元素置換を施した124型イットリウム系酸化物超伝導体の結晶構造

無機材質研究所 柳澤佳寿美(現, (株)神戸製鋼所), 松井良夫

Kasumi YANAGISAWA and Yoshio MATSUI : Crystal Structures of Metal-Substituted 124 Type of YBCO Superconductors

Crystal structures of $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ doped with Co, Fe, Ni and Ca are examined by means of electron diffraction and high-resolution transmission electron microscopy(HRTEM). Substitutions of Cu with Co and Fe result in an increase of planar defects due to replacement of $(\text{CuO})_2$ double chain layers with (CuO) single ones. On the other hand, Ni-substitution has no significant effect on the 1-2-4 structure. As for the arrangement of $(\text{CuO})_2$ double chain layers and (CuO) single ones, Co-substitution has a trend of ordered arrangements to form 2-4-7 or 3-6-11 structures at higher Co content, whereas Fe-substitution prefers a random one. In the Ca-doped specimens, three kinds of planar defects are observed : the planar defect due to the replacement of $(\text{CuO})_2$ double chain layer with (CuO) single one, the 90° rotational twinning along the c-direction and the defect due to insertion of an additional Y(or Ca) layer between the two CuO layers of $a(\text{CuO})_2$ double chain layer.

1. 研究の背景

1.1 イットリウム系酸化物超伝導体の結晶構造

1987年にWuらによって、はじめて液体窒素温度を超える T_c を有する超伝導体としてY-Ba-Cu-O系酸化物超伝導相が発見された¹⁾。そして現在までに、3つの安定な超伝導相— $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (1-2-3相, $T_c=90\text{K}$)¹⁾, $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (1-2-4相, $T_c=80\text{K}$)²⁻⁴⁾ および $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_y$ (2-4-7相, $T_c=95\text{K}$)^{5,6)}—が単離されている。これらはいずれも斜方晶系に属し、金属陽イオンと酸素原子、あるいは金属陽イオンのみからなる層が、c軸(長軸)に沿って $\cdots\text{BaO}(\text{CuO})_n\text{BaO}(\text{CuO})_2\text{Y}(\text{CuO})_2\text{BaO}(\text{CuO})_n\text{BaO}\cdots$ のように積層した結晶構造を有している⁷⁻¹²⁾。

$n=1$ の1-2-3構造を見ると(第1図-(a)), 2種類の異なるCuのサイトがあることがわかる。一次元鎖を形成している (CuO) 単鎖上のCu(1)サイトはチェーンサイトとも呼ばれており、超伝導相ではこの (CuO) 鎖の一部の酸素原子が欠損している。一方、いわゆる伝導面の役割を果たしているCu(2)サ

イトはプレーンサイトとも呼ばれ、4つの平面酸素と1つの頂点酸素のつくるピラミッドの底面に位置している。

1-2-3相中の面欠陥として電子顕微鏡観察の過程で初めて見いだされた $n=2$ の1-2-4構造は^{13),14)}, 1-2-3構造の (CuO) 単鎖をすべて $(\text{CuO})_2$ "二重鎖" で置き換えたものと同じと見ることができる(第1図-(b))。高分解能電顕像を理解しやすくするために、1-2-4構造のa軸およびb軸投影図を第2図に示した。Dで示した $(\text{CuO})_2$ 二重鎖をa軸方向に投影してみると(第2図-(a)), Cu原子がb軸方向に半周期ずれてジグザグに並んでおり、 $(\text{CuO})_2$ 二重鎖を挟むBa原子も互いにb軸方向に半周期ずれているのがわかる。一方、同じ1-2-4構造をb軸に投影してみると(第2図-(b)), 二重鎖のCu原子はc軸方向に直上直下に位置し、二重鎖を挟むBa原子間には大きな "すきま" が現われる。高分解能像においては、この "すきま" は強い白点として観察される。また、b軸投影図においては、この "すきま" とBaおよびY原子はc軸に沿って一直線上に並んでいるの

