

酸化物高温超伝導体薄膜の合成における活性種制御

Control of Active Oxygen in Synthesis of High Temperature Superconducting Films

寺田 教男 伊原 英雄
N. TERADA H. IHARA

An effect of active species in sputter synthesis of copper-oxygen films has been investigated. A control of the active species for promotion of surface oxidation during film-growth of complex oxides, including high temperature superconductors (HTS), has been attempted.

An excellent coincidence in an oxygen-partial pressure dependence of oxygen concentration of Cu-O films and plasma emission-intensity of atomic oxygen in reactive sputtering has been confirmed. It indicates that the atomic oxygen should be one of the dominant oxidizers in the glow plasma presented in sputter deposition process of Cu-O films.

A study of relationship between the emission spectra and sputtering methods showed that the higher specific density of the atomic species should be achieved in the better confined process-plasma, e.g. those by means of magnetron cathodes. The promotion of the surface reaction by the atomic oxygen caused well oxidized feature of as-grown films of HTS, and related compounds. Superconducting transition temperature higher than 90 K is obtained in the as-grown $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films. For realizing stronger oxidation, in other word, anion-doping, an atomic oxygen source using high density plasma, which should provide more dense atomic oxygen has been developed. A flux density of the atoms measured on growing surfaces up to 5×10^{16} atoms/cm²·sec was achieved. Utilization of this source resulted in a rise of hole-concentration beyond the upper limit achievable by conventional cation-site modulations.

These results means the control methods of active species should be useful not only the control of oxidation in oxides films but also an key tool to control electronic structure and to search new functional materials.

§ 1 はじめに

本研究は様々な酸化物高温超伝導体を薄膜化する際に、種々の手法に共通した課題となると考えられたプロセス中の活性な酸化反応種の診断・制御に焦点をあてて進められたものであり、歴史的には、高温超伝導体の出現までの研究対象であった非平衡な窒化物超伝導体の成長面窒化反応制御による合成に関する研究の流れを受け継いだものである。

研究内容は、1)銅酸化物薄膜形成時における支配的的反

応種の診断、2)酸化物高温超伝導薄膜形成における活性種制御の適用、3)高密度活性種の発生手法の開発とその利用による高酸化状態を有する非平衡な導電性物質の形成、に区分される。前2段では、膜堆積過程と酸化過程が共存し易いことから本研究のプラットフォームとして適当と考えられたスパッタリングプロセスを対象とし、一部では開発した活性酸素源の分子線エピタキシー法(MBE)への適用も試みた。これらにより、原子状酸素が通常反応性スパッタリングにおける支配的反應種であることが明らかとなり、これを高密度化する方向にプロセスパラメーター

を設定することで、酸化物高温超伝導体の酸化が促され、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO)等のホールキャリアの成因が過酸化状態によっている系で、このような制御が特性向上をもたらすことを実証した。続いて、酸素原子の高密度発生装置を開発し、これを銅酸化物薄膜の成長に適用することにより、活性種制御の自由度を高めると共に、これが通常のプロセス制御による限界を越えたホール高密度注入による電子状態の変調や、非平衡相の固定化に有効であることを実証した。要すれば、本研究は反応気相診断に基づいた薄膜の陰イオンサイトに関する新しい構造変調手法を開発したものと位置づけられる。以下に、得られた主な結果を紹介する。

§ 2 高温超伝導薄膜の as-grown 成長のための反応気相診断・制御

単純ペロブスカイト、スピネル、マグネトプランバイトなどの薄膜化の研究において、このような複合酸化物をエピタキシャル成長させるには400～800の温度が必要ながことが報告されていた¹⁻⁵⁾。また、研究開始時に薄膜化の対象となっていた $(\text{RE}_{1-x}\text{AE}_x)\text{CuO}_4$ 、 $\text{REAE}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 系高温超伝導体 (RE: 希土類元素, AE: アルカリ土類元素)の構成元素の中、アルカリ土類と希土類元素は結晶成長に必要なとされる高温下でも $10^{-4} \sim 10^{-3}$ Torrの酸素雰囲気とすることにより酸化物が安定に存在することが知られており、単純酸化物の薄膜化研究においてもこれを裏付ける報告が成されていた⁶⁻⁹⁾。一方、Cuは想定される薄膜成長条件においては Cu_2O 、 Cu_4O_3 の1価成分を含む結晶相が安定となること、300以下においては酸素分子との反応が著しく低下することが予想できた^{6-8,10)}。これらに鑑みて、高温超伝導体をas-grownで薄膜化するには、Cuが2以上の平均価数を維持できるような条件とする必要があると考えられる。このためには、成長チャンバー内で酸素圧の大幅な上昇が許容されるように装置の工夫を施す、酸素の化学的活性度を高めることで装置内圧力を維持しつつ実効的酸素圧力を向上させる等が考えられ、本研究では後者について検討を行った。この場合、装置構成上の許容度を大きくすること、他の作成技術への適用性を担保すること等に留意した。

