6. 鉄, コバルトを含む2201型ビスマス複合酸化物の変調構造 (高分解能電顕観察)

無機材質研究所 松井良夫

神戸製鋼所・化学高分子材料研究所 柳澤佳寿美

Yoshio MATSUI and Kasumi YANAGISAWA: Modulation Structures of 2201 Types of Bismuth Complex Oxides Containing Iron or Cobalt

Modulation structures of (1) $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_{2-x}\text{CuO}_z$ (2201) type of compounds doped with Fe and (2) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CoO}_z$ doped with Pb, are examined by electron diffraction and high-resolution transmission electron microscopy. It is found that modulation periodicity decreases by increase of Bi^{3+} and Fe^{3+} replacements of the Cu sites of the 2201 compounds. Modulation periodicity increases by increase of Pb^{2+} replacements of the Bi sites in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CoO}_z$, and finally modulation disappears by 35% or higher replacements. These results are compatible with the expectations based on "excess oxygen model" on the origin of the modulation structures.

1. はじめに(ビスマス系2201型超伝導体の 変調構造)

1988年1月, T_c が100Kを越えるビスマス系超伝導体の発見が前田らによって報告されてから早くも5年近くが経過した¹⁾。ビスマス系超伝導体は一般式 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_z$ で表され, $n=1$ の2201相($T_c=20\text{K}$)²⁾, $n=2$ の2212相($T_c=80\text{K}$)³⁾, および $n=3$ の2223相($T_c=110\text{K}$)⁴⁾の3つの安定相がある。第1図に2201相の基本構造を模式的に示すが, $(\text{BiO})_2$ 層とペロブスカイト類似層がC軸に沿って交互に積層しており, 各ペロブスカイト類似層には n 枚の CuO_2 面が含まれる。2201相の基本構造の単位胞は $a=b=0.54, c=2.4\text{nm}$ の正方晶である。一方a軸方向に沿って高分解能電顕で観察すると, 上記の基本構造に加えて大きな格子歪みが周期的に導入され, 極めて特異な変調構造(Modulated structure)が形成されていることがわかる⁵⁻¹²⁾。すなわち $(\text{BiO})_2$ 層の原子配列は均一ではなく, b軸方向にBi原子間距離の狭い「Bi濃縮帯」と逆に原子間距離の広い「Bi希薄帯」とが交互に繰り返されている。またこれに伴いペロブスカイト類似層の原子面も周期的に揺らいでいる。多くの場合b軸に沿った変調周期(b_2)は基本周期(b)

第1図 2201型ビスマス系超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_z$ の基本構造

第2図 2201型ビスマス系超伝導体(Bi/Sr比およそ1.1)の, (a)0kI電子線回折像および(b)高分解能電顕像(400kV)⁹⁾。b_s=4.8b=2.6nm(4.8倍周期)の単斜晶の変調構造を有する。(a)の回折像の指数は基本構造に対するものである。

第3図 5倍の整数周期で解析された2201型ビスマス系超伝導体の変調構造モデル図。文献(14)を基に描いたもの。記号BとDは各々Bi原子間距離が狭い領域(Bi濃縮帯)および原子間距離の延びた距離(Bi希薄帯)を示す。

の非整数倍であり, いわゆる非整合超構造(Incommensurate Superstructure)の典型例ともなっている。

さて上記の3化合物の中で, $n=1$ の2201相は基本構造としては最も簡単であるが, 変調構造の観点からはむしろ最も複雑である。それは, Bi-Sr-Cu-O系において2201相はBi/Sr比が約1.1から1.86にわたる固溶領域をもち, これに伴い変調周期も約5倍から4.2倍の間で変化するためである¹³⁾。なお10ないし20Kで超伝導を示すのはBi/Sr比が低い領域である。また変調の対称性に注目すると, 2212相や2233相が直交性の斜方晶の変調構造を持つものに対して, 2201相(Bi/Sr比が1.1近傍の超伝導相)は第2図の0kI電子線回折像の衛星反射の出方から分かるように, 斜めに歪んだ単斜晶の変調構造を持つ⁹⁾。b軸方向の変調周期b_sは基本周期(b=0.54nm)の約4.8倍である。対応する高分解電顕像を第2図(b)⁹⁾に示すが, 各(BiO)₂面のコントラストがb_s(約2.6nm)の周期で変動している様子が良く分かる。ちょうど5倍の整数倍周期の2201相単結晶について, X線解析に基づいて提案された変調構造モデル¹⁴⁾を第3図に示す。

