

Pb-1212 系酸化物高温超電導体における (Pb, Cu)O 層への元素置換効果と酸素不定比性

大瀧, 倫卓
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

片岡, 純
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻 : 豊田自動織機 (株)

江口, 浩一
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

荒井, 弘通
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

<https://doi.org/10.15017/17362>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 17 (1), pp. 1-7, 1995-06-01. 九州大学大学院総合理工学研
究科

バージョン :

権利関係 :

Pb-1212 系酸化物高温超伝導体における (Pb, Cu)O 層への元素置換効果と酸素不定比性

大 瀧 倫 卓*・片 岡 純**
江 口 浩 一*・荒 井 弘 通*
(平成7年2月28日 受理)

Effects of elemental substitution for the (Pb, Cu)O layer of Pb-1212 High-temperature Oxide Superconductors and their Oxygen Nonstoichiometry

Michitaka OHTAKI, Jun KATAOKA,
Koichi EGUCHI and Hiromichi ARAI

The Pb site in the (Pb, Cu)O layer of the Pb-1212 oxide superconductor $(\text{Pb}_{0.75}\text{Cu}_{0.25})\text{Sr}_2(\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{Cu}_2\text{O}_{7+z}$ is partially substituted by metals $M=\text{Li, Bi, In, Sn, and Sb}$. The Bi substitution at 5 mol% markedly depresses the superconductivity, whereas the substitution by Sb and In raises the superconducting critical temperatures for the electrical resistivity and the ac magnetic susceptibility. The thermogravimetric analysis reveals an enhancement of oxygen deficiency in the Bi-substituted sample. The iodometric titration confirms the large amount of oxygen defect which causes decrease in the hole concentration on the Bi substitution. The hole doping by the substitution with Sb and In appears to be efficient because of the lower ionic valence of these cations and the increased oxygen content in the samples.

1. 緒 言

金属酸化物では、カチオンの置換により電子やホールがドーピングされると同時に、格子酸素が出入りする酸素不定比性によって電荷補償が生じることは良く知られている。層状構造を持つ酸化物高温超伝導体においては、このような酸素不定比性は特に重要で、例えば $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (Y-123 相) では 80K という低温でも真空中で表面から徐々に酸素が失われることが報告されている¹⁾。酸化物超伝導体における酸素量の重要性は早くから指摘されており、 CuO_2 平面と Cu-O 一次元鎖を持つ Y-123 相では、Cu-O 鎖の層では酸素が選択的に欠損して一次元鎖構造が形成されており²⁾、さらに Cu-O 鎖中の酸素は極めて容易に出入りする。これに伴って二次元の CuO_2 平面にキャリアが注入され、超伝導が発現する³⁾。一方、Y-123 相の Cu-O 一次元鎖が二重になった構造の Y-124 相では、酸素量

はほとんど変化しないことが知られている⁴⁾。

Pb-1212 系酸化物超伝導体は、Y-123 相と類似した結晶構造を持つ 60K 級の超伝導体であるが⁵⁾、Y-123 相における Cu-O 一次元鎖の代わりに (Pb, Cu)O と表記される PbO 平面の層を持つことが特徴的である⁶⁾。この PbO 平面では Pb サイトの半分程度を Cu が占めていると考えられている。Pb-1212 相の超伝導発現には酸素雰囲気中でのアニールとクエンチによる酸素量の制御が必要であると報告されており⁷⁾、酸素が容易に欠損して超伝導特性に大きな影響を与えることを示している。酸素が出入りするの、Y-123 相の Cu-O 鎖に相当する (Pb, Cu)O 層であろうと考えられ、この層に過剰酸素が入ることによりホールがドーピングされると予想されているが、はっきりとはわかっていない。

酸化物高温超伝導体は、強い電子相関のために、伝導帯となるべき Cu の 3d 軌道にいわゆるハバードギャップが開いている。特異な結晶構造のために酸素の電子軌道のエネルギーが例外的に高く、酸素の 2p 軌

*材料開発工学専攻

**材料開発工学専攻修士課程 (現在 豊田自動織機株式会社)

道はこのギャップの間に位置しており、そのままでは電荷移動型の絶縁体である⁹⁾。カチオン置換などによってこれにキャリアがドーピングされ、超伝導が発現すると考えられている。このようなキャリアドーピングにおいては、特に Pb-1212 相のように酸素が欠損しやすい系では酸素の出入りによる電荷補償も考慮に入れなければならないと考えられ、陽イオン価数の変化だけで単純に論じることはできない。