2.1 Cu-O薄膜成長における反応気相診断

高温超伝導体薄膜形成時における反応種制御を行うための第1段階として、金属Cuをターゲットとする反応性スパッタリングによるCu-O薄膜の室温形成における反応気相の状態と膜の酸化度の関係を調べた。このような条件ではCuは酸素分子に対して不活性であるので、膜の酸化

が観測された場合、気相中の活性種に原因を求めることができる。気相診断は、窒化物薄膜合成等において有効性が実証されていたプラズマ発光分光により、膜中の酸素濃度はin-situ XPSにより評価した。

図1(a)にCu堆積速度 $\sim 5 \times 10^{14}$ atoms/cm²・secで形成したCu-O膜の酸素濃度と形成時における酸素分圧の関係を示す。酸素分圧 4×10^{-4} Torrの条件では膜はほとんど酸化されないが、分圧が 5×10^{-4} Torrを越えると膜中の酸素濃度が急増する傾向が観測された。このような反応性スパッタリングのプラズマ発光スペクトルにおいて顕著な酸素発光種は酸素分子イオン O^{2+} と酸素原子 O^* である。前者の発光強度が酸素分圧の上昇に対しほぼ線形に増加したのに対し、後者は図1(b)に示すように非線形且つCu-O膜中の酸素濃度と酷似の酸素分圧依存性を示した。これらにより、Cu-O膜の反応性スパッタリング成長における支配的酸化反応種が酸素原子である可能性が示唆された。

この推論を確かめる目的で、高密度酸素プラズマ源の成長チャンバーへの付加を行った。この酸素源は高密度酸素プラズマによる雰囲気ガスの加熱効果を利用して、プラズマ室に導入された酸素分子の温度を高め、酸素原子への解

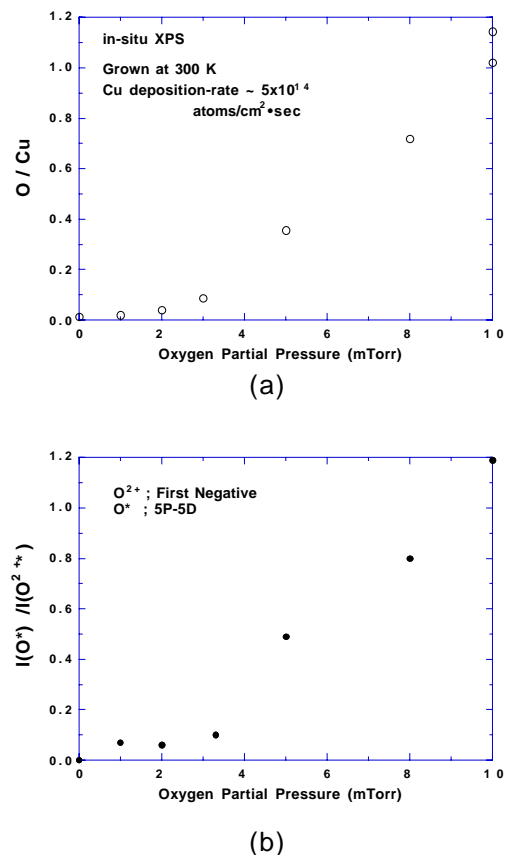


図1 金属Cuターゲットから形成されたCu-O膜の酸素濃度の形成時酸素分圧依存性 (a)、プラズマ発光スペクトルにおける酸素原子発光種の相対強度の酸素分圧依存性 (b)。

