.....
解 説 (3)
.....

高 J_c -YBCO 薄膜とピンニング機構

小林 典 男・渡 辺 和 雄・山 根 久 典

東北大学金属材料研究所 ☎980 仙台市青葉区片平 2-1-1

(1991 年 5 月 15 日 受理)

High- J_c YBCO Film and Its Pinning Mechanism

Norio KOBAYASHI, Kazuo WATANABE and Hisanori YAMANE

Institute for Materials Research, Tohoku University
2-1-1, Katahira, Aoba-ku, Sendai 980

(Received May 15, 1991)

1986年に酸化物超電導体が発見されて以来、高温超電導の発現機構を探る基礎的研究と同時に、実用材料化をめざした応用研究が進められている。特に $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜では、液体窒素温度でも 10^6 A/cm^2 を越えるものが、種々の方法で作製されている。本稿では CVD 法による超電導薄膜の作製方法と作製された薄膜の組成、構造を明らかにし、超電導特性、特に J_c との関連を探る。またピンニング機構に関して一つのモデルを提案し議論する。

1. はじめに

酸化物超電導体発見以来の精力的な研究によって、この高温超電導体の基礎的物性や応用への可能性がしだいに明らかにされつつある。銅を含む酸化物高温超電導体は、基本的には層状ペロブスカイト構造と呼ばれる、銅と酸素の結合によって形成される CuO_2 面を、2~4 価の金属を含む酸化物層（酸素が欠損している場合もある）が c 軸方向にサンドイッチした構造をもっている。超電導性は CuO_2 面が担い、他の構成ユニットは CuO_2 面に伝導キャリアをドーピングする役割をもっていると考えられている。この2次元的な結晶構造のために、超電導特性は強い異方性を有することが知られている。

超電導体の応用を考える際に重要なパラメーターとして臨界電流密度 J_c があげられる。酸化物超電導体の場合にも、実用材料化を目指して、高 J_c を得るための努力が続けられている。中でも、今まで半導体や磁性材料などの開発で蓄積された薄膜化技術を用いた高温超電導薄膜に関する研究はめざましい発展を示し、液体窒素温度 (77.3 K) でもゼロ磁場で 10^6 A/cm^2 を越える超電導薄膜が、化学気相析出法 (CVD)、電子ビーム蒸着、レーザーアブレーション、スパッターなど、さまざまな方法で得られている¹⁾。

筆者らのグループでは、1988年初期に CVD 法による $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (YBCO) 薄膜の合成に成功し²⁾、その後 77.3 K, 27 テスラの強磁場中でも $6.5 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ に達する高い J_c を示す薄膜を得た³⁾。本稿では、これらの高 J_c -CVD 薄膜の作製に関する簡単な紹介を行うとともに、得られた薄膜の超電導特性と高 J_c をささえているピンニング機構について述べる。

2. CVD 薄膜；作製，組成，構造

CVD 法によって、薄膜の作製を行う場合、原料の選択が重要である。一般に CVD 原料として、金属ハライド、金属有機錯体、金属アルコキシドなどの報告もあるが、われわれ²⁾や Berry ら⁴⁾が、CVD 法によって初めて YBCO 薄膜の合成に成功した原料は、 $\text{Y}(\text{thd})_3$, $\text{Ba}(\text{thd})_2$ および $\text{Cu}(\text{thd})_2$ (thd: 2, 2, 6, 6-tetramethyl-3, 5-heptanedionate) の β ジケトン金属錯体である。これらの金属錯体を電気炉で気化させ、キャリアガス (Ar) を用いて、別のラインから供給される酸素とともにホット・ウォール型の CVD 炉に送り込み、基板上に薄膜を成長させる。作製条件を表 1 にまとめた。成長速度は、 $0.6 \sim 4 \mu\text{m/h}$ 程度である。作製された膜は、そのまま室温に冷却すると半導体的な抵抗の温度依存性を示し、40 K 以下で抵抗の減少が見られるものの、4.2 K でも有

表 1 YBCO 膜の作製条件

気化温度	Y(thd) ₃	130~135°C
	Ba(thd) ₂	240~255°C
	Cu(thd) ₂	110~120°C
Ar ガス流量		150 ml/min×3
酸素ガス流量		250 ml/min
成膜温度		600~900°C
全ガス圧		10 Torr

