

Title	近藤半導体におけるコヒーレンスギャップの形成(強相関伝導系の物理 若手夏の学校,講義ノート)
Author(s)	西郡, 至誠
Citation	物性研究 (1996), 65(4): 586-596
Issue Date	1996-01-20
URL	http://hdl.handle.net/2433/95638
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

近藤半導体におけるコヒーレンスギャップの形成

島根大学 総合理工学部物質科学科

西郡 至誠

1. はじめに

現在、近藤半導体と呼ばれている物質としては、 SmB_6 [1], YbB_{12} [2], CeNiSn [3], CeRhSb [4], $\text{Ce}_3\text{Bi}_4\text{Pt}_3$ [5], $\text{Ce}_3\text{Sb}_4\text{Pt}_3$ [6]等が挙げられる。しかし、これらの物質における物性は大きく異なっており、同じカテゴリーに分類して良いのかどうかは問題がある。なかでも CeNiSn , CeRhSb のエネルギーギャップは非常に特異なものである。それは、周期的な近藤効果によって形成された重い準粒子バンドに開いたものと考えられ、従来のバンドギャップはもちろんの事、 SmB_6 , YbB_{12} に代表される希土類を含んだ半導体とも一線を画している。その形成の原因として、近藤格子の理論において早くから問題となっていた、コヒーレント効果による半導体基底状態が注目されている。ここでは CeNiSn , CeRhSb の物性についてギャップの特異性に焦点を当てて紹介するとともに、現在考えられているギャップ形成の原因について解説する。

2. CeNiSn , CeRhSb の物性

希土類化合物中の $4f$ 電子状態を考えると、結晶構造に起因する結晶場効果、 c - f 混成の異方性の違いは重要である。一般に、異なった結晶構造を持つ物質間では統一した描像で物性を比較することは難しい。幸いなことに、 CeNiSn , CeRhSb は ϵ - TiNiSi 型の同一結晶構造を持っており比較研究が可能であった。図1(a)に斜方晶 ϵ - TiNiSi 型の結晶構造を示す。構造はかなり複雑で、強い異方性が期待される。この構造の見通しを少しでも良くするため a 軸方向から見た図1(b)の様な図も書かれている[7]。Ce原子はリガンド原子の作る歪んだ六角柱の中を a 軸方向にジグザグに並んでいると考えることもできる。

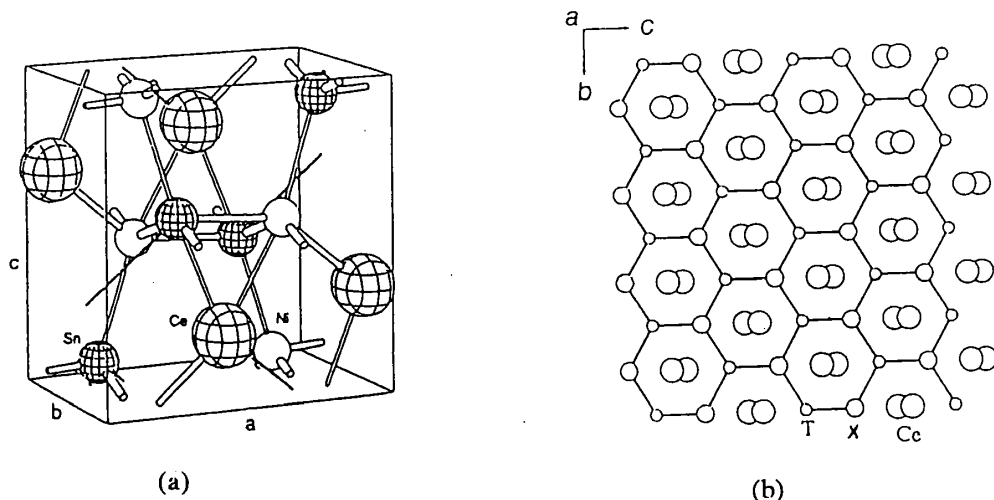


図1 (a)斜方晶 ϵ - TiNiSi 型の結晶構造。(b) a 軸方向から眺めたところ[7].

CeNiSnとCeRhSbは結晶構造が等しいだけでなく、色々な物性において共通した特徴を示す。以下では、両物質の物性の主なものについて紹介し、比較を行ってゆく。それぞれの特徴は数値化して表1にまとめているので随時参照してほしい。

表1 CeNiSn, CeRhSbの物性比較表

		CeNiSn	CeRhSb
格子定数	a 軸	7.542Å	7.468Å
	b 軸	4.601Å	4.630Å
	c 軸	7.617Å	7.893Å
単位胞体積		264.3Å ³	272.9Å ³
電気抵抗率	高温での ρ_{\max}	70~100K	100~130K
	ρ_a の異常	~12K	~20K
磁化率	χ_a のピーク	12K	20K
磁気比熱	T_{\max}	7.0K	10.0K
	C_{in}/T の極大値	170mJ/K ² mol	102mJ/K ² mol
	D	68K	126K
	Δ	20K	28K
磁気エントロピー	T_K	51K	89K
	結晶場分裂による第一励起エネルギー	≥230K	≥320K
NMR スピン格子 緩和時間 $1/T_1$	D	140K	210K
	Δ	14K	28K
	$N(E_F)_{\text{res}}/N_0(E_F)$	0.085	0.077
トンネル分光	Δ (at 4.2K)	10meV(~117K)	19~27meV(221~313K)
ホール係数	100Kでの キャリア濃度	formula unit 当たり 約1個のhole	formula unit 当たり 約1個のhole
ゼーベック 係数	S が極大をとる温度 (高温側)	95~107K	100~120K
	S が極大をとる温度 (低温側)	20~27K	16~25K

