

## Flux 법에 의한 $YBa_2Cu_3O_x$ 단결정 육성에 관한 연구

서현석·설용건

연세대학교 공과대학 화학공학과

(1989년 10월 4일 접수)

---

### Single Crystal Growth of $YBa_2Cu_3O_x$ by Flux Method

Hyun-Suk Seo and Yong-Gun Shul

Dept. of Chemical Engineering, Yonsei University

(Received October 4, 1989)

#### 요 약

$YBa_2Cu_3O_x$  고온 초전도체의 단결정을 Flux 법에 의하여 합성할 때 starting material, cooling rate, melting temperature, melting time 등이 단결정의 성장에 미치는 영향을 고찰하였다.

$Y_2BaCuO_7$  분말을 출발물질로 사용한 경우에  $YBa_2Cu_3O_x$  분말의 경우보다 큰 단결정이 얻어졌으며, 단결정 성장은 cooling rate 2 - 5°C/hour, 용융시간 2 - 5hour, 용융온도 1060°C가 유리하였다. 이 조건에서 얻어지는 단결정의 평균 크기는 2.5mm 이고 가장 큰 경우는 5mm 이었다.

#### ABSTRACT

Single crystals of  $YBa_2Cu_3O_x$  superconductor were grown by means of the flux method.

The effect of starting material, cooling rate, melting time, and melting temperature were evaluated as influencing parameters. The larger single crystals of  $YBa_2Cu_3O_x$  were obtained with  $Y_2BaCuO_7$  powder as a starting material than with  $YBa_2Cu_3O_x$  powder. The optimum range of synthetic condition for single crystal growth was as follows, 2 - 5°C/hour of cooling rate, 2 - 5 hour of melting time and melting temperature at 1060°C. The obtained size of single crystal was 2mm in average and the largest one was 5mm in maximum.

#### 1. 서 론

1986년 IBM 연구소의 Bednorz와 Müller 박사에 의해 La-Ba-Cu-O 계에서 임계온도가 30K인 초전도체가 발견된 이래 고온 초전도체에 대한 연구가 급격히 진행되었다<sup>1)</sup>. 1987년에는 Chu가 Y-Ba-Cu-O 계에서 임계온도가 90K인 고온초전도체를 발견하였다<sup>2)</sup>. 이 물질은 Cava에 의해 Y : Ba : Cu의 몰비가 1 : 2 : 3의 비를 이루면서 산

소가 부족한 3층의 perovskite 구조를 이루는  $YBa_2Cu_3O_x$  이라고 발표되었다<sup>3)</sup>. 그 후 이 물질에 대한 많은 연구가 행하여져 왔고 또 현재에도 많은 연구가 소결체를 중심으로 행해지고 있다. 단결정의 합성에 관한 연구는 소결체에 대한 연구에 비해 보았을 경우 상당히 미흡한 실정이다.  $YBa_2Cu_3O_x$  초전도체의 단결정에 대한 육성방법으로서 용융법을 사용하여 단결정을 생성시킬 경우에 있어서의 문제점은 980°C 부근에서 분해현상이 일어나 단결정

**Table 1.** Reported Study of  $YBa_2Cu_3O_x$  Single Crystal

Researcher	Synthetic condition	Result
S. Takegawa	1060°C –melting 1060°C → 850°C (3°C/h)	2mm × 2mm × 0.03mm
M.A. Damento	1400°C –melting 1400°C → 600°C (11°C/h)	1mm × 1mm × 0.2mm
D.L. Kaiser	1000°C ~ 1675°C –melting → 800°C (4 ~ 20°C/h)	1mm × 2mm × 0.01mm
H Haneda	1150°C –melting 900°C –holding 900°C → room Temp (1°C/h)	1.5 mm × 1.5 mm × 0.1mm
S.E. Park	1300°C –melting 1300°C → 1080°C 1100°C → 800°C (5°C/h)	2mm (average) 4mm (maximum)

