酸化物高温超伝導薄膜の形成法について

後 藤 俊 成*

(受付1990年2月19日, 掲載決定1990年4月7日)

On the Fabrication Method of High T_c Oxide Superconductors

Toshinari GOTO

(The University of Electro-Communications, Chofugaoka, Chofu-Shi, Tokyo 182)

(Received February 19, 1990, Accepted April 7, 1990)

1. はじめに

酸化物高温超伝導は1986年 Bednortz と Müller¹⁾によって最初に Ba-La-Cu-O (臨界温度 $T_c \sim 30$ K) が発見され, その後新しい化合物が次々と発見されて来ている. 代表的なものには $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($T_c = 93$ K)²⁾, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($T_c = 110$ K)³⁾, $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($T_c = 125$ K) などがあり, いずれも T_c が液体窒素温度を越えており, 応用上も重要であるため, 薄膜に関する研究も非常に多い. 上記化合物と組成比, 一部の元素が異なる超伝導体もあるのでこれらを Y 系, Bi 系, Tl 系と総称する.

高温超伝導が注目されるや, 薄膜化の研究も一斉に開始され, スプレー法などの真空を用いない方法から蒸着, スパッタリング, CVD に至るまで種々の方法が試みられ, 従来の百年余の薄膜形成の歴史を 1~2 年という短期間でことごとく繰返した感がある.

従って, 全容をまとめるのは困難であり, ここでは, 成膜法として真空蒸着とスパッタリング, 材料として上記化合物とその他若干の化合物に限定し, 超伝導膜特有の問題を主眼に, いくつかの実例を引用しつつ解説する.

高温超伝導は新しく発見されたが, 物質的には BaTiO_3 などの誘電体, 電磁気的特性では Nb, Nb_3Ge などの金属系超伝導体との類似性があり, この面からのアプローチも可能である.

2. 高温超伝導薄膜製法の特徴

高温超伝導体を薄膜化する際に考慮すべき点としてつ

ぎのような項目が考えられる.

- (1) 多成分から成る化合物である.
- (2) 酸化物である.
- (3) 酸素欠損が生じ易い.
- (4) 化合物形成温度が高い.
- (5) 基板と反応し易い.
- (6) 異方性がある.

また, 薄膜形成過程をつぎの二つに大別する.

- (a) アニール法
- (b) as grown 法

(a) のアニール法は比較的低温の基板に各成分を含んだ膜を堆積し, その後高温 ($700^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$) 酸素雰囲気中で化合させる方法であり, 通常配向性のある多結晶膜が得られる. これに対し, (b) の as grown 法は高温 ($500^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$) の基板上に直接化合物を形成する方法で, エピタキシャル成長膜が得られる.

膜の堆積法としてはスパッタリング, 蒸着いずれも可能であるが, 上記の特質, 必要な膜質に関連して一長一短があり, 目的に応じて選ばれる.

(1) の多成分に関しては, 金属元素が 3~5 種類と酸素が必要であり, この目的では化合物そのものをターゲットとするとスパッタリング法が簡便であるが, 負イオンによると見られる逆スパッタ現象があり, 膜の成分比はターゲットのそれからずれることが多い. この点多元蒸着を用い蒸発源を独立に制御すれば金属元素比に関しては制御が可能である. (2), (3) の酸素については通常装置内に酸素ガスを供給するが, 蒸発源への影響や活性化のため後述するような種々の工夫が必要となる. (4), (5) については特にアニール法の場合 900°C 程度の高温が必要なため基板材料は MgO , SrTiO_3 などに限定される. as

* 電気通信大学 (〒182 調布市調布ヶ丘 1-5-1)

