

CURRENT STATUS AND DEVELOPMENT OF HIGH-T_c OXIDE SUPERCONDUCTORS

K. Kishio, T. Hasegawa, K. Kitazawa and K. Fueki

Department of Industrial Chemistry

Faculty of Engineering, University of Tokyo

ABSTRACT

A brief history of high-T_c oxide superconductors is reviewed. The current status of the development is discussed mainly from a chemist's point of view. While these superconductors are quite attractive materials of the future, substantial research efforts and developments will be necessary to make them into practical materials.

高温超伝導酸化物開発の現状

昨年末、La-Ba-Cu-O系における約30Kの超伝導が確認されたのを契機として、急速に進展した酸化物系高温超伝導の開発競争はとどまるところを知らず、最近では室温超伝導体発見のニュースさえ伝えられている。少なくとも90K級の物質については安定なバルク超伝導体であることが確認されているが、これらについても実用材料開発としてのブレークスルーがあったとみなすにはまだ時期尚早かも知れない。講演では以下のような題目について基礎研究の立場からの考えを述べたい。

[1] 酸化物系高温超伝導体発見の経緯

(La_{1-x}Ba_x)₂CuO₄ (30K級) に続いて、(La_{1-x}Sr_x)₂CuO₄ (40K級) の発見が探索競争に火を付け、ほどなくLnBa₂Cu₃O₇ (Ln=Yならびに各種希土類元素、いずれも90K級) が発見されてきた。最近の100K以上の物質も含めすべてペロブスカイト型結晶構造を基本とする酸化物である。

[2] 明らかになって来た物性

電気伝導が二次元方向に起こりやすく異方性の強い物質であるとともに、酸素組成の不定比性が大きく物性がこれにより大きく影響されることが明らかになっている。高温超伝導のメカニズムについては理論も確立していない。

[3] 実用材料開発に向けての問題点と課題

単結晶薄膜の合成がなされ、薄膜についてはプロトタイプのデバイス作成が考えられ始めている。線材として用いるには臨界電流、臨界磁場を大幅に向上させねばならない。

[4] 室温超伝導体確立への期待

これまでに主張されている100K以上の超伝導は残念ながら、超伝導の確認に通常必要とされる要件のいずれをも満足に達成していない。再現性とともな、追試が可能で安定な物質に関しての報告を期待したい。

酸化物高温超伝導体

岸尾光二・長谷川哲也・北沢宏一・笛木和雄

酸化物超伝導体が今日のような話題を集めることになろうとは誰が予測し得たであろう。1986年IBMチューリヒ研究所で酸化物混合相で高温超伝導の可能性が4月に指摘され、11月に東京大学工学部グループによりそれが確立されると、この衝撃は世界に伝播して、翌年2月には液体窒素温度をも超す超伝導体が発見された。このような発見は、物理、化学などの基礎学問分野に新領域を開いたのみならず、エネルギー、運輸、エレクトロニクスなどの応用分野において変革が起こるであろうことを予感させる。

1. 酸化物超伝導体の新たな発展^{1)~3)}

これまでに酸化物超伝導体なかったわけではない。典型例としてブロンズ型の K_xWO_3 (臨界温度 T_c は最高 9 K)⁴⁾、スピネル型の $LiTi_2O_4$ (13.7 K)⁵⁾、ペロブスカイト型の $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ (13 K)⁶⁾ などがあつた。当時の臨界温度の最高は 23 K (Nb_3Ge) であつたから、酸化物超伝導体の研究はさほど注目を集めることもなく、少数の研究者によって行われていた。しかしながら、最近になって伝導電子濃度の低い変わった超伝導体として、酸化物超伝導体にも興味注がれるようになってきていた⁷⁾。

上記と似た事情をもつ系で、ペロブスカイト類似型構造を有する物質として登場してきたのが、ここで主に紹介する酸化銅を主成分として

含む一群の高温超伝導体である^{1)~3)}。IBMチューリヒグループは1986年1月頃より、Ba-La-Cu-O系混合相酸化物が、還元処理によって30~35K付近以下の温度で抵抗の急減を示すことを見だし、4月に論文を提出した⁸⁾。この論文は、そのままでは注目されるに至らなかった。その理由は、これまでも、高温から抵抗の急減を示し、超伝導ではないかと報告されながら、日の目を見ずじまいの物質が数多くあつたからである⁹⁾。