本研究では、Pb-1212 系酸化物超伝導体の (Pb, Cu)O 層の Pb サイトを種々のカチオンで部分置換し、超伝導特性への影響を調べるとともに、PbO 平面への元素置換に伴う酸素量の変化とその不定比性を直接測定して、超伝導特性との関係を検討した。

2. 実験

2.1 試料調製

(Pb_{0.75}Cu_{0.25})Sr₂(Y_{0.5}Ca_{0.5})Cu₂O_{7+z} およびその Pb を部分的に置換した試料は、PbO, SrCO₃, Y₂O₃, CaCO₃, および CuO と、置換金属元素の酸化物の粉末を原料とした固相反応で調製した。100℃で一晩乾燥させた各原料粉末をデシケータ中で放冷したのちに所定量秤量し、ナイロン被覆ボールミルで24時間以上粉碎混合したのち、空气中850℃で10時間焼成した。得られた粉末を乳鉢で粉碎し、100メッシュのふるいを用いて整粒した。この粉体を直径 20mm、厚さ 3mm 程度のペレット状に一軸加圧成型した。これを1000℃の酸素気流中で1時間焼結したのち、800~870℃に降温して酸素中で24時間アニールし、炉から引き出して直ちに液体窒素中に投入することによりクエンチして焼結体試料を得た。

粉末 X 線回折は理学電機製粉末 X 線回折装置 RINT1400 で CuK α 線を用いて測定し、CaF₂ を内部標準に用いた回折パターンから最小自乗法を用いて格子定数を算出した。試料の組成は ICP 発光分光分析で確認した。

抵抗率測定用の試料は、焼結体ペレットから 15mm × 5mm × 3mm 程度の直方体に切り出し、表面を #2000 までの SiC 耐水研磨紙で研磨してから、長手方向の両端面に電流端子として直径 0.1mm の白金線付きの白金メッシュを貼り付け、中央部 2ヶ所には電圧端子として直径 0.1mm の白金線を巻き付けて、銀ペーストで焼き付けた。交流磁化率の測定には、測定用コイルの中空芯にできるだけ隙間なく収まるような

サイズに試料を切り出した。

2.2 超伝導特性の評価

超伝導特性は室温から 20K 程度の低温までの範囲で測定した。測定装置は、ダイキン製クライオスタット CRYO CAPTURE U102BW、排気用ロータリーポンプ、温度測定用と抵抗率測定用の 2 台のアドバンテス製デジタルマルチメータ R6551、抵抗率測定用の同プログラマブル定電流電圧源 TR4162、交流磁化率測定用の國洋電機製 LCR メーター KC-535B、測定機器の制御およびデータ採取用の NEC 製パーソナルコンピュータ PC-9801 RX2 から成り、測定は GP-IB インターフェースを介して自動制御した。Au+0.07% Fe/Chromel 熱電対を低温用熱伝導性グリースまたは熱伝導性絶縁ワニス GE 7031 で試料の表面に接着し、氷点を基準温度とした熱起電力を測定して試料温度に換算した。

抵抗率は抵抗値に応じた 2 μ A~2mA の電流を正負に反転させて印加し、直流 4 端子法により測定した。電流密度は最大でも 0.02A/cm² 以下である。抵抗率測定におけるオンセット温度を $T_{c, on}$ 、抵抗がゼロになったとみなせる温度をゼロ抵抗温度 $T_{c, zero}$ とした。

交流磁化率における超伝導転移は、測定用コイルに挿入した試料の完全反磁性により磁束が排除されるので、これをコイルのインダクタンス変化として測定しこれから空芯のコイル単独のインダクタンス変化を差し引いて求めた。測定周波数は 1kHz である。この測定で得られる磁化率曲線は、直流磁化率測定における無磁場下冷却 (zero field cooled) による sheilding 効果の測定に相当し、バルク試料の超伝導体積分率が評価できる⁹⁾。高温側での磁化率のベースラインから磁化率曲線が下がり始める温度を、磁化率測定におけるオンセット温度 $T_{c, sus}$ とした。