図 1 YBCO 薄膜の X 線回折パターン。成長初期に原料ガスの Ba 濃度 (a) および Cu 濃度 (b) を高めた膜。

限の抵抗が残る。そこで成膜後、CVD 炉中に 1 気圧の酸素を導入し、約 15°C/min の速度で除冷することによって高 T_c 膜を得ることができる⁵⁾。成膜温度は基板と膜の反応をさけるためにできるだけ低いほうがよい。表 1 に記された酸素分圧の条件下では、成膜温度は 850°C が最適であった⁶⁾。しかし最近、酸素分圧を 1/100 におとした場合に、成膜温度を 700°C にしても良質の膜が作製できることを確認している⁷⁾。

SrTiO₃(100) 基板の場合、膜の成長方向は作製条件によって異なる⁸⁾。たとえば、成膜初期に原料ガスの Cu 濃度を高くすると、図 1 (b) の X 線回折パターンに示されるように、 c 軸が基板面に垂直に配向した膜が得られる。この c 軸配向した YBCO 膜の表面 SEM 写真を図 2 (b) に示す。写真の黒い部分が YBCO 膜で、非常に平滑に成長している。一方、成長初期に Ba 濃度を高めた場合には、図 1 (a) のように基板面に垂直に a 軸配向が見られるようになる。この場合には、図 2 (a) の

図 2 YBCO 薄膜の SEM 写真像。成長初期に原料ガスの Ba 濃度 (a) および Cu 濃度 (b) を高めた膜。

ように a 軸配向を示す方形の結晶粒が見られる。ただし、このように作製条件によって配向が異なるのは SrTiO₃ 基板の場合であって、MgO 基板では観測されていない。

SrTiO₃(100) および MgO(100) 単結晶基板上に 850°C で作製された YBCO 膜の組成と、超電導転移温度 T_c および臨界電流密度 J_c との関連⁹⁾を図 3 に示す。YBCO 膜の組成は作製された膜をプラズマ発光分光 (ICP) 法によって分析した結果である。比較的高い T_c の膜は、基板の材質によらず 123 組成を中心とした領域から Cu 過剰の領域において得られる。EPMA によって図 2 の膜の組成分析を行うと、123 組成をもつマトリックス中に島状に析出した部分では、Y および Ba が欠損し、Cu が過剰に存在することがわかる^{9,10)}。MgO 基板上の膜の X 線回折パターンを詳しく調べると、わずかに CuO による回折線が観測され、したがって、過剰の Cu は CuO として析出していると考えられる。また断面 SEM 写真からは、この CuO 析出物は膜の表面に成長しているのではなく、基板面上から柱状に成長していることが観測される。

SrTiO₃ 基板の場合には、かなり広い組成領域にわたって 87 K 以上の T_c をもつ膜が得られる。最も高い T_c は 92~93 K であって、十分に酸素処理をした YBCO 焼結試料と遜色のない値を示している。YBCO 超電導体では、キャリア濃度を制御することによって、

図 3 YBCO 薄膜の組成と T_c および J_c との関係。(a) $\text{SrTiO}_3(100)$ 単結晶基板、(b) $\text{MgO}(100)$ 単結晶基板。

最適状態の T_c が $90 \sim 93 \text{ K}$ 程度であることが知られており、上の結果は CVD 法によって作製された膜が、YBCO としてほぼ最適の状態にあることを示している。一方、 MgO 基板上に作製された YBCO 膜の T_c は、最高 87 K と SrTiO_3 に比較して若干低く、また転移幅も広い。この結果は、 SrTiO_3 基板では YBCO との格子の不整合が約 2% と小さく、YBCO 膜をエピタキシャル成長させることが可能であることに比して、 MgO 基板では不整合が $8 \sim 10\%$ と大きいことに起因している。

図 3 の中でそれぞれ ST-2 および MG-2 と記された試料の 77.3 K における J_c の磁場依存性を図 4 に示す。 SrTiO_3 基板上の膜の J_c は、ゼロ磁場で約 $5 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ の値をもつ。2 T 程度の弱磁場では J_c は磁場とともに急激に減衰するが、 c 軸に垂直に磁場を印加した場

