

LPE법으로 작성한 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x_L}\text{Ca}_{1+x_L}\text{Cu}_2\text{O}_{8+d}$ 막(film)에서 Sr, Ca의 상호치환상태에 관한 연구

신재수 · Hajime Ozaki*

대전대학교 물리학과
*일본 와세다대학 이공학부

A Study of the Mutual Substitution State of Sr, Ca in $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x_L}\text{Ca}_{1+x_L}\text{Cu}_2\text{O}_{8+d}$ Films Prepared by LPE Method

Jae-Soo Shin and Hajime Ozaki*

Department of Physics, Taejeon University, Taejeon 300-716

*Department of Electrical Engineering, Waseda University, Tokyo 169, Japan

(1998년 3월 19일 받음, 1998년 8월 18일 최종수정본 받음)

초 록 LPE법을 이용하여 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x_L}\text{Ca}_{1+x_L}\text{Cu}_2\text{O}_{8+d}$ ($x_L=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$) 막(film)을 작성하여 XPS 측정과 EPMA 측정을 통하여 SrO-layer와 Ca-layer에 있어서 Sr과 Ca의 상호치환 상태와 초전도특성을 조사하였다. 작성한 막(film)은 c -축으로 강하게 배향되었고, x_L (용액조성비)의 증가에 따라 임계온도 T_c^{zero} 와 c -축의 길이는 단조로이 감소를 보였으며, Carrier농도는 약간 감소하는 경향을 보였다. 또한, SrO-layer에서는 Sr은 x_L 의 증가에 따라 감소를 보이며, Ca는 약 0.15에 포화된 후 약간 감소하였다. Ca-layer에서의 Sr과 Ca는 x_L 에 비례적으로 변하며, 이때 변화율은 SrO-layer보다 컸다. 이런 현상은 Sr이 양쪽 layer에서 감소하는데 비하여, Ca는 거의 Ca-layer에서만 증가함을 의미하는 것이다. x_L 의 증가에 따라, SrO-layer에서의 결손은 증가를 보였으며, 이는 SrO-layer에서 결손이 임계온도 T_c^{zero} 의 감소에 영향을 미쳤다고 생각된다.

Abstract EPMA and XPS on $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x_L}\text{Ca}_{1+x_L}\text{Cu}_2\text{O}_{8+d}$ ($x_L=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$) films by LPE method were performed in order to investigate Sr and Ca distributions in SrO- and Ca-layers. It is found that T_c^{zero} , carrier concentration and lattice parameter c monotonically decreases with increasing x_L . Sr and Ca contents in Ca-layer change in proportion to that in melt. On the other hand, in SrO-layer, Ca content strongly depends on Sr content in that layer and not on Ca content in melt. Since deficiency in SrO-layer increases and T_c^{zero} decreases with x_L , it is found that the deficiencies of Sr and Ca atoms in the SrO-layer has an influence on reducing T_c^{zero} .

1. 서 론

Bi-Sr-Ca-Cu-O계 산화물 초전도체는 1988년 1월에 Maeda등에 의해 발견된 후 결정구조에 관한 많은 연구가 수행된 결과 3가지 초전도 상(phase)을 갖으며, 기본 결정구조는 $(\text{BiO})_2$ 층을 갖는 층상 동산화물 고온초전도체 구조로 밝혀졌다.^{1~3)} Bi계에 있어서 3가지 초전도 상은 임계온도 T_c 와 구성원자의 비율에 따라 (1) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+d}$ (10K 상 또는 2201 상), (2) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$ (80K 상 또는 2212 상), (3) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+d}$ (110K 상 또는 2223 상)으로 나누어진다. 특히, 이들중 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$ 에는 2개의 CuO_2 면 사이에 Ca-layer가 있고, 위·아래에 SrO-layer가 존재하고있다. 이들 두 layer에 있어서 상호치환·결손이 많이 있어, 이로 인하여 초전도특성에 커다란 영향을 주고 있다고 알려져 있다.^{4~6)} 따라서, CuO_2 면의 근방(위·아래)에 존재하는 SrO-layer와 Ca-layer의 상호치환·결손상태를 연구하는 것은 초전도의 메커니즘을 해명하기 위해 중요하다. 이런 배경에 의해 지금까지의 연구는

