

Y₁Ba₂Cu₃O_{7-y}-Ag의 초전도성과 미세구조의 특성 연구

김채옥 · 박정수 · 유덕수

한양대학교 자연과학대학 물리학과, 서울 133-791

A Study on Characteristic of Superconductivity and Microstructure of Y₁Ba₂Cu₃O_{7-y}-Ag

Chae Ok Kim, Jeong Soo Park, Deok Soo Ryu.

Department of Physics Hanyang University, Seoul 133-791

초 록 Ag를 Y₁Ba₂Cu₃O_{7-y}에 첨가하여 고상반응법으로 시료를 제작, Ag가 Y₁Ba₂Cu₃O_{7-y}의 고온 초전도성과 그의 미세구조에 미치는 영향을 조사하였고 그에 따른 기계적 특성을 연구하였다. Ag의 양이 증가함에 따라 결정립의 크기가 증가하였고 연결성이 향상되어 시료의 결정구조가 치밀해지고 단단해졌으며 결정립간의 weak link와 weak coupling을 줄이고 균일한 초전도 상을 형성시킨다는 것을 알 수 있었다. 또한 Y₁Ba₂Cu₃O_{7-y} 결정구조의 이방성을 줄였고 Y₁Ba₂Cu₃O_{7-y}의 열적 안정성을 향상시켰음을 알 수 있었다. 그리고 Ag의 첨가에 따라 시료의 기계적 강도가 증가함을 보였다.

Abstract Ag-doped Y₁Ba₂Cu₃O_{7-y} samples have been prepared by solid state reaction. High-T_c superconductivity, microstructure and mechanical property of the Ag-doped Y₁Ba₂Cu₃O_{7-y} samples have been studied. As the Ag content increased, the grain size of Y₁Ba₂Cu₃O_{7-y} increased and connectivity between the grains was improved, and the sample became denser and harder than the undoped. From the result, it is concluded that Ag addition reduced weak link and weak coupling between grains and led to the strong coupling. Furthermore, the anisotropy of crystal structure was decreased and thermal stability, mechanical property of Y₁Ba₂Cu₃O_{7-y}-Ag were improved.

1. 서 론

1986년 IBM Zurich연구소의 Bednorz와 Müller에 의하여 La-Ba-Cu-O계로 30K부근에서 고온초전도성의 가능성이 시사된 후,⁽¹⁾ 다음 해인 1987년 휴스턴 대학의 Chu박사 팀에 의하여 Y-Ba-Cu-O계에서 액체질소의 비등점을 넘는 임계온도 90K의 초전도체가⁽²⁾ 발견되었다. 이들의 연구 결과로 인해 고온 초전도에 관한 연구는 활기를 띠게 되었다. 현재는 Hg 계열의 산화물이 133K로 최고의 임계온도를 가지는 것으로 보고되고 있다.⁽³⁾

이러한 고온초전도체는 그의 폭넓은 응용 가능성 때문에 그에 관한 물성연구 및 박막과 단결정에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

그러나 고온초전도체는 그의 미세구조의 취

약성 때문에 bulk형태로의 응용에 있어서는 큰 제약을 받고 있다. 일반적으로 고온초전도체 Y₁Ba₂Cu₃O_{7-y} (이하 YBCO)는 열처리 과정에서 일어나는 정방정계와 사방정계간의 상전이를 할때 발생하는 쌍정과 소결시 발생하는 결정립 간의 Josephson junction형의 weak link와 weak coupling이 발생하여 YBCO의 수송 임계전류밀도가 작아지게 되고 외부 자기장에 심한 의존성을 나타내게 된다. 또한 YBCO는 산화물이기 때문에 쉽게 깨지는 성질(취성)을 가지게 되어 선재화 및 구조재료로서의 응용에 어려움이 있다. 이러한 YBCO의 취약성을 개선하기 위해서 Melt-Texture Growth와 같은 새로운 고온초전도체의 제작법이나⁽⁴⁾ 산화상태가 낮은 금속 산화물(Ag₂O, Al₂CO₃, CdO, Ag) 등을 고온초전도체에 첨가