表1 スパッタ後アニールによる $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の形成条件と臨界温度

スパッタ方式 (文献)	ターゲット	ガス圧	基板	熱処理	臨界温度[K] $T_{\text{co}}/T_{\text{ce}}$
RF マグネトロン (4)	$(\text{Y}_{0.4}\text{Ba}_{0.6})_3\text{Cu}_3\text{O}_4$	Ar 0.4 Pa	サファイア	900°C, 1 h	94/70
マグネトロン (5)	$\text{YBa}_2\text{Cu}_{4.5}\text{O}_x$	Ar:O ₂ =1:1	SrTiO ₃ (110)	920°C, 2 h	84/ $\Delta T_c=6$
RF マグネトロン (6)	(A) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 粉 +Cu(金属)	Ar:O ₂ =9:1	MgO(100)	920°C 1 h	82/70
	(B) 混合粉: Y_2O_3 , BaCO_3 , CuO	1 Pa		920°C 1 h	86/76
RF マグネトロン (多層) (7)	BaCuO_2 , $\text{Y}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$	Ar+10%O ₂ 1.4 Pa	Si(100), SiO ₂ サファイアR面 YSZ MgO(100) SrTiO ₃ (100)	600~1000°C, 2h	93/40 —/78 —/81 —/84
RF スパッタ (8)	$\text{YBa}_6\text{Cu}_{10}\text{O}_y$	4 Pa	YSZ	850~910°C, 8h	86/70
DC マグネトロン (9)	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	0.3 Pa	MgO(200)	700°C 5 min +900°C 0.5 min	97/68
DC マグネトロン (3元又は2元) (10)	$\left(\begin{array}{c} (\text{Y}, \text{Ba}, \text{Cu}) \\ \text{又は} \\ (\text{Ba}_2\text{Cu}_3, \text{Y}) \end{array} \right)$	Ar	ZrO ₂ ZrO ₂ /Ag	860~975°C 1000°C 3 min	$\left(\begin{array}{c} T_{\text{cm}}=76 \\ \Delta T_c=3 \end{array} \right)$ $T_{\text{ce}}=70$

grown 法の場合は600°C前後で結晶が成長するため多少緩和される。

従来の金属系超伝導デバイスなどでは主に多結晶膜が用いられていたが、高温超伝導体では(6)の異方性のあること、結晶粒界に超伝導弱結合が形成されてしまうこと、粒成長に伴って表面に凹凸が生じることなどのため、単結晶膜が重要視されている。

3. スパッタリング法による超伝導膜の形成

3.1 アニール法

3.1.1 Y系薄膜

Y系膜はas grownも可能であるが、アニール法の方が容易なため、Y系超伝導体発見(1987年2月)直後から多くの方法が試みられ発表されている^{4~11)}。形成条件と T_c を表1に示す。スパッタ方式にはRFマグネトロン^{4~7,11)}、RF二極⁸⁾、DCマグネトロン^{9~10)}が多く使われているが、このほかにDC二極、イオンビームスパッタリングも可能である。

放電ガスは通常Ar又はArとO₂の混合ガスが用いられる。

良好な超伝導特性を得るために最も重要な点は成分組成比の制御である。超伝導体そのものをターゲットとしてスパッタ成膜しても通常超伝導膜は得られないばかりか条件によっては膜が全く付着しないこともある。この

原因はまだ完全には解明されていないが、負イオンによる選択的逆スパッタによる成分比のずれが考えられる。このため、化学量論的成分比(Y:Ba:Cu=1:2:3)の膜を得るためにはつぎのような手段が取られる。

- (1) ずれを補正するような成分比のターゲットを用いる。
- (2) 複数のターゲットを用いる。
- (3) 負イオンの入射を少なくする(方式、電極構造、基板位置などによる)。
- (4) 負イオンのエネルギーを減少させる。

(1)の補正の例では、表1で見ても、文献によってかなり異なっているが、1:6:10⁸⁾、1:2:4.5⁵⁾、など一般にBa, Cuの量を多くしたターゲットを用いるか、またはCuO, Cuターゲットを付加⁶⁾してBa, Cuの減少を補正する。逆スパッタの程度は方式のみならず、気圧、電極間隔、放電条件、基板温度によっても変るから、試行錯誤的に求めるには多数のターゲットを必要とする。この点粉末ターゲット⁶⁾は容易に製作できる利点がある。

