

酸化物高温超伝導体の研究開発と熱測定

神本正行・阿竹 徹*

Thermal Properties Measurements for Research and Development of High- T_c Oxide Superconductors

Masayuki Kamimoto and Tooru Atake*

1. はじめに

Bednorz と Müller¹⁾ による La-Ba-Cu-O 系の高温超伝導体の発見, さらに Chu ら^{2~4)} による液体窒素温度以上に臨界温度を持つ Y-Ba-Cu-O 系の発見以来, 数カ月の間に全世界が高温超伝導体の開発競争に突入した感がある。歴史に残る米国物理学学会での明け方まで続いたシンポジウムの頃のような興奮状態はやや治まりつつあり, 現在は基礎現象の解明と実用化を目指す地道な研究開発のフェーズに入りつつあるということができよう。

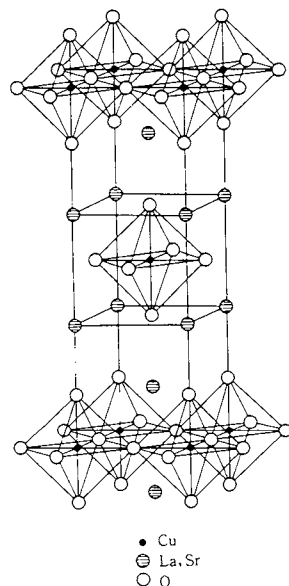
本トピックスでは, これまでの研究開発段階で行われた熱測定を不完全ながらも紹介する。研究開発の進展が余りにも急なため, 多くの論文は未発表のものである。従って, このほかにも有用な論文が数多く存在することを予め断っておきたい。

2. 酸化物高温超伝導体の種類と結晶構造

酸化物セラミックスにおいて, このような高温超伝導体のブレイクスルーが起ころうとは, 誰もが予想しなかったことであろうが, これまでも酸化物の超伝導体が知られていなかったわけではない。たとえばタングステンブロンズ (M_xWO_3 , 最高の T_c が 6.4 K) やスピネル型の $LiTi_2O_4$ (13.7 K), あるいは $SrTiO_3$ (0.5 K) などが知られていた。最近ではやはりペロブスカイト型の $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ が, 10^{21} cm^{-3} 程度の小さな電子密度で

あるにもかかわらず 13 K と高い転移温度を持つために注目され, 精力的な研究が行われてきた⁵⁾。これは今度の高温超伝導体の, いわば元祖である。

La_2CuO_4 は絶縁体であるが, La を数% Ba で置換すると 35 K から超伝導転移が始まるというのが Bednorz と Müller の報告¹⁾ であった。これは 1973 年に発見された Nb_3Ge の最高の転移温度 23 K をはるかにしのぐものであったから, 急速な研究の進展が見られ, Ba の代わりに Sr あるいは Ca を固溶させても超伝導体となることがわかった。これらの結晶構造は Fig. 1 に示すような K_2NiF_4 型である⁶⁾。この結晶中では Cu^{2+} と Cu^{3+} が混在し, 層状構造を示す面内の Cu-O 距離は約 1.9 Å とかなり短い, これに垂直な 2 本の結合距離は約 2.4 Å とかなり長い。Sr で最高約 40 K の転移温度を示すこれら一群の超伝導体の研究は, 1987 年 2 月に 90 K 級の超伝導

Fig. 1 Crystal structure of $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_{4-\delta}$.

電子技術総合研究所: 茨城県新治郡桜村梅園 1-1-4.
〒305

Electrotechnical Laboratory, 1-1-4 Umezono,
Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki 305

* 東京工業大学工業材料研究所: 横浜市緑区長津田町
4259 〒227

Research Laboratory of Engineering Materials,
Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta-
cho, Midori-ku, Yokohama 227

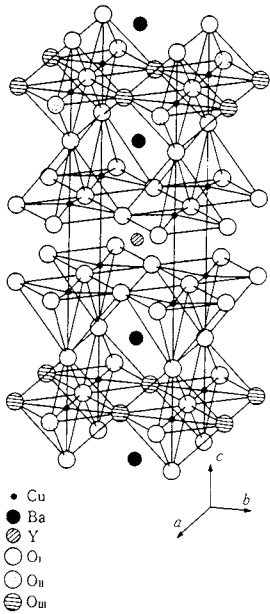


Fig. 2 Crystal structure of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. O_I , 100% occupation of oxygen; O_{II} , high occupation; O_{III} , poor occupation.

