新 酸 化 物 超 電 導 体

北 沢 宏 一

東京大学工学部工業化学科 東京都文京区本郷 7-3-1

(1987年 5 月 7 日受理)

New Oxide Superconductors

Koichi KITAZAWA

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

(Received May 7, 1987)

Synopsis :

A brief review was made of the recent development of the high critical temperature oxide superconductors from the pioneering work by Bednorz and Muller to the liquid nitrogen temperature superconductor and the magnetic superconductors. The electronic structures and the superconducting properties were discussed from the experimental point of views. The problems associated with the critical current and the microstructures of the oxides were described.

1. ま え が き

昨 1986 年来, IBM チューリッヒ 研究所の J. G. Bednorz と K. A. Muller の研究に端を発した高臨界温度酸化物超電導体の研究の目まぐるしい展開を, まとめて見た。

超電導体の歴史を振り返ると, 1911年に水銀で超電導が発見されて以来, 1986年に異変が起こるまでは, 平均して 1/4 K/年程度の臨界温度の向上が見られた。鉛・水銀・錫等の元素の超電導がまず見つかり, 次に合金系, さらに NaCl 型を主とする金属間化合物, そして A-15 型と呼ばれる Nb_3Sn や Nb_3Ge 等が臨界温度の記録を更新してきた。しかし, Nb_3Ge で, 23.2K という臨界温度が1973年に記録されて以来, その更新はストップしていた (Fig. 1 参照)。

23.2K までの超電導体のうち, 実用超電導材料として使われているものはごく一部である。1911年に発見されて以来, 1950年代まではほとんど実用的に超電導体は使われていない状態で, 60年頃から実用化試験が本格化した。さらに70年くらいから実用化がある程度始まり, その一番の立役者は NbTi 合金であった。こ

Fig. 1 History of critical temperature of superconductors.

れに Nb_3Sn , V_3Ga などの A15 型化合物の線材が加わり, 一般には NbTi 合金線材が, より高い磁界を必要とする場合に化合物線材が使われる形で超電導材料は離陸期を迎えた。

しかも, 使用されている超電導線材はきわめて精緻な構造のものであって, 交流用の極細多芯線材では, ミクロンあるいはサブ・ミクロン領域の超電導フィラメントを 1 万本のオーダーで複合した形で利用される

本解説は, 昭和 62 年 4 月 15 日に行われた「超電導技術の最新動向に関する講演会」における著者の講演速記録の一部を書き直したものである。掲載の便宜を図っていただいた講演会主催者側テクノバのご厚意に感謝する。〔編集委員会〕

に至っている。すなわち、超電導線材というのは、ただ1本の線を引けばよいという単純なものではなく、非常に高度な技術が発展してきていることをここで強調しておきたい。酸化物超電導体も、 T_c が高いからといって、簡単にこのレベルに到達できるものではない。

2. U. S. O. (Unidentified Superconducting Object)

高い臨界温度を持つ超電導体は、利用の点からも非常に大きな夢であるが、高温超電導体の話はこれまでも多数あった。現在、まだ完全に決着がついていないが、高温超電導体かもしれないということで報告されている例は、硫化カドミウム (CdS)、塩化銅 (CuCl)、ニオブ・シリコンの薄膜、コール酸塩、二硼化チタン ($TiB_{1.6}$) 等が、それぞれ液体窒素温度以上、100K, 180K 室温以上、および室温以上で超電導になると学術雑誌等に報告されている。しかし、これらは第3者による確認がとれず、また再現性に疑いが持たれているという意味で、再現性のない超電導体 irreproducible superconductor ないしはニックネームで U. S. O. (ユーソー) と我々呼んでいる。

U. S. O. については、文献¹⁾を参照していただきたいが、例はたくさんあり、その中で確実に超電導ではなかった有名な例として、TTF-TCNQ という有機の錯塩がある。これは一時非常にセンセーショナルに60Kの高温超電導体として伝えられ、我が国でも多くの有機の化学者たちがこの分野に参入した時期があった。結局、超電導体ではないと判明したが、多くの研究者がこの分野を研究した結果、臨界温度はまだ低いが本物の有機超電導体が1980年には誕生したという経緯がある。