출발시 Sr/Ca의 비율을 계통적으로 변화시키는 방법,⁵⁾ X-선 회절분석,⁷⁾ 중성자 회절분석,⁸⁾ X-선 광전자 분광,⁹⁾ 고분해 투과형 현미경¹⁰⁾ 등에 의해 물질의 구조적인 면과 물성적인 면등이 연구되어 발표되었다. 이런 연구들은 대부분이 고상반응법(solid-state reaction)에 의해 작성된 시료(bulk)로 수행되어 왔다. LPE(Liquid Phase Epitaxy)법은 비교적 간단한 장치로 복잡한 조성의 막(film)을 작성하는데 용이하며, 열평형에 가까운 상태에서의 결정 성장법으로 불순물 농도가 낮은 양질의 결정을 얻을 수 있는 방법으로 알려져 있다. 이 LPE법으로 얻은 막은 고상반응법으로 만든 시료보다 원자들이 좀 더 자유로이 site에 들어가 양질의 결정성을 갖는 시료가 되리라 기대된다. 이러한 장점을 가지고 있는 LPE법을 이용하여 Bi-2212 상의 막 작성과정을 연구하여 발표하였고,^{11,12)} Bi-2212 상의 막에 있어서 Ca site를 희토류원소(Y, Nd)로 치환했을 때의 초전도특성의 변화에 관하여 조사하여 발표한 적이 있다.^{13~15)}

본 연구에서는 LPE법을 이용하여, $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x_L}\text{Ca}_{1+x_L}\text{Cu}_2\text{O}_{8+d}$ ($x_L=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$) 막을 작성하여

초전도특성을 조사하였고, XPS 측정과 EPMA 측정을 통하여 SrO-layer와 Ca-layer에 있어서 Sr과 Ca의 분포상태를 조사하여 상호치환 상태와 초전도특성과의 관계를 알아보는데 연구의 목적이 있다.

2. 실험 방법

출발시료는 고순도인 Bi₂O₃(99.99%), SrCO₃(99.99%), CaCO₃(99.99%), CuO(99.99%) 등의 분말을 기본구조식 Bi₂Sr_{2-x}Ca_{1+x}Cu₂O_{8+d}(x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6)가 되도록 칭량하여 잘 혼합한 후 공기 중에서 825℃, 12시간 1차 하소한다. 1차 하소 후에 flux로서 KCl(99%)을 Bi₂Sr_{2-x}Ca_{1+x}Cu₂O_{8+d}:KCl = 1:7이 되도록 칭량한 후 다시 잘 혼합한다. 이를 Alumina 도가니에 넣어 전기로에서 1080~1100℃로 4~6시간 유지시켜 충분히 혼합 용해시킨 후, 시료용액(melt)의 온도를 980~1000℃까지 1℃/min의 비율을 천천히 내린다. 이 온도에서 2시간정도 유지시킨 후, MgO(100) 기판을 회전시키면서 천천히 시료용액(melt) 속으로 넣어 기판위에 막을 성장시킨다. 성장시킨 막을 최종적으로 공기 중에서 850~860℃, 5시간 열처리(annealing)하였다.

작성한 막의 조성비를 알아보기 위해 EPMA (Electron Probe Micro Analysis) 측정을 하였다. 사용한 장치는 energy 분사형인 JEOL JSM-5400 (Japan)을 사용하였고, 측정은 점분석으로 수차례 측정된 결과를 평균하여 사용하였다. 작성한 막의 결정구조 동정은 X-선 회절장치 (Rigaku, RINT-1100)를 이용하여 조사하였다. 이때 측정조건은 tube voltage 30kV, current 14mA 였으며, 사용한 taget은 Fe이었고, 산란각 (2θ)은 3°에서 80°까지 측정하였다. 이 결과를 토대로 Cohen의 방법을 이용하여 격자상수를 계산하였다. 초전도특성은 통상의 직류 4단자법에 의한 전기저항의 온도의존성 측정을 통하여 알아보았다. 이때, 전극은 In을 이용하여 Au wire를 접촉시켜 사용하였다. Carrier농도를 알아보기 위해 실온에서 Van der Pauw방법을 이용하여 Hall효과를 측정하였다. 이때 인가된 자장의 크기는 0.702 tesla이고, 측정은 10회 이상하여 평균치를 사용하였다. 또한, 작성한 막의 구성원소들의 결합에너지 측정은 X-선 광전자 분광(XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy, JEOL JPS-90MX)을 이용하였다. 측정조건은 진공도가 3×10⁻⁷Pa 이하인 실온에서 측정하였고, 사용한 여기X-선은 AlKα이고, tube voltage 10kV, current 10mA이었다. 측정 parameter는 ES (Electron Spectroscopy or pass energy) = 20eV, AC (Accumulation) = 20, SW (Step Width) = 0.05 ~ 0.1eV, SI (Step Interval) = 100ms이었다.