하는 방법 등 여러 가지가 시도되고 있다⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾. 특히 산화상태가 낮고 proximity effect 가 우수하며 압연성이 좋은 원소인 Ag는 YBCO의 결정립 경계면에 위치하여 임계온도에 큰 영향을 미치지 않으며 오히려 수송 임계전류밀도를 향상시키는 실험 등이 보고되고 있다⁽⁸⁾⁻⁽⁹⁾. 그러므로 Ag의 YBCO에 관한 영향과 원인분석은 고온초전도성의 기초연구와 응용적 측면에서 중요한 역할이 기대되고 있지만 원인·분석에 대한 연구는 아직도 미진한 형편이다. 이와같은 사실을 고려하여 본 연구는 YBCO에 Ag를 첨가하여 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}-Ag$ (이하 YBCO-Ag)를 합성하고 YBCO-Ag의 초전도성과 미세 구조를 분석하여 Ag에 의한 YBCO의 영향과 원인을 규명하였으며 YBCO-Ag의 기계적 특성을 조사하여 응용 가능성을 평가 하였다.

본 실험으로부터 Ag에 의한 YBCO의 미세구조의 개선을 확인 할 수 있었으며 이와같은 원인이 Ag로 인한 YBCO의 열적 안정성에 기인함을 발견하였다.

2. 실험 방법

본 연구를 위한 고온초전도체 YBCO-Ag 시료는 화학 양론에 맞추어 고순도(99.99%)인 분말시약 Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO 를 혼합하여 고상 반응법으로 제작하였다. 분말 혼합체를 충분히 혼합한 후 $890^{\circ}C$ 에서 20시간동안 두차례에 걸쳐 하소를 하였다. 이상의 하소과정을 마친 후에 Ag_2O 를 10wt%, 20wt%, 30wt%씩 첨가하여 다시 잘 혼합하고 $1.96 \times 10^5 Pa$ 의 압력을 가하여 pellet 모양으로 성형하였으며 최종적으로 $890^{\circ}C$ 에서 12시간동안 유지시킨 후, 온도를 내리면서 시료의 충분한 산화를 위해 $700^{\circ}C$ 에서부터 산소를 600cc/min으로 흘려주었고 $500^{\circ}C$ 에서 14시간 유지시킨 후 $200^{\circ}C$ 까지 산소 분위기 하에서 냉각시켰다. 전체적인 냉각과정은 $0.8^{\circ}C/min$ 로 서냉하였다. 시료 제작상의 설정조건은 시료의 측정과 분석시 상대적인 오차를 최소화하기 위하여 일정하게 맞추었으며 Ag_2O 가 $189^{\circ}C$ 에서 산소와 분해가 일어나기 시작하여 $800^{\circ}C$ 에서는 완전히 분해되고 측정 시료의 기하학적인 변형과 석출물이 최소가 되도록 고려하여 소결 온도를 정하였다. 이상의 열처리 과정을 거친 각 시료의

Ag의 첨가량은 Table 1.에 나타내었다. 그리고 Ag가 YBCO의 결정구조에 미치는 영향을 분석하기 위하여 X-ray 회절 분석기(Model : Rigaku Geigerflex, Japan)를 사용하여 상온에서 X-ray 회절 패턴을 구하였다. 이로부터 측정된 결정구조의 격자 상수를 이용하여 cell volume 및 이방성을 계산하였다. YBCO의 Ag량에 따른 X-ray 회절 패턴의 변화를 Fig. 1.에 나타내었다. 또한 시료의 결정립의 성장정도 등의 표면 미세구조를 관찰하게 위하여 전자 현미경(Scanning Electron Microscopy : SEM, Model : 840, U.S.A)으로 제작된 시료의 표면을 관찰하였다. 시료의 결 표면은 연마하지 않고 파단면을 배율 5000배로 균일하게 하였다. 이와함께 광학적 측정 방법을 통한 시료내의 결정 구조의 분석을 위하여 micro Ramn 신호를 관찰하였다. Raman 측정시 측정 조건으로 현미경의 배율 $\times 100$ 의 대물렌즈를 사용하였으며 시료의 YBCO 단결정에 Ar 이온 레이저 광을 집속 시킨후 산란되는 광의 세기를 측정하였다. 이 때 가해진 레이저의 출력은 100mW 였으며 측정온도는 상온이었다. 한편 시료의 열적 안정성을 조사하기 위하여 온도에 따른 시료의 중량 변화를 측정하였다.