こうした変調構造の成因としていくつかの説が提案されているが, その中で「過剰酸素モデル」が最も有力なものとして受け入れられている^{15,16)}。すなわち基本構造においては第4図(a)に示す様に, (BiO)₂層のBiとO原子は岩塩型に近い配列をなすが, 実際の酸素含有量の測定値は基本構造から予想される値よりも3%程度多い¹⁷⁾。この過剰の酸素がすべて(BiO)₂層にあるとすると(BiO)₂層の酸素は10%以上過剰となる。過剰酸素は第4図(b)に示す様に, 周期的に(BiO)₂層の格子間位置に入り, 酸素濃度の増大した領域が出来る。この領域では原子間距離がb軸方向に押し広げられ, Bi希薄帯を形成する(第3図の記号D)。これに対して岩塩型配列の領域は原子間距離が相対的に短くなりBi濃縮帯となる(第3図の記号B)。(BiO)₂層の過剰酸素量が何らかの理由で増大するとBi希薄帯がより頻繁に導入されることになり, 結果として変調周期は短くなると予想される。

この「過剰酸素モデル」を拡張すると, 陽イオン(Bi, Ca等)の一部を価数の違う他の陽イオンで置き換えた場合の変調周期の変化は, 電荷のバランスをとるための過剰酸素量の変化によるとして説

第4図 変調構造の成因についての過剰酸素モデル^{15,16)}の模式図。(a)は平均構造における(BiO)面の配列, (b)は格子間位置を過剰酸素が占めている。前者がピスマス濃縮帯(B), 後者がピスマス希薄帯(D)に相当する。

明される。例えば2201相のBiの一部を価数の低いPbで置換すると、置換量とともに変調周期が長くなり、最終的には変調は見られなくなる^{18,19)}。同様の傾向は2212や2223相でも確認されている²⁰⁻²²⁾。これは3価(一部5価)のBiを2価のPbで置換すると電気的中性条件を維持するため過剰酸素量が減少し、Bi希薄帯の導入頻度が減少し、結果として変調周期が長くなるとして説明される。一方例えば2価のSrやCaを3価のLa, YやNdで置換した場合、変調周期が4倍ないしそれ以下に低下することが知られている^{23,24)}、この場合は電荷バランスをとるため、過剰酸素量が増大したとして説明される。このように陽イオン置換の効果は過剰酸素モデルから予想されるものと定性的に一致する。しかしこのモデルでは、例えばピスマス系超伝導体を還元処理して、酸素量を変化させても変調周期はほとんど変わらない²⁵⁾、といった他の実験事実は必ずしも説明できない様に思われる。この様にピスマス系における変調構造の成因についてはいまだ不明の点が多い。

以上の背景から、ピスマス系超伝導体の変調構造に対する元素置換効果について、出来るかぎり広く事例を集積することが変調構造の成因を理解するうえで重要と思われる。特に銅サイトを他の遷移金属で置換した場合の変調構造^{26,27)}については、高分解能電顕による詳細な研究はこれまでほとんどない。今回我々は、(1)銅サイトを鉄で部分置換した2201型超伝導体 $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_{2-x}(\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_z$ 、およ

び、(2)ピスマスサイトを鉛で部分置換した2201型コバルト酸化物 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Sr}_2\text{CoO}_z$ 、の変調構造を電子線構造を電子線回折ならびに高分解能電顕法(HRTEM)にて調べたので²⁸⁻³²⁾紹介したい。

