 B の試料全てにおいて, a 軸 (3.823 Å), b 軸 (3.888 Å), c 軸 (11.676 Å) とともにほとんど変化がみられない. このことから試料間における酸素欠損の値や粒内の結晶性に差はないと考えられる.

室温での抵抗率は焼成温度が 920° から 940°C の間で急激に減少し, 940°C 以上ではほぼ一定になる. しかし 990°C では多少抵抗率が增大する. また, 1030 A, 1030 B は 1030°C の試料とほとんど変わらなかった.

J_{c0} は, 940°C から 960°C の間で増大し 960°C で最大値を示したのち, 990°C 付近では減少し, 1000°C 以上

Fig. 1. The bulk density as a function of sintering temperature. A and B correspond to the specimens 1030 A and 1030 B, respectively.

Fig. 2. SEM micrographs of the free surface of specimens sintered at (a) 940°C, (b) 960°C, (c) 975°C, (d) 990°C, (e) 1010°C and (f) 1030°C, respectively, and of specimens (g) 1030 A and (h) 1030 B. Bars=10 μ m

Fig. 3. Optical micrographs of the specimens (a) 1030 A and (b) 1030 B. Bars=10 μm

Fig. 4. The grain size as a function of sintering temperature. A and B correspond to the specimens 1030 A and 1030 B, respectively.

では再び増大する複雑な挙動を示す。960°Cまでの焼成温度の増加に伴う J_{cR} の増加は、主に試料の緻密化と、目的相以外の反応相の消滅によると考えられる。1010°C, 1030°Cの試料は、焼成中に一度分解するものの徐冷中に再び結晶化したと考えられるので、いずれも960°Cとほぼ等しい J_{cR} の値をとる。焼成温度990°Cにおける J_{cR} の低下、抵抗率の増加は、以下のように考えられる。この焼成温度は YBa₂Cu₃O_x の分解溶融温度に

Fig. 5. T_c , resistivity at room temperature and J_{cR} at 77 K, as a function of sintering temperature. A and B correspond to the specimens 1030 A and 1030 B, respectively.

あたるので分解温度付近の徐冷が不十分であり、再結晶が十分に進まなかったためと考えられる。

1030 A, 1030 B の J_{cR} については、1030 A が 1030°C の試料とほぼ等しいのに対して、1030 B は測定試料中で最も高い J_{cR} 値を示した。上述のように 1030 A は多数の亀裂が生じており、この亀裂のために J_{cR} は低下していると考えられる。もしこの亀裂が存在しなければ、1030 A もかなり高い J_{cR} を示すと考えられる。

3.3 磁化測定

磁化測定から臨界電流密度 J_{cM} を求めるには、Bean-London モデルから

$$\Delta M = \mu_0 J_{cM} d / 2$$

(μ_0 : 真空の透磁率, d : 試料の厚さ) (1)

を用いて求めるのが一般的である。

そこで、975°C で焼成した同一の試料から厚さを変えた 4 種類の試料を切出し、試料単独、あるいは試料を 2 枚重ねたりして磁化測定を行った。図 6 に ΔM (図 6(a)) 及び (1) 式を用いて算出した J_{cM} (図 6(b)) を試料の厚さ d に対してプロットした。

ΔM は 0.2 kOe, 0.7 kOe のどちらにおいても試料の厚さに比例しないことがわかる。同様の結果が YBa₂Cu₃O_x 円板について報告されている¹¹⁾。また、 J_{cM}

Fig. 6. The dependence of (a) the magnetization loop width, ΔM , on specimen thickness and (b) $J_{c,m}$ on specimen thickness.