열중량 분석(Thermal Gravimetry Analysis : TGA) 측정시 온도 변화율을 $20^{\circ}C/min$ 으로 하였고, $400^{\circ}C \sim 800^{\circ}C$ 의 온도구간에서 질소 분위기에서 실시하였다. 측정 기차재는

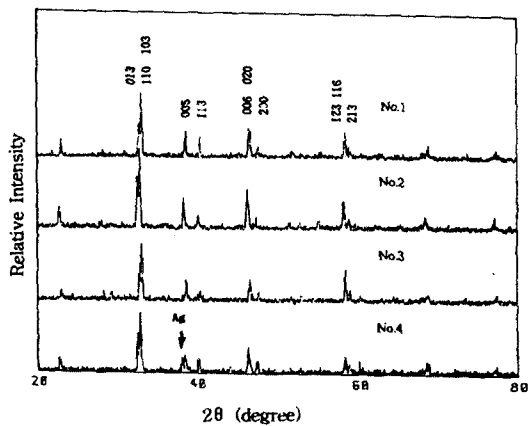


Fig. 1. X-ray diffraction patterns for YBCO-Ag in various Ag_2O addition contents. (a) No. 1.(0wt%) (b) No. 2.(10wt%) (c) No. 3.(20wt%) (d) No. 4.(30wt%)

Dupont 사의 General V2.2 (Model : 9900, U.S. A)를 사용하였다. 다음으로 초전도체의 중요한 인자중의 하나인 임계온도를 구하였다. 측정 방법으로 4단자법을 이용하였다. 전압과 전류의 발생원으로써 Lock-In Amplifier (Model : EG & G PARC 124A, U.S.A)를 사용하였으며 측정온도 구간은 70K~300K까지 전기 저항값을 측정하였다. 이와 같은 시료의 물리적 성질과 함께 시료가 지니는 경도를 측정함으로써 그의 기계적 성질을 평가하였다. 시료의 경도를 측정하기 위하여 IF(indentation fracture)법을 이용하였다. 시료는 Rotopol-V(pedemin-s, Denmark)장치를 사용하여 sand paper 320, 500, 1000 mesh로 각각 2분씩 grinding해 주었고 diamond paste 6 μ m, 3 μ m, 1 μ m를 사용하여 polishing하였다. 장치의 회전수는 각각 300rpm, 150rpm으로 하였다. Indentation은 Vickers System Hardness Tester(Tokyo Testing Machine MFG. Co. Ltd)로 하중 1kgf를 주고, 부하 시간은 5s, 부하 속도는 40 μ m/s로 압입 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

(1) X-ray회절 및 SEM 측정 결과와 분석

Fig. 1.의 X-ray 회절 패턴으로부터 Ag₂O를 10wt%, 20wt%, 30wt% 씩 넣은 시료 모두에서 YBCO상이 잘 만들어 졌음을 볼 수 있다. Ag의 농도가 10wt%인 No.2. 에서는 2 θ 값이 32°, 40° 부근의 (110)면과 (005)의 세기가 다소 증가하였으나 No.3.과 No.4.에서는 감소함을 볼 수 있었고, No.4.의 경우 37.5°에서 Ag의 상으로 판단되는 peak를 볼 수 있

다. 격자상수와 cell volume, 결정구조의 이방성은 Table 1.에 나타내었다. Fig. 2.에는 Ag₂O 첨가량의 변화에 따른 YBCO 격자상수의 변화를 Fig.3.에는 cell volume과 결정구조의 이방성의 변화를 도표화 하였다.

격자상수와 cell volume이 Ag양에 따라 다소 증가하는 추세를 보아 Ag는 고온초전도체 YBCO 결정내에 Cu자리에의 치환으로 인한 영향으로 예측된다. 왜냐하면 Ag는 이온 반경이 크기 때문에 YBCO결정내에 치환 되어 들어 간다면 격자상수의 값과 cell volume의 값이 증가할 것이기 때문이다. 그러나 cell volume의 감소가 일어나는 No. 3.의 경우에는 YBCO의 결정구조에 Ag가 영향을 미치지 못하고 결정립의 경계면에 존재하여 결정구조의 크기에 영향을 미치지 못하기 때문에 나타나는 현상으로 판단된다. 또한 Ag의 양이 증가함에 따라 결정구조의 이방성이 감소하는 경향을 보이는데 등방성과 proximity 효과가 우수한 Ag에 의한 YBCO의 결정구조의 변화때문으로 발생한 것으로 생각 할 수 있다.