2. 実験

試料の合成は $\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{PbO}, \text{SrCO}_3, \text{CaCO}_3, \text{CuO}, \text{FeO}, \text{CoO}$ 等を出発原料として、標準的な固相反応法で行なった。 $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_{2-x}(\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_z$ については、硝酸熱分解法により均一混合の後、750℃で仮焼成、800から850℃で12ないし36時間空气中で焼成した。一方 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Sr}_2\text{CoO}_z$ については、 $\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{PbO}, \text{SrCO}_3$ および CoO を、金属元素の比が $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x):\text{Sr}:\text{Co}=36:44:20$ に、またPbの添加比 x を0から0.5の範囲で変えて混合し、これを途中で数度粉碎を行ないながら、820℃において空气中で12時間仮焼成を行ない、最終的に870℃で36時間焼成した。

こうして得られた焼結体をメノウ乳鉢体で粉碎し、得られた微結晶片を CCl_4 中に分散させた。分散液を濾紙上のカーボンマイクログリッドに滴下し、風乾後、電顕観察に供した。なお、電子回折および高分解能電顕観察には、無機材研のJEM-2000EX型(日本電子:200kV)およびH-1500型(日立:800kVで使用)の装置を用いた。また一部のデータは金材技研(筑波支所)のJEM-4000EX(日本電子:400kV)により得た。

3. 結果

3.1 $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_{2-x}(\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_z$ の変調構造

Ikeda等によって報告されているように¹³⁾、Bi-Sr-Cu-O系の超伝導相(2201相)には固溶領域があり、一般式は $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_{2-x}\text{CuO}_z$ ($0.1 < x < 0.6$)で表される。 x の増加と共に T_c は低下し、また変調構造の周期や対称性も変化する。我々はBi/Sr比を $x=0.2$ および0.5の2つに固定し、各々の場合に鉄置換量 y を変化させた化合物 $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_{2-x}(\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_z$ を作製しその変調構造を調べた³²⁾。第5図に b 軸方向に沿って測った変調周期(b_0/b)の鉄添加量依存性のグラフを示す。まず $x=0.2$ (Bi/Sr=2.2/1.8)の場合、鉄をドーブしない試料 $\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{1.8}\text{CuO}_z$ ($y=0$)では既に第2図に示した様な、変調周期が約4.8倍の単斜晶の変調構造が出現した。鉄添加量と共に変調周期は徐々に減少し、50%添加($y=0.5$)で約4.2倍($b_0=4.2b$)まで低下した。また単位胞の単斜晶への歪みの程度も鉄の添加と共に減少

第5図 $\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{1.8}(\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_z$ ならびに $\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{1.8}(\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_z$ の変調周期(b_s/b)の鉄添加量(y)依存性³²⁾

第6図 $\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{1.8}(\text{Cu}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{O}_z$ の電子線回折像と高分解能電顕像。 $b_s=4.3b=2.3\text{nm}$ (4.3倍周期; 斜方晶)の変調構造の観察される。回折像の指数は基本構造に対するものである³²⁾。

し、30%以上添加した試料は斜方晶の変調構造を示した。一例として40%添加試料($y=0.4$)の $0kl$ 電子線回折像と高分解能電顕像を第6図に示す。一方 $X=0.5(\text{Bi}/\text{Sr}=2.5/1.5)$ の場合、鉄無添加ならびに10%添加試料ではおよそ4.2倍周期の斜方晶の変調構造が観察された。一例として10%添加試料($y=0.1$)の $0kl$ 電子回折像とこれに対応する高分解能電顕像を第7図(a)に示すが、衛星反射の配列は明らかに第2図(a)とは異なり c^* 軸に関して対称的である。また高分解能電顕像からは、 b 軸方向に8または9本の $\{002\}$ 格子面で変調が繰り返しており単位胞は直

第7図 (a) $\text{Bi}_{2.5}\text{Sr}_{1.5}\text{CuO}_z$ および(b) $\text{Bi}_{2.5}\text{Sr}_{1.5}(\text{Cu}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{O}_z$ の電子線回折像と高分解能電顕像(共に200kV)。それぞれ(a) $b_s=4.2b=2.3\text{nm}$ (4.2倍周期; 斜方晶)ならびに(b) $b_s=4b=2.2\text{nm}$ (4倍周期; 単斜晶)の変調構造が観察される。回折像の指数は基本構造に対するものである³²⁾。