3. 결과 및 고찰

그림 1에는 용액 Bi₂Sr_{2-x}Ca_{1+x}Cu₂O_{8+d}(x_L=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6)로 작성한 막에 있어서 각 원소들의 조성비를 EPMA로 측정된 결과를 나타내고 있다. 측정값들은 5회 이상 점분석 결과의 평균치이다. 여기서, Cu원자

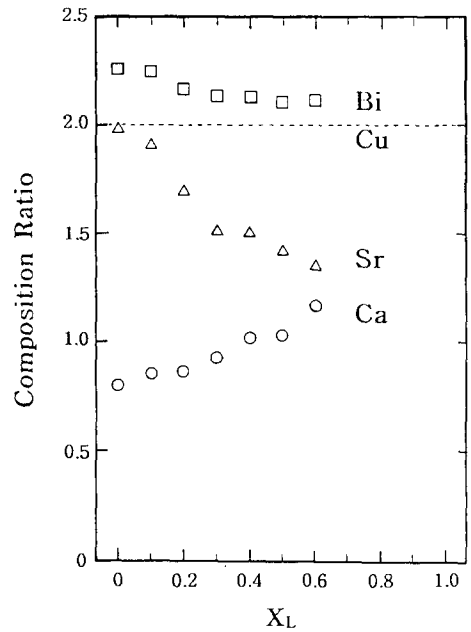


Fig. 1. Composition ratios of cation in Bi₂Sr_{2-x_L}Ca_{1+x_L}Cu₂O_{8+d} films.

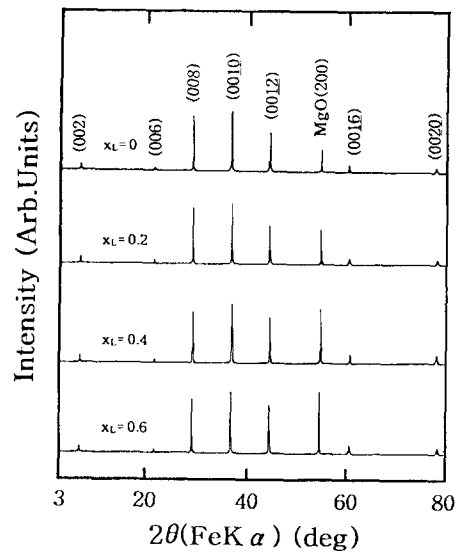


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Bi₂Sr_{2-x_L}Ca_{1+x_L}Cu₂O_{8+d} films.

의 조성비를 2.0으로 규격화하였다. 이런 이유는 Cu가 각 원소들의 치환에 의한 영향을 가장 적게 받으며, Sr과 Ca의 상호치환에 별다른 영향을 받지 않기 때문이다. 그림에서 보듯이, x_L의 증가에 따라 Sr은 단순히 감소하고 있으며, Ca는 이와 반대로 증가하고 있다. 이는 출발조성비를 반영한 결과라고 생각된다. 또한, Bi는 x_L=0에서 약 2.25 정도를 나타내고 있으며, x_L가 증가함에 따라 약간 감소하는 경향을 보이고 있다.

그림 2에는 작성한 Bi₂Sr_{2-x_L}Ca_{1+x_L}Cu₂O_{8+d}(x_L=0, 0.2, 0.4, 0.6) 막들의 X-선 회절상을 나타내고 있다. 그림에서 보듯이, 모든 peak들은 (00l)면의 회절선으로 c-축이 시료면에 수직하여 강하게 배향되었음을 알 수 있으며, 불순물 peak가 거의 없는 전형적인 Bi계 2212 상의 단일상

(single phase) 을 보여주고 있다.