SEM사진 결과는 Fig. 4.에 나타냈다. No. 1.의 YBCO 시료는 기공이 많고 크기가 작은 결정립들이 무질서하게 분포되어 있으나 Ag를 첨가함에 따라 결정립의 크기가 커지고 기공이 적어 졌다. 특히 No.4. 시료에서는 기공이 거의 없는 치밀한 조직이 형성되었음을 알 수 있다. 따라서 첨가된 Ag중의 일부는 YBCO의 결정 구조내에 치환되지만 대부분은 기공과 결정립의 경계면에 존재하여 결정립의 성장을 유도하였으며 그로부터 결정립의 연결성을 좋게 하여 치밀한 조직이 형성되었음을

Table 1. The contents of doped Ag, Lattice constants and cell volume, anisotropy for YBCO-Ag in various Ag₂O addition contents

Sample	X*(wt%)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)	Anis.
No. 1.	0	3.8036	3.8818	11.6204	171.57	2.035
No. 2.	10	3.8199	3.8924	11.6763	173.61	1.880
No. 3.	20	3.8095	3.8785	11.6169	171.64	1.795
No. 4	30	3.8286	3.8936	11.6515	173.69	1.683

$$Anis = \frac{|b-a|}{0.5(b+a)} \times 100,$$

X* : the content of doped Ag)

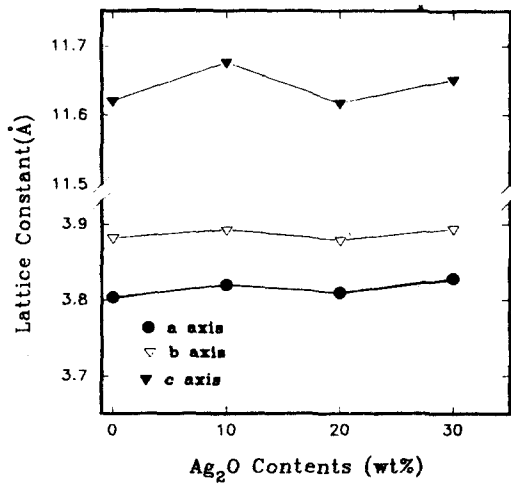


Fig. 2. Ag_2O contents dependence of lattice constant for YBCO-Ag

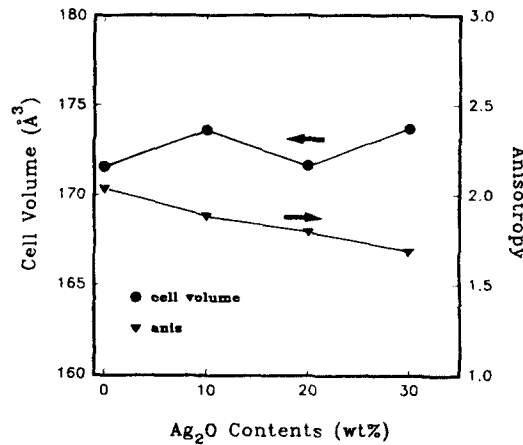


Fig. 3. Ag_2O contents dependence of cell volume and anisotropy for YBCO-Ag

알았다⁽¹⁰⁾.

이상의 결정 구조와 표면 미세조직의 분석 결과 가용한계 영역내의 Ag는 결정 구조에 영향을 미치며 그 밖의 Ag는 대체로 기공과 결정립 경계면에 영향을 미침을 알았다.

(2) Raman 측정 결과와 분석

YBCO경우 다섯 가지의 Ag 진동 Raman 활성 mode가 있다⁽¹¹⁾. 이는 $500cm^{-1}$, $435cm^{-1}$, $340cm^{-1}$, $140cm^{-1}$, $116cm^{-1}$, mode 등이며 여기서 $500cm^{-1}$ mode는 apical oxygen(O)의 stretching mode로 산소의 양에 따른 의존도가 높아 산소 결손량이 증가함에 따라 저주파 변위가 일어난다⁽¹²⁾.

각 시료의 micro Raman spectrum는 Fig.5.에 나타내었다. 그림에서 보듯이 Ag_2O 를 30wt% 첨가한 No.4의 시료의 경우 intensity가 다소 감소하는 경향을 보였지만 YBCO 결정의 각 phonon vibration mode에 해당되는 peak가 뚜렷하게 나타나는 것으로 보아 모든 시료에서 YBCO상을 형성하고 있음을 알 수 있었다. 이 그림에서 모든 시료의 apical oxygen (O)의 stretching mode가 $500cm^{-1} \sim 497cm^{-1}$ 사이에 있는 것으로 보아 YBCO결정의 산소량에는 큰 차이가 없는 것을 알았다. 즉 Ag가 첨가됨에 따라 결정내의 산소량의 변화는 큰 차이가 없으며 고온초전도 YBCO 초전도상이 잘 만들어졌음을 알 수 있다. 따라서 결정 구조의 이방성이 감소한 원인은 산소 결손량의 증가로 발생하는 상전이 현상보다는 등방성이 우수한 원소인 Ag에 의한 결정구조의 개선효과 때문인 것임을 알았다.