体が発見されてからは、急速に下火となっている。

90 K 級の超伝導体は、最初 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ で発見されたが²⁻⁴⁾、その後 Y の代わりに Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu などのランタノイドを用いても、あるいはこれらが未分離のままの原料を用いても、驚くべきことにいずれも約 90 K で超伝導を示すことがわかった⁷⁾。これらの結晶は Fig. 2 に示すような酸素欠損の三重ペロブスカイト型構造である⁸⁻¹⁰⁾。これは斜方晶であるが、高温では正方晶に転移する。この正方晶は、準安定相としてクエンチし得るが超伝導性は示さない。Fig. 2 で大きな特徴は、酸素欠損が偏在していることであり、この欠損量は試料作製条件とりわけ雰囲気酸素分圧に依存する。またこのことこそが、超伝導性の発現に大きく影響しているのである。

3. 製造プロセスに関する TG および TG-DTA

酸化物高温超伝導体の製法の代表的なものは、共沈法によって作ったシュウ酸塩を出発物質とするもの²⁾と、酸化物及び炭酸塩の混合物を出発物質とするものである。いずれも反応による物質の出入りと熱の出入りがあるため、TG あるいは TG-DTA が有効な実験手段となる。

一般にシュウ酸塩を空気中あるいは酸素中で昇温すると、まず炭酸塩と CO に分解し、次に炭酸塩が酸化物と CO_2 に分解する場合と、一度に酸化物まで分解する場合

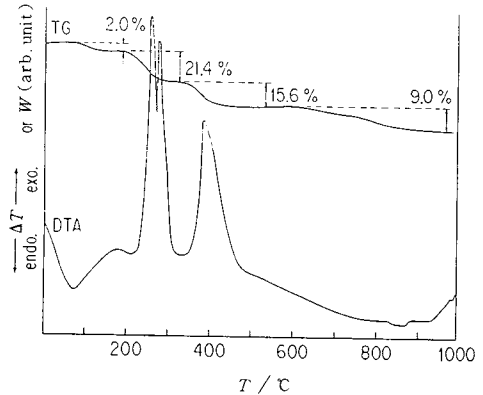


Fig. 3 Typical TG-DTA curve of thermal decomposition of oxalate of Y, Ba, and Cu (atomic ratio 1:2:3). The symbols T , ΔT and W are the temperature, the temperature difference and the weight, respectively.

とがある。いずれの場合においても生じた CO は酸素と発熱反応を起こして CO_2 となる。

Y-Ba-Cu-O 系の場合について、シュウ酸塩を出発物質とし、空気中で昇温したときの TG-DTA 曲線を Fig. 3¹¹⁾ に示す。100°C 付近での吸熱及び重量減少は水の解離と考えられる。TG-DTA 曲線にみられる 3 つないし 2 つの発熱ピークは、CO が CO_2 になる発熱反応を示しており、それにともない重量減少が観測されている。

発熱ピークの過ぎた 500°C 付近での試料の X 線回折パターンは、酸化物と炭酸バリウムの混じり合った precursor ともいべき結晶性の悪い状態を示しており、温度上昇と共に結晶が成長する (Fig. 4)¹²⁾。X 線回折の結果では 750°C 以上でペロブスカイト形成が起こっており、この温度以上で見られる重量減少は precursor からペロブスカイトの形成される反応を示しているものと思われる。810°C 付近に見られる吸熱ピークは炭酸バリウムの結晶転移に伴うものである。ペロブスカイト形成反応については、TG による速度論解析が行われた¹²⁾。

Y_2O_3 , CuO, BaCO_3 の混合物を出発物質とした場合にも、800°C 以上で、反応に伴い BaCO_3 から CO_2 が放出されることにより重量減少が起こり、810°C 付近において BaCO_3 の転移に起因するとみられる吸熱ピークが現れる¹³⁾。オクテル酸塩や共沈法で作製した炭酸塩を出発物質とした場合も 800°C 以上での振舞いは同様である¹⁴⁾。