第1図 (a)1-2-3構造および(b)1-2-4構造

第2図 1-2-4構造の(a)a軸および(b)b軸投影図

がわかる。1-2-4相と1-2-3相は互いに結晶構造が類似しているものの、1-2-4相は1-2-3相のような酸素欠損はない。さらに、1-2-3相では "tweed structure" と呼ばれる(110)面を鏡面とする双晶に由来するサブミクロンオーダーのドメイン構造がしばしば観察されるが¹⁵⁾、1-2-4相にはこのようなドメイン構

造は形成されない。

Y 系酸化物超伝導体の第三のメンバーである2-4-7相は、(CuO)単鎖と(CuO)₂二重鎖がc軸方向に交互に繰り返される構造を有している。(CuO)単鎖と(CuO)₂二重鎖が完全に交互に積層した欠陥のない2-4-7相の合成は難しく、結晶中に1-2-3構造のド

メインが生成してしまう場合が多い^{5),6)}。

1.2 イットリウム系酸化物超伝導体におよぼす陽イオンの置換効果

Y系酸化物超伝導体を構成する陽イオンの一部を他の陽イオンで置換すると超伝導性が大きく変化することが知られている。例えば、1-2-4相にCaを添加すると、 T_c は80Kから90Kに飛躍的に上昇するが¹⁶⁾、1-2-3相および1-2-4相のCuの一部をFe, Co, Niなどの他の陽イオンで数%置き換えただけでも T_c はたちまち低下してしまうことが報告されている¹⁷⁾⁻³⁰⁾。

1-2-3相において、Cuの一部を他の陽イオンで置換したときの結晶構造の変化については、EXAFS^{25),27),28)}や電子顕微鏡法^{31),32)}により調べられており、次のようなことが明らかになってきている。

1. 陽イオンの種類により置換サイトが異なる。例えば、FeやCoは、主にCu(1)サイトを置換するが^{25),28)}、NiはCu(1)サイトもCu(2)サイトも置換する^{31),32)}。

2. Cuの一部を他の陽イオンで置換しても基本的な1-2-3構造は変化しないが⁸⁾、"tweed structure"のドメイン構造が発達する^{31),32)}。

1-2-4相に関しては、粉末X線回折の実験から、Cuの一部をCo, Feで置換すると1-2-4構造は変化を被るが、Ni置換はほとんど1-2-4構造に影響を与えないことがわかってきたが^{33),34)}、CoやFe置換により導入される欠陥構造に関する詳しい知見は得られていない。

そこで筆者らは、1-2-4相の結晶構造に及ぼす元素置換効果をより詳細に解明するため、1-2-4相の合成段階で(a)Cuの一部をCo, Fe, Niで置換したときの結晶構造および(b)Yの一部をCaで置換したときの結晶構造を、高分解能電子顕微鏡法により検討した。

2. 124型酸化物超伝導体の結晶構造に及ぼすCo, FeおよびNiの添加効果³⁵⁾⁻³⁹⁾

1-2-4型酸化物超伝導体 $YBa_2Cu_4O_8$ は、 Y_2O_3 、 $BaCO_3$ および CuO 粉末を元素比 Y : Ba : Cu が 1 : 2 : 4 になるように混合し、900℃前後で熱処理したものを、1000~1100℃の高圧酸素雰囲気下で焼成することにより得られる^{2),4)}。筆者らは、Co, Fe および Ni 添加試料として、Cuの2~10mol%がCo, Fe あるいはNiになるように混合した粉末(Y : Ba :

第3図 Co(a)2%, (b)3%および(c)5%添加試料の粉末X線回折図Co添加量の増加に伴い、1-2-4構造に帰属される回折ピーク(·)の相対強度が減少し、2-4-7構造に帰属されるピークの相対強度(□)が増加する。また、CuOの111回折ピーク(*)も観察される。

