化学液相法による Y 系酸化物超伝導体の作製と低温予備加熱の効果

西野順也・塩原 融・田中昭二

超電導工学研究所, 135 東京都江東区東雲 1-10-13

Effect of Low Temperature Pre-Heating on Properties of Superconducting YBa₂Cu₃O_x Ceramics Prepared by Chemical Solution Process

Junya NISHINO, Yuh SHIOHARA and Shoji TANAKA

Superconductivity Research Laboratory, ISTEC 1-10-13, Shinonome, Koto-ku, Tokyo 135

[Received July 19, 1991; Accepted October 17, 1991]

The effect of low temperature pre-heating (LTPH) in the ranges of 350°C to 500°C was studied on the characteristics of YBa₂Cu₃O_{7-δ} ceramics prepared by sintering the starting powders of mixed Y(OH)₃, Cu(OH)₂ and Ba-metal in ethanol solution. A critical current density of about 10³ A/cm² was achieved in spite of the samples of large cross-sectional areas of 0.03-0.04 cm² by LTPH treatment of 500°C for 10-100h. It was found that the LTPH treatment removes water and other gases from the starting powder and also induces a uniform distribution of various constituent elements, especially oxygen.

Key-words: Superconductor, Chemical solution, Low temperature pre-heating, Properties of superconductor

1. 緒 言

Y 系酸化物超伝導体の作製に化学液相法を適用すると、固相法などに比べて出発粉末が微細化し、化学的均一性が保たれる¹⁾。そのためいろいろのプロセスが提案されているが、化学液相法で作製した焼結体のバルクの超伝導特性は悪く、特に臨界電流密度 (J_c) は 77 K, OT でせいぜい数十 A/cm² 程度の低水準にとどまっている。これは、プロセスの開発に重点がおかれていて、焼結体の超伝導特性についての化学的あるいは材料学的観点からの検討が十分なされていないためと思われる。著者らは、 J_c のできるだけ高い試料を得ることを目的として本研究を行った。

化学液相法で作製した出発粉末は一般に水分及び炭素を含むが、これが焼結体の超伝導特性に影響すると考えられる^{2)~6)}。そこで、本研究では Y 系超伝導体について、炭素の侵入過程のわかりやすい水酸化物法を用い、粉末を精製するために焼結前に微量の酸素を含むアルゴン気流中で長時間の低温予備加熱 (Low Temperature Pre-Heating を略して LTPH と呼ぶ) の効果を明らかにすることとした。そのため LTPH 処理の温度及び時間を変えて調製した出発粉末の諸物性を調べ、また、出発粉末を用いて得た Y 系超伝導バルク焼結体の超伝導特性を比較検討した。なお、LTPH 処理以外の熱処理及び酸素分圧は一定条件とした。

2. 実験方法

2.1 水酸化物法による出発粉末の作製

銅及びイットリウムの硝酸塩 (20 g) を別々に水 (400 ml) に溶解し、0.06 N のアンモニア水でゆっくり中和し、水酸化銅及び水酸化イットリウムを沈殿させ、汙過、乾燥した。これによって得た水酸化物はいずれも径が 200~1000 Å, 厚さが約 100 Å の板状の微細粉末であった。これらの水酸化物を Y/Cu=1/3 の割合に秤量し、約 200 ml のエタノール中に超音波ホモジナイザーを使用して分散させた。分散後、Y : Ba : Cu=1 : 2 : 3 に相当するバリウム金属を約 100 ml のエタノール中に溶解させた溶液を加え、エバポレータで窒素気流中 80°C, 50 h 還流した。還流後、溶媒を蒸発させて、1 バッチ約 10 g, 5 バッチの出発粉末を作製し、LTPH 処理に供した。

2.2 LTPH 処理及び焼成

LTPH 処理には、水分、あるいは硝酸イオンなどの化学液相法特有の不純物は除去できるが、合成反応は起こらないような低温を選び、(Ar+1%O₂) 雰囲気中、350°~500°C の範囲で温度及び保持時間を変えた。出発粉末のバッチ間の性能差の影響をできるだけ防止するため一連の実験はすべて同一バッチの出発粉末 (1 試料 1.5 g) を用い、同時の熱処理を行うこととした。なお、出発粉末として用いたバッチにはあらかじめ 500°C, 100 h の LTPH 処理を行って作製したバルク体の J_c が 1000±80 A/cm² (77 K, OT) の範囲のもの (5 バッチ) を選定した。LTPH 処理後の一連の熱処理に当たっては、急激なガスの発生によるバルク体の破壊をさけるために、昇降温の速度を小さくした。図 1 に LTPH 処理の条件を示す。

