日本金属学会誌 第 45 巻 第 1 号 (1981) 87~94

In situ Cu-20 mass%Nb-Sn 複合材料の 超電導特性におよぼす Ga 添加の影響

永田明彦* 劉 茂林** 和泉 修*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 45, No. 1 (1981), pp. 87~94

Influence of Ga Addition on Superconducting Properties of *in situ*
Cu-20 mass%Nb-Sn Composites

Akihiko Nagata*, Maolin Liu** and Osamu Izumi*

Overall J_c of *in situ* Cu-20 mass%Nb-Sn superconducting composites containing 2 and 4 mass% of Ga addition was studied with respect to the dependencies of Sn concentration, heat treatment condition and Ga addition. Microstructures were observed by SEM and EPMA, and the lattice constants of the Cu matrix and Nb₃Sn were measured by an X-ray method.

The highest overall J_c of 9×10^8 A/m² at 9 T and 4.2 K was obtained after heat treatment at 823 K, which was higher than that of the *in situ* Cu-22.5 mass%Nb-Sn composites without Ga. Furthermore, the Ga addition increases T_c about 0.3 K after heat treatment at 923 K and lowers the heat treatment temperature for obtaining the high overall J_c . It is considered that the improvement of J_c by the Ga addition is caused by the enhancement in T_c and by the grain refinement of Nb₃Sn due to the lower heat treatment temperature.

(Received August 20, 1980)

I. 緒 言

Nb₃Sn 超電導体は高い遷移温度(T_c), 高い臨界磁場(H_{c2})および高い臨界電流密度(J_c)を持つ⁽¹⁾が, 実際の超電導マグネット線材として使用される場合, さらに改良されることが望まれている^{(2)~(4)}. 最近, *in situ* Cu-Nb₃Sn 超電導複合材料は製造方法の容易さや歪に対する J_c の劣化の少ないこと^{(5)~(7)}から注目され, 高磁場用超電導材料の一翼を担う材料として研究されている^{(8)~(19)}.

前報⁽²⁰⁾では, *in situ* Cu-22.5 mass%Nb-Sn 複合材料の超電導特性について報告したが, 本研究では, *in situ* Cu-Nb₃Sn 複合材料の特性の改善を計るため, Cu-Nb 合金に Ga の添加を試みた. バルク Nb₃Sn 等への Ga の添加は研究されており, 5~10 at% の Ga 添加で T_c は 0.35~0.5 K 上昇している^{(21)~(25)}. Horigami ら⁽²⁶⁾は Ga 添加で高磁場での J_c も改善されると報告し, Dew-Hughes ら⁽²⁷⁾は T_c にはあまり効果はないが, H_{c2} を約 25 T まで上昇させると報告している. *In situ* Cu-Nb₃Sn 超電導材料への Ga の添加は Finnemore ら⁽¹²⁾⁽¹⁷⁾により報告されているが系統的な研究はまだない.

本研究では, Cu-20 mass%Nb 合金を基にし, Ga を溶解時から添加し, 加工後表面に Sn メッキを施し, 外部拡散法により *in situ* Cu-Nb₃Sn 複合材料を作製し, Sn 量

あるいは熱処理条件による超電導性質および組織の変化を観察し, 前報⁽²⁰⁾の結果と比較して Ga 添加の効果を検討することを目的とした.

II. 実験方法

1. 試料作製

Cu-20 mass%Nb-2 mass%Ga および Cu-20 mass%Nb-4 mass%Ga 合金をアーク溶解により各 150 g 溶製した. 化学分析の結果を Table 1 に示す. 以後材料の名称として, Cu-20Nb-2Ga および Cu-20Nb-4Ga を用いる. 鑄造のままの組織の一例を Photo.1(a)に示す. Cu マトリックス中に Nb デンドライトが分散している. これらの材料を冷間のみで鍛造, スエージおよび線引をおこない最終径は 0.24 mm とした. 線引後の縦断面の組織(マトリックスを腐食除去)を Photo.1(b)に示す. 薄いテープ状の Nb

Table 1 Chemical composition of materials used.

