

Y-Ba-Cu-O계 고온 초전도체의 제조공정에 따르는 물성

Properties of Y-Ba-Cu-O High Tc Superconductor with Fabricating Processes

金鍾文* · 白壽鉉*

Jong-Moon Kim · Su-Hyon Paek

요 약

Y-Ba-Cu-O계 고온 초전도체를 소결, 소결+HIP encapsulation 방법으로 각각 제작하였다. 소결은 900°C ~ 960°C에서 하였으며 소결시편의 일부는 HIP처리 하였는데 이때 HIP조건은 150MPa Ar압력에서 800°C, 30min이었다. HIP시편의 상대밀도는 90% ~ 93%의 밀도를 갖는 소결시편보다 5% ~ 8% 증가하였다. 열처리 조건에 따른 x-ray 회절분석은 사방정-정방정 상변태(orthorhombic-Tetragonal phase transtition)를 보여주었다. 임계온도(Tc)는 91°k에서 전기비정항이 급격히 감소하기 시작하여 89° k에서 완전히 0이 되었으며 전이폭은 3° k내로 매우 좁았다. 임계전류밀도(Jc)는 소결시편의 경우 전형적인 ~159A/cm²의 값을 보였으나 HIP처리 후 ~89A/cm²로 감소하였는데 이는 밀도증가에 따른 불충분한 산소확산으로 인해 고온 초전도체의 분율이 감소했기 때문이라 생각하였다. 경도(Hardness)와 인성(Tonghness)은 각각 38GPa과 2.9MPam^{1/2}로 증가하였다.

ABSTRACT

High T_c Y-Ba-Cu system superconductors were fabricated by sintering, sintering + HIP encapsulation, respectively.

Specimens were sintered at 900°C ~ 960°C.

Some of sintered specimens were treated by HIP, and conditions were 150MPa, 880°C, 30. min. under Ar gas atmosphere.

*한양대학교 재료공학과

The relative density of HIP specimens were increased 5~8% in comparison with sintered one(90~93% relative density).

X-ray analysis represented the Orthombic-Tetragonal phase transition with annealing condition.

Tc measurements showed a sharp drop within 3°k, 91°onset and 89°k offset.

Transport critical current density(Jc)of sintered specimens showed typically-159A/cm² because it might be insufficient oxygen diffusion.

Hardness(H) and Toughness(Kc)were increased to 3.8GPa, and 2.9MPam^{1/2}, respectively.

1. 서 론

최근 액체질소의 비등점인 77°k이상에서 전이온도를 갖는 YBa₂Cu₃O_{7-x}계의 고온 초전도체의 발견은 그 광범위한 응용 가능성으로 인하여 학계 및 산업계의 개발노력을 자극하였다. Chu¹⁾에 의한 YBa₂Cu₃O_{7-x}계 공온 초전도체의 발견 이후 많은 연구자들에 의하여 실용화를 위한 선재화 및 박막화 등의 연구가 활발히 진행되고 있으나 이 고온 초전도체의 실제 응용에서는 재료 자체가 갖고 있는 낮은 임계전류밀도 및 재료의 취약성 그리고 화학적 불안정성을 해결해야 할 문제점이 많이 남아 있다.

한편 77°k에서 YBa₂Cu₃O_{7-x} 고온 초전도체의 전류밀도는 소결한 Bulk Material에서 10¹~10³A/cm²의 값에 불과하다.^{2,5)} 그러나 특히 초전도체의 주요 용도인 고자장 발생용 자석으로 사용하려면 고자계에서도 10⁴-10⁵A/cm²의 임계전류밀도(Jc)를 가져야 하므로 이에 대한 개선이 요구되고 있는 실정이다.

