

〔研究〕

高圧合成法による超電導材料探索

The Search for New High- T_c Cuprates with a High-Pressure Synthesis Method

伊 豫 彰 伊 原 英 雄

A. IYO

H. IHARA

The search for new high- T_c cuprates has been carried out with a high-pressure synthesis method. We found that the starting composition of a Ba/Sr ratio as well as an oxygen content are important factors for searching new cuprates and for preparing high-quality samples. New high- T_c homologous series of $(M,C)(Ba,Sr)_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$ ($M=B, Al$ and $Ga, n=2\sim 5$) and $(Ba,Sr)_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n}(O,F)_2$ ($n=2\sim 5$) were synthesized. $(B,C)(Ba,Sr)_2Ca_2Cu_3O_y$ and $Ba_2Ca_2Cu_3O_6(O,F)_2$ showed maximum T_c 's of 120 K which are the highest values without materials including such toxic elements as Hg, Tl and Pb.

§ 1 はじめに

BednorzとMüllerによるLa系銅酸化物における高温超電導の発見以来、Y系、Bi系、Tl系、Hg系など数多くの超電導体が発見された。細分するとその数は数百種類にもものぼると考えられる。常圧下での超電導体の探索はもはややり尽くされた感があった。近年、Cu系や無限層など新超電導が高圧下で合成されるようになり、高圧発生装置を使った超電導体探索の有効性が認識されるようになってきた。さらに高圧合成法には常圧下では作製しづらいHg系などの超電導体を比較的簡単に合成ができることや、焼結性の良い試料の作製が可能であるなどの利点もある。最近では物性を探るうえで重要な単結晶も高圧下で合成されている¹。我々は1993年にキュービックアンビル型高圧発生装置を研究室に導入して以来、超電導材料の探索を行ってきた。

銅酸化物超電導体はキャリアを調節する電荷供給層と超電導を担うCuO₂面を含む超電導層が相互に積層したような結晶構造を有している。いくつかの例外を除くと、多くの場合化学式 $M_m(Ba,Sr)_2Ca_{n-1}Cu_nO_z$ ($M=2(n-1)n$)と記述できる。 $M_m(Ba,Sr)_2O_z$ に相当するのが電荷供給層で、 $Ca_{n-1}Cu_nO_z$ に相当するのが超電導層である。超電導体の探索とは、すなわち電荷供給層に入る元素Mを見いだすこと、超電導層にあるCuO₂面の枚数nを変えることである。この元素Mと枚数nが T_c や異方性を左右する要素の一つになっている。我々は超電導体の探索において、よ

り高い超電導臨界温度 T_c を持つ材料を合成すること、実用上重要な性質である高い臨界電流密度 J_c や高い不可逆磁界 H_{irr} を持った材料を開発することを目標とした。その結果、高圧合成法を用いてCu-1234系をはじめ、幾つかの新超電導材料の合成することに成功した。以下に高圧合成法についての簡単な紹介、新しい超電導材料について記述する。

§ 2 高圧合成法

高圧発生装置には様々な形態があるが、我々はキュービックアンビル型といわれるものを主に使用した。この装置はベルトアンビル型などに比べ高圧発生空間は小さいものの取り扱いが容易なため材料の探索的研究には最適である。超電導体を高圧合成する際の出発材料としては、反応前駆体を用いる方法(前駆体法)と酸化物原料を直接用いる方法(直接法)があるが、我々は前駆体法を用いた。理由は前駆体の方が酸化物などの原料に比べ安定であるため取り扱いやすいこと、前駆体を前もって大量に作製することで安定的かつ効率的に試料作製ができることがあげられる。

次に $(B,C)(Ba,Sr)_2Ca_2Cu_3O_z$ ((B,C) -1223)を例にとり、作製手順を簡単に説明する。まずBaCO₃、SrCO₃、CaCO₃、CuOを混合し、酸素気流中900 ~ 1000 で反応させてBa₂Ca₂Cu₃O_{9+δ}とSr₂Ca₂Cu₃O_{9+δ}という組成の前駆体を作製する。これらの前駆体に適量のB₂O₃や炭素源としてAg₂CO₃、

KEY WORDS : 超電導材料探索, 高圧合成法, 新超電導体, High- T_c , 不可逆磁界

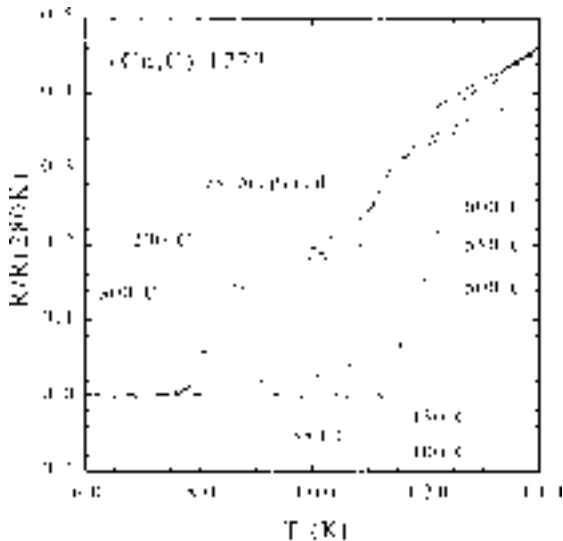


Fig.1 Temperature dependence of resistivity near T_c in (Cu,C)-1223. The temperatures in the figure are annealing ones in nitrogen atmosphere.