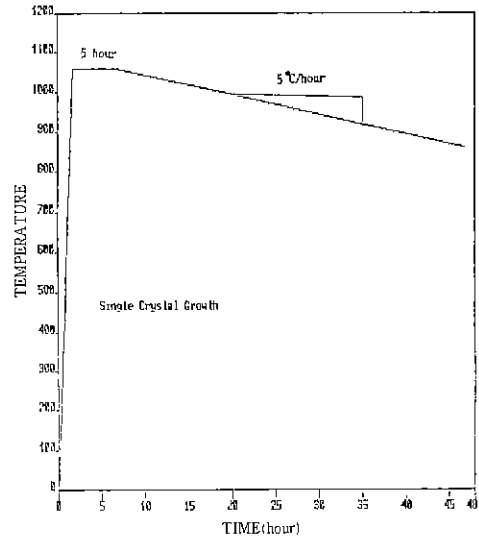
의 합성이 이루어지지 못하는 것이다. 이에 대한 방법으로  $BaCO_3$ ,  $CuO$  등을 Flux 로 사용한 Flux 법에 의한 단결정 합성이 알려져 있다. 단결정의 합성에 관한 연구로는 S. Takegawa<sup>4)</sup>, M.A. Damento<sup>5)</sup>, D.L. Kaiser<sup>6)</sup>, Y. Hidaka<sup>7)</sup>, G. Belestino<sup>8)</sup>, B.N. Das<sup>9)</sup>, H. Haneda<sup>10)</sup>, S.E. Park<sup>16)</sup> 등에 의하여 하여졌다(Table 1). 이들 연구의 합성조건은 1000°C ~ 1400°C에서 melting 시킨 다음 600°C ~ 900°C까지 서냉시켰다. 본 실험에서는  $YBa_2Cu_3O_x$  단결정 합성에 있어서 starting material, coolin rate, melting temperature, melting time 등 단결정 성장이 미치는 영향인자들을 실험을 통하여 고찰하여 수 mm 이상의 단결정 성장조건을 확립하고자 하였다.

## 2. 실험

Flux 법에 의해  $YBa_2Cu_3O_x$  단결정을 합성하기 위하여 내경 10cm의 수직형 tube furnace를 만들었다. 실험에 사용한 열전대는 CA 형이였으며, cooling rate의 조절이 가능한 온도조절기를 사용하였다. 시료를 담는 도가니는 coating이 되지 않은 30cc alumina 도가니를 사용하였다.

본 실험에서 사용한 starting material로는  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $CuO$ ,  $YBa_2Cu_3O_x$  powder,  $Y_2BaCuO_y$  powder 등 다섯 가지 powder이다. 이중  $YBa_2Cu_3O_x$  powder와  $Y_2BaCuO_y$  powder는 실험실에서 제조하여 사용하였다.

$YBa_2Cu_3O_x$  powder는 Y : Ba : Cu의 몰비가 1 : 2 : 3이 되는  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $CuO$  분말의 혼합물을 준비하여 900°C에서 20시간 이상 가열하여 제조하였다.  $Y_2BaCuO_y$



**Fig. 1** Typical temperature program for  $YBa_2Cu_3O_x$  single crystal growth.

powder는 Y : Ba : Cu의 몰비가 2 : 1 : 1이 되는  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $CuO$  분말의 혼합물을 준비하여 900°C에서 20시간 이상 가열하여 제조하였다.  $Y_2BaCuO_y$  powder는 Y : Ba : Cu의 몰비가 2 : 1 : 1이 되는  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $CuO$  분말의 혼합물을 준비하여 900°C에서 15시간 가열하고 다시 1000°C에서 15시간 가열한 후 전기로 안에서 상온까지 서냉시켜 제조하였다(Fig.1). Fig.2는 본 실험실에서 합성한  $YBa_2Cu_3O_x$ ,  $Y_2BaCuO_y$  powder의 XRD pattern으로 문헌치와 잘 일치하고 있다. 성장한  $YBa_2Cu_3O_x$ 의 단결정은 EPMA, SEM, TEM, XRD(D-Max. 3, Rigaku, Japan)로 확인하였다. XRD 측정조건은 Target :  $CuK\alpha$ , Filter : Ni, Power : 30Kv-10mA, Scanning Speed : 4(20)/min, Full Scale : 2000cps이다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Starting Material의 영향

Starting material에 따른  $YBa_2Cu_3O_x$  단결정 성장에 대한 영향을 보기 위하여 Y : Ba : Cu의 몰비를 1 : 12 : 26으로 전체 조성을 일정하게 고정시킨 출발조건이 각기 다른 다섯가지의 sample을 준비하였다. sample 1은  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $CuO$  분말을 starting material로 사용하였고, sample 2는  $Y_2BaCuO_y$ ,  $BaCO_3$ ,  $CuO$  분말을 starting material로 사용하였고, sample 3는  $YBa_2Cu_3O_x$