2.3 試料の酸素不定比性の測定

2.3.1 ヨードメトリー法による酸素量の決定

ヨウ化カリウム存在下に試料を塩酸で溶解し、この時に生じる I₃⁻ を酸化還元滴定で定量することにより、試料中の酸素量を求めた¹⁰⁾。

試料約 100mg を秤量し、KI 約 3g をできるだけ少量の水に溶解したものをこれに加え、さらに濃塩酸 5ml を加えて試料を溶解した。これを 100ml 程度に水で希釈し、高純度の CuO を用いてあらかじめ標定した 0.1M チオ硫酸ナトリウム溶液を用いて、0.5% デンプン水溶液を指示薬として滴定した。

2.3.2 精密微量熱天秤による酸素不定比性の測定

試料中の酸素量の温度依存性は、試料の重量変化を精密に測定することにより求めた。装置はCahn社製エレクトロバランスC-2000を用いた。最大感度は $0.1\mu\text{g}$ までとれるが、実際の測定では電気炉の温度や気流の不安定性などにより $10\mu\text{g}$ オーダーの誤差が生じることがある。約 200mg の試料を用いたので、重量変化の測定精度は 0.01% 程度である。試料は粉砕して白金製のバスケットに入れ、酸素中で各温度に10~15時間ずつ保持しながら段階的に昇温して、重量変化を追跡した。空気による浮力の影響は α -アルミナを試料として用いた測定結果から補正した。

3. 結果および考察

3.1 Pb-1212相におけるPbの部分置換の超伝導特性への影響

Pb-1212系酸化物超伝導体は、酸素中で焼結して徐冷した試料では超伝導性を示さず、 800°C 程度の酸素中でアニールしてから急冷することが必要であると報告されている⁷⁾。このことは、Pb-1212相の超伝導特性が試料中の酸素量に極めて敏感であることを示している。そこで、まずPb-1212系で単相試料が得られると報告されている $(\text{Pb}_{0.75}\text{Cu}_{0.25})\text{Sr}_2(\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{Cu}_2\text{O}_{7+z}$ を種々のアニール温度で調製し、その超伝導特性を調べた。

Fig. 1に、 750°C から 870°C の温度において酸素中で24時間アニールした後に液体窒素温度にクエンチした

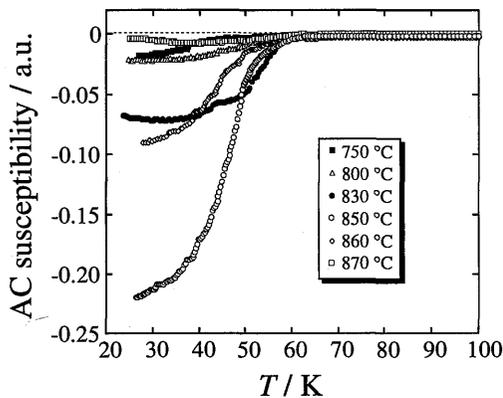


Fig. 1 Temperature dependence of the ac magnetic susceptibility for $(\text{Pb}_{0.75}\text{Cu}_{0.25})\text{Sr}_2(\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{Cu}_2\text{O}_{7+z}$ annealed for 24 h in oxygen at various temperatures followed by quenching into liquid nitrogen.

試料の交流磁化率の温度依存性を示す。 750°C のアニールではほとんど超伝導は現れていないが、アニール温度が上昇するに伴い、 $T_{c_{\text{sus}}}$ が上昇すると共に完全反磁性シグナルも大きくなり、超伝導体積分率が增大していることを示している。 850°C でアニールした試料は極めて大きな完全反磁性シグナルを示し、最大の超伝導体積分率が得られた。 $T_{c_{\text{sus}}}$ も最も高い 62K を示した。磁化率測定における超伝導転移がゆるやかなのは、Pb-1212系によく見られる傾向である。さらにアニール温度を上げると、反磁性シグナルは急激に小さくなり、 870°C ではほとんど消失した。この結果から、以後のアニール温度は 850°C に統一した。

