

용제법에 의한 Y-Ba-Cu-O 초전도체의 단결정 육성

박승익 · 박현민 · 정수진 · 박병규* · 박병학*

서울대학교 무기재료공학과

*산업 과학 기술 연구소

(1988년 11월 9일 접수)

Crystal Growth of Superconducting Y-Ba-Cu-O by Flux Technique

S.E. Park, H.M. Park, S.J. Chung, B.K. Park* and B.H. Park*

Dept. of Inorganic Materials Engineering Seoul National University

*Research Institute of Industrial Science & Technology

(Received November 9, 1988)

요 약

Y-Ba-Cu 산화물초전도체의 단결정을 용제법에 의하여 성장시켰다. Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3 인 조성에 BaO 와 CuO 를 과량으로 첨가한 시료를 1300°C에서 완전히 녹인후 1080°C까지 급냉하여 CuO 의 결정화를 방지하고 다시 1100°C 까지 승온유지하여 핵수를 조절한다음 800°C까지 5°C/hr 로 냉각하였다. 용제의 조성과 비를 변화시켜가며 반복하여 실험하였으며 동공내에서 잘 발달한 단결정을 얻을 수 있었다. 용융된 용액은 주로 CuO 인 윗부분과 나머지 부분으로 분리되며 이것을 고려한 최적의 용제는 30 mol% BaO, 70 mol% CuO 이었다. 성장된 결정은 (001)면이 발달한 얇은 판상형이었으며 XRD, EDAX 로 단결정을 분석하여 성장된 결정이 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 의 정방정의 상임을 확인하였다. X-선 단결정 사진을 촬영하여 격자상수와 공간군을 확인하였으며 SEM 으로 단결정의 표면을 관찰하였다.

ABSTRACT

Single crystals of the superconducting Y-Ba-Cu oxide were grown by a flux technique. Stoichiometric mixture with excess BaO and CuO content was melted at 1300°C, followed by fast cooling to 1080°C to prevent crystallizing of CuO. It was then reheated to 1100°C followed by being held at this temperature to control the number of nuclei, and cooled by 5°C/hr to 800°C. This procedure was repeated with various compositions and crystals were obtained in cavity. Molten solution was separated to two parts: the upper part of almost CuO and the rest of different composition. Appropriate composition of flux was 30 mol% BaO and 70 mol% CuO due to the separation of molten solution. Single crystals have the habit of thin plate with good developed (001) crystal face. XRD, EDAX and single crystal X-ray investigations were carried out. The grown crystals have tetragonal structure with the lattice parameters $a = b = 3.84 \text{ \AA}$, $c = 11.7 \text{ \AA}$, and the space group $P4/mmm$. The crystal surface were observed by SEM.

I. 서 론

Wu¹⁾ 등에 의하여 처음으로 Y-Ba-Cu-O 계에서 초전도 현상이 발견된 후 Cava²⁾ 등에 의하여 초전도성을 나타내는 물질이 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 조성의 defect perovskite 구조를 가지는 단일상임이 밝혀졌다. 그 이후로 이 단일상에 대한 많은 연구가 있었지만 연구는 주로 소결체를 통하여 이루어졌다. 소결체를 이용한 실험은 정립의 방향, 입계에 존재하는 2차상등의 문제가 있으므로 많은 사람들이³⁻¹³⁾ 이 문제를 해결하기 위해 단결정 육성을 시도하였다.

이 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBC)의 단결정은 다음 문제들을 연구함에 있어서 꼭 필요하다.

- 1) 전기 전도도, 임계 전류 밀도(J_c), 임계 자기장(H_c) 등 물성에 있어서의 이방성(anisotropy).
- 2) 소결체 내에서의 입계의 영향.
- 3) 기기 등에 바로 이용될 소자로서의 필요성.

Bohr³⁾는 소결을 통하여 성장된 정립의 표면을 조사하여 CuO가 과량으로 존재하는 곳의 정립 표면에는 growth step이 존재한다고 하였으며 이것은 non-linear growth condition으로서 YBC는 성장되거나 용해될 경우에 기상(vapor phase)과 접촉되어 있어야 한다고 보고하였다.