3. 高温超電導酸化物の出現

高温超電導体にとって1986年は特別な年であった。

まず1月に、IBM チューリッヒのグループが、Ba-La-Cu-O 系で超電導体の徴候がある事を見出し、これに関する論文²⁾を4月に提出した。Fig. 2 がその測定結果であり、35Kあたりから電気抵抗が急激に減り、約13Kで零となっている。13K以下で超電導体であるが、抵抗が減り始めている35Kあたりからすでに超電導が起きているのではないかと論文を発表したものである。

この論文があまり注目されなかったのは、13Kまで

Fig. 2 Resistivity in mixed phase $Ba_xLa_{5-x}Cu_5O_{5(3-y)}$ for reduced samples with $x=0.75$, recorded for different current densities as reported by Bednorz and Muller.

は抵抗が零になっていないことが一番大きな理由であると思うが、もう一つは、超電導を証明するための反磁性の測定などがなされていなかったことにある。

我々のグループではこの論文を10月に知ったが、そのままにしていたものを、11月に入って助手と学生とで遊び半分に始めたのが本当のところである。Bednorz, Muller の報告を追試するために、試料の作成を行ったところ、11月中旬に大きな反磁性が観測され³⁾、12月に入ると23K以上で抵抗が零になるものも見つかった。この時点で、従来の記録を更新する高温超電導体であることが確立したといえる。さらに単一相を得て、X線でその結晶構造を同定した。11月から12月初め頃に、30K級の超電導体としてこの物質系が確立したことになる⁴⁾。Fig. 3 および Fig. 4 はこの時の磁化率と抵抗率の温度変化のようすを示す。

12月に入って、さらに Sr-La-Cu-O 系が40K級の超電導体であることが発見された⁵⁾。1週間後には米国ベル研究所からも、独立に同一の系の発見の報告がなされた⁶⁾。

このことがニュースとなり、日本・米国・中国・ヨーロッパに波及し、この研究が急速に立ち上がること

Fig. 3 Temperature dependence of the magnetic susceptibility in $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{CuO}_{4-y}$ for the sample of single phase ($x=0.075$) with K_2NiF_4 -type structure.

Fig. 4 Temperature dependence of the resistance. Closed circles are for the sample of single phase ($x=0.075$) with K_2NiF_4 -type structure and open circles for a mixed phase sample.

Fig. 5 Resistivity vs. temperature relations of the polycrystalline sintered $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_{4-y}$ ($x=0.075$ and 0.10) and $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{CuO}_{4-y}$ ($x=0.075$).

になった。米国では、12月5日の材料研究学会(MRS)で我々がこの件を発表した。ベル研究所、IBMを始め、米国の研究はとくに急速に立ち上がった⁷⁾。

Fig. 5は、12月19日にLa-Sr-Cu-O系のゼロ抵抗となる T_c が33Kに達した時のグラフである⁸⁾。Ba系と比べて10K高い。当時は10K上がるということはたいへんなことで、我々としてはたいへん嬉しかったことを記憶している。現在、この系は40K級の超電導体として確立している。

4. 結晶構造と超電導特性

Fig. 6は、La-Sr-Cu-O系の40K級超電導体の結晶構造である。小さなCuイオンの回りを6個の酸素イオンが囲んでおり、これを酸素配位8面体と言う。この8面体が層状2次的にお互いのコーナーの酸素を共有し合って連結している点、この構造の大きな特徴である。この層と層の間をLaあるいはSrのイオンが埋め、イオン結合的な領域を構成している。この構造では、Cuの3d軌道と酸素の2p軌道を介した面内で電子が流れる⁸⁾。この構造は、基本的には2次的な電子構造と考えてよく、異方性が非常に大きい。

Fig. 6の結晶構造がわかってきた頃から、臨界温度は今後さらに上がるか、という議論が盛んになった。BCSメカニズムによると30~40Kあたりが上限と考えている人が多かったが、この超電導体が出てから