X-선 회절상의 peak 위치를 토대로 계산한 c -축의 격자 상수를 그림 3에 나타내고 있다. x_L 의 증가에 따라, c -축의 길이는 거의 직선적으로 감소하고 있음을 보여주고 있다. 이런 결과는 고상반응법으로 작성한 시료 (bulk) 에 대한 실험 결과와 같은 경향을 나타내고 있으며,^{5,16)} 이온반경이 커 다란 Sr (1.28 Å)¹⁷⁾을 이온반경이 작은 Ca (1.12 Å)¹⁷⁾로 치환함에 따른 영향이라 생각된다.

그림 4와 5에는 x_L 의 변화에 따른 임계온도 T_C^{zero} 와 carrier농도의 변화를 나타내고 있다. 그림 4에서 보듯이, $x_L = 0$ 에서 임계온도 $T_C^{zero} = 80\text{K}$ 로 최고치를 나타내고 있으며, x_L 의 증가에 따라 거의 직선적으로 감소하고 있다. 또한, 그림 5에서 보듯이 carrier농도는 x_L 의 증가에 따라 측정오차 범위 안에 있다고 볼 수 있지만 약간의 감소하는 경향을 보였다. 이는 고상반응법으로 만든 시료¹⁸⁾에 있어서 임계온도 T_C 와 carrier농도가 $x=0.2$ 에서 최고 값을 나타낸 후, 직선적으로 감소하는 경향과 다른 결과를 나타내고 있는데 이유는 다음과 같이 생각할 수 있다. LPE법으로 작

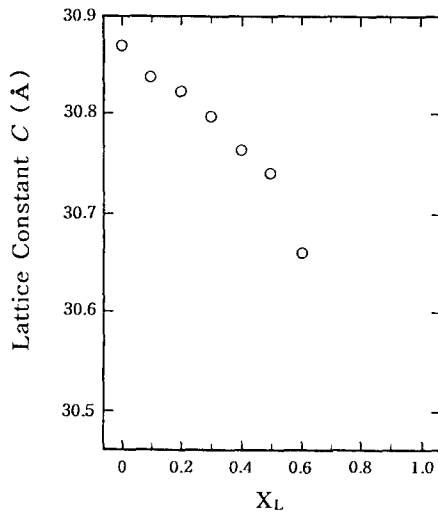


Fig. 3. x_L dependence of the lattice parameter c of $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x_L}\text{Ca}_{1+x_L}\text{Cu}_2\text{O}_{8+d}$ films.

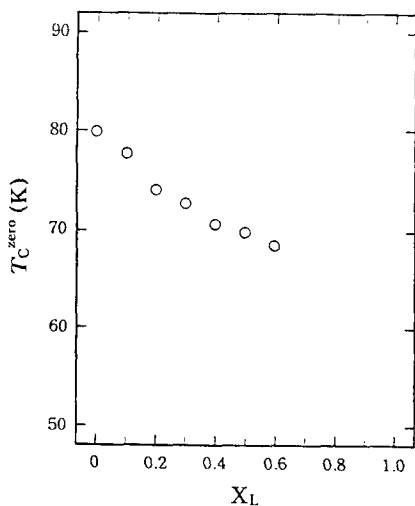


Fig. 4. x_L dependence of the T_C^{zero} of $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x_L}\text{Ca}_{1+x_L}\text{Cu}_2\text{O}_{8+d}$ films.

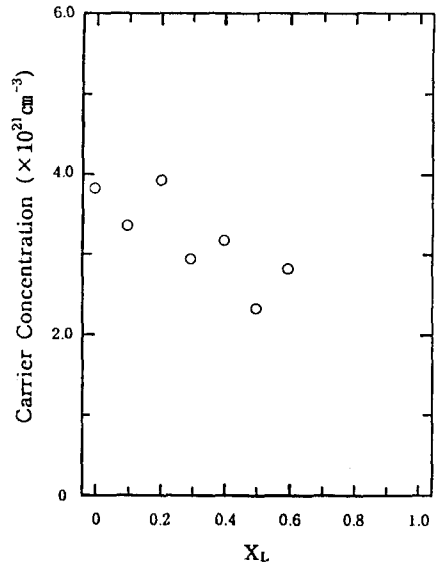


Fig. 5. x_L dependence of the carrier concentration of $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x_L}\text{Ca}_{1+x_L}\text{Cu}_2\text{O}_{8+d}$ films.