Y-Ba-Cu-O 系の超伝導体は、Fig. 2 で示したように酸素の欠損したペロブスカイト構造である。平衡論

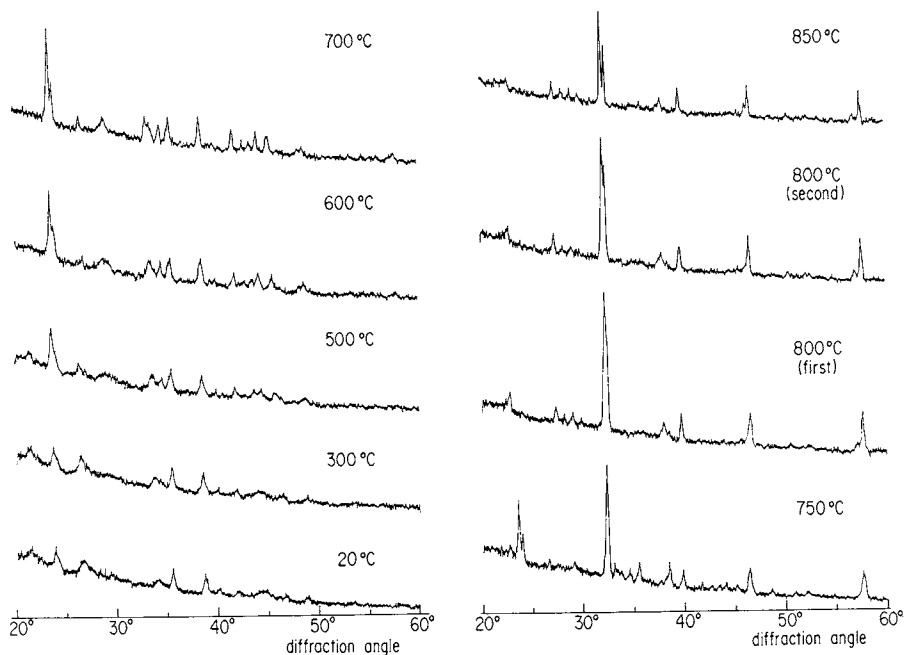


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of precursor obtained by heating oxalate of Y, Ba, and Cu (atomic ratio 1:2:3) at indicated different temperatures.

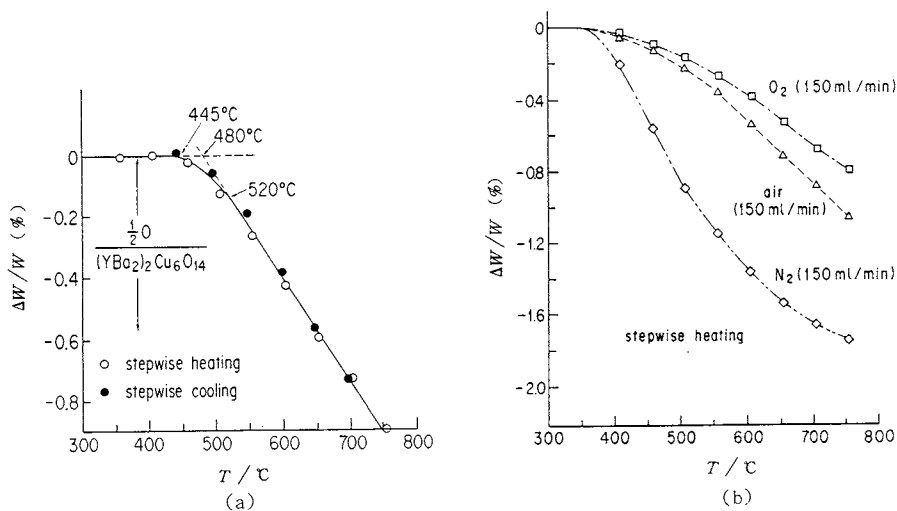


Fig. 5 Oxygen absorption of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ at different temperatures by stepwise temperature change. The ordinate is the weight change from that at ambient temperature. (a) in air; heating (○) and cooling (●). (b) under gas flow; heating.

的には、酸素の量は酸素分圧と温度によって定まる。TGが最も簡便に酸素量を調べる手段となるため、多くの研究者によってTGが行われた^{11, 15~18)}。

その結果は互いによく一致しており、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ を昇温すると、400°C以上で酸素が抜け出し、それに伴う重量減少が観測される。窒素雰囲気中で昇温した場合には、酸素雰囲気中、あるいは空気中での昇温に比べ、酸

素の抜ける量が多い。また、酸素雰囲気及び空気中で温度を十分ゆっくり下げると、重量はもとに戻り、酸素が再び侵入したことが確認される。Fig. 5¹⁸⁾は温度をステップワイズに変えたときのTGの結果を示したものである。

窒素中で昇温し、同じ雰囲気中で降温した場合には、重量減少は回復しない。このことを利用すると、酸素量

をコントロールした試料を作ることができる¹⁹⁾。酸素の過剰に抜けた試料を空気中あるいは酸素中で加熱すると、240~300℃付近になると徐々に酸素が入り重量が増加するが、400~450℃以上で再び重量減少が起こる¹⁸⁾。したがって、約300℃以上では酸素の出入りの速度は十分速いが、それ以下の温度では速度論的に酸素の出入りは難しいということができよう。