Material	Chemical composition (mass%)	
	Nb	Ga
Cu-20Nb-2Ga	23.3	2.25
Cu-20Nb-4Ga	18.2	4.42

* 東北大学金属材料研究所 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

** 中国冶金工業部有色金属研究総院, 現在: 東北大学金属材料研究所 (General Research Institute of Non-Ferrous Metals of MMI, Beijing, China. Present address: The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

Photo.1 Microstructures of the Cu-20Nb-2Ga alloy. As-cast (a) and as-drawn structure (b).

フィラメントが Cu マトリックス中に整列している。この場合の加工度はそれぞれの材料で 99.95% と 99.96% である。直径 0.24 mm の線材を約 35 mm の長さに切断し、普通の方法で Sn メッキした。Sn 量はメッキの前後の試料の質量変化より求めた。Sn メッキ量は 3~17 mass% の範囲で変化させた。その後、試料を 4×10^{-3} Pa 以上の真空度で石英管封入し、予備熱処理として普通は 673 K で 86 ks の熱処理をした。また予備熱処理の効果を調べるため、予備熱処理なし、673 K で 86 ks あるいは 0.35 Ms の予備熱処理をおこなった。Nb₃Sn 生成のための拡散熱処理は 823~1023 K で 86 ks~1.38 Ms の間おこなった。

2. J_c および T_c 測定

臨界電流 (I_c) の測定は普通の四端子法でおこない、磁場は 4.2 K で試料に垂直に 9 T まで印加した。 I_c は電流を上昇させた時試料間約 10 mm に 1 μ V の電圧が発生した電流とした。 J_c は I_c を線材の断面積で割って求め、従って overall J_c である。

T_c 測定はやはり四端子抵抗法によりおこない、温度上昇にとともに、抵抗が半分超電導から常電導に遷移した温度を T_c とした。

3. 組織観察および X 線実験

熱処理による組織変化の観察は電解研磨後、主として SEM によりおこなった。铸造後の各相中の元素の分析と

熱処理後の Sn の分布は EPMA で観察した。さらに熱処理による Nb₃Sn の生成状況および Cu マトリックス内での Sn 濃度の変化を調べるため、X 線 Debye-Scherrer 法で格子定数の測定をおこなった。

III. 実験結果

1. Overall J_c

本研究では Ga 量の異なる 2 種の合金を用いたが、Table 1 に示したように Nb 量が少し異なり、Nb 量の多い Cu-20Nb-2Ga の方が良い超電導特性を示したので、主として Cu-20Nb-2Ga の結果について述べる。

Fig.1 は Cu-20Nb-2Ga 線材に Sn を 6~7 mass% メッキし、予備熱処理後、0.35 Ms の拡散熱処理による overall J_c の磁場による変化を示している。823 および 873 K で 0.35 Ms の熱処理した試料が高い overall $J_c(H)$ 特性を示している。1023 K の高温で熱処理すると overall $J_c(H)$ 特性の劣化は顕著となる。本材料は、Nb₃Sn 超電導体を含む高磁場用材料を目指すものであるから、以後 9 T における overall J_c の結果を示し議論しよう。Fig.2 は Fig.1 の各試料の 9 T での overall J_c の値を熱処理温度で描いた図であり、823 および 873 K で 5×10^8 A/m² の値が得られることがわかる。

Cu-20Nb-2Ga および Cu-20Nb-4Ga 合金中の Nb フィラメントを完全に化学量論組成の Nb₃Sn に変えるに必要

Fig.1 Overall J_c of *in situ* Cu-20Nb-2Ga-Sn composites heat treated at 823~1023 K for 0.35 Ms as a function of magnetic field.