성한 Bi계 2212 상의 막에 있어서 $x_L=0$ 인 경우, +2가의 Ca가 이상적인 조성비인 1.0보다 적게 존재하는 한편 이상적인 조성비인 2.0보다 과잉으로 존재하는 +3가인 Bi가 존재하여, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}_{0.75}\text{Bi}_{0.25})\text{Cu}_2\text{O}_{8+d}$ 와 같은 조성비를 나타내고 있다. 결국, $x_L = 0$ 에서도 +2가인 Ca에 +3가의 원소로 치환되어 있는 상태로 되어 있다고 생각된다. 이런 이유로 $x_L = 0$ 에서 과잉의 Bi가 존재하기 때문에 hole의 양이 $x_L = 0$ 에서 최고치를 갖게 된다고 생각된다.

$0 \leq x_L \leq 0.6$ 영역에서 각 시료에 대하여 XPS 측정 결과, 상호치환에 따른 Bi 4f와 Cu 2p의 core level spectra에는 변화가 거의 보이지 않았다. 이는 Sr과 Ca의 상호치환이 Bi와 Cu원자의 화학결합에는 거의 영향을 주지 않았음을 나타내는 것이다. 여기서, 모든 원소의 spectra는 Ag 3d_{5/2}의 peak (368 eV)를 기준으로 보정하여 사용하였다.

그림 6(a)과 (b)는 Sr 3d와 Ca 2p의 XPS spectra를 분해한 결과를 각각 나타내고 있다. 그림 속의 커다란 검은 점으로 구성된 그래프가 실험치를 나타낸 것이고 작은 검은 점으로 구성된 그래프가 분리된 peak를 나타내고 있다. x_L 의 증가함에 따라 Sr 3d peak의 강도는 작아지고, 반대로 Ca 2p peak의 강도는 커지는 것을 알 수 있는데, 이는 출발조성비를 반영한 것으로 볼 수 있다. Ca 2p와 Sr 3d 준위의 XPS spectra는 스핀-궤도 상호작용에 의해 2개로 분리된 peak (e.g. a, a' and b, b')를 1개조로, 2개의 peak (e.g. pairs a and b)로 분해할 수 있다. 이들 spectra의 peak 분해는 XPS용 peak 분해 프로그램 Solar (P. P. Saligan이 만든 것으로 수정 Marquart법에 의해 최소자승근사로 peak 분해)을 이용하여 분해하였다. 이와 같이, peak가 분해 됐다는 것은 x_L 에 대하여 Sr과 Ca 어느 쪽이든 2개의 다른 화학 결합 상태가 존재하는 것을 나타내는 것이며, SrO-layer와 Ca-layer에서 상호치환이 일어나고 있음을 나타내는 것이다. XPS spectra를 분해시킨 peak가 어떤 layer의 원소에 의한 것인가를 결정하기 위하여 Band Valence Sum (BVS) 법을 이용하였다.¹⁹⁾ 이 BVS법