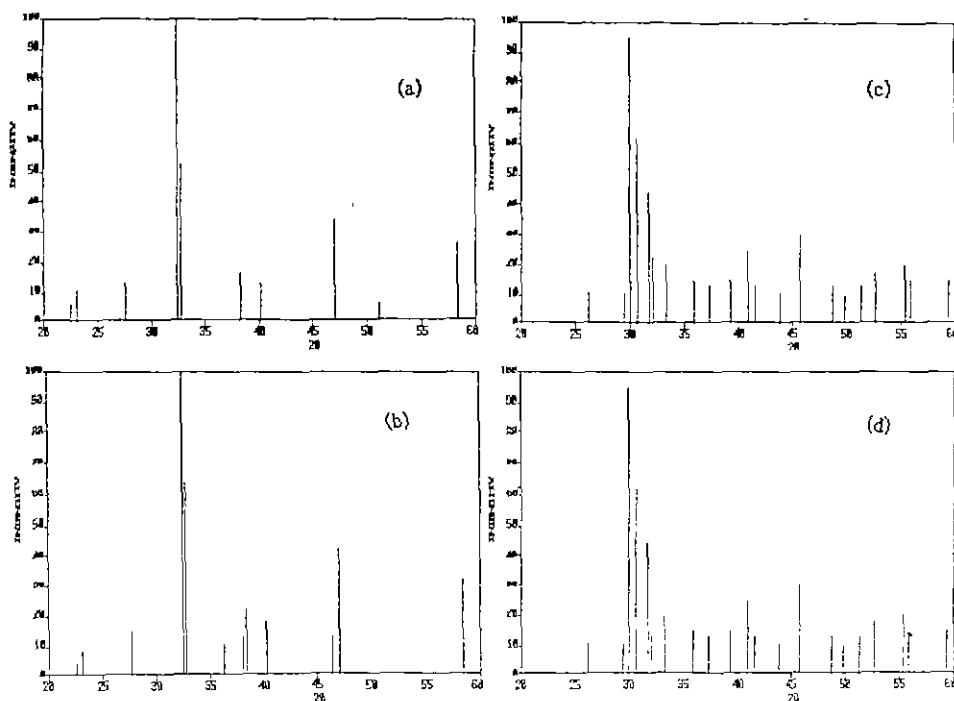


Fig.2 XRD profiles of  $YBa_2Cu_3O_x$  powder and  $Y_2BaCuO_y$  powder  
 $a^{131}$ ,  $c^{141}$ -reference data a, b-  $YBa_2Cu_3O_x$  powder  
 b, d- experimented data c, d-  $Y_2BaCuO_y$  powder

$O_x$ ,  $BaCO_3$ ,  $CuO$  분말을 starting material로 사용하였다. 한편 sample 4는 starting material 은 sample 2와 동일하게 사용하였으나  $Y_2BaCuO_y$  분말을 압축하여 disk 형태로 사용하였으며, sample 5의 starting material 은 sample 3과 동일하게 사용하였으나  $YBa_2Cu_3O_x$  분말을 압축하여 disk 형태로 사용하였다. 다섯 가지의 sample 모두 총량이 50g 이 되도록 정량하였다. sample 1, 2, 3 는 세 가지 starting material 을 잘 섞은 다음 도가니에 담았고, sample 4, 5는  $BaCO_3$ ,  $CuO$ 를 잘 섞은 다음 이 분말 중간에 disk 가 위치하도록 도가니에 담았다. 이렇게 준비한 sample 들을 전기로에 넣고 1060°C에서 5시간 가열한 다음 860°C까지 5°C/hour의 cooling rate로 서냉시켰다. 이후 전기로에서 이를 꺼내 상온까지 공기중에서 급냉시켰다.

각 sample에서 얻은 단결정의 평균크기, 결보기 yield, meltphase 조성, 단결정의 생성위치를 Table 2에 나타내었다. 단결정의 평균 크기는  $Y_2BaCuO_y$ 를 starting material로 사용한 sample 2, 4가 컸으며 sample 1, 3,