(2)の複数のターゲットとしては、各成分元素の金属板^{10~11)}、各成分の酸化物又は炭酸塩⁶⁾、中間化合物⁷⁾などを用い、同時スパッタまたは連続スパッタにより基板上で混合する方法が行われている。

膜中の金属成分比が1:2:3に近いものは900°C前後でO₂中又は空気中で熱処理することにより超伝導化合

図4 荷電粒子の効果を調べるための4種類のスパッタ条件²⁴⁾. (a) ターゲットから放出される二次電子と負イオンの両方が成長面に入射. (b) 磁界によって電子を除く. (c) イオン衝撃を V_b によって制御. (d) 電子 イオン衝撃除去.

3.1.3 その他の超伝導膜

Tl系はBi系と類似の結晶構造を有し、Bi系より T_c が高いが、Tl酸化物の蒸気圧が高く、且つ毒性が強いという問題があるため研究は比較的少ない.

一例として、 $Tl_3Ca_2Ba_2Cu_3O_x$ ターゲットを用いてRFスパッタした膜を、Tl蒸気を含んだ O_2 中で $940^\circ C$, 10分間アニールし、 $T_{ce}=98 K$ の膜が得られている¹⁷⁾.

(Nd, Ce) $_2Cu_{4-y}$ は T_c は低いが、キャリアがこれまでの超伝導体 (ホール) と異なり電子である点で注目されている. その薄膜も研究されており^{18~20)}, $15\sim 25 K$ の T_c が得られている.

3.2 as grown 法

3.2.1 Y系薄膜

この方法で超伝導膜を得るには、アニール法の成膜条件に加えて、基板温度及び放電がガス中の酸素分圧も重要な要因となりこれらを含めて最適条件を選ぶ必要がある.

このような条件を満足するため種々の考察がなされ、as grown で超伝導膜が得られるようになった^{22~29)}.

組成比は基板温度によっても大きく変化するため、これを考慮してターゲットを補正することにより、マグネトロンスパッタで as grown 超伝膜を得ている²⁶⁾. 補正の範囲は、 $YBa_{(3-4)}Cu_{(4-6)}O_x$ である. Cu と $YBa_2Cu_3O_x$ の2枚のターゲットを独立に制御する方法によって得られた例²³⁾もある.

組成比のずれる原因として、イオン及び電子衝撃を想定し、その影響を調べるため、図4に示すような構成で実験が行われた²⁴⁾. (a)は通常の設定であり、基板には電子、イオン共入射、(b)は電子を除いてあり、イオン

図5 (d) の条件で基板温度 $580^\circ C$ の場合の as grown 膜の抵抗温度特性²⁴⁾.

図6 アニール温度 T_a 、基板温度 T_s と結晶性の関係.

■ : アモルファス, ▲ : 一部結晶化, ● : 多結晶 ($T_s=590^\circ C$ では少しエピタキシャル成長), ○ : エピタキシャル成長²⁸⁾.

のみ入射, (c)はイオン入射量をバイアスで制御, (d)は電子もイオンも入射しない配置にしてある. 実験によると, (a)では膜の成分比はターゲットと異なり、その程度はガス圧によっても変化する. これに対し, (d)のように基板をターゲットの横に立てた場合は荷電粒子が入射しないため、ガス圧、基板温度を種々変えた場合でもほぼターゲット比に等しい. (d)の配置で、基板温度 $580^\circ C$ の場合、膜の抵抗温度特性は、図5に示すように、 $T_{co}=85 K$, $T_{ce}=82.5 K$ であり、膜の表面は平滑である.

この他に、ターゲットと基板の間にグリッドを入れる方法²⁷⁾、陽極の形状の改良²⁸⁾、により荷電粒子の影響を軽減して as grown 超伝導膜を得た例もある.