소결된 다결정 고온 초전도체에 있어서 임계전류밀도의 감소는 근본적으로 높은 임계전류밀도를 갖는 결정립 상호간의 약결합(Weak coupling)이 주요 원인이라고 알려져 있다.^{2,3)} 임계 부근에서 발생하는 Weak link의 주된 원인으로는 (1) 전도도의 심함 비등축

성질 (2) 입계에 존재하는 불순물층(Impurity Layer) (3) 불충분한 소결밀도와 비등축 열팽창에 의해 발생하는 미세균열(microcrack) 및 응력집중(stress concentration)에 기인하는 기공도(porosity)의 증가 (4) 입계의 화학적 성질 및 결정구조의 변화 등이 제시되고 있다. 이로 인해 전류의 통로(current path)로 기여할 실질적인 입계접촉면적의 감소가 Jc의 감소와 관련되어 있다고 알려져 있다.⁴⁻⁶⁾

또한 세라믹 고온 초전도체의 취약성(Brittleness)은 전기적 성질의 개선외에도 응용 분야에 있어 커다란 장애로 나타나고 있는데 이는 소결시 밀도가 80%~90% 정도로 낮는데 기인하는 것이다. 따라서 고밀도 초전도체(≈100%)의 제작을 통하여 입자접촉면적을 증가시킴으로써 Jc의 증가 뿐만 아니라 취약성의 개선도 이루어 지리라 본다. 본 연구에서는 위와 같은 요구에 따라 고밀도 고온 초전도체의 제작을 목표로 소결 및 소결+HIP(Hop Isostatic Pressing) encapsulation의 공정을 이용한 시편을 제작하여 그에 따른 초전도체의 전기적 기계적 특성을 조직과 관련시켜 논의하고자 한다.

2. 실험 배경 및 방법

취성을 갖는 재료의 안정한 응용을 위해서는 밀도를 매우 높여 외부충격시 균열의 발생을 최소로 줄여야한다. 원래의 형태를

유지하면서 고밀도의 제품을 얻기 위해 개발된 공정중의 하나가 HIP이다. HIP는 불활성 기체인 Ar기체를 매개로 고온, 고압의 상태에서 난 소결성 재료를 치밀하게 제조하기 위한 공정으로서 (1) 소결+HIP(sinhip)과 (2) HIP encapsulation의 두 방법으로 나누어진다.⁷⁻⁹⁾ 소결+HIP 방법에 있어서 HIP효과를 얻기 위해서는 1차 소결시편의 소결화가 상당히 일어나 HIP효과를 감소시키는 개기공의 영향이 없어야 한다. 그러나 Y-Ba-Cu-O계 고온 초전도체는 일반적으로 난 소결성으로 소결시 밀도가 80% ~ 90%인 것으로 보고되고 있어 소결+HIP방법으로 밀도를 증가시키는 것은 매우 어려운 일이다. 따라서 본 연구에서는 개기공에 의한 영향을 배제할 수 있는 HIP encapsulation방법을 선택함으로써 고밀도의 고온 초전도체를 얻고자 다음과 같이 시편을 제작하였다. 그림1에 초전도 시편의 제작공정도를 나타내었다.