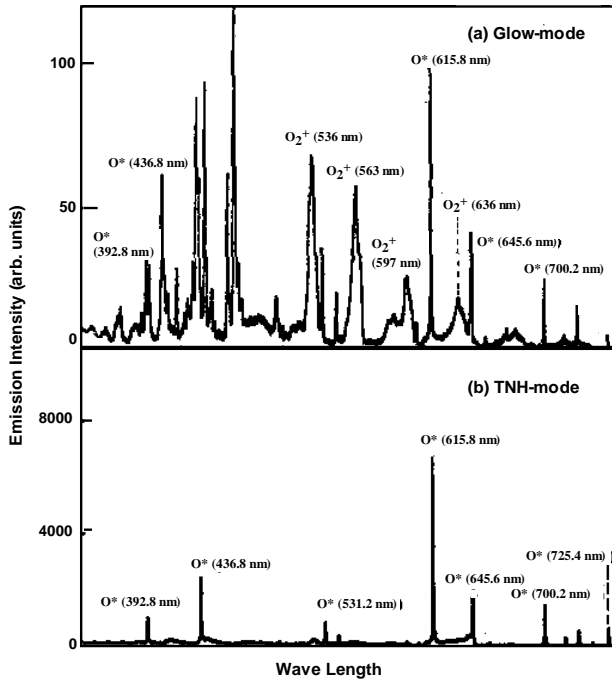


図2 スパッタリングプロセスで通常用いられるグロー放電 (a) および高密度化された (高温非平衡: TNH) プラズマ (b) の発光スペクトル。

離を促進するものである^{11,12)}。

図2にプラズマ室内の酸素プラズマの発光スペクトルを示す。投入する高周波電力密度が低い領域(a)では酸素分子イオンと酸素原子からの発光が拮抗したスペクトルとなっているが、電力密度 10 W/cm^2 以上の領域(b)では酸素原子からの発光が支配的となると共に、絶対強度が100倍以上となっている。これは空間電荷密度の上昇によるプラズマと高周波電磁界の結合の強化により霧囲気を形成する酸素ガスの加熱が促進されたため、酸素原子の空間密度が飛躍的に上昇したことを示している。(b)のスペクトルで観測されたリュードベリ原子の発光からガス温度を見積もると $7000 \sim 10000 \text{ K}$ の値が得られた。プラズマが完全には熱平衡に達していないことから真の温度はこの値を下回ると推定されるが、気相反応適定から求めた解離率は90%以上であり、酸素分子の解離には十分な高温状態が実現されたと考えられる。このような酸素原子源により、膜堆積に関わるスパッタリングプラズマと独立に酸素活性種を制御できる。図3に通常の反応性スパッタリング及び酸素原子源を用いて気相中の酸素原子密度を高めた条件で形成したCu-O膜の結晶相と膜形成時の酸素分圧、成長温度の関係を示す。酸素原子源の付加によりCuO単相領域に1価成分が混在する領域の境界の低酸素分圧、高温側への移動が観測され、このプラズマ源による酸素原子の高密度化がCuの酸化促進に有効であることが分かった¹⁰⁾。