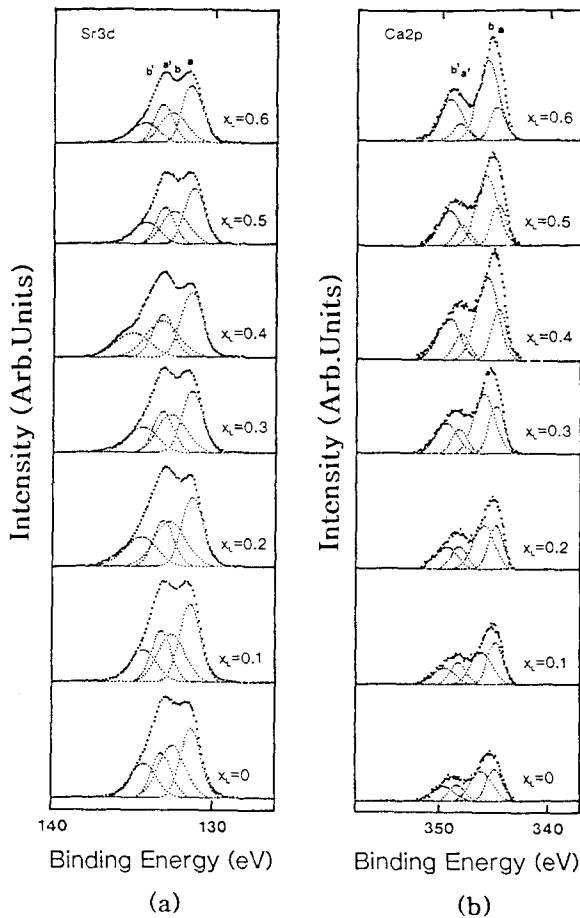


Fig. 6. (a) Sr3d spectra of $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x_L}\text{Ca}_{1+x_L}\text{Cu}_2\text{O}_{8+d}$. The intensity decreases depending on x_L . Each spectrum is decomposed into two pair of peaks. (b) Ca2p spectra of $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x_L}\text{Ca}_{1+x_L}\text{Cu}_2\text{O}_{8+d}$. The intensity increases depending on x_L . Each spectrum is decomposed into two pair of peaks.

은 원자간의 거리를 고려한 것으로 결정구조를 반영한 계산 방법으로, S. Kohik 등^{9, 20)}이 Bi계 2212 상에 대하여 이 방법을 이용하여 분석한 실험결과를 보고한 적이 있어, 이 계산 결과를 이용하였다. 그 결과 Sr 3d 준위의 spectra에 있어서는 낮은 결합에너지쪽 peak (a, a')가 SrO-layer의 Sr이고, 높은 결합에너지쪽 peak (b, b')가 Ca-layer의 Sr이라 하였다. 또한, Ca 2p 준위의 spectra에 관해서는 낮은 결합에너지쪽 peak (a, a')가 SrO-layer의 Ca이고, 높은 결합에너지쪽 peak (b, b')가 Ca-layer의 Ca이라 하였다.^{21~23)}

상호치환 결손상태와 초전도특성을 조사하기 위해 SrO-layer와 Ca-layer에 있어서 Sr과 Ca의 점유율을 EPMA 측정에 의하여 얻은 조성비와 XPS spectra를 분해한 peak의 면적비를 이용 계산하였고 그 결과를 그림 7과 8에 각각 나타내었다. 그림에서 보듯이, SrO-layer에서는 x_L 의 증가에 따라 Sr의 점유율은 단순히 감소를 보이고 있다. 이에 반하여, Ca는 초기점유율 약 0.15에 포함되어 있는 경향을 보이며, $x_L > 0.2$ 범위에서 약간 감소하는 경향을 보이고 있다. Ca-layer에서는 x_L 의 증가에 따라 Ca는 증가하고 Sr은 감소하고 있으며, 이때 Ca와 Sr의 변화율은

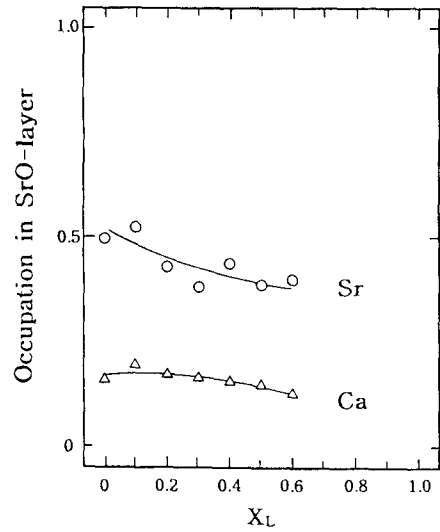


Fig. 7. x_L dependence of occupancy of Sr and Ca in SrO-layer.