2-1. 시편제작

본 실험에서는 99.99%의 고순도 Y_2O_3 , $BaCO_3$,

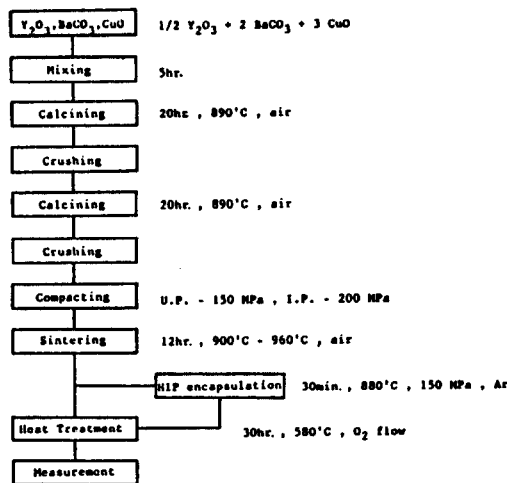


그림 1. 초전도 제작 공정도

Fig. 1. Process flow of superconductor

CuO 분말을 몰비가 1:2:3이 되도록 정확히 칭량한 후 장시간에 걸쳐 건식 혼합하였다. 이 분말을 Al_2O_3 boat에 담아 890°C 공기중에서 20시간 하소후 보다 균질한 조성의 하소분말을 얻기위해 그것을 분쇄하여 1차 하소매와 동일한 조건으로 2차 하소하였으며 이를 곱게 미 분쇄하여 평균 8 μ m 크기의 분말을 얻었다. 한편 x-ray회절분석을 통하여 이 분말이 1/2/3 구조의 사방정 단일상으로 형성되었음을 기존의 자료와 비교 확인하였다.¹⁾ 이 분말을 50MPa의 단단압축 후 150MPa의 양단압축으로 직경 1cm, 높이 2cm의 원통형으로 1차 성형한 후 IP(Isostatic Pressing)으로 200MPa의 정수압을 가하여 최종 성형시편을 제작하였다. 소결은 공기 중에서 7°C/min의 상승속도로 900°C, 940°C, 960°C의 온도에서 각각 12시간씩 소결한 다음 5°C/min의 냉각속도로 700°C에 이르러 14시간 유지 후 같은 속도로 냉각하여 580°C에서 10시간 유지 후 상온까지 냉각하였다.

2-2. HIP(열간 정수압) 처리

초전도체는 화학적으로 매우 불안정하여 capsule과 직접 접촉시 분해반응이 일어나 초전도 특성을 완전히 잃어버린다. 따라서 이와 같이 소결된 시편의 일부는 capsule재료와 초

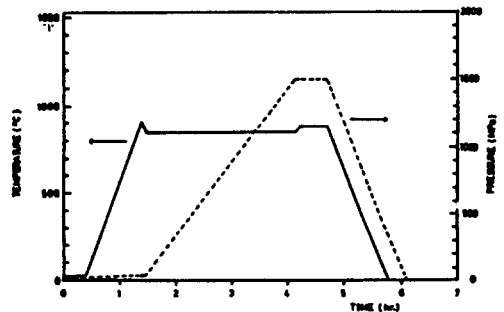


그림 2. HIP diagram

Fig. 2. HIP diagram.

전도 시편과의 반응을 방지하기 위해 반응이 비교적 적은 순수 Cu Can으로 감싼 후 pyrex capsule에 넣어 HIP을 하였다. 그림2는 HIP과정을 나타낸 것으로 capsule재료인 pyrex가 820°C 부근에서 softening point를 갖는다는 점을 고려하여 승온시 외압으로 인한 capsule의 파괴를 방지하고자 처음에는 아주 가늘게 열려진 capsule로 된것을 저압의 Ar기체로 온도를 15°C/min로 900°C까지 상승시켜 capsule의 자연차폐(sealing)를 유도한 후 외압을 150 MPa까지 Ar기체로 높여 880°C에서 30분간 HIP을 하여 초전도 시편을 제작하였다. 초기에 Capsule을 차폐하지 않고 open한 것은 승온시 시편으로부터 산소 방출¹¹⁾에 의한 내압의 증가로 capsule이 파괴되는 것을 방지하고자 한 것이다.

소결 및 소결+HIPencapsulation으로 제작된 시편들의 초전도성 회복을 위하여 산소 흐름분위기 하에서 580°C의 온도에서 30시간 유지 후 노냉하였다.

2-3. 측 정

제작된 시편의 밀도는 중량법으로 측정하였으며 시편 전체의 조성이 균일하고 제2상의 존재가없다는 가정하에 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 고온 초전도체의 이론 밀도인 $6.3g/cm^3$ 를 기준으로 상대밀도를 계산하였다. 광학 현미경으로 미세조직을 관찰하였다. 한편,공정별로 제작된 시편들의 결정구조의 변화를 분석하고자 X-ray회절 실험을 행하였다. 임계온도(T_c) 및 임계전류밀도(J_c)는 모두 4단자법으로 측정하였으며 전극은 silver paste로 형성하였다. 전기비저항은 DC source로 측정시편에 정전류를 가한 상태에서 온도를 상온에서 액체 질소의 비등점인 77°K까지 냉각시키면서 1 μV 까지 측정가능한 multimeter를 사용하여 중앙