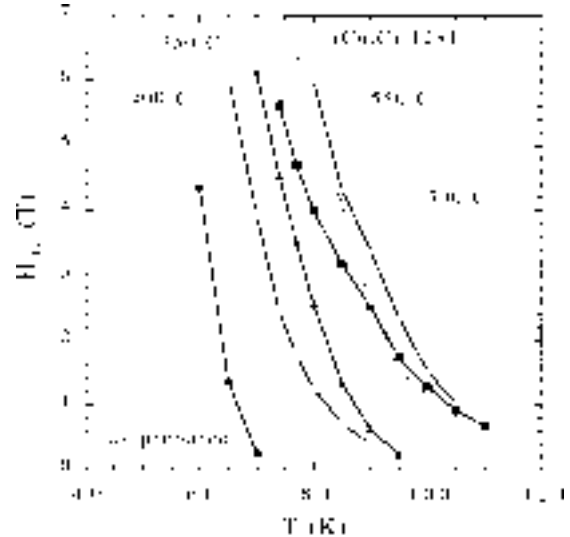


Fig.2 Temperature dependence of H_{irr} in (Cu,C)-1223. The temperatures in the figure are annealing ones in nitrogen atmosphere.

さらに酸化剤としてAgOを加えて混合する。混合は吸湿や二酸化炭素の吸着などを避けるため窒素ガスで置換したグローブボックスを使用した。混合した出発原料はペレット状にプレス整形し金カプセルに入れて、約3.5~4.5万気圧の圧力下、およそ1000~1100で2時間反応させた。良質な試料を合成するためには、反応温度のほか、後に示すように出発組成中の酸素量およびBaとSrの仕込量も重要な要素となる。酸素量はAgOやBaO₂などの酸化剤の量を変えながら試料作製と評価をくり返し最適値に調節した。

§ 3 Cu系超電導体

本研究グループは、新物質Cu_xBa₂Ca₃Cu₄O_z(Cu-1234)を世界に先駆けて合成することに成功した。その後、Cuを電荷供給層の基本構成元素とするCu系ホモロガスシリーズ(Cu,M)(Ba,Sr)₂Ca_{n-1}Cu_nO_z(M=C, S, N, P etc.)が5万気前後の高圧下で次々と合成されている^{2,3}。元素Mは安定化およびキャリアの調節のために適量導入される。Cu-1234系は毒性の強いHgやTlなどの元素を含まないこと、高いT_c(118K)や低い異方性を示すことなどから応用面で期待されている。我々は、作製条件や出発組成の最適化を行うことにより再現性良く単相試料を得る方法を開発し、ホール効果、圧力効果、核磁気共鳴などの実験に用いてきた^{4,5}。詳しくは他の記述にゆずるとして、ここでは(Cu,C)-1223および(Cu,Hg)-1234に関して述べる。

(Cu,C)Ba₂Ca₂Cu₃O_z((Cu,C)-1223)は、M=Cで安定化され単位胞に3枚(n=3)のCuO₂面を有する系である。我々は反応温度や元素M(主にC)の添加量および酸素量を調節す

ることによりn=3のCu系試料を単相化しているが、特にn=3に関しては元素Mの添加が不可欠であった。Cu-1212系に分類されるY-123(CuBa₂YC₂O₇)は低い異方性と高いH_{irr}を示す物質として知られており、線材やバルク体の応用開発が活発になされている。Cu-1234およびCu-1223系超電導体も同様な性質を示すことが期待される物質である。Cu-12(n-1)n系のT_cは当初n=4のCu-1234が最も高い(118K)と考えられていたが、還元雰囲気中での熱処理によってCu-1223系のT_cが120Kまで上昇することが帯磁率測定により示された⁶。我々は良質な(Cu,C)-1223試料を用いて還元アニール処理を行い、抵抗率測定によりT_cやの変化を調べ、磁化ヒステリシス測定によりH_{irr}を見積もった。その結果、as-preparedの試料に見られるオーバードープ的な抵抗率の温度依存性が還元アニール処理により解消されるに従い、T_cが上昇していく様子が観測された。Fig.1にT_c近傍の抵抗の温度変化を示す。T_cは還元アニール温度と共に上昇し、最大約120Kまで上昇した。Fig.2にH_{irr}の温度依存性を示す。H_{irr}は適度なアニール温度によりCu-1234系と同等に高くなることがわかった⁷。しかしながら77KにおけるH_{irr}の値はBi系やHg系などに比べ高いものの、Y-123よりは依然低い値である。有効なピンニング中心の導入により、さらにH_{irr}を上昇させる必要がある。

(Cu,Hg)系超電導体はCuサイトの一部をHgに置換した物質で、その存在はAkimotoらによって(Cu_{0.76}Hg_{0.24})-1245の微結晶の構造解析において最初に示された⁸。Hg系銅酸化物は常圧下での合成が可能であり、最も高いT_c(~135K)を示す超電導体として知られている。一方、Hg系と類似の結晶構造を持つCu系銅酸化物は高圧下で合成さ



Fig.3 X-ray diffraction (XRD) patterns for $(\text{Cu}_{1-x}\text{Hg}_x)\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_z$ (nominal composition). (The XRD patterns for $x=0$ is that for (Cu,C) -1234.)

