

Flux 법에 의한 초전도체 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 단결정 육성

오근호* · 김호건 · 명중재

*한양대학교 무기재료공학과

한양대학교 화학과

(1989년 9월 28일 접수)

Growth of Superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Single Crystal by Flux Method

Kun-Ho Orr*, Ho-Kun Kim and Jung-Jae Myung

*Dept. of Inorganic Materials Engineering, HanYang University

Dept. of Chemistry, Hanyang University

(Received September 28, 1989)

요 약

Flux 법에 의하여 초전도체 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (약칭 YBCO) 단결정을 육성시키고 용액의 고화과정에 대하여 고찰하였다. YBCO 조성과 3BaO-7CuO 조성을 25:75(wt%)로 혼합하고 이를 온도구배가 없는 서냉 전기로 중에서 1050°C에서 용융시킨 뒤, 용액을 2-10°C/h의 속도로 냉각시켰다. 그 결과, 판상의 YBCO 단결정이 고화물과 도가니 사이의 cavity 중에 석출하였다. 석출된 판상 결정의 크기는 평균 $1.5 \times 2.0 \times 0.1 \text{ mm}^3$ 이었고 결정판의 방위는 <001>이었다.

용액의 고화과정을 알기 위하여 flux 부분의 고화물에 대하여 EDS 분석 및 X선 회절 분석을 하였다. 그 결과 용액의 냉각속도가 2°C/h보다 빠른 경우에는 용액중에서 YBCO 결정이 먼저 석출하고 BaCuO₂ 및 CuO 결정이 나중에 석출되는 분리 공정(divorced eutectic) 반응이 일어나며, 냉각속도가 2°C/h로 느릴 경우에는 상기한 세 종류의 결정이 동시에 석출하는 유사 평형 공정(quasi-equilibrium eutectic) 반응이 일어나는 것이 추정되었다.

ABSTRACT

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (=YBCO) single crystals were grown by flux method and the growing process of crystals was investigated. YBCO and 3BaO-7CuO composition powders were mixed by the ratio of 25:75(wt%), and the mixtures were melted at 1050°C in a electric furnace with no temperature-gradient. Then the melt was cooled at a rate 2-10°C/h in the above furnace. YBCO single crystal plate with average size of $1.5 \times 2.0 \times 0.1 \text{ mm}^3$ were obtained in the cavities between crucible and solidified ingot, and the single crystals were oriented to <001> direction. The ingots of flux parts were analyzed by XRD and EDS for the purpose of presuming the growing process of the crystals. It was assumed that the divorced eutectic reaction, by which YBCO crystals were grown first and then BaCuO₂ and CuO crystals, occurred in the case of cooling rate faster than 2°C/h. When the cooling rate was 2°C/h, it was assumed that quasi-equilibrium eutectic reaction occurred, so that YBCO, BaCuO₂ and CuO crystals were grown at the same time.

1. 서 론

1975년 Sleight¹⁾ 등에 의하여 $BaO-PbO-Bi_2O_3$ 계에서 산화물의 초전도현상이 발견된 이래 많은 연구자들이 산화물 초전도체를 연구하고 있다. 현재는 90 K 또는 그 이상의 온도에서 초전도 현상을 나타내는 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ²⁾ (약칭 YBCO) 및 $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_x$ 등의 Bi 계 초전도체³⁾가 발견되어 관심의 대상이 되고 있다.

이러한 초전도체는 에너지, 전자 등의 공업분야에서의 응용 뿐 아니라 결정 구조와 초전도 기구 해명 등의 기초 연구 대상으로서도 매우 흥미있는 물질이다. 이들 초전도체는 통상 성분 산화물을 소결하여 제조하고 있으며 결정 구조의 해석이나 전자기적 특성 측정도 소결체를 이용하고 있다.

그러나 소결체의 경우는 입계 현상 등에 의하여 결정 자체의 정확한 특성 파악이 어렵기 때문에 이들 물질을 단결정화 하는 연구가 진행중이지만 아직 그 성과는 미흡한 실정이다.