의 두 전극사이에서 발생하는 전위차가 완전히 0이 되는 온도를 임계온도로 결정하였으며 동시에 X-Y recorder를 사용하여 온도에 따른 비저항 곡선을 얻었다. 또한 임계전류밀도(J_c)는 4개의 전극을 형성한 시편을 액체 질소에 직접 담가 시편의 온도를 77°K로 유지한 상태에서 DC source를 통해 전류를 증가시키면서 전압의 변화를 Electrometer로 측정하였으며 이들을 X-Y recorder에 연결하여 전류-전압 특성 곡선을 얻어 1 μV 의 전위차가 발생하는 전류밀도를 임계전류밀도로 결정하였다. 기계적 성질은 Lawn과 Mashall 등이 제시한 압흔자 방법(Indentation Method)을 적용하여 공정별로 제작된 시편의 경도 및 인성을 측정하였다.^{13~16)}

3. 결과 및 고찰

3-1. 밀도 및 미세조직

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 고온 초전도체의 이론밀도인 $6.3 g/cm^3$ 를 기준으로 하였을 때 150MPa의 단축압 성형시 상대밀도는 69%이었으며 이를 다시 IP로 200MPa의 정수압을 가하여 최종 성형한 후의 green density는 74.5%로 증가하였다. 이들 시편을 소결 소결+HIP encapsulation을 통해 얻은 상대밀도는 표 1과 같다.

표1. 공정에 따른 초전도체의 상대밀도

Table1. Relative densities of superconductor with process.

	Sint.only	Sint + HIP capsule
900°C	90.4%	97.8%
920°C	90.7%	98.2%
940°C	92.0%	98.3%
960°C	93.2%	98.0%

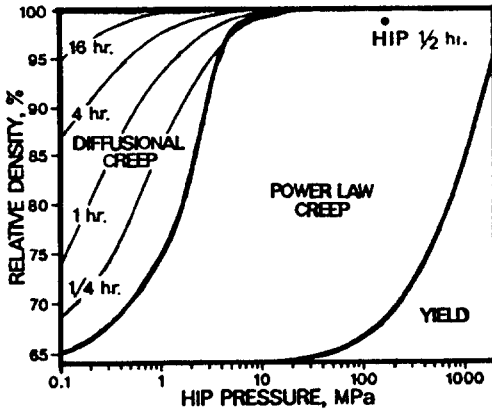


그림 3. HIPmapping at 880°C
Fig. 3. HIP mapping at 880°C.

소결시편의 경우 90%~93%에 이르는 높은 상대밀도를 나타내었는데 이는 앞서의 시편제작조건이 밀도 증가에 적절했음을 보여주는 것이다. 소결+HIP encapsulation의 경우 모두 이론치에 대해서 98%의 높은 상대밀도를 나타내었다. HIP처리시 밀도 증가에 대한 조밀화 기구를 살펴보기 위해 그림 3에 880°C에서의 HIP map.를 제시하였다. HIP map.은 일정 온도에서 압력, 밀도 및 시간의 함수로서 densifying kinetic 및 주요 조밀화 기구가 무엇인지를 알려준다.⁷⁻⁹⁾

조밀화 기구는 Yeilding, Power Law Creep, 및 Difusional Creep로 구분된다. Yeilding은 외압이 재료의 항복강도를 초과할 때 발생하며 동시에 열간변형(hot deformation)이 일어난다. Power Law Creep은 Yeilding보다 느린 공정으로 다음 식에 의해 지배된다.

$$\dot{\epsilon} = A \sigma^n \exp(-Q_{crp} / RT) \dots\dots\dots(1)$$

여기서 $\dot{\epsilon}$ 는 변형률, σ 는 응력이며, n 은 재료 상수, Q_{crp} 은 creep에 대한 활성화 에너지이다.⁷⁾ 한편, Diffusional Creep은 입계확산과