Table 1 Results of compositional analysis by SEM-EDX for grains in the samples for (Cu,Hg) -1234. (Normalized by $\text{Ba}+\text{Ca}=5.0$)

x	Cu	Hg	Ca	Ba
0	0.00	0.00	3.00	1.99
0.2	0.21	1.29	3.00	1.51
0.4	0.40	1.60	3.00	1.00
0.6	0.60	1.80	2.50	1.10
0.8	0.88	1.68	3.00	1.05

単位は原子%。

れ T_c はHg系より低いものの低い異方性を示す物質である。このように電荷供給層の元素が試料合成や超電導特性に与える影響は非常に大きい。 (Cu,Hg) 系超電導体はそれらの特徴をかね備えた物質となる可能性を秘めている。 (Cu,Hg) -1245の報告にもとづき、より T_c が高いと考えられる (Cu,Hg) -1234の合成を試みた。さらにHgサイトに置換したCuが T_c や H_{irr} などの物性に及ぼす効果調べた。その結果、HgとCuのイオン半径は大きく異なっているにもかかわらず、HgサイトにCuが大量に置換されることが明らかになった。Fig.3に $(\text{Cu}_{1-x}\text{Hg}_x)\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_z$ (仕込量)の粉末X線回折パターンを示す。Hg置換量とともに系統的に回折パターンが変化していることが見て取れる。ここで、 $x=0$ (Cu-1234系)はCで安定化されたものをして示してある。 $x=0.2$ の試料は不純相が多く見られ、後に示すように H_{irr} も低いことから、Hgの固溶限界に近く質的に良くないと考えられる。Table 1にSEM-EDXによる結晶粒の組

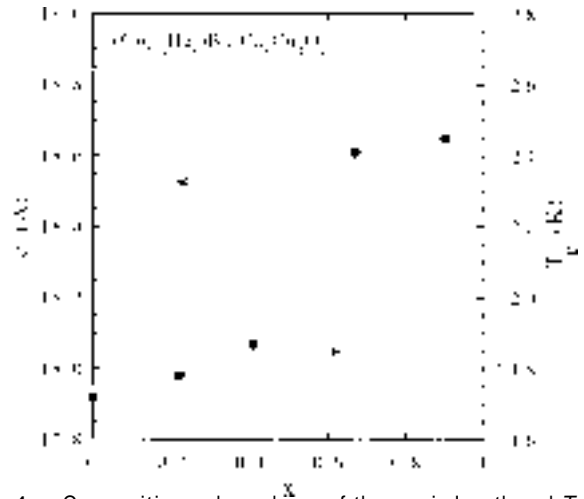


Fig.4 Composition x dependence of the c -axis length and T_c for $(\text{Cu}_{1-x}\text{Hg}_x)$ -1234.

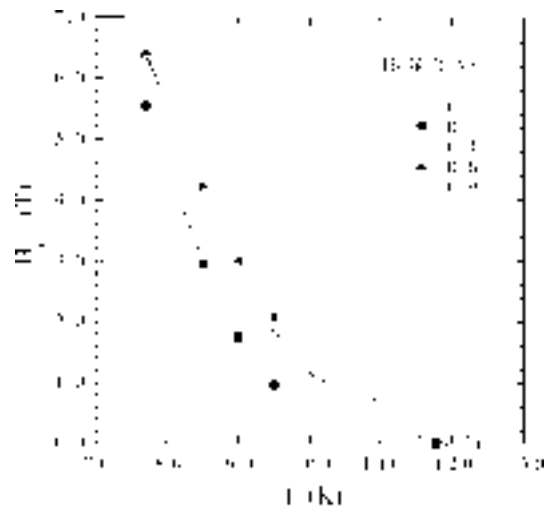


Fig.5 Temperature dependence of H_{irr} in $(\text{Cu}_{1-x}\text{Hg}_x)$ -1234.

成分析の結果を示す。結晶粒の組成は仕込み組成に近い値を示していることから、CuがHgサイトに置換されていることがわかる。Fig.4に c 軸長と T_c のHg量依存性を示す。 c 軸長はCuとHgの大きなイオン半径の違いを反映して、置換量と共に大きく変化した。 T_c もHg-1234とCu-1234の間を単調に推移する。これらの結果は、HgがCuサイトの80%近くまで固溶することを示している。Fig.5に磁気ヒステリシス測定より見積もった不可逆磁界 H_{irr} の温度依存性を示す。 $x=0 \sim 0.6$ (0.2を除く)の H_{irr} はHg-1234($x=0.9$)に比べ大きくなっている。Hgサイトに置換されたCuにより異方性が下がり H_{irr} が上昇したと考えられる。現在、常圧合成可能なTI系と難合成物質ではあるが J_c や H_{irr} が高くなると期待されるCu系の長所を組み合わせたとような物質の開発が本研究グループで推進されているが、 (Cu,Hg) -1234系にも同様なアプローチができると考えられる。

§ 4 (B,C)系超電導体

超電導層に硼素(B^{3+})と炭素(C^{4+})を有する超電導体(B,C)(Sr,Ca) $_2$ CuO $_z$ ((B,C)-1201)は、1993年Ueharaらによって初めて報告された⁹。絶縁体であるC-1201のCサイトに価数の異なる硼素を置換してキャリアの導入に成功した。その後、この系は高压合成法により(B,C)-1212, (B,C)-1223と展開していった¹⁰。この物質は化学式(B,C)(Ba,Sr) $_2$ Ca $_{n-1}$ Cu $_n$ O $_z$ ((B,C)-12(n-1)n)で表され、電荷供給層にイオン半径の小さな硼素と炭素を含んでいるため超電導層間の距離が短く超電導の結合が強いことが期待されること、硼素と炭素の組成比を変えることによりキャリア量が制御できる可能性があることなどから、物理的にも応用的にも興味深い物質である。また、(Cu,C)系において電荷供給層のCuサイトを結晶構造を保ったままBに置換した物質であると考えられることもでき、(Cu,C)系超電導体と性質を比較できるという点でも興味深い。しかしながら、(B,C)系は作製が困難であるため多くの物性が調べられていないのが現状であった¹¹。