YBCO는 비합치 용융조성 (incongruent melting composition)⁴⁾이기 때문에 YBCO 조성의 용액을 직접 고화시켜서 단결정을 제조하는 것은 불가능하며 flux 법을 이용할 필요가 있다. 현재 flux로서 $CuO-BaO$ 를 사용하여 YBCO 단결정을 육성시키는 연구가⁵⁻⁷⁾ 진행되고 있다. 특히 Takeya⁷⁾ 등은 flux로서 $CuO-BaO$ 를 사용하고 용액의 조성을 $Y_2O_3-BaO-CuO$ 계의 포정점 (peritectic point) 부근이 되도록 하여 YBCO의 단결정을 육성시켰다. Takeya 등은 포정점 부근의 용액을 포정온도 이하로 냉각시켰을 때 초상 (primary phase)인 Y_2BaCuO_5 결정이 먼저 석출된 뒤 이 결정이 포정반응에 의하여 용액과 반응하여 YBCO 결정이 형성된다고 설명하였다.

본 연구에서는 flux로서 $CuO-BaO$ 를 사용되 flux의 양을 과량으로 하여 용액 조성을 $Y_2O_3-BaO-CuO$ 계의 공정조성 (eutectic composition) 부근이 되도록 하여 YBCO 단결정 육성을 시도하였다. 단결정육성을 위한 기초적 육성조건을 조사하고 결정생성과정을 공정이론 (eutectic theory)에 의하여 설명하였다. 용액조성이 공정조성에 가까울 경우, 초상으로서 YBCO 결정이 직접 석출하며 보다 저온에서 단결정을 육성시킬 수 있는 가능성이 있다.

2. 실험

2.1. 시료의 혼합

순도 99.9% 이상의 시약 Y_2O_3 , $BaCO_3$, 그리고 CuO 를 1:2:3의 몰비로 혼합하여 YBCO 조성의 분말을 만들고, $BaCO_3$ 와 CuO 를 3:7의 몰비로 혼합하여 flux로 사용할 분말을 만들었다. 다음에 혼합한 YBCO 조성과 flux 조성을 25:75의 중량비로 혼합하여 단결정 육성을 위한 출발물질로 하였다.

위의 각 혼합 과정마다 직경이 15 cm인 alumina 유발에서 아세톤을 사용하여 균일하게 미세분말이 되게 한 뒤 heating mantle를 사용하여 시료 속에 남아있는 아세톤을 완전히 증발시켰다.

2.2. DAT 실험

결정 육성에 필요한 온도조건을 찾기 위하여 출발물질에 대한 DTA (Shimadzu DT-30) 측정을 하였다.

2.3. 결정 육성

위에서 제조한 출발물질 약 50 g 정도를 용량 30 cc인 백금 도가니 (직경 3 cm, 높이 4 cm)에 충전시킨 뒤 Fig. 1에 나타낸 온도구배가 거의 없는 전기로에 설치하였다. 이를 1050°C까지 가열하고 이 온도에서 6시간 30분 동안 유지시킨 뒤 10°C/h의 냉각 속도로 850°C까지 서냉하였다. 850°C에서 10시간 유지시킨 뒤 백금 도가니를 꺼내어 방냉하였다. 가열, 냉각하는 각 과정마다 산소 가스를 100 ml/min 정도로 공급하여 생성되는 YBCO 결정 내의 산소의 함량을 증가시키는 한편 Cu^{2+} 의 생성을 억제하여 백금 도가니의 부식반응⁸⁾을 예방하였다. Fig 2에는 온도

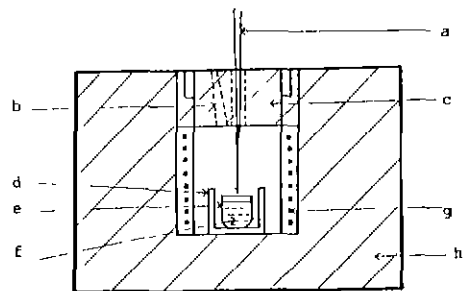


Fig. 1. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ single crystal growing furnace by flux method.