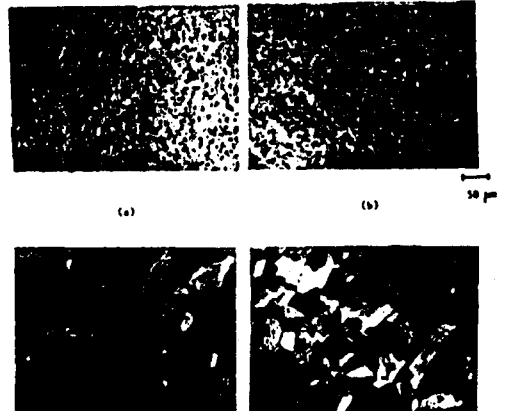


그림 4. 900°C시편의 미세조직
Fig. 4. Microstructures of specimens sintered of 900°C.

sliding에 의해 일어나며 결정립의 크기에 의존한다. 따라서 조밀화는 온도와 압력의 변화에 따라 이들중 하나의 기구에 의해 주로 진행된다. 한편, 본 실험에 있어 150MPa의 Ar 압력에서 800°C, 30min이었던 HIP 조건과 소결밀도가 90%이상이었던 점을 고려할때 조밀화 기구는 대부분이 Power Law Creep (PLC)에 의해 지배되었다고 본다. 그림 4는 (a) 소결 및 (b) 소결+HIP encapsulation한 시편들의 미세조직으로 위의 사실과 잘 일치하고 있다.

HIP처리 후 소결 시편 내에 존재하던 대부분의 기공이 사라졌으며 상당한 밀도 증가가 일어났음을 알 수 있다. 또한 HIP처리 전후 입자 성장 현상이 거의 관찰되지 않은 것으로 보아 앞서 HIP map.을 통해 추측하였듯이 대부분의 밀도 증가는 creep deformation에 의한 것이었으며 소결효과는 거의 없었음을 확인할 수 있었다.

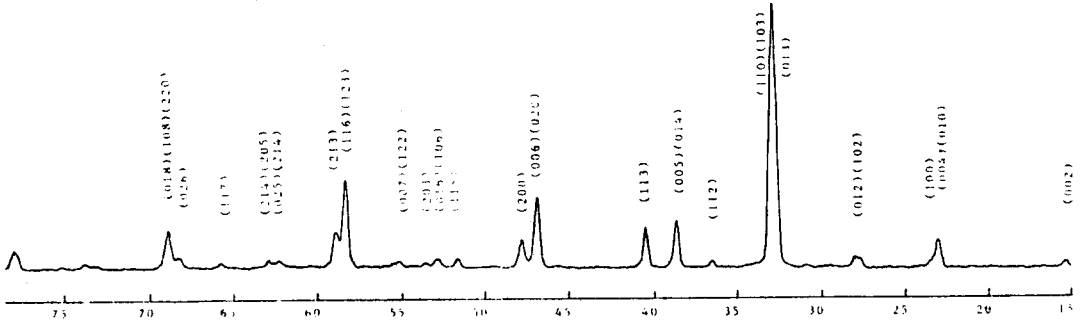


그림 5. 하소분말의 x-ray회절분석

Fig. 5. x-ray diffraction pattern for calcined powder.

3-2. x-ray 상분석

YBa₂Cu₃O_{7-x} 고온 초전도체는 oxygen-deficient perovskite구조를 갖는 산화물로서 basal plane인 (001)면의 (0, 1/2, 0)위치에서의 산소의 점유도가 사방정 상(orthorhombic phase)에서는 1이나 고온 안정상인 정방정 상(tetragonal phase)에서는 산소의 방출에 따라 산소의 점유도가 (1/2, 0, 0)와 동등하게 0.25로 된다.¹²⁾ YBa₂Cu₃O_{7-x}의 화학식에서 7-x=6.5인 산소의 함량을 기준으로 고온 안정상인 정방정 상(tetragonal phase, 7-x<6.5)과 저온 안정 초전도상인 사방정 상(orthorhombic phase, 7-x>6.5)으로 상천이를 한다.^{11, 12)} 산소의 함량 변화에 따라 x-ray분석시 2θ = 32° ~ 33° 인 (110), (013)면에서 발생하는 주 피크는 분리, 증첩 및 intensify의 역전과 2θ의 이동이 일어나므로 피크의 변화를 해석함으로써 상천이 및 초전도체의 특성을 예측할 수 있다.¹⁰⁾

그림 5는 하소분말의 x-ray data를 나타낸 것으로 거의 대부분이 초전도상인 사방정 상(orthorhombic phase)임을 확인하였으나 주 피크의 분리가 뚜렷하지 않은 것으로 보아 산

소의 함량이 낮은 저온 초전도 분말임을 알 수 있다.