交性の斜方晶となることなどが明瞭に読み取れる。更に鉄を添加すると変調周期と対称性が大きく変化し、40ならびに50%添加試料ではほぼ4倍周期でかつ単斜晶に歪んだ変調構造が出現した。例として第7図(b)に40%添加試料の $0kl$ 電子線回折像ならびに高分解電顕像を示す。

以上の結果は、ビスマス系2201相において、およそ2価のCu原子をより価数の高いFeで置換すると変調周期が短くなるという「過剰酸素モデル」から予想される一般的傾向が確かに成立することを示している。一方、添加量の増大に対して変調周期が連続的には減少せず、ほぼ一定に保たれる領域があるのはなぜか、同モデルでは理解しにくい、一つの可能性としては、これらの領域で3価の

第8図 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Sr}_2\text{CoO}_x$; (a) $x=0.1$, (b) $x=0.2$, (c) $x=0.35$ および(d) $x=0.4$ の $0kl$ 電子線回折像。指数は全て基本構造に対するものである³¹⁾。

Feによる置換に伴う電荷バランスが銅の価数低下でまかなわれ、酸素量 z はほぼ一定に保たれて為かも知れない。またBi/Sr比(あるいは x)の増加に伴い変調周期が短くなるという結果も、Ikeda等の報告¹³⁾と良く一致し、また「過剰酸素モデル」からの予想とも合っている。

3.2 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Sr}_2\text{CoO}_x$ の変調構造

Bi-Sr-Co-O系には2201組成の安定相 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CoO}_x$ が存在し、 $b=4b_0$ (4倍)の斜方晶の超格子構造($a_0=0.54$, $b_0=2.2$ および $c_0=2.4\text{nm}$)をとることが知られている^{26), 28)}。この化合物のBiサイトを順次Pbで置換するとどの様に変調構造が変化するかを調べた³¹⁾。電子線回折パターンの変化で見ると、Pbの添加量(x)の増加に伴う変調構造の変化は4段階に整理された。第8図(a)から(d)に各段階($x=0.1, 0.2, 0.35$ および 0.4)における $0kl$ 電子線回折パターンを示す。 $x<0.3$ の範囲では強い変調構造の存在を示す衛星反射が明瞭に観察されるが、更に詳しく見ると、 $x=0.15$ 付近を境としてその前後で変調周期が異なっている。

まず $x<0.15$ の範囲では変調周期が $x=0$ の場合と同様4倍となっている。一例としてPb10%添加試料($x=0.1$)の高分解能像(200kV)を第9図に示すが、矢印で示した強いコントラストのBi原子が集積するBi濃縮

第9図 第8図(a)に対応する、Pb10%添加試料($x=0.1$)の高分解能電顕像(200kV)。4倍周期の変調構造が観察される³¹⁾。

第10図 第8図(b)に対応する、Pb20%添加試料($x=0.2$)の高分解能電顕像(800kV)。約4.5倍周期の変調構造が観察される³¹⁾。

帯とコントラストの弱いBi希薄帯が交互に繰り返されているのが観察される。b軸方向に隣り合う2つのBi濃縮の間には、8本の格子面が含まれており、結晶は、 $b_c=4b_0$ の周期をもつ変調構造を有していることがわかる。この様に電顕像の観察からも10%添加試料の変調構造は無添加試料と基本的に同じであることが分かる。

これに対して $0.15<x<0.3$ では変調周期が若干増加して $b_s=4.3-4.55b_0$ の非整数倍の周期を持つ変調が見られた。その一例としてPb20%添加試料($x=0.2$)の高分解能電顕像(800kV)を第10図に示すが、結晶はb

第11図 (a) Pb35%添加試料の電子回折パターンと, (b)対応する高分解能像(200kV)。前者には弱い衛星反射が観察される。結晶中には, 変調構造を有するドメイン(M)と変調構造が消失したドメイン(N)が観察される。

軸方向におよそ9本の格子面で繰り返される変調構造を有していることがわかる。即ち基本構造の b 軸に対しては約4.5倍の周期となるが, これは電子回折パターンからの計算値と良く一致する。この様に $0.15 < x < 0.3$ の試料はおよそ4.5倍の変調構造を有する結論できる。