超伝導が確認されるためには、抵抗率がゼロとなること、その温度が磁場下で下降すること、マイスナー効果と呼ばれる大きな反磁性が観測されること、などがまず必要である。これらをはっきり示し、超伝導相が何であるかを確立したのが、11月から12月初旬にかけての東大グループであつた^{10), 11)}。彼らの同定した超伝導相の結晶構造を図1(a)に示す。このニュースは米国の学会他での臨時講演を通じて全世界に広がり¹²⁾、多くの研究者がこの分野に参入し、現在では数千人の規模に達すると推定される。実はIBMグループも10月に反磁性効果の観測をしていたが¹³⁾、これが公に知られたのは上記ニュースが伝わった後であつたといういきさつがある。また東大グループは還元処理せずに、むしろ酸化雰囲気焼成が有効であることを示し、以降「セラミックス超伝導体は空気中で誰にも簡単に作れる」という状況が出現した。

Kohji KISHIO, Tetsuya HASEGAWA, Koichi KITAZAWA and Kazuo FUEKI (Faculty of Engineering, University of Tokyo): High T_c Oxide Superconductors

Key-words: Superconductivity, Perovskite, Oxide

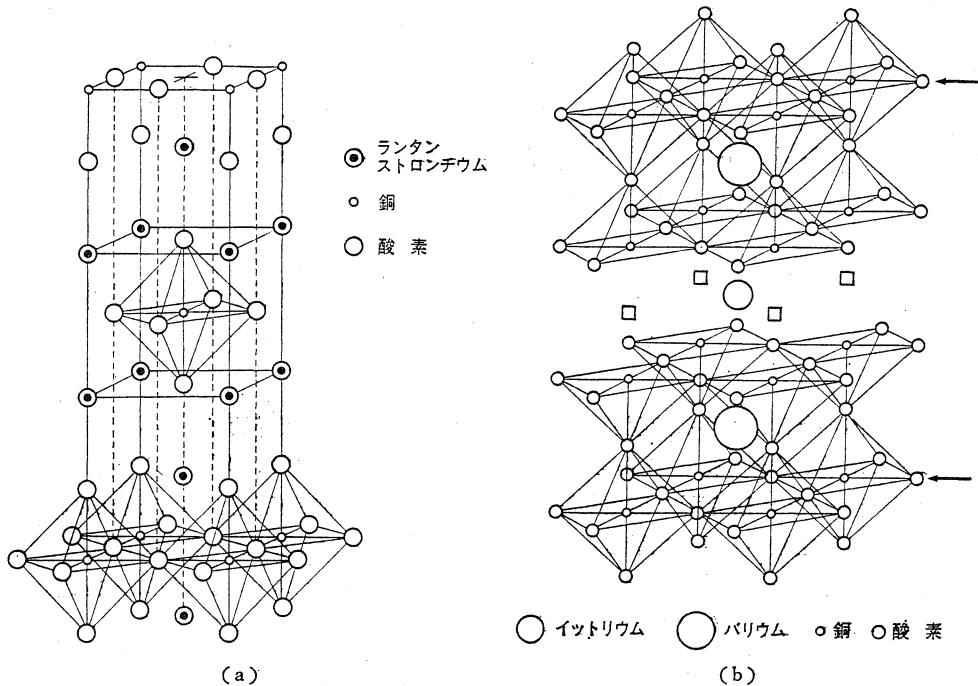


図1 酸化物高温超伝導体の結晶構造

- (a) 正方晶 K_2NiF_4 型構造で $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$ など。Sr サイトは Ba 又は Ca で置換される。
 (b) $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ の結晶構造。Y と Ba とはそれぞれ c 軸 (図の上下方向) に垂直な ab 面内で層状に配列し、Ba 層が Y 層をサンドイッチする層単位の構造となる。酸素は Y 面上の四角形で表した位置で 100% 欠落し、矢印で示した Cu-O 面内で約 50% 欠落する (ベル研究所, 無機材質研究所・筑波大学・高エネルギー研究所などによる)。

2. 液体窒素超伝導体への道

Ba-La-Cu-O 系で 30K 級超伝導体が確立したとなると、研究の方向はその物性を明らかにし高温超伝導のメカニズムを探ろうとするものと、Ba や La を他の類似イオンで置換して更に新たな超伝導体を探索しようとするものの二通りに分かれた。