Fig. 6 K_2NiF_4 -type structure.
⊙ La-Sr, ● Cu, ○ O

は、上限という言葉はなくなり、我々実験家としても指導原理を失うことになった。

結局、超電導は理論で研究するというよりは周期律表で研究するという時代に入った。La-Sr-Cu-O系も、周期律表を見てBaから類似のSr, Caに置換することにより発見された訳である。そして、このLaをY, Scあるいは同じLa系列の希土類元素の中でLu, Yb, Ndというように、いろいろな元素で置換していくという努力が始まった。40K級の超電導体が確立されて、物理学者はその物性研究を、化学者は、周期律表に基づいていろいろなイオンを置換する努力を始めた。

そのような中で、米国ヒューストン大学のChu氏とアラバマ大学のWu氏らのグループが、液体窒素温度(77K)で完全に抵抗零になる超電導体を発見したニュースが2月16日に発表された(物質名は非公表)⁹⁾。2月21日には、東大教養学部の上氷氏らによりやはり高温の超電導体発見が報告された¹⁰⁾。これも物質名は明らかにされなかった。一方、2月26日には中国でY-Ba-Cu-O系で高温超電導体が発見された話が伝えられた¹¹⁾。日米では2月いっぱいこれらの物質名が公表されなかったが、結局、同じ物質であることがわかり、時系列で述べると、Chu氏らが世界で初めてY-Ba-Cu-O系の合成に成功し、これと独立に日本では上氷氏ら、続いて中国がこの置換えに成功したことになる。世界各地で同様な探索が始まり、現在では94 Kまでは完全に抵抗が零となる超電導体が再現性よくできている (Fig. 7 参照)。

Chu氏は、この物質は混合相であり、超電導が混合相であることに本質的に根差している、と考えていた。しかし、3月初旬には Fig. 8 に示す相図が得

Fig. 7 Temperature dependence of resistivity in Y-Ba-Cu-O system as reported by Chu et al.⁹⁾

Fig. 8 Phase diagram of ternary oxides CuO-BaO-Y₂O₃.¹²⁾

Fig. 9 Proposed schematic crystal structure of YBa₂Cu₃O_{7-y}.
● Cu, ○ O, ⊖ Y, ⊖ Ba,
□ O vacancy

られ¹²⁾、Chu氏らの得た超電導体は、X線マイクロアナライザーなどで分析した結果、Y₂BaCuO₅とYBa₂-Cu₃O_{7-δ}の酸化物の2相が混在していることがわかった。次にこれらを顕微鏡下で1個1個分け、結局Y-Ba₂Cu₃O_{7-δ}の酸化物、いわゆる1-2-3化合物が超電導相であることが判明した。

超電導相がわかると、次に、この物質の結晶構造が問題となる。現時点で、この構造はまだ完全に確立されていないが、Fig. 9はその代表的なもので、AT & Tのベル研究所、日本では無機材質研究所・高エネルギー物理学研究所・筑波大学等の合同チームが提唱しているものである¹³⁾。

この物質は基本的にペロブスカイトの構造だが、その中で大きなイオンであるBa, YがFig. 9にあるように配列されており、Y層をBa層が狭む形になった3層単位の構造とされている。一方、陽イオンの価数が低いため、その分だけのイオンである酸素が抜けなくてはならない。3層構造であることは多くの研究者が一致しているが、その酸素が抜ける場所がどこかということに関しては、研究者によって意見が異なる。ベル研と筑波のグループでは、Yのある層から酸素が全て抜けるということに一致していた。酸素はさらに抜けていなければならないが、二つのBa層に挟まれた銅と酸素が作る層から酸素が約50%抜けていると考えられている。

筑波のグループは、さらに中性子線回折の結果も交えて、この層から抜ける約50%の酸素は*b*軸方向に選択的に抜けるとしている。酸素がこのような抜けると、Cu-O-Cu-Oなる線方向にのみ電子伝導が実現するので、一次的な電子伝導面ができる。これは、電子構造を考える上では非常に重要な情報である¹⁴⁾。

Fig. 11 Effect of quenching temperature after annealing in O_2 atmosphere on resistivity of $YBa_2Cu_3O_{7-y}$.