Liu⁴⁾ 등은 YBC의 stoichiometric 조성의 시편을 높은 온도에서 유지시켜서 고상반응에 의해 결정을 성장시키려 하였으나 solid matrix에 많은 핵이 생기고 큰 결정과 polycrystalline matrix 간의 free energy 차이가 근소하여 driving force가 작은 고상반응 자체의 문제점과 YBC의 peritectic melting으로 인해 큰 결정을 성장시킬 수 없었다. 인상법(Czochralski method)과 용융법에 의한 단결정 성장도 이 peritectic melting으로 YBC의 결정성장에는 적합하지 못하다. 따라서 이 산화물의 단결정 성장은 peritectic melting point (약 1030°C) 이하에서 이루어져야 하므로 용점을 이 온도 이하로 낮추어 결정을 성장시키는 용제법이 적합하다. Takekawa,⁵⁾ Damento,⁶⁾ Kaiser,⁷⁾ Hidaka,⁸⁾ Balestrino,⁹⁾ Das¹⁰⁾은 CuO, 혹은 BaO와 CuO를 과량으로 첨가한 시료를 용액으로부터 냉하여 얇은 판상의 결정을 성장시켰으며 결정은 용액내에 존재하는 cavity에서 얻어졌다고 보고하였다.

Haneda¹¹⁾는 알루미늄이 도가니에서 결정을 성장시킨 경우 Al이 결정내에 존재하여 nonsuperconducting phase인 정방정 상을 형성하고 산소치리를 해도 구조전이가 일

어나지 않는다고 보고하였다. 그러므로 YBC와 전혀 반응하지 않는 도가니를 사용하거나 도가니에 의한 오염을 최소한으로 줄일 수 있는 방법으로 결정을 성장시켜야 한다. YBC의 용액과 반응하지 않는 도가니는 MgO, SrTiO₃, Ag인데 실제 산화물의 단결정 육성에는 이용되기 힘들다. Kaiser¹²⁾는 Au도가니를 사용하여 결정을 성장시켰는데 도가니와 용액의 반응으로 인하여 용액이 도가니의 내벽, 외벽뿐 아니라 도가니를 지지하던 Au sheet에 까지도 움직여 가서 도가니안의 용액 내부와 Au 받침대에도 결정이 성장되었다고 보고하였다.

본 연구에서는 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ -BaCuO₂-CuO의 compatibility region에서 YBC가 초정(primary crystallization)되는 영역의 조성을 잡아 냉각속도와 조성의 변화에 따른 성장된 결정의 모양과 크기의 변화를 관찰하고 양질의 큰 단결정을 얻을 수 있는 조건을 찾고자 하였다. 본 연구에서 시도된 단결정 성장은 BaO와 CuO가 과량으로 첨가되어 용제로서 작용하는 용제법에 의한 성장이다. 또한 성장된 단결정의 표면과 용체의 분포를 관찰하여 결정성장시에 일어나는 여러 현상들을 설명하였다.

II. 실험방법

1. 단결정 육성장치

용제법에 의해 YBC 단결정을 육성하기 위하여 내경 11 cm의 siliconite tube furnace를 만들었다. 재결정화 mullite tube와 alumina 도가니를 사용하였는데 도가니가 용액과의 반응때문에 파손되어 내용물이 넘쳐서 튜브가 손상되는 것을 방지하기 위하여 50 cc 도가니안에 30 cc 도가니를 넣고 사용하였다.

성장실험중에 사용한 열전대는 PR형(Pt-Pt/Rh 13%)이었으며 튜브 외부에 위치시켰고 튜브 내부와의 온도차이는 한국 표준 연구소에서 교정한 PR형 열전대를 사용하여 보정하였다. 이때 튜브내부에서의 온도유동은 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 이하였다.

2. 단결정 성장실험

2-1. Charge의 조성

본 실험에서 사용된 시약은 Fluka AG.Co.의 순도가 EP급인 Y₂O₃, 순도가 GR급인 BaO, CuO이다. Charge의 조성은 YBC의 stoichiometric 조성에 BaO, CuO를 실험조건에 따라 과량으로 첨가하여 조성이 YBC의 초정

영역에 들어가도록 하였다.

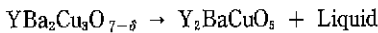
2-2. 시료의 혼합

실험에 따라 택한 조성으로 정확히 칭량하여 자재유발에서 1시간 이상 에탄올을 사용하여 혼합하고 건조시킨 후 200 kg/cm²으로 가압하여 직경 1 inch pellet 형태로 만들어서 800°C에서 6시간 하소한 후 다시 1시간 이상 regrinding 하는 것을 두번 반복하였는데 이는 미리 형성된 YBC와 CuO, BaO-CuO의 화합물의 용액을 만들고 시료를 완전히 혼합하기 위한 것이었다. 이렇게 준비된 시료는 30 cc 용량의 알루미늄이나 도가니에 충전하였으며 50 cc 도가니안에 시료가 들어있는 도가니를 놓고 이것을 boat 위에 놓은 다음 튜브내 온도평형구간에 위치시켰다.