12月中旬, 東大グループは Ba を Sr, あるいは Ca で置換した系でそれぞれ 40K 級, 20K 級の超伝導体を得られることを発見し¹⁴⁾, 高臨界温度へ向けての錬金術的なアプローチが活発化した。

12月末から翌年2月にかけて, これらの物質の T_c がその組成と調製条件を変えることで上昇することが連日のように新聞報道で伝えられた。しかしながら, 抵抗率がゼロとなる温度は上昇しなかった。

1987年2月になってブレイクスルーが生じ

た。アラバマ大学・ヒューストン大学合同チームによって, 90K を超す超伝導体「X」が発見されたからである¹⁵⁾。この温度は, それまで超伝導研究者が「夢のまた夢」と考えていた液体窒素温度 77K を超すものであったから, 大変衝撃的なニュースとして受け取られた。

このニュースが16日に伝えられるや, 21日には東大教養学部より同様の発表があり¹⁶⁾, それは「Y」とされた。更に25日には中国科学院でも同様の発見があり, その物質は Y-Ba-Cu-O 系であることが伝えられた。3月に入り, 物質 X と Y とはともに中国と同一の物質系であることが公にされた。

2月下旬より3月にかけて, 日米を中心にこの物質系に含まれる超伝導物質の同定とその構造解析が活発化した。当初, 「新超伝導体 X の色は緑」とされていたが, このような研究の中で緑色の相は混在する非超伝導相 Y_2BaCuO_5 であり, 90K 級超伝導を与えるのは黒色の $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ であることが判明した。図2は擬3元

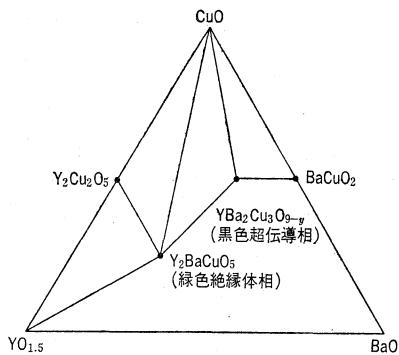


図 2 Y-Ba-Cu-O 系の相図

(アルゴン国立研究所, ノースウェスタン大学などから提案されたもの, 1987年3月18日 米国物理学会春季年会)

系の相図を示す。

90K 級超伝導体であることが判明した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6-y}$ は, その組成から 1・2・3 (ワン・ツー・スリー) 構造と呼ばれ, Y, Ba, Cu の組成比はかなり狭い範囲 (パーセントの桁以下) でしか均一相とならない。しかも, この組成の物質は温度と雰囲気条件により, 微妙に三つの相に変態を示す。これらの3相は, 超伝導にならない正方晶 ($a_0=3.87 \text{ \AA}$, $c_0=11.58 \text{ \AA}$), 90K 超伝導体となる斜方晶 I ($a_0=3.822 \text{ \AA}$, $b_0=3.899 \text{ \AA}$, $c_0=11.657 \text{ \AA}$), 60K 級超伝導体となる斜方晶 II ($a_0=3.840 \text{ \AA}$, $b_0=3.882 \text{ \AA}$, $c_0=11.756 \text{ \AA}$) であると, 東京大学物性研究所の石川, 武居らは主張している¹⁷⁾。

この微妙さのゆえに, そして酸素の含有量が調製条件により大きくずれるために, 各研究者の試料間には差違が生じ, 結晶構造や物性測定にも問題を残している。

3. 100 K 以上の超伝導は存在するの

上記の研究の進行の中で, 各国の多くの研究者から 170K, 230K, 更には室温超伝導といったニュースが伝えられ (2~4 月), 事態は再び混乱した。その多くは, 高温での抵抗の急減を観測したもので, 1986年4月の IBM グループの Ba-La-Cu-O 系での観測と同レベルのものである。中にはジョセフソン効果的な現象を高

温で観測したとするものもあるが, 信頼度は更に低い。

筆者らの研究室でも同様な抵抗急減現象を時折観測しているが, 超伝導との関わりについては慎重な態度をとっている。その理由は, 抵抗急減の観測は, 多くの場合, 測定用電極の試料との接続の異常, 試料内の不均質性などに関連しているからで, 測定上の問題である可能性の方が高いからである。完全反磁性と抵抗ゼロの観測とがなされ, その再現性が第三者によって確認されるまでは, 超伝導体としての資格は得られない。