合には、それ以上の強磁場になると大きな変化を示さず、25 T でも 10^4 A/cm^2 程度の値をもっている（異方性の問題は後に詳しく述べる）。また、このような高 J_c 膜は図 3 (a) の陰影をつけた組成領域で得られている。 MgO 基板上の膜はゼロ磁場で 10^4 A/cm^2 程度の J_c 値をもち、磁場中で 10^2 A/cm^2 に減衰する。これらの値は SrTiO_3 の場合に比べて全体的に約 2 桁小さい。 MgO 基板では基板との不整合によって YBCO 膜に結晶粒界が形成され、粒界の比較的弱い超電導結合のために、 J_c が低くなるものと考えられる。このように基板との不整合の影響は、 T_c よりも J_c において顕著である。

3. 磁束の運動とピンニング

CVD 薄膜の超電導特性の具体的な話に入る前に、必要になると思われる超電導現象の一般的な事項について簡単にふれておこう。

超電導体は磁場に対する応答の仕方から 2 つの種類に分けられる。周期律表に記されている多くの超電導元素では、超電導状態になると磁場を超電導体外に完全に排除する性質（マイスナー効果）をもっている。しかし磁場のもつエネルギー ($B^2/2\mu_0$) が超電導状態の凝縮エネルギーを越えるとき、超電導状態はこわれ、常電導状態に移転する。このように磁場の侵入が完全に遮蔽される物質を第 1 種超電導体と呼ぶ。しかしながら、これらの物質の臨界磁場 (B_c) の強さは $10^{-2} \sim 10^{-1}$ テスラ (T) で特殊な用途以外実用には適さない。一方、すでに実用化されている NbTi 合金や Nb₃Sn などの化合物では、下部臨界磁場 (B_{c1}) と呼ばれる磁場の値を越えると、超電導状態を保ったまま磁場は量子化された磁束 ($\Phi_0 = h/2e$) を単位として超電導体内に侵入することができる。この

図 4 $\text{SrTiO}_3(100)$ および $\text{MgO}(100)$ 基板上の YBCO 膜の J_c 。

状態を混合状態と呼んでいる。混合状態は数十テスラにまで達し、上部臨界磁場 (B_{c2}) で常電導状態に転移する。これが第2種超電導体である。酸化物超電導体は典型的な第2種超電導体に属している。

混合状態では、磁束は超電導状態を特徴づけるコヒーレンス長 (ξ) 程度の半径をもった常電導コアとそのまわりに磁場侵入長 (λ) 程度に広がった遮蔽電流によって形成されている。超電導体に外部から電流 J を流すと、磁束には

$$F_L = J \times B \quad (1)$$

のローレンツ力が働く。もし磁束の運動を止める力がまったくないとすると、磁束はローレンツ力のために電流および磁場と直角の方向に動き(磁束フロー)、これに伴って超電導体内でエネルギーの消散が生じて抵抗が現れる。これを常電導状態の抵抗と区別するため“フロー抵抗”と呼んでいる。現実の超電導体では、結晶中に欠損、結晶転移、析出物などの多くの欠陥があり、磁束はこれらの欠陥にトラップされることによって、磁束の侵入によって失われていた凝縮エネルギー分だけ得をする。これを磁束のピン止め(ピンニング)と呼ぶ。ピン止めのポテンシャル・エネルギー U_0 は欠陥が常電導コアと重なり合う部分の体積を V とすると、

$$U_0 = B_c^2(T) V / 2\mu_0 \quad (2)$$

と書ける。 $B_c^2(T)/2\mu_0$ は温度 T における凝縮エネルギーを磁場の値によって表わしたもので、 $B_c(T)$ を熱力学的臨界磁場と呼ぶ。このピン止めポテンシャルに起因するピンニング力 F_p が十分強く、 $F_p > F_L$ の場合には磁束は動かず、したがって抵抗はゼロである。電流を増していくと、 $F_p = F_L$ となる電流値でピン止めがはずれ、抵抗が現れる。この電流値が臨界電流 J_c である。