2-3. 단결정 성장실험의 조성과 온도범위

YBC의 단결정 성장은 YBC-BaCuO₂-CuO로 이루어지는 계에서 행하여 지는데 YO_{1.5}-BaO-CuO_x계의 삼성분계 상평형도를 Fig.1에 나타내었다. 이 상평형도에서 Y₂BaCuO₅와 YBC로 이어지는 선을 연장하여 BaO-CuO binary line 까지 그 선을 따라 vertical section을 대략적으로 그리면 Fig.2와 같다.

Fig.1에서 알 수 있는 바와 같이 YBC는 Y₂BaCuO₅의, 초정영역에 속해 있으므로 승온중에 다음과 같은 peritectic melting을 한다.



이때 liquid는 CuO가 과량으로 존재하고 YO_{1.5}가 상대

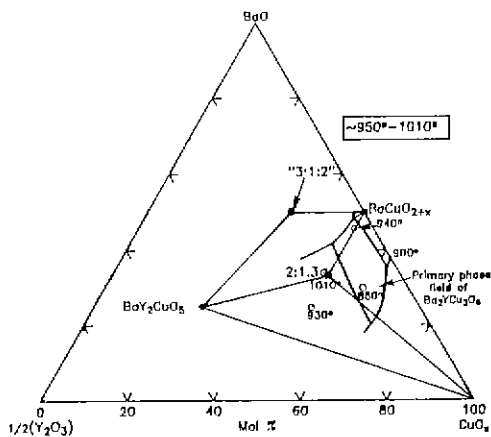


Fig.1. Ternary phase diagram of the system BaO-1/2 Y₂O₃-CuO_x(Roth et al[14]).

적으로 적게 존재하는 상태이다. 그러므로 이 조성을 용융시켜서 냉각시킬 경우에 먼저 Y₂BaCuO₅의 결정들이 석출되므로 용체 안에 주로 Y₂BaCuO₅상이 존재하게 된다. 따라서 조성은 YBC의 초정영역 안에 있어야 하며 이 조성은 Fig.2의 A에서 B에 해당한다. Temperature schedule은 YBC가 결정화되기 시작하는 온도에서부터 Liquid+YBC → YBC+CuO+BaCuO₂반응이 시작되는 온도까지 서냉하여야 한다 또한 예비실험의 결과에 의하면 용액으로 부터 서냉할 경우에 CuO의 결정이 많이 생성되었으므로 완전한 혼합이 이루어지지 않았을 경우 독립적으로 존재할 수도 있는 CuO의 결정화를 막기위하여 CuO가 결정화되는 온도구간을 급냉시켜 빨리 지나가도록 해야한다.

본 실험에서는 다음과 같은 세 단계의 실험을 하였다.

1) YBC의 stoichiometric 조성을 택하여 용액으로부터 서냉.

1300°C까지 100°C/hr로 승온시켜 6시간 유지한 후 850°C까지 5°C/hr로 냉각시켰다.

2) YBC가 초정되는 조성을 택하여 용액으로부터 서냉.

이때 Fig.2에서 조성이 B에서 A로 움직일 경우 YBC의 결정화 온도구간이 길어지므로 YBC결정의 양이 많아지고 크기도 커져야 한다고 예측하였다. 처음 1300°C까지 100°C/hr로 승온시켜 6시간 유지한 후 1080°C까지 100°C/hr로 냉각하여 CuO의 결정화를 방지하고 이때 생성되었으리라고 예측되는 불필요한 핵을 제거하기 위해 1100°C까지 1시간동안 승온시켜 6시간동안 유지한 후

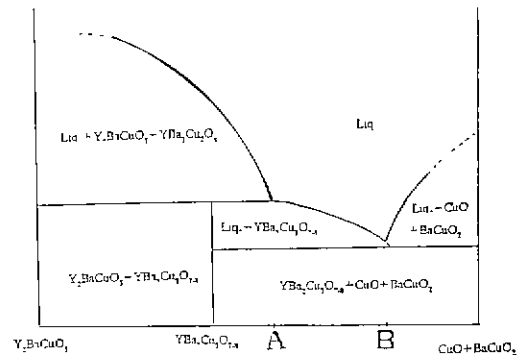


Fig.2. Possible schematic of binary cut of Fig.1[15].

800°C까지 5°C/hr로 냉각시켰다. 이에 해당하는 냉각계획을 Fig. 3에 도시하였다.