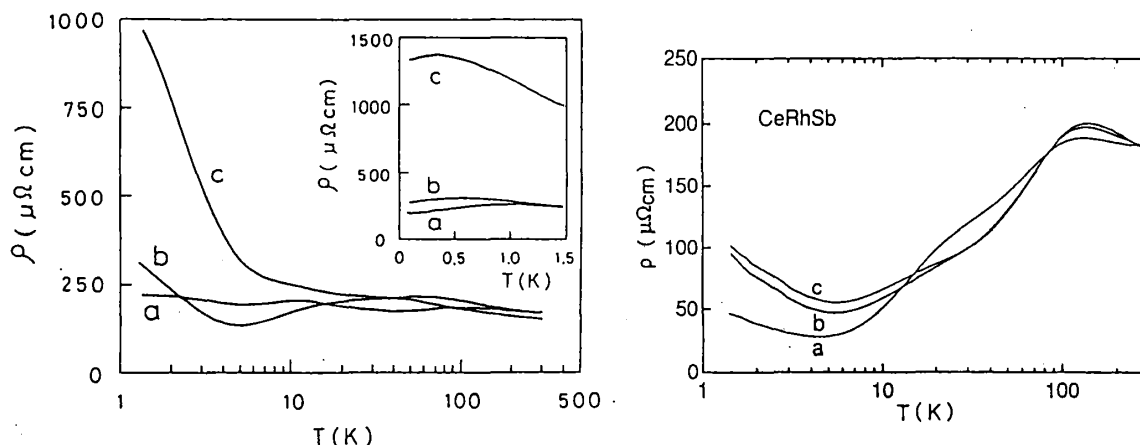


図2 CeNiSn, CeRhSbの電気抵抗率[8,9].

CeNiSn, CeRhSbが半導体と呼ばれる発端は図2に示す電気抵抗率 ρ の結果にある[8,9]. CeNiSnのデータは初期の単結晶に対するものを載せた。 ρ は高温では緩やかな山を持つが、その温度依存性は小さく、温度を減少してゆくと6K以下で急激に増大し半導体的な振る舞いへと変わる。CeRhSbの電気抵抗率は高濃度近藤系によく見られる様にブロードな山を持ったのち金属的に減少し、10K以下で半導体的な増大へと転じている。これらの温度依存性は、温度減少とともに重い有効質量を持ったバンドが形成され、低温でそのバンドにギャップが生じたためと解釈できる。各軸方向の電気抵抗率を比べると、低温で $\rho_a < \rho_b < \rho_c$ と異方的である。両物質の ρ_a に共通した特徴として、CeNiSnでは12K, CeRhSbでは20K付近に見られるブロードな山が挙げられる。これは、下で述べるa軸方向の磁化率のピークに対応したものである。

最近、CeNiSn, CeRhSbについて試料作製方法の改良により、非常に良い試料が出来るようになっている[9,10]。注目すべきなのは、良い試料ほど低温での電気抵抗率が小さくなっていることである。後に述べる比熱やスピン格子緩和時間の結果は、ギャップ中に僅かながら状態が残っていることを示しているが、これが本質的である事の証拠かも知れない。本来、電気抵抗率は不純物や格子欠陥等、試料の状態に敏感な量である。初期の試料においては、不純物混入のためにフェルミ準位 E_F 付近で小さい状態密度 $N(E)$ を持つ伝導電子が局在化し、半導体的振る舞いが顕著になっていたと考えられている。

磁化率 χ は図3に示すようにCeNiSn, CeRhSbともに異方性が強く、 $\chi_a > \chi_b > \chi_c$ の関係がある[3,9]。Curie-Weiss則的な振る舞いは見られず、4f電子は局在してはいない。通常、高濃度近藤物質は十分低温では、大きなパウリ常磁性項 $\chi_p = \mu_0 \mu^2 N(E_F)$ による一定値に落ちつく。ここで、 μ は有効磁気モーメントである。ところが、CeRhSbでは各軸方向の磁化率が約20K以下で急激に減少している。これは、ギャップ形成によってパウリ常磁性項が減少したためと解釈できる。CeNiSnでは逆に低温で上昇しているが、これは不純物の影響と考えられており、純良な試料での測定が望まれる。特徴的なのは χ_a に見られるピークで、CeNiSnでは12K, CeRhSb