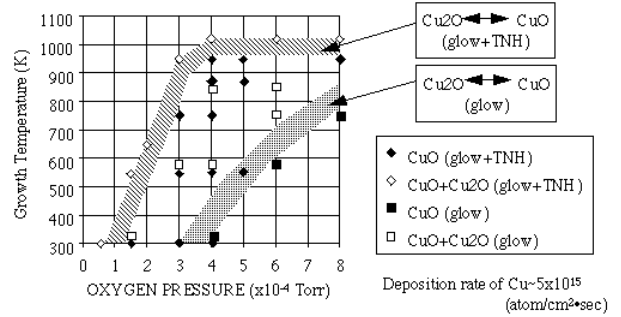


図3 Cu-O膜の結晶構造と形成時のプラズマ条件の関係; グロー放電のみ (glow), グロー放電+TNH (glow+TNH) プラズマ。

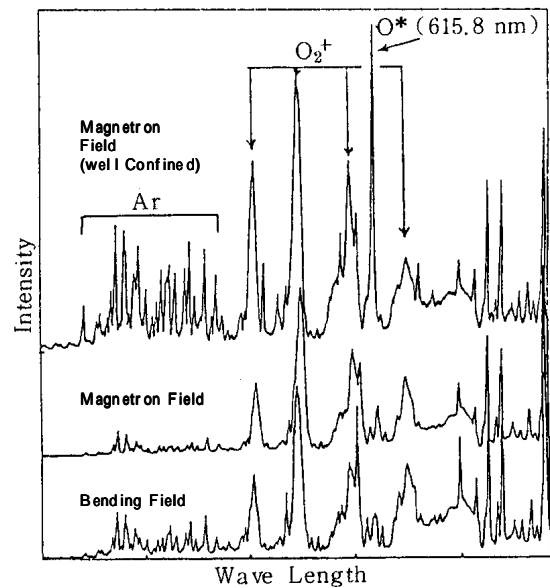


図4 スパッタリングプロセスにおけるグロー放電プラズマ発光スペクトルとプラズマ収束磁界印加方法の関係。

2.2 YBCO 薄膜成長における反応気相制御

前節の結果から、通常のスパッタリングプロセスにおいても酸素原子の空間密度の高い条件とすることにより膜中のCuイオンの酸化の促進が期待できると考えられた。図4にAr:O₂ = 1:1混合ガスを霧囲気とするグロー放電プラズマの発光スペクトルと磁場印加方法の関係を示す。ターゲット陰極からの高速2次電子の対する偏向磁界を用いた場合と比較して、マグネロン磁場によりプラズマの発生空間をターゲット近傍のみに限定した条件では酸素原子O^{*}からの発光の絶対強度及びO₂⁺の発光に対する相対強度が上昇することが観測された。これらの磁場印加方法に共通して、酸素原子からの発光強度が霧囲気圧力の上昇に伴いOver-linearに上昇する傾向が見られた。この現象は、簡易な磁場によるプラズマの閉じこめおよび霧囲気圧力の上昇により、放電空間におけるプラズマ密度の上昇、

電子温度の低下等、放電パラメーターが前節の酸素原子源内での高密度放電の方向に向かい、酸素分子の解離が促進されたものと解釈できる。アルゴン、窒素混合雰囲気グロー放電においても電極形状により放電領域を限定すると窒素原子からの発光が急増することが見出されており¹³⁾、プラズマの高密度化による雰囲気ガス分子の解離促進は薄膜プロセス用プラズマで一般的現象と考えられる。

スパッタリングにより複合酸化物薄膜を形成する場合、酸素負イオン等に起因する高運動エネルギー粒子の成長面衝撃による組成ずれ、膜質劣化等为了避免するため、ターゲット面をターゲットに印加された電界の逆方向に並行移動してできる空間の外側で膜形成を行うことが望ましい^{14,15)}。プラズマ発光スペクトルの位置依存性を調べたところ、酸素分子イオンに起因する成分がプラズマ中心から離れるに従って急激に弱化するのに対し、酸素原子のそれは上記の空間外でも減衰が緩やかであることが分かった。これらは、良好な組成制御性と酸化反応促進の両立が可能であることを示している¹⁶⁾。一例として、図5に化学両論組成の焼結体をターゲットに用い、このような空間で形成した as-grown YBCO 薄膜の超伝導転移温度 $T_c(\rho=0)$ とプラズマ発光スペクトルにおける酸素原子に起因する発光の相対強度 $I(O^*)/I(O^{2+})$ の関係を示す。プラズマの閉じこめが不十分で、分子イオンからの発光が優勢な条件では、 $T_c(\rho=0)$ は 70 K 未満であり、これは成長温度を変化させても改善されなかった。一方、同一の成長温度、雰囲気圧力下で成長した膜の特性は $I(O^*)/I(O^{2+})$ の増大に伴って上昇し、 $I(O^*)/I(O^{2+}) > 2$ の領域では $T_c(\rho=0) > 85$ K が再現性良く得られることが見出された¹⁶⁾。これらの結果に基づいた実験により、現在までに、YBCO 薄膜に関する最高値の一つ