もちろん, 今後ともより高い T_c を求めている基礎研究は続行されるべきであり, またペロブスカイトには種々の派生構造や積層欠陥があることから, 長期的に研究が進められるべきであろう。しかしながら, 材料開発の立場からすれば, 当面は 90K 級超伝導体の実用化に注目が払われるべきであり, 仮にそれ以上の高温超伝導体が出現しても, 物質としての作りやすさや安定性に問題がありそうなことを考慮しておく必要がある。

4. 磁性超伝導体の出現

90K 級超伝導体「X」が話題となっていた頃, 幾つかの研究グループで La を他の 14 個の希土類元素で置き換える実験が進められていた。完全反磁性という超伝導体の性質ゆえに, 超伝導体にとって磁性原子の存在は有害である。このため, 当初は, たとえ超伝導体を得られても臨界温度はかなり低いであろうことが予想された。2月下旬から3月にかけて, Ln-Ba-Cu-O 系 (Ln は種々の磁性モーメントを有する希土類イオン) が, 次々と超伝導になることが分子科学研究所¹⁸⁾, 東京大学教養学部¹⁹⁾, 東京大学工学部²⁰⁾などのグループにより発見された。驚くべきことには, Yb, Tm, Er, Ho など, いずれの系についても, 非磁性の Y 系とほぼ同一の 90K 級超伝導体を得られることが判明したことである²¹⁾。岸尾らはそこで, 分離の困難な希土類を, 未分離のままの原料として用いても

高臨界温度の超伝導体が得られることを期待して実験を行い、重希土系酸化原料を用いて 93 K, 中希土系では 85 K でゼロ抵抗を確認した²²⁾.

筆者らが磁性超伝導体に注目する理由は以下のとおりである。まず、磁性イオンと超伝導との関連についての学問的な興味がある。次に、これまでの他の超伝導体の研究で、臨界磁場や臨界電流の向上することが知られている点である。しかも、今回の 90 K 級超伝導体では臨界温度を損なうことなく、磁性イオンを含有させることができる点が注目に値すると考える。この点については、いずれ近いうちに実証データが出されるであろう。

5. 薄膜化と線材化の努力

実用材料として本超伝導体を用いるためには、電子素子用には薄膜化の技術が、電力用には線材化の技術が重要である。2 月中旬には東京大学工学部・鯉沼らがまず 40 K 級の La-Sr-Cu-O 系について、スパッター法による薄膜製造に成功したことを報じ²³⁾、3 月以降になると日米の多くの研究によって Y-Ba-Cu-O 系についても薄膜製造についてのニュースが報じられた。スパッター法に加えて、電子ビーム蒸着法も IBM ワトソン研究所やスタンフォード大学などから報じられている。既に La-Sr-Cu-O 系については、NTT 茨城電気通信研究所や松下電器より単結晶エピ薄膜の成功が伝えられているので、90 K 級超伝導体においてもエピ薄膜の製造は時間の問題であろう。今後の課題は、膜との反応や熱膨張を考慮した基板の選択と、経時劣化を防止するための処理条件の確立である。

ジョセフソン素子を意図した、極薄絶縁膜との関連は、まだ報告例がない。

線材については、テープ上に非晶質金属をコートして後に酸化する方法（東北大学金属材料研究所）、銅や他の合金シース中に酸化粉末を充填して線引きし、後に熱処理する方法（科学技術庁金属材料研究所、東芝、東北大学金属材料研究所）などが伝えられた。しかしながら、これらはいずれも臨界電流は小さく、実用

線材としては、臨界電流向上のために、より高度なセラミックスプロセスの手段がとられねばならないであろう。CVD や、ゾル-ゲル法、有機塩塗布法、高分子紡糸法、噴霧熱分解法など、これまでにセラミックス分野で培われてきたプロセス技術が、業界の枠を越えて検討される必要がある。