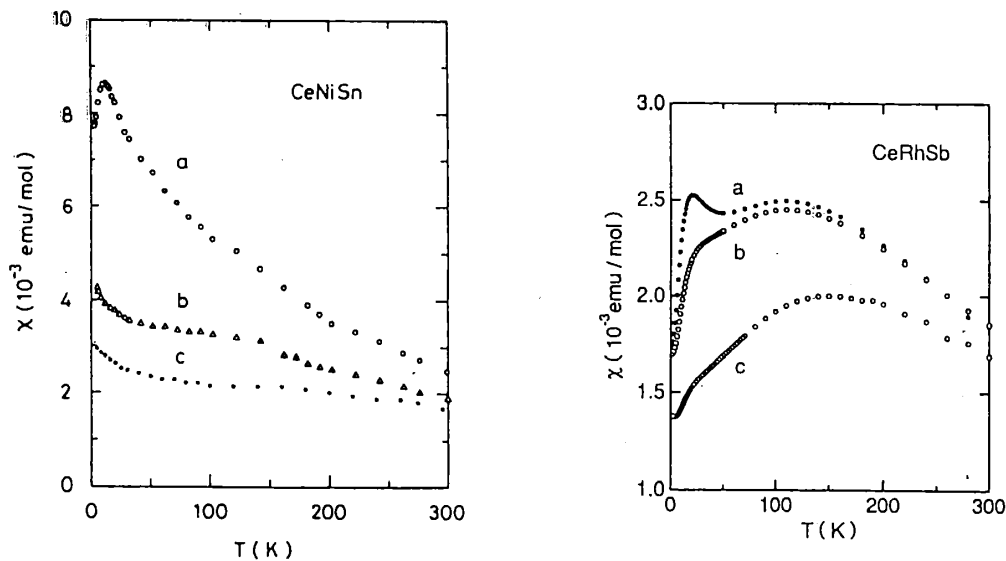


図3 CeNiSn, CeRhSbの磁化率[3,9].

では20Kにある。CeNiSnにおいては中性子の非弾性散乱実験により、25K以下で励起エネルギー2meVの3次元的スピン相関と、4meVの**b**軸方向に一次元的な反強磁性相関の発達が同時に起きることが明らかにされた[11]。この磁気相関の発達が χ_a のピークの原因と考えられる。

Ce化合物の比熱から格子比熱などの寄与を差し引いた磁気比熱 C_m は、磁気転移等のない場合は低温で $C_m/T=1/3 \cdot \pi^2 k_B^2 N(E_F)$ と書き表され、フェルミ準位の状態密度を直接反映する。CeNiSn, CeRhSbの C_m は、格子比熱などの寄与をLaNiSn, LaRhSbの比熱で見積もる事により求められている。図4にCeNiSn, CeRhSbの C_m/T を示す[12]。測定温度領域で相転移に対応した異常はなく、ギャップ形成の原因が相転移ではないことが判る。 C_m/T の温度依存性は両物質で良く似ており、温度の減少とともに緩やかに増大し、極大を取った後減少に転ずる。これは近藤共鳴ピークの成長によって増大した $N(E_F)$ が、ギャップの形成とともに減少するためである。CeNiSn, CeRhSbの C_m/T が極大をとる温度 T_{max} 、その時の極大値は表1にまとめた。

この C_m/T に対して図5(b)に示したV字ギャップを持ったローレンツ型の状態密度モデルを仮定してフィッティングを試みた。フィッティングパラメータはギャップの大きさ Δ とローレンツ関数で近似された共鳴ピークの半値幅 D であり、状態密度の高さは $\int N(E)dE=1$ となる様に決められている。図4(b), (c)に示した実線がその結果で、低温での C_m/T の直線的な温度依存性がよく再現されている。ここで決定された Δ と D はやはり表1に示す。 Δ は T_{max} の約3倍の値である。破線は同じ D の値を用いたギャップがないモデル(図5(a))をもとに計算した結果で、 T_{max} より高い温度でより良くデータを説明する。ここではモデルを単純化するため、温度変化しない状態密度のモデルを用いたが、実際のギャップは温度変化をする。フィッティング曲線のうち、破線が T_{max} 以上で、実線が T_{max} 以下で良く結果を再現するのはギャップのない状態からギャップのある状態への変化が T_{max} 付近で連続的に起きているためと考えて良いであろう。