以下、LTPH 処理に供した粉末を出発粉末、処理後の粉末を処理済み粉末、焼結及びアニール後の Y 系超伝導体をバルク試料と呼ぶ。

2.3 測定及び分析方法

超伝導体の臨界温度 (T_c) 及び臨界電流密度 (J_c) の測定は通常の四端子法で行い、 T_c 測定時の電流値 5 mA, 試料のサイズは 10.0×0.9×0.4 mm³ とした。

超伝導体の 123 相は X 線回折 (Cu Kα) により同定した。ピークのプロードニングの程度はステップスキャンニング (0.004°/Step) によって測定した。組成の分析は試料を

Fig. 1. Temperature-time program of heat treatment.

1 N 硝酸で溶解し、ICP で定量する方法で行った。試料中の炭素量は燃焼により発生する CO 及び CO₂ 量を、酸素及び窒素量は還元溶融により発生する CO 及び窒素量を測定して求めた。また、粉末の赤外スペクトル分析は直接透過法によって行った。

LTPH 処理前の出発粉末の加熱に伴う重量変化及び発生ガス量を熱重量分析及び質量分析法を用いて測定した。質量分析は主として水分、NO, CO+CO₂ 及び C₂H₅ について、アルゴンガスを流しながら加熱時に発生するガスの一部を四重極質量分析計に連続的に取り込み、それぞれの分圧を測定する方法で行った。これら 5 種のガスが重量減少にあずかるとみなして分圧を重量パーセントにおきかえた。

バルク試料の緻密度はかさ密度 ρ と理論密度 ρ_{TH} の比 (ρ/ρ_{TH}) で表した。かさ密度は焼結処理したペレットの寸法 (14~20 mm 径, 0.35~0.50 mm 厚) 及び重量から求めた。

3. 実験結果

3.1 LTPH 処理と T_c 及び J_c との関係

T_c 及び J_c と LTPH 処理の時間との関係を図 2 に示す。 J_c は LTPH 処理の時間とともに著しく変化し、0~1080 A/cm² (77 K, OT) の範囲にあった。430°C 及び 500°C の LTPH 処理では 10~100 h でピークがあり、その後は漸減

Fig. 2. Relations of T_c and J_c to duration of LTPH treatment at different temperatures (Sample size: 10.0×0.9×0.4 mm).

の傾向にある。LTPH 処理がなければ数十 A/cm² (77 K, OT) 程度であり、LTPH 処理の効果が非常に大きいことが分かる。

3.2 出発粉末の諸物性

出発粉末の 600°C までの熱分析及びガスの発生過程を図 3 に示す。重量減少はほぼ 2 段階に起こるが、その原因の主なものは水である。出発粉末に約 10% 強が含まれている。水分は 600°C 近くの高温まで残存することが分かる。

図 4 に LTPH 処理前後の粉末の赤外吸収スペクトルを示す。LTPH 処理を行わない出発粉末には水分及び硝酸イオンの吸収ピークが現れているが、LTPH 処理とともにこれらは消え、代わって炭酸バリウムが現れる。いずれの場合も CO₂ ガスのスペクトルが見られるが、これは保存あるいは測定中に吸着したためとみられる。

処理済み粉末の X 線回折結果を図 5 に示す。処理なしでは硝酸バリウムのみが現れるが、LTPH 処理によって次第に結晶化が進み Y₂O₃ や CuO、他に炭酸バリウムが現れる。これは、図 4 の結果に符合している。LTPH 処理

Fig. 3. Thermal analysis of starting powders by heating at a rate of 1°C/min in argon flow.

Fig. 4. IR spectra of starting powders before sintering and sintered pellets.

a : Starting powders without LTPH treatment,
b : Starting powders with LTPH treatment (500°C, 500 h),
c : Mixed powders (KBr+0.05 wt% BaCO₃),
d : Sintered pellets after LTPH treatment (500°C, 500 h).
1 : OH Group, 2 : NO₃⁻ Group (Ba(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂), 3 : CO₃²⁻ Group (BaCO₃), 4 : CO₂.

Fig. 5. Relation of X-ray diffraction patterns of starting powders with different durations of LTPH treatments (500°C).
1: Ba(NO₃)₂, 2: BaCO₃, 3: Y₂O₃, 4: CuO.