3) 실험결과에 따라 Fig. 2의 B에 해당하는 조성으로 1300°C까지 100°C/hr로 승온시켜 6시간 유지한 후 1100°C까지 50°C/hr로 서냉하고 6시간 유지시킨 다음 1005°C까지 2°C/hr로 냉각시킨 후 바로 로냉시켰다.

2-4. 단결정 분리

결정성장 후에 로에서 꺼낸 알루미늄 도가니는 후계를 측정하여 용체의 휘발량을 계산하였다. 용체로부터 결정을 분리하는데 있어서 용체만을 녹이고 결정을 그대로 보존시키는 물질이 아직 알려져 있지 않으므로 도가니를 파괴하여 결정을 분리하였다. 이때 용체 내부에 cavity가 존재하여 그 벽에 결정들이 존재하였으므로 비교적 결정을 분리하기가 용이하였다.

3. 단결정 분석

도가니와 함께 파괴된 용체와 용체에 존재하는 결정을 관찰하고 EDAX로 성분분석을 하였다.

성장된 단결정중 cavity 내에서 심하게 intergrowth된 결정들을 따로 모아 분석하여 X-선 분말회절분석을 Cu target, Ni filter를 사용하여 하였으며 X-ray 분말회절 조건은 출력 30 KV, 20 mA, time constant 1 sec, Full Scale Count 1000 CPS, scanning speed 40°/min이었다. 측정된 X-선 분말 회절도를 이미 보고된 것¹⁰⁾과 비교하였다.

성장된 단결정의 구조와 격자상수를 알아보기 위해 X-선 Weissenberg 단결정 사진을 촬영하였으며 촬영조건은 Cu target, Ni filter를 15 mA, 35 KV에서 사용하였다. 또한 단결정의 결정외형과 표면을 stereo microscope로 관찰하였고 사진을 촬영하였으며 SEM으로 결정의 표면을 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

1. X-선 회절분석 및 Weissenberg 단결정사진 촬영결과

본 실험에서 얻어진 단결정의 X-선 분말회절도를 조사하여본 결과 모두 YBC의 tetragonal상이었고 초전도 현상을 나타내지는 않았다. Fig. 4는 X-선분말회절도를 제시한 것이다. 이것은 보고된 결과¹⁰⁾와 잘 일치하고 있다. 또한 EDAX로 성분분석을 하였는데 얻어진 단결정의 조성은 질량비로 Y : Ba : Cu = 13.2 : 40.5 : 27.8 이었고 이것은 mole 비로 Y : Ba : Cu = 14.8 : 29.5 : 43.7 이었으

며 이로부터 단결정의 조성이 대략적으로 Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3을 만족함을 알 수 있었다.

본 실험에서 얻어진 결정은 (001)면이 발달한 얇은 판상이었으므로 a 혹은 b 축을 중심으로 회전시켜서 촬영한 rotation 사진과 Weissenberg 사진을 Fig. 5에 각각 나타내었다. 이 사진으로부터 도출한 격자상수값은 a = b = 3.84 Å, c = 11.7 Å이었으며 공간군은 P4/mmm 이었다.

2. 결정성장의 위치와 특성

결정성장시 용액의 상태는 크게 두층으로 분리되는데 X-선 회절분석을 통하여 윗부분에는 주로 CuO가 존재하고 약간의 YBC가 존재하며 아랫부분에는 주로 YBC가 존재하고 CuO, BaCuO₂가 존재함을 알 수 있었다. 이때 특이한 것은 용체와 도가니 바닥 사이에 큰 cavity가 존재하며 이 cavity에서만 비교적 큰 양질의 결정을 얻을 수

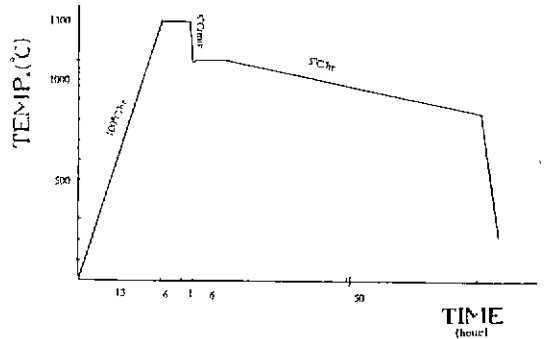


Fig. 3. Cooling schedule to grow the YBC single crystals.

