ゾル-ゲル法による Y-Ba-Cu-O 系超伝導体の作製

幸 塚 広 光* 作 花 済 夫**

1. は じ め に

金属アルコキシドあるいは金属塩を出発原料としてガラスやセラミックスを合成するいわゆるゾル-ゲル法は、液体急冷法や固相反応法などにはない多くの特徴をもっている⁽¹⁾。したがってこのゾル-ゲル法の特長を生かすことができれば、理化学用ガラス器具と電気炉という最小限の設備を使って、均質性の高い超伝導体焼成前駆体や超伝導コーティング膜、超伝導ファイバーを作ることが可能なのである。当初、ゾル-ゲル法は水を添加物として使用することが多いため、酸化物超伝導体を作製するには適さないという議論もあったが、この1年半のあいだに多くの研究成果があげられ、ゾル-ゲル法による酸化物超伝導体、とくにコーティング膜とファイバーの作製が原理的に可能であることが示されてきた。それと同時に、このプロセスがかかえる問題点やむずかしさも次第に明らかになってきたように思われる。

本稿ではゾル-ゲル法を使った Y-Ba-Cu-O 系超伝導体の合成の実例を著者らの成果を含めて紹介し、現時点でのこの方法の可能性と問題点を明らかにする。

2. アルコキシド溶液の作製

ゾル-ゲル法では出発原料として金属アルコキシドを使用することが理想的であるが⁽¹⁾、銅のアルコキシドはアルコールに不溶性の固体である。そこで著者らはまず、銅アルコキシドを酢酸銅 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ または銅アセチルアセトネート $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ で代替して均一溶液を作製することを試みたが、 $\text{Ba}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ および $\text{Y}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ のアルコール-キシレン溶液にこれ

らの銅塩のアルコール溶液を加えると、銅イオンがアルコキシドイオン $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}^-$ の攻撃を受け、 $\text{Cu}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ が析出してしまったことがわかった。

次に著者らは図1に示す手順で、銅メトキシド $\text{Cu}(\text{OCH}_3)_2$ をトリエタノールアミンとメタノールからなる溶液にとかすことによって、Y-Ba-Cu 系アルコキシド溶液が作製できることを見出した⁽²⁾。この場合、高い塩基性をもつトリエタノールアミンが銅に部分的に配位することによって溶解を助けているものと推察される。表1に示すように、同様の方法としてジエチレントリアミン $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$ を使用した例がある⁽³⁾。

このほか、アルコキシドとしてエトキシエトキシド $\text{M}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_n$ またはメトキシエトキシド $\text{M}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_n$ を使用し、メトキシエタノールまたはエトキシエタノールを溶媒として溶液を作った例がある⁽⁴⁾⁽⁵⁾。また、アルコキシド-ブタノール混合物を不均一系のままで加水分解させ、焼成前駆体粉末を作った例もある⁽⁶⁾。

3. 有機酸塩の利用

アルコキシドの加水分解・重合反応によらずにゲル

図1 トリエタノールアミンを利用したアルコキシド溶液の作製。

* 京都大学助手；化学研究所

** 京都大学教授；化学研究所

Preparation of Y-Ba-Cu-O Superconductor by Sol-Gel Method; Hiromitsu Kozuka, Sumio Sakka (Institute for Chemical Research, Kyoto Univ., Uji)

Keywords: superconductor, sol-gel method, fiber, coating film, low temperature synthesis
1988年8月17日受理

表 1 Y-Ba-Cu-O 系ゲルの作製例.