Fig. 10 Temperature dependence of resistance of $Ba_xY_{1-x}CuO_{3-y}$ with $x=0.6$ in magnetic fields.

また、tetragonal 正方晶と orthorhombic 斜方晶の二つの多形があり、その斜方晶の中にさらに2種あり、どの相ができるかによって、斜方晶では90K級と60K級、正方晶では超電導にならない、とも言われている。

結晶構造は特許その他の面においても重要なことである。結晶構造と相関係は、今後さらに追究していかなくてはならない。

Fig. 10は、Ba-Y-Cu-O系の物質の磁界中での電気抵抗の測定データの一例で¹⁵⁾、一つの特徴を表している。磁界がない場合、かなりシャープに抵抗は零ま

Fig. 12 Non-stoichiometry of oxygen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.93-\delta}$ at various temperatures and oxygen partial pressures.

で減少するが、0.5 テスラでも磁界をかけると、大きく裾を引くという傾向がある。この磁界中で抵抗が裾を引く現象は、この一連の酸化物超電導体に共通して見られる。

Fig. 11 は、Y-Ba-Cu-O 系を 950°C 付近で焼成した後、種々の温度から急冷した場合の抵抗率のようすを比較したものである。低温までアニールすることによって転移が非常にシャープになり、臨界温度も上昇することを示している¹⁶⁾。Fig. 12 は各温度での種々の酸素分圧の値のもとで、酸素の比率がどのように変化するかを示す¹⁶⁾。この二つの図を見比べることにより酸素の効果が非常に大きいことがわかる。

一連の酸化物超電導体全体について、試料の製造条件の差による特性の違いが非常に大きいことは、とくに注視しなければならない。

5. 電子構造と超電導機構

BCS 理論によれば、臨界温度は、① フェルミ面での電子状態密度 $N(0)$ 、② 電子-格子相互作用 V 、③ 格子振動 (フォノン) のエネルギー θ_D の 3 要件によって決まり、それぞれが大きいことが高い T_c に繋がる。

Fig. 13 は、種々の超電導体について $N(0)$ と V との値をプロットしたものである¹⁷⁾。我々が昨年まで研

Fig. 13 Density of states at Fermi surface $N_{Fs}(0)$ vs. interaction parameter $V(= \lambda/N_{Fs}(0))$ relation for various superconductors. Simple metals; 1 Be, 2 Hg, 3 Pb, 4 Ga, 5 Tl, 6 Zn, 7 In, 8 Cd, 9 Sn, 10 Al. Transition metals; 11 W, 12 Mo, 13 Re, 14 Hf, 15 Zr, 16 Ti, 17 Ta, 18 Nb, 19 V. A15 compounds; 20 Mo_3Ir , 21 Nb_3Pt , 22 Nb_3Al , 23 Nb_3Au , 24 Nb_3Sn , 25 V_3Si , 26 V_3Ga . Chevrel compounds; 27 LaMo_6S_8 , 28 AgMo_6S_8 , 29 PbMo_6Se_8 , 30 Mo_6Se_8 , 31 CuMo_6Se_8 , 32 $\text{Cu}_{1.8}\text{Mo}_6\text{S}_8$, 33 LaMo_6Se_8 , 34 SnMo_6Se_8 , 35 PbMo_6S_8 . BI compounds; 36 NbC, 37 ZrN, 38 TaC, 39 NbN, 40 VN. Laves compounds; 41 V_2Zr , 42 V_2Hf . MX_2 ; 43 TaSe_2 , 44 TaS_2 , 45 NbS_2 , 46 NbSe_2 . Others; 47 PdH, 48 SrTiO_3 , 49 La_3S_4 , 50 LiTi_2O_4 , $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$; 51 $\text{BaPb}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{O}_3$.