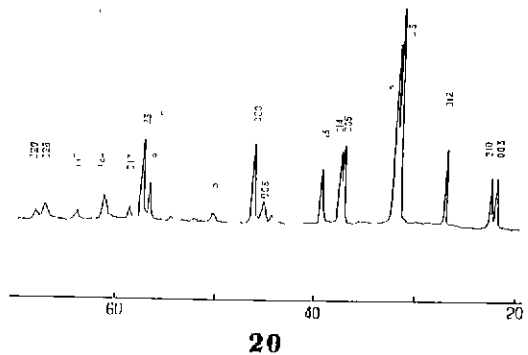


Fig. 4. Powder X-ray diffraction pattern of YBC Cu Kα, 30 KV, 20 mA.

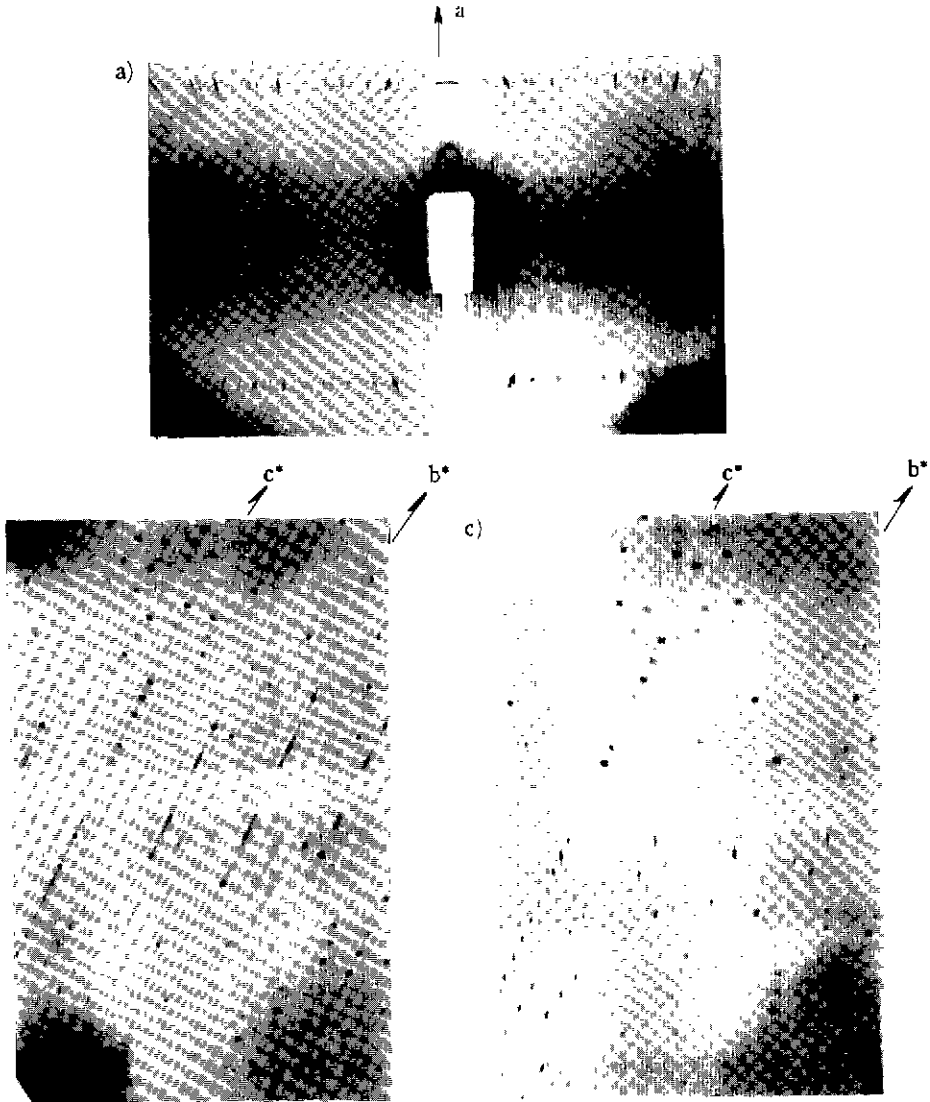


Fig. 5. a) Rotation photograph
 b) 0 layer Weissenberg photograph
 c) 1 layer Weissenberg photograph Cu K α , 35 KV, 15 mA

있었다는 것이다. 그러므로 도가니에 의한 오염은 cavity 안에서 성장된 결정의 경우 거의 무시할 수 있으며 원자 흡광분석결과 Al은 결정에서 거의 존재하지 않았다.

3. 용액의 분리에 의한 조성변화와 단결정 성장과의 관계

1 단계 실험으로 YBC의 stoichiometric 조성을 용융시킨 후 서냉한 결과 YBC의 결정은 거의 존재하지 않았고 Y₂BaCuO₆의 green phase가 용제내에 주로 존재하였다.