方 法	生成物	性 質	発 表 者
<u>アルコキシド法</u>			
1. $\text{Cu}(\text{OCH}_3)_2$ をトリエタノールアミンにとかし、 $\text{Y}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Ba}(\text{OCH}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{OCH}_3)_2$ のアルコール、キシレン溶液.	溶 液	コーティング膜の出発溶液として使える.	T.Monde, S.Sakka ⁽²⁾ (21)
2. $\text{Y}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Ba}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Cu}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ をジェチレントリアミン水溶液にとかしたのち 363 K で加熱する.	ゾル,ゲル	ゲルは熱可塑性であり 403 K でファイバーが引ける.	F.Uchikawa, J.D.Mackenzie ⁽³⁾
3. $\text{Y}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$, 金属 Ba, $\text{Cu}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ または $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ を、2-メトキシエタノールまたは 2-エトキシエタノールにとかし、水の添加によって加水分解する.	粉 末	1123 K で 123 化合物の単相となる. 2-3 μm の粒子からなる焼成体が生成する.	S.Hirano ⁽⁴⁾
4. 部分的に溶解した $\text{Cu}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ のトリエン溶液と、 $\text{Ba}(\text{OC}_2\text{H}_5\text{OCH}_3)_2$ メトキシエタノール溶液ならびに $\text{Y}(\text{OC}_2\text{H}_5\text{OCH}_3)_3$ メトキシエタノール溶液を混合する.	ゲル, ペースト	973-1123 K で 123 相が生成する.	S.Kramer, G.Kordas ⁽⁵⁾
5. $\text{Y}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Ba}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$, $\text{Cu}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ をブタノールに入れ、水を加えて還流する. 423 K で乾燥する.	粉 末	粉末成形体の気孔が 773 K で消失する.	S.Shibata ⁽⁶⁾
<u>クエン酸法</u>			
6. 硝酸塩水溶液にクエン酸およびエチレングリコールを加え、363 K で濃縮する.	ゲ ル	473-623 K でカラメル状となる. 1123-1173 K で 123 相が生成する.	M.Hirabayashi ⁽⁷⁾
7. 硝酸塩水溶液にクエン酸を加え、348 K で濃縮する. アンモニア水を加えて pH を 6 とし、358 K で真空乾燥する.	ゲ ル	1173 K-7.2 ks の熱処理で 123 化合物単相となる. カラメル化したのち、ポーラスな焼成体となる.	C-T.Chu, B.Dunn ⁽⁸⁾
<u>ポリアクリル酸の使用</u>			
8. 濃硝酸に金属 Cu, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, BaCO_3 をとかし、アンモニア水を加えて pH を 7 とする. ポリアクリル酸を加え、398 K で濃縮する.	ゲ ル		E.C.Behrman ⁽⁹⁾
<u>メタクリル酸の使用</u>			
9. 硝酸塩または酢酸塩水溶液にメタクリル酸を加え、353-423 K で還流する.	ゲ ル	ゲルは熱可塑性であり、加熱した状態でゲルファイバーが引ける.	E.J.A.Pope, J.D.Mackenzie ⁽¹⁰⁾
<u>酢酸塩水溶液の使用</u>			
10. 酢酸塩水溶液にアンモニア水を加えて pH を 6 とし、333-353 K で濃縮する.	ゲ ル	473-573 K でカラメル化する. 1023-1073 K で 123 相が生成する. ポーラスな焼成体. ゲルファイバーが引ける.	H.Kozuka ⁽¹¹⁾⁻⁽¹³⁾ S.Sakka ⁽²⁵⁾ (26)
11. $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{Ba}(\text{OH})_2$ 比を調節して pH を 7 とした酢酸塩および水酸化物の水溶液を濃縮乾固する.	ゲ ル	973-1123 K で 123 相生成.	P.Barboux ⁽²⁸⁾
<u>エマルジョン法</u>			
12. 硝酸塩、塩化物の水溶液をヘプタンに分散させ、ミクロンオーダーの液滴とする. 分子量の大きいアミンを加えて液滴から硝酸を抜き出す.	粉 末	1073 K で 123 相生成.	M.J.Cima ⁽²⁹⁾

を作る試みがなされている. その 1 つであるクエン酸法⁽⁷⁾⁽⁸⁾(表 1)は、金属イオンにクエン酸 $\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2\text{COOH})$ のカルボキシル基を配位させ、クエン酸とエチレングリコール $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ などの溶媒によって形成されるゲルマトリックスに金属イオンが均一に分散した状態を作るものである. ポリアクリル酸 $(\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH}))_n$ を金属塩水溶液に添加する方法⁽⁹⁾や、金属メタクリル酸塩 $\text{M}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_n$ を $\text{C}=\text{C}$ 結合の開裂によって重合させる方法⁽¹⁰⁾も、クエン酸法と同様に、カルボキシル基による金属イオンへの配位と、有機物による金属イオン間の連結を利用した方法とみなすことができる.