Fig.2 Overall J_c at 9 T of *in situ* Cu-20Nb-2Ga-6~7Sn composites heat treated for 0.35 Ms as a function of temperature.

な Sn 量を計算するとそれぞれ 9.1 および 7.2 mass% となる。

Sn 濃度による overall J_c の変化は Cu-20Nb-2Ga および Cu-20Nb-4Ga 両線材において 673 K で 86 ks の予備熱処理後 873 K で 0.35 Ms の拡散熱処理をおこなって調べた。Fig.3 は Cu-20Nb-2Ga に種々の Sn 量をメッキした場合の結果であり、9 T における overall J_c の Sn 量による変化を示している。Sn 量が 3 mass% と低くても 4×10^8 A/m² の値を示している。Nb フィラメントが完全に Nb₃Sn にかわるのに必要な Sn 量は前述の如く 9.1 mass% であるが、その付近で overall J_c の Sn 濃度依存性は小さくなっている。Fig.4 は同様の熱処理をした場合の Cu-20Nb-4Ga 線材の結果である。この線材の場合、Nb フィラメントを全部完全に化学量論組成の Nb₃Sn にかえるのに必要な Sn 量は 7.2 mass% であり、この付近の Sn 濃度で overall J_c は Sn 量に依存しなくなり、さらに Sn 量が極めて多くなるとかえって J_c の劣化の傾向がみられる。Fig.3 と Fig.4 を較べると、Cu-20Nb-2Ga の方が全体的に高い overall J_c を示している。

次に、Cu-20Nb-2Ga 線材を用い Sn メッキ量の少ない試料と多い試料で、 J_c 特性の良い熱処理温度における overall J_c の熱処理時間による変化を詳細に調べた。Fig.5 は Cu-20Nb-2Ga に Sn を 6~7mass% メッキした試料

Fig.3 Overall J_c at 9 T of *in situ* Cu-20Nb-2Ga-Sn composites heat treated at 873 K for 0.35 Ms as a function of Sn content.

Fig.4 Overall J_c at 9 T of *in situ* Cu-20Nb-4Ga-Sn composites heat treated at 873 K for 0.35 Ms as a function of Sn content.

の 9 T における overall J_c の熱処理時間による変化を示している。概して 823 K で熱処理した試料が高い J_c を示しており、823 K の熱処理では 0.69 Ms で、873 K では 0.35 Ms で最高の J_c を示している。Sn 量が 6~7% の場合の 9 T での最高の overall J_c は 7×10^8 A/m² であり、823 K で 0.69 Ms の熱処理で得られる。Fig.6 は化学量論組成の Nb₃Sn をつくるに必要な量より多量の Sn、すなわち約 12 mass% を Cu-20Nb-2Ga 線材にメッキした場合の 823 K および 873 K における 9 T での overall J_c の熱処理時間による変化を示している。873 K の熱処理では、overall J_c は時間とともにわずかに減少するが、823 K では、1.38 Ms まで overall J_c は徐々に増加している。Cu-20Nb-2Ga に 12 mass% Sn をメッキした場合の 9 T での最高の overall J_c は 9×10^8 A/m² であり、823 K で 1.38 Ms の熱処理で得られた。

次に、前処理の影響を Cu-20Nb-4Ga 線材を用いて調べた。Fig.7 はその結果を示しており、673 K で 86 ks の予備熱処理を入れた場合と入れなかった場合の 9 T における overall J_c の拡散熱処理温度による変化を示している。823 K の熱処理では、予備熱処理の有無による差はほとん

Fig.5 Overall J_c at 9 T of *in situ* Cu-20Nb-2Ga-6~7Sn composites as a function of heat treatment time at 823 and 873 K.

Fig.6 Overall J_c at 9 T of *in situ* Cu-20Nb-2Ga-12Sn composites as a function of heat treatment time at 823 and 873 K.