a : thermocouple, b : O_2 gas injection hole, c : cover, d : alumina crucible, e : platinum crucible, f : melt, g : heating elements, h : refractory

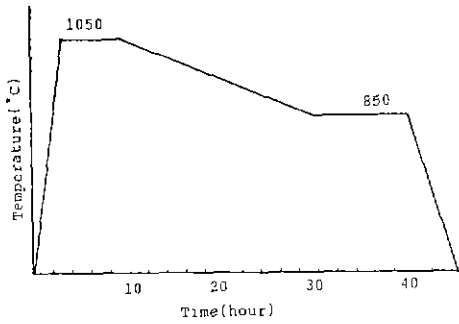


Fig. 2. Temperature schedule for growing $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ single crystal by flux method.

schedule 를 표시하였다. 이 온도 schedule 은 2.2.항에 기술한 출발물질의 DAT 측정 결과를 참고하여 작성하였다. 10°C/h의 냉각속도 이외에도 5°C/h와 2°C/h의 냉각속도에 대해서도 같은 실험을 하였다.

2.4. 결정의 확인(Identification)

2.4.1. XRD 분석

결정 육성 실험 결과 얻어진 결정에 대하여 분말 X선 회절 분석(Philips 8000)을 하여 생성된 결정상을 확인하였다 또한 생성된 결정이 판상 결정(plate crystal)인 경우에는 결정 판면에 대한 X선 회절 분석에 의하여 결정의 방위(orientation)를 결정하였다.

2.4.2. EDS 분석

얻어진 결정에 대한 EDS(LINK AN 10-95 S)를 통하여 결정의 정확한 조성을 조사하였다.

2.5. 미세구조 관찰

XRD와 EDS 분석을 통해 확인된 결정의 미세구조를 SEM(JEOL JSM 840 A)에 의하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

출발물질로 선택한 YBCO와 flux 조성의 혼합분말에

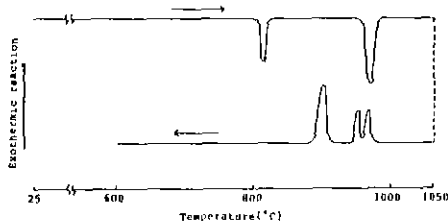


Fig. 3. DTA curves of $(YBa_2Cu_3O_{7-x}+flux)$ on heating and cooling at a rate of 10°C/min.

대한 DTA 측정결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3으로부터, 출발물질은 가열 과정에서 800°C부근에서 녹기 시작하여 970°C부근에서 완전히 녹으며 냉각 과정에서 970°C부근에서 고화가 시작되어 900°C부근에서 고화가 완료되는 것으로 확인되었다.

3.1. 결정의 형상

Fig. 4에 결정 육성 실험에 의하여 냉각속도가 10°C/h인 경우에 도가니중에 형성된 고화물의 모식도를 나타내었다. Fig. 4에서 나타낸 것과 같이 고화물의 윗부분과 밑부분에는 검은 회색의 flux로 추정되는 결정상이 폭넓게 존재하였다. 도가니 벽면과 고화물 사이에 형성된 작은 cavity 속에서는 검은 색깔의 반짝이는 판상 결정(plate crystal)을 발견할 수 있었다. Fig. 5에 얻어진 판상 결정의 사진을 나타내었다.

얻어진 판상 결정의 평균 크기는 $1.5 \times 2.0 \times 0.1 \text{ mm}^3$ 정도이었다. 이러한 판상결정은 냉각 속도를 달리하여도 항상 cavity 속에서 발견되었으며 특히 냉각 속도가 2°C/h인 경우에는 cavity 속에서 Fig. 6에 나타낸 것과 같이 주상 형태의 결정도 존재하였다. Table 1에는 냉각속도를

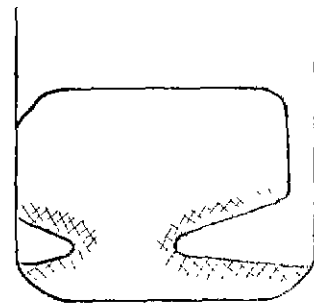


Fig. 4. Schematic diagram of solidified ingot.

