

할로겐 램프 열원을 이용한 초전도성 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ Fiber 의 Float Zone 성장

김철진 · 정준기

경상대학교 공과대학 무기재료공학과

Float Zone Growth of Superconducting $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ Fiber with Halogen Lamp

Cheol-Jin Kim and Jun-Ki Chung

Department of Inorganic Materials Engineering, Gyeongsang National University

요 약

할로겐 램프를 열원으로 이용하는 결정성장장치인 부유대역용융로를 제작하여 고온초전도체 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 의 성장에 이용하였다. 제작된 결정성장장치는 할로겐 램프를 초점에 위치시키기 위한 holder unit, 1kW의 할로겐 램프로 최대 1800°C까지 사용이 가능한 image furnace, 냉각장치, 원료 물질을 공급하는 feeding unit, 성장된 단결정을 인상하는 pulling unit, 그리고 2mm/hr - 40mm/hr의 속도로 상하 이동 및 15rpm - 120rpm의 회전이 가능한 제어부 등으로 구성되었다. 300W의 할로겐 램프를 이용하여 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ fiber를 성장시켰으며 성장된 fiber는 XRD, SEM, EDS 등으로 분석하였다. 성장조건은 공기분위기에서 성장속도 3~4mm/hr, 상·하부축 회전속도 20~25 rpm이었으며 성장된 fiber는 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 기지 내에 $(\text{Sr,Ca})\text{CuO}_2$ 및 $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$ 의 2차상을 포함하고 있었다.

Abstract

Floating Zone Image furnace with halogen lamps as heat source has been made and applied to the growth of high- T_c superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$. The manufactured crystal growth equipment is composed of holder unit for setting the halogen lamps at the focal point of the elliptical mirror, image furnace with maximum temperature of 1800°C with 1kW halogen lamps, cooling unit, feeding unit for supplying source material to the molten zone, pulling unit for crystal growth, and the control unit in the range of 2mm/hr - 40mm/hr vertical movement and 15rpm - 120rpm rotation. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ fibers have been grown with 300W halogen lamps and characterized with XRD, SEM, and EDS. The growth condition was air atmosphere, growth speed 3~4mm/hr, rotation speed of upper and lower part 25~30 rpm. The fiber was composed of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ matrix phase and secondary phases such as $(\text{Sr,Ca})\text{CuO}_2$ and $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$.

1. 서론

부유대역 결정성장(Floating Zone Crystal Growth)방법은 Czochralski 방법 등에 비하여 성장된 결정의 크기가 작다는 단점이 있지만 결정 성장시 용기를 사용하지 않기 때문에 용기와 용액의 반응에 의한 오염을 피할 수 있으며 가파른 온도 구배를 가지므로 결정 성장속도가 빠르고 평면의 성장계면 유지가 용이하며 부조화용융 화합물에도 적용이 가능한 방법이다.¹⁻³⁾ 열원으로서 RF heating, 레이저, 전자 비임, 저항체 가열, 할로겐 램프 등을 사용할 수 있으나 이중에서 할로겐 램프는 전기에너지를 방사에너지로 전환시키는 효율이 크고 고온의 필라멘트 온도를 이용할 수 있으며 램프에서 나온 방사에너지가 유리나 quartz를 투과하므로 결정 성장시 분위기 조절이 용이한 장점이 있다. 현재 국내에서는 소수의 연구기관에서 단결정 성장에 이용하고 있으나 이는 모두 수입한 기자재로서 고가이므로 많은 연구 기관에서 이용하기가 어렵다. 레이저를 열원으로 사용할 경우 고온을 쉽게 얻을 수 있으나 레이저의 광학 장치 및 부대장치값이 고가이어서 이를 이용한 실제 결정 성장은 특수한 경우를 제외하고는 이용가치가 작다. 또한 레이저 비임의 출력이 커서 높은 용점을 가지는 Al_2O_3 단결정이나 ZrO_2 단결정의 경우에는 유리하나 낮은 용점을 가지는 초전도체의 결정 성장에는 optical chopper나 ZnSe 단결정을 이용하여 출력을 90% 이상 감소시켜야 하는 어려움이 있고, 레이저 비임의 집진성이 좋으므로 성장시키고자 하는 시편을 국부적으로 가열시키기 때문에 안정된 평면의 성장계면을 유지하기 어렵다.^{4,7)} 따라서 레이저 비임을 이용하는 경우에는 안정된 성장단면을 얻기 위하여 원료봉의 직경을 최대한 줄여서 용융부위에서의 대류현상이 평면의 성장계면을 방해하지 않도록 해야하는 단점이 있는데, 원료봉의 직경을 줄인 결과 성장시킬

수 있는 단결정의 직경 또한 감소하게 된다. 그러나 할로겐 램프를 열원으로 사용하는 경우에는 용융부위의 크기를 필라멘트의 크기로 조절할 수 있을 뿐만 아니라 램프의 출력을 조절함으로써 용융부위의 온도를 조절할 수 있는 장점이 있다.