Fig. 6. Changes of carbon and oxygen contents in starting powders with duration of LTPH treatment at 500°C.

によって水分及び硝酸イオンは比較的容易に除去できるが炭素分は除去できず (図 6), 大部分が炭酸バリウムに変わることが分かる。

処理済み粉末は寸法 0.1 μm 程度の主として Y₂O₃, CuO 及び BaCO₃ の結晶の微細粉末の混合体からなる。

3.3 バルク超伝導体の諸物性

化学分析の結果バルク試料は Y:Ba:Cu が 1:(1.77~2.23):(3.05~3.20) の成分範囲にあった。

バルク試料の焼結に関する諸物性と LTPH 処理の時間との関係を図 7 及び図 8 に示す。緻密度 (ρ/ρ_{TH}) は時間とともに増加し、500°C の場合 J_c がピークになる 10~100 h では 80~85% であり、それほど高いとは言えない。成長粒子の割合は J_c ピークの時間範囲ではほぼ最小を示し、500°C の場合、面積率にして 15~25%, 430°C では約 40% である。この場合、面積率は粒子径が約 1 μm 以上に成長した粒子の面積割合をもって表した。成長しない粒子はだいたい 0.1 μm , あるいはそれ以下であり、成長粒子を囲むように分布している。図 9 にバルク試料の表層の顕微鏡組織を示す。1000 h の方が 100 h に比べて粒子の成長が著しい。内層でもほぼ同様の傾向がみられる。

LTPH 処理は粒子が成長しやすい方向に働くが、10 時間以内の短時間、また 350°C の場合は 500 時間以内で粒子が極端に粗大化している。

図 10 は LTPH 処理が 500°C の場合のバルク試料の酸素

Fig. 7. Ratio of density (ρ) to theoretical density (ρ_{TH}) after LTPH treatment followed by sintering versus duration of LTPH treatment ($\rho_{\text{TH}}=6.38$).

Fig. 8. Relation of amount of grown grains to duration of LTPH treatment (Measured at specimen surface).

Fig. 9. Microstructures of bulk superconductor after LTPH treatments at specimen surface by optical micrograph ($\times 150$).
[A] LTPH (500°C, 100 h), [B] LTPH (500°C, 1000 h)

及び炭素含有量を示す。430°C の場合もほぼ同様の傾向を示す。LTPH 処理によって他の物性が著しく変わるのに対して酸素含有量がほぼ一定 ($16.20 \pm 0.10 \text{ wt}\%$) であることは特に注目値する。

炭素含有量は時間とともに漸減する。1000 時間の場合、約 0.02 wt% である。

図 11 はバルク超伝導体の X 線回折パターンを LTPH 処理の時間ごとに示したものである。LTPH 処理なしでは 123 相の他に 211 相あるいは同定できない相が多く見られるが、LTPH 処理を行うと 123 相が主体になり、他に 211

Fig. 10. Relation of duration of LTPH treatment at 500°C to carbon and oxygen contents after LTPH treatment followed by sintering.

Fig. 11. Changes of X-ray diffraction patterns after LTPH treatment (500°C) followed by sintering and annealing with duration of LTPH treatment.

1: 123 phase, 2: 211 phase, 3: CuO

Fig. 12. Bragg angle and degree of broadening (I_N/I_P) of (002) peak for 123 phase versus duration of LTPH treatment (500°C). I_N : Integrated intensity, I_P : Peak intensity

相が共存する。1000時間の場合、211相はX線回折の検出限界(約5%)あるいはそれ以下とみなされる。

図12-[A]から、LTPH処理によって、10時間以降、(002)回折線の 2θ が次第に減少する。すなわち、斜方晶の c 軸方向の格子常数が増加していることが分かる。Nelson-Riley関数を用いて、(002)を含めて(003)及び(007)の 2θ から格子常数の平均値を求めた結果が図12-[B]で

ある。

図12-[C]は(002)回折線のブロードニングの程度を示したものである。10時間以降ブロードニングが著しくなっている。

4. 考 察

(1) LTPH 処理と水分及び炭素

LTPH 処理をしないか、処理時間が短時間の場合、焼結及びアニール後に目標の123相だけではなく、多種類の相が認められる(図11-[A]及び[B])。これらの相は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の123相を室温付近の水中に浸したときの分解生成物に類似している^{7,8)}。これらの相ができるのは出発物質が10%以上にも及ぶ多量の水分を含んでいるためと考えられる。このことは123相の合成に当たっては水分をできるだけ排除することが必要であることを示唆している。水分の除去がLTPH処理の第一義的な役割といえる。