Fig.7 Influence of the first step heat treatment at 673 K on overall J_c at 9 T of *in situ* Cu-20Nb-4Ga-Sn composites.

Fig.8 Influence of the first step heat treatment period at 673 K on overall J_c at 9 T of *in situ* Cu-20Nb-4Ga-Sn composites.

ど認められないが、拡散熱処理温度が上昇すると予備熱処理をした試料が高い overall J_c を示している。Fig. 8 はやはり Cu-20Nb-4Ga 線材で、予備熱処理温度は一定で時間を 86 ks と 0.35 Ms にかえた場合の拡散熱処理による 9 T での overall J_c の変化を示している。拡散熱処理温度が低い場合は 623 K の予備熱処理時間にはあまり依存しないが、温度が高くなると長時間予備熱処理をした方が高い overall J_c を示す。

2. T_c

T_c 測定は J_c 特性の良かった Cu-20Nb-2Ga のみにしておこなった。Fig. 9 は Sn 量が 6~7 mass% の場合の拡散熱処理による T_c の変化を示している。実験範囲内の温度では、 T_c は熱処理温度上昇とともに増加し、最高の T_c は 1023 K の熱処理で得られ、その値は約 18.2 K である。Fig. 10 は J_c 特性が高い Cu-20Nb-2Ga 線材に 12 mass% Sn をメッキした試料を 823 K で熱処理した場合の時間による T_c の変化を示している。 T_c は 17.9~18.0 K であまり変化しない。このように T_c は拡散熱処理時間に

Fig.9 T_c of *in situ* Cu-20Nb-2Ga-6~7Sn composites heat treated for 0.35 Ms as a function of temperature.

Fig.10 T_c of *in situ* Cu-20Nb-2Ga-12Sn composites as a function of heat treatment time at 823 K.

はあまり依存せず、温度の影響を受け、温度が高いほど高い T_c を示す。しかし J_c の熱処理条件による変化と比較すると T_c の変化は極めて小さい。

IV. 考 察

本研究の *in situ* 超電導複合材料の超電導の起因については種々の考え方が提案されている^{(28)~(34)}が、本報ではその詳細には触れず、超電導特性と熱処理条件および組織との関連を考察する。ここで測定した J_c は overall J_c であるため、生成する Nb_3Sn の量は overall J_c を決める重要な因子である。生成する Nb_3Sn の量は熱処理条件およびメッキした Sn 量に依存しよう。また A-15 型化合物超電導材料の J_c を支配する因子は結晶粒の大きさと考えられている^{(35)~(42)}ので、拡散熱処理により Nb フィラメントが Nb_3Sn にかわった場合の Nb_3Sn の結晶粒の寸法も overall J_c に大きな影響を与えるものと考えられる。

1. Overall J_c の Sn 濃度依存性

はじめに 9 T における overall J_c の Sn 濃度依存性について考察しよう。Sn 濃度依存性は Fig. 3 および Fig. 4 に示したが、Sn 量が線材中の Nb フィラメントを全部

Nb_3Sn に変えるより少ない量で overall J_c は飽和してきている。前述の如く, overall J_c は生成する Nb_3Sn 量に直接関係するので, 熱処理後の線材の横断面における Sn の分布を EPMA により調べた。Fig.11 はその結果であり, Sn 量の異なる Cu-20Nb-2Ga 線材を 873 K で 0.35 Ms 熱処理した場合の横断面の直径方向における Sn の分布を示している。Sn 量が 6.3 mass% 以下の線材では中央まで Sn は達していないが, 化学量論組成の Nb_3Sn を生成

するに必要な Sn 量以上, すなわち 12.6 mass% Sn をメッキした線材では Sn は完全に中心部まで達している。Sn が拡散し線材の内部に入ってゆく場合, 必ずしも表面から拡散した場所までは完全に Nb が Nb_3Sn にかわったとは限らないが, 823 K でも十分に高い J_c を示していることを考えると, Sn が内部に拡散している所までは, Nb は Nb_3Sn に大部分かわっていると考えられる。