(3) 열 중량 분석(Thermal Gravimetry Analysis : TGA) 측정 결과와 분석

열 중량분석 결과는 Fig. 6.과 같다. Ag의 양이 증가함에 따라 각 시료내의 산소가 이탈하기 시작하는 온도가 약 $400^{\circ}C$ 근방에서 $600^{\circ}C$ 로 높아지고 있음을 볼 수 있고 $800^{\circ}C$ 에서 산소이탈량을 보면 Ag의 양이 증가함에 따라 점점 감소하여 No. 4.에서는 0.33% 정도임을 알았다. Table 2.에는 각 시료의 산소 이탈량과 온도에 관한 결과를 표시 했다. 이로부터 Ag의 첨가량이 증가할 수록 시료의 열적 안정성이 우수한 경향을 보임을 확인하였다.

이로부터 Ag양이 증가하면서 고온초전도체 YBCO의 미세구조의 변화는 시료의 열적 안정성과 깊은 관련이 있음을 알았다.

(4) 임계온도 측정 결과와 분석

측정 결과를 Fig. 7.에 나타내었고 전이가 일어나는 부근을 확대하여 우측 상단에 나타내었다. 모든 시료의 전기저항은 대체로 300K에서 900K 근방까지는 금속 물질의 특성을 나타내고 있으며 90K 근방에서 초전도 상태로의 전이가 일어나고 있음을 볼 수 있다. 정상 상태에서의 전기 저항 값이 Ag의 양이 증가함에 따라 작아짐을 볼 수 있는데 이러한 현상은 결정립의 경계면에 위치한 Ag

Table 2. The temperature at which the weight loss begins and the oxygen deficiency contents for YBCO-Ag in various Ag₂O addition contents

Sample	temperature of occurring weight loss (°C)	oxygen deficiency contents at 800°C (%)
No. 1.	413.26	1.44
No. 2.	425.68	1.51
No. 3.	507.14	0.62
No. 4.	608.33	0.33