6. 結晶構造と電子構造

これまで発見された一連の酸化物高温超伝導体の結晶構造は 2 種類である。図 1 (a) は 40 K 級の²⁴⁾、図 1 (b) は 90 K 級の超伝導体のものである^{24), 25)}。その特徴は、いずれも CuO_n で表される配位多面体が、隅の酸素イオンを共有する層状の連結構造を有することである。しかも、この面内での Cu-O 結合間隔は、イオンの結合より予想される 2.1 \AA よりかなり短く、 1.9 \AA 程度になっており、共有結合の寄与がうかがわれる。一方、この層に垂直な c 軸方向の Cu-O 結合間隔は逆にかなり伸びている。これは Cu^{2+} イオンが典型的なヤーン・テラーひずみを示すイオンであることが大きく寄与していると考えられている。

電子伝導は層内 (x - y 面) の酸素イオンの方向に伸びる Cu の $d_{x^2-y^2}$ 軌道と、Cu の方向に伸びる酸素イオンの $2p_z$ 軌道との重なりによって生じる、2 次元正方格子状のネットワークに沿って生じる^{26), 27)}。Cu と O の軌道の重なりが少ないために、この伝導帯は狭く、そのため電子状態密度は大きい^{28), 29)}。また 2 次元正方格子状のネットワークでは、伝導体に半分まで電子が充填される準位で電子状態密度は発散的に増大し、電子系はスピン密度波、又は電荷密度波などを形成して安定化しようとする³⁰⁾。実際には Cu は 2 価の状態より少しずれて、フェルミ準位は半充填の位置より少し下がっていると考えられているが、系はスピン密度波の発生に近い状態にあり、これが高温超伝導と何らかの関わりをもつのではないかとする考え方が多くの理論家の関心を呼んでいる。

図 1 (a) の構造では、電子伝導面が 1 層ごと

に La と O よりなるイオン結合的な層によって隔てられているが、図 1 (b) の構造では三つの層の間に、*c* 軸に沿って -Cu-O-Cu-O- の連鎖構造があるため、三つの層はやや緊密に相関していると考えられる。このことは高温超伝導にとって何らかの有利な条件を与えていると思われるが、機構は明らかでない。福山らは可能性の一つとして、3 層構造の方が伝導電子にとってポテンシャルの周期性の乱れが少なく、その結果電子の局在化の傾向が少ないことが超伝導に有利との見方をしている³¹⁾。図 1 (a) では La と Sr とが同一サイト上に無秩序に配するのに対して、図 1 (b) では Y 層を Ba 層がサンドイッチするように規則的に並んでいる。

一方、図 1 (b) で酸素イオンのサイトは単位式量当たり 9 個ある。この状態はまさにペロブスカイト構造のままである。しかしながら、Cu の価数が 2 価とすると、 $Y_1Ba_2Cu_3O_{x-2}$ の組成式から x は 2.5 となり、3 割近くの酸素イオンが欠落していなければならない。この欠落サイトがどこであるかは諸説あるが、ベル研究所や無機材質研究所・筑波大学などのグループが提唱する図 1 (b) に示す説が有力である。すなわち、Y 層の酸素イオンはすべて欠落し、残りは二つの隣接する Ba 層間の Cu と O よりなる層から約 50% の酸素が欠落しているとするものである^{24), 25)}。

特に、後者のグループは、この 50% の欠落サイトは *b* 軸に沿って連鎖状に規則的に配列し、このために結晶は斜方晶にひずむとしている点が注目される。このモデルが正しければ、この層内では -Cu-O-Cu-O- が 1 次元的な連鎖構造をとることになり、その上下の 2 次元正方格子的な Cu と O の連結層によってサンドイッチされる構造をとるからである。すなわち、1 次元電子伝導面が、2 次元電子伝導面にサンドイッチされた 3 層単位の積層構造が形成されていることになり、電子構造として大変興味深いことになるからである。

低次元電子系には上記のようなスピン密度波や電荷密度波といった不安定性がつきものであるうえに、プラズモン機構や励起子機構のよう

な非 BCS 型超伝導機構が出現しやすい条件を与える。また、電子間の引力相互作用は必要なく、電子間のクーロン反発力、ないしスピン間相互作用によってクーパー対電子が形成されるという考え方もある。超伝導の機構に関しては、福山の解説があるので³¹⁾、ここではこれ以上述べない。

しかしながら、トンネルスペクトルから求められるエネルギーギャップが異常に大きいことが観測され³²⁾、また酸素の同位体置換が T_c に変化を与えないことが報告されるなど³³⁾、従来の BCS 理論では説明のつかない現象である可能性が指摘されている。