$Cu_{1-x}M_x=1:2:4$, $M=Co, Fe, Ni$, $x=0\sim0.1$)を通常の1-2-4相の合成条件で焼成して得られたものについて^{33),34)}、それらの結晶構造を調べた。なお、電子顕微鏡観察にあたっては、得られた焼結体を CCl_4 中で粉砕し、分散した微結晶片をカーボンマイクログリッド上に滴下、風乾したものを用いた。

2.1 Co添加試料の結晶構造

粉末X線回折によると(第3図)、2%のCoを添加した試料($x=0.02$)では、ほとんど全ての回折ピークが

第4図 Co 3% 添加試料の高分解能電顕像 (200kV)

a 軸に投影した $(\text{CuO})_2$ 二重鎖がジグザグの点列として観察される(D)。図の上部および下部では、 $(\text{CuO})_2$ 二重鎖が単鎖で置き替わった欠陥層(S)が規則的に導入されており、2-4-7構造や3-6-11構造が形成されている。図の中央部には、 $(\text{CuO})_2$ 二重鎖が c 軸まわりに 90° 回転した欠陥層(D*)も観察される。

1-2-4構造に帰属されるが、この他にごく弱い2-4-7構造に帰属される回折ピークが観測された。Co添加量が3%になると($x=0.03$)、2-4-7構造に帰属される回折ピークの相対強度が増し、Co 5%添加試料($x=0.05$)ではほとんどすべての回折ピークが2-4-7構造に帰属された。これは、Coを添加することにより1-2-4構造に替わり2-4-7構造が安定化されることを示唆している。

Co 3%添加試料に電子線を a 軸に沿って入射したときに得られる代表的な高分解能電顕像を第4図に示した。結晶片の端近傍は十分薄く、ほぼシェルフォーカスの条件で撮影されたものなので、像コントラストは結晶内の原子配列をそのまま反映していると考えられる(結晶構造像)。即ち、重い原子の位置は黒く強いコントラストとして、また、軽い原子や"すきま"は白いコントラストと

第5図 欠陥層Sの構造

して観察される。図中にはDで示したジグザグの白い点列が紙面の水平方向に走っているのが随所に見られるが、この層は、 $(\text{CuO})_2$ 二重鎖を a 軸に沿って見たもの(第2図(a))に相当する。また、DとDの間の強く黒いコントラストの点列は、Dを挟んで b 軸方向(紙面の水平方向)に互いに半周期ずれているのが観察されるが、これは、第2図(a)の結晶構造図からも見てとれるように、Ba-Y-Baのカラムが $(\text{CuO})_2$ 二重鎖の上下で b 軸方向に半周期ずれることに由来している。第4図中央部では、...DDD...のように $(\text{CuO})_2$ 二重鎖が続いており、1-2-4構造のドメインが形成されていることがわかる。一方、図の上部あるいは下部には、Dで示したジグザグの点列の他に、弱い白の点列の欠陥層(S)が観察される。この欠陥層の構造については、Sの c 軸方向(紙面の上下方向)の幅が $(\text{CuO})_2$ 二重鎖(D)の約半分であること、Ba-Y-BaカラムがSを挟んで直上直下に並ぶことから、第5図に示したように、 (CuO) 単鎖の導入によるものであることがわかる。また、第4図の上部では、DとSとが交互に..DSDS..のように並んでおり、2-4-7構造のドメインが形成されていることがわかる。さらに第4図の下部では別の規則構造が観察される。この部分を第6図に拡大してみると、Dが2つおきにSに置き替わり、...SDDSDD...のような規則構造が形成されているの