超伝導体の酸素の量をTGにより決定することも行われている¹⁴⁾。YBa₂Cu₃O_{7-δ}を高温で水素還元すると、Y₂O₃、BaO、およびCuとなる。したがって、重量減少を測定することにより、酸素量が一義的に定まることになる。

Gallagher¹⁹⁾は酸素分圧(P_{O₂})を変えてTGを行った。結果をlog P_{O₂}と1/Tの関係としてプロットすると直線となり、その傾きから酸素の出入りの活性化エネルギーが求められた(Fig.6)。斜方晶-正方晶相転移を境として傾きがわずかに変化している。Kishioら²⁰⁾も同様の測定を行い、相転移の起こる組成の付近でdδ/dTが極大を持つことを見出している。転移に伴う熱量変化は、酸素の出入りによる熱量変化に比べて小さいため決定されていない。

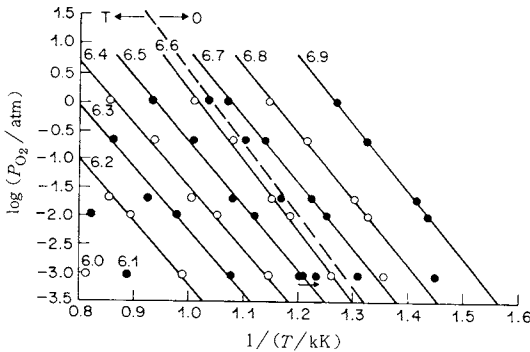


Fig. 6 Isocompositional plots of YBa₂Cu₃O_{7-δ}, log P_{O₂} versus reciprocal temperature.

YBa₂Cu₃O_{7-δ}を昇温すると、810℃付近に吸熱ピークの見られることがある。このピークは多くの場合炭酸バリウムの転移に起因すると思われる。この吸熱ピークは、よい超伝導体できていないときに現れることがある。したがって、この温度範囲でのピークを観測することにより品質管理ができる可能性もある。

970℃付近にも共融混合物に起因すると思われる吸熱ピークが見られる^{11,21)}。Nevrivaら²¹⁾によれば、さらに温度を上げると999℃に大きな吸熱ピークが見られ、この温度でYBa₂Cu₃O_{7-δ}は分解してY₂BaCuO₆とBaO、CuOになる。昇温を1050℃にとどめればこの分解反応は可逆であり、試料は超伝導性を保持するという。酸素

中でさらに温度を上げると分解はさらに進み、1350℃まで昇温した試料は818℃に分解生成物の共融点を持つようになる。

以上の熱分析の結果から明らかのように、スパッターやCVDのような方法によらずペロブスカイトを形成するには750から800℃の温度が最低必要である。温度の高い方が反応速度は大きい、965℃以上で焼結すると部分融解が起こり、均一組成の試料ができなくなるおそれがある。一般には焼結温度は950℃が適当と考えられているが、TG-DTAの結果はこれを裏付けるものである。

また、高温からクエンチした試料は酸素量が少なく超伝導体としての性能が低下するが、400℃以上での酸素量の減少を示すTGの結果から明らかのように、400℃付近まで徐冷して酸素を十分取り込むことが性能の向上につながる事が分かる。

4. 超伝導体の熱容量測定

よく知られているように、電気抵抗が0になることは、超伝導性の必要条件ではあるが十分条件ではない。完全反磁性すなわちマイスナー効果をとらえる必要があった。これは米国材料学会(MRS)1986年秋季会議において、はじめて公表された²²⁾。

こうしてBednorzとMüller¹⁾が最初“Possible…”と表現した新超伝導体は確かなものとなったが、さらに重大な問題が残っていた。それはこの超伝導性がセラミックス粒子の界面のみに現れるものか、バルクな性質であるのかという問題である。界面現象であるとの主張^{23,24)}もいくつか見られたが、バルクな性質ならば超伝導相転移による熱異常が観測されるはずであるとして、1986年秋頃から世界的に精力的な努力がなされた模様である²⁵⁾。磁化率測定では、ピンニング効果やスクリーニング効果で定量性が損なわれるが、熱容量測定では、超伝導相転移による熱異常の大きさは確かに関与する電子の数に比例する。ここに熱容量測定が重要なキャストリングボートを握ることとなった。