Czochralski법 등을 비롯한 결정성장 장치의 제작 및 결정 성장은 많이 시도되고 있으나 부유대역법에 의한 결정성장 장치의 제작은 거의 없는 실정이다. 물질 고유의 물성을 연구하기 위한 고품질의 단결정 및 여러 가지 소자의 핵심 부품이 되는 다성분계 단결정의 육성은 중요성이 점차 증대하는 경향이 있고, 또 국내의 단결정 성장 장치 산업은 거의 전무한 실정기에 본 연구에서는 설계 및 가공등 순수한 국내 기술을 이용하여 부유대역 결정성장 장치를 제작하고 이를 고온 초전도체인 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ 의 성장에 적용시켰다. 결정구조 해석 및 임계 전류밀도, 임계온도 등의 단결정 고유의 물성을 측정하기 위하여 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ 단결정 육성은 많이 시도되었으나⁸⁻¹¹⁾ 포정반응에 의하여 초전도상이 형성되므로 Czochralski법을 적용시키기는 어려우며 용제방법에 의해서는 판상의 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ 결정사이아 $Bi_2Sr_2CuO_6$ 가 같이 성장하는 단점이 있다.¹²⁾ 본 연구에서는 자체 제작한 부유대역 결정성장 장치를 이용하여 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ fiber를 성장시킨 후 XRD, SEM, EDS등으로 미세구조를 분석하고 부유대역방법의 결정 성장조건을 찾고자 하였다.

2. 실험 방법

2-1 부유대역 결정성장 장치의 제작

거울면의 반사율이 높아야 할로겐 램프로부터 나온 방사에너지가 초점으로 전달되므로 반사율이 높은 알루미늄을 사용하여 거울면을 제작하였다. gold는 알루미늄보다 반사율이 높지만 제작비용이 높아 사용이 어려웠다. 거울면 타원체는 국내에서 구입할 수 있는 알루미늄

개의 최대 두께 330 mm의 범위 내에서 설계를 하였고 장축과 단축의 비는 0.8로 하여 $\frac{x^2}{120^2} + \frac{y^2}{150^2} + \frac{z^2}{120^2} = 1$ 의 식을 만족하도록 하였다.

축비가 1에 가까울수록 방사에너지의 손실을 줄일 수 있으나 초점을 정확히 맞추기가 어려우므로 0.8로 하였다. Fig. 1과 같이 거울의 외벽에는 단층을 주어 구리로 된 냉각관을 감을 수 있도록 하였으며 경첩을 이용하여 2개의 거울면 타원체를 열고 닫을 수 있도록 하였다. 전면부 중앙에는 $\phi=20$ mm의 구멍을 뚫어서 용

융부위를 관찰할 수 있도록 하였고 타원체 접합면 중심에 상하방향으로 $\phi=820$ mm의 구멍을 뚫어서 $\phi=800$ mm의 Quartz tube를 삽입하여 결정성장시 분위기 조절이 가능하도록 하였다. 전체적인 타원체의 가공은 정밀주조 등의 방법을 사용할 경우에 표면이 치밀하지 못하므로 NC milling machine을 사용하여 알루미늄을 절삭하여 사용하였고 최종 거울면은 연마를 하여 가공하였다. (Fig. 2) 램프의 holder는 x, y, z축방향으로 이동이 가능하도록 하여 램프의 필라멘트를 초점에 정확히 위치시킬 수 있도록 하였으며 4개의 공기통로를 만들어 램프를 공랭시킬 수 있도록 하였다.