Sn 濃度が変わった場合の生成した Nb_3Sn と Cu マトリックスの状態を調べるため, Cu-20Nb-2Ga 線材を 823 K で 0.35 Ms 熱処理後, X線 Debye-Scherrer 法によりそれぞれの格子定数を測定した。その結果を Fig.12 に示す。Cu-20Nb-2Ga 線材では, 鋳造のままでは Cu マトリックス中に Nb はほとんど固溶せず, Ga は約 2 mass% 固溶していた。他方, Cu と Ga は Nb デンドライト中にそれぞれ 1~1.4 mass% および 0.3~0.7 mass% 固溶していた。このように Cu マトリックス中には Ga が固溶しているので拡散熱処理後の格子定数も完全に Sn 量だけに依存するわけではないが, Cu の格子定数の Ga および Sn 固溶による変化はそれぞれ 0.261 pm/mass% Ga および 0.582 pm/mass% Sn である⁽⁴³⁾ ので, 格子定数の変化に強い影響を与えるのは Sn 量と考えられる。また Ga は熱処理後も Cu マトリックスにとどまるとすると Cu-2 mass% Ga 合金の格子定数は 0.3620 nm となり, これ以上の格子定数の増加は Sn が Cu マトリックスに残存するためと考えられる。Fig.12 では, どの Sn 組成の線材もこの値より高く, Sn は Cu マトリックスに残り, かつその量は Sn 量増加とともに増大する。生成する Nb_3Sn は, Sn 量増加とともに Fig.11 に示した如く増加するが, その格子定数は化学量論組成の Nb_3Sn の格子定数 ($a=0.5291$ nm) に較べわずかに高い 0.530 nm を示している。このように, Nb_3Sn の格子定数は Sn 量によらず比較的化学量論組成に近い Nb_3Sn となっていることがわかる。従って, Fig.3 および Fig.4 で示した overall J_c の Sn 濃度依存性は, 全体の Nb フィラメントが Nb_3Sn にかわる前に飽和してくるが, この依存性は主として生成した Nb_3Sn 量に依存していることが Fig.11 から結論されよう。

2. 熱処理による overall J_c の変化

熱処理温度による overall J_c の変化は Fig.2 に示した如く, 823 および 873 K で高い J_c を示し, それ以上の温度では J_c は低下している。すでに述べた如く, 823~873 K で熱処理すると Sn は比較的線材の内部まで拡散してゆき Nb_3Sn をつくることが Fig.11 および Fig.12 から考えられる。この傾向は熱処理温度が高いほど顕著になるが, overall J_c は逆に低下している。そのため組織観察を SEM でおこない生成した Nb_3Sn フィラメントの組織を調べた。その結果を Photo.2 に示す。823 および 873 K の熱処理では, Nb_3Sn フィラメントの整列性は良く, まだ粗大化は起していないが, 923 K 以上の熱処理では Nb_3Sn

Fig.11 Sn distribution along the radial direction of *in situ* Cu-20Nb-2Ga composites with various Sn concentrations heat treated at 873 K for 0.35 Ms.

Fig.12 Lattice parameters of Cu matrix and Nb_3Sn of *in situ* Cu-20Nb-2Ga-Sn composites heat treated at 873 K for 0.35 Ms as a function of Sn concentration.

Photo.2 SEM structures of *in situ* Cu-20Nb-2Ga-6~7Sn composites heat treated at 823 (a), 873 (b), 923 (c) and 1023 K (d) for 0.35 Ms.