第6図 Co 3% 試料中に観察された新しい規則構造の高分解能電顕像(200kV)
欠陥層 S と二重鎖 D の規則配列
...DDSDDS...が観察される。

がわかる。この規則構造は、一つの結晶片のごく狭い範囲で観察されたものであるが、第7図の構造モデルに示したような3-6-11相($\text{Y}_3\text{Ba}_6\text{Cu}_{11}\text{O}_y$)の存在を示唆するものと言えよう。第4図の中央部には、このほかにもD*で示した欠陥層が観察される。D*は、後の項で述べるように、 $(\text{CuO})_2$ 二重鎖がc軸を中心に 90° 回転した欠陥層に対応するが、試料中に見いだす頻度が非常に少ないことから、Co添加による本質的な欠陥構造ではないと考えるべきであろう。第8図には、Co 5%添加試料に電子線をb軸に沿って入射したときの電子回折パターンと高分解能電顕像を示した。すべての電子回折スポットは、2-4-7構造(第9図)に帰属することができた。さらに、対応する高分解能像においても、強い白点として現われるb軸に投影した $(\text{CuO})_2$ 二重鎖(D)と、弱い白点として現われる (CuO) 単鎖(S)が交互に積層した欠陥のない2-4-7構造が観察される。Co 5%添加試料については、粉末X線回折から予想されるように、観察したほとんど全ての結晶片がこのような完全な2-4-7構造を有していた。

以上のように、Co 添加系では、1-2-4 相中の $(\text{CuO})_2$ 二重鎖が (CuO) 単鎖に置き替わる欠陥(S)が増すこと、そしてこの欠陥は規則的に導入される傾向があり、Coを5%添加しただけで、2-4-7構造

第7図 Co 3% 試料中に観察された新しい "3-6-11" 構造

が安定相として得られることが明らかになった。Coの置換位置については、Co 5%添加試料(2-4-7相)の中性子線回折の実験から³⁸⁾、Coはすべて CuO "単鎖"サイトにあり、しかも、Coと同一面上の酸素原子の占有確率は全て等しくなっていること、即ち、Coまわりはもはや "CoOチェーン" ではなく、酸素原子を6配位した8面体構造に近いことがわかってきた。このことから、高分解能電顕観察から明らかになったCo添加系での欠陥(S)の導入は、Coの6配位構造が $(\text{CuO})_2$ 二重鎖の形成を不利にすることに起因するためであると考えられる。しかし、単鎖層(S)がなぜ規則的に導入されるのかについてはまだ解明されていない。

(a)

(b)

第8図 Co 5%添加試料の(a) a^*-c^* 電子解説パターンと(b)対応する高分解能電顕像(200kV)
 電顕像では, $(\text{CuO})_2$ 二重鎖(D)と単鎖(S)が交互に積層しているのが観察される。

2.2 Fe添加試料の結晶構造

Co添加系と同様に, Fe添加系においても, Feの添加量の増加に伴い 1-2-4 構造に帰属される回折ピークの相対強度が次第に減少することが粉末 X 線回折図から読み取れる(第10図)。しかし, Fe添加量を増やしても, Co 添加系で見られたような 2-4-7 構造の安定化は見られない。これは, Fe添加

第9図 2-4-7構造

系では, 欠陥層(S)がランダムに導入されることに起因する。

Fe 5%添加試料($x=0.05$)の c 軸に垂直に電子線を入射したときに得られる典型的な電子回折パターンと対応する高分解能電顕像を第11図に示した。電子回折パターンには, 結晶構造の c 軸方向の積層の不規則性が示す強いストリークや1-2-4構造に帰属できない余分なスポットが観察される。高分解能電顕像においても, Sで示した (CuO) 単鎖層とDで示した $(\text{CuO})_2$ 二重鎖(a 軸に沿って見たものに対応する)の配列に規則性は見られない。このように, $(\text{CuO})_2$ 二重鎖と単鎖(S)の配列がCo添加系とFe添加系で異なるのは非常に興味深い現象であるが, 原因はまだ明らかでない。Feの置換位置については, EXAFSの実験からCu(1)サイトのみを置換していることが報告されている³⁹⁾。

2.3 Ni添加試料の結晶構造

CoやFe添加系とは異なり, Niを添加しても 1-2-4 構造はほとんど影響を受けない。Ni 10%添加試料($x=0.1$)に電子線を b 軸に沿って入射したときの電子回折パターンと対応する高分解能電顕像を第12

第10図 Fe(a)2%, (b)3%および(c)5%添加試料の粉末X線回折図Fe添加量の増加に伴い, 1-2-4構造に帰属される回折ピーク(・)の相対強度が減少し, 2-4-7構造(□)や1-2-3構造(■)に帰属される回折ピークが観察される。また, CuOの111回折ピーク(*)も見られる。