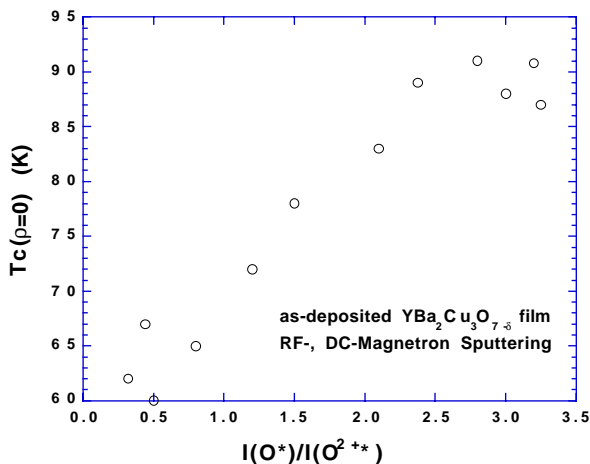


図5 YBCO薄膜の $T_c(\rho=0)$ と膜形成時のプラズマ発光分光における酸素原子発光種の相対強度 $I(O^*)/I(O^{2+})$ の関係。

である 92.5 K が得られている。

§ 3 無限層構造 $AECuO_{2 \pm \delta}$ 薄膜の電子構造変調

銅酸化物膜の成長における銅原子の典型的な堆積速度は $10^{13} \sim 10^{15}$ atoms/cm² · sec 程度であるが、上記の酸素原子源はこれより 1 桁以上高密度の酸素原子を成長面に供給可能であったため、新物質探索においても活用が期待された。本稿では酸化物超伝導体の探索研究の一環として研究を行っている無限層の電子構造変調への適用例を紹介する。

正方晶無限層構造 $AECuO_2$ は CuO_2 二次元とアルカリ土類イオン AE が交互に積層した、Bi, Tl, Hg, Cu 系等の高 T_c 超伝導体に共通する構造を持つ点に特徴がある¹⁷⁾。常圧下での焼結による合成の場合、この構造が安定となるのは AE サイトの組成が $Ca_{0.86}Sr_{0.14}$ 近傍に限定されるが¹⁷⁾、膜面垂直方向に c 軸が配向したエピタキシャル薄膜においては Ca ~ Ba までの広範な範囲で構造を固定でき、電子状態変化の系統的検討を行うための適当なプラットフォームと考えられた。

この系は化学両論組成において反強磁性絶縁体であるため、その金属化には何らかの手段によるドーピングが必要である。焼結体試料におけるキャリアの注入は、通常、AE サイトの構造変調により行われ、焼結体においては AE イオン欠損によりホール^{18, 20)}、La, Nd などの 3 価の希土類イオンによる AE サイトの部分置換¹⁹⁾ により電子の導入が報告されている。本研究においてもアルゴン・酸素混合雰囲気を用いた多元反応性スパッタリングにより $SrTiO_3$ 単結晶

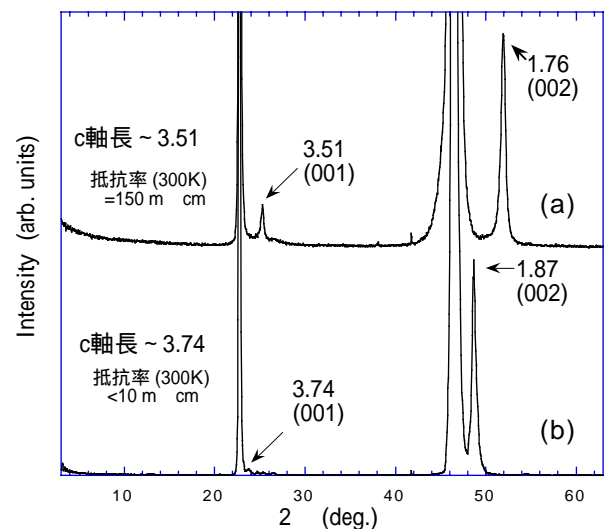


図6 $SrCuO_{2 \pm \delta}$ 膜のX線回折パターンと酸素原子の成長面入射密度の関係；

- (a): 1×10^{15} atoms/cm² · sec,
 (b): $> 1 \times 10^{16}$ atoms/cm² · sec.

(100)上に成長させた SrCuO₂ 薄膜試料においても同様な方法によるドーピングを試みたところ、ホール注入側では 0.08 holes/unit cell, 電子注入側では 0.06 electrons/unit cell 以上の領域でフェルミ準位に有限の電子状態密度を持つ電子状態が出現した。この時の価電子帯の光電子スペクトルを *in-situ* 観測したところ、フェルミ準位において有限の状態密度が観測される注入領域では、Cu 3d軌道の性格を持つ電子エネルギー -2eV 近傍のピークが、ホール、電子の注入濃度の増加に伴ってそれぞれ高、低エネルギー側にシフトする現象が見られた。(図7) また、金属相-絶縁体相の境界における不連続を除いて、このシフト量は注入電荷量にほぼ比例していた。これは、フェルミ準位近傍の状態における電子の引き抜き、注入が行われたことを示している。