さらに鉛添加量を増やし, $x=0.35$ までくると衛星反射はほとんど見えなくなる。しかし回折パターンの一部を拡大して良く見ると第11図(a), 極めて弱い散漫散乱が $b_0=4.5b$ に対応する位置付近に認められる。散漫散乱の強度が弱い理由として, (1)結晶中に変調構造を有する領域と変調構造を持たない領域が存在し, 前者の体積分率が低い, あるいは(2)変調構造は結晶全体に存在するが, 原子変位が極端に小さい, の2通りが考えられる。この点を明確にするため高分解能像(200kV)を観察したが, 第11図(b)に示すように結晶中には変調構造が見られる領域(M)と変調構造を持たない領域(N)が混在しているのがわかる。Nの部分で変調構造が一見なくなる原因として, c 軸のまわりの90°回転双晶の可能性も考えられるが, しかしその場合は, 電子線回折パターンには変調構造による衛星反射の他に $h0l(h=2n+1)$ のスポットが重なって観察されるはずであるが, 第8図(c)の電子回折パターンにはそのようなスポットは全く見られない。従ってNの領域で変調が見られないのは双晶形成のためではなく, 実際変調構造がNの領域では消失していることを示す。最後に $x>0.4$ の範囲では衛星反射は全く観察さ

れず, スポットはすべて $b=0.54$ および $c=2.4\text{nm}$ の基本構造で説明できる。対応する高分解能像には変調構造は認められなかった。この様に35%添加試料中に部分的に残されていた変調構造ドメインは, 40%の鉛添加で遂に消失したと結論される。

以上に述べたPb添加量(x)と変調周期(b_0)の関係は第12図のグラフで示される。変調構造の対称性に着目すると, $0 < x < 0.35$ の範囲で一貫して斜方晶であり, 単斜晶への歪みは見られなかった。また $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CoO}_7$ でも Bi^{3+} を価数の低い Pb^{2+} で置換すると変調周期が長くなる傾向が見られ, 「過剰酸素モデル」から予想されるものと定性的に一致する結果が得られた。しかし前節の鉄添加効果の場合と同様に, 変調周期がPb添加量と共に連続的に変化するのではなく, 階段状に変化するのとはなぜなのか等, 単純は「過剰酸素モデル」では説明しきれない疑問が数多く残されている。

4. おわりに

以上に述べてきたように, ビスマス複合酸化物の元素置換に伴う変調周期の変化の傾向については, 定性的には「過剰酸素モデル」で説明できるが, これが本質的に同モデルの正しさの証明といえるか否かについてはさらに検討が必要である。特に酸素含有量の正確な値や各金属元素の価数等, 過剰酸素モデルの妥当性を検討する上で重要なパラメータについての正確な知見を集積することが今後不可欠であろう。

第12図 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Sr}_2\text{CoO}_y$ におけるPb添加量 (X)と変調周期(b_s/b)の関係。変調周期は、 $X=0.15$ 近傍で $b_s=4.0b$ から $b_s=4.5b$ に変化するが、その前後では一定値を保つ。置換量が35%を越えたと変調構造は見られなくなる³¹⁾。

謝 辞

各種の試料を提供して頂いた、岸尾光二(東大工)、室町英治(無機材研)、正田薫(UBE科学分析センター)及び長谷川隆代・小泉勉(昭和電線電纜)の各氏に感謝致します。また400kV高分解能電顕観察に多大のご支援を頂いた池田省三(金材技研)、井部克彦(日本電子)の両氏に深く感謝致します。

文 献

- 1) H.Maeda, Y.Tanaka, M.Fukutomi and T.Asano, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L209(1988).
- 2) J.Akimitsu, A.Yamazaki, H.Sawa and H.Fujiki, Jpn. Appl. Phys. **27**, L2080(1987).
- 3) E.Takayama-Muromachi, Y.Uchida, A.Ono, F.Izumi, M.Onoda, Y.Matsui, K.kosuda, S.Takekawa and K.Kato, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L365(1988).
- 4) E.Takayama-Muromachi, Y.Uchida, Y.Matsui, M.Onoda and K.Kato, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L556(1988).
- 5) Y.Matsui, H.Maeda, Y.Tanaka and S.Horiuchi,

- Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L361(1988).
- 6) Y.Matsui, H.Maeda, Y.Tanaka and S.Horiuchi, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L372(1988).
- 7) Y.Matsui, H.Maeda, Y.Tanaka, E.Takayama-Muromachi, S.Takekawa and S.Horiuchi, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L827(1988).
- 8) Y.Matsui, S.Takekawa, H.Nozaiki, A.Umezono, E.Takayama-Muromachi and S.Horiuchi, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L1241(1988).
- 9) Y.Matsui, S.Takekawa, S.Horiuchi and A.Umezono, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L1873(1988).
- 10) T.M.Shaw, S.A.Shivashanker, S.J.LaPlaca, J.J.Cuomo, T.M.McGuire, R.A.Roy, K.H.Kelleher and D.S.Yee, Phys. Rev. **B37**, 9856(1988).
- 11) P.L.Gai and P.Day, Physica C **152**, 335(1988).
- 12) 松井良夫, 結晶学会誌**31**, 8(1989).
- 13) Y.Ikeda, H.Ito, S.Shimomura, Y.Oue, K.Inada, Z.Hiroi and M.Takano, Physica C**159**, 93(1989).
- 14) M.Onoda and M.Sato, Solid State Commun. **67**, 799(1988).
- 15) H.W.Zandbergen, W.A.Goen, F.C.Mijlhoff, G.van Tendeloo and S.Amelinckx, Physica C **156**, 325(1988).
- 16) A.Yamamoto, M.Onoda, E.Takayama-Muromachi, F.Izumi, T.Ishigaki and H.Asano, Phys. Rev. B **42**, 4228(1990).
- 17) J.M.Tarascon, Y.LePage, P.Barboux, B.G.Bagley, L.H.Greene, W.R.McKinnon, G.W.Hull, M.Giroud and D.M.Hwang, Phys. Rev. **B37**, 9382(1988).
- 18) Y.Ikeda, Z.Hiroi, H.Ito, S.Shimomura, M.Takano and Y.Bando, Physica C **165**, 189(1989).
- 19) Y.Matsui, A.Maeda, K.Uchinokua and S.Takekawa, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L273(1990).
- 20) C.Y.Yang, J.G.Wen, Y.F.Yan and K.K.Fung, Physica C**160**, 161(1989).
- 21) S.Ikeda, K.Aota, T.Hatano and K.Ogawa, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L2040(1988).
- 22) C.H.Chen, D.J.Werder, G.P.Espinosa and A.S.Cooper, Phys. Rev **B39**, 4686(1989).
- 23) H.Niu, N.Fukushima, S.Takeno, S.Nakamura and K.Ando, Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L784(1989).

- 24) T.Kijima, J.Tanaka and Y.Bando, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L1035(1988).
- 25) J.M.Gonzalez-Calbet, A.Caneiro, J.Ramirez and M.Vellet-Regi, Physica **C185**, 637(1991).
- 26) J.M.Tarascon, P.F.Miceli, P.Barboux, D.M.Hwang, G.W.Hull, M.Giroud, L.H.Gerne, Yvon LePage, W.R.McKinnon, E.Tselepis, G.Pleizier, M.Eibschutz, D.A.Neumann and J.J.Rhyne, Phys. Rev. **B39**, 11587(1989).
- 27) J.M.Tarascon, P.Barboux, G.W.Hull, R.Ramesh, L.H.Gerne, M.Giroud, M.S.Hegde and W.R.McKinnon, Phys. Rev. **B39**, 4316(1989).
- 28) Y.Matsui, K.Kishio, Y.Tomioka, T.Hasegawa and S.Ikeda, Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L1991 (1989).
- 29) K.Shoda, M.Tsutsumi, Y.Matsui and S.Horiuchi, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L287(1990).
- 30) Y.Matsui, A.Ono, K.Shoda, U.Lee and S.Horiuchi, Electron Microscopy 1990, vol.4, p34.(1990).
- 31) K.Yanagisawa, Y.Matsui, K.Shoda, E.Takayama-Muromachi and S.Horiuchi, Physica **C 196**, 34(1992).
- 32) K.Yanagisawa, T.Koizumi, T.Hasegawa and Y.Matsui, Physica C, 投稿中.