良質な試料を得るためには高温高压下で作製時の電荷供給層と超電導層との格子のマッチングが重要であるとの観点から、我々は電荷供給層を構成するBaとSrの割合を変えて試料合成を試みた。その結果、(B,C)系はBaとSrの割合のある領域でのみ安定して単相に近い試料が合成できることを見いだした¹²。Fig.6にBaとSrの割合を変えて作製した(B,C)(Sr $_1$ -yBa) $_2$ Ca $_2$ Cu $_3$ O $_9$ の粉末X線回折パターンを示す。0 < y < 0.75の範囲で単相に近い試料が得られた。Baのみ(y=1)の場合、作製条件を振ってみたが(B,C)-1223相の合成はできなかった。また、Srのみ(y=0)の場合、面指数[00r]のピークの半値幅が広がる傾向にあることからインターグローブ(結晶中にCuO $_2$ 面の枚数nの異なる相が入り混じった状態)が生じていると考えられる。このようなBa置換量y依存性は後に示すように(AI,C)系や(Ga,C)系でさらに顕著に現れる。このことは超電導体探索においてBaとSrの割合というパラメータを加えることで探索の幅が広がることを示唆している。

Fig.7に(B,C)-1223の T_c のBa置換量y依存性を後述する(M,C)-1223 (M=Al, Ga)とともに示す。 T_c はyが大きくなるにつれ上昇し、y=0.75付近で最高値120Kを示す。この値はHg, Tl, Pbなどの毒性の強い元素を含まない空气中で安定な系としては、(Cu,C)-1223や後に述べる0223F系と並んで高い。Fig.8に磁気ヒステリシス測定より求めた(B,C)-1223の H_{irr} の温度依存性を(Cu,C)-1223と後述する0223Fとともに示す。電荷供給層の厚みが薄いため高い値が期待されたが、むしろCu-1223系より低い H_{irr} を示した¹³。これは H_{irr} が電荷供給層の厚みだけでなく、その電

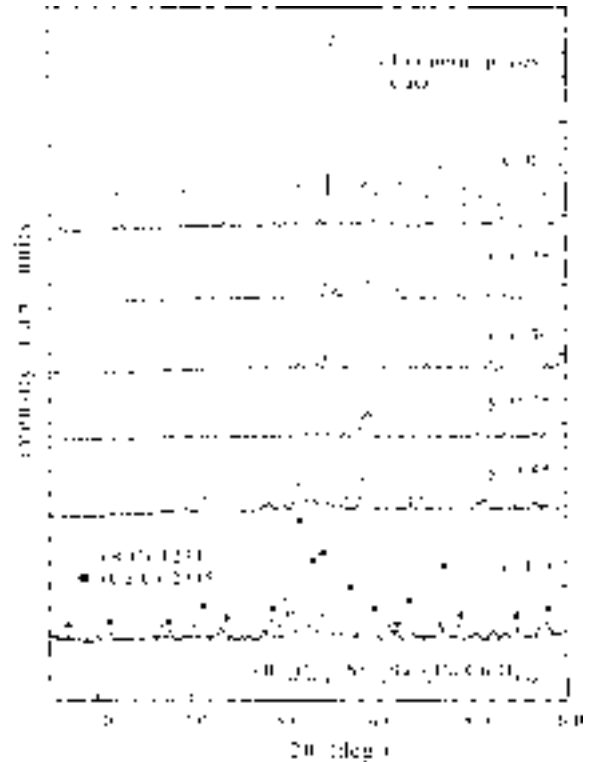


Fig.6 XRD patterns for (B,C)-1223 as a parameter of Ba content y.

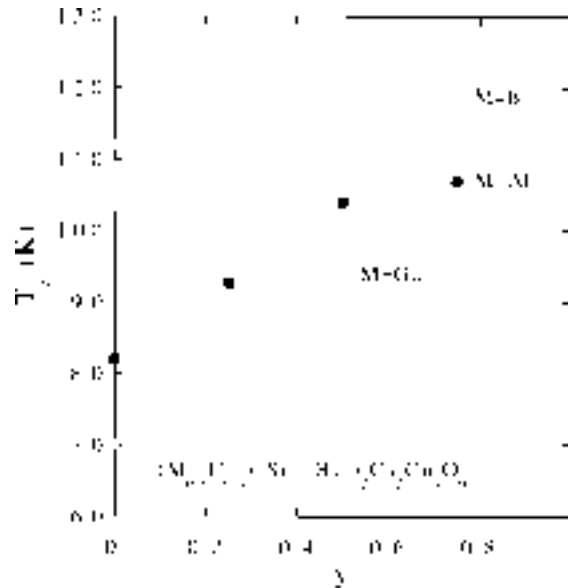


Fig.7 Ba content y dependence of T_c for (M,C)-1223 (M=B, Al and Ga).