Pb-1212系の $(\text{Pb}, \text{Cu})\text{O}$ 層のPbサイトをBi, In, Sn, Sb, およびLiで一部置換した試料の粉末X線回折パターンをFig. 2に示す。置換量 $x=0.05$ では全ての試料の回折線は正方晶のPb-1212構造に帰属され、不純物相のない単相試料が得られた。しかし $x \geq 0.10$ の試料ではLiとSn置換試料以外には不純物相に起因するピークが認められた。従って、これら以外の置換元素のPbサイトへの固溶限界は $x=0.10$ 未満であると思われる。 $x=0.10$ のLi置換試料にはごくわず

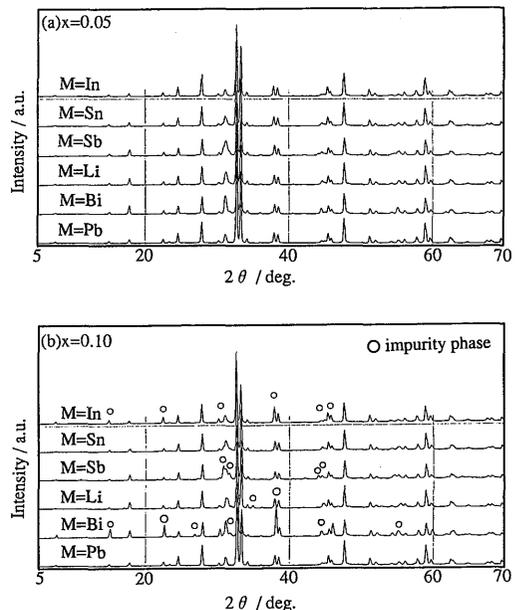


Fig. 2 Powder X-ray diffraction patterns of $(\text{Pb}_{0.75-x}\text{M}_x\text{Cu}_{0.25})\text{Sr}_2(\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{Cu}_2\text{O}_{7+z}$ at (a) $x=0.05$, and (b) $x=0.10$.

かの不純物ピークしか認められないので、ほぼ $x=0.10$ 近くまで置換固溶するものと考えられる。Sn については $x=0.20$ でも不純物相のピークはほとんど見られず、かなりの量が Pb サイトに置換固溶することがわかる。

各置換試料への正方晶格子定数を、 CaF_2 を内部標準として測定した回折パターンから最小自乗法を用いて算出した。Fig. 3 に示すように、Li 置換試料以外では、置換量を増やしても a 軸、 c 軸とも変化は小さいが、Li 置換では $x=0.10$ で a 軸と c 軸が大きく伸長している。イオン半径は Li^+ が最も小さいが、 Li^+ への置換ではカチオンの価数が大きく減少するために、酸素イオン間の反発が増して格子定数が増大している可能性がある。同様の変化は、Bi-2212 相における

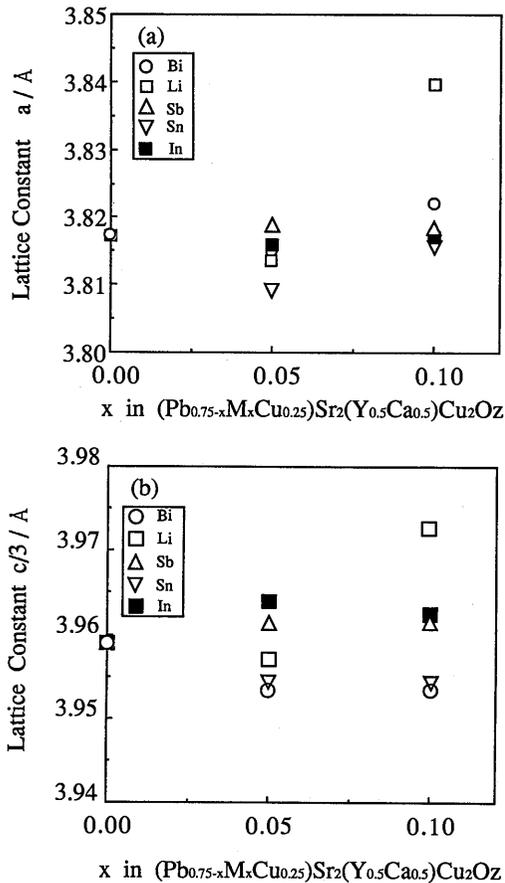


Fig. 3 Tetragonal lattice constants of $(\text{Pb}_{0.75-x}\text{M}_x\text{Cu}_{0.25})\text{Sr}_2(\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{Cu}_2\text{O}_{7+z}$ as a function of x .