超電導体の中で磁束が運動する機構として、ローレンツ力に基づくもののほかに、熱的励起によって磁束がピン止め点からホップしてゆく磁束クリープがある。この現象は、従来の超電導体でも観測されていたが¹¹⁾、温度が低温であったため、実用上あまり問題にされなかった。しかしながら、酸化物超電導体では T_c が従来のものに比べて1桁も高くなるため、磁束クリープはかなり深刻な問題になると指摘されている^{12,13)}。

4. YBCO 膜の超電導特性

4.1 超電導転移

始めに、CVD 法によって作製された YBCO 膜の磁場中における抵抗のふるまいについて、磁束の運動の立場から考える。筆者らは前述した方法で作製された、超電導膜の電気抵抗をハイブリッドマグネットを用いて、25 テスラまでの強磁場中で測定した^{10,14)}。その一例を図 5

に示す。この薄膜は $\text{SrTiO}_3(100)$ 基板面に作製されたもので、 c 軸が膜面に垂直に配向している。ゼロ磁場ではかなりシャープな超電導転移を示すが、磁場を印加すると低抵抗領域が広がり、転移はブロードになる。この性質は、図 5 (b) のように磁場を c 軸に平行に印加した際に、より顕著である。転移のブロード化は酸化物超電導体に共通の性質であって、Bi 系や Tl 系の酸化物では YBCO よりも強く現れる。この転移のブロード化には、高温側における超電導揺らぎの効果、低温側の磁束クリープおよび中間温度領域で磁束フローの3つの原因が働いていると考えられている^{15,16)}。転移温度近くの抵抗のふるまいは、弱い電流で測定している限りでは、MgO 基板でも大きな差は見られない。また最近筆者らは、MgO やイットリア安定化ジルコニア (YSZ) 多結晶基板上で、それぞれ 90 K および 87 K の T_c をもつ膜を作製したが、これらの場合も抵抗のふるまいは単結晶基板の場合とよく似た特性を示している¹⁷⁾。

上記のように磁束フローや磁束クリープがあるとき、本来の意味での上部臨界磁場 B_{c2} の定義は難しい。実用上問題となる値は、抵抗値がゼロとなる点で定義される値である。この値は、液体窒素温度で c 軸に垂直に磁場を印加した場合に 65 テスラ、平行の場合に 11 テスラ程度になる。

磁束クリープ領域では、磁束の運動が熱的励起によって起こるために、抵抗は

$$R = R_0 \exp(-U_0/kT) \quad (3)$$

と表わされる熱励起型の温度依存性を示す。実際、抵抗の対数を $1/T$ でプロットすると、3桁程度の広い抵抗領域にわたって直線が得られる。この直線の傾きからピンニング・エネルギー U_0 が得られる。 U_0 の値はほぼ磁場の逆数に比例し、1 テスラから 25 テスラの磁場で、 $B \perp c$ の場合に 20~1 eV、 $B \parallel c$ で 5~0.2 eV 程度に変化する。

4.2 反磁性磁化緩和

ピン止め効果の強い超電導体では、磁束のピン止めのために、表面近くでは磁束分布の密度が高く、内部に行くに従って低くなる。したがって超電導体内部に磁束分布の不均一が生じる。このような場合、磁束が熱的励起によって不均一を解消する方向、すなわち内部に向かってホップするために、超電導状態で現れる反磁性磁化は時間とともに減衰(緩和)する。磁化緩和の時間依存性は対数的であって

$$M(t) = M(0) \left\{ 1 - \frac{kT}{U_0} \ln \left(\frac{t}{t_0} + 1 \right) \right\} \quad (4)$$