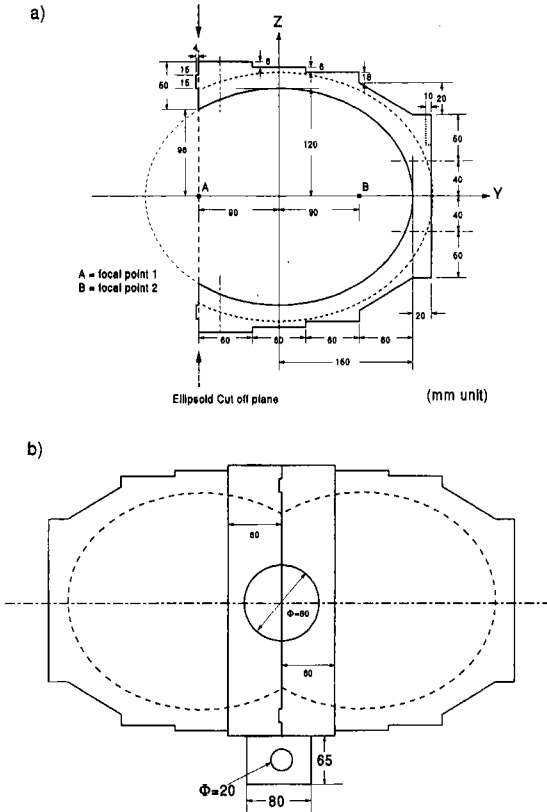


Fig. 1. Schematic diagram of mirror furnace a) dimension of the ellipsoid, b) top view of the joined 2 ellipsoids with a hole in the center for quartz tube

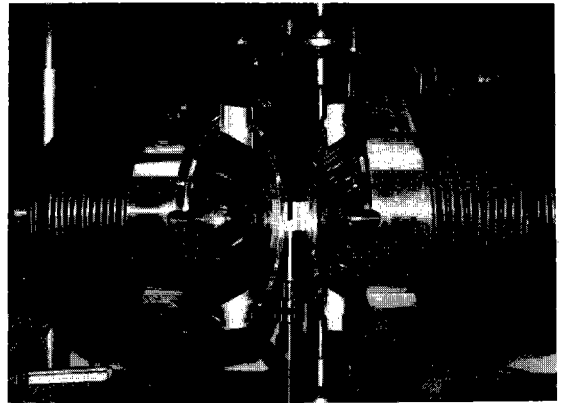


Fig. 2. Photograph of the mirror furnace

Pulling unit(Fig. 3)은 Panasonic AC motor 및 Kokusan DC motor, 감속 기어를 사용하여 위치조정시에는 15mm/hr~80mm/hr, 결정성장시에는 1mm/hr~8.5mm/hr의 범위 내에서 상하이동이 가능하고 4~60 rpm으로 회전이 가능하도록 하였다. 모터의 회전 및 샤프트의 상하이동에 따른 진동을 최소화하기 위하여 위치조정시와 결정성장시에 각각 모터가 독립하여 작동하도록 magnetic clutch를 부착하였고 듀랄루민으로 된 coupling을 사용하여 진동을 흡수하도록 하였다.

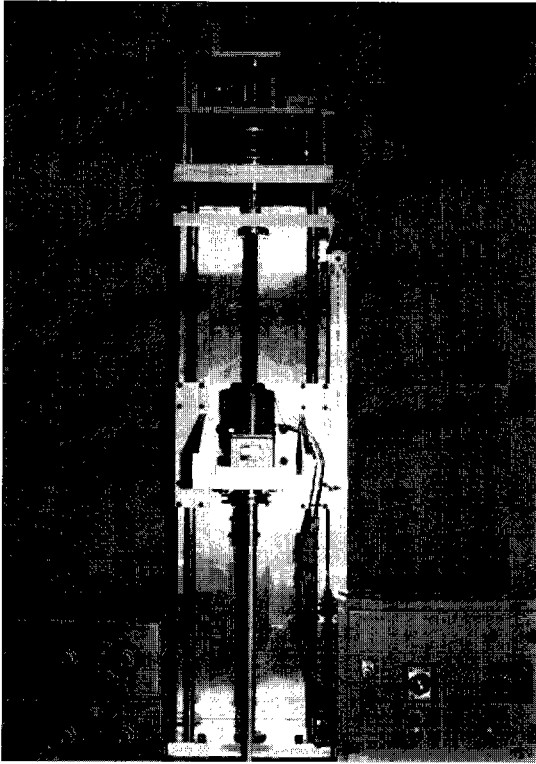


Fig. 3. Photograph of the pulling unit

chuck의 연결부위에 고무링을 이용하여 결합시켰다. Feeding unit은 최대 300mm의 범위 내에서 상하이동이 가능하며 샤프트의 회전은 4 60 rpm범위 내에서 시계방향, 혹은 반시계방향으로 회전이 가능하도록 제작하였다.

할로겐 램프는 시중에서 구입이 가능한 Philips, OSRAM, Ushio, NCL, STAR, PEARL 사 제품들 중에서 300W, 400W, 650W, 1kW, 2kW를 구입하여 사용하였다. 타원체 거울면의 크기가 비교적 작기 때문에 2kW의 램프를 사용하면 필라멘트의 크기가 커서 원료봉에 집광 시키기가 어려워 1kW이하의 램프를 사용하였다. 제작된 부유대역 결정성장 장치의 제원은 Table. 1과 같다.