電子注入側では上記の陽イオンサイト変調により 0.20 electrons/unit cell 程度までの過剰電子の導入が可能で、その密度の上昇に伴い低温における電気伝導度も向上し、0.12 electrons/unit cell の試料では T_c(ρ=0) 35 K の超伝導特性が得られている。一方、ホール側では 0.10 holes/unit cell 以上の領域では無限層構造が不安定となり Sr₂CuO₃, Sr₁₄Cu₂₄O₄₁ 等の安定相の混相となった。この時、ホール濃度 ~ 0.10 holes/unit cell の試料においても低温における電気伝導特性に局在効果が見られた。試料膜を形成した環境では酸化反応の促進は通常グロー放電プラズマのみに依っているため、過酸化状態の実現が必要なホールドーピング側では CuO₂ 平面に酸素欠損が発生し易くなり、無限層構造の維持が困難となったためと推定された。

この推論に基づき、YBCO 薄膜の酸化促進に有効であった成長時における酸素原子源によるアシストを試みた。Cu, Sr を堆積速度 ~ 1×10¹³ atoms/cm²・sec で原子層逐次供給 (Sr : Cu = 1 : 1) して形成した試料の X 線回折パターンの成長面における酸素原子入射密度による変化を示す。酸素原子入射密度 1×10¹⁵ atoms/cm²・sec で形成した試料は約 3.51 と、この系で報告されている 3.46 と同程度であるが、1×10¹⁶ atoms/cm²・sec 以上の高密度酸素原子の照射を行った場合、c 軸長が 3.74 ~ 3.79 と大幅に伸張した相が成長する。(図6) この時、(00l); l=2n+1 回折線強度が極めて低くなる。後者の c 軸長は、オゾンビームや酸素プラズマを酸化源に用いた共蒸着・MBE、通常の反応性スパッタリング、レーザーアブレーションにより形成された SrCuO₂ 膜に関する報告値を大幅に上回っている。一方、この相においても膜面内構造は a 軸長 ~ 3.85, 4 回対称を維持していることが *in-situ* RHEED 観察により確かめられた。X 線回折線間の相対強度を含めた構造に関するこれらの結果は、無限層構造の CuO₂ 面間に過剰酸素が挿入された構造モデルを示唆している。この構造の場合、Sr イオンの酸素配位数が増大することになるので、モデ

ルの過剰酸素がイオン化している場合には、高温超伝導体等アルカリ土類イオン-酸素間距離が短い酸化物で見られる、静電ポテンシャルの低下に起因した Sr の結合エネルギーの低下が内殻光電子スペクトルにより顕著に現れることが期待される。*in-situ* 光電子スペクトルにおける Sr 3d_{5/2} 信号の主成分は結合エネルギーは 131.4 ~ 131.6 eV に観測される。これは SrO, Bi-2212 相高温超伝導体に関してそれぞれ報告されている 132.2, 131.7 ~ 132.3 eV と比較して大幅に低く、Sr 酸化物系での最低値の一つとなっており、上記の構造モデルを支持している²¹⁻²⁴。

また、図8に示すように c 軸長 3.74 ~ 3.79 を示した試料の価電子帯スペクトルにはフェルミ準位における有限な状態密度が観測される。Sr/Cu 比を 1 : 1 から数% Cu 過剰とすると共に成長時の酸素原子照射密度を変化させることにより c 軸長 ~ 3.5 の相と ~ 3.75 の相の体積分率を変化させることができるが、価電子帯スペクトルの変化に

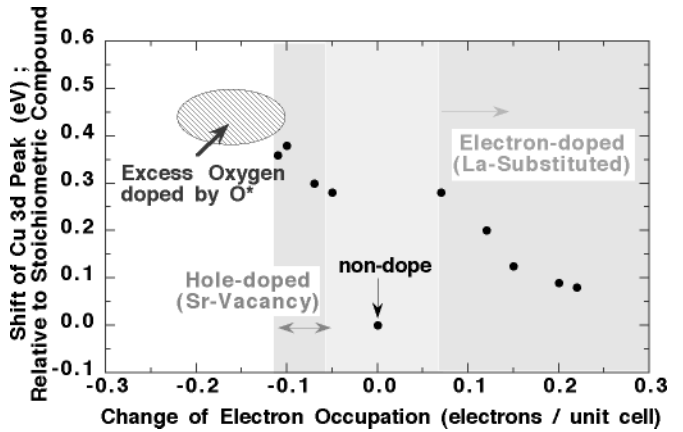


図7 無限層構造 Sr-Cu-O 薄膜の *in-situ* 光電子スペクトルにおける価電子帯主ピークエネルギーの陽イオンサイト変調による注入キャリア濃度依存性。