基板温度も as grown 膜形成には重要な要因である. アニール法も含めて系統的に研究した結果を図6に示

図7 回転式基板ホルダーの三元スパッタ装置，ターゲットは同時に放電される³⁰⁾。

図8 各ターゲット上の滞在時間の変化による実効的ターゲット成分比に対する超伝導臨界温度³⁰⁾

す²⁸⁾。

材料は $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ であり、Y系ではないが、Yをこれとほばイオン半径の等しいHoで置き換えたものであり、両者の性質は類似している。図6によると、as grown 膜の結晶性は基板温度約 500°C 以下の場合アモルファス、 $500\sim 600^\circ\text{C}$ では多結晶、約 600°C 以上ではエピタキシャル成長膜となっている。アモルファス膜も $800\sim 900^\circ\text{C}$ でアニールすることにより多結晶膜となる。

このように、アニール法に比べてas grown 法の方が結晶形成温度が低いいため、基板との反応、デバイスプロセスなどの点で有利である。結晶形成の下限温度は他の条件によっても変り、どこまで下げられるかは今後の重要な課題の一つである。

3.2.2 Bi系薄膜

Bi系as grown 膜の一例として、成分比の微細な調整のため、図7に示すような成分比の異なる3枚のターゲットを用い、各ターゲット上に基板が滞在する時間を制御する方法がある³⁰⁾。各ターゲットは 0.3 Torr 、 O_2 ガス

図9 ECR スパッタ装置構成図³¹⁾。

中で 100 W の高周波によりスパッタされ、基板温度は 650°C である。ターゲットの等価的成分比と得られた膜の T_c の関係は図8に示すような特性で、最高 75 K が得られている。膜表面は適当な成分比の場合平滑なものが得られ、アニール法や単一ターゲットのas grown 膜とは異なっている。抵抗遷移特性およびX線回折からこれらの膜は低 T_c 相である。

もう一つの例は図9に示すようなECRプラズマによるスパッタ装置を用い、 $660\sim 740^\circ\text{C}$ で成膜後プラズマ中で冷却することにより超伝導膜を得ている³¹⁾。この膜の T_c は 62 K であるが、X線回折では高 T_c 相のパターンを示している。

この他にも多くの研究があるが、バルクやアニール法で得られた高 T_c ($\sim 110\text{ K}$)を示す膜は得られていない。

4. 真空蒸着法による超伝導膜の形成

4.1 アニール法

4.1.1 Y系薄膜

膜の堆積には、(1)多層蒸着^{32,33)}($\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{BaCO}_3$, $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{BaO}/\text{Cu}$)、(2)3元素蒸着^{34,35)}、(3)フラッシュ蒸着³⁶⁾などが用いられる。3元素蒸着は(Y, Ba, Cu)、(Y, BaF_2 , Cu)などの組合せで各成分の蒸発量を独立に制御し、 $10^{-4}\sim 10^{-3}\text{ Torr}$ の O_2 中で成膜する。これを1気圧の O_2 中又は $\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$ (BaF_2 を用いた場合)中 900°C 前後でアニールして超伝導膜を得る。

4.1.2 Bi系膜

Y系と同様多元蒸着を用いることができる。例えば、Bi, SrF_2 , CaF_2 , Cuの4元電子ビーム蒸着³⁸⁾($1\times 10^{-4}\text{ Torr O}_2$)により MgO 又は SrTiO_3 基板上に堆積後アニールして超伝導膜を得る。図10は後者の場合の抵抗温度特性で 890°C 、5時間アニールした膜は $T_{c0}=115\text{ K}$ 、 $T_c=103\text{ K}$ の高 T_c 相の特性を示すが、同一組成比でも 850°C 、12時間の膜では $T_{c0}=82\text{ K}$ の低 T_c 相であり、いずれの相になるかはアニール条件にも依存していること

図10 電子ビーム蒸着による $\text{Bi}_{2.0}\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_{1.6}\text{Cu}_{2.3}\text{O}_x$ 薄膜の抵抗温度特性. (a) 850°C, 12時間アニール. (b) 890°C, 5時間アニール³⁸⁾.