2-2 원료 분말의 제조 및 원료봉 성형

Bi_2O_3 (ALDRICH, 99.9%), SrCO_3 (SHINYO PURE CHEMICALS CO., LTD., 99.9%), CaCO_3 (STREM CHEMICALS 99.95%), CuO (ANDERSON PHYSICS LAB., INC., 99.9%)분말을 양이온비가 $\text{Bi}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu} = 2:2:1:2.1$ 와

Feeding unit(Fig. 4)은 Pulling unit과 마찬가지로 제작하되 거울면의 아래쪽 제한된 공간에 위치하므로 높이를 축소시켜서 제작하였으며 원료봉을 고정시키는 chuck이 모터의 회전이나 샤프트의 이동에 따른 진동을 전달받지 않도록

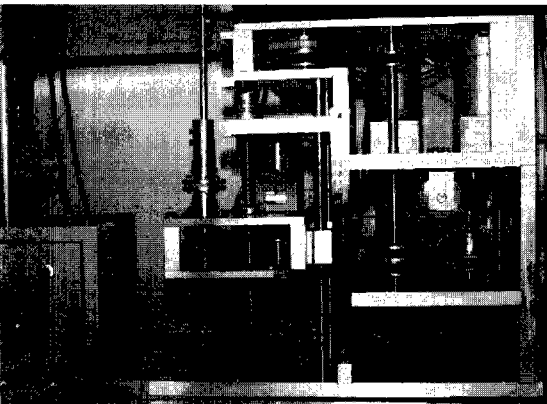


Fig. 4. Photograph of the feeding unit

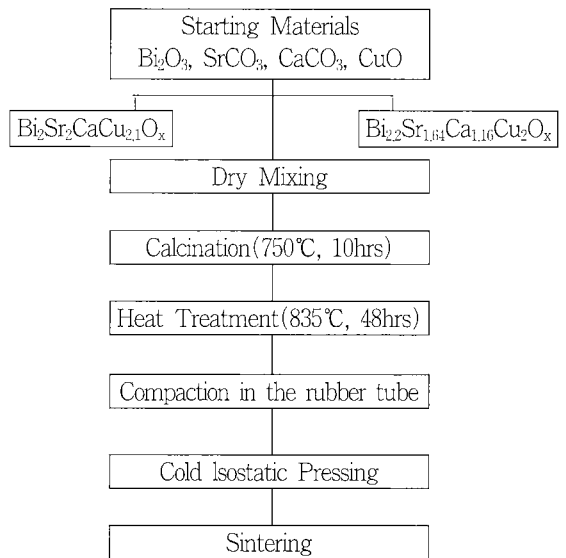


Fig. 5. Flow chart of powder preparation and feed rod forming process

Table. 1. Specifications of Floating Zone equipment

Power supply		AC 110V / single phase / 10A (Pulling / Seeding Control Unit)
Reflector		2 ellipsoidal mirror ($\frac{x^2}{120^2} + \frac{y^2}{150^2} + \frac{z^2}{120^2} = 1$)
Heat source		300W ~ 2kW Halogen lamp
Cooling	reflector	water cooling (copper tubing around the reflector)
	lamp	air cooling (behind the holder unit)
max. travelling length	puller	550mm
	feeder	300mm
feeding shaft speed	setting	15mm/min ~ 80mm/min
	growth	1mm/hr ~ 8.5mm/hr
shaft rotating speed		4 ~ 60 rpm
sample housing		transparent quartz tube (76mm ϕ × 580mm L)
max. temp.		300W halogen lamp \approx 1200 °C 650W halogen lamp \approx 1600 °C * temperature measured by optical pyrometer(Minolta IR-308) using alumina rod as a sample

2.2:1.64:1.16:2인 조성으로 칭량한 후 건식으로 혼합하고 750°C에서 10시간 하소한 다음 상자형 전기로를 이용하여 835°C에서 48시간동안 열처리하였다(Fig. 5). 합성한 precursor분체를 Rigaku X-선 분말 회절기를 이용하여 주된 상이 2212상을 확인한 다음(Fig. 6), 직경이 5~10mm, 길이 100~150mm의 고무 튜브에 분체를 삽입하고 진공 펌프를 연결하여 튜브 속의 공기를 빼낸 다음 밀봉하였다. 충전된 고무튜브를 정수압성형(Cold Isostatic Press)법으로 2000~2500 psi로 가압하여 직경 4 mm ~ 8 mm, 길이 100 mm ~ 130 mm의 원료봉을 성형하였다.