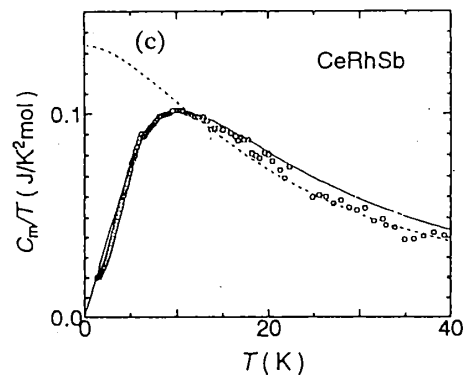
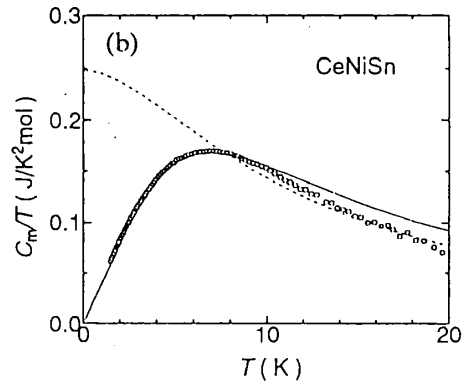
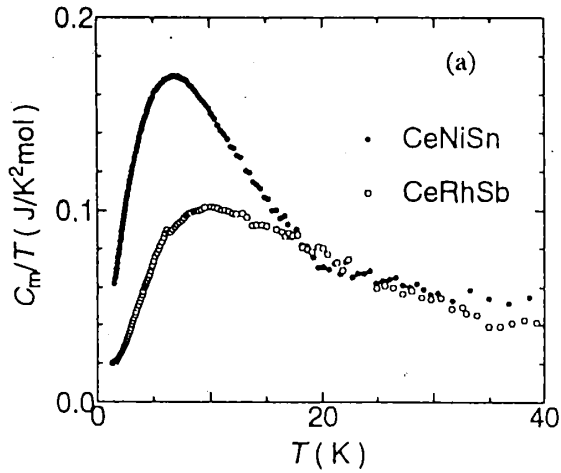


図4 (a)CeNiSn, CeRhSbの磁気比熱[12]. (b)状態密度のモデルを仮定したフィッティングの結果. 実線は図5(b)のV字型ギャップを用いた結果. 破線は図5(a)のギャップのない場合.

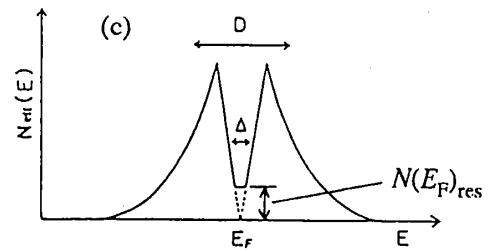
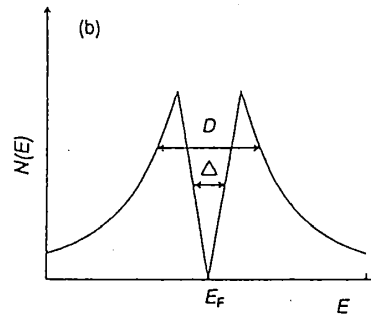
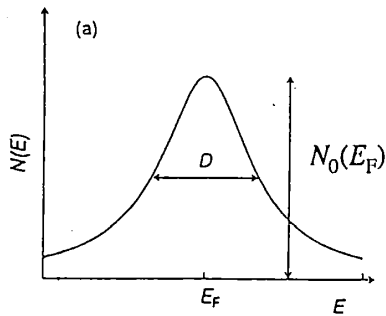


図5 磁気比熱, スピン格子緩和時間のフィッティングに用いられた状態密度のモデル. (a)ギャップのない場合の近藤共鳴ピーク. 半値幅Dを持つローレンツ関数. (b) (a)のローレンツ関数に大きさΔのV字型のギャップを取り入れたモデル. (c)V字型ギャップの中に残留の状態密度 $N(E_F)_{res}$ を取り入れたモデル.

図6に C_m/T を温度で積分して求めた磁気エントロピー S_m を示す。図中の破線は、近藤温度 T_K をパラメータとして、希薄系近藤効果の厳密解[13]を用いて行ったフィッティングの結果である。実線はこれに結晶場分裂した4準位の第一励起状態を考慮したフィッティング曲線を表している。この結果から、CeNiSnに対して $T_K=51\text{K}$ 、CeRhSbに対して $T_K=89\text{K}$ が得られている[12]。