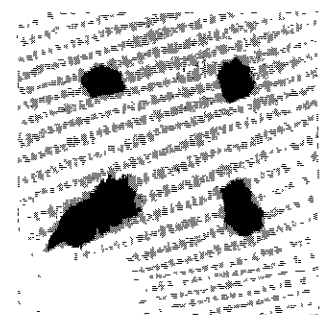


Fig. 5. Photograph of plate crystals. (Cooling rate 10°C/h).

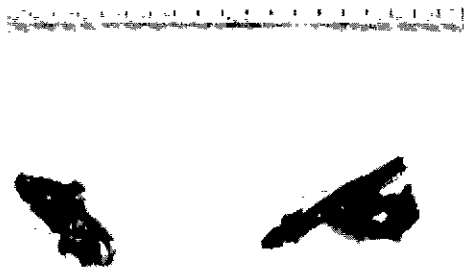


Fig. 6. Photograph of columnar crystals.
(Cooling rate : 2°C/h).

Table 1. Crystals Obtained by Various Cooling Conditions

Cooling rate	Crystal shape	Crystal size
10°C/h	plate	$1.2 \times 1.5 \times 0.1 \text{ mm}^3$
5°C/h	plate	$1.5 \times 2.0 \times 0.1 \text{ mm}^3$
2°C/h	plate columnar	$2.0 \times 2.5 \times 0.1 \text{ mm}^3$

달리하여 얻어진 결정을 종합하여 나타내었다. Table 1에서와 같이 냉각속도가 느려짐에 따라 판상결정의 크기가 약간씩 증가하고 있음을 알 수 있다.

3.2. XRD 분석 결과

냉각속도가 10°C/h에서 얻어진 판상 결정의 분말 X선 회절 pattern을 Fig. 7(a)에 나타내었다. Fig. 7(b)에는 YBCO의 고온상에 해당하는 정방정(tetragonal) 결정의 전형적인 분말 X선 회절 pattern⁹⁾을 나타내었다. Fig. 7에서 회절 peak가 대체로 일치하는 것으로 보아 본 실험에서 얻어진 판상 결정은 YBCO의 정방정 결정임을 알 수 있다. 단 Fig. 7(a)에는 Fig. 7(b)에 없는 peak (* 표시)가 극히 약한 강도로 관찰되어 이 판상 결정에는 flux 성분이 일부 포함되어 있는 것이 확인되었다. Fig. 8에는 얻어진 판상결정의 판면에 대한 X선 회절 pattern을 나타내었다. 이 pattern을 Fig. 7(b)와 비교한 결과 판상 결정의 판면에 나타난 각 peak는 (001)면에 대응하는 Peak로 확인되었다. 이러한 X선 회절 분석 결과는 냉각속도가 5°C/h 및 2°C/h의 경우에도 같이 나타났다. Fig. 9에는 냉각속도가 10°C/h인 경우에 얻어진 고화물의 flux 부분과 냉각속도가 2°C/h일 때 얻어진 주상결정에 대한 분말 X선 회절 pattern을 나타내었다. 측정된 회절 peak를 JCPDS card와 비교한 결과 이 Fig. 9(a)에서 추출된

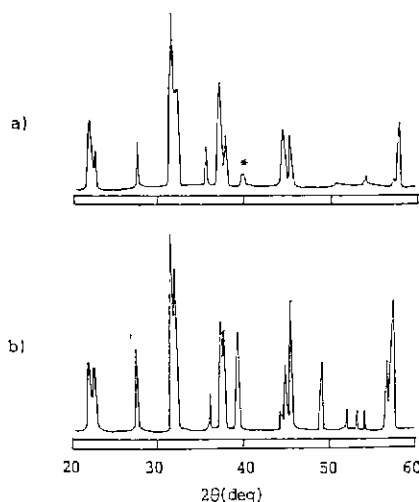


Fig. 7. Powder X-ray diffraction pattern of plate crystal obtained at a cooling rate of 10°C/h(a) and tetragonal YBCO crystal(b).