Cu への Li 置換についても報告されている¹¹⁾.

各置換元素について、固溶限界内であると考えられる $x=0.05$ の試料の交流磁化率の温度依存性を Fig. 4 に示す。Li 置換試料では無置換試料に比べて反磁性シグナルはやや小さくなったが、 $T_{c_{\text{sus}}}$ の値はあまり変化していない。Sn 置換では $T_{c_{\text{sus}}}$ 付近での磁化率の変化が小さくなり、50K 近くで大きく減少する。一方、Sb 置換試料では 80K 近くからわずかに磁化率の減少が見られ、 $T_{c_{\text{sus}}}$ は無置換試料の 62K から 72K まで上昇した。さらに In 置換試料では、磁化率の減少は 100K 付近から始まっているが、変化が滑らかでなく、磁化率測定においてはあまり良質な試料ではないと思われる。他方、Bi 置換試料ではわずか $x=0.05$ の置換量で反磁性シグナルが大幅に減少しており、Pb サイトへの Bi 置換により超伝導体積分率は大きく減少することがわかった。

Fig. 4 の各試料の抵抗率の温度依存性を Fig. 5 に示す。焼結体バルク試料の常伝導状態の抵抗率は粒界などの影響を受けやすいので、ある温度の値で規格化すると T_c などの変化が明確になる。ここでは、150K における抵抗率で規格化を行なった。この温度での抵抗率の値は無置換試料で $5 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ と小さく、最も抵抗率の高かった Bi 置換試料でも $1 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ と 2 倍程度であり、試料の焼結状態に問題はないと考えられる。Bi 置換試料以外では常伝導状態の抵抗率は温度に比例しており、酸化物超伝導体に特徴的な T -linear な温度依存性を持つことが明らかである。

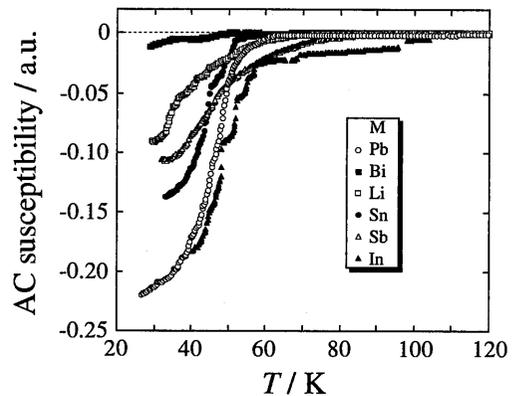


Fig. 4 Temperature dependence of the ac magnetic susceptibility for $(\text{Pb}_{0.70}\text{M}_{0.05}\text{Cu}_{0.25})\text{Sr}_2(\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{Cu}_2\text{O}_{7+z}$ annealed for 24 h in oxygen at 850°C followed by quenching into liquid nitrogen.

度 T_q の A 点からクエンチした試料は、 T_q における酸素量が凍結されて重量 W_q のまま室温の B 点に戻される。空气中に試料を取り出すと、水分などの吸着により B' 点までわずかに重量が増加する。一方、A 点から気相酸素との平衡を維持しながら冷却した場合には、理想的には重量は平衡重量曲線 L に沿って増加する。実際にはある温度以下では固体中の原子がほとんど移動できなくなるため、室温の C 点における平衡重量 W_r よりわずかに小さい重量 W_r' でほぼ凍結される。クエンチ試料を B' 点から段階的に加熱していくと、水分の蒸発による重量減少ののち、ある程度で原子が動けるようになり、平衡酸素量まで重量増加が起こる。有限の時間内ではこれよりわずかに小さい重量になるが、これは C' 点での W_r' とほぼ等しいと考えられる。従って、酸素中での加熱による W_q からの重量増加 ΔW は、クエンチ試料と徐冷試料の重量の差 $W_r' - W_q$ にほぼ等しく、これはアニール温度からクエンチした試料の酸素欠損量に相当すると考えられる。高温では金属成分の揮散が始まるため、実際の試料重量は L' に沿って減少していくことになるので、アニールした時の温度まで加熱しても初期重量は再現されない。