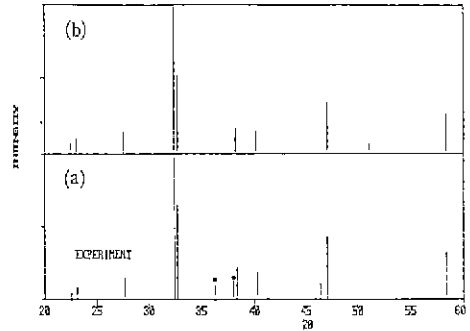
5가 다음 순이었다. 결보기 yield도 역시  $Y_2BaCuO_y$ 를 starting material로 사용한 sample 2, 4가 우수하였으며 sample 3, 1, 5가 그 다음 순이었다. 단결정들은 주로 cavity 내에서 성장하였으나 유독 sample 2에서는 표면부근의 meltphase에서도 단결정의 성장을 볼 수 있었다. meltphase의 조성은 각 sample의 표면 부근과 바닥 부근의 meltphase를 XRD로 분석하였다. meltphase에  $Y_2BaCuO_y$ 상이 존재하는 sample 2, 3, 4의 경우에 단결정의 평균크기, 결보기 yield 모두에서 우수한 결과를 나타내었다.

즉  $Y_2BaCuO_y$  powder를 starting material로 사용한 것이 다른 starting material를 사용한 것보다 평균크기, 결보기 yield에서 모두 우수한 결과를 나타내었다

위 조건에서의 합성반응 후 다섯 가지의 sample 모두에서 단결정이 cavity 내에서 얻어졌으며 이의 경우 기계적 분리방법으로 쉽게 분리할 수 있었다. 그러나 meltphase에서 성장한 경우도 발견되었으며 이의 경우는 기계적분리방법으로 쉽게 분리할 수 없었다. Fig.3의 (a), (b)는

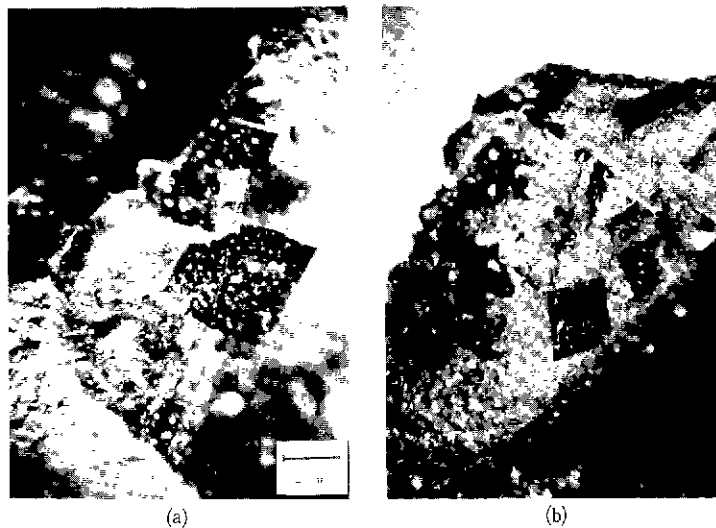
**Table 2.** Effect of Starting Material on Single Crystal Growth.

	sample1	sample2	sample3	sample4	sample5
Y : Ba : Cu	1 : 12 : 26				
starting material	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> BaCO <sub>3</sub> CuO	211phase BaCO <sub>3</sub> CuO	YBCO powder BaCO <sub>3</sub> CuO	211phase pellet BaCO <sub>3</sub> CuO	YBCO pellet BaCO <sub>3</sub> CuO
melting temp.	1060°C				
cooling rate	5°C/hour				
melting time	5hour				
average size	1.67mm	2.04mm	1.51mm	1.81mm	1.08mm
apparent yield	n=12	n=35	n=21	n=32	n=7
melt phase surface	BaO YCu <sub>2</sub> O <sub>5</sub> CuO	YBCO 211 BaCuO <sub>2</sub> CuO	211 BaCuO <sub>2</sub> CuO Cu <sub>2</sub> O	211 BaCuO <sub>2</sub> CuO Cu <sub>2</sub> O	Ba <sub>2</sub> CuO <sub>3</sub> BaCuO <sub>2</sub> CuO
bottom	YCu <sub>2</sub> O <sub>5</sub> CuO	211 BaO BaCuO <sub>2</sub> CuO	211 BaCuO <sub>2</sub> CuO Cu <sub>2</sub> O	211 BaCuO <sub>2</sub> CuO Cu <sub>2</sub> O	
location	cavity	cavity meltphase	cavity	cavity	cavity