2.3 결정 성장

300 W 용량의 할로겐 램프를 사용하여 정수압 성형한 원료봉을 결정성장로에서 소결하였다. 소결조건은 램프의 출력을 줄여서 용융이

되지 않는 범위의 온도에서 결정성장때보다 빠른 15 ~ 20 mm/hr의 속도로 상·하부축을 같은 속도로 이동시켰고 온도의 균일한 분포를 위하여 상·하부축을 반대방향으로 20~25rpm로 회전시키면서 소결하였다. 소결된 원료봉을 상부축의 chuck에 고정시켰으며, 상부축보다 하부축의 속도를 빠르게 하고 램프의 출력을 높여서 만든 직경이 작은 원료봉을 하부축에 고정하여 seed로 사용하였다. 거울면의 초점에 정확히 위치시킨 원료봉의 한쪽 끝부분에 램프의 출력을 조금씩 증가시키면서 용융부위를 형성한 다음 seed rod를 접합시켰다. 램프의 출력, 회전속도, 상부축의 이동속도를 조절하여 일정한 크기의 용융부위가 유지되도록 하였고 원료봉과 성장된 결정의 직경 차가 0.5~1mm 정도가 되도록 성장시켰다. 초기실험의 결과 Sr-Ca-Cu-O계의 2차상들이 성장된 결정에서 많이 관찰되어 결정성장 초기에 neck을 형성하여 2차

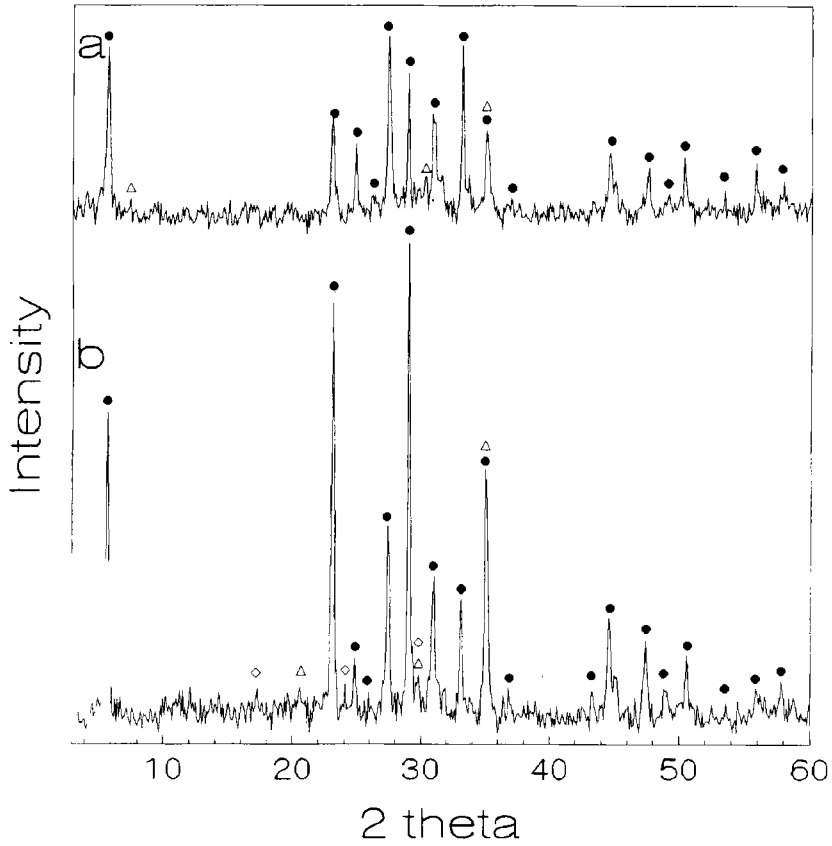


Fig. 6. XRD patterns of 2212 with different starting compositions after heat treatment a) 2212 composition 835°C for 48hrs b) Bi-enriched 2212 composition, 835°C for 48hrs ● = 2212, △ = 2201, ◇ = $\text{Bi}_9\text{Sr}_{11}\text{Cu}_5\text{O}_x$

상의 성장 억제를 시도하였으나 일정한 부피의 용융부위를 유지하기가 어려웠다. 대신 직경이 작은 원료봉을 사용하여 용융부위에서의 온도 구배를 최소화하였고 원료봉과 성장된 결정의 직경 차를 0.5~1mm 정도로 유지하면서 불순물의 성장을 최대한 억제하고자 하였다. 상·하부 축의 회전속도 20~25rpm, 성장속도 3~4mm/hr, 냉각수 유량 1l/min의 조건을 유지하면서 Fiber를 성장시켰다.(Fig. 7)