究していた酸化物超電導体である $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ (BPB) は、電子-格子相互作用は非常に大きい、状態密度は非常に小さい。A15型の金属間化合物は状態密度は大きい、相互作用が小さいために高い T_c にならない。

20K級の La-Ca-Cu-O、40K級の超電導体 La-Sr-Cu-O、90K級の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 、等の状態密度を比熱の測定から評価した。Fig. 14 は T_c と電子比熱係数 γ (状態密度に比例する値) との相関を見たものである¹⁸⁾。図に見られるとおり、新酸化物超電導体には相関関係が全くない。臨界温度は、90K、40K、20K

Fig. 14 Critical temperature vs. coefficient of electronic specific heat for various superconductors.

とそれぞれ違うが、状態密度はほとんど同じである。単純な BCS 理論では、この新しい酸化物の超電導発現機構は説明できるものではないようである。

6. 磁性酸化物超電導体

Y系が未知であった時に、ランタンの代りにランタニド系希土類元素で超電導が見つからないかという試みられるなかで、次々と超電導体が発見された¹⁹⁻²¹⁾。酸化物超電導体 $\text{Ba}_2\text{LnCu}_3\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ など) である。その電気抵抗の測定例を Fig. 15, 磁化率を Fig. 16 に示す。

Y^{3+} は磁気モーメントを持たないイオンであるが、希土類元素の Ln^{3+} イオンは通常磁気モーメントを持っている。超電導体では、通常磁性イオンが入ると超

Fig. 15 Temperature dependence of resistivity of $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-y}$ ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Yb}, \text{Tm}, \text{Er}, \text{Dy}, \text{Ho}$).

Fig. 16 Temperature dependence of d.c. magnetic susceptibility of $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-y}$.

電導は壊れるが、これらの見つかった希土類酸化物超電導体では、磁性イオンが入ってもほとんど同一の高い臨界温度が得られている。

ここで、希土類元素の種類によらず臨界温度が同じという点に着目し、重希土原料や中希土原料と呼ばれる混合原料を使ってみたところ、同様に 93 K 程度の臨界温度が得られた²²⁾。希土類は相互分離が非常にたいへんで、未分離の状態では原料コストも安く付く事情があるので、実用上も大事な結果である。

また、 La-Sr-Cu-O 系 (40 K 級) のランタニド置換効果を Fig. 17 に示す²³⁾。90 K 級に比較して、 T_c の降下が見られ、その度合いが各イオンの不対電子のスピンの値に依存することが興味深い。

7. 超電導材料としての可能性

超電導材料として必要な三つの特性—臨界温度 T_c 、臨界磁界 H_{c2} 、臨界電流密度 j_c —を考えてみる。

まず臨界温度 T_c は、誤った報道が非常に多く、混乱を来しているが、現時点で 94 K 程度が再現性のある値の上限である。

この臨界温度は、今回の新酸化物超電導体では、製法によってかなり違ってくる面があるが、物質が決まれば、すなわち結晶構造・電子構造が決まれば決定する量である。

臨界磁界 H_{c2} も、物質が決まればほぼ決まる物性値である。今回の新酸化物超電導体は、従来最高の値を示したシェブレル型超伝導体よりも高い H_{c2} を示すことは確実である¹⁵⁾。

超電導体が材料として本当に使えるためには、3 番

Fig. 17 Variations of lattice parameters and AC susceptibility onset T_c for the various lanthanide ion substitutions, $(La_{0.85}Sr_{0.1}Ln_{0.05})_2CuO_{4-y}$.

目の臨界電流 j_c も高くなければならない。これは物質だけでは決まらず、材料の微細組織によって決まる物性値である。この臨界電流と微細組織の関係については、現在まだ詳細に研究するレベルに達していない。できた試料について測ってみた程度のデータしかないが、筆者の知る範囲では、ベル研の 77K で 1,100 A/cm²、ウェスティングハウスの 16K で 10,000 A/cm² 等の値が最も高い値でいずれも磁界ゼロのもとでの値である。これに磁界を印加すると、0.5 テスラ程度の印加で J_c は 2 桁も下ることが報告されており²⁴⁾、最大の問題点となっている。