と書けることが知られている¹¹⁾。したがって、反磁性磁化の測定からもピンニング・エネルギーを求めることがで

図 5 c 軸配向した YBCO 膜の磁場中における電気抵抗。
(a) $B \perp c$ 軸, (b) $B // c$ 軸。

きる。

約 10 時間にわたって測定された実験結果は、ほぼ全時間領域にわたって (5) 式に従う対数的時間依存性を示した^{18,19)}。測定開始から 10 時間後の緩和の割合は、5 K では約 5% 程度であるが、温度の上昇とともに増加し、70 K で 20%、80 K では 40% ほど減衰する。緩和の割合から (5) 式を用いて計算されたピンング・エネルギーの値を図 6 に示す。図に示された 3 種類の試料のうち、2 つ (I-11 A, G-81) はよく c 軸配向した膜で、77.3 K, 1 テスラでの臨界電流密度が 10^5 A/cm^2 を越える高 J_c 膜である。他方 (G-86) は、 c 軸配向したマトリックス中に数 μm 程度の a 軸配向した結晶粒を含み、上記と同じ条件で $2.7 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ の比較的低い J_c をもっている。

高 J_c 膜のピンング・エネルギーは強い温度依存性をもち、50~60 K 付近で最大を示す。定性的傾向は磁場の方向にはさほど依存しないが、その大きさは $B \perp c$ の場合に $0.4 \sim 0.8 \text{ eV}$ と $B // c$ の場合の $0.1 \sim 0.4 \text{ eV}$ に

比べて約 4 倍程度になっている。一方、低い J_c の膜では、 U_0 の温度依存性は弱く、 $B \perp c$ で $0.1 \sim 0.15 \text{ eV}$, $B // c$ で $0.08 \sim 0.05 \text{ eV}$ 程度である²⁰⁾。この差は、おそらくつぎのように考えられるだろう。すなわち、高 J_c 膜の U_0 は YBCO 膜本来のピンング・エネルギーを反映しているが、 J_c の低い膜では a 軸に配向した結晶粒の粒界に沿って磁束クリープが起こり、膜本来の性質を示していないためであろう。このように U_0 の値は J_c あるいは膜の形態と強い相関をもっている。

磁化緩和から求められる U_0 の値は電気抵抗測定による値よりも 1~2 桁小さい。この原因としては、ピンング・エネルギーの大きさに分布があり^{20,21)}、それぞれの測定によって有効なエネルギー領域が異なっている可能性や、電気抵抗測定では個々の磁束の動きではなく集団

注) 最近、 U_0 の異方的な値は、磁束が試料中に部分的に侵入しているためであることが明らかになった。その補正をすると $B \perp c$ の場合も $B // c$ における U_0 の値とほぼ同程度である。

図6 反磁性磁化緩和から求められるピンニング・エネルギーの温度依存性。

としての運動を観測している可能性などが考えられている。

4.3 臨界電流密度の異方性

図7 磁場と c 軸の相対角度を変えて測定された J_c の磁場依存性。実線はスケーリング則に基づいた計算値。

図4に見られるように、磁場を c 軸に平行に印加した場合には、 J_c の値は5テスラ近くから再び急激に減少し、 SrTiO_3 基板の場合でも9テスラを越えればほとんどゼロである。図7は、YBCO 膜の J_c の異方的な性質を調べるために、77.3 K で磁場と c 軸との角度を変えて J_c を測定した結果である²²⁾。ただし、電流は常に磁場に垂直である。 J_c の磁場依存性は、通常磁束ピンニングに関するスケーリング則と呼ばれる経験則、

$$J_c B = K B_{c2}^m (B/B_{c2})^p (1 - B/B_{c2})^q \quad (5)$$

に従うことが知られている。 K は係数、 m , p , q はスケーリング・パラメーターである。 $m=1$, $p=0.5$, $q=2$ としてフィットした結果を実線で示した。図のように、YBCO 膜でもスケーリング則が成立していることがわかる。さらに、この解析から得られる B_{c2} の値を B_{c2}^* として図8に示す。 B_{c2}^* の値は抵抗がゼロとなる点から求められた B_{c2} (実線) よりも約30%小さいが、角度依存性は同じような傾向を示している。このような絶対値の差は従来の超電導体でも観測されており、測定電流値の差などに起因するものと考えられる。磁場が c 軸に平行に近い場合、高磁場側で J_c が急激に減衰する理由は B_{c2} が小さくなることによって $(1 - B/B_{c2})^q$ の項が重要になるためである。このように、われわれの観測した J_c の角度依存性は B_{c2} の異方性に起因するものであると理解される。一方、 J_c の異方性は4.2 K でも観測されている²³⁾。4.2 K では B_{c2} は印加磁場に比べてはるかに高く、 B_{c2} の異方性が影響するとしても効果は小さ