フィラメントの粗大化、分断化がおこり、 Nb_3Sn フィラメントの結晶粒の粗大化も進行していると考えられる。このため高温で拡散熱処理すると、 Nb_3Sn は完全に生成しても結晶粒粗大化によりピン止め力が低下し overall J_c は減少するものと思われる。

熱処理温度としては 823 K および 873 K が高い J_c 特性を示し、その温度での熱処理時間による overall J_c の変化は Fig.5 および Fig.6 に示されているが、823 K の方がより高い J_c を示している。Sn 量の少ない試料および 873 K で熱処理した Sn 量の多い試料では、熱処理時間の増加とともに J_c は最大値をとり以後低下している。Sn 量

が約 12 mass% の試料では、823 K の熱処理で J_c は時間とともに上昇し、実験した範囲ではまだ低下していない。

Photo.3 はこの試料を 823 K で 1.38 Ms 熱処理した場合の Nb_3Sn フィラメントの様子を示している。 Nb_3Sn フィラメントはまだ粗大化の傾向は認められない。このように、823 K および 873 K の熱処理で時間とともに J_c が上昇するのは生成する Nb_3Sn の量が時間とともに増加するためと考えられ、長時間側での overall J_c の低下は、可能な量の Nb_3Sn が生成した後も熱処理されることにより、 Nb_3Sn フィラメントの粗大化あるいは Nb_3Sn 結晶粒の粗大化に起因するものと思われる。

3. 予備熱処理の効果

673 K の予備熱処理の効果は Fig.7 および Fig.8 に示したが、拡散熱処理が 823 K と低い場合は overall J_c に影響しない。しかし、873 K 以上になると 673 K の予備熱処理を入れた試料の方が J_c 特性は良くなり、しかも予備熱処理の時間を長くした方がさらに良くなる。673 K の予備熱処理では、前報⁽²⁰⁾に示した如く、表面近くに Sn が比較的均一に拡散してゆき、時間とともにその拡散層の厚さも増大する。本研究の場合、試料の直径は 0.24 mm であり、Sn メッキの厚さは 5~10 μm である。Sn の融点は 505 K であるので、673 K に加熱した場合、表面の Sn は溶解すると思われるが、表面張力がまだ比較的大きく Sn は均一に表面に付着していると思われる。しかし、よ

Photo.3 SEM structure of the *in situ* Cu-20Nb-2Ga-12Sn composite heat treated at 823 K for 1.38 Ms.

り高温の拡散熱処理の温度にメッキのままの試料を直接加熱すると Sn はすぐ溶解し、表面張力も小さく、均一に表面にとどまれなくなり、局部的に凝集するものと思われる。これは拡散熱処理後の線材の表面状態からも推察できる。このため J_c は低下するものと考えられる。

4. Ga 添加の効果

Ga 添加による Nb_3Sn の超電導特性の改善の試みはなされており、 T_c, H_{c2} および 10 T 以上での J_c の上昇等⁽²¹⁾ ~⁽²⁷⁾ が観察されている。in situ Cu-Nb₃Sn 複合材料への Ga の添加は Finnemore ら⁽¹²⁾⁽¹⁷⁾ による $Cu_{79}Nb_{20}Ga_1$ 合金のデータが少しあるが系統的でない。

前報⁽²⁰⁾の Ga 無添加の Cu-22.5 mass%Nb-Sn 線材の場合は、最高の overall J_c は 873 K の熱処理で得られ、その値は 5×10^8 A/m² であった。本研究の Ga 添加した場合は、Fig.5 および Fig.6 に示したごとく Sn 濃度と関係なく 823 K と少し低い拡散熱処理温度で高い overall J_c を示している。Cu-Nb 合金の Nb 量が異なるため生成する Nb_3Sn 量も少し異なるので、直接 overall J_c の比較はできないが、2 mass%Ga 添加材では Sn が 6~7 mass% で 7×10^8 A/m²、Sn が 12 mass% で 9×10^8 A/m² であり、9 T における J_c の改善が認められる。これまでの結果⁽¹⁸⁾ ~⁽²⁰⁾を含め、それぞれの材料で得られた 9 T における最高の overall J_c を Nb 濃度に対して比較した図を Fig.13 に示す。Ga 添加材等でそれぞれ 2 つの点が示されている場合は、 J_c の高い方が Sn 量の多い材料である。このように Ga 添加量による J_c への効果は明らかではないが、Ga 添加により 9 T での overall J_c が改善されることが明らかである。