は材料自身の特性であるはずで、厚さにより変化することとは考えにくい(図6(b)より同一試料であっても厚さの減少に伴って変化している。以上のようなことから $YBa_2Cu_3O_x$ セラミックスの場合、(1)式中の d を試料外形の厚さであるとするには問題があると考えられる。

Ni ら¹⁶⁾は磁化測定から求めた $J_{c,m}$ は主に粒内の遮へい電流によるものであると報告している。Shimizu ら¹⁷⁾は、 $YBa_2Cu_3O_x$ 粉末を用いた磁化測定により、大部分の $J_{c,m}$ の電流は粒界によって制限されていると報告している。また、 $YBa_2Cu_3O_x$ セラミックス中に存在する多数の結晶粒界が粒界相や結晶軸のずれのために弱結合を形成している⁹⁾ことはよく知られている。これらのことから、磁化測定から求まる ΔM は弱結合で囲まれた領域の局所的な臨界電流値を示している可能性がある。したがって磁化測定から $J_{c,m}$ を求めるには弱結合で囲まれた領域を的確に求めることが必要になる。一般に超伝導セラミックスでは、粒子がこの範囲を示すものと考えら

れる。そこで、焼結体の平均粒径と磁化測定から $J_{c,m}$ を求めることを試みた。

図4の粒径を用いて計算した、0.7 kOe 中の $J_{c,m}$ を図7に示す。得られた $J_{c,m}$ は磁場をかけているにもかかわらず図5に示した $J_{c,n}$ に比較してかなり大きくなっている。この原因は $J_{c,m}$ が上述のように弱結合の起きていない領域を流れる電流値であるのに対して $J_{c,n}$ は焼結体全体を流れる電流であり結晶粒界及び超伝導弱結合に強く影響された値であるためである。

$J_{c,m}$ の焼成温度依存性についてみると 975°C までは大きく変化するのに対して 990°C 以上ではほとんど一定である。また 940~975°C の $J_{c,m}$ は 990°C の $J_{c,m}$ と比較して大きくなっており、960°C では、990°C 以上の $J_{c,m}$ のほぼ3倍の値を示す。 $YBa_2Cu_3O_x$ セラミックスの場合、一般に臨界電流密度は粒子の配向性、 $YBa_2Cu_3O_x$ の酸素欠損量、粒界の状態、格子欠陥などの微小領域における欠陥等に大きく影響されることが知られている。配向性については試料断面の SEM 観察から、酸素欠損については格子定数の変化から、いずれの試料にもほとんど差異はないと考えられる。微小領域における欠陥について、今回は観察していないが、この影響からだけでは $J_{c,m}$ 値が大きく変化する現象は説明できない。また焼成温度 940°C の $J_{c,m}$ は試料中に未反応相が残っているにもかかわらずかなり大きくなっている。これらの原因として弱結合で囲まれた領域が偏光顕微鏡で求めた粒径より大きく、粒径を用いて計算した $J_{c,m}$ が見掛け上、大きくなったという可能性が考えられる。

そこで弱結合で囲まれた領域を、単純に粒子の大きさとすることの妥当性について検討する。無秩序な方向の電流に対する三次元ジョセフソン弱結合モデルを考えると、理論的な臨界電流密度は $(\rho \times r)^{-1}$ に比例する¹⁹⁾。

Fig. 7. $J_{c,m}$ as a function of sintering temperature. The arrows indicate $J_{c,m}$ calculated using the model of weak links.

Fig. 8. Relation between $J_{c,r}$ and $\rho^{-1} \cdot r^{-1}$ on the basis of the model of weak links and Equation (2).

ρ : resistivity at onset temperature

r : mean grain size from Fig. 4.