図 8 J_c をスケーリング則に基づいてフィットするとき求められる臨界磁場 B_{c2}^* の角度依存性。実線は電気抵抗がゼロになる点から定義された B_{c2} を有効質量モデル (effective mass model) によってフィットした結果。

い。したがって、低温では磁束ピンニングそのものの異方性も考慮する必要があるだろう。

5. ピニング機構

酸化物超電導体の J_c をささえているピンニング機構に関しては数多くの議論がある。立木-高橋は²⁴⁾、酸化物超電導体の層状構造に基づく本質的ピンニングの機構を提唱した。この考え方は低温における J_c の異方性をよく説明している。一方、外的な要因としては、双晶面によるピンニングが研究の初期から指摘されているが、双晶面が最も有効であるのは磁場を双晶面に平行、すなわち c 軸に平行に印加した場合である。したがってわれわれの実験結果をこの機構で説明することはできない。

われわれは、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて、作製された膜の構造を調べた。図 9 に見られるように、YBCO の中に大きさが 20~30 nm 程度の結晶の歪によるパターンが数多く観測される。この歪の厚さは ab 軸から見ると 1 nm 程度である。この結晶の歪みが小さな析出物によるものであると考えると、ピンニング力に関する表式

$$F_p = N_p \frac{B_c^2 \xi_{ab} \xi_c}{\mu_0 \xi_c} (L t)^2 \frac{B}{\phi_0} \left(1 - \frac{B}{B_{c2}} \right) \quad (6)$$

によって $F_p = J_c B$ を求めることができる。 N_p はピン止め中心の密度、 ξ_{ab} 、 ξ_c は ab 面内および c 軸方向のコヒーレンス長である。また L 、 t は結晶歪の大きさと厚さで、それぞれ 25 nm、 1 nm とする。 c 軸に垂直に 15 テスラの磁場を印加した場合に計算される J_c の値は約 10^6 A/cm² で、数倍程度の差はあるが実験値と近い値である²⁵⁾。このように上記の析出物がピン止め中心として

図 9 YBCO 膜の TEM 写真像。(a) 入射電子線が c 軸に平行な場合、(b) a 軸に平行な場合。

作用していると考えたと実験結果を説明できる。この結晶歪の原因はまだわかっていない。われわれは高 J_c 膜が Cu 過剰の組成で作製されることから、CuO 析出物ではないかと推測している。しかし、最近同様の析出物が電子ビーム蒸着膜でも観測されており、CuYO₂ であるとの報告もある²⁶⁾。

6. おわりに

この数年にわたって著者らのグループが研究してきた CVD-YBCO 膜の構造、組成と J_c や磁束ピンニングの関連について述べた。結論として、 J_c は常電導相の析出などを含めた膜の構造に強く依存すること、また酸化物超電導体の研究初期に指摘されていたほど、磁束クリープの影響は深刻ではなく、液体窒素温度でも適当なピンニング機構を導入することによって十分な J_c を得ることが可能であることを明らかにした。

今後実用材料化を目指す際には、異方性の問題やピンニング機構の密度や大きさの制御などが、重要な課題になると思われる。なお、一層の研究の進展が望まれる。

本稿のもととなった研究は東北大学金研の武藤芳雄、

平井敏雄, 岩崎秀夫, 淡路 智の各先生, リケン(株)黒沢秀行, タツタ電線(株)川辺久史, 三好一富(現, 古河電工(株)), 皆川 康の各氏との共同研究として行われたものである。また電顕観察では平賀賢二先生, 青柳英二氏のお世話になった。この場をかりて深く感謝いたします。