がわかる.

この他, Bi-Sr-Ca-Cu-O 化合物ターゲットをレーザー光により蒸発 (又はスパッタリング) させて成膜し, アニールする方法³⁹⁾も報告されている.

4.2 as grown 法

4.2.1 Y 系薄膜

スパッタリング法では逆スパッタなどのため金属元素の成分比の制御が最大の問題であったが, 真空蒸着ではこのような問題はないから通常の材料の場合と同様成分比の制御は比較的容易である. 一方, 酸素の供給に対しては, スパッタリングが高酸素圧 ($10^{-3}\sim 10^{-1}$ Torr) 条件で容易に成膜できるのに対し, 蒸着では蒸発源への影響のため酸素圧に上限がある. このため蒸着では酸素の供給法が最大の問題となり, 基板の付近だけ酸素圧を上げる方法⁴⁰⁾, 放電により酸素を活性化する方法⁴⁰⁾, 酸素イオンビームを用いる方法⁴¹⁾, 原子状酸素⁴²⁾またはオゾンを導入する方法, ECR プラズマを用いる方法⁴³⁾などが考案され, as grown 膜で超伝導性が得られている.

図11は, Y, Ba を各電子ビーム蒸発, Cu をアルミナるつぼで蒸発させ, 500~600°C の SrTiO_3 (100) 面上に堆積した厚さ 2000 Å の YBCO 膜の抵抗温度特性である⁴⁰⁾. 酸素圧は基板付近で 10^{-2} Torr, それ以外では 10^{-5} Torr であり, 100 W の高周波により蒸発源と基板の間にプラズマを発生させて活性化する. 電気的特性は $T_c = 90.2$ K とほぼバルクの値を有し, RHEED の観察では原子層レベルで平滑な表面をもつ単結晶膜であることが確かめられ, 非常に良質の超伝導膜が得られることが明らかになった.

基板付近だけ高酸圧にするためには大容量の真空ポンプを必要とするため, より低い酸素圧で形成する研究も行われている. 酸素イオンビームを用いた例⁴⁾では, Y, Cu, BaF_2 をそれぞれ K-セルで蒸発させ, ECR イオン源から 50 eV, 0.25 mA/cm² の酸素イオンを基板に照射し, 600°C の基板温度で $T_c = 80\sim 82$ K の膜を得ている. この場合の真空槽内の酸素圧は 10^{-4} Torr と低い値

図11 酸化処理した YBCO 膜 (2000 Å) の交流遷移特性.

$T_c = 90.2$ K, 遷移幅 $\Delta T(10\sim 90\%) = 1.7$ K⁴⁰⁾.

図12 YBCO as grown 膜形成用 ECR 酸素プラズマ照射反応性蒸着装置⁴³⁾.

である.

3 元電子ビーム蒸着に於て, 酸素源として, (1)マイクロ波放電による原子状酸素, (2)電子ビームによって発生させた酸素プラズマ, (3) Kaufman 形イオン源によるイオンビーム (50 eV, 0.3 mA/cm²) の 3 種を比較した報告がある⁴²⁾. 結果は, (1)の原子状酸素が最も良く, 2×10^{-4} Torr の圧力で $T_c = 77\sim 80$ K (基板: Al_2O_3 , MgO , SrTiO_3) が得られた. イオンビームでは前の例とは異なり良好な結果は得られていない ($T_c \leq 45$ K). この相違の原因としては ECR イオン源に含まれる原子状酸素などの影響が考えられるが定量はされていない.