$$J_{c,r} \propto (\rho \times r)^{-1} \quad (2)$$

ここで ρ : 常伝導状態における試料全体の弱結合の抵抗率, r : 平均粒径である。

いま単位長さ 1 の試料について考えると $1 \gg r$ であるから $1/r$ は単位長さあたりの粒界面数を表すことになる。 $\rho \times r$ は (弱結合の抵抗率) $\times$ (1/粒界面数) すなわち、一粒界当たりの弱結合の抵抗率を示す。図 8 に $J_{c,r}$ と $(\rho \times r)^{-1}$ の関係について示す。ここで ρ は超伝導オンセット温度における試料の抵抗率とした。超伝導オンセット温度における試料の抵抗率は実際には、YBa₂Cu₃O_x の抵抗率と弱結合部分の抵抗率の成分を含んでいる。したがってこれらを分離する必要があるが、このオンセット温度付近では、弱結合による抵抗率の影響が大きいと考えられる²⁰⁾ ことからオンセット温度での抵抗率をそのまま用いた。またここで用いた $J_{c,r}$, ρ はいずれも零磁場中の値である。 r は偏光顕微鏡から算出した平均粒径である。焼成温度 940°, 960°, 975°C の試料を除くと、よく直線上にのっている。この直線を用いて、焼成温度 940°, 960°, 975°C の試料について、 $J_{c,r}$ の値から (2) 式中の r の値、つまり弱結合によって囲まれた領域 (以下弱結合径とする) を求めるとそれぞれ 21.1 μm , 11.1 μm , 13.3 μm となる。この弱結合径は偏光顕微鏡からもとめた粒径よりそれぞれ 5.7 倍, 3.0 倍, 1.6 倍大きくなっている。これは、焼成温度 990°C 以上では弱結合で囲まれた領域は粒径程度であるのに対し、975°C 以下では粒子の大きさより大きいことを示している。つまり、焼成温度 940°~975°C において、遮へい電流は粒界で完全に遮断されずに、一部の粒界を越えて流れていることがわかる。比較的、焼成温度が低い場合には、粒界は弱結合を形成しにくい場合があることを示している。

このように粒界の状態が焼成温度によって異なっている原因は次のように考えられる。この物質は酸素中 990°C 前後において分解熔融する。したがって焼成温度

が分解温度以上であると粒界に異相が析出しやすいと考えられる。これに対して分解温度以下であると、部分熔融はあるものの比較的分解は少なく、粒界において異相の析出は少ないと考えられる。

このようにして求めた弱結合径を考慮して焼成温度 940°, 960°, 975°C の試料について $J_{c,w}$ 値を計算し直したものを図 7 に矢印を用いて示す。修正された $J_{c,w}$ の焼成温度依存性についてみてみると原料の未反応相がある焼成温度 940°C の $J_{c,w}$ が比較的低いものの、そのほかの焼成温度ではほとんど変化がないことがわかる。この $J_{c,w}$ の値そのものは、微小交流磁場重量法により求められた粒内臨界電流密度の値¹⁶⁾ に近いものとなっている。

徐冷条件を変えた試料についてみてみると試料 1030 A と試料 1030 B の $J_{c,w}$ はほとんど変わらない。また焼成温度 1030°C と比べても徐冷条件を変えることによる $J_{c,w}$ の変化はほとんど観察されない。つまり粒内は超伝導電流に対してはほとんど同じ状態であると考えられる。しかし $J_{c,r}$ は 1030 B が大きな値を示し、1030 A では多数の亀裂があるにもかかわらず焼成温度 1030°C とほぼ同程度の値である。また試料断面の SEM 観察からは 3 種類のどの試料からも粒子の配向は観察されないことから、1030 A に亀裂が存在しなければ 1030 B と同じようなかなり高い $J_{c,r}$ を示すことが期待される。このことから焼成条件の制御等で粒成長させ、弱結合径を大きくすることは、 $J_{c,r}$ を大きくすると考えられる。しかし粒成長に伴って亀裂が発生するためこの亀裂を抑えることが重要である。

4. まとめ

焼成温度 (920°~1030°C) や、徐冷条件を変化させて作製した YBa₂Cu₃O_x セラミックスの臨界電流密度を測定し、これと微構造の関係を検討した。その結果を以下にまとめる。

(1) 焼成温度 960°C までの焼成温度の増加に伴って $J_{c,r}$ は増加、抵抗率は減少する。これは主に試料の緻密化、未反応相の消滅によるものと考えられる。焼成温度 990°C では一時的に $J_{c,r}$ の低下、抵抗率の増加がみられるが、これはこの焼成温度が YBa₂Cu₃O_x の分解熔融温度にあたるために徐冷中に再結晶が十分に進まなかったためと考えられる。焼成温度 990°C 以上では焼成中に分解するものの、徐冷中に再び結晶化するため $J_{c,r}$ 値は再び増加する。