文 献

- 1) 渡辺和雄, 武藤芳雄: 低温工学 **25** 56 (1990).
- 2) H. Yamane, H. Kurosawa and T. Hirai: Chem. Lett. 939 (1988).
- 3) K. Watanabe, H. Yamane, H. Kurosawa, T. Hirai, N. Kobayashi, H. Iwasaki, K. Noto and Y. Muto: Appl. Phys. Lett. **54**, 575 (1989).
- 4) A. D. Berry, R. Kaplan and R. L. Henry: Appl. Phys. Lett. **52**, 1743 (1988).
- 5) H. Yamane, H. Kurosawa, H. Iwasaki, H. Masumoto, T. Hirai, N. Kobayashi and Y. Muto: Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L1275 (1988).
- 6) H. Yamane, H. Kurosawa, T. Hirai, K. Watanabe, H. Iwasaki, N. Kobayashi and Y. Muto: Supercond. Sci. Technol. **2**, 115 (1989).
- 7) H. Yamane, T. Hirai, K. Watanabe, N. Kobayashi, Y. Muto, M. Hasei and H. Kurosawa: J. Appl. Phys. **69**, 7948 (1991).
- 8) T. Hirai and H. Yamane: J. Crystal Growth, in press.
- 9) H. Yamane, T. Hirai, H. Kurosawa, A. Suhara, K. Watanabe, N. Kobayashi, H. Iwasaki, E. Aoyagi, K. Hiraga and Y. Muto: Advances in Superconductivity II, ed. by T. Ishiguro and K. Kajimura, Springer-Verlag (Tokyo, 1990) p. 767.
- 10) Y. Muto, N. Kobayashi and K. Watanabe: Physica B **164**, 139 (1990).
- 11) M. R. Beasley, R. Labusch and W. W. Webb: Phys. Rev. **181**, 682 (1969).
- 12) Y. Yeshurun and A. P. Malozemoff: Phys. Rev. Lett. **60**, 2202 (1988).
- 13) M. Tinkham: Phys. Rev. Lett. **61**, 1658 (1988).
- 14) N. Kobayashi, H. Iwasaki, H. Kawabe, K. Watanabe, H. Yamane, H. Kurosawa, H. Masumoto, T. Hirai and Y. Muto: Physica C **159**, 295 (1989).
- 15) A. P. Malozemoff, T. K. Worthington, E. Zeldov, N. C. Yeh, M. W. McElfresh and F. Holtzberg: "Springer Series in Phys., Strong Correlation and Superconductivity" (Springer-Verlag, Heidelberg 1989).
- 16) R. Ikeda, T. Ohmi and T. Tsuneto: Physica B **165-166**, 1359 (1990).
- 17) H. Kurosawa, H. Yamane, T. Hirai, K. Watanabe, S. Awaji, N. Kobayashi and Y. Muto: Supercond. Sci. Technol. **4**, 192 (1991).
- 18) N. Kobayashi, H. Iwasaki, H. Kawabe, K. Watanabe, H. Yamane, H. Kurosawa, H. Masumoto, T. Hirai, T. Matsushita and Y. Muto: Physica C **162-164**, 683 (1989).
- 19) N. Kobayashi, K. Miyoshi, H. Kawabe, K. Watanabe, H. Yamane, H. Kurosawa, T. Hirai and Y. Muto: Physica B **165-166**, 1133 (1990).
- 20) C. W. Hagen and R. Griessen: Phys. Rev. Lett. **62**, 2857 (1989).
- 21) A. Gnrevich: Phys. Rev. B **42**, 4857 (1990).
- 22) K. Watanabe, S. Awaji, N. Kobayashi, H. Yamane, T. Hirai and Y. Muto: Proc. III Int. Sympo. Supercond. "Advance in Superconductivity III, Springer-Verlag" (in press).
- 23) B. Roas, L. Schultz and G. Saemann-Ischenko: Phys. Rev. Lett. **64**, 479 (1990).
- 24) M. Tachiki and S. Takahashi: Solid State Commun. **70**, 291 (1989).
- 25) K. Watanabe, T. Matsushita, N. Kobayashi, H. Kawabe, E. Aoyagi, K. Hiraga, H. Yamane, H. Kurosawa, T. Hirai and Y. Muto: Appl. Phys. Lett. **56**, 1490 (1990).
- 26) A. F. Marshall, V. Matijasevic, P. Rosenthal, K. Shinohara, R. H. Hammond and M. R. Beasley: Appl. Phys. Lett. **57**, 1158 (1990).