3. 결과 및 고찰

결정성장 시킨 2212를 XRD, SEM, EDS를

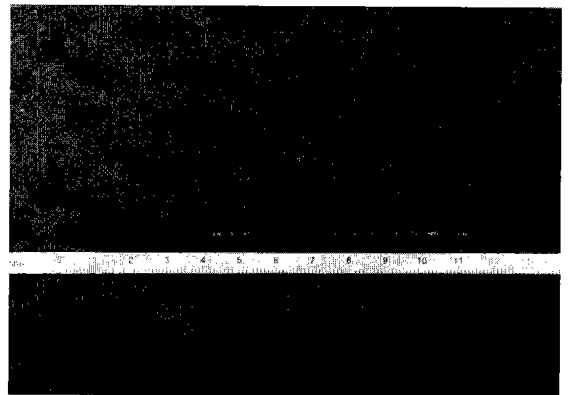


Fig. 7. 2212 crystal fiber grown with 3.5mm/hr rate(diameter=5.3mm, length=70mm)

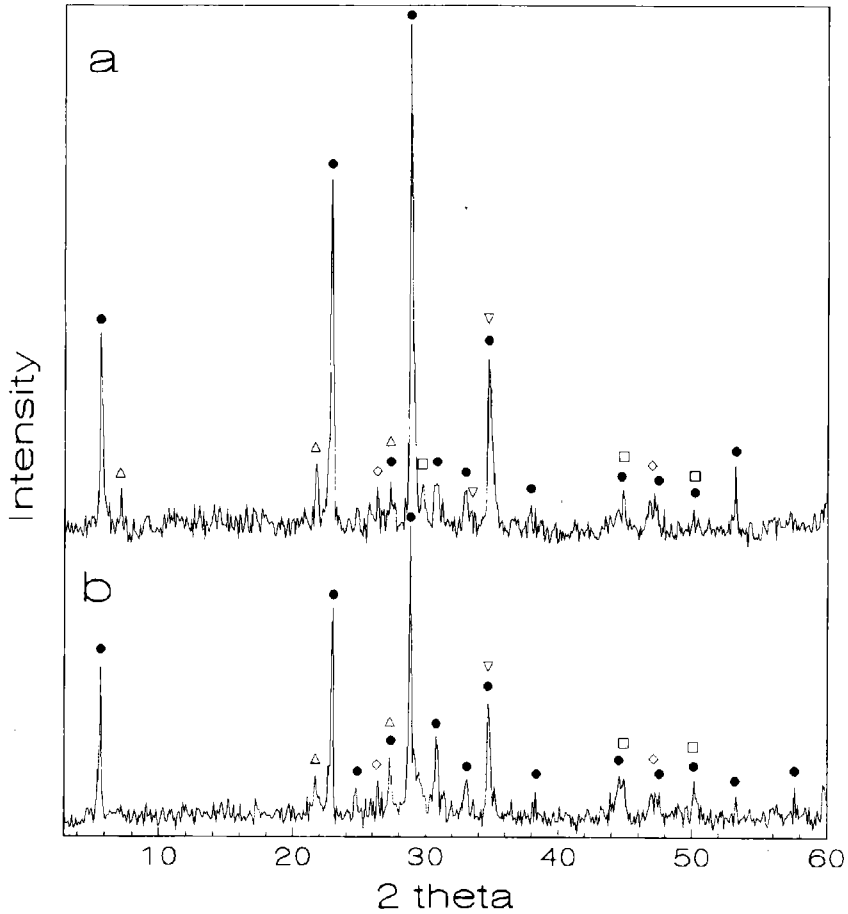


Fig. 8. XRD patterns of the crystal grown in air with feed rod composition of a) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ and b) $\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{1.64}\text{Ca}_{1.16}\text{Cu}_2\text{O}_x$ ● = 2212, △ = 2201, □ = $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{CuO}_2$, ▽ = $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{CuO}_3$, ◇ = $(\text{Sr}, \text{Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$

행하여 조성과 성장 조건에 따른 구조 변화를 관찰하였다. XRD분석 결과 2212상이 주된 상이었으나, Bi-free상인 $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{CuO}_3$, $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{CuO}_2$, $(\text{Sr}, \text{Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 도 존재함을 보여주고 있다.(Fig. 8) 이러한 2차상의 부피분율은 XRD의 회절강도값으로 단순비교를 하여도 결정성장후 더 증가함을 알 수 있다. 이는 2212상의 형성이 포정 반응에 의하여 생성되고 따라서 반응속도가 느림에 반하여 Bi-free상들의 경우에는 쉽게 공기 분위기에서 형성되기 때문이다. 성장된 시편을 수평 방향과 수직 방향으로 절단하여 SEM 시