出発粉末中の炭素分はLTPH処理によって除去されず(図6-[B])、活性の強いBaと反応して次第に BaCO_3 に変わる(図4-b及び図5)。 BaCO_3 は焼結時に分解し、多量の CO_2 ガスが放散されて炭素量が激減する。しかし、 CO_2 の一部は粒子に吸着され、とくに粒界に存在しやすい^{9,10)}。 CO_2 イオン半径(1.30 Å)が酸素イオン(1.40 Å)より小さいため、格子内の酸素の位置に入りやすく、 CO_2 ガスが超伝導特性を劣化させるとの見方もある^{11)~13)}。出発粉末の炭素分はLTPH処理によって BaCO_3 に変わり、分解によってバルク内の炭素分は容易に少なくすることが可能であるが、処理をしないか、処理時間が短ければ、炭素分は必ずしも BaCO_3 にならないため、その除去はかなり難しいと思われる。

(2) LTPH 処理と組織変化

(a) LTPH 処理をしないか、処理時間が短時間の場合、焼結体には多くの結晶相の析出が認められ(図11)、粒子の粗大化が著しい(図8)。顕微鏡観察の結果、液相の生成した形跡が認められることから、123相や211相のほかに、共晶反応に預かる相、あるいは部分溶融しやすい相が生成していると考えられる。これらの相はOxycarbonate liquid⁹⁾という見方もあるが、共晶にあずかる相の一つとしてBa-Cu酸化物¹⁴⁾があげられている。これは出発粉末中に水分があると、とくに生成しやすいと思われる。

(b) LTPH 処理の時間とともに、焼結体の粒子は大きくなっており(図8)、また J_c がピークを経て漸減している(図2)。これに対応して多くの結晶相から次第に123相($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$)と211相(Y_2BaCuO_5)の2相になるが、このうち211相は、LTPH処理が1000時間ではX線回折の検出限界(約5%)あるいはそれ以下になる。211相の減少により、粒子の成長が促進され、粒界拡散¹⁵⁾による粗大化が起こる(図8)と考えられる。ただし、CuOがいずれの場合も約1%程度ではあるが存在する。わずかであるために、考察に当たって無視することにする。

る。

粒子が成長するとともに、X 線回折のブロードニングが顕著になる (図12-[c]) のは、Ece ら¹⁶⁾が指摘しているように粒成長と相まって内部歪が増加しているためとみられる。内部歪の増加はマイクロクラックの発生を誘発しやすいことから、 J_c を低下させる原因の一つになっていると考えられる。

(c) バルク試料の酸素含有量は LTPH 処理の時間によらず、ほぼ一定である (図10-A) が、一方123相 c 軸の格子常数が時間とともに増加している (図12-B)。123相は酸素欠損が進行すると、 c 軸の格子常数が増加することから、LTPH 処理の時間とともに酸素欠損が進行していると考えられる。そこで、123相と211相が共存する場合、(1)式が成り立つとみなして、バルク試料中の211相の割合を求めた結果が表1である。その際、123相の酸素含有量は c 軸の格子常数 (図12-[B]) から酸素分子比を求め、それを重量割合に置き換えた。格子常数と酸素分子比との関係については多くの報告^{17)~23)}があるが、Fluekiger ら²³⁾はそれらを総括し、幅はあるが両者間に直線関係を得ている。そこで、そのデータを用い、格子常数に対応する酸素分子比として (平均値 $\pm 5\%$) の値を採用した。

$$(1-x) \cdot w_1 + x \cdot w_2 = w \quad (1)$$

ここに x : 211相の割合

w_1 : 123相中の酸素含有量 (wt%)

w_2 : 211相の酸素含有量
(この場合17.44 wt%)

w : バルク試料の酸素含有量
(この場合16.20 wt%)

1000時間の LTPH 処理では211相は X 線回折の検出限界量あるいはそれ以下であり、表1で得られた0~5%はほぼこれに近い値である。顕微鏡による測定は組織が細かいためにかなり難しいが、若干認められることからほぼ同様であろうと推測している。また、Stroh ら²⁴⁾もバルク焼