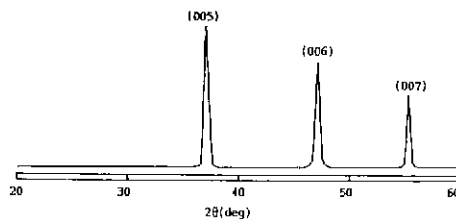


Fig. 8. X-ray diffraction pattern of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ plate crystal obtained at a cooling rate of 10°C/h.

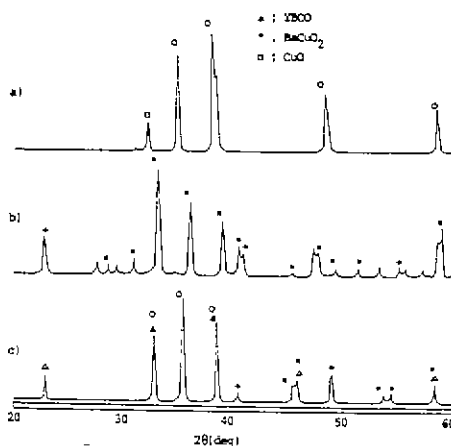


Fig. 9. X-ray diffraction pattern of flux (a, b) and columnar crystal(c). Cooling rate : (a) and (b) 10°C/h, (c) 2°C/h.

결정은 CuO로 확인되었다. Fig. 9(b)는 같은 냉각속도에서 얻은 flux의 다른 부분에 대한 분말 X선 회절 분석 결과이며 이 경우에 석출된 결정은 BaCuO₂임이 확인되었다.

따라서 냉각속도가 10°C/h일 때, 판상결정을 제외한 flux부분에서 석출한 결정은 BaCuO₂와 CuO의 2종류이며 이들 결정이 각각 분리되어 석출한 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 5°C/h인 경우에도 같이 나타났다.

냉각속도가 2°C/h인 경우의 flux부분에서도 BaCuO₂와 CuO결정이 검출되었다. Fig. 9(c)에는 냉각속도가 2°C/h인 경우에 얻어진 주상결정에 대한 X선 회절 분석 결과를 나타내었다. Fig. 9(c)로부터 이 경우에는 YBCO, BaCuO₂ 및 CuO의 세 종류의 결정이 검출되는 것을 알 수 있다. 이들 결과로부터 냉각속도가 2°C/h인 경우에는, 판상결정을 제외한 flux부분에서 BaCuO₂와 CuO결정이 각각 분리되어 존재하는 부분과 YBCO, BaCuO₂ 및 CuO의 세 종류의 결정이 동시에 존재하는 부분이 있음을 확인하였다.

3.3. EDS 분석 결과

판상결정 및 flux 결정에 대한 EDS 분석결과를 Table 2에 나타내었다. 냉각속도가 10°C/h에서 얻어진 판상 결정에 대한 EDS 분석 결과로부터 성분원소의 몰비가 대략 Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3로서, 석출된 결정의 분자식을 YBa₂Cu₃O_{7-x}로 쓸 수 있음을 알 수 있다. 이 결과는 Fig. 7(a)의 XRD 분석결과와 잘 일치하고 있으며 이러한 판상결정 중의 성분원소 몰비는 냉각속도에 따라서 변화하지 않았다. Table 2에는 또한 냉각속도가 10°C/h에서 얻어진 두 부분의 flux(flux 1, flux 2)에 대한 EDS 분석 결과가 나와 있다. 이 두 부분의 성분 원소 몰비로부터, 석출된 결정의 가능한 분자식을 각각 BaCuO₂와 CuO로 쓸 수 있고 이러한 결과는 Fig. 9(a) 및 Fig. 9(b)의 결과와 일치하고 있다. 냉각속도가 2°C/h에서 얻어진 주상 형태의 결정

에 대한 EDS분석결과로부터는, 가능한 분자식을 성분 원소의 몰비로부터 YBa₂Cu₃O_{7-x}와 BaCuO₂, 그리고 CuO의 세 가지로 분리할 수 있으며 이 결과는 Fig. 9(c)의 XRD 결과와 잘 일치하였다.