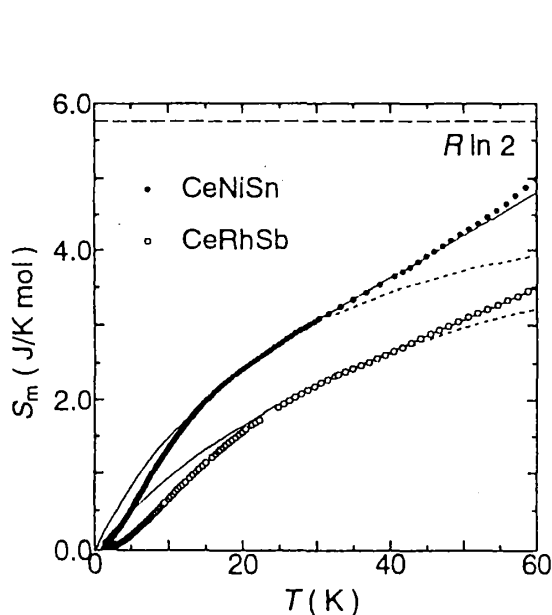


図6 磁気エントロピーの温度依存性[12]。破線は希薄系近藤効果の厳密解[13]を用いたフィッティング曲線。実線は破線に第一励起状態からの寄与を加えた曲線。

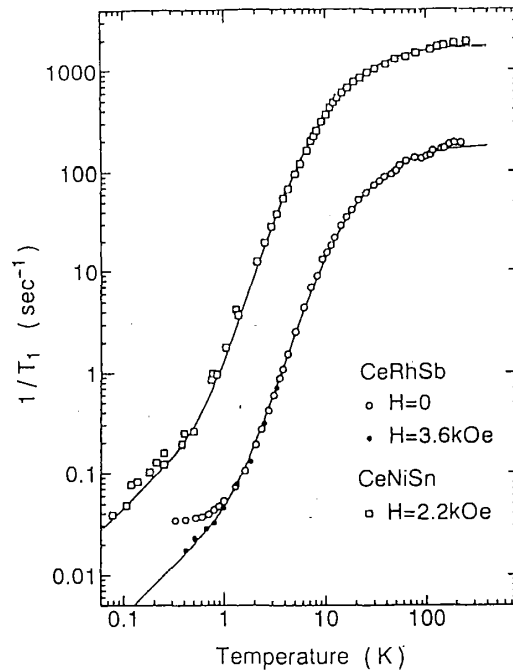


図7 CeNiSnおよびCeRhSbのスピン格子緩和時間 $1/T_1$ [14]。

NMRを用いて測定されるスピン格子緩和時間 $1/T_1$ は、 $1/T_1 \propto A_{\text{hf}}^2 \int N(E)^2 f(E) \{1-f(E)\} dE$ の関係で $N(E)$ を反映する。ここに、 A_{hf} は超微細結合定数、 $f(E)$ はフェルミの分布関数である。図7に示した $1/T_1$ はCeNiSn、CeRhSbともに低温で T^3 に比例して減少しており、 $N(E_F)$ が低温で減少しているのが判る[14]。図中の実線は、比熱と同様のV字ギャップを持つ状態密度モデル(図5(c))を用いたフィッティングの結果だが、ギャップの中に残留の状態密度を取り入れることによって1K以下での T に比例する部分を説明している。ここで求めた Δ は比熱から得られたものと同程度の大きさである。

トンネル分光は直接ギャップの温度変化を知る事のできる数少ない測定手段の一つである。CeRhSbにおける微分コンダクタンス dI/dV を温度を変えて測定したものを図8に示す[15]。約25Kでギャップが開きはじめることがはっきりと示されており、非常に重要な結果である。表1に載せたギャップの大きさ Δ は4.2Kにおける dI/dV のピーク間の値であり、比熱、NMRから求めた Δ と直接比較はできない。 dI/dV の結果から比熱、NMRと比較できる形で Δ を数値化

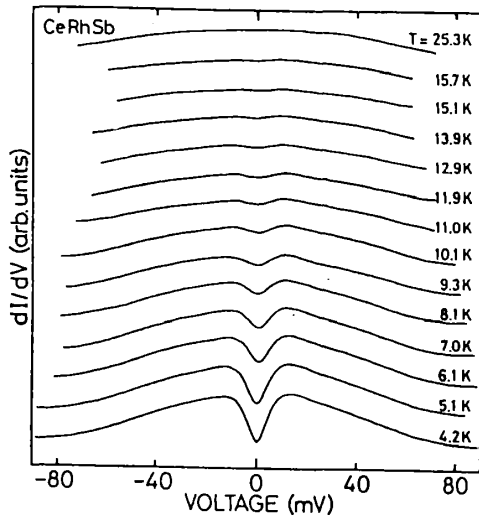


図8 トンネル分光によるCeRhSbの微分コンダクタンス[15].

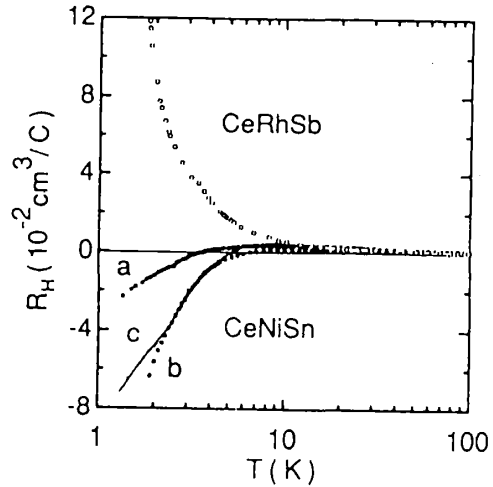


図9 CeNiSn単結晶とCeRhSb多結晶のホール係数[16].