용제를 X-선 회절분석을 위해 미분쇄 하였을때 원래 검은색이던 것이 녹색으로 변하였다.

2 단계로 BaO, CuO를 과량으로 첨가하여 YBC의 초정영역에서 결정성장을 시도하였는데 Fig.2에서 나타난 바와같이 조성을 B에서 A 쪽으로 옮겨가며 4 가지 조성을 각각 2회 이상 반복실험 하였다. 각 조성에 따른 실험결과를 Table 1.에 나타내었고, 삼성분계 상평형도에서 각

조성은 Fig. 6 과 같다. Table 1. 에서 보이는 바와 같이 조성이 B에서 A 쪽으로 옮겨 간다고 결정의 양이나 크기가 증가하지 않았는데 특히 A 3, A 4 조성의 경우 Y_2BaCuO_5 상이 많이 존재하였고 YBC 결정들은 현미경으로나 관찰이 가능할 정도로 적었다. 이것은 도가니내의 용액이 분리되어 실제 결정이 성장하는 용액의 조성이 변하여서 Y_2BaCuO_5 의 초정영역의 조성이 된 것이라고 생각할 수 있다.

이와같은 결과를 바탕으로 3 단계 실험을 행하였다. Fig. 2 의 B 조성에 해당하는 mol%로 6.2 $YO_{1.5}$, 28.5 BaO, 65.3 CuO 의 B1 조성을 택하여 그 조성에서 YBC 가 결정화 되지 않을 온도인 1005°C까지만 서냉하여 용체를 관찰한 결과 평균크기 1 mm 의 YBC 결정들이 작은 cavity 들 안에 존재하였으며 용체는 명확하게 분리되어 있었다. 이로써 YBC 결정성장중 용액은 주로 CuO 인 윗 부분과 원래의 조성에서 변화한 아랫부분으로 분리된다는 것을 알 수 있었다.

4. 용체내의 cavity 와 결정성장과의 관계

본 실험에서 성장된 결정은 모두 cavity 안에서 얻어졌는데 Katayama¹³⁾는 이러한 cavity 가 $2CuO \rightarrow Cu_2O + \frac{1}{2}O_2$ 반응에 의해 생긴 O_2 가 용액안에 trap 되어 생긴다고 하였다. 그는 cavity 가 결정 성장에 최적조건을 제공한다고 하였는데 이 경우 결정성장은 기상(vapor phase)에 의한 것일 가능성도 있다. 하지만 O_2 가 trap 되어 cavity 가 생겼다고 가정할 경우에 도가니의 바닥에 큰 cavity 가 생긴것을 설명할 수 없다. 본 실험에서의 결과로 cavity 의 생성요인을 설명하여 보면 다음과 같다.

- 1) 용융된 용액이 분리된다.
- 2) 분리된 용액의 윗부분은 높은 융점을 가지므로 서냉

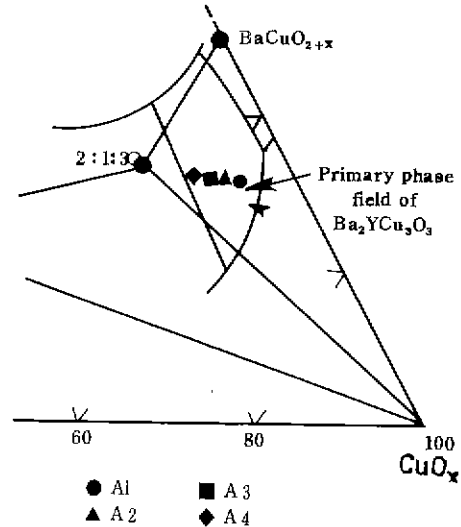


Fig. 6. Compositions at ternary phase diagram.

중에 먼저 고화된다.

3) 용액 아래부분에서 YBC 결정이 성장하면서 용액이 수축된다. 이때 용액의 수축은 고화 되어 있는 윗부분때문에 전체적으로 이루어지지 못하고 계면에너지(surface energy)를 최대한 줄이는 방향으로 이루어져 도가니의 바닥부분과 YBC 결정 주위에 cavity 를 형성한다. 실제로 본 실험에서 드물게 발견된 용액 한가운데의 cavity 를 포함하여 모든 cavity 에서는 결정이 존재하였고 용체의 윗 표면은 negative curvature 를 형성하고 있었는데 이것은 수축되는 아래의 용액에 의해 먼저 고화된 윗 표면의 모습이 그렇게 된 것이라고 설명할 수 있다. 3 단계 실험에

Table 1. Change of Phase of Crystal and Melt According to Composition.