結体中の211相の量を求めているが、ほぼ同様の結果を得ている。LTPH 処理が長時間の場合、123相の酸素含有量 (w_1) がバルクの平均酸素量 (w) にほぼ等しいことから、酸素の濃度分布はかなり均一であるとみてよいであろう。

一方、LTPH 処理が10時間の場合は構成する相が単純でないために評価が難しい。123相の酸素含有量 (w_1) はバルク試料の w よりかなり高い (表1)。これが緻密化と相まって高 J_c をもたらししているとみられるが、更に酸素含有量の高い211相が介在することを考え併せると、検出されていないが、 w より酸素含有量の低い相が介在しなければならず、1000時間の場合より酸素濃度の分布が極めて不均一であるとみななければならない。Gao ら²⁵⁾も検出が非常に難しいが、考えられる候補として、粒界近傍に酸素含有量の少ない正方晶、あるいは極めて薄い Ba-rich 相 (恐らく BaO) があると推定している。BaO は立方晶であるが、X 線回折により検出できないのは Nakahara ら²⁶⁾の言うように、存在する相が数~数十 Å 程度の極めて薄い結晶であるためかもしれない。

LTPH 処理が長時間になると、バルク試料の酸素濃度分布が均一化することは注目に値する。酸素濃度分布が均一化するにもかかわらず、100時間以降で J_c が漸減していくのは酸素欠損量 δ の増加²⁷⁾の影響が大きいとみてよいが、そのほかにバルク試料の粒子の成長に伴うマイクロクラックが発生²⁸⁾するためとも考えられる。

本研究では LTPH 処理以外の熱処理はすべて一定条件下で行い、またバルクの Y/Ba/Cu 成分比の影響²⁹⁾を考慮しなかった。超伝導特性を改善するためには LTPH 処理条件と成分比、焼結及びアニール条件や酸素分圧との関係が検討されなければならない。

5. 結 論

水酸化物法により、水酸化物を出発粉末とし、ついで低温予備加熱 (LTPH) 処理、更に焼結及びアニールを行って得たバルクの Y 系超伝導体の諸物性を検討した。

Table 1. Effect of LTPH treatment on lattice constant and oxygen content of 123 phase.

LTPH [hrs.]	123 Phase			Oxygen Content of	Amount of
	Lattice Constant	Oxygen Molar	Oxygen Content	Bulk Superconductor	211 Phase ⁽²⁾
	[C axis, Å]	Ratio ⁽¹⁾	W_1 [wt%]	W [wt%]	[%]
10	11.684	6.84 - 6.90	16.48 - 16.61	16.20	-
1000	11.713	6.67 - 6.73	16.14 - 16.26	16.20	0 - 5

(1) Oxygen molar ratio was given by using the relation with lattice constant reported by Fluekiger et. al.⁽²²⁾.

(2) Calculated by eq. (1) on the supposition that two phases of 123(YBa₂Cu₃O_{7- δ}) and 211(Y₂BaCuO₅) co-exist.

Oxygen content of 211 phase is 17.44wt%.

焼結前に微量の酸素を含むアルゴン気流中でLTPH (350°~500°C) 処理を行い, 化学液相法の問題点として特に超伝導特性に影響を与えると思われる水分を除去することができた. 化学液相法からの出発粉末は微細であり, 化学的に均質であるが, そのままでは水分を含むために合成の際に多くの結晶相が生成しやすく, 超伝導特性を低下させる.

臨界電流密度 J_c は試料のサイズがかなり大きい ($10.0 \times 0.9 \times 0.4 \text{ mm}^3$) にもかかわらずLTPH 処理によって約 10^3 A/cm^2 という高い値を得ることができた. LTPH 処理は酸素を含めて構成成分の均一化, そして多くの結晶相の生成を防止することにあずかっているといつてよいが, 一方粒子の成長を招き J_c を下げる傾向を持っている点に今後の課題がある.