氣的性質に依存するためであると考えられる。すなわち、Bの代わりにCuが入った(Cu,C)-1223ではc軸方向の電導率が大きいこと異方性が小さく H_{irr} を引き上げていると解釈することができる。Fig.9に示すように、適切な作製条件を選択することにより、単位胞当たりのCuO $_2$ 面の枚数nが2~5枚の試料の合成にも成功した。CuOなどの異相が少々見られるものの、多くのX線回折ピークは(B,C)-12(n-1)nとして指数付けすることができる。Fig.10に示すよ

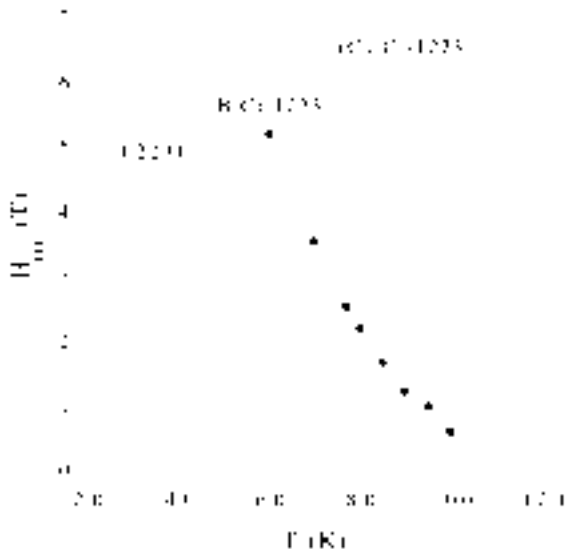


Fig.8 Temperature dependence of H_{irr} in (B,C)-1223, 0223F and (Cu,C)-1223.

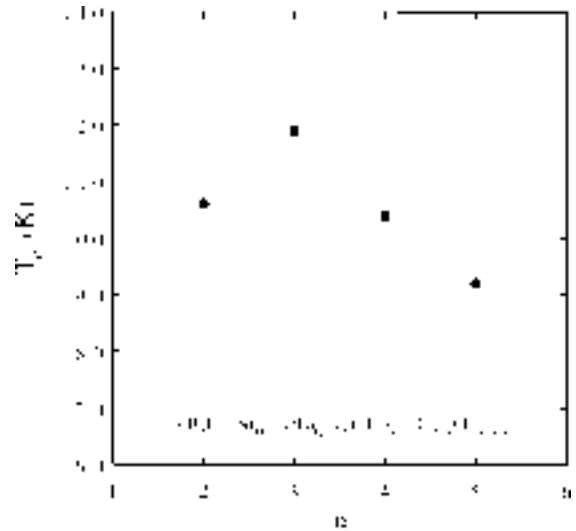


Fig.10 T_c for (B,C)-12(n-1)n (n=2-5).

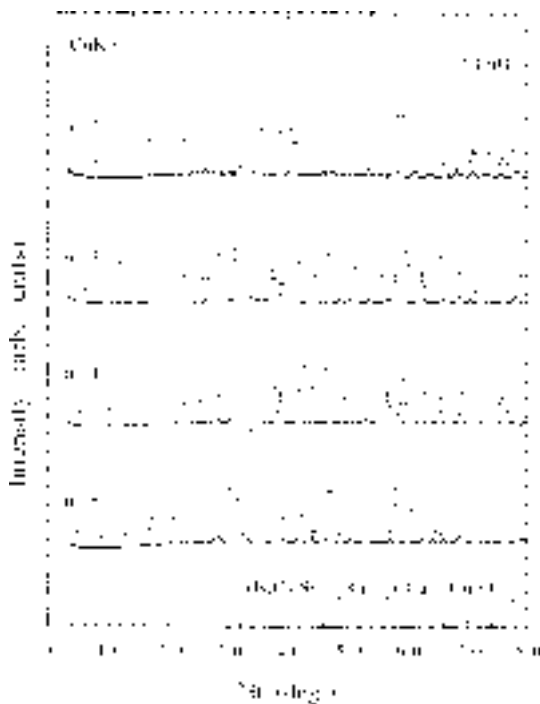


Fig.9 XRD patterns for (B,C)-12(n-1)n (n=2-5).

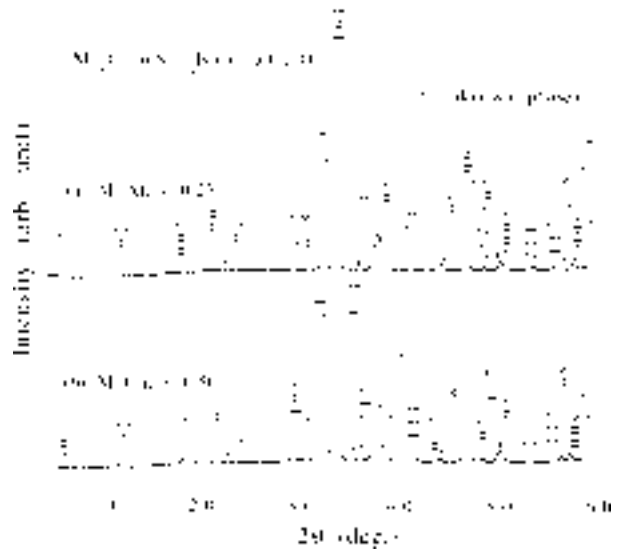


Fig.11 XRD patterns for (M,C)(Ba,Sr)₂Ca₂Cu₃O_z (M=Al,Ga).