図に示した。すべての回折スポットは, 1-2-4構造に帰属することができた。さらに高分解能像においても, 強い白点の $(\text{CuO})_2$ 二重鎖(b軸投影)が積層した1-2-4構造が観察される。

Niの置換位置については, CoやFe添加系とは異なり, $(\text{CuO})_2$ 層の構造がほとんど影響を受けない

第11図 Fe 5%添加試料の(a) a^*-c^* 電子回折パターンと(b)対応する高分解能電顕像(200kV) 電顕像では, $(\text{CuO})_2$ 二重鎖(D)が単鎖で置き替わった欠陥層(S)が不規則に導入されているのが観察される。

ことから, Cu(2)サイトではないかと考えられる。しかし, Cu(1)サイトを置換しても $(\text{CuO})_2$ 二重鎖構造が保持される可能性も考慮すべきであろう。

3. 1-2-4型酸化物超伝導の結晶構造に及ぼすCa添加効果^{37),40)-43)}

研究の背景の項にも述べたように, 1-2-4層の合成段階でYの5~15mol%程度をCaで置換するとTc

第12図 Ni 10%添加試料の(a) a^*-c^* 電子回折パターンと(b)対応する高分解能電顕像(200kV)

結晶の表面近傍には矢印で示した単鎖の欠陥も観察されるが、結晶内部は $(\text{CuO})_2$ 二重鎖 (D) が積層しており、ほぼ完全な1-2-4構造が保たれていることがわかる。

が約10Kも上昇することが報告されている¹⁶⁾。筆者らは、Ca添加に伴う1-2-4相の結晶構造の変化を明らかにするために、異なる3つの研究機関で合成されたCa添加試料($\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x : \text{Ba} : \text{Cu} = 1 : 2 : 4$, $x = 0.05 \sim 0.15$)について、それらの結晶構造を電子回折および高分解能電顕法により調べた。

Ca添加試料で観察される典型的な b^*-c^* 電子回折パターンと対応する高分解能電顕像を第13図に示した。回折パターンの大部分の強いスポットは1-2-4構造に帰属できるが、 c^* 軸に沿ったストリークや矢じりで示した余分な回折点も観察されることから、結晶は c 軸に垂直な面欠陥を含んでいることが予想される。高分解能電顕像で観察される結晶片の端近くの白いジグザグの点列は、1-2-4構造

第13図 Ca 15%添加試料の(a) a^*-c^* 電子回折パターンと(b)対応する高分解能電顕像(200kV)

電顕像からは、 $(\text{CuO})_2$ 二重鎖が単鎖で置き変わった欠陥層(S)や $(\text{CuO})_2$ 二重鎖が c 軸まわりに 90° 回転した面欠陥(R)が導入されているのがわかる。

の $(\text{CuO})_2$ 二重鎖を b 軸に沿って見たものに対応する。結晶には電子回折から予想されたように、Rで示した強い白点列とSで示した弱い白点列の面欠陥が導入されているのが観察される。面欠陥Rは、その c 軸に沿った幅がほぼジグザグの点列の $(\text{CuO})_2$ 二重鎖とほぼ等しいこと、Rを挟む強いコントラストのBa-Y-Baカラムが c 軸に沿って直上直下にある

第14図 欠陥層Rの構造

第15図 Ca添加試料中に観察された $(\text{CuO})_2$ 二重鎖が押し広げられた欠陥層Tの高分解能電顕像(400kV)

ことから第14図に示したような $(\text{CuO})_2$ 二重鎖がc軸のまわりに90度回転した欠陥であることが考えられる。面欠陥Sは、 (CuO) 単鎖が導入されたものと考えられる。なお、Ca添加量が5~15%の範囲で、面欠陥RおよびSの濃度とCa添加量との間に相関は無く、また、面欠陥の配列に規則性はみられなかった。なお、Caの置換サイトについては、Yサイトであるという説¹⁶⁾とBaサイトであるとい