文 献

- 1) J. Nishino, H. Murakami, S. Yaegashi and Y. Shiohara, *Seramikkusu Ronbunshi*, **98**, 1177-85 (1990).
- 2) H. S. Horowitz, R. K. Bordia, C. C. Torardi, K. J. Marrissey, M. A. Subramanian, E. M. McCaig, J. B. Michel, T. R. Askew, R. B. Flippen, J. D. Bolt and U. Chowdury, *Solid State Ionics*, **32/33**, 1087-99 (1989).
- 3) M. S. Johan, D. W. Cooke, H. Sheinberg, J. L. Smith and D. P. Lianos, *J. Mater. Res.*, **4**, 759-62 (1989).
- 4) M. E. Labib and P. J. Zauzuchi, *Interfacial Phenom. Biotechnol. Mater. Process*, 1989, 139-42.
- 5) Y. Ikuma, M. Yoshimura and S. Kabe, *J. Mater. Res.*, **5**, 17-21 (1990).
- 6) Y. Zhang, K. Shinozuka and N. Mizutani, *Thermochimica Acta*, **153**, 63-76 (1989).
- 7) M. F. Yan, K. L. Barus, H. M. O'Brayn, Jr., P. K. Gallagher and R. C. Sherwood and S. Jin, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 532-34 (1987).
- 8) H. S. Horowitz, R. K. Bordia, R. B. Flippen, R. E. Johnson and U. Chowdhry, *Mater. Res. Bull.*, **23**, 821-30 (1988).
- 9) D. R. Clarke, T. M. Shaw and D. Dimos, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 1103-13 (1989).
- 10) T. M. Shaw, D. Dimos, P. E. Batson, A. G. Schrott, D. R. Clarke and P. R. Duncombe, *J. Mater. Res.*, **5**, 1176-84 (1990).
- 11) J. R. Spann, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 435-38 (1990).
- 12) W-K. Lee and A. S. Nowick, *J. Mater. Res.*, **5**, 1855-59 (1990).
- 13) P. Catania, N. Hornanian, L. Cott, M. Phamthi, R. Korman and J. P. Ganne, *Mater. Res. Bull.*, **25**, 631-38 (1990).
- 14) D. E. Peterson, K. A. Martin and J. D. Thompson, *J. Mater. Res.*, **6**, 11-17 (1991).
- 15) C. T. Chu and B. Dunn, *J. Mater. Res.*, **5**, 1819-26 (1990).
- 16) M. Ece and R. W. Vook, *J. Mater. Res.*, **6**, 252-63 (1991).
- 17) H. Miyamoto, K. Miyamoto, S. Inamura and Y. Takahashi, *J. Japan Soc. Powder & Powder Metallurgy*, **34**, 89-91 (1987).
- 18) W. R. Mckinnon, M. L. Post, L. S. Selwyn and G. Pleizier, *Phys. Rev. B*, **38**, 6543-51 (1989).
- 19) A. Ono and T. Tanaka, *Jpn. J. Appl. phys.*, **26**, L825-27 (1987).
- 20) Y. Suyama, M. Matsumoto and T. Hayakawa, "Adv. Superconductivity-II", Ed. by T. Ishiguro, K. Kajiyama, Springer-Verlag (1990) pp. 103-07.
- 21) K. Kosuge and H. Ueda, *J. Japan Soc. Powder & Powder Metallurgy*, **35**, 821-29 (1988).
- 22) J. Y. Henry, P. Burlet, A. Bourret, G. Roullet, P. Bacher, M. J. G. M. Jurgens and J. Rossat-Mignod, *Solid State Commun.*, **64**, 1037-39 (1987).
- 23) T. Wolf, I. Apfelstedt, W. Goldacker, H. Kuepfer and R. Flueckiger, Presented at High Tc Superconductor Materials and Mechanism of Superconductivity (1988) Interlaken, quoted from Y. Tanaka's report, "Adv. in Superconductivity", Ed. by K. Kitazawa & T. Ishiguro, Springer-Verlag, (1989) pp. 241-46.
- 24) R. Stroh, S. Hoerhager, W. Schmid and W. Wruss, *Ceramic Forum Intern.*, **67**, 143-45 (1990).
- 25) Y. Gao, Y. Li, K. L. Merkle, J. N. Mundy, C. Zhang, U. Balachandran and R. B. Poeppel, *Materials lett.*, **9**(10), 347-52 (1990).
- 26) S. Nakahara, G. J. Fisanick, M. F. Yan, R. B. van Dover, T. Boone and R. Moore, *J. Cryst. Growth*, **85**, 639-42 (1987).
- 27) "Data Book for High Temperature Superconductivity", supervised by Shin-Nihon Gijutsu Jigyodan (1989) p. 263.
- 28) T. M. Shaw, S. L. Shinde, D. Dimos, R. F. Cook, P. R. Duncombe and C. Kroll, *J. Mater. Res.*, **4**, 248-56 (1989).
- 29) M. Murakami, *Bull. of Japan Institute of Metals*, **29**, 749-53 (1990).