3.4. 미세 구조 관찰

얻어진 판상결정의 표면에 대한 SEM 사진을 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10에서, 생성된 판상 결정의 표면에 crack이 존재함을 알 수 있다. Sheel⁵⁾의 보고에 의하면 YBCO의 결정 표면에는 많은 crack이 발생하며 이러한 원인은 생성되는 YBCO 결정 부분과 flux 고화물 사이의 열 팽창 계수의 차이로 인하여 발생한다고 설명하고 있다. 또한 본 연구에서는 실험하는 도중 방출하는 경우가 있는데 이때 급격한 온도변화에 의하여도 crack이 발생할 가능성이 있다.

Fig 11에는 다른 판상결정에 대한 SEM 사진을 나타내었다. 이 사진에 의하면 얻어진 판상결정이 step형상으로 성장하였고 결정 표면 위에는 flux로 생각되는 불순물이 다수 존재하고 있음을 알 수 있다.

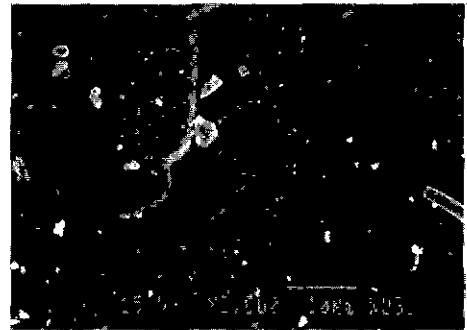


Fig. 10. SEM photograph of YBCO single crystal.

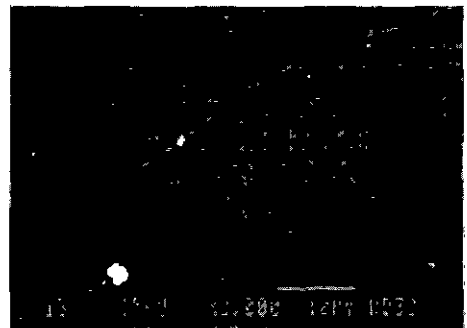


Fig. 11. SEM photograph of step structure on the flat plane.

Table 2. EDS Analysis of Crystal Phase.

Cooling Rate	Element Sample	ATOM%		
		Y	Ba	Cu
10°C/h	Single crystal	7.950	17.231	22.832
10°C/h	Flux 1	.000	25.631	24.369
10°C/h	Flux 2	.000	3.327	46.673
2°C/h	Columnar crystal	6.269	17.497	24.667

4. 고찰

Fig. 12에서 $Y_{1.5}-BaO-CuO$ 3 성분계의 상평형도¹⁰⁾를 나타내었다. 본 연구에서 결정 육성을 위하여 택한 조성 ($YBa_2Cu_3O_{7-x} + 2(3BaO-7CuO)$)을 세 성분의 몰비로 환산하면 $YO_{1.5} : BaO : CuO = 4 : 31 : 65$ 가 되며 이 조성은 Fig. 12와 Fig. 13에서 C 조성에 해당한다. 따라서 이 조성의 용액을 냉각시켰을 경우에 석출할 수 있는 결정상은 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, $BaCuO_2$ 및 CuO 의 세 종류이다. Fig. 12의 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 와 C 조성을 잇는 직선을 따라서 상평형도를 절단하였을 때 얻어지는 유사 2 성분계 상평형도(pseudo binary phase diagram)는 Fig. 13과 같고 본 연구에서 택한 조성은 공정조성(eutectic composition)에 가까운 곳에 위치할 것으로 예상된다. 이러한 조성의 용액을 냉각시킬 때 냉각 속도가 빠를 경우에는 비평형 고화(non-equilibrium solidification)가 일어나 분리공정(divorced eutectic)¹¹⁾ 현상이 나타나는 것이 알려져 있다. 용액을 냉각하여 온도가 액상선 이하로 되었을 때 최초에 초상(primary phase)인 YBCO 결정이 석출하고 YBCO 주위의 용액조성은 공정조성에 가까게 변화하며, 온도가 고상온도까지 내려가면 용액조성이 공정조성으로 된다. 이때 냉각 속도가 빠르면 공정조성의 용액은 고화하지 않고 계속 조성이 변화되어 Fig. 13의 (b)결까지 이동한다. 이 상태에서 YBCO 결정의 석출이 계속되고 YBCO 결정이 전부 석출된 후에 (b)조성의 용액으로부터 $BaCuO_2$ 와 CuO 결정이 석출된다. 이때 얻어진 고화물의 조직은 초상인 YBCO 결정과 다른 결정들이 분리되어 존