7. 物質としての問題点

これら酸化物超伝導体は比較的容易に作製できる。例えば $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$ は、 x が 0.08 付近が最適組成で、La は酸化物ないし炭酸塩、Sr は炭酸塩、Cu は CuO などの原料粉末を混合し、900°C 程度で仮焼成したのち、1100°C 程度で本焼成し、その後空气中で徐冷することによって得られる。この際、抵抗率は超伝導転移点付近で裾を引きやすいが、鋭い転移を得るには図 3 のように、酸素気流中での 600°C~800°C 程度のアニールが有効である³⁴⁾。この意義はまだ完全に分かっていないが、酸素のストイキオ

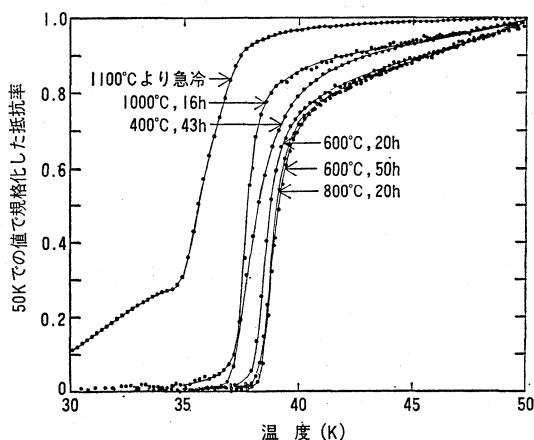


図 3 $(La_{0.92}Sr_{0.08})_2CuO_4$ の抵抗率の温度変化に対する酸素気流中でのアニールの効果

それぞれの試料は 1100°C で本焼成された後、図中の各温度、各時間でアニールの後急冷されたもの。

メトリーが超伝導と深く関わることを示すものである。

ヨードメトリーによる酸素定量からすると、 $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$ は、酸素アニールの後には、 $x=0.15$ 程度に達するまで、酸素の欠損がない。すなわち、 x の量に対応する分だけ Cu^{3+} が生成している。熱天秤の結果からは、空气中で $1100^\circ C$ に加熱すると、全酸素の約 1% 程度が欠損する³⁵⁾。

このような事情は $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ でより顕著に見られる。酸素気流中でゆっくり徐冷した試料中では $9-y$ の値は 6.93 程度である。これを酸素中で温度上昇しても、 $950^\circ C$ では 6.50 程度まで多量に酸素が抜ける³⁶⁾。Y系でも、酸素中でのアニールをしないと、抵抗率-温度曲線上での裾が見られ、かつ抵抗率の上昇が見られることから、酸素のストイキオメトリーが超伝導性に大きな効果をもつことは明らかである。

図 1 (b) の結晶構造において、Y層よりすべての酸素が欠落し、二つの Ba 層間より 50% の酸素が欠損すると、 $9-y=7$ となるはずである。上述の結果は、よくアニールされた試料でも、更に 0.07/9 程度の酸素が抜けていることを示唆するものである。この欠損サイトについてはまだ明らかでない。また、この時銅全体の約 72% が 2 価、28% が 3 価となっている。

高温 X線³⁷⁾、及び熱天秤の結果から³⁸⁾、酸素気流中では $670^\circ \sim 750^\circ C$ 程度で斜方晶から正方晶に相転移する。このことは、酸素が多量に抜けると、欠損サイトは無秩序に配列して正方晶となるが、欠損サイトがやや少なくなると、 c 軸に垂直な層内で a 軸と b 軸とに対して比等価になるように欠損サイトが規則配列することを示唆し、前述の結晶構造モデルと符号する。

一方、 $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$ では、炭酸塩との酸化物の粉末原料を混合して試料を作製する際、水を添加すると、その量に応じて試料中の超伝導相の体積分率が図 4 のように顕著に減少する³⁹⁾。得られる結晶相は、X線回折結果からは全く同様であるので、水は格子内に取り込まれて、超伝導を破壊する作用をしていると考えら