第16図 欠陥層Tの構造

う説⁴¹⁾があったが、最近の EXAFS による研究から、Yサイト置換説が有力となってきている⁴²⁾。

一部のCa添加試料において、 $(\text{CuO})_2$ 二重鎖が押し広げられたような欠陥も観察された(第15図)。この欠陥Tは、 $(\text{CuO})_2$ 二重鎖の間にYあるいはCa層が挿入された構造(第16図)であると思われるが⁴³⁾、Caの添加により一義的に導入されたものではなく、焼成温度の微妙な違いや原料酸化物の混合方法などの合成プロセスにも依存すると筆者らは考えている。

4. おわりに

1-2-4相の結晶構造に及ぼす元素置換効果をまとめると、次のようになる(第1表)。Cuの一部をCoあるいはFeで置換すると1-2-4構造は不安定化され、 $(\text{CuO})_2$ 二重鎖が単鎖に置き換わる欠陥が導入される。 $(\text{CuO})_2$ 二重鎖と単鎖の配列は、Co添加試料では規則的であり、2-4-7構造や3-6-11構造が安定化されるが、Fe添加試料にはそのような規則性は見られない。一方、Cuの一部をNiで置換しても1-2-4構造はほとんど変化を被らない。置換サイトに関しては、CoおよびFeはCu(1)サイト、NiはCu(2)サイト、あるいはCu(1)とCu(2)の両サイトを置換すると考えられる。

Yの一部をCaで置換すると、1-2-4構造は不安定化され、 $(\text{CuO})_2$ 二重鎖が単鎖に置き換わる欠陥と

第1表 1-2-4構造に及ぼす元素置換効果

	Co	Fe	Ni	Ca
1-2-4構造の安定性	不安定	不安定	不安定	不安定
欠陥の種類	S	S	—	R,S,(T)
欠陥濃度の置換量の相関	あり	あり	—	なし
導入される欠陥の規則性	規則的*	不規則	—	不規則
置換サイト	Cu(1)	Cu(1)	Cu(2)***	Y

* S:(CuO)₂二重鎖が単鎖に置き替わる欠陥

R:(CuO)₂二重鎖がc軸まわりに90°回転した面欠陥

T:(CuO)₂層の間にY(Ca)層が挿入された欠陥

** 2-4-7構造, 3-6-11構造の安定化

*** Cu(2)+Cu(1)の可能性もある

(CuO)₂二重鎖がc軸のまわりに90°回転した欠陥が本質的に導入される。Ca添加量とこれらの欠陥濃度との間には明確な相関はなく、欠陥層の配列に規則性も見られない。

ところで、1-2-4相のYのすべてをランタニド元素で置換した超伝導体LnBa₂Cu₄O₈(Ln : Er, Ho, Gd, Sm)に関して、ランタニド元素のイオン半径が大きくなるに従ってT_cも低下するという興味深い報告が最近なされた⁴⁴⁾。電子顕微鏡観察の結果、イオン半径の大きいランタニドを含む超伝導体ほど、(CuO)₂二重鎖が単鎖に置き替わる欠陥が増す傾向があることがわかってきた⁴⁵⁾。詳細については現在検討中である。

謝 辞

Co, Fe, NiおよびCa添加試料を提供くださった名古屋工業技術試験場の児玉泰治博士、科学技術庁金属材料研究所の山田裕博士(現、名古屋大学)、松本武彦博士に感謝いたします。Ca添加試料は、超伝導工学研究所の安達成司博士、山内尚雄博士、神戸製鋼所超伝導低温技術センターの林征治博士にも提供していただきました。感謝いたします。電子顕微鏡観察にあたって、無機材質研究所の北見喜三氏の協力に感謝いたします。また、本稿をまとめるにあたり、貴重な時間を割いて有意義なディスカッションをしてくださった無機材質研究所の泉富士夫博士、神戸製鋼所超伝導低温技術センターの宮武孝之博士に感謝いたしま