著者らは金属酢酸塩の水溶液にアンモニア水を加えて

pH を 6 に調整したものを 333~353 K で濃縮することによって、Y:Ba:Cu=1:2:3 の組成をもつ青色透明ゲルが生成することを見出した⁽¹¹⁾(図 2). ゲルの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 600 cm^{-1} 以下の低波数域での吸収が認められないことから、ゲル中では金属-酸素-金属結合が形成されていないことがわかった.

有機酸や有機酸塩を利用する以上の方法で合成されたゲルを焼成すると、473~573 K の温度で激しい発泡やカラメル化が観察されることが多い. アルコキシドの加水分解・脱水縮合による場合と異なり、金属イオン間の結合が有機物イオンを介した弱い結合であることが、発泡・カラメル化をおこしやすくしているものと考えられる.

図2 酢酸塩水溶液からのゲルの作製.

4. ゲルの熱処理による $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 相の生成

表1に示すように、ゲルの熱処理過程では973~1123 Kという低い温度で $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 相が生成する場合が多い。著者らが作製した酢酸塩ゲルでは1023~1073 Kで $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の生成が認められ(図3)、ゲル片を 83.3×10^{-3} K/s ($5^\circ\text{C}/\text{min}$)で1183 Kまで昇温し、18 ks熱処理したのち炉中放冷して得られた多孔質焼成体では $T_c(\text{end})=93$ Kの超伝導転移が認められた⁽¹¹⁾。

しかし、昇温過程でゲルから $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 相が初相として析出したとの報告は見当たらない。著者らの作製した酢酸塩ゲルは、昇温過程でCu, Cu_2O , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ の析出を経たのち723 K以上の温度で Y_2O_3 , BaCO_3 , CuO の混合物となる⁽¹²⁾。また、ゲルからの $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 相の生成がおこる973~1123 Kという温度を熱処理の最高温度として作製した焼成体で $T_c(\text{end}) > 90$ Kの超伝導転移が認められたとの報告が見られず、前述の酢酸塩ゲルを1073 Kで焼成したものは、X線的には $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 相が認められるにもかかわらずその電気抵抗の温度変化は半導体的であり、超伝導転移が観察されなかった⁽¹²⁾⁽¹³⁾。これらの温度を熱処理の最高温度とする焼成体のX線回折パターンには、斜方晶 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ または正方晶 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ に特有のピークの分裂が欠如していることがしばしば指摘されており、しかも、1173 K以上の温度で焼成したものと1073 Kで焼成したものでは、微細構造にも著しい違いが認められることが多い⁽¹³⁾。

これらのことが、熱処理温度が低いために単に生成物の結晶性が悪いことによるのか、いわゆる斜方晶 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 、正方晶 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ とは異なった構造をも

図3 酢酸塩水溶液(Y:Ba:Cu=1:2:3)から作製したゲルの熱処理後のX線回折パターン; 昇温速度, 83.3×10^{-3} K/s; 保持時間, 68.4 ks(19 h) (ss*: Y_2O_3 , BaCO_3 , CuO 粉末を用いた固相反応で得た焼結体)。

つ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 相がこの温度域に存在する⁽¹⁴⁾ことによるのかは、今のところ明らかでない。