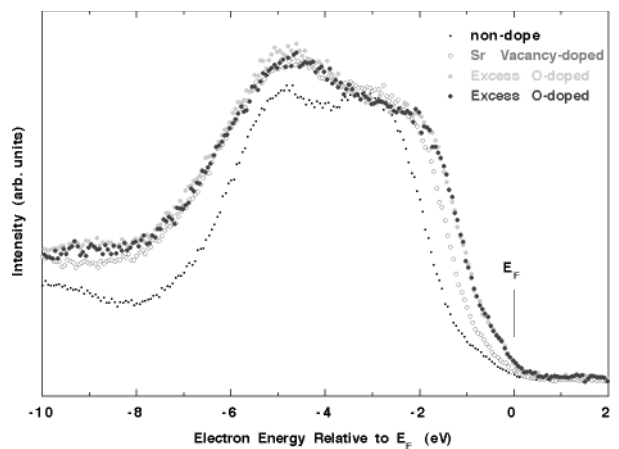


図8 無限層構造 Sr-Cu-O 薄膜の価電子帯光電子スペクトルの変化; ドープ無, Sr 空孔導入, 過剰酸素導入試料 (c 軸長 3.74 ~ 3.79)。

対応して、室温における電気伝導度も後者の体積分率の増大にともなって2桁以上向上する。このように酸素原子の高密度照射による過剰酸素の導入がホールドーピング手法として有効なことが明らかとなった。ここで注目すべき点は、酸素ドーブされた試料のCu_{3d}的性格を持つ価電子帯の主ピークのエネルギー位置が、アルカリ土類イオン空孔によるドーピングの上限を上回っている点である。前者における過剰酸素の注入はCuO₂面の酸素占有数とその上限近くに達した後に開始されると考えるのが自然である。一方、後者においては価電子数の低下によるCuO₂面での酸素空孔の発生に起因して無限層構造が不安定となると推定され、これらがホールのドーピング上限の差異をもたらしている可能性がある。図8に示した価電子帯主ピーク位置と注入キャリア濃度の関係を酸素ドーブされた試料に対して外挿すると、推定されるホール濃度は0.1を越え、本研究における酸素原子の膜成長面入射密度の上限 5×10^{16} atoms/cm²・secで形成した試料では~0.2の値が得られた。(図7)これに対応して、試料膜の電気抵抗率は減少し(300 K)数mW・cmが得られると共に、局在化も抑制され低温領域まで金属的伝導が得られている。

§ 4 おわりに

酸化銅膜のスパッタリング合成においてグロー放電プラズマ中に生成・存在する酸素活性種の発光分光による診断を行い、*in-situ*光電子分光により評価された膜の酸化度との関連性を調べることにより、有効な反応種を検討した。実験の結果、酸素原子の支配的役割が見出されるとともに、この活性種がプラズマ中心部から離れた空間にまで高い密度で存在し、高品質酸化膜を形成する上で適した空間分布を持っていることが明らかとなった。また、プロセスプラズマをマグネトロンスパッタ電極に見られるような磁場或いは雰囲気圧力上昇等により閉じこめた場合、酸素原子の空間密度が高まることが見出された。酸素原子密度を高めた空間で膜形成を行うことにより銅酸化物において十分な酸化が達成され、例えば、Tcが酸化度に依存するYBCO膜において90 K以上の高Tcが得られ、この手法は高酸化状態が要求される薄膜の高品質化に有効と言える。

第一段階で得られた酸素プラズマの高密度化による酸素分子の解離促進に関する知見に基づき、通常のプロセスプラズマより1桁以上高い電力の投入可能な酸素プラズマ源を試作したところ、酸素分子の熱解離に十分な酸素ガス温度が達成され、高密度の酸素原子の発生装置として利用できることが分かった。このプラズマ源を、無限層構造薄膜の形成に適用したところ、通常陽イオンサイトの構造変調では到達不可能な領域までの高い濃度のホールドーピン