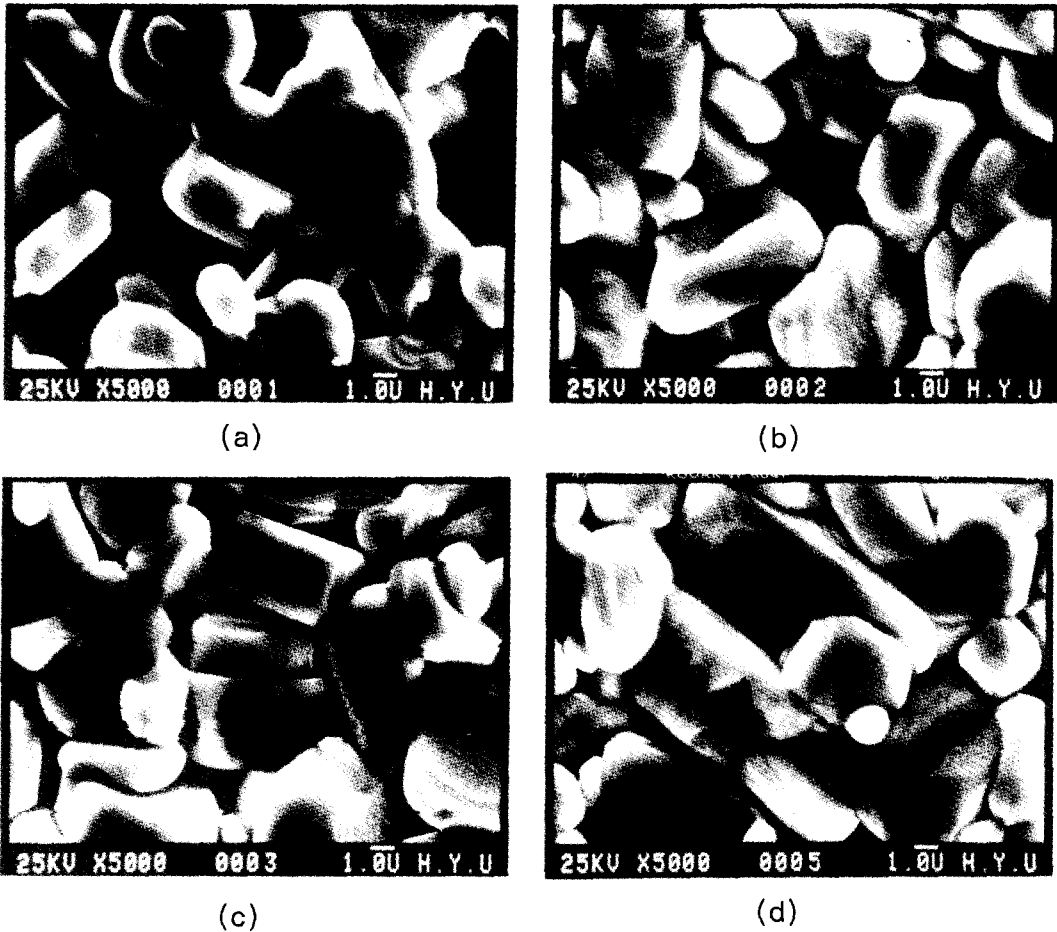


Fig. 4. The scanning electron micrograph for YBCO-Ag in various Ag₂O addition contents. (a) No. 1.(0.1wt%) (b) No. 2.(10wt%) (c) No. 3.(20wt%) (d) No. 4.(30wt%)

의 양이 증가하면서 전기전도도를 향상 시켰기 때문이라고 생각한다. 또한 전이 폭(ΔT_c)이 YBCO의 경우 약 1K에서 Ag의 양이 증가함에 따라 거의 변화가 없었다. 이로부터 Ag의 양이 증가하는데도 불구하고 균일한 초전도상이 각 시료내에 형성되어 있음을 알았

다.

No. 4. 시료의 경우, 약 120K 부근에서 전기 저항이 '0'으로 떨어지는 것을 볼 수 있는데 이러한 원인은 Ag가 결정립의 경계면 또는 기공에 존재하여 결정립의 연결성을 향상시켜 줌으로써 이 Ag의 부위로 전류가 흐를

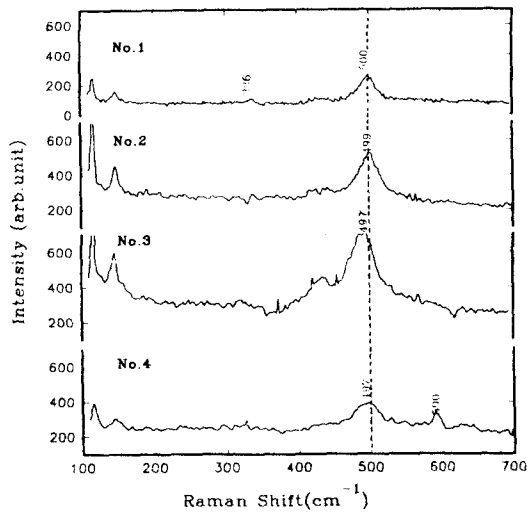


Fig. 5. Micro Raman spectra for YBCO-Ag in various Ag₂O addition contents. (a) No.1. (0wt%) (b) No.2. (10wt%) (c) No.3. (20wt%) (d) No.4. (30wt%)

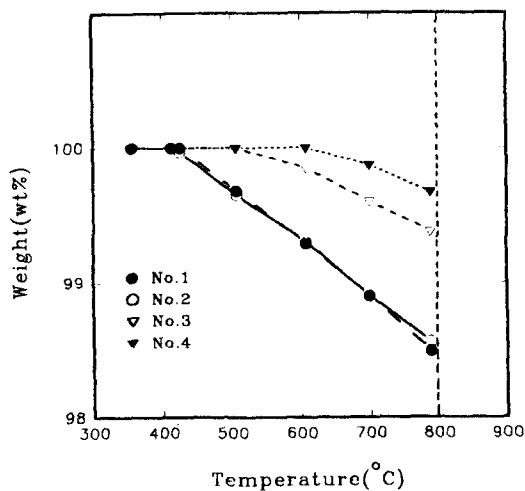


Fig. 6. Thermal gravimetry analysis curves for YBCO-Ag in various Ag₂O addition contents. (a) No.1. (0wt%) (b) No.2. (10wt%) (c) No.3. (20wt%) (d) No.4. (30wt%)