5. コーティング膜

表2に示すように、有機酸塩⁽¹⁵⁾⁻⁽²⁰⁾、アルコキシド⁽²⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽²¹⁾、硝酸塩⁽²²⁾⁽²³⁾を出発物質とする超伝導コーティング膜が作製されている。著者らは、3.で述べたアルコキシド溶液をYSZ基板上に滴下し、ホットプレート上で乾燥してゲル膜としたものを1073 Kで0.3 ks間熱処理し、滴下・乾燥・熱処理の操作を5~10回繰り返したのち1073 K酸素気流中で288 ks(80 h)熱処理し、炉中放冷することによってコーティング膜を作製した⁽²⁾⁽²¹⁾。厚さ1.5~7 μm の膜は、 $T_c(\text{onset})=98$ K, $T_c(\text{end})=56$ Kの超伝導転移を示した。

表 2 ゾル-ゲル法による $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ コーティング膜の作製例.

出 発 物 質	溶 媒	方 法	基 板	膜厚 (μm)	使用最高温 度 (K)	T_c (K)		配向	発 表 者
						onset	end		
有機酸塩									
1. ステアリン酸塩(Y), ナフテン酸塩(Ba,Cu)	n-ブタノール	滴下	YSZ	1-3	1073	90	60		T.Kumagai ⁽¹⁵⁾
2. 2-エチルヘキサン酸塩	トルエン	滴下	YSZ	10	1173	100	82		H.Nasu ⁽¹⁶⁾
3. 2-エチルヘキサン酸塩	クロロホルム	スピンコート	MgO	1.4	1263	89	77	(001)	M.E.Gross ⁽¹⁷⁾
4. ネオデカン酸塩 オクタン酸塩	キシレン	スピンコート	Si ウェーハー	0.1-1	1073	98	80	(110)	W.W.Davison ⁽¹⁸⁾
5. 酢酸塩	酢酸水溶液	スピンコート	MgO 単結晶	0.16	1263	80	58		C.E.Rice ⁽¹⁹⁾
6. クエン酸塩	エチレン グリコール	スピンコート	SrTiO ₃ 単結晶 ((100)面配向)	0.5	1073-1173	60	—	(001)	Y.M.Chiang ⁽²⁰⁾
アルコキシド									
7. n-ブトキシド(Y), メトキシド(Ba, Cu)	メタノール, キシレン, トリエタノール アミン	滴下	YSZ	1.5-7	1073	98	56		T.Monde, S.Sakka ^{(2) (21)}
8. メトキシエトキシド (Y, Ba), エトキシド (Cu)	メトキシエタ ノール, トルエン	ディッピング	Si 単結晶 ((100)面配向)	0.15- 1.0	973	(40)	—		S.Kramer, G.Kordas ⁽⁵⁾
9. n-ブトキシド	n-ブタノール, 水 (ペースト)	塗布	YSZ	5-10	1193-1223		80	(001)	S.Shibata ⁽⁶⁾
無機塩									
10. 硝酸塩	硝酸水溶液, エタノール	スプレー	YSZ, SrTiO ₃ (100), MgO (100)	—	1200-1220	95 89 84	89 81 79		E.I.Cooper ⁽²²⁾
11. 硝酸塩	トルエン	滴下	YSZ	—	1173	93	63		H.Nasu ⁽²³⁾

表 2 のコーティング膜作製例に見られるように、焼成過程での基板と膜の反応の影響を小さくするため、1~10 μm の厚い膜を、溶液の滴下・塗布などのコーティング操作によって作った例が多いようである。ディッピングコーティングを繰り返して膜厚を増す方法⁽¹⁾では、溶液の pH や成分によっては一旦生成した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ から一部の成分が浸漬液中に溶出し⁽²⁴⁾、膜の組成が変化することがあるので、注意する必要がある。

焼成温度を低くすることによって膜と基板の反応速度を小さくすることができるが、この場合には超伝導相の生成が十分にはおこりにくくなる。著者らの方法では 1173 K で基板と膜の反応により BaZrO_3 が生成するため⁽²¹⁾、焼成最高温度を 1073 K としたが、十分高い T_c が得られなかった。しかし表 2 に見られるように、1173 K 以上の高温で短時間の熱処理を行うことによって T_c (end) > 80 K の超伝導膜を作ったという報告もある。