グが実現され、この方法が酸化物薄膜の電子構造の広範な変調に有効なことが示された。

以上見てきたように、酸素活性種の制御は、単なる超伝導薄膜の特性改善にとどまらず、材料開発に新しい分野を開く手段としての意義を持っている。特にプラズマ源を用いた活性化の手法は酸素に限定されることなく窒素、水素等様々な分子に対する汎用性を有しており、現在までに、例えば、II-VI族化合物半導体への窒素ドーピングの研究において本研究の結果が適用され、最高レベルのキャリア濃度と活性化度が達成されている。今後、様々な難合成物質の固定化や電子構造の系統的制御の試みの一助となることを期待して結びとしたい。

謝 辞

本研究は、平林正之、城 昌利、田中康資、伊豫 彰、石橋章司、松谷勝弘(現 徳山曹達)、小久保和浩、菅沼良之(現三菱電機)、内田高明(現 東光)、R. H. Hammond (Stanford Univ.)、C. H. Ahn (現 Univ. Geneva) 各氏の連携のもとに遂行されたものであり、各位の多大な貢献に深謝いたします。研究の初動にあたり、田中一宜部長(現 融合研)に御支援いただきました。ここに感謝いたします。また、当初より継続してご支援いただく荒井和雄部長に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) M. Suzuki, Y. Enimoto, T. Murakami and T. Inamura: J. Appl. Phys. 53 (1982) 1622.
- 2) Y. Hidaka, M. Suzuki, T. Murakami and T. Inamura: Thin Solid Films 106 (1983) 311.
- 3) W. L. Peeters and J. W. D. Martens: J. Appl. Phys. 53 (1987) 8178.
- 4) M. Matsuoka, Y. Hoshi and M. Naoe: IEEE Trans. Magn. MAG-18 (1982) 1119.
- 5) A. Morisako et al.: *ibid.* MAG-23 (1987) 2359.
- 6) D. G. Schlom, J. N. Eckstein, E. S. Hellman, S. K. Steiffer, J. S. Harris Jr., M. R. Beasley, T. H. Geballe, C. Webb, K. E. von Dessenbeck and F. Turner: Appl. Phys. Lett. 54 (1989) 572.
- 7) J. Kwo, M. Hong, D. J. Trevor, R. M. Fleming, A. E. White, R. C. Farrow, A. R. Kortan and K. T. Short: *ibid.* 53 (1988) 2683.
- 8) P. Chaudhari, R. H. Koch, R. B. Luibowitz and T. R. McGuire: Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 2684.
- 9) J. Kwo, T. C. Hsieh, R. M. Fleming, M. Hong, S. H.

- Liou, B. A. Davidson and L. C. Feldman: Phys. Rev. B36 (1987) 4039.
- 10) N. Terada, H. Ihara, M. Hirabayashi and K. Kaneko: Proc. 2nd ISTEC Int. Workshop on Supercond., 76 (1990).
 - 11) S. Takagi, A. Sekiguchi, N. Hosokawa, N. Terada, M. Jo and H. Ihara: Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L952.
 - 12) H. Mito and A. Sekiguchi: J. Vac. Sci. Technol. A4 (1986) 457.
 - 13) H. Ihara, K. Senzaki, Y. Kimura, M. Hirabayashi and N. Terada: IEEE Trans. Magn. MAG-23 (1987) 1011.
 - 14) N. Terada, H. Ihara, M. Jo, M. Hirabayashi, Y. Kimura, K. Matsutani, K. Hirata, E. Ohno, R. Sugise and F. Kawashima: Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L639.
 - 15) K. Matsutani, N. Terada, M. Jo and H. Ihara: *ibid.* 29 (1990) L79.
 - 16) N. Terada, H. Ihara, M. Jo and M. Hirabayashi: Ionics 15 (1989) 111.
 - 17) T. Siegrist et al.: Nature 334 (1988) 321.
 - 18) M. Takano et al.: Physica C 185-189 (1991) 523.
 - 19) M. G. Smith et al.: Nature 351(1991) 549.
 - 20) M. Azuma et al.: *ibid.* 356 (1992) 775.
 - 21) R. P. Vasquez: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 56 (1991) 217.
 - 22) A. Fujimori, S. Takekawa, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, A. Ono, T. Takahashi, Y. Okabe and H. Katayama-Yoshida: Phys. Rev. B 39 (1989) 2255 .
 - 23) P. Steiner, S. Hufner, A. Jungman, S. Junk, V. Kinsinger, I. Sander, W. R. Thiele, N. Backes and C. Politis: Physica C 156 (1988) 213.
 - 24) K. Tanaka, H. Takaki and S. Mizuno: Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) 2692.

(1999. 3. 5 受付)