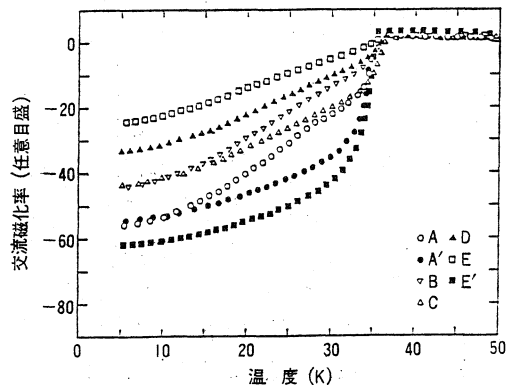


図 4 $(La_{0.92}Sr_{0.08})_2CuO_4$ の超伝導転移に対する原料粉末中の水の効果³⁹⁾

縦軸は試料を含むコイルのインダクタンスの変化分を示すもので、変化が大きいくほど超伝導体への転化率が大きいことを示す。全重量 7g の $La_2(CO_3)_3$, $SrCO_3$, CuO を混合し、室温で放置乾燥後に $900^\circ C$ で仮焼成 (11~25 時間)、再混合の後 $1100^\circ C$ で 22 時間本焼成したもの。初期の混合時に、A は無添加、B はエタノール、C はエタノールと 0.5 ml の水、D はエタノールと 1.5 ml の水、E は過剰の水、をそれぞれ添加した。A' と E' は、 10^{-4} 気圧に減圧して $900^\circ C$ で乾燥処理したもの。

れる。ただし、 $900^\circ C$ 程度までの固相反応が生じる以前の温度で乾燥を充分行うと、純粋な超伝導相が得られるといった微妙な関係にある。

一方、共沈法によって得たシュウ酸塩ではこのような問題がないなど、原料塩による差も見受けられる。 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ では、水分の効果はまだ良く分かっていない。

8. おわりに

本稿は、酸化物高温超伝導体の研究が急展開する状況の中で書かれたものであり、限られた学会誌の論文や送付されたプレプリントをもとにしている。この意味で、多くの有益な情報が欠落していることをお許し頂きたい。

文 献

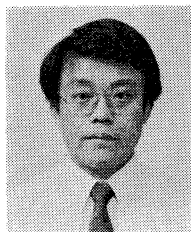
- 1) 北沢, パリティ, 2 [3] 61; 2 [5] 59 (1987).
- 2) 北沢, 岸尾, 長谷川, 笹木, 応用物理, 56, 605 (1987).
- 3) 北沢, 泉, 藤田, 前野, 鈴木, 村上, 日経ニューマテリアル, [5] 56-84 (1987).
- 4) 佐藤, 日本物理学会誌, 38, 290 (1983).
- 5) D.C. Johnston, *J. Low Temp. Phys.*, 25, 145 (1976).
- 6) 内田, 田島, 北沢, 田中, 固体物理, 20, 955 (1985).
- 7) 北沢, 機能材料, [1] 52 (1986).

- 8) J.G. Bednorz and K.A. Müller, *Z. Phys.*, **B 64**, 189 (1986).
- 9) 北沢, パリティ, **1** [7] 64 (1986).
- 10) S. Uchida, H. Takagi, K. Kitazawa and S. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, L 1 (1987).
- 11) H. Takagi, S. Uchida, K. Kitazawa and S. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, L 123 (1987).
- 12) A.L. Robinson, *Science*, **235**, 531 (1987).
- 13) J.G. Bednorz, M. Takashige and K.A. Müller, *Europhys. Lett.*, **3**, 379 (1987).
- 14) K. Kishio, K. Kitazawa, S. Kanbe, I. Yasuda, N. Sugii, H. Takagi, S. Uchida, K. Fueki and S. Tanaka, *Chem. Lett.*, **1987**, 429 (1987).
- 15) M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang and C.W. Chu, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 908 (1987).
- 16) S. Hikami, T. Hirai and S. Kagoshima, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, L 314 (1987).
- 17) 石川, 武居, 私信.
- 18) S. Hosoya, S. Shamoto, M. Onoda and M. Sato, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, L 325, L 456 (1987).
- 19) S. Hikami, S. Kagoshima, S. Komiyama, T. Hirai, H. Minami and T. Masumi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, L 347 (1987).
- 20) K. Kitazawa, K. Kishio, H. Takagi, T. Hasegawa, S. Kanbe, S. Uchida, S. Tanaka and K. Fueki, **26**, L 339 (1987).
- 21) 岸尾, 長谷川, 北沢, 笛木, 日エマテリアル, **5** [5] 特 12 (1987).
- 22) K. Kishio, O. Nakamura, K. Kuwahara, K. Kitazawa and K. Fueki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, L 694 (1987).
- 23) H. Koinuma, M. Kawasaki, M. Funabashi, T. Hasegawa, K. Kishio, K. Kitazawa and K. Fueki, *Appl. Phys. Lett.*, 印刷中.
- 24) T. Siegrist, S. Sunshine, D.W. Murphy, R.J. Cava and S.M. Zahurak, *Phys. Rev. B*, **35**, 7137 (1987).
- 25) F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki, A. Ono and F.P. Okamura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, L 611 (1987).
- 26) T. Hasegawa, K. Kishio, M. Aoki, N. Ooba, K. Kitazawa, S. Uchida, K. Fueki and S. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, L 337 (1987).
- 27) S. Kanbe, K. Kishio, K. Kitazawa, K. Fueki, H. Takagi and S. Tanaka, *Chem. Lett.*, **1987**, 547 (1987).
- 28) K. Kitazawa, M. Sakai, S. Uchida, H. Takagi, K. Kishio, S. Kanbe, S. Tanaka and K. Fueki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, L 342 (1987).
- 29) K. Kitazawa, T. Atake, M. Sakai, S. Uchida, H. Takagi, K. Kishio, T. Hasegawa, K. Fueki, Y. Saito and S. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, L 751 (1987).
- 30) H. Fukuyama and Y. Hasegawa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **56**, 1312 (1987).
- 31) 福山, パリティ, **2** [5] 62 (1987).
- 32) M. Naito, D.P.E. Smith, M.D. Kirk, B. Oh, K,