うに T_c は $n=3$ の (B,C)-1223 で最大となる¹⁴。さらに (B,C)-1223 の T_c は 8GPa の圧力下で 133K に達し、 T_c の上昇率は Hg と同程度に高いことが示されている¹⁵。

§ 5 (M,C)系超電導体 (M=Al, Ga)

電荷供給層に Al や Ga を含む銅酸化物としては $MSr_2YCu_2O_z$ (M=Al, Ga) などが常圧下で合成されていたが、近年の高压合成法の発達によりホモログスシリーズ $MSr_2Ca_{n-1}Cu_nO_z$ (M=Al, Ga) に展開していった^{16,17,18}。我々は (B,C) 系の高

圧合成で得られた知見をもとに (M,C)(Ba,Sr)₂Ca_{n-1}Cu_nO_z (M=Al, Ga) という新超電導体を設計し作製を試みた¹⁹。C を導入する利点は (B,C) 系と同様にキャリア濃度をある程度調節できること、Ba を導入する利点は電荷供給層と超電導層との格子の不整合を緩和できることにあり、これらは系の安定化および高 T_c 化に寄与できると考えられる。その結果、Fig.11 に示すようにほぼ単相の (M,C)(Ba,Sr)₂Ca_{n-1}Cu_nO_z (M=Al, Ga, n=3) が得られた。SEM-EDX による組成分析で Al と Ga が結晶構造に取り込まれていることを確認した。Ba 置換の効果は (B,C) 系よりも顕著に現れることがわかった。すなわち、Sr のみ使用した試料ではインターグロースの多い幅広いピークの XRD パターンしか得ることができず、また Ba のみの仕込み組成では (B,C) 系

と同様に相の生成は確認することができなかった。つまり狭いBa濃度でのみ安定して試料が合成できる。これは、BaまたはSrのみの出発組成では発見しにくい物質が存在することを示唆しており、超電導探索において重要な変数の存在を示したといえる。

T_c の組成依存性をM=AlとGaについてM=Bと共にFig. 7に示してある。(B,C)系の T_c が最も高く、(Al,C)系、(Ga,C)系の順に T_c が低下している。この差は、キャリア量による違いというよりは、結晶構造に由来するものと考えられる。すなわち、 C^{4+} のイオン半径に最も近い B^{3+} がバッキングなど CuO_2 面に与える影響が最も少なく、 Al^{3+} 、 Ga^{3+} とイオン半径が大きくなるに従い CuO_2 面の平坦性を悪化させて T_c の低下を招いている可能性が考えられる。もしくは Al^{3+} 、 Ga^{3+} のイオン半径が Cu^{2+} のそれに近いため CuO_2 面のCuの一部がAlやGaに置換されて T_c が下がっている可能性も挙げられる。CとBaを含まない $MSr_2Ca_2Cu_3O_z$ (M=Al, Ga)という物質の T_c は70K(M=Al)と78K(M=Ga)という値であるが、今回、CとBaの導入によって大幅に上昇した。この系に関して今後、単位胞当たりの CuO_2 面の枚数の異なる系の合成や、不可逆磁界などの物性の研究が必要である。

§ 6 頂点F系超電導体

通常ホール導入型の銅酸化物超電導体は CuO_2 面上に頂点酸素を持つ結晶構造を有し、多かれ少なかれ超電導性に関与していると考えられていた。ところが、この頂点酸素をFやClなどのハロゲン元素に置換しても超電導になる物質が発見された²⁰。それ以来、頂点酸素の全部または一部をハロゲン元素に置換した多くの超電導体が合成され、当然のように高压合成法により多くのホモロガスシリーズへと発展していった。これら頂点酸素をハロゲンで置換した物質の化学式は一般的に $(Ba,Sr)_2(Sr,Ca)_{n-1}Cu_nO_{2n}(O,F \text{ or } Cl)_2$ と記述される。結晶構造は、Hg系や(B,C)系が空間群 $P4/mmm$ に属するのに対し、頂点ハロゲンを持つ物質は $I4mmm$ に属する。Bi系やHg系をはじめとする多くの銅酸化物超電導体において、電荷供給層の2枚の(Ba,Sr)-O面の間に1~3枚の層が挿入されるのに対して、頂点ハロゲン系はそれに対応する層が無い。そのため電荷供給層が(B,C)系よりもさらに薄く、その影響が H_{irr} などの物性にどのように反映されるか興味深い。

我々はそれまで合成の報告が無かったBaを含む頂点Fを持つ銅酸化物、 $(Ba,Sr)_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n}(O,F)_2$ ($0.2(n-1)nF$ と略記)に着目し、(M,C)系(M=B, Al, Ga)と同様にBaの割合を変えて試料合成を行った。その結果、この物質がBa/Sr比が約1以上で再現性良く試料が得られることを見出した。

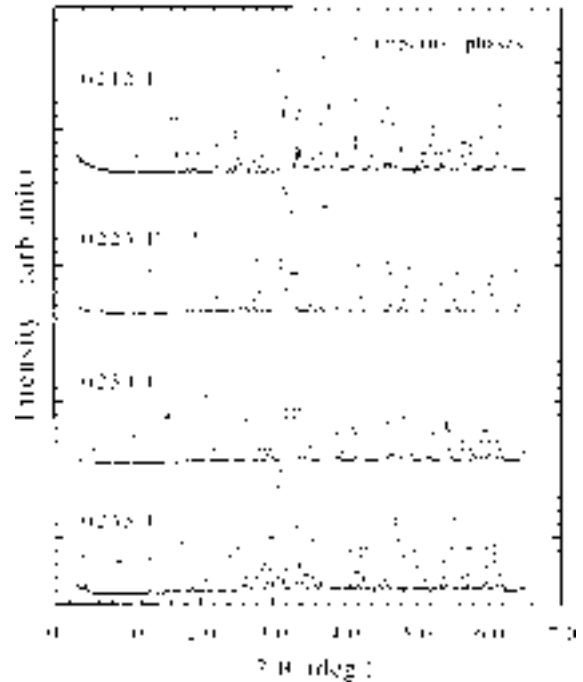


Fig.12 XRD patterns for $Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n}(O,F)_2$ ($n=2-5$).