しかし最初は、熱容量測定で熱異常がとらえられないとの報告^{26~29)}が相次いだ。この理由は、おそらく初期の頃の試料が良くないものであったことによるのであろうが、もう一つ測定精度の問題がある。一般に金属の熱容量(C_p)は極低温では次式のように近似される。

$$C_p = \gamma T + aT^3 \quad (1)$$

また2次相転移である超伝導相転移では、BCS理論によれば次式で表される熱容量ジャンプがある。

$$\Delta C_p = 1.43 \gamma T_c \quad (2)$$

ところが30K付近では、T³に比例する格子熱容量の寄

与が非常に大きくなり、電子の寄与は相対的に小さくなる。そのため、この電子熱容量における熱異常を検出するためにはきわめて高精度の測定が必要となるのである(90K級の場合は、格子熱容量が古典値に近づいており、電子の寄与が相対的に大きくなる。このため、むしろ熱異常の検出が容易である)。著者ら³⁰⁾が1986年12月に $\text{La}_{1.85}\text{Ba}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$ で見出した熱異常をFig.7に示す。超伝導成分が2/3程度の試料ではあるが、熱異常は感度の良いデバイ温度に変換してやっと認められるほどである。

一方、焼成条件の向上と精度の高い熱容量測定を行う努力があり、1987年2月には超伝導相転移による熱異常が検出された^{31~34)}。筆者ら³⁴⁾も同じ頃 $\text{La}_{1.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_{4-\delta}$ について熱異常をとらえた。得られた電子熱容量(C_e)をFig.8に示す。この頃から新超伝導体のバルク性は広く受け入れられるようになり、他の物性測定も数多く報告されはじめた。また1987年4月には、90K級の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ について明瞭な熱容量のジャンプが観測されるに至り^{35,36)}、それは疑う余地のないものとなった。

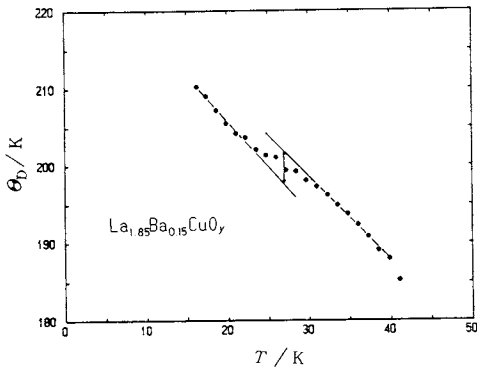


Fig. 7 Debye characteristic temperature(θ_D) corresponding to the measured heat capacities of $\text{La}_{1.85}\text{Ba}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$, assuming 6N degrees of freedom ($T_c = 27$ K).

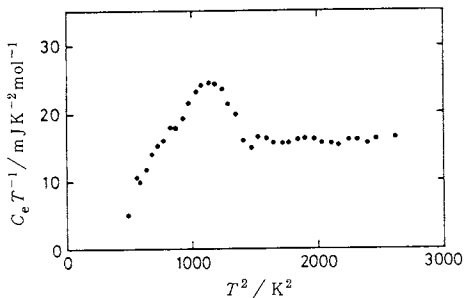


Fig. 8 Electronic heat capacities (C_e) of $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$.

熱容量測定の際に重要な役割は、超伝導相転移現象の理論的な理解を決定づけることである。(2)式で表されるように、熱容量のジャンプ量はモデルを左右する。筆者ら³⁷⁾の最近の測定では、同じ90K級の $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ではFig.9に示すような結果が得られ、 ΔC_p はさきの $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の場合の2倍となった。また超伝導相では極低温の熱容量について、 C_p/T vs. T^2 のグラフが $T \rightarrow 0$ で原点に向かうことが期待されるが、これまでにそのような結果は得られていない。Fig.10にDecrouxら³¹⁾の結果を示す。他にも磁性イオンの効果³⁸⁾や、磁場効果³⁹⁾など熱容量測定が果たすべき責任はきわめて高い。現在、物理的および化学的に純度の高い試料について、精密な物性測定が要請されているゆえである。

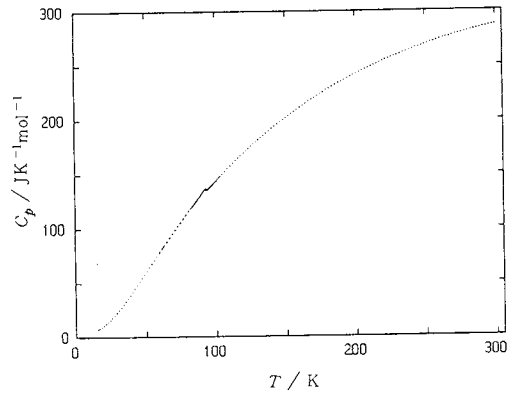


Fig. 9 Measured molar heat capacities of $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