する事は難しいが、オーダーは同程度になると考えられ、それぞれの実験で観測しているギャップの大きさには矛盾はない。CeNiSnに対しても同様の実験が行われており、やはり低温で開くギャップであることが明らかになっている。

図9にホール係数 R_H を示す[16]。CeNiSnは単結晶，CeRhSbにおいては多結晶試料に対する結果である。結果から一種類のキャリアのみを仮定してキャリア濃度を求めると、100K付近ではCeNiSn，CeRhSbともにCe原子一個当たり1個のホールがある計算になる。これが1K付近では 10^{-3} 個のオーダーまで減少する。CeNiSnの R_H は4~5K付近でその符号を変えており、実は上のような単一のキャリアだけではないことが判る。

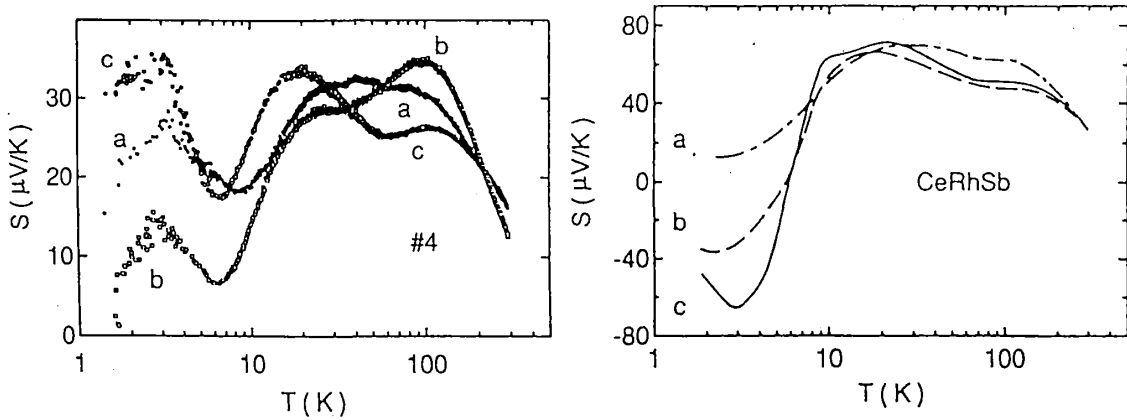


図10 単結晶CeNiSn，CeRhSbのゼーベック係数[9,10].

ゼーベック係数 S は、状態密度のエネルギー微分に依存するとされており、ギャップ形成による $N(E)$ の変化を反映することが期待される。図10に示した S は両物質ともに20K以上の温度領域では正の符号を持つ二つの大きな山を持つ[9,10]。これは、Ceを含む高濃度近藤物質に特徴的な振る舞いで、結晶場分裂した $4f$ 準位に関する近藤共鳴ピークの形成に対応すると考えられる。CeRhSbでは、10K以下で減少を始め S_b , S_c は負の大きな値を持つに至る。これは、ギャップの形成による $N(E_F)$ の減少に関係していると考えられる。3K以下では、直線的に原点にむかう傾向を示しており、ギャップの内部に残留状態密度がある事がうかがえる。CeNiSnの S は、20K以下で減少してゆくが負の値には至らず、逆に極小をとって増大を始める。3K以下の低温領域では、CeRhSbの S と符号は逆であるが、やはり直線的に原点にむかう。CeNiSnの S の複雑な振る舞いは R_H が符号を変える事に関係しているのかも知れないが、はっきりした事は判っていない。

以上、CeNiSn, CeRhSbの物性について述べてきたが、2つの物質が非常に似た性質を示す事を理解して頂けたと思う。その物性が示した半導体基底状態の特徴は、数十K程度の小さなエネルギーギャップが相転移が無いにも拘わらず低温になってはじめて開くものである。このような性質は従来の半導体からは考えられない。さて、表1にまとめた各物性の特徴を良く眺めると、両物質におけるそれぞれの値の比がおおよそ近藤温度の比に対応していることに気がつく。つまり、両物質の物性は基本的には一つの物理量、近藤温度でスケールできそうなのである。このことを明確に示した実験として磁気比熱があるので紹介しておく。図11は磁気エントロピーから求めた近藤温度を使って温度を $\tilde{T}=T/T_K$ の形に規格化し、磁気比熱をプロットし直したものである[12]。両物質の C_m/\tilde{T} の \tilde{T} 依存性は非常によい一致を示している。磁気比熱の T_{max} , (C_m/T) の極大値はギャップの大きさ、状態密度の高さに対応するものなので、この結果はとりもなおさずギャップ形成が近藤効果に依存していることを示している。他の物性に関しても近藤効果に関係して数々の特徴が現れていると考えられる。

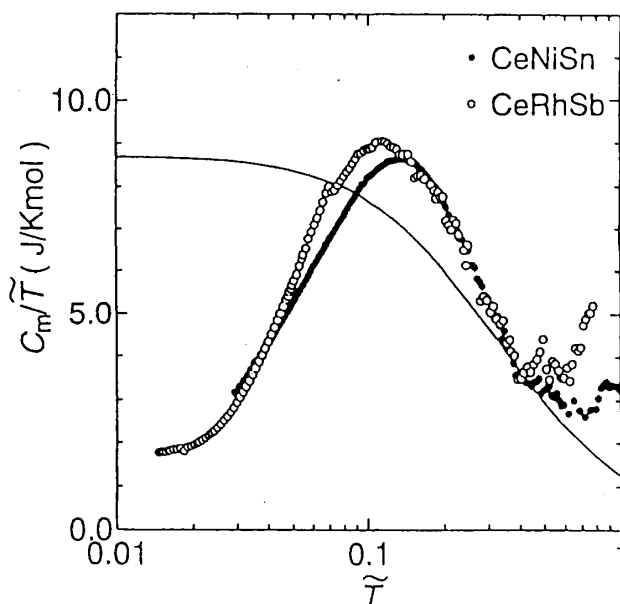


図11 CeNiSn, CeRhSbの磁気比熱。規格化された温度 $\tilde{T} = T/T_K$ を使って C_m/\tilde{T} vs. \tilde{T} にプロットし直してある[12]。実線は希薄系近藤効果の厳密解[13]。