す。

文 献

- 1) M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and C. W. Chu : Phys. Rev. Lett. **58**, 908 (1987).
- 2) A. F. Marshall, R. W. Barton, K. Char, A. Kapitulnik, B. Oh, R. H. Hammond and S. S. Laderman : Phys. rev. **B37**, 9353 (1988).
- 3) P. Marsh, R. M. Fleming, M. Mandich, A. M. DeSantolo, J. Kwo, M. Hong and Martinez-Miranda : Nature **334**, 141 (1988).
- 4) J. Karpinski, E. Kaldis, E. Jilek, S. Rusiecki and B. Bucher : Nature **336**, 69 (1988).
- 5) J. -Y. Genoud, T. Graf, A. Junod, D. Sanchez, G. Triscone and J. Muller : Physica C **177** 315 (1991).
- 6) T. Graf, G. Triscone, A. Junod and J. Muller : Physica B **165-166**, 1671 (1990).
- 7) T. Siegrist, S. Sunshine, D. W. Murphy, R. J. Cava and S. M. Zahurak : Phys. Rev. **B35**, 7137 (1987).
- 8) F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, N. Watanabe and T. Nishikawa : Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L649 (1987).
- 9) F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki, E. Takayama-

- Muromachi, Y. Uchida and N. Watanabe : Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L1193 (1987).
- 10) P. Bordet, J. H. Hodeau, R. Argoud, J. Muller, M. Marezio, J. C. Martinez, J. J. Prejean, J. Karpinski, E. Kaldis, S. Rusiecki and B. Bucher : Physica C **162-164**, 524 (1989).
 - 11) P. Lightfoot, Shiyong Pei, J. D. Jorgensen, Y. Yamada, T. Matsumoto, F. Izumi and Y. Kodama : Acta Cryst. **C47**, 1143 (1991).
 - 12) B. Bordet, C. Chailout, J. Chenavas, J. L. Hodeau, M. Marezio, J. Karpinski and E. Kaldis : Nature **334**, 596 (1988).
 - 13) Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi and K. Kato : Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L350 (1988).
 - 14) H. W. Zandbergen, R. Gronsky, K. Wang and G. Thomas : Nature **331**, 596 (1988).
 - 15) G. Roth, D. Ewert, G. Heger, C. Michel, M. Hervieu, B. Raveau, F. D'Yvoire and A. Revcolevschi : Z. Phys. **B69**, 21 (1987).
 - 16) T. Miyatake, S. Gotoh, N. Koshizuka and S. Tanaka : Nature **341**, 41 (1988).
 - 17) G. Xiao, F. H. Streitz, A. Gavrin, Y. W. Du and C. L. Chien : Phys. Rev. **B35**, 8782 (1987).
 - 18) S. B. Oseroff, D. C. Vier, J. F. Smyth, C. T. Salling, S. Schulz, Y. Dalichaouch, B. W. Lee, M. B. Maple, Z. Fisk, J. D. Thompson, J. L. Smith and E. Zirngiebl : Solid State Commun. **64**, 241 (1987).
 - 19) Y. Maeno, T. Tomita, M. Kyogoku, S. Awaji, Y. Aoki, K. Hoshino, A. Minami and T. Fujita : Nature **328**, 512 (1987).
 - 20) J. M. Tarascon, L. H. Greene, P. Barboux, W. R. McKinnon, G. W. Hull, T. P. Orlando, K. A. Delin, S. Foner and E. J. McNiff, Jr. : Phys. Rev. **B36**, 8393 (1987).
 - 21) Y. Maeno, M. Kato, Y. Aoki and T. Fujita : Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L1982 (1987).
 - 22) G. Xiao, M. Z. Cieplak, D. Musser, A. Gavrin, F. H. Streitz, C. L. Chien, J. J. Rhyne and J. A. Gotaas : Nature **332**, 238 (1988).
 - 23) J. M. Tarascon, P. Barboux, P. F. Miceli, L. H. Greene, G. W. Hull, M. Eibshutz and S. A. Sunshine : Phys. Rev. **B37**, 7458 (1988).
 - 24) J. F. Bringley, T. M. Chen, B. A. Averill, K. M. Womg and S. J. Poon : Phys. Rev. **B38**, 2432 (1988).
 - 25) R. S. Howland, T. H. Geballe, S. S. Laderman, A. Fischer-Colbrie, M. Scott, J. M. Tarascon and P. Barboux : Phys. Rev. **B39**, 9017 (1989).
 - 26) P. F. Miceli, J. M. Tarascon, P. Barboux, L. H. Greene, B. G. Bagley, G. W. Hull, M. Giroud, J. J. Rhyne and D. A. Neumann : Phys. Rev. **B39**, 12375 (1989).
 - 27) F. Bridges, J. B. Boyce, T. Claeson, T. H. Geballe and J. M. Tarascon : Phys. Rev. **B42**, 2137 (1990).
 - 28) C. Y. Yang, A. R. Moodenbaugh, Y. L. Wang, Youwen Xu, S. M. Heald, D. O. Welch, D. A. Fischer and J. E. Penner-Hahn : Phys. Rev. **B42**, 2231 (1990).
 - 29) S. Pradhan, D. McDaniel, A. Kiling, W. Huff, P. Boolchand and D. E. Farrel : Bull. Am. Phys. Soc. **35**, 208 (1990).
 - 30) D. E. Morris, A. P. Marathe and A. P. B. Sinha : Physica **C169**, 386 (1990).
 - 31) Z. Hiroi, M. Takano, Y. Takeda, R. Kanno and Y. Bando : Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L580 (1988).
 - 32) T. Krekels, G. Van Tendeloo, D. Broddin, S. Amelinckx, L. Tanner, M. Mehbod, E. Vanlathem and R. Deltour : Physica **C173**, 361 (1991).
 - 33) Y. Kodama, S. Tanemura, Y. Yamada and T. Matsumoto : Physica **C199**, 1 (1992).
 - 34) Y. Kodama, Y. Yamada, N. Murayama, M. Awano and T. Matsumoto : *Advance in Superconductivity III*, ed. K. Kajimura & H. Hayakawa (Springer-Verlag, Tokyo, 1991) p.399.
 - 35) K. Yanagisawa, Y. Matsui, Y. Kodama, Y. Yamada and T. Matsumoto : Physica **C 183**, 197 (1991).
 - 36) K. Yanagisawa, Y. Matsui, Y. Kodama, Y. Yamada and T. Matsumoto : Physica **C 191**, 32 (1992).
 - 37) Y. Matsui and K. Yanagisawa : *Studies of High Temperature Superconductors*, ed. A. V.