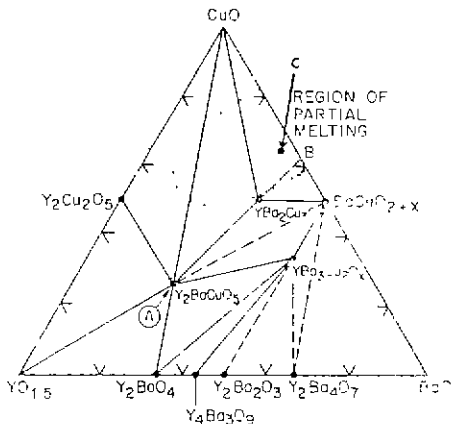


Fig. 12. $BaO-CuO-Y_2O_3$ ternary phase diagram.

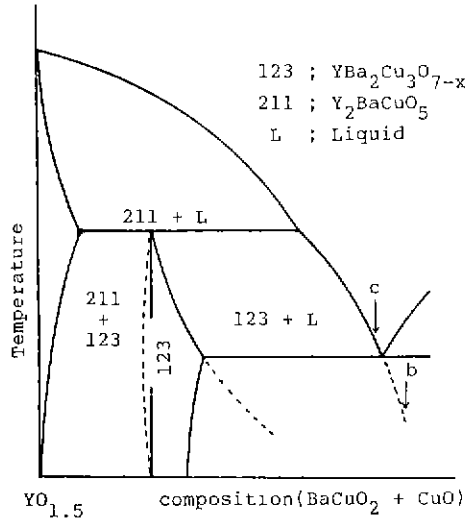


Fig. 13. Schematic pseudo-binary phase diagram of $YO_{1.5}-BaCuO_2-CuO$ system. c: experimental composition.

재하는 분리 공정 조직이 된다.

본 연구에서 냉각 속도가 $10^\circ C/h$ 및 $5^\circ C/h$ 로서 비교적 빠른 경우에 얻어진 고화물 중에 YBCO, $BaCuO_2$, CuO 결정이 각각 따로 검출된 것은 이와 같은 이유에 의한 것으로 생각된다.

냉각속도가 느린 경우에는 유사 평형 고화(quasi-equilibrium solidification)¹²⁾ 현상이 일어난다. 이 경우 최초의 초상인 YBCO 결정이 석출하고 용액의 조성이 점차 변화하여 공정조성이 되는 것은 전술한 경우와 같으나, 공정조성의 용액에서 공정반응(cutectic reaction)이 일어나는 것이 다르다. 즉 liquid \rightarrow YBCO + $BaCuO_2$ + CuO 인 반응이 일어나서 세 종류의 결정이 동시에 석출한다. 이때 얻어진 고화물은 초상인 YBCO 결정이 존재하고 YBCO 결정사이에 YBCO, $BaCuO_2$, CuO 세 종류의 결정이 동시에 존재하는 공정조직으로 이루어진다.