때의 전기 저항값이 매우 작아 발생하는 현상으로 예상된다. 그러므로 임계온도를 측정하기 위하여 zero field cooling(ZFC) 방법으로 반자성 차폐 신호(diamagnetic shielding signal)를 관측하여 시료의 임계온도를 구하였다. 이때 가해진 외부 자기장은 10Oe이다. 그 결과는 Fig. 8와 같다. 그림에서 반자성으로의 전이가 약 90K 근방에서 일어나고 있음을

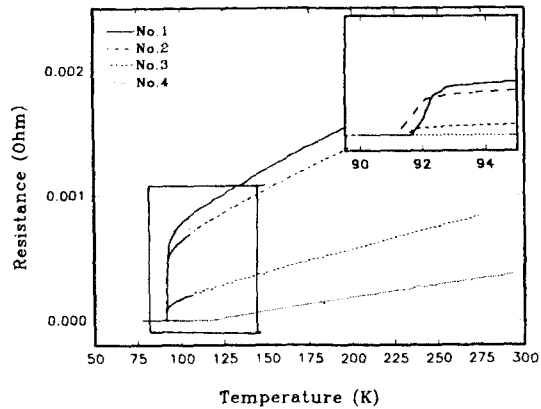


Fig. 7. The Temperature dependence of resistance for YBCO-Ag in various Ag₂O contents. (a) No.1 (0wt%) (b) No.2. (10wt%) (c) No.3. (20wt%) (d) No.4. (30wt%)

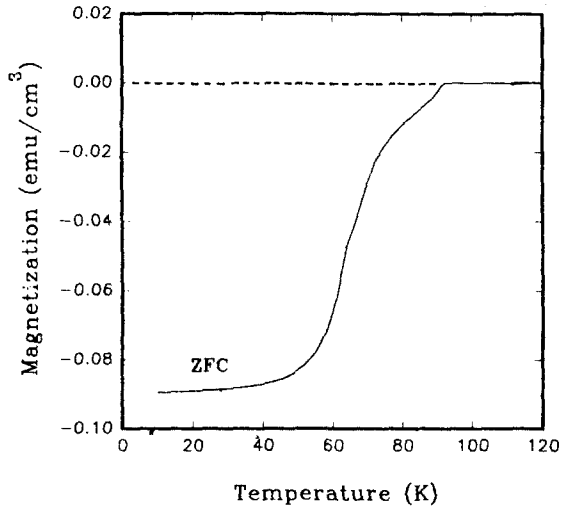


Fig. 8. The temperature dependence of the magnetic moment measured by zero field cooling for the sample of Ag₂O 30wt% addition

알 수 있다.

(5) 경도(Hardness) 측정 결과와 분석

경도는 결함에 대한 강도의 민감도를 나타내는 인자로 세라믹 재료의 개발 단계에 있어서 개발된 재료의 성능을 평가하기 위해서 뿐만 아니라 어떤 기계 부품의 설계 단계에서도 이 부품이 깨질지 않을지를 예측하는 신뢰도 분석을 위하여 측정되는 중요 인자이다. 시료 경도의 측정된 결과는 Table 3.과 같다. 경도는 시료의 표면 세곳을 측정하여 그의 평균을 구하였다. 단결정 YBCO의 경우 경도는 8Gpa

Table 3. The hardness for YBCO-Ag invarious Ag₂O addition contents

sample	d(μ m)	HV ₁ (kgf/mm ²)	HV(Gpa)
No. 1	186.97 \pm 0.8	53.43 \pm 0.5	2.06 \pm 0.2
No. 2	175.21 \pm 0.6	60.56 \pm 0.4	2.36 \pm 0.2
No. 3	151.32 \pm 0.6	80.97 \pm 0.5	3.17 \pm 0.3
No. 4	136.12 \pm 0.6	100.50 \pm 0.9	3.93 \pm 0.4

로 비교적 큰 편이지만⁽¹²⁾ bulk 형태의 다결정인 경우 기공이 많이 존재하고 결정립의 연결성 좋지 않으므로 측정된 경도가 2Gpa 정도로 금속과 비슷한 값을 가진다.