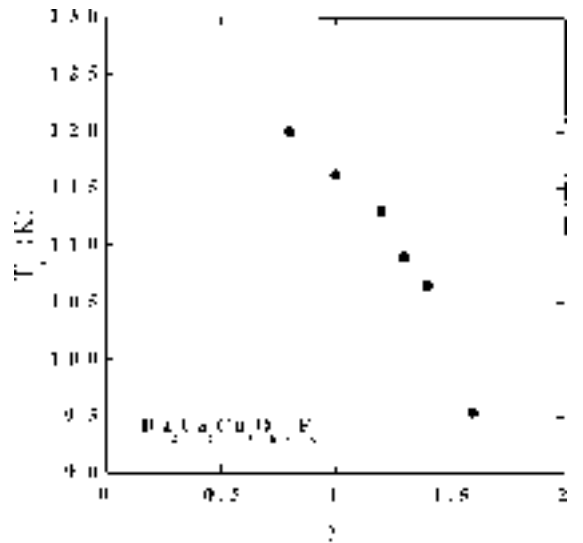


Fig.13 Nominal F composition dependence of T_c for 0223F.

また、この試料を作製するとき、前駆体に含まれる過剰酸素だけで適度なホールが生成されるため AgO などの酸化剤を加える必要なく、むしろ Cu_2O などの還元剤を用いることで良質な最良が作製できる事がわかった。過剰に酸化剤を加えると全く試料ができず、改めて酸素量の制御の重要性を確認することとなった。Fig. 12に $Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n}(O,F)_2$ ($n=2-5$)の粉末X線回折パターンを示す。F量は頂点酸素の50~70%を置換する程度(nにより異なる)の仕込量で作製するのが適当であった。n=2で多少不純相がみられるものの、n=3-5ではほぼ単相の試料を得ることができた。Fig.13に0223Fの T_c と仕込みF量の関係を示

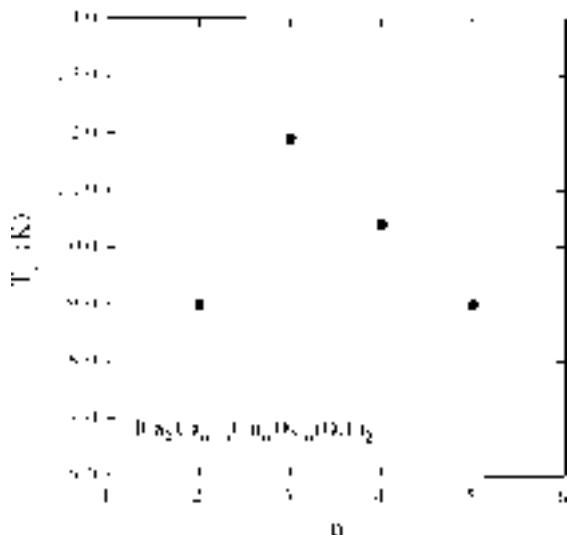


Fig.14 T_c for Ba₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n}(O,F)₂ (n=2-5).

す。もともとこの系は- 2 価の頂点酸素が- 1 価のフッ素で置換されているためホールがCuO₂面に導入されにくくアンダードープになりやすいと思われる。そのため仕込みのF量を減らすに従い(ホールをドープするに従い), 試料の質は悪くなるもののT_cは120Kまで上昇した。しかし, ある限度以上Fを減らすと試料そのものの作製ができなくなった。T_c=120Kという値は全ての頂点ハロゲン系の中で現在最高である。最近, 空气中で不安定であるが, Ba-Ca-Cu-O系において126Kという高いT_cの報告がなされている²¹。この物質は0223Fと類似の結晶構造をしていると考えられており, Fig. 13におけるy=0に相当する物質ではないかと思われる。Fig.14にT_cのn依存性を示す。T_cはFの量にも依存するため, それぞれのnで現在得られている最高のT_cをプロットしてある。この系も他の多くの系と同様にn=3で最高のT_c値を示す。T_c=109Kの0223Fの不可逆磁界H_{irr}の温度依存性を(B,C)-1223および(Cu,C)-1223とともにFig.8に示す。0223FのH_{irr}は他の二つに比べかなり低い。これは, 低いホール密度に起因すると思われる。この図からもわかるように, 高いH_{irr}を得るには電荷供給層の厚さより, むしろ電荷供給層の質的な改善およびキャリアー密度の最適化が重要であるといえる。

§ 7 おわりに

高圧合成法により, 高いT_cを示す幾つかの新超電導体を合成することができた。これらの物質はまだ未知な部分が多数あり, 応用に値する物質に成長するかどうか今後さらに研究を重ねる必要がある。中でもCu系は異方性が低いなど応用上大きな可能性を秘めている。今後, これら難合成な物質において, 薄膜化や大量合成可能な