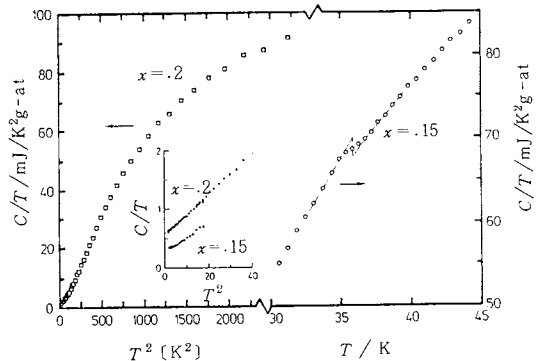


Fig. 10 Heat capacities of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$. Left part: sample with $x=0.2$, from 1 to 50K; no anomaly is seen at $T_c=25$ K. Right part: sample with $x=0.15$; $T_c=36$ K. Inset: data below 7K in samples with $x=0.15$ and 0.2 showing linear terms (0.27 and 0.58 mJ K^{-2} g-at, respectively). N.B. 1 mol = 7 g-at).

また熱容量測定については、このような基礎科学の面ばかりでなく、応用面でも重要であり、もし簡便に測定することができるならば、キャラクターゼーションのための最も信頼できる指標を与え得るものとなる。この点についてはACカロリメトリーがとくにすぐれていると言える。新超伝導体は湿潤雰囲気中で劣化しやすいことが知られているが、これがAC法により熱異常の減少としてとらえられている⁴⁰⁾。

5. その他の熱物性測定

材料として新超伝導体を見るとき、熱膨張率の測定はとくに重要である。どのようなデバイスができたとしても、液体窒素温度までの熱サイクルで、基板からはがれるようなことがあってはならないからである。これには結晶構造解析を温度を変えて行う¹⁰⁾ことで得られる格子定数の温度変化ばかりでなく、バルクでの測定が実用上は重要である⁴¹⁾。

熱伝導率の測定についても何件かの報告がある^{42~44)}。YBa₂Cu₃O_{7-δ}の常伝導状態での熱伝導率は温度とともに僅かに減少し、フォノンの寄与がきわめて大きい。Jezowskiら⁴⁴⁾は、全熱伝導率のうち電子の寄与は約20%であると報告している。超伝導状態でのフォノンの寄与はさらに大きくなると考えられている。Bayotら⁴²⁾は、熱伝導率の測定結果を基に、強い電子-フォノン相互作用が超伝導に関与している可能性を指摘している。実用的な意味からは、熱伝導率は熱容量とともに超伝導体の安定性に関係した重要な物性値である。焼結体の場合、焼成条件の違いにより空孔率などが大きく変動し、熱伝導率の値が試料により大きく異なる可能性があることに注意する必要がある。その他にも熱電能の測定^{45,46)}などが試みられている。

6. おわりに

以上簡単に紹介したように、酸化物高温超伝導体の研究開発において、超伝導機構の解明、製造プロセスの検討などに熱重量測定や熱容量測定を始めとする熱測定が有効に利用されてきた。また、品質管理への応用も考えられるようになってきている。熱伝導率、熱膨張率などの熱物性値の測定も徐々に行われているが、新超伝導体の実用化が近づくにつれ、これらの熱物性値測定の必要性はますます高まっていくものと思われる。

最近入手した情報によれば、9月下旬に開催されるNATAS Conference (北米熱分析学会)において、酸化物高温超伝導体の熱分析に関する10件の報告がなされることになっている。最後にプログラムを紹介するとともに、これを送付して頂いたAT & T Bell Laboratoriesの

Dr. P. K. Gallagher に謝意を表する。

16TH ANNUAL NATAS CONFERENCE PROGRAM
SEPTEMBER 27-30, 1987
Capital Hilton
Washington, D.C.

SESSION ON SUPERCONDUCTIVITY:

PLENARY LECTURE: APPLICATIONS OF THERMAL ANALYSIS TO HIGH TEMPERATURE SUPERCONDUCTING SYSTEMS, P.K. Gallagher (AT&T Bell Labs).

DTA AND THERMOGRAVIMETRIC STUDIES OF HIGH T_c SUPERCONDUCTING CERAMICS, L.P. Cook, C.K. Chiang, F. Beech and R.S. Roth (National Bureau of Standards, Ceramics Div.).

KINETICS OF OXYGEN INCORPORATION IN THE YBaCuO SYSTEM, P.J. Nigry, D.S. Ginley, E.L. Venturini, B. Morosin and J.F. Kwak (Sandia National Labs).