図12は ECR プラズマ中で成膜する装置の構成である⁴³⁾. Y, Ba, Cu は各電子ビーム蒸発源から蒸発され, 酸素プラズマ中 (10^{-4} Torr) で成膜する. この方法で基板温度 450°C の場合 $T_c = 83$ K, 510°C の場合 87 K が得られ, 比較的低温で超伝導体が形成されている. この酸素プラズマの酸化力を調べるため, Cu を蒸着し, 照射する酸素を中性酸素とプラズマの二種類とし膜の結晶構造を比較したのが図13である. 中性酸素では基板温度

図13 中性酸素又は ECR 酸素プラズマ中で Si 基板上に堆積した Cu 膜の X 線回折図⁴³⁾。

600°C のときでも Cu は酸化されないのに対し、プラズマでは常温でさえも酸化しており、酸化力の強いことがわかる。

レーザー蒸着は YBCO などの化合物の単一ターゲットの使用と、高酸素圧下での蒸着が可能であるため比較的簡単な装置で as grown 超伝導膜が得られる⁴⁴⁻⁴⁷⁾ため酸化物超伝導膜形成法として注目されている。

図14は300 V の直流電圧を印加してプラズマを発生させながらレーザー蒸着する装置の例である⁴⁷⁾。酸素圧 0.2 Torr 基板温度 550°C の条件で $T_c = 88$ K の膜が得られた。但し、酸素ノズルを基板に向けない場合は 50 K 程度の低い値しか得られず、この場合にも酸素の供給法が重要なことがわかる。

4.4.2 Bi 系膜

スパッタリングの場合と同様 Bi 系 as grown 膜では金属元素の成分比、酸素量を充分制御しても高 T_c 相は得られていない。このような相の制御や他の新しい原子配列を制御するため、レーザー蒸着を用いた原子層制御成膜法が研究されている⁴⁸⁾。ターゲットとして $\text{Bi}_2\text{Pb}_3\text{O}_y$, SrCuO_y , CaCuO_y , BaCuO_y を用い一原子層程度の層状に蒸着し、種々の原子配列を持った膜を得ている。この論文の段階では高 T_c 相単相は得られていないが、今後高 T_c 相や新物質の合成に有効な方法と考えられる。

5. おわりに

以上、高温超伝導膜の形成法のうち、スパッタリングと真空蒸着について概観して来た。研究の最も進んでいるのは Y 系膜であり、いくつかの方法で表面の平滑な

図14 Y 系 as grown 膜形成用バイアス印加レーザー蒸着装置⁴⁷⁾。酸素ノズルは (a) 基板方向、(b) ターゲット方向、(c) 両方向の三種の実験の結果 (a), (c) で高 T_c が得られる。

単結晶膜も得られるようになった。今後は、形成温度の低温化、再現性の向上、臨界電流の改善、積層構造の形成等の研究が進むであろう。

Bi 系、Tl 系は発見されたのが Y 系より 1 年遅いことや、多種類の結晶構造を取るなどにより Y 系程度良質の膜は得られていないが、 T_c が高いのは最大の魅力であり今後の進展が望まれる。