また T_c に関しては Ga 無添加材の Cu-22.5 mass%Nb-Sn 線材では 923 K の熱処理で 17.7 K であった⁽²⁰⁾が、Ga 添加材では Fig.10 に示したごとく、Cu-20Nb-2Ga 線材の 823 K の熱処理でも 18 K が得られ、 T_c も改善されることがわかる。

Fig.13 Influence of Nb concentration of in situ Cu-Nb-Sn and Cu-Nb-Ga-Sn composites on the highest overall J_c at 9 T.

このように Ga 添加による J_c の改善の理由としては、(1)Ga 添加により Nb_3Sn の生成温度が低くなり、このため Photo.3 に示したごとく Nb_3Sn フィラメントの整列性も良いうえ、 Nb_3Sn 結晶粒も細かいため、ピン止め効果が有効に働く、(2)Ga 添加による T_c の上昇にともない H_{c2} も上昇し、 Nb_3Sn に Ga が固溶して Nb_3Sn 自体の J_c の改善をおこなった、等が考えられる。

V. 結 論

Cu-20 mass%Nb 合金に Ga を添加した in situ Cu-Nb₃Sn 超電導複合材料を作製し、熱処理による超電導特性の変化と Ga の影響を調べた。

Ga 添加により T_c は 923 K の熱処理で約 0.3 K の上昇が認められた。Ga 添加材で最高の overall J_c が得られる拡散熱処理温度は 823 K であり、無添加材より低い。9 T における overall J_c は、Sn を化学量論組成の Nb_3Sn 生成に必要な量以上メッキした場合、即ち Cu-20Nb-2Ga 線材に 12 mass%Sn メッキした場合、 9×10^8 A/m² が得られ、無添加材より高い特性が得られた。その理由としては Nb_3Sn 自体の特性の改善および Ga 添加による熱処理温度低下にともなう Nb_3Sn の結晶粒の微細化等が考えられる。

文 献

- (1) D.Dew-Hughes : Cryogenics, **15**(1975), 435.
- (2) T. H. Geballe and J. K. Hulm : IEEE Trans. Mag., MAG-11(1975), 119.
- (3) D.W.Deis : IEEE Trans. Mag., MAG-13(1977), 447.
- (4) W.A.Fietz : IEEE Trans. Mag., MAG-15(1979), 67.
- (5) C.C.Tsuei, M.Suenaga and W.B.Sampson : Appl. Phys. Lett., **25**(1974), 318.
- (6) R. Roberge, S. Foner, E. J. McNiff, Jr., B.B. Schwartz and J.L.Fihey : IEEE Trans. Mag., MAG-15(1979), 687.
- (7) J.W.Ekin : IEEE Trans. Mag., MAG-15(1979), 197.
- (8) S.Foner, E.J.McNiff, Jr., B.B.Schwartz, R. Roberge and J.L.Fihey : Appl. Phys. Lett., **31**(1977), 853.
- (9) J. D. Verhoeven, D. K. Finnemore, E. D. Gibson, J. E. Ostenson and L. F. Goodrich : Appl. Phys. Lett., **33**(1978), 101.
- (10) R. Roberge, S. Foner, E. J. McNiff, Jr., B. B. Schwartz and J.L.Fihey : Appl. Phys. Lett., **34**(1979), 111.
- (11) S. Foner, R. Roberge, E. J. McNiff, Jr., B. B. Schwartz and J.L.Fihey : Appl. Phys. Lett., **34**(1979), 241.
- (12) D.K.Finnemore, J.D.Verhoeven, E.D.Gibson and J.E.Ostenson : IEEE Trans. Mag., MAG-15(1979), 693.
- (13) J.D.Verhoeven, F. A. Schmidt, E. D. Gibson, J. E. Ostenson and D. K. Finnemore : Appl. Phys. Lett., **35**(1979), 555.
- (14) J.D.Verhoeven, E.D.Gibson, C.V.Owen, J.E. Ostenson and D.K.Finnemore : Appl. Phys. Lett., **35**(1979), 270.