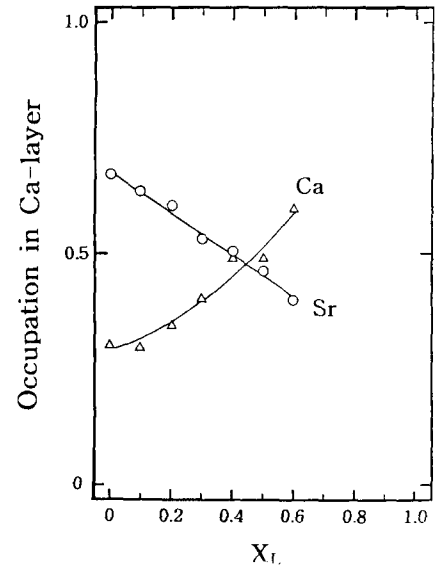


Fig. 8. x_L dependence of occupancy of Sr and Ca in Ca-layer.

SrO-layer에서 보다 컸다. 이것은 x_L 을 증가시키기에 따라 Ca-layer로 부터 Sr가 빠져나가고, 그곳에 Ca가 들어감을 나타내는 것이다. 결국, Ca는 Ca-layer에 선택성이 강하고, Sr은 SrO-layer에 선택성이 있지만 비교적 Ca-layer에도 들어가기 쉽다. 이러한 상태에서 x_L 을 증가시키면, Sr은 거의 Ca-layer로 부터 감소해 가지만 어느 정도는 SrO-layer에서도 감소해 간다. Ca는 Ca-layer속의 Sr가 감소한 부분에 들어가지만, SrO-layer속의 Sr가 감소한 부분에 관해서는 선택성이 강하므로 Ca가 들어가는 경우는 거의 없다. 따라서, x_L 이 증가해 가면 Sr은 양쪽 layer로부터 감소하는데 대하여 Ca는 Ca-layer에서만 증가한다고 볼 수 있다.

또한, SrO-layer에서의 결손 값은 SrO-layer의 Sr 점유율을 O_{Sr} , SrO-layer의 Ca 점유율을 O_{Ca} 라 하면, $1 - (O_{Sr} + O_{Ca})$ 로 나타낼 수 있다. 이 계산결과를 그림 9에 나타내었다. 그림에서 보듯이, x_L 의 증가에 따라 SrO-layer의

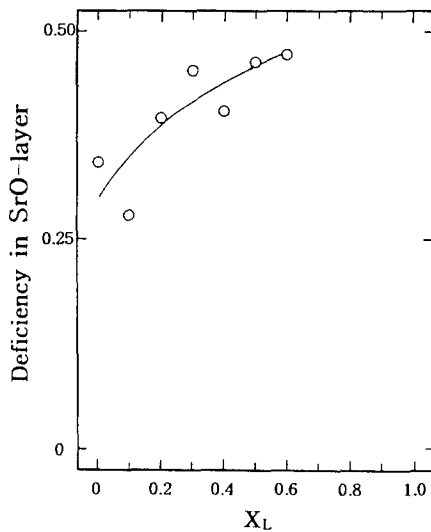


Fig. 9. x_L dependence of deficiency in SrO-layer.

결손은 증가함을 알 수 있다. 이런 이유는 SrO-layer에 있어서 x_L 의 증가에 따라 Sr은 감소하지만, 그 만큼을 Ca가 메워나가지 못하므로 결손이 증가하고 있다고 생각된다. 결국, 결손상태와 초전도상태를 비교해 보면 전체적으로 SrO-layer의 결손이 클수록 임계온도 T_c^{zero} 도 감소하고 있는 경향을 알 수 있어, 결손상태가 초전도특성에 큰 영향을 미치고 있다고 생각되어진다.