Composition	Major phase of crystal & melt	Average size of YBC crystal	Max. size of YBC crystal	Morphology
A 1 7.5 : 31.8 : 60.7	YBC, CuO, BaCuO ₂	2 mm	4 mm	very good plate
A 2 8.3 : 32.3 : 59.4	YBC, CuO, BaCuO ₂	1 mm	2 mm	good plate
A 3 9.4 : 32.8 : 52.3	Y ₂ BaCuO ₅ , YBC, CuO, BaCuO ₂	submillimeter	0.5 mm	platelet, needle
A 4 11.5 : 32.8 : 55.7	Y ₂ BaCuO ₅ , YBC, CuO, BaCuO ₂	-	0.2 mm	platelet, needle

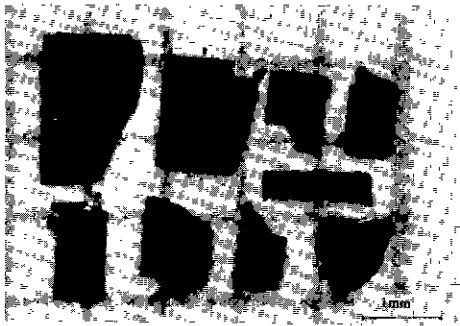


Fig. 7. YBC single crystals.

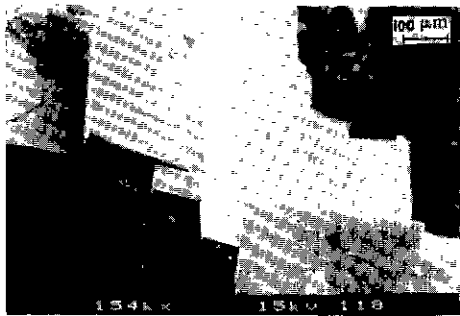


Fig. 8. Intergrowth of YBC crystals.

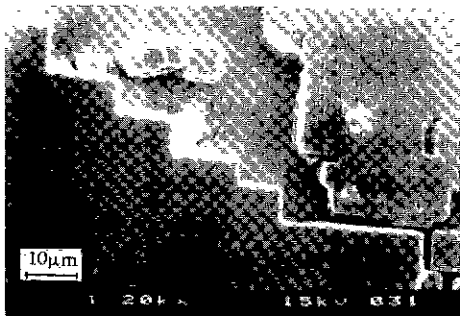


Fig. 9. Surface of YBC crystal.

서 1005°C미만의 온도구간을 빠르게 냉각시켰을때 cavity의 크기가 상대적으로 작고 고르게 분포한 것은 급냉으로 인해 용액이 수축할 시간이 충분하지 못하였음을 뜻한다.

5. 결정외형

결정외형은 perovskite 구조를 갖는 다른 결정의 경우 {100}, {110}취형을 가짐에 반하여 (001)면이 매우 발달한 얇은 판상형이었고 이는 (100)(010)면에 비해 (001)면의 상대적인 성장속도가 매우 느리다고 설명할 수 있으며

로 결정성장시 속도나 다른 물성에 있어서도 a, b 축과 c 축간에 강한 이방성이 존재한다고 말할 수 있다.

Cavity 내부에 존재하는 결정중 cavity 아래 즉 도가니 바닥부분에서 성장하는 결정은 모두가 거의 완벽한 결정 외형을 가진 반면 cavity의 윗벽에서 성장한 결정은 서로 심하게 뭉쳐져 있음을 볼 수 있었다. 이것은 cavity 윗벽의 결정이 용액 안에서 성장한 반면 cavity 아래부분에서 성장한 결정은 다른 Mechanism(예를들면 evaporation and condensation)에 의해 성장되었을 가능성을 보여주고 있다. 성장된 결정의 외형과 intergrowth를 일으킨 결정의 외형을 Fig. 7, 8에 각각 나타내었다.

6. 단결정의 표면구조 및 산소처리 효과

단결정의 표면에는 많은 step들이 존재하며 이들의 모양을 보면 결정이 기상(vapor phase)을 통해 성장하였을 가능성도 있음을 보여준다. 결정 표면의 상태를 Fig. 9에 나타내었다.

YBC 결정을 산소분위기에서 450°C로 30일간 열처리한 결과 액체질소 내에서 Meissner effect를 나타내었다. 단결정의 산소처리시간을 변화시켜서 단결정사진을 촬영하여 처리시간에 따른 구조변화를 관찰할 계획이다.