圧力下での合成技術の開発が重要な課題である。

参 考 文 献

- 1) K. Tokiwa, Y. Tanaka, A. Iyo, Y. Tsubaki, K. Tanaka, J. Akimoto, Y. Oosawa, N. Terada, M. Hirabayashi, M. Tokumoto, S. K. Agarwal, T. Tsukamoto, H. Ihara, Physica C 298 (1998) 209.
- 2) A. Iyo, K. Tokiwa, N. Terada, M. Tokumoto, M. Hirabayashi and H. Ihara, Advances in Superconductivity VIII H. Hayakawa, Y. Enomoto (Eds.) (1996) 289.
- 3) M. Isobe, Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi, Physica C 273 (1996) 72.
- 4) A. Iyo, K. Tokiwa, T. Kanehira, H. Ozawa, N. Kobayashi, N. Terada, M. Tokumoto, M. Hirabayashi, H. Ihara, Adv. in Superconductivity VII 825.
- 5) M. Ogino, T. Watanabe, K. Tokiwa, A. Iyo, H. Ihara, Physica C 258 (1996) 384.
- 6) C. Chailout, S. Le Floch, E. Gautier et al. Physica C 266 (1996) 215.
- 7) A. Iyo, K. Tokiwa, N. Terada, M. Tokumoto,
- 8) J. Akimoto, K. Tokiwa, A. Iyo, H. Ihara, K. Kawaguchi, M. Sohma, H. Hayakawa, Y. Goto, Y. Oosawa, Physica C 281 (1997) 237.
- 9) M. Uehara, H. Nakata and J. Akimitsu, Physica C 216 (1993) 456.
- 10) M. Uehara, M. Uoshima, S. Ishiyama, H. Nakata, J. Akimitsu, Y. Matsui, T. Arima, Y. Tokura and N. Maki, Physica C 229 (1994) 310.
- 11) M. Sato, J. Akimitsu, H. Takahashi and N. Maki, Physica C 271 (1996) 79.
- 12) A. Iyo and M. Tokumoto, Physica C, 311 (1999) 35.
- 13) A. Iyo, K. Tokiwa, Y. Tanaka, N. Terada, M. Hirabayashi, M. Tokumoto and H. Ihara Advances in Superconductivity X (1998) in press.
- 14) A. Iyo, Tadashi Saya, K. Tokiwa, N. Terada, M. Tokumoto and H. Ihara, Advances in Superconductivity IX Nakajima Murakami (Eds.) (1997) 349.
- 15) C. Kunugi, S. Kuwata, K. Tokiwa, A. Iyo, T. Watanabe, H. Ihara, Physica C 307 (1998) 17.
- 16) T. Den, T. Kobayashi, Physica C (1992) 141-152.
- 17) M. Isobe, T. Kawashima, K. Kosuda, Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi, Physica C 234 (1994) 120.
- 18) E. Takayama-Muromachi, M. Isobe, Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) L1399.
- 19) A. Iyo, T. Saya, K. Tokiwa, Y. Tanaka, N. Terada,

- M.Tokumoto and H.Ihara, *Physica C* 282-287 (1997) 509.
- 20) Z. Hiroi, N. Kobayashi, M. Takano, *Nature* 371 (1994) 139.
- 21) Y. Y. Xue, Y. Y. Sun, I. Rusakova, D. K. Ross, Z. L. Du, N. L. Wu, Y. Cao, L. Gao, B. Hickey, C. W. Chu, *Physica C* 294 (1998) 316.
- 4) A.Iyo, K.Tokiwa, Y.Tanaka, N.Terada, M.Hirabayashi, M.Tokumoto and H.Ihara, (9th International Symposium on Superconductivity in Gifu) *Adv. in Superconductivity X* (1998).
- 5) A.Iyo, M.Tokumoto and H.Ihara, (11th International Symposium on Superconductivity in Fukuoka) *Adv. in Superconductivity XI*, in press.
- 6) A.Iyo and M.Tokumoto, *Physica C*, 311 (1999) 35.
- 7) A.Iyo, K.Tokiwa, N.Terada, M.Tokumoto, M.Hirabayashi and H.Ihara, *Adv. in Cryogenic Engineering-Materials 42B* (1996) 623.
- 8) A.Iyo, T.Saya, K.Tokiwa, Y.Tanaka, N.Terada, M.Tokumoto and H.Ihara, *Physica C* 282-287 (1997) 509.
- 9) A.Iyo, K.Tokiwa, N.Terada, M.Tokumoto and H.Ihara, 21st International Conference on Low Temperature Physics (Prague), *Czechoslovak Journal of Physics* 46 (1996), Suppl. S3 1481.

発表論文リスト

- 1) A.Iyo, K.Tokiwa, T.Kanehira, H.Ozawa, N.Kobayashi, N.Terada, M.Tokumoto, M.Hirabayashi, H.Ihara, (7th International Symposium on Superconductivity in Kitakyushu) *Adv. in Superconductivity VII* (1995) 825.
- 2) A.Iyo, K.Tokiwa, N.Terada, M.Tokumoto, M.Hirabayashi and H.Ihara, (8th International Symposium on Superconductivity in Hamamatsu) *Adv. in Superconductivity VIII* (1996) 289.
- 3) A.Iyo, Tadashi Saya, K.Tokiwa, N.Terada, M.Tokumoto and H.Ihara, (9th International Symposium on Superconductivity in Sapporo) *Adv. in Superconductivity IX* (1997) 349.
- 口頭発表件数
15件
(1999. 2.25受付)