以上のことから、Fig. 6 における 300°C 付近までの重量増加は、アニール温度における酸素欠損が平衡酸素量まで補償されたことによるものと考えられる。従って、重量増加 ΔW が大きいほど、温度変化に対して試料中の酸素量が変化しやすいことになる。

$x=0.05$ の置換試料の ΔW を Table 1 にまとめた。Bi 置換試料の ΔW は 0.32wt% と最大であり、無置

換試料の 0.24wt% より明らかに大きい。Pb サイトの置換量は 0.05 と少ないので、置換元素種の違いによる試料の式量の相違は ΔW に比べて無視できるほど小さい。このことから、Bi 置換によってアニール時の試料中の酸素欠損が促進される傾向があるものと思われる。

3.2.2 ヨードメリー法による酸素量の決定

酸化物固体中の金属カチオンは、一般には整数ではない実効的な原子価を取っていると考えられる。固体の電気的中性条件は厳密に満たされなければならないので、唯一のアニオン種である酸素イオンの電荷量はカチオンの実効的な原子価の総和と等しくなる。試料中のカチオンは溶液中では理想的な整数原子価しか取り得ないので、試料の溶解時に生じる酸化還元生成物を滴定することにより、固体試料中のカチオンの価数の総和が求められ、これから試料中の酸素量が直接わかる。しばしばヨードメトリーで Cu イオンの平均原子価を求めたと言われるが、これは固体中の Cu 以外の元素が理想的な整数原子価に固定されていると仮定した場合のことであって、実際に求められているのは酸素量である¹²⁾。

ヨードメトリーによって求めた試料中の酸素量 $7+z$ を Table 1 に示した。Bi 置換試料では酸素量が大きく減少していることは明らかである。

試料固体中の各イオンの価数を Pb^{4+} , Cu^{2+} , Sr^{2+} , Y^{3+} , Ca^{2+} , O^{2-} と仮定すると、無置換試料の組成では酸素量はちょうど 7 になるが、実際には 7.02 で $z=0.02$ の過剰酸素がある。この分だけ Cu の平均原子価が高いと考えてもよく、ホールがドープされていることを意味している。試料中の金属イオンを低原子価のカチオンで一部置換すると、その結果として相当する分のホールがさらにドープされるか、または陽イオン価の減少を補償する分だけ酸素が欠損して、電気的中性条件が保たれる。無置換試料を基準として、その Pb^{4+} を $x=0.05$ だけ他のカチオン M に置換した時に、陽イオン価数の変化が全て酸素の出入りにより補償されたとして計算した酸素量が Table 1 の $7+z'$ である。この値は、元素置換によってもホール濃度が変化しない場合の酸素量と考えてよい。 $7+z$ と $7+z'$ は一致しておらず、酸素の過不足を表わす $z-z'$ は Bi 置換試料では -0.13 と最も大きな負の値を示した。これは、Bi 置換試料では、置換による陽イオン価数の変化を補償する以上に酸素が多量に欠損していることを意味

Table 1 Oxygen nonstoichiometry of $(Pb_{0.70}Mo_{0.05}Cu_{0.25})Sr_2(Y_{0.5}Ca_{0.5})Cu_2O_{7+z}$

M	$\Delta W/\text{wt}\%$ ^a	$7+z$ ^b	$7+z'$ ^c	$z-z'$
Pb^{4+}	0.24	7.02	—	—
Bi^{3+}	0.32	6.87	7.00	-0.13
Li^+	0.22	6.93	6.95	-0.02
Sb^{3+}	0.30	7.16	7.00	0.16
Sn^{4+}	0.26	7.18	7.02	0.16
In^{3+}	0.29	7.20	7.00	0.20

^a Gain in weight on heating in flowing oxygen.

^b Amount of oxygen determined by iodometric titration.

^c Calculated from the ionic valence of the cation substituents M.