表 2 に示すように、1173~1263 K の高温で熱処理したもので配向した膜が得られたとの報告があるが⁽⁶⁾⁽¹⁷⁾⁽²⁰⁾、これらの膜作製過程では膜の融解がおこっているのではないかと著者らは考えている。融解を経ることなく、ゲル膜から配向した結晶粒子をより低い温度で直接析出させることができるかどうかは今のところ不明である。

6. ファイバー

表 3 に示すように、高粘性ゾルからのゲルファイバーの紡糸と、ゲルファイバーの焼成⁽¹⁾による超伝導ファイバーの作製が試みられている。

著者らは、前述の酢酸塩水溶液から作製した高粘性のゾルからゲルファイバーを紡糸し、ゲルファイバーを焼成することによって太さ 5 μm -1 mm の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ セラミックファイバーを作製した⁽¹²⁾⁽¹³⁾⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾ (図 4)。ゲルファイバーは 473~573 K の温度で発泡し、これによって生成する中空構造が 1173 K 以上の高温まで残るため、生成するセラミックファイバーは脆い。発泡の程度を小さくするためには、有機酸を介した結合ではなく、金属-酸素-金属結合を骨格とするゾルからの紡糸が必要であると考えられる。

Mackenzie らのグループでは、アルコキシド溶液またはメタクリル酸塩溶液から合成したゾルからゲルファイバーを紡糸し、ゲルファイバーを焼成して $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ セラミックファイバーを作製しているが⁽³⁾⁽¹⁰⁾、これらのファイバーでも焼成過程での発泡と中空構造の形成が見られ、生成するファイバーは脆い。組成の均一なゾルからの直接紡糸による方法ではないが、後藤ら⁽²⁷⁾

表3 ゼル-ゲル法による $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ファイバーの作製例.

ゾル作製のための出発溶液	ファイバーの直径	T_c (K)		熱処理最高温度 (K)	発 表 者
		onset	end		
酢酸塩水溶液	5 μm -1 mm	90	73	1223	S.Sakka, ^{(12) (13)} H.Kozuka ^{(25) (26)}
アルコキシドのジエチレントリアミン水溶液	100 μm	90	80	1223	F.Uchikawa, J.D.Mackenzie ⁽³⁾
メタクリル酸塩溶液				1173	E.J.A.Pope, J.D.Mackenzie ⁽¹⁰⁾

図4 酢酸塩ゾルから紡糸したゲルファイバー (a), ならびにゲルファイバーを $83.3 \times 10^{-3} \text{ K/s}$ で 1223 K まで昇温して作製した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ファイバー (b) の SEM 写真.

は, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 粉末にポリビニルアルコールを含浸させて焼成する方法で, 37 MPa の引張り強さをもつファイバーを作製している.

7. お わ り に

我々が理想とするゾル-ゲルプロセスは, ガラスの合成で経験してきたような金属-酸素-金属結合を骨格とするゲル成形体(バルク, ファイバー, コーティング膜)の焼結による $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 成形体の低温直接合成であり, これによって緻密なファイバーやバルク体の作製が可能はなはずである. また, ゲルからの $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 相の低温直接生成が可能となれば, 基板と膜の反応を気にすることなく $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 膜を作製することができるものと考えられる.

超伝導酸化物の系において, ゼルあるいはゲルの状態で金属-酸素-金属結合を骨格とするポリマーを合成することが可能であるかどうかを検討することが今後の重要な課題である. そのためには, 出発原料の種類, 加水分解のために加える水の量, 溶液の pH, 反応温度など

を系統的に変化させ, 生成物中のイオンの結合状態を調べていく必要があろう.