- Narlikar(Nova Science, New York) *in press*.
- 38) Y. Yamada, *et al.* : *in preparation*.
 - 39) I. Felner, I. Nowik, B. Brosh, E. R. Bauminger and D.Hechel : Phys. Rev. **B43**, 8787 (1991).
 - 40) Y. Matsui, F. Izumi, Y. Yamada, T. Matsumoto, Y. Kodama, S. Ikeda, K. Yanagisawa and S. Horiuchi : J. Electron Microsc. **40**, 221 (1990).
 - 41) M. Knupfer, N. Nucker, M. Alexander, H. Romberg, P. Adelman, J. Fink, J. Karpinski, E. Kaldis, S. Rusiecki and E. Jilek : Physica C **182**, 62 (1991).
 - 42) H. Maeda, T. Fujimoto, S. Kashino, Y. Kubozono, S. Emura, T. Murata, F. Izumi, Y. Yamada, T. Matsumoto and Y. Kodama : Jpn. J. Appl. Phys. *in press*.
 - 43) K. Yanagisawa and Y. Matsui : Cond. Mat. Mater. Comm. *in press*.
 - 44) T. Miyatake, M. Kosuge, T. Wada, Y. Yaegashi, H. Yamauchi and N. Koshizuka : Extended Abstract ISS '92.
 - 45) K. Yanagisawa, *et al.* : *in preparation*.