**Fig. 4** XRD profile of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> sample.  
 (a) experimented YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> single crystal.  
 (b) reported tetragonal YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub><sup>15)</sup>

cavity와 meltphase에서 성장한 단결정의 사진이다. 성장한 단결정의 형태는 Fig.3에서 보는 바와 같이 직사각형 형태의 판상이었다. 판상형 시료의 결정체를 확인하기 위해서 판상형 결정을 분쇄하여 XRD로 확인하였다. Fig.4는 XRD 측정의 결과인데 위의 경우는 지금까지 발표된 tetragonal YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> 단결정의 XRD pattern 이고 아래의 경우는 실험에서 구한 단결정의 XRD pattern으로 본 실험의 판상형시료가 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> 구조를 하고 있음을 알 수 있다. 본 실험의 시료의 XRD profile 증 표시된 peak는 CuO로 이는 단결정의 표면에 묻어 있는 flux CuO로 추정된다. 이 단결정의 원소 분석을 EPMA를 통하여 확



**Fig. 3** Photograph of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> single crystal.  
 (a) in cavity (b) in meltphase

Table 3. EPMA Data of  $YBa_2Cu_3O_x$  Single Crystal

	Y(ATOM %)	Ba(ATOM %)	Cu(ATOM %)
1	8.610	18.442	27.727
2	8.224	19.055	27.552
3	8.681	16.213	22.936
4	8.886	16.224	25.668
average	8.6	17.484	25.221
	1	2.033	2.933

인하여 본 결과 Y : Ba : Cu 의 물비가 1 : 2 : 3이 됨을 알 수 있었다(Table 2). Fig.5는 단결정의 SEM 사진이다. 단결정의 성장조건에 의해 직사각형 또는 두꺼운 판상의 형태로도 발견되었으며 이는 복수의 단결정이 겹쳐서 성장한 경우에 발견되었다. 판상형의 결정은  $YBa_2Cu_3O_x$ 임을 확인할 수 있었다.

3.2. Cooling rate 의 영향

Cooling rate 의 영향을 보기 위하여 Y : Ba : Cu 의 물비를 1 : 12 : 26으로 고정시킨 다섯가지의 sample 을 준비 하였다. sample 6은 cooling rate를 1°C/hour로, sample 7은 colling rate를 2.5°C/hour로, sample 8은 cooling rate 5°C/hour로, sample 9는 cooling rate를 10°C/hour로, sample 10은 cooling rate를 20°C/hour로 각 sample 을 1060°C에서 860°C까지 서냉시켰다.

다섯가지의 sample 모두에서 단결정이 합성되었으나 cooling rate 가 10°C/hour 이상으로 컸던 즉, 급냉시켰던 sample 9, 10에서는 작은 단결정들이 성장하였다(Fig.

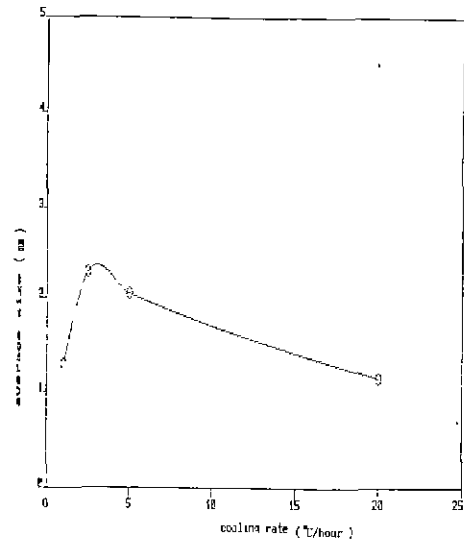


Fig.6 Effect of cooling rate on single crystal growth.

6). cooling rate 가 10°C/hour 이하로 작았던 즉, 비교적 서냉하였던 sample 7, 8은 평균 크기가 약 2 mm인 비교적 큰 단결정들이 성장하였다. 이의 결과로 부터 cooling rate 는 결정 성장에 큰 역할을 하며 즉 cooling rate 가 2 - 5°C/hour 일 경우가 단결정 성장에 적합하였다. cooling rate가 1°C/hour로 가장 서냉한 sample 6의 경우는 주로 작은 단결정들이 성장하였다.