4. 결 론

본 연구에서는 LPE법을 이용 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x_L}\text{Ca}_{1+x_L}\text{Cu}_2\text{O}_{8+d}$ ($x_L=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$) 막을 작성하여 초전도 특성을 조사하였고, XPS 측정과 EPMA 측정을 통하여 Sr과 Ca의 분포상태를 조사하여 상호치환 상태와 결손이 초전도특성에 어떤 영향을 미치나를 조사하였다. 작성한 막은 c-축으로 강하게 배향된 전형적인 Bi계 2212 상을 나타내고 있으며, EPMA 측정결과 용액조성비 (x_L)와 막의 조성비 (x_S)가 비례함을 알 수 있었다. x_L 가 증가함에 따라 c-축의 길이는 짧아지는 경향을 보였다. 고상반응법에서는 임계온도 T_c 와 carrier농도가 $x = 0.2$ 부근에서 최고 값을 갖은 후 감소하는 경향을 보이는데 비하여, LPE법의 경우에는 x_L 의 증가에 따라 임계온도 T_c^{zero} 와 c-축의 길이는 거의 직선적으로 감소하며 carrier농도는 약간 감소하는 경향을 보였다. 또한, SrO-layer에서는 x_L 의 증가에 따라 Sr의 점유율은 단순히 감소하나, Ca는 약 0.15에 포화된 후 약간 감소한다. Ca-layer에서는 x_L 의 증가에 따라 Ca는 증가하고 Sr은 감소하고 있으며, 이때 변화율은 SrO-layer 보다 크다. 이런 결과는 Sr은 양쪽 layer로부터 감소되는데 대하여 Ca는 거의 Ca-layer에서만 증가한다고 볼 수 있다. SrO-layer에서의 양이온 원자의 결핍상태와 초전도 특성을 비교해보면, 결핍량이 증가할수록 임계온도 T_c^{zero} 는 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 SrO-layer에서의 양이온 원자의 결핍상태가 초전도특성에 영향을 미치고 있음을 나타내는 것이다.

감사의 글

이 논문은 1997년 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L209 (1988)
- K. Hiraga, M. Hirabayoshi, M. Kikuchi and Y. Syono, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L593 (1988)
- T. Kajitani, K. Kusaba, M. Kikuchi, N. Kobayashi, Y. Syono, T.B. Williams and M. Hirabayashi, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L587 (1988)
- A. Maeda, T. Yabe, H. Ikuta, Y. Nakayama, T. Wada, S. Okuda, T. Itoh, M. Izumi, K. Uchinokura, S. Uchida and S. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L661 (1988)
- G.S. Grader, E.M. Gyorgy, P.K. Gallagher, H.M. O' Bryan, D.W. Johnson, Jr. S. Sunshine, S. M. Zahurak, S. Jin and R.C. Sherwood, Phys. Rev. B **38**, 757 (1988)
- A. Moto, A. Morimoto and T. Shimizu, Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L1144 (1989)
- K. Imai, I. Nakai, T. Kawashima, S. Sueno and A. Ono, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L1661 (1988)
- A.I. Beskrovnyi, M. Dlouha, Z. Jirak and S. Vatislav, Physica C **166**, 78 (1990)
- S. Kohiki, T. Wada, S. Kawashima, H. Takagi, S. Uchida and S. Tanaka, Phys. Rev. B **38**, 7051 (1988)
- S. Horiuchi, H. Maeda, Y. Tanaka and Y. Matsui, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L1172 (1989)
- J.S. Shin, H. Enomoto, S. Kanematsu, Y. Takano, N. Mori and H. Ozaki, Physica B **165 & 168**, 1501 (1990)
- J.S. Shin and H. Ozaki, Physica C **173**, 93 (1991)
- J.S. Shin, H. Enomoto, T. Kishimoto and H. Ozaki, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L320 (1992)
- Jea-Soo Shin and Hajime Ozaki, J. Korean Phys. Soc. **27**, 673 (1994)
- C.H. Lee, J.S. Shin and H. Ozaki, Ungyong Mulli **11**, 71 (1998)
- A. Moto, A. Morimoto and T. Shimizu, Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L1144 (1989)
- R.D. Shannon, Acta Crystillogr, **A32**, 751 (1976)
- H. Ikuta, T. Kishimoto, H. Enomoto, J. S. Shin, H. Ozaki, Phase Transitions **42**, 1 (1993)
- I.D. Brown and D. Altermatt, Acta. Cryst. **B41**, 244 (1985)
- S. Kohiki, T. Wada, S. Kawashima, H. Takagi, S.

- Uchida and S. Tanaka, Phys. Rev. B **38**, 8868 (1988)
21. K. Tanaka, H. Takaki, K. Koyama and S. Noguchi, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, 1658 (1990)
22. K. Tanaka, H. Takaki, K. Koyama and S. Goto, Physica C **185-189**, 831 (1991)
23. K. Tanaka, H. Takaki and S. Mizuno, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 2692 (1992)