- (15) J. L. Fihey, M. Nett, R. Roberge, M. C. Flemings, S. Foner and B.B. Schwartz : Appl. Phys. Lett., **35**(1979), 715.
- (16) J. Bevk, J. P. Harbison, F. Habbal, G. R. Wagner and A.I. Braginski : Appl. Phys. Lett., **36**(1980), 85.
- (17) D.K. Finnemore, J.E. Ostenson, J.D. Verhoeven and E.D. Gibson : J. Appl. Phys., **51**(1980), 1714.
- (18) A. Nagata, A. Izumiyama and O. Izumi : Trans. JIM, **21**(1980), 589.
- (19) A. Nagata, A. Izumiyama and O. Izumi : to be published.
- (20) 劉 茂林, 永田明彦, 和泉 修 : 日本金属学会誌, **44**(1980), 1259.
- (21) S. Geller : J. Amer. Chem. Soc., **77**(1955), 1502.
- (22) T.B. Read and H.C. Gatos : J. Appl. Phys., **33**(1962), 2657.
- (23) R. Hagner and S. Saur : Proc. LT 8 Ed. by R. O. Davies, Butterworths, London, (1963), p. 358.
- (24) R. Hagner : Z. Phys., **177**(1964), 10.
- (25) H. Otto : Z. Phys., **215**(1968), 323.
- (26) O. Horigami, T. Luhman, C.S. Pande and M. Suenaga : Appl. Phys. Lett., **28**(1976), 738.
- (27) D. Dew-Hughes and M. Suenaga : J. Appl. Phys., **49**(1978), 357.
- (28) C.C. Tsuei : IEEE Trans. Mag., MAG-11(1975), 276.
- (29) A. Davidson, M.R. Beasley and M. Tinkham : IEEE Trans. Mag., MAG-11(1975), 276.
- (30) A. Davidson and M. Tinkham : Phys. Rev. B, **13**(1976), 3261.
- (31) R. Roberge and J.L. Fihey : J. Appl. Phys., **48**(1977), 1327.
- (32) C.J. Lobb, M. Tinkham and W.J. Skocpol : Solid State Communi., **27**(1978), 1273.
- (33) R. Roberge and J.L. Fihey : J. Appl. Phys., **50**(1979), 409.
- (34) S. Schultz and R. Bormann : J. Appl. Phys., **50**(1979), 418.
- (35) E.J. Kramer : J. Appl. Phys., **44**(1973), 1360.
- (36) D. Dew-Hughes : Phil. Mag., **30**(1974), 293.
- (37) H. Ullmaier : *Irreversible Properties of Type II Superconductors*, Springer-Verlag, Berlin, (1975), p. 89.
- (38) J. J. Hanak and R. E. Enstron : *Proc. Tenth International Conf. on Low Temperature Physics*, VINITI, Moscow, (1967), Vol. IIB, p. 10.
- (39) E. Nembach and K. Tachikawa : J. Less Common Met., **19**(1969), 359.
- (40) R.M. Scanlan, W.A. Fietz and E.F. Koch : J. Appl. Phys., **46**(1975), 2244.
- (41) T. Luhman, C.S. Pande and D. Dew-Hughes : J. Appl. Phys., **47**(1976), 1459.
- (42) B.J. Shaw : J. Appl. Phys., **47**(1976), 2143.
- (43) W.B. Pearson : *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Pergamon Press, London, (1957), p. 611.