편을 준비하여 BEI mode로 관찰한 결과 어두운 부분은 EDS분석 결과 Bi-free상임을 알 수 있었다(Fig. 9). 수평방향으로 절단한 시편에서 볼 수 있듯이 표면 부분으로 갈수록 Bi-free상이 많이 관찰됨을 확인할 수 있었다. 이는 용융부위가 작고 균일한 온도분포를 위하여 상·하부축의 회전속도를 20~25rpm정도로 유지했음에도 불구하고 용융부위의 표면과 내부와는 온도구배가 존재하고 따라서 Bi-free상들이 용융부위의 표면으로부터 생성됨을 알 수 있다(Fig. 10). 또한 결정성장온도에서 Bi의 증기압이 커

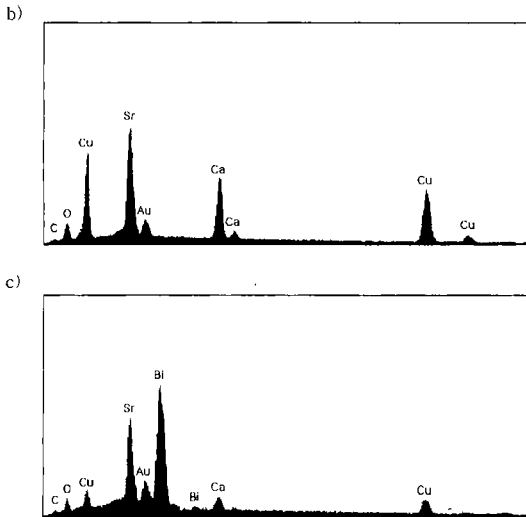
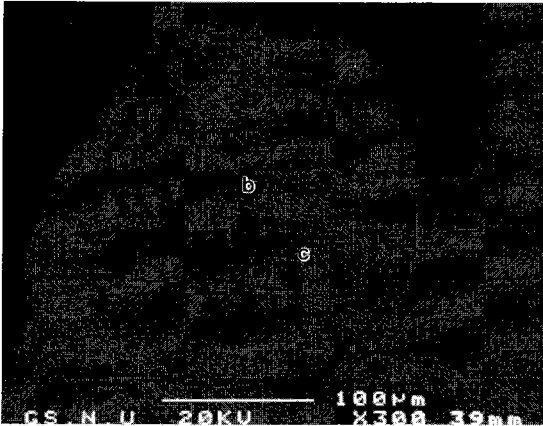


Fig. 9. a) BEI image of the cross section of the fiber, b) EDS spectra of the dark phase in a), and c) EDS spectra of the bright phase in a)

서 Bi가 용융부위로부터 휘발되어 용융부위의 표면이 내부보다 Bi가 부족한 조성으로 변하여 Bi-free상들의 형성이 용이했을 가능성도 있다. 이를 확인하기 위하여 원료봉의 조성이 화학량론적인 2:2:1:2 조성보다 Bi를 더 첨가한 Bi-enriched 조성의 원료봉을 제작하여 결정 성장 실험을 행하였다. Bi:Sr:Ca:Cu = 2:2:1:2.1조성과 Bi-enriched Bi:Sr:Ca:Cu = 2:2:1.64:1.16:2 조성의 수평면을 보았을 때 Bi-enriched