3. 近藤半導体の理論

近藤格子において準粒子バンドにギャップができる可能性については、かなり昔から議論がなされている[17-19]。これらの理論では、周期的アンダーソン模型を基に議論がなされている。物理的な描像としては、次の様なものを考えると判りやすい。

- 1) 近藤格子系は周期的に並んだ各磁性原子における近藤効果による、スピン一重項の電子雲が重なり合い、重い準粒子による伝導バンドを形成する。
- 2) 十分低温になって電子雲の広がりが大きくなってくると、各サイトでの近藤散乱の間にコヒーレンスが発達してくる。この時、準粒子はブロッホ波として記述できるようになる。
- 3) この状況下では、もし準粒子数が適当な条件を満たすならば、通常のバンド理論におけるバンドギャップの様にギャップが開いてもよい。

このギャップは、コヒーレントな近藤効果に起因していることから、コヒーレンスギャップとも呼ばれる。理論では、高温で単純な伝導バンドを仮定することがほとんどで、その時は各磁性原子当たり $4f$ 電子1個、伝導電子1個がギャップ形成の条件となる。仮に、電子数がこの条件からずれていったときには、状態密度におけるギャップの底が上がってきて、ギャップがつぶれることになる(図5(c)の様な状態)。この状況は、バンドギャップが上下のバンドに電子またはホールが導入されて伝導性が出てくるのとは全く異なる。CeNiSnでは価数として Ce^{3+} , Ni^0 , Sn^{3-} を、CeRhSb では Ce^{3+} , Rh^{1-} , Sb^{2-} を仮定すればCeに $4f$ 電子一つ、SnまたはSbの $5p$ 電子5つのうち不対電子が伝導電子となり、上の条件に符合する。この $5p$ 電子が R_H で観測された1個のホールに対応しているのかも知れない。また、光電子分光もフェルミ準位付近にあるSnの $5p$ 電子が主に f 電子との混成に寄与するとの結果を出している[20]。もちろん、実際はそれほど単純ではなく、バンド構造、 c - f 混成の異方性などを考慮しなくては、CeNiSn, CeRhSbがコヒーレンスギャップが開く条件を本当に満たしているのかどうかははっきりした事は言えない。しかし、ギャップが低温で開き始めることや、それに伴って現れる物性が近藤効果と関連していることなどを考えれば、コヒーレンスギャップのアイデアは確かに近藤半導体を説明できそうである。

細かい性質等をつきつめて説明するためには理論の充実が不可欠であろう。例えば、上に挙げた理論は基本的に平均場近似に属するもので、異なるサイト間の相関をきちんとした形で取り入れているか疑問もある。現在、より信頼できる解を得るためにいくつかのアプローチがなされている。そのひとつは、系の大きさを限って数値的計算を行い、近似なしに厳密解を導き出す方法である[21]。一次元の近藤格子に対しては基底状態の相関を決定しており、伝導電子数1個の時に半導体基底状態が実現する事を示している。また、実際の系を空間の次元 d を無限大とする極限からの摂動と見なし、 $1/d$ を展開パラメータとして計算する方法も注目されている[22]。一方、個々の物質について特徴的な物性を説明する試みもなされている[23,24]。CeNiSnのギャップの異方性を説明するため行われたスピンの量子化軸を考

慮した計算では、 $4f$ 準位の基底状態が全角運動量 $J=|\pm 1/2\rangle$ の状態を含まないときには量子化軸の方向に点でギャップが消失することを示している[24]。CeNiSn, CeRhSbの磁化容易軸である a 軸を量子化軸と考えると、電気抵抗率が a 軸で小さくなっていることなどをある程度説明できそうである。今後のこれらの理論の発展に期待したい。

4. まとめ

CeNiSn, CeRhSbに対する数多くの実験によってギャップの性質が明らかになってきた。それは、通常のバンドギャップとは全く性質の異なる低温で開き始めるものであった。磁気比熱に代表される数々の実験結果がギャップ形成と近藤効果との関連を示している事からも、このギャップ形成が c - f 混成を通した多体の相互作用からきていることは明らかであろう。しかし、12~20K付近での磁気相関の発達が何に起因し、ギャップ形成においてどのような役割を担っているのか、低温でのゼーベック係数の複雑な振る舞いの理由など、明らかにすべき問題点は数多く残されている。