3.3. Melting Temperature 의 영향

melting temperature 의 영향을 보기 위하여 Y : Ba : Cu 의 물비가 1 : 12 : 26으로 고정시키고 melting

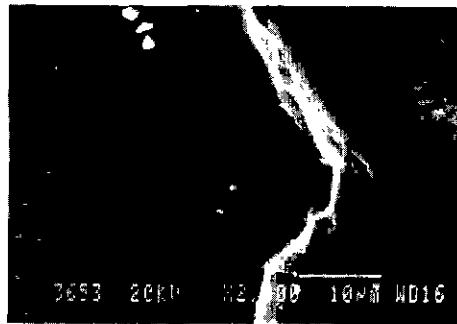
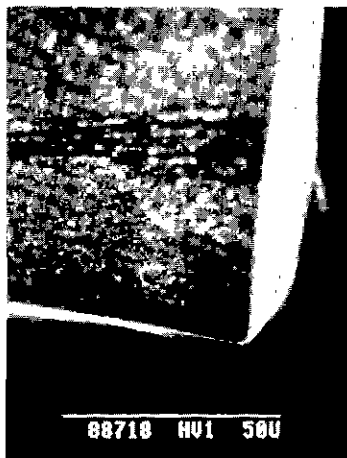


Fig.5 SEM of  $YBa_2Cu_3O_x$  single crystal.

**Table 4.** Effect of Melting Temperature on Single Crystal Growth.

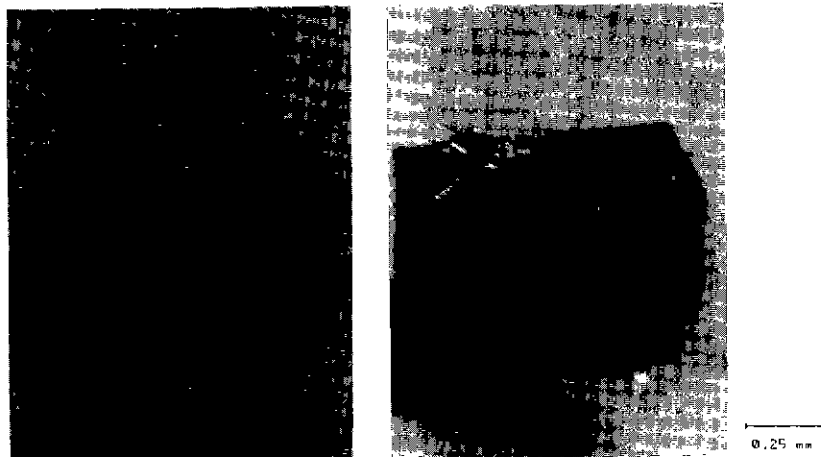
	sample 11	sample 12	sample 13	sample 14
Y Ba · Cu	1 : 12 : 26			
Starting material	Y <sub>2</sub> BaCuO <sub>y</sub> (green phase powder) BaCO <sub>3</sub> , CuO			
cooling rate	5°C/hour			
Melting Temp.	1100°C	1060°C	1000°C	900°C
Melting time	5hour			
average size		2.04mm	invisible S C	
apparent		cavity meltphase		
meltphase surface	211 CuO Cu <sub>2</sub> O	YBCO 211 BaCuO <sub>2</sub> CuO	YBCO 211 CuO	BaCuO <sub>2</sub> CuO (211)
bottom	211 CuO Cu <sub>2</sub> O	211 BaO BaCuO <sub>2</sub> CuO	BaCuO <sub>2</sub> CuO	
Remark	needle like S.C			

temperature 를 1100°C에서 900°C까지 변화시키면서 단결정 합성을 행하였다. sample 11은 1100°C로, sample 12는 1060°C로, sample 13은 1000°C로, sample 14는 900°C로 각기 5시간 가열한 후 5°C/hour로 860°C까지 서냉시켰다.

이 실험의 결과를 Table 4에 나타내었다. 가장 높은 온도 1100°C로 가열한 sample 11에서는 판상형의 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> 단결정은 육안으로 확인할 수 없었다. 1060°C로 가열한 sample 12에서는 평균 크기가 약 2mm 인 단결정이 cavity와 meltphase 내에서 얻어졌다. 1000°C로 가열한 sample 13은 cavity가 형성되지 않았으며 meltphase 내에 분리가 불가능한 아주 작은 단결정들이 성장하였다. 1000°C 이하의 용융 온도로서 900°C에서 용융시킨 sample 14는 Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>y</sub>가 녹지 않고 분리 석출되어 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>의 단결정을 얻을 수 없었다. 이의 결과를 보면 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>의 단결정 육성을 위한 온도 범위는 1060°C~1000°C 사이가 적절함을 확인하였으며 이때의 고상반응 Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>y</sub>+liquid=YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub><sup>12)</sup>에 의하여 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>의 단결성이 합성됨을 추정할 수 있었다. 1100°C의 고온에서는 Fig.7에서와 같은 침상형 단결정이 얻어졌으며 이의 XRD 분석결과(Fig.8), 이는 Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>y</sub>단결정으로 추정된다<sup>17)</sup>. 따라서 큰 단결정의 육성에서는 Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>y</sub>+liquid=YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>의 반응이 원활한 용융조건이 적당하다고 사료되며 이는 본 실험에서 Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>y</sub>를 출발 물질로 사용한 경우가 같은 조성의 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> 또는 다른 출발물질을 사용한 경우보다 큰 단결성을 얻을 수 있었던 원인이라고 생각된다.