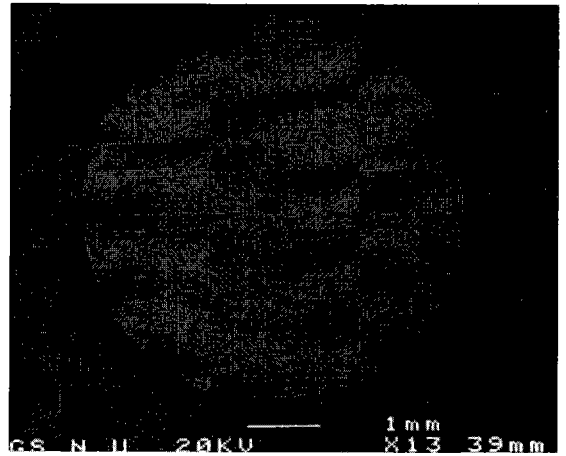


Fig. 10. Cross section of the fiber grown with 3.5mm/hr rate

Bi:Sr:Ca:Cu = 2:2:1.64:1.16:2 조성이 Bi:Sr:Ca:Cu = 2:2:1:2.1조성보다 현저히 작은 2차상이 관찰되어졌다. 따라서 표면으로부터 Bi의 휘발을 Bi-enriched 조성의 원료봉을 사용하여 어느 정도 방지할 수는 있었지만 온도구배에 따른 2차상의 발달을 억제할 수 없었다.¹³⁾ 원료봉의 직경이 크면 할로겐 램프의 초점 형성이 용이하고 또한 큰 크기의 필라멘트를 가진 램프를 사용하여 용융부위에서의 온도구배를 줄일 수 있을 것을 기대하여 Bi:Sr:Ca:Cu = 2:2:1.64:1.16:2 조성은 원료봉의 직경이 7mm인 것을 5~5.7mm의 직경으로 육성시켰고 Bi-enriched Bi:Sr:Ca:Cu = 2:2:1.64:1.16:2 조성은 feed rod의 직경이 5mm인 것을 2~3mm의 직경으로 성장시켰다. 그 결과 결정의 직경이 큰 경우, 성장은 용이하였으나, 결정의 직경이 작을수록 2차상의 발달을 억제 할 수 있었다.

4. 결론

부유대역 결정성장장치를 자체 설계하여 제작하였고 Al-Mg 합금을 거울면으로 이용하여 Bi-Sr-Ca-Cu-O 고온초전도체의 용융부위를 형

성하기에 충분한 온도를 얻었다. (650W Halogen lamp 사용할 때 최대 온도 1600°C)

부유대역 결정성장방법으로 Bi-Sr-Ca-Cu-O 고온초전도체 fiber를 성장시켰으며 결정성장시 이차상의 조절은 성장속도, 원료봉의 직경, 회전속도 등과 같은 성장 조건을 변화시켜 최적화 할 수 있었고 부유대역의 안정도는 램프의 출력 및 인상속도/회전속도를 조절함으로써 조절이 가능하였다.

감사의 글

이 논문은 1992년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었으며, 이에 감사사를 드립니다.

References

1. R.S. Feigelson, "Pulling Optical Fibers", J. Cryst. Growth, 79, 669-680, (1986)
2. A. Dyer, R. Nitsche, and H. Zimmermann, "A Double-Ellipsoid Mirror Furnace for Zone Crystallization Experiments in Spacelab," J. Cryst. Growth, 47, 219-229 (1979)
3. R.S. Feigelson, "Growth of Single Crystal Fibers," MRS Bull., Oct., 47-55 (1988)
4. D.Gazit and R.S. Feigelson, "Laser-Heated Pedestal Growth of High T_c Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconducting Fibers," J. Cryst. Growth, 91, 318-330 (1988)
5. H.D.Brody, J.S. Haggerty, M.J. Cima, and M.C. Flemings, J. Cryst. Growth, "Highly Textured and Single Crystal $\text{Bi}_2\text{CaSr}_2\text{Cu}_2\text{O}_x$ Prepared by Laser Heated Float Zone Crystallization," J. Cryst. Growth, 96, 225-233 (1989)
6. F.M.Costa, A.P..Goncalves, C.Abilio, M.M.Godinho, M.Almeida, and J.M.Vieira, "Crystallization Process, Phase Chemistry and Transport Properties of Superconducting Fibers Prepared by the LFZ Method Followed by Isothermal Annealing" Physica C, 235-240, 513-514 (1994)
7. R.S. Feigelson, D. Gazit, D.K. Fork, and T.H. Geballe, "Superconducting Bi-Sr-Ca-Cu-O Fibers Grown by the Laser-Heated Pedestal Growth Method," Science, 240, 1642-1645 (1988)
8. G.Balakrishnan, D.McK.Paul, M.R.Lees and A.T.Boothroyd "Single crystal growth of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ using an infra-red image furnace" Physica C, 206, 148-154, (1993)
9. V.Sima, Hassan Abd El Ghany, V.Plechacek, E.Pollert, K.Knizek and Z. Chval "Phase and Chemical Composition of the Zone Melted $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ Rods" Physica C, 235-240, 527-528, (1994)
10. Yu Huang, Bo-Lan Wang, Ming-Yung Hong, and Maw-Kuen Wu, "Single Crystal Preparation of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ Superconductor by the Traveling Solvent Floating Zone Method" Physica C, 235-240, 525-526, (1994)
11. S.Kishida, T.Yumoto, S.Nakashima, H.Tokutaka, and K.Fujimura, "Effects of temperatures and periods for melting on growth of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ single crystals" J. Crystal growth, 153, 146-150, (1995)
12. M.J. Cima, X.P. Jiang, H.M. Chow, J.S. Haggerty, and M.C. Flemings, "Influence of growth parameters on the Microstructure of directly solidified $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$," J. Mater. Res., 5(9), 1834-1849 (1990)
13. D. Gazit, P.N. Peszkin. L.V. Moulton, and R. S. Feigelson, "Influence of Growth Rate on the Structure and Composition of Float Zone Grown $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ Superconducting Fibers," J. Cryst. Growth, 98, 545-549 (1989)