最後に、新酸化物超電導体を材料として発展させるための研究課題をまとめると、1) 臨界電流を 10⁵ A/cm² 以上に高めるために、緻密な有害相の混在しない焼結体の作製技術、粒界高抵抗層の除去、結晶の異方性に対する対策（粒子の配向や単結晶薄膜の利用など）、2) 高度に発展したセラミックスプロセス技術の採用（微細高活性粉末原料、CVD 法などの気相析出法、ゾル・ゲル法、有機塩や有機金属の利用）、3) 電子素子作製のためのエビ薄膜の製造と基板の開発、ジョセフソン素子形成のための超薄絶縁膜の検討、マイクロファブリケーション技術の確立、4) 三端子素子やメモリ素子など酸化物超電導体の特長を生かした素子の開発、5) 電磁シールドなど、液体窒

素超電導体の出現による新たな超電導材料用途の開発などを挙げることでできよう。

新しい発想を交えつつ、地道な研究を基礎と応用が協力し合って進めていかねばならない。

謝 辞

筆者の研究は東京大学工学部田中昭二教授、笛木和雄教授、内田慎一講師らの研究室の協同でなされたもので、関連各位に謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) 北沢宏一：パリティ（丸善）1 (7) (1986) 64; 2 (3) (1987) 61; 2 (5) (1987) 59
- 2) J. G. Bednorz and K. A. Muller: Z. Phys. **B64** (1986) 189
- 3) S. Uchida, H. Takagi, S. Tanaka and K. Kitazawa: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L1
- 4) H. Takagi, S. Uchida, K. Kitazawa and S. Tanaka: ibid **26** (1987) L123
- 5) K. Kishio, K. Kitazawa, S. Kanbe, I. Yasuda, N. Sugii, H. Takagi, S. Uchida, K. Fueki and S. Tanaka: Chem. Lett. **1987** (1987) 429

- 6) R. J. Cava, R. B. van Dover, B. Batlogg and E. A. Rietman: *Phys. Rev. Lett* **58** (1987) 408
- 7) A. L. Robinson: *Science* **235** (1987) 531
- 8) K. Kishio, K. Kitazawa, N. Sugii, S. Kanbe, K. Fueki, H. Takagi and S. Tanaka: *Chem. Lett.* **1987** (1987) 635
- 9) C. W. Chu, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, J. Bechtold, D. Cambell, M. K. Wu, J. Ashburn and C. Y. Huang: *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 405
- 10) S. Hikami, T. Hirai and S. Kagoshima: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987)
- 11) 人民日報 2月25日 (1987)
- 12) K. G. Frase, E. G. Liniger and D. R. Clarke: *Commun. Amer. Ceramic Soc.*, Submitted
- 13) 泉富士夫: 日経ニューマテリアル 5月11日号 (1987) 61
- 14) L. F. Mattheiss and D. R. Hamann: *Solid State Commun.*
- 15) K. Murata, H. Ihara, M. Tokumoto, M. Hirabayashi, N. Terada, K. Senzaki and Y. Kimura: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L473
- 16) K. Kishio, J. Shimoyama, T. Hasegawa, K. Kitazawa and K. Fueki: to be submitted
- 17) K. Kitazawa, M. Naito, T. Itoh and S. Tanaka: *J. Phys. Soc. Jpn.* **54** (1985) 2682
- 18) K. Kitazawa, T. Atake, M. Sakai, S. Uchida, H. Takagi, K. Kishio, T. Hasegawa, K. Fueki, Y. Saito and S. Tanaka: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L 748
- 19) S. Hosoya, S. Shamoto, M. Onoda and M. Sato: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L456, L325
- 20) K. Kitazawa, K. Kishio, H. Takagi, T. Hasegawa, S. Kanbe, S. Uchida, S. Tanaka and K. Fueki: *ibid* **26** (1987) L339
- 21) Z. Fisk, T. D. Thompson, E. Zirngiebl, J. L. Smith and S. W. Cheong: *Solid State Commun.*, in press
- 22) K. Kishio, O. Nakamura, K. Kuwahara, K. Kitazawa and K. Fueki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L 694
- 23) K. Kishio, N. Sugii, K. Kitazawa and K. Fueki: *ibid* **26** (1987) L391
- 24) Y. Yamada, N. Fukushima, S. Nakayama, H. Yoshino and S. Murase: *ibid* **26** (1987) L865