IV. 결론

YBC의 초정영역에서 조성을 택하여 YBC의 단결정을 성장시켰고 조성을 변화시켰을 때의 결정성장의 변화를 관찰하였다. 결정성장시 용액의 분리로 용액의 조성이 변하게되며 이러한 것을 고려한 최적의 조성은 대략 7 mol% YO_{1.5}, 32 mol% BaO, 61 mol% CuO 이고 이것은 YBC의 stoichiometric 조성에 약 30 mol% BaO, 70 mol% CuO의 혼합물을 용제로 첨가한 것과 같다. 결정의 외형은 (001)면이 매우 발달한 판상형이었으며 결정성장시 축간의 이방성이 크다는 것을 알 수 있었다. 다른 정벽의 결정은 관찰할 수 없었다.

첨가되는 용제의 양, 최적 온도 조건, 결정성장 mechanism 등은 앞으로 더욱 깊이 연구해야할 흥미로운 문제이다.

본 연구는 이수화학의 연구비 지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. M.K.Wu, J.R.Ashburn, C.J.Torng et al, "Superconductivity at 93 K in a New Mixed Phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure", *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 908-910 (1987).
2. R.J.Cava, B.Ballog et al, "Bulk Superconductivity at 91 K in Single-Phase Oxygen Deficient Perovskite $Ba_2YCu_3O_{9-\delta}$ ", *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 1676-1679 (1987).
3. H.Bohr et al, "Growth Behavior of the Superconducting Phase in Y-Ba-Cu-O Systems", *Journal of Crystal Growth*, **84**, 332 - 334 (1987).
4. J.Z.Liu, G.W.Crabtree, A.Umezawa and Li Zongquan, "Superconductivity and Structure of Single Crystal $YBa_2Cu_3O_x$ ", *Phys. Lett. A*, **121** (6) 4 May, 305-306 (1987).
5. S.Takegawa et al, "Single Crystal Preparation of $Ba_2YCu_3O_x$ from Nonstoichiometric Melts", *Jap. J. of Appl. Phys.*, **26**(5) May, ppL 851-853 (1987).
6. M.A.Damento, K.A.Gschneider, Jr. and R.W. McCallum, "Preparation of Single Crystals of Superconducting $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ from CuO Melts", *Appl. Phys. Lett.* **51**(9), 31 August, 690-691 (1987).
7. D.L.Kaiser, F.Holtzberg, B.A.Scot and T.R. McGuire, "Growth of $YBa_2Cu_3O_x$ Single Crystals", *Appl. Phys. Lett.* **51**(13), 28 September, 1040-1042 (1987).
8. Y.Hidaka et al, "Single Crystal Growth of $(La_{1-x}A_x)_2CuO_4$ (A = Ba or Sr) and $Ba_2YCu_3O_{7-y}$ ", *Journal of Crystal Growth*, **85**, 581-584 (1987).
9. G.Balestrino, S.Barbanera and P.Paroli, "Growth of Single Crystals of the High Temperature Superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ", *Journal of Crystal Growth*, **85**, 585-587 (1987).
10. B.N.Das, L.E.Toth, A.K.Singh et al, "Growth of Single Crystal of $YBa_2Cu_3O_7$ ", *Journal of Crystal Growth*, **85**, 588-592 (1987).
11. H.Haneda, M.Isobe, S.Hishita, Y.Ishizawa and S.Shirasaki, "Single Crystal Preparation and Characterization of the Superconducting Y-Ba-Cu Oxide", *Appl. Phys. Lett.* **51**(22), 30 November, 1848-1850 (1987).
12. D.L.Kaiser, F.Holtzberg, M.F.Chisholm and T.K.Worthington, "Growth and Microstructure of Superconducting $YBa_2Cu_3O_x$ Single Crystals", *Journal of Crystal Growth*, **85**, 593-598 (1987).
13. H.Katayama-Yoshida, Y.Okabe, T.Takahashi et al, "Growth of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Single Crystals", *Jap. J. of Appl. Phys.*, **26**(12), December, ppL 2007-L 2009 (1987).
14. R.S.Roth et al, K.L.Davis and J.R.Dennis, "Phase Equilibria and Crystal Chemistry in the System Ba-Y-Cu-O", *Advanced Ceramic Materials*, **2**(3 B), Special Issue, 303-312 (1987).
15. R.A.Laudise, L.F.Schneemeyer and R.L.Barns, "Crystal Growth of High Temperature Superconductors-Problems, Successes, Opportunities", *Journal of Crystal Growth*, **85**, 569-575 (1987).
16. P.K.Gallagher et al, "Oxygen Stoichiometry in Barium Yttrium Copper Oxide ($Ba_2YCu_3O_x$)", *Mat. Res. Bull.*, **22**(7), 995-1006 (1987).