**3.4. 용융시간의 영향**

용융시간의 영향을 보기 위하여 Y : Ba : Cu의 몰비를 1 : 12 : 26으로 고정시킨 sample 4개를 준비하였다. sample 15는 2.5시간, sample 16은 5시간, sample 17은 10시간, sample 18은 20시간 동안 1060°C에서 가열하였다.



**Fig.7** Photograph of needle like single crystal.

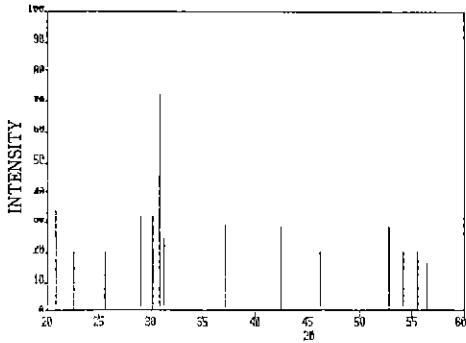


Fig. 8 XRD profile of needle like single crystal.

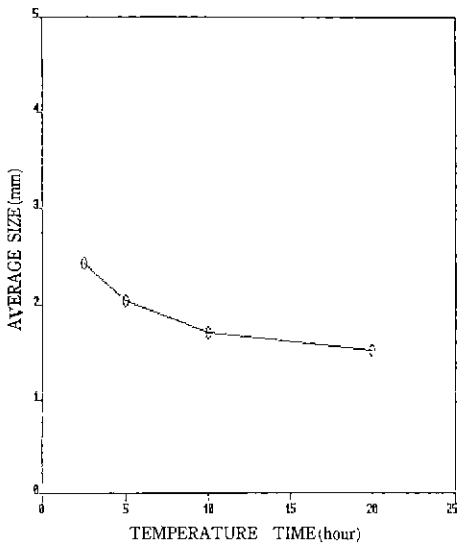


Fig. 9. Effect of melting time on single crystal size.

이 실험의 결과를 Fig. 9와 Table 5에 나타내었다. 20시간 용융시킨 sample 17, 18은 단결정의 생성은 있었으나 평균 크기가 약 1.7mm로 작았다. 용융시간이 2-5시간으로 짧은 sample 15, 16은 단결정의 평균 크기가 2.3mm로 비교적 컸다.

이는 단결정의 생성이 melt phase의 조성이 완전한 equilibrium 상태에서 보다  $Y_2BaCuO_7$ 가 극부적으로 많이 존재하는 transition 상태에서, 주변의 액상과  $Y_2BaCuO_7 + liquid = YBa_2Cu_3O_x$ 의 반응이 어느 정도 진행된 조건이 큰 단결정 육성에 유리함을 시사하는 것으로 추정할 수 있다.

Table 5. Effect of Melting Time on Single Crystal Growth.

	sample 15	sample 16	sample 17	sample 18
Y : Ba : Cu	1 : 12 : 26			
Starting material	$Y_2BaCuO_7$ (211 green phase) $BaCO_3$ , CuO			
melting temp.	1060°C			
cooling rate	5°C/hour			
Melting time	2.5hour	5hour	10hour	20hour
average size	2.43mm	2.04mm	1.7mm	1.52mm
location	cavity meltphase	cavity meltphase	cavity	cavity
meltphase surface	CuO 211 $BaCuO_2$ YBCO	YBCO 211 $BaCuO_2$ CuO	CuO $Cu_2O$ 211	
bottom	YBCO CuO 211	211 BaO $BaCuO_2$ CuO	211 CuO $Cu_2O$	

#### 4. 결 론

위와 같은 결과를 요약하면 다음과 같다.