본 연구에서 냉각속도가 $2^\circ C/h$ 로서 느릴 경우에 얻어진 고화물 중에서 초상인 판상 YBCO 결정이 검출되고 YBCO, $BaCuO_2$, CuO 의 세 결정이 동시에 검출된 것은 이와같이 유사 평형 고화가 일어난 때문으로 추정된다.

4. 결론

Flux 법에 의하여 초전도체 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 단결정을 육

성시키고 얻어진 결정상들을 조사하여 고화물의 생성과정에 대하여 고찰하였다. 얻어진 결과는 다음과 같다.

1) YBCO 조성과 3BaO-7CuO 조성의 분말을 25:75의 중량비로 혼합하고 이를 용융시킨 뒤 용액을 2-10°C/h의 냉각속도로 냉각시키면 고화물과 도가니 사이의 cavity 속에서 판상의 YBCO 단결정이 얻어졌다.

2) 얻어진 판상 결정의 평균크기는 $1.5 \times 2.0 \times 0.1$ mm³이었고 결정판의 방위는 <001>이었다.

3) Flux 부분에 대한 EDS 및 XRD 분석결과에 의하여 (i) 용액의 냉각속도가 2°C/h보다 빠를 경우에는 분리공정의 반응이 일어나 용액중에서 YBCO 결정이 먼저 석출하고 BaCuO₂ 및 CuO 결정은 나중에 석출하며, (ii) 냉각속도가 2°C/h로 느릴 경우에는 유사 평형 공정 반응이 일어나 상기한 3종류의 결정이 동시에 석출되는 것으로 추정되었다.

[감사의 말씀]

본 연구는 1987, 1988년도 문교부 신소재분야 학술연구 조성비에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. A. J. Sleight, T. L. Gillson, and P. E. Bierstedt, *Solid State Commun.*, **17**, 27 (1975).
2. R. Kanno, Y. Takeda, M. Hasegawa, O. Yamamoto, M. Takeno, Y. Ikeda, and Y. Bando, "Phase Relation and Superconductivity in the Oxygen Nonstoichiometric System, Ba₂YCu₃O_x", *Mat. Res. Bull.*, **22**, 1525 (1987).
3. REN Zhifeng, et al., "Growth of Superconducting Single Crystals of Composition Bi . Sr : Ca Cu = 2 : 2 : 1 : 2 in the Bi-Sr-Ca-Cu-O System", *J. Crystal Growth*, **92**, 677 (1988).
4. Kenneth L. Keester, Robert M. Housley, David B. Marshall, "Growth and Characterization of large YBa₂Cu₃O_{7-x} Single Crystals", *J. Crystal Growth*, **91**, 295 (1988).
5. H. J. Scheel and F. Licci, "Crystal Growth of YBa₂Cu₃O_{7-x}", *J. Crystal Growth*, **85**, 607 (1987).
6. 박승익, 박현민, 정수진, 박병규, 박병학, "용제법에 의한 Y-Ba-Cu-O 초전도체의 단결정 육성", *요업학회지*, **26**, 59 ((1989).
7. 竹屋浩幸, 武居文彦, "高温超導體 の 大型單結晶育成", *J. Ceram. Soc. of Japan*, **96** (4), 411 (1988)
8. A. B. Bykow, L. N. Demianets, I. P. Zibrov, G. V. Kanunnikov, O. K. Melikov, and S. M. Stishov, "Crystallization of High Temperature Superconductors from Nonstoichiometric Melts", *J. Crystal Growth*, **91**, 302 (1988).
9. 長谷川安利, 岡村富士夫, 小野吳, "超傳導セラミックス", 3障, pp 31-32 Kogyo Chosakai Publishing Co. Ltd. (1987).
10. R. A. Laudise, L. F. Schneermyer, and R. L. Barns, "Crystal Growth of High Temperature Superconductors-Problem, Successes, Oppertunities", *J. Crystal Growth*, **85**, 569 (1987).
11. Paul Gordon, "Principles of Phase Diagrams in Materials Systems", McGrow-Hill, p.158 (1968).
12. Paul Gorden, "Principles of Phase Diagrams in Materials Systems", McGrow-Hill. p.151 (1968).