(2) 三次元ジョセフソン弱結合モデルを用いることによって、弱結合によって囲まれた領域 (弱結合径) を計算した。弱結合径は焼成温度 940°~975°C の間では粒径より大きいものに対して 990°C 以上ではほぼ粒径に等しかった。このように焼成温度により弱結合径が粒径と一致しないのは、YBa₂Cu₃O_x の分解熔融のため粒界の

状態が異なるためと考えられる。

(3) 弱結合径を用いて磁化曲線から J_{c_m} 値を算出した。この J_{c_m} の焼成温度依存性については、原料の未反応相がある焼成温度 940°C で比較的低いものの、そのほかの焼成温度ではほとんど変化がなかった。

(4) 焼成温度 1030°C において徐冷条件を変化させ、粒成長させた。これにより弱結合径が大きくなり、 J_{c_R} が大きくなった。しかし粒成長に伴って、亀裂が発生するためこの亀裂を抑えることが重要である。

文 献

- 1) S. X. Dou, H. K. Liu, A. J. Bourdillon, N. Savvides, J. P. Zhou and C. C. Sorrell, *Solid State Commu.*, **68**, 221-25 (1988).
- 2) 池田省三, 小川恵一, 表面科学, **9**, 17-21 (1988).
- 3) 木村一弘, 松下明行, 青木晴善, 池田省三, 上原 満, 本多均一, 松本武彦, 小川恵一, 日本金属学会誌, **52**, 441-47 (1988).
- 4) 遠藤守信, 宮下克己, セラミックス論文誌, **97**, 1-7 (1989).
- 5) K. Togano, H. Kumakura, H. Shimizu, N. Irisawa and T. Morimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L45-47 (1988).
- 6) 松田元秀, 高田雅介, 山下 努, 岡本祥一, 石井 守, 粉体および粉末冶金, **35**, 373-78 (1988).
- 7) A. Morimoto, T. Maeda, A. Moto, M. Kumeda and T. Shimizu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L407-10 (1988).
- 8) 山本龍也, 古沢孝幸, 朴 慶浩, M. L. Green, 桑原和幸, 大庭直樹, 長谷川哲也, 岸尾光二, 北澤宏一, 粉体および粉末冶金, **35**, 35-40 (1988).
- 9) J. W. Ekin, *Advan. Ceram. Mater.*, **2**, 3B, 586-92 (1987).
- 10) H. Kumakura, M. Uehara and K. Togano, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 1557-59 (1987).
- 11) K. Funaki, M. Iwakuma, Y. Sudo, B. Ni, T. Kisu, T. Matsushita, M. Takeo and K. Yamafuji, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, L1445-47 (1987).
- 12) J. L. Tholence, H. Noel, J. C. Levet, M. Potel, P. Gougeon, G. Chouteau and M. Guillot, *Physica C*, **153-155**, 1479-80 (1988).
- 13) X. Yunhui, G. Weiyan and K. Zeibig, *Physica C*, **153-155**, 1657-58 (1988).
- 14) M. Polak, F. Hanic, I. Hlasnik, M. Majoros, F. Chovanec, I. Horvath, L. Krempsky, P. Kottman, M. Kedrova and L. Galikova, *Physica C*, **156**, 79-89 (1988).
- 15) L. W. Roeland, F. R. Deboer, Y. K. Huang, A. A. Menovsky and K. Kadowaki, *Physica C*, **156**, 717-19 (1988).
- 16) B. Ni, T. Munakata, T. Matsushita, M. Iwakuma, K. Funaki, M. Takeo and K. Yamafuji, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, 1658-62 (1988).
- 17) E. Shimizu and D. Ito, *Phys. Rev. B*, **39**, 2921-23 (1989).
- 18) 南條 敦, 篠崎和夫, 水谷惟恭, 加藤誠軌, 日本化学会誌, 692-96 (1989).
- 19) K. Matsumoto, M. Mimura and Y. Tanaka, Workshop on Electric Instrument by the Institute of Electrical Engineers of Japan, Kyoto SA-87-62 (1987).
- 20) S. W. Tozer, A. W. Kleinsasser, T. Penney, D. Kaiser and F. Holtzberg, *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 1768-71 (1987).