(1)  $Y_2BaCuO_7$ 를 starting material로 사용하는 것이 다른 starting material을 사용하는 것보다 단결정 성장에 있어서 유리하였다.

(2) 본 실험에서는 cooling rate 2~5°C/hour, 용융시간 2~5hour, 용융온도는 1060°C가 단결정 육성에 적절한 영역이었다.

(3) 얻어진 단결정의 평균크기는 2~3mm이며, 최대 5mm의 단결정이 얻어졌다.

#### 「감사의 글」

본 연구는 문교부 학술연구조성비(자유공모)에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. J.G. bednorz and K.A. Muller, "Possible High

- Tc Superconductivity in the Ba-La-CuO System", *Z. Phys.*, **B 64**, 189, (1986).
2. M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Muang, Y.Q. Wang and C.W. Chu, "Superconductivity at 93K in a new mixedphase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure", *Phys. Rev. Letter*, **58**, 908, (1987).
  3. R.J. Cava, B. Balogh, R.B. van Dover, D.W. Murphy, S. Sunshine, T. Siegrist, J.P. Remeika, E.A. Rietman, S. Zahurak and C.P. Epinosa, "Bulk Superconductivity at 91 K in Single Crystal Oxygen-Deficient Perovskite  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ ", *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 1676, (1987).
  4. S. Takegawa et al, "Single Crystal Preparation of  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  from Nonstoichiometric Melts", *Jap. J. Appl. Phys.* **26** (5) May L, 851-853, (1987).
  5. M.A. Damento, K.A. Gschneider, Jr and R.W. McCallum, "Preparation of Single Crystals of Superconducting  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  from CuO Meltes", *Appl. Phys. Lett.*, **51** (9) 31 August, 690-691, (1987).
  6. D.L. Kaiser, F. Holtzberg, B A. Scoot and T. R. McGuire, "Growth of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  Single Crystals", *Appl. Phys. Lett.*, **51** (13) 28 September, 1040-1042, (1987).
  7. Y. Hidaka et al, "Single Crystal Growth of  $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)_2\text{CuO}_4$  (A=Ba or Sr) and  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ", *Journal of Crystal Growth*, **85**, 581-592. (1987).
  8. G. Balestino, S. Barbanera and P. Paroil, "Growth of Single Crystal of the High Temperature Superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ", *Journal of Crystal Growth*, **85**, 585-587, (1987).
  9. B.N. Das, L.E. Toth, A.K. Singh et al, "Growth of Single Crystal of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ", *Journal of Crystal Growth*, **85**, 588-592, (1987).
  10. H. Haneda, M. Isobe, S. Hishita, Y. Ishizawa and S. Shirasaki, "Single Crystal Preparation and some Characterizations of the Superconducting Y-Ba-Cu-O Oxide", *Appl. Phys. Lett.*, **51** (22) 30 november, 1848-1850, (1987).
  11. R.W. McCallum, M.a. Noack, J.D. Verhoven, E.D. Gibson, and H.C. Ku, "Submitted to 18 International Conference on Low Temperature Physics ", Kyoto, Japan, 1987.
  12. J. Takada, H. Kitaguchi, A. Osaka, Y. Miura, K. Takahashi, M. Takano, Y. Ikeda, Y. Bando, N. Yamamoto, Y. Oka and Y. Tomii, " $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  Crystal Formed by Peritectic Reaction", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, L1707, (1987).
  13. Fujio Izumi, Hajime Asano, Toru Ishigaki, Akira Ono and Fujio P. Kamura, "Crystal Structure of a Ba-Y-Cu-O Superconductor as revealed by Rietveld Analysis of X-Ray Powder Diffraction Data", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, L611, (1987).
  14. Kiyotaka Nakahigashi et al, "Phase Transition of  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ ", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L747. (1987)
  15. Takeshi Hatano et al, "Superconducting and Transport Properties of Ba-Y-Cu-O Compounds Orthorhombic and Tetragonal Phase", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, L721, (1987).
  16. S.E. Park, H.M. Park, S.J. Chung, B.K. Park and B.H. Park, "Crystal Growth of Superconducting Y-Ba-Cu-O by Flux Technique", *Journal of the Korean Ceramic Society*, **26** (1), pp. 59-66, (1989).
  17. H. Sakai, M. Yoshida and K. Matsuhiro, "Densification Behavior of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  Sintering", *Advances in Superconductivity*, pp. 287-291, (1988).