文 献

- (1) 横尾俊信, 神谷寛一, 作花済夫: 日本金属学会会報, 27 (1988), 775.
- (2) T. Monde, H. Kozuka and S. Sakka: Chem. Lett., 1988 (1988), 287.
- (3) F. Uchikawa, H. Zheng, K. C. Chen and J. D. Mackenzie: in "High Temperature Superconductors II", Ed. by D. W. Capone II, W. H. Butler, B. Batlogg and C. W. Chu, Materials Research Society, Pittsburg, (1988), 89.
- (4) S. Hirano, T. Hayashi, R. H. Baney, M. Miura and H. Tomonaga: Chem. Lett., 1988(1988), 665.
- (5) S. Kramer, K. Wu and G. Kordas: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 99(1988), 323.
- (6) S. Shibata, T. Kitagawa, H. Okazaki, T. Kimura and T. Murakami: Jpn. J. Appl. Phys., 27(1988), L53.
- (7) 平林正之: 日本金属学会会報, 26(1987), 943.
- (8) C. T. Chu and B. Dunn: J. Am. Ceram. Soc., 70(1987), C357.
- (9) E. C. Behrman et al.: Adv. Ceram. Mater., 2(1987), 539.
- (10) E. J. A. Pope and J. D. Mackenzie: in "High Temperature Superconductors II", Ed. by D. W. Capone II, W. H. Butler, B. Batlogg and C. W. Chu, Materials Research Society, Pittsburg, (1988), 97.
- (11) H. Kozuka, T. Umeda, J. S. Jin, F. Miyaji and S. Sakka: J. Ceram. Soc. Japan, 96(1988), 355.
- (12) H. Kozuka, T. Umeda, J. S. Jin and S. Sakka: paper presented at Materials Research Society, 1988 Spring Meeting, Reno, April, (1988).
- (13) S. Sakka, H. Kozuka, T. Umeda and J. S. Jin: paper presented at MRS International Meeting on Advanced Materials, Tokyo, (1988).
- (14) A. Manthiram and J. B. Goodenough: Nature, 329 (1987), 701.
- (15) T. Kumagai, H. Yokota, K. Kawaguchi, W. Kondo and S. Mizuta: Chem. Lett., 1987(1987), 1646.
- (16) H. Nasu, S. Makida, T. Imura and Y. Osaka: to be published in J. Mater. Sci. Lett.
- (17) M. E. Gross, M. Hong, S. H. Liou and P. K. Gallagher: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 99(1988), 731.
- (18) W. W. Davison, S. G. Shyu and R. C. Buchanan: ibid., 99 (1988), 289.
- (19) C. E. Rice, R. B. van Dover and G. J. Fisanick: Appl. Phys. Lett., 51(1987), 1842.
- (20) Y. -M. Chiang, S. L. Furcone, J. A. S. Ikeda and S. A. Rudman: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 99(1988), 307.
- (21) T. Monde and S. Sakka: paper presented at MRS International Meeting on Advanced Materials, Tokyo, (1988).
- (22) E. I. Cooper, M. A. Frisch, E. A. Giess, A. Gupta, B. W. Hussey, E. J. M. O'Sullivan, S. I. Raider and G. J. Scilla: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 99(1988), 165.
- (23) H. Nasu, S. Makida, T. Imura and Y. Osaka: in "High Temperature Superconductors II", Ed. by D. W. Capone II, W. H. Butler, B. Batlogg and C. W. Chu, Materials Research Society, Pittsburg, (1988), 101.
- (24) K. Komori, H. Kozuka and S. Sakka: to be published in J. Mater. Sci.
- (25) S. Sakka, H. Kozuka and T. Umeda: J. Ceram. Soc. Japan, 96(1988), 468.
- (26) T. Umeda, H. Kozuka and S. Sakka: to be published in Adv. Ceram. Mater.
- (27) 後藤共子: 酸化物超伝導体の化学, 笛木和夫, 北沢宏一編, 講談社, 東京, (1988), 110.
- (28) P. Barboux, J. M. Tarascon, B. G. Bagley, L. H. Greene, G. W. Hull, B. W. Meagher and C. B. Eom: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 99(1988), 49.
- (29) M. J. Cima, R. Chiu and W. E. Rhine: ibid., 99(1988), 241.