膜の形成法はここに述べたスパッタリング、蒸着のほか最近 CDV 法も活発に研究されており⁴⁹⁾、いずれが最良の方法かは今後の研究に待つ所が大きい。

一方、薄膜を利用する電子デバイスの研究も行われており、膜質の改善と相まって応用の分野の広がりを期待する。

〔文 献〕

- 1) J. G. Bednorz and K. A. Müller: Z. Phys. B-Condensed Matter, **64** (1986) 189.
- 2) M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and C. W. Chu: Phys. Rev. Lett., **58** (1987) 908.
- 3) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano: Jpn J. Appl. Phys., **27** (1988) L209.
- 4) H. Adachi, K. Setsune, T. Mitsuyu, K. Hirochi, Y. Ichikawa, T. Kamada and K. Wasa: Jpn J. Appl. Phys., **26** (1987) L709.
- 5) Y. Enomoto, T. Murakami, M. Suzuki and K. Moriwaki: Jpn J. Appl. Phys., **26** (1987) L1248.
- 6) H. Ohkuma, T. Mochiku, Y. Kanbe, Z. Wen, S. Yokoyama, H. Asano, I. Iguchi and E. Yamaka: Jpn J. Appl. Phys., **26** (1987) L1484.
- 7) T. Aida, T. Fukazawa, K. Takagi and K. Miyauchi: Jpn J. Appl. Phys., **26** (1987) L1489.
- 8) Y. Toshizako, M. Tonouchi and T. Kobayashi: Jpn J. Appl. Phys., **26** (1987) L1533.
- 9) S. J. Lee, E. D. Rippert, B. Y. Jin, S. N. Song, S. J. Hwu, K. Poeppelmeier and J. B. Ketterson: Appl.