これからも近藤半導体の研究はCeNiSn, CeRhSbを中心に行われると思われる。しかし、新しい物質を見いだすことも必要かと思う。実際の物質でコヒーレント近藤効果によってギャップが出来るには、コヒーレンスの発達が十分であること、バンド構造が単純で電子数がギャップ形成の条件を満たすこと等が必要で、これは非常に厳しい条件という気がしている。逆に、それがCeNiSn, CeRhSb以前に近藤半導体が見つからなかった要因とも考えられる。CeNiSn, CeRhSbほど顕著ではないにしろ、ギャップが開きかけている物質は意外に多いかも知れない。過去には、非磁性で金属的伝導を示すCe化合物の比熱 C/T におけるピークを、コヒーレント近藤効果による状態密度のくぼみで説明する議論がなされた経緯がある[25-27]。新たな発想でデータを見直してみることも必要ではないだろうか。

[参考文献]

- [1] W. Allen, B. Batlogg and Wachter, Phys. Rev. B 20 (1979) 4807.
- [2] M. Kasaya, F. Iga, M. Takigawa and T. Kasuya, J. Magn. Magn. Mater. 47&48 (1985) 429.
- [3] T. Takabatake, F. Teshima, H. Fujii, S. Nishigori, T. Suzuki and T. Fujita, Y. Yamaguchi, J. Sakurai and D. Jaccard, Phys. Rev. B 41 (1990) 9607.
- [4] S. K. Malik and D. T. Adroja, Phys. Rev. B 43 (1991) 6277.
- [5] M.F. Hundley, P.C. Canfield, J.D. Thompson, Z. Fisk and J.M. Lawrence, Phys. Rev. B 42 (1990) 6842.
- [6] M. Kasaya, K. Kato and K. Takegahara, Solid State Commun. 78 (1991) 797.
- [7] I. Higashi, K. Kobayashi, T. Takabatake and M. Kasaya, J. Alloys and Compounds 193 (1993) 300.

- [8] T. Takabatake, M. Nagasawa, H. Fujii, M. Nohara, S. Nishigori, T. Suzuki, T. Fujita, R. Helfrich, U. Ahlheim, K. Fraas, C. Geibel and F. Steglich, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 5740.
- [9] T. Takabatake, T. Yoshino, H. Tanaka, Y. Bando, H. Fujii, T. Fujita, H. Shida and T. Suzuki, *Physica B* 206&207 (1995) 804.
- [10] G. Nakamoto, T. Takabatake, Y. Bando, H. Fujii, K. Izawa, T. Suzuki, T. Fujita, A. Ninami, I. Oguro, L.T. Tai and A.A. Menovsky, *Physica B* 206&207 (1995) 840.
- [11] H. Kadowaki, T. Sato, H. Yoshizawa, T. Ekino, T. Takabatake, H. Fujii, L.P. Regnault and Y. Isikawa, *J. Phys. Soc. Japan* 63 (1994) 2074.
- [12] S. Nishigori, *Journal of Science of the Hiroshima University*, A 59 (1995) 23.
- [13] H.U. Desgranges and K.D. Schotte, *Phys. Lett.* 91 A (1982) 240.
- [14] K. Nakamura, Y. Kitaoka, K. Asayama, T. Takabatake, H. Tanaka and H. Fujii, *J. Phys. Soc. Japan* 63 (1994) 433.
- [15] T. Ekino, T. Takabatake, H. Tanaka and H. Fujii, *Physica B* 206&207 (1995) 837.
- [16] T. Takabatake, G. Nakamoto, H. Tanaka, Y. Bando, H. Fujii, S. Nishigori, H. Goshima, T. Suzuki, T. Fujita, I. Oguro, T. Hiraoka and S.K. Malik, *Physica, B* 199&200 (1994) 457.
- [17] C. Lacroix, *J. Magn. Magn. Mat.* 60 (1986) 145.
- [18] T.M. Rice and K. Ueda, *Phys. Rev.* B34 (1986) 6420.
- [19] H. Kaga, H. Kubo and T. Fujiwara, *Phys. Rev.* B37 (1988) 341.
- [20] S. Nohara, H. Namatame, A. Fujimori and T. Takabatake, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 1754.
- [21] 上田和夫, 常次宏一: *日本物理学会誌* 48 (1993) 704.
- [22] O. Sakai and Y. Kuramoto, *Solid State Commun.* 89 (1994) 307.
- [23] Yu. Kagan, K.A. Kikoin and N.V. Prokof'ev, *JETP Lett.* 57 (1993) 601.
- [24] 三宅和正: 科研費重点領域「強相関伝導系の物理」準備研究会報告書 (1993).
- [25] C.B. Bredl, S. Horn, F. Steglich, B. Lüthi and R.M. Martin, *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984) 1982.
- [26] D. Gignoux, D. Schmitt, M. Zerguine, C. Ayache and E. Bonjour, *Phys. Lett.* 117 A (1986) 145.
- [27] E. Bauer, N. Pillmayr, E. Gratz, D. Gignoux and D. Schmitt, *J. Magn. Magn. Mater.* 67 (1987) L143.