시료에 존재하는 기공과 압자의 길이를 측정할 때 오차로 인한 데이터의 신뢰도가 적을 수 있겠지만 Table 3.에서 보는 바와 같이 Ag가 첨가되면서 시료의 경도가 증가하는 경향이 있음을 알 수 있다. 이는 Ag가 시료의 기공을 줄이고 결정립의 연결성을 향상 시켰기 때문이다.

4. 결 론

Ag₂O를 각각 10wt%, 20wt%, 30wt%씩 YBCO에 첨가하여 고상반응법으로 Y₁Ba₂Cu₃O_{7-y}-Ag를 합성하였다. 그리고 Y₁Ba₂Cu₃O_{7-y}-Ag의 초전도성과, 미세구조 및 기계적 특성에 관한 연구로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

첫째, 첨가된 Ag는 YBCO의 결정구조에 영향을 미치어 cell volume을 증가 시키고 그의 이방성을 감소시키며 YBCO 결정구조에 치환되어 들어가지 않은 경우에는 기공과 결정립의 경계면에 존재하게 되고, Ag의 양이 증가함에 따라 결정립의 크기와 연결성이 향상되어 시료의 결정 구조가 치밀해지고 단단해졌음을 알았다.

둘째, Ag의 양이 증가함에 따라 온도 변화에 민감한 YBCO의 초전도 결정의 화학적 불안정성이 개선되었다. 또 작은 임계 온도의 폭과 상온에서 전기 저항값이 작아지는 것으로 보아 Ag로 인하여 균일한 고온초전도상이 형성되었으므로 판단된다.

셋째, Indentation에 의해 시료의 경도를 측정해 본 결과 Ag가 증가 하면서 경도도 함께

증가하는 것을 알았다. 이는 Ag가 첨가에 따라 YBCO의 결정립 사이에 강한 결합을 형성시켰기 때문이라고 볼 수 있다. 따라서 고온 초전도체가 산화물로서 가지는 취성을 개선할 수 있었다.

이상의 결과로 부터 YBCO내의 Ag는 결정 구조의 개선과 함께 YBCO가 지니는 미세구조의 취약성을 개선할 수 있었으며 그 원인이 시료의 열적 안정성과 깊은 관련이 있음을 발견하였다.

REFERENCE

1. J. G. Bednorz and K. Müller, Z. Phys. B64, 189(1986).
2. M. K. Mu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Q. Wang and C.W.Chu, Phys. Rev. Lett. 58, 908(1987)
3. A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo, H. R. Ott, Nature, 363, 56(1993)
4. S. Jin, T. Tiefel, R. Sherwood, R. van Dover, M. Davis, G. Kammlott and R. Fastnacht, Phys. Rev. B37, 7850(1988)
5. J. P. Singh, D. Shi and W. Capone, Appl. Phys. Lett. 53, 237(1988)
6. V. Plechacek, V. Landa, Z. Blazek, J. Snejor, Z. Trejbalova, and M. Cermak, Physica C, 153-155, 878(1988)
7. R. Prasad, N. C. Soni, A. Mohan, S. K. Khera, K. U. Nair, C. K. Gupta, C. V. Tomy, and S. K. Mallik, Matter. Lett. 7, 9 (1988)
8. M. A. M. Gijs, D. Scholten, T. van Rooy and R. Ijsselsteijn, Sol. State. Comm. vol 71, 575(1989).

9. M. K. Malik, V. D. Nair, A. R. Biswas, R. V. Raghavan, P. Chaddah, P. K. Mishra, G. Ravi. Kumar and B. A. Dasannacharya, *Appl. Phys. Lett.* 52, 1525 (1988)
10. C. Y. Huang, et al. *Pro. of the Taiwan International Symposium on Superconductivity, Taiwan, 84, 1989.*
11. R. Bhadra, T. O. Brun, M. A. Beno, B. Dabrowski, D. G. Hinks, J. Z. Liu, J. D. Jorgensen, L. J. Nowicki, A. P. Paulikas, Ivan K. Schuller, C. U. Segre, L. Soderholm, B. Veal, H. H. Wang, J. M. Williams, K. Zhang, and M. Grimsditch, *Phys. Rev. B* 37, 5142(1988).
12. R. M. Macfarlane, H.J. Rosen, E. M. Engler, R. D. Jacowitz, and V. Y. Lee, *Phys. Rev. B* 38, 284(1988)
13. R. F. Cook. T. R. Dinger and D. R. Clarke, *Appl. Phys. Lett.* 51. 454(1987).