する。酸素イオンは固体中に電子を残して中性の酸素分子となって出ていくから、ここでは低原子価カチオンでの置換によるホールドープを打ち消して逆にホール濃度の減少が起きていることになり、これがBi置換により超伝導が急激に消失する理由であると考えられる。ここでは試料中の置換カチオンとして Bi^{3+} を仮定したが、 Bi^{3+} とすれば $7+z'$ はさらに大きくなるから、この $z-z'$ の値は最も控え目に見積もった場合の酸素欠損量である。Bi置換試料で酸素欠損が著しいというこの結果は、3.2.1の微量精密熱天秤による酸素不定比性の測定結果とよく一致している。

逆にSb, Sn, In置換試料では $z-z'$ の値は正であった。これは陽イオン価数の変化分より酸素の欠損量が少ないことを意味しており、効果的にホールがドープされていることを示している。この結果は、抵抗率や交流磁化率による T_c がSb置換試料やIn置換試料で上昇していることをよく説明できる。

Pb-1212相のPbサイトのBi置換が酸素欠損を促進する理由は明らかでないが、元来酸素が入りやすいPb-O層にBiが置換していることが重要であろうと考えられる。Pbサイトへのカチオン置換による超伝導特性の変化は、酸素欠損量の違いによるホールドープ量の変化でよく説明できることがわかった。

4. 結 論

以上のことから、次のような結論が得られた。

(1) $(\text{Pb}_{0.75}\text{Cu}_{0.25})\text{Sr}_2(\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{Cu}_2\text{O}_{7+z}$ のPbサイトをBiで部分置換したところ、5mol%の置換量でも超伝導体積分率が大幅に減少し、10mol%の置換では超伝導はほぼ消失した。

(2) PbをSbやInで5mol%置換した試料では、超伝導転移温度 T_c の上昇が観測された。

(3) 微量精密熱天秤の結果から、Bi置換試料はアニール温度における酸素欠損量が最も多く、酸素が脱離しやすいことがわかった。

(4) ヨードメトリーにより試料中の酸素量を決定したところ、Bi置換試料は酸素の絶対量が最も少なく、その酸素欠損量がカチオン置換に対する電荷補償では説明できないことがわかった。この酸素欠損によりキャリアであるホールの濃度が減少し、超伝導が消失するものと考えられる。一方、Sb置換試料では酸素量が増加しており、ホールのドープによって T_c が上昇したと考えられる。

(5) Pb-1212系酸化物超伝導体のPbサイトへのカチオン置換による超伝導特性の変化は、酸素欠損量の違いによるホールドープ量の変化でよく説明できることがわかった。

参 考 文 献

- 1) R. S. List, A. J. Arko, Z. Fisk, S.-W. Cheong, S. D. Conradson, J. D. Thompson, C. B. Pierce, D. E. Peterson, R. J. Bartlett, N. D. Shinn, J. E. Schirber, B. W. Veal, A. P. Paulikas, and J. C. Campuzano, *Phys. Rev. B.*, **38**, 11966 (1988).
- 2) J. D. Jorgensen, B. W. Veal, W. K. Kwok, G. W. Crabtree, A. Umezawa, L. J. Nowicki, and A. P. Paulikas, *Phys. Rev. B.*, **36**, 5731 (1987).
- 3) Y. Tokura, J. B. Torrance, T. C. Huang, and A. I. Nazzari, *Phys. Rev. B.*, **38**, 7156 (1988).
- 4) J. Karpinski, E. Kaldis, E. Jilek, S. Rusiecki, and B. Bucher, *Nature*, **336**, 660 (1988).
- 5) T. Rouillon, J. Provost, M. Hervieu, D. Groult, C. Michel, and B. Raveau, *Physica*, **C159**, 201 (1989).
- 6) S. Koriyama, K. Sakuyama, T. Maeda, H. Yamauchi, and S. Tanaka, *Physica*, **C166**, 413 (1990).
- 7) T. Rouillon, J. Provost, M. Hervieu, D. Groult, C. Michel, and B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, **84**, 375 (1990).
- 8) 家 泰弘, 固体物理, **25**(10), 637 (1990).
- 9) 岸尾光二, 実験化学講座第4版, 9. 電気・磁気, 丸善 pp. 179-191 (1991).
- 10) 笛木和雄, 北沢宏一編, 酸化物超伝導体の化学, 講談社 p. 198 (1988).
- 11) T. Kawai, T. Horiuchi, K. Mitsui, K. Ogura, S. Takagi, and S. Kawai, *Physica*, **C161**, 561 (1989).
- 12) 長谷川哲也, 岸尾光二, 北沢宏一, 応用物理, **59**, 83 (1990).