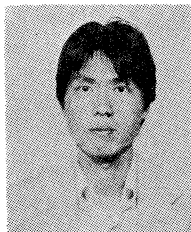
M.R. Hahn, K. Char, D.B. Mitzi, J.Z. Sun, D.J. Webb, M.R. Beasley, O. Fisher, T.H. GeBalle, R.H. Hammond, A. Kapitulnik and C.F. Quate, *Phys. Rev. B*, **35**, 7228 (1987).

- 33) B. Batlogg, Materials Research Society, 1987 年春期大会, Anaheim, CA., Apr. 24 (1987).
- 34) 下山, 大庭, 岸尾, 長谷川, 北沢, 笛木, 未発表データ.
- 35) 下山, 岸尾, 北沢, 笛木, 未発表データ.
- 36) 北沢, 下山, 岸尾, 中村, 桑原, 笛木, 未発表データ.
- 37) K. Yukino, T. Sato, S. Ooba, M. Ohta, F.P. Okamura and A. Ono, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, L 869 (1987).
- 38) K. Kishio, N. Sugii, K. Kitazawa and K. Fueki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, L 466 (1987).

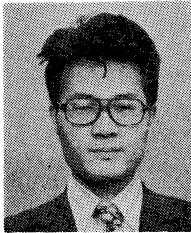
【筆者紹介】



岸尾 光二(きしお こうじ)
昭和 49 年 3 月東京大学工学部工業化学科卒業。同 51 年 3 月同大学院修士課程修了。同 56 年 2 月ノースウェスタン大学大学院材料科学工学博士課程修了。同 56 年 4 月東京大学工学部助手, 現在に至る。Ph. D.



長谷川 哲也(はせがわ てつや)
昭和 55 年 3 月東京大学理学部化学科卒業。同 60 年 3 月同大学院博士課程修了。同 60 年 10 月フロリダ大学客員研究員。同 61 年 9 月東京大学工学部助手, 現在に至る。理学博士。



北沢 宏一(きたざわ こういち)
昭和 41 年東京大学理学部化学科卒業。昭和 43 年工学部工業化学修士課程修了。昭和 47 年 MIT 冶金及び材料科学専攻博士課程修了。MIT セラミックス部門研究員, 東京大学工学部助手, 講師を経て, 昭和 57 年物理工学科助教授。昭和 61 年より工業化学科助教授。Sc. D.



笛木 和雄(ふえき かずお)
昭和 27 年 9 月東京大学工学部応用化学科卒業。同 31 年 3 月東京大学工学部講師。同 34 年 9 月同助教授。同 47 年 3 月同教授, 現在に至る。工学博士。

【連絡先】 〒113 東京都文京区本郷 7-3-1 東京大学工学部工業化学科