THERMOGRAVIMETRIC REDUCTION AND REOXIDATION STUDIES OF PEROVSKITE-TYPE OXIDES, K.R. Poeppelmeier (Northwestern University).

TGA/EGA AND STRUCTURAL STUDIES OF HIGH T_c OXIDE SUPERCONDUCTORS, P.K. Davies, A.R. McGhie, G. Stuart, R.L. Ehrenkauffer, D. White, C. Lee, R. Yu and P. Chaikin (Univ. of Penna.).

REVERSIBLE OXYGEN GAIN/LOSS IN Ba-Y-Cu-O CERAMICS UP TO 700°C, C.K. Chiang, L.P. Cook, S.S. Chang and R.S. Roth (Nat. Bureau of Standards, Ceramics Div.).

OXIDATION KINETICS OF HOT-PRESSED Ba₂YCu₃O₇, W.F. Hammetter, T.M. Neidt and R.E. Loehman (Sandia National Labs).

OXYGEN STOICHIOMETRIES IN CUPRATE PEROVSKITE, D.W. Murphy, S.A. Sunshine, S.M. Zahurak and L.F. Schneemeier (AT&T Bell Labs).

THERMOANALYTICAL STUDY OF THE SUPERCONDUCTING COMPOUND Ba₂YCu₃O₇ ±x, J.E. Shelby, R.L. Snyder, A. Bhargava, J.J. Simmins, N.L. Corah, P.H. McClusky and C. Sheckler.

SUPERCONDUCTIVITY, STRUCTURE AND OXYGEN STOICHIOMETRY IN Ba₂YCu₃O₇, B.W. Veal, J.B. Jorgensen, J.W. Crabtree, W.K. Kwok, A. Unezawa, L.J. Owicki and A.T. Paulikas (Argonne National).

文 献

- 1) J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Z. Phys.* **B64**, 189 (1986).
- 2) M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 908 (1987).
- 3) Z. X. Zhao, L. Q. Chen, Q. S. Yang, Y. Z. Huang, G. H. Chen, R. M. Tang, G. R. Liu, C. G. Cui, L. Chen, L. Z. Wang, S. Q. Guo, S. L. Li, J. Q. Bi, *Kexue Tongbao* **33**, 661 (1987).
- 4) S. Hikami, T. Hirai, S. Kagoshima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L314 (1987).
- 5) 内田慎一, 田島節子, 北沢宏一, 田中昭二, 固体物理, **20**, 955 (1985).
- 6) M. Onoda, S. Shamoto, M. Sato, S. Hosoya, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L363 (1987).
- 7) K. Kishio, O. Nakamura, K. Kuwahara, K. Kitazawa, K. Fueki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L694 (1987).