- Phys. Lett., **51** (1987) 1194.
- 10) M. Gurvitch and A. T. Fiory: Appl. Phys. Lett., **51** (1987) 1027.
 - 11) K. Char, M. R. Hahn, T. L. Hylton, M. R. Beasley, T. H. Geball, A. Kapitulnik: IEEE Trans. Mag., **25** (1989) 2422.
 - 12) M. Nakao, H. Kuwahara, R. Yuasa, H. Mukaida and A. Mizukami: Jpn J. Appl. Phys., **27** (1988) L387.
 - 13) K. Setsune, K. Hirochi, H. Adachi, Y. Ichikawa and K. Wasa: Appl. Phys. Lett., **53** (1988) 600.
 - 14) Y. Hakuraku, Y. Aridome, D. Miyagi, N. G. Suresha and T. Ogushi: Jpn J. Appl. Phys., **28** (1989) L819.
 - 15) T. Kobayashi, M. Moriya, K. Usami, T. Goto, X. Ying and M. Hatanaka: Trans. IEICE., **E72** (1989) 1073.
 - 16) K. Ikeda, K. Gotoh, M. Ihara: J. Appl. Phys., **28** (1989) L650.
 - 17) M. Nakao, R. Yuasa, M. Nemoto, H. Kuwahara, H. Mukaida and A. Mizukami: Jpn J. Appl. Phys., **27** (1988) L849.
 - 18) Y. Ichikawa, H. Adachi, K. Setsune, S. Hatta, K. Hirochi and K. Wasa: Appl. Phys. Lett., **53** (1988) 919.
 - 19) S. Hayashi, H. Adachi, K. Setsune, T. Hirao and Wasa: Jpn J. Appl. Phys., **28** (1989) L962.
 - 20) S. Saitoh, M. Hiratani and K. Miyauchi: Jpn J. Appl. Phys., **28** (1989) L975.
 - 21) S. Hatta, S. Hayashi, H. Adachi and K. Wasa: Jpn J. Appl. Phys., **28** (1989) L1201.
 - 22) O. Michikami, H. Asano, Y. Kotoh, S. Kubo and K. Tanabe: Jpn J. Appl. Phys., **26** (1987) L1199.
 - 23) H. Asano, K. Tanabe, Y. Katoh, S. Kubo and O. Michikami: Jpn J. Appl. Phys., **26** (1987) L1221.
 - 24) N. Terada, H. Ihara, M. Jo, M. Hirabayashi, Y. Kimura, K. Matsutani, K. Hirata, E. Ohno and R. Sugise: Jpn J. Appl. Phys., **27** (1988) L639.
 - 25) T. Goto, H. Masumoto and T. Hirai: Jpn J. Appl. Phys., **28** (1989) L88.
 - 26) O. Michikami, M. Asahi and H. Asano: Jpn J. Appl. Phys., **28** (1989) L91.
 - 27) K. Takechi, T. Shiota, T. Hatou, M. Unoue, Y. Takai, H. Hayakawa and K. Ohbayashi: Jpn J. Appl. Phys., **28** (1989) L434.
 - 28) S. Tanaka and H. Itozaki: Jpn J. Appl. Phys., **28** (1989) L441.
 - 29) T. Kisu, Y. Ariyoshi, K. Enpuku, K. Yoshida, M. Takeo and K. Yamafuji: Jpn J. Appl. Phys., **28** (1989) L1385.
 - 30) K. Kojima, K. Kuroda, M. Tanioku and K. Hamanaka: Jpn J. Appl. Phys., **28** (1989) L643.
 - 31) Y. Nishimori, S. Minomo, M. Taniguchi, M. Sugiyo, Y. Fukumoto, Y. Fujiwara and T. Kobayashi: Jpn J. Appl. Phys., **28** (1989) L1220.
 - 32) Y. Sorimachi, A. Kobayashi, T. Yamashita, M. Takata, S. Miyauchi and I. Tsubata: Jpn J. Appl. Phys., **26** (1987) L1451.
 - 33) Z. L. Bao, F. R. Wang, Q. D. Jiang, S. Z. Wang, Z. Y. Ye, K. Wu, C. Y. Li and D. L. Yin: Appl. Phys. Lett., **51** (1987) 946.
 - 34) R. B. Laibowitz, R. H. Kochi, P. Chaudhari and R. J. Gambino: Phys. Rev. B **35** (1987) 8821.
 - 35) P. Chaudhari, R. H. Koch, R. B. Laibowitz, T. R. McGuire and R. J. Gambino: Phys. Rev. Lett., **58** (1987) 2684.
 - 36) H. Hato, T. Takai and H. Hayakawa: IEEE Trans. Mag., **25** (1989) 2466.
 - 37) K. Kuroba, M. Mukaida, M. Yamamoto and S. Miyazawa: Jpn J. Appl. Phys., **27** (1988) L625.
 - 38) T. Yoshitake, T. Satoh, Y. Kubo and H. Igarashi: Jpn J. Appl. Phys., **27** (1988) L1089.
 - 39) M. Kanai, T. Kawai and S. Kawai: Jpn J. Appl. Phys., **27** (1988) L1293.
 - 40) T. Terashima, K. Iijima, K. Yamamoto, Y. Bando and H. Mazaki: Jpn J. Appl. Phys., **27** (1988) L91.
 - 41) K. Moriwaki, Y. Enomoto, S. Kubo and T. Murakami: Jpn J. Appl. Phys., **27** (1988) L2075.
 - 42) N. Missert, R. Hammond, J. E. Mooij, V. Matijasevic, P. Rosenthal, T. H. Geballe, A. Kapitulnik, M. R. Beasley, S. S. Laderman, C. Lu, E. Garwin and R. Barton: IEEE Trans. Mag., **25** (1989) 2418.
 - 43) T. Aida, A. Tsukamoto, K. Imagawa, T. Fukazawa, S. Saito, K. Takagi and K. Miyauchi: Jpn J. Appl. Phys., **28** (1989) L635.
 - 44) C. C. Chan, X. D. Wu, A. Inam, D. M. Hwang, T. Venkatesan, P. Barboux and J. M. Tarascon: Appl. Phys. Lett. **53** (1988) 517.
 - 45) S. Witanachchi, H. S. Kwok, X. W. Wang and D. T. Show: Appl. Phys. Lett. **53** (1988) 234.
 - 46) S. Witanachchi, S. Patal, H. S. Kwok and D. T. Show: Appl. Phys. Lett. **54** (1989) 578.
 - 47) R. K. Singh, L. Ganapathi, P. Tiwari and J. Narayan: Appl. Phys. Lett. **55** (1989) 2351.
 - 48) H. Tabata, T. Kawai, M. Kanai, O. Murata and S. Kawai: Jpn J. Appl. Phys. **28** (1989) L823.
 - 49) 解説として, 平井, 山根: 応用物理, **59** (1990) 135.