- 8) F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, N. Watanabe, T. Nishikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L649 (1987).
- 9) M. A. Beno, L. Soderholm, D. W. Capone II, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen, J. D. Grace I van, K. Schuller, C. U. Segre, K. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 57 (1987).
- 10) J. J. Capponi, C. Chaillout, A. W. Hewat, P. Lejay, M. Marezio, N. Nguyen, B. Raveau, J. L. Soubeyroux, J. L. Tholence, R. Tournier, *Europhys. Lett.* **3**, 1301 (1987).
- 11) T. Ozawa, A. Negishi, R. Sakamoto, Y. Takahashi, H. Ihara, *Thermochim. Acta*, in press.
- 12) A. Negishi, R. Sakamoto, M. Kamimoto, Y. Takahashi, T. Ozawa, *Thermochim. Acta*, to be published.
- 13) 坂本龍二, 根岸 明, 小沢丈夫, 高橋義夫, 神本正行, 第23回熱測定討論会(1987, 広島).
- 14) 根岸 明, 坂本龍二, 小沢丈夫, 高橋義夫, 神本正行, 第23回熱測定討論会(1987, 広島).
- 15) P. K. Gallagher, H. M. O'Bryan, S. A. Sunshine, D. W. Murphy, *Mater. Res. Bull.* **22**, 995 (1987).
- 16) M. Oda, T. Murakami, Y. Enomoto, M. Suzuki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L804 (1987).
- 17) A. Ono, T. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L825 (1987).
- 18) H. Nozaki, Y. Ishizawa, O. Fukunaga, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1180 (1987).
- 19) P. K. Gallagher, *Advanced Ceramic Materials* **2**, 632 (1987).
- 20) K. Kishio, J. Shimoyama, T. Hasegawa, K. Kitazawa, K. Fueki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1228 (1987).
- 21) N. Nevriya, E. Pollert, J. Sestak, A. Triska, *Thermochim. Acta*, submitted.
- 22) 北沢宏一ら(東大工), 私信.
- 23) R. Wappling, O. Hartmann, J. P. Senateur, R. Madar, A. Rouault, A. Yaouanc, *Phys. Lett.* **A122**, 209 (1987).
- 24) L. E. Wenger, J. T. Chen, G. W. Hunter, E. M. Logothetis, *Phys. Rev.* **B35**, 7213 (1987).
- 25) 高重正明(明星大), 私信.
- 26) M. EReeves, T. A. Friedmann, D. EM. Ginsberg, *Phys. Rev.* **B35**, 7207 (1987).
- 27) M. B. Maple, K. N. Yang, M. S. Torikachivili, J. M. Ferreira, J. J. Neumeier, H. Zhou, Y. Dalichaouch, B. W. Lee, *Solid State Commun.* **63**, 635 (1987).
- 28) E. Zirngiebl, J. O. Willis, J. D. Thompson, C. Y. Huang, J. L. Smith, Z. Fisk, P. H. Hor, R. L. Meng, C. W. Chu, M. K. Wu, *Solid State Commun.* **63**, 721 (1987).
- 29) Y. Maeno, Y. Aoki, H. Kimimura, J. Sakurai, T. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L402 (1987).
- 30) K. Kitazawa, et al., unpublished.
- 31) M. Decroux, A. Junod, A. Bezinge, D. Cattani, J. Cors, J. L. Jorda, A. Stettler, M. François, K. Yvon, Ø. Fischer, J. Muller, *Europhys. Lett.* **3**, 1035 (1987).
- 32) B. D. Dunlap, M. V. Nevitt, M. Slaski, T. E. Klippert, Z. Sungaila, A. G. Mckale, D. W. Capone, R. B. Poeppel, B. K. Flandermeyer, *Phys. Rev.* **B35**, 7210 (1987).
- 33) A. P. Ramirez, B. Batlogg, G. Aeppli, R. J. Cava, E. Rietman, *Phys. Rev.* **B35**, 8833 (1987).
- 34) K. Kitazawa, T. Atake, M. Sakai, S. Uchida, H. Takagi, K. Kishio, T. Hasegawa, K. Fueki, Y. Saito, S. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L751 (1987).
- 35) K. Kitazawa, T. Atake, H. Ishii, H. Sato, H. Takagi, S. Uchida, Y. Saito, K. Fueki, S. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L748 (1987).
- 36) A. Junod, A. Bezinge, T. Graf, J. L. Jorda, J. Muller, L. Antognazza, D. Cattani, J. Cors, M. Decroux, Ø. Fischer, M. Banovski, P. Genoud, L. Hoffmann, A. A. Manuel, M. Peter, E. Walker, M. Francois, K. Yvon, *Europhys. Lett.* in press.
- 37) 阿竹 徹, 斎藤安俊, 第23回熱測定討論会, 2207 A (1987, 広島).
- 38) J. C. Ho, P. H. Hor, R. L. Meng, C. W. Chu, C. Y. Huang, *Solid State Commun.* **63**, 711 (1987).
- 39) N. E. Phillips, R. A. Fisher, S. E. Lacy, C. Marcenat, J. A. Olsen, W. K. Ham, A. M. Stacy, L. T.-18 (1987, Kyoto).
- 40) 岸 証(真空理工), 私信.
- 41) H. M. O'Bryan and P. K. Gallagher, *Advanced Ceramic Materials* **2**, No. 3B, 640 (1987).
- 42) V. Bayot, F. Delannay, C. Dewitte, J-P. Erauw, X. Gonze, J-P. Issi, A. Jonas, M. Kinany-Alaoui, M. Lambrecht, J-P. Michenaud, J-P. Minet, L. Piraux, *Solid State Commun.*, submitted.
- 43) J. J. Freeman, T. A. Friedmann, D. M. Ginsberg, J. Chen, A. Zangvil, 私信.
- 44) A. Jezowski, J. Mucha, K. Rogacki, R. Horyn, Z. Bukowski, M. Horobowski, J. Rafatowicz, J. Stepien-damm, C. Sutkowski, E. Trojnar, A. J. Zaleski, J. Klamut, *Phys. Lett.* **A122**, 431 (1987).
- 45) J. R. Cooper, B. Alavi, L-W. Zhou, W. P. Beyermann, G. Gruner, *Phys. Rev.* **B35**, 8794 (1987).
- 46) M. F. Hundley, A. Zettl, A. Stacy, M. L. Cohen, *Phys. Rev.*, **B35**, 8800 (1987).