그림 6은 900°C 소결체의 각 공정에 따른

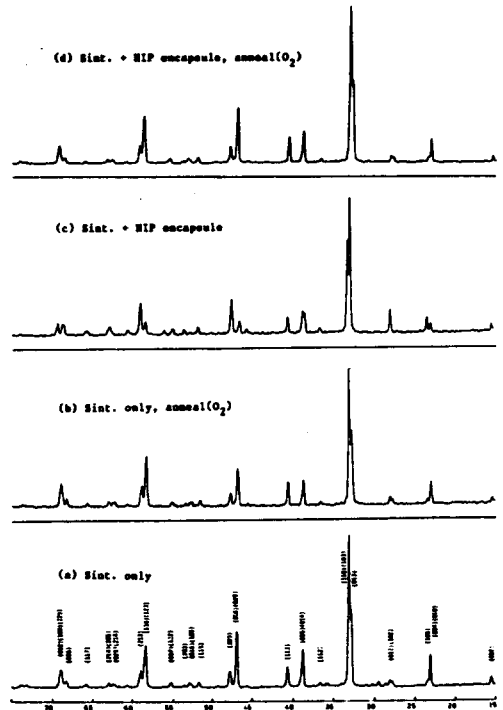


그림 6. 900°C 소결체의 HIP 및 열처리 공정에 따른 x-ray회절분석

Fig. 6. X-ray diffractin patterns of specimens sintered at 900°C with HIP and annealed precesses.

x-ray 회절 분석결과를 나타낸 것이다.

(a)는 공기중에서 소결했을 때 (b)는 이를 산소 분위기에서 열처리한 경우 (c)는 Ar분위 기에서 HIP처리하였을 때이며 (d)는 이를 다시 산소 분위기 하에서 열처리한 경우의 4가지에 대한 x-ray거동을 보여주고 있다.

공기 중에서 소결한 (a)시편의 경우 앞서 그림 5에 제시한 하소 분말의 x-ray결과 보다 주 피크의 분리 현상이 뚜렷하나 아직 완전하지 않음을 보여주고 있는 반면 산소 중 에서 열처리한 소결시편 (b)의 경우 주 피크 의 완전한 분리를 보여 주고 있어 산소의 함 량이 7에 가까운 사방정 상(orthorhombic phase)이 형성되었음을 알 수 있다. 따라서 이 시편의 경우 90° k 이상의 좋은 초전도 특성을 나타내리라 예상된다. 한편 HIP 처 리 한 (c)시편의 경우 정방정 상(tetragonal phase)의 전형적인 피크를 나타내 주고 있는 데 HIP처리시 분위기가 Ar인 점을 고려할 때 이는 산소의 부족으로 인한 상천이가 진

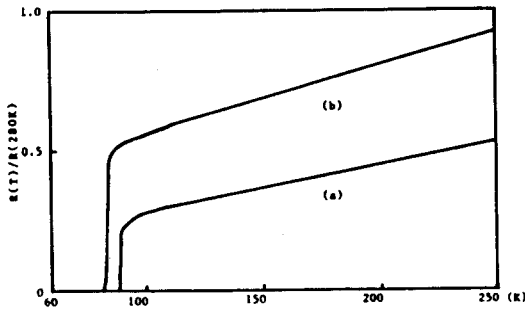


그림 7. 900°C에서 열처리한 시편의

온도-저항곡선

(a) 소결 (b) 소결+HIP encapsule

Fig. 7. Temperature-resistivity curves of specimens sintered at 900°C and annealed at 580°C oxygen atmosphere.

(a) sintered (b) Sinter+HIP capsule

행된 것임을 알 수 있다. 이 시편을 산소 분 위기에서 열처리한 후의 피크 (d)는 다시 사 방정 상으로 회복되었으나 공기 중에서 소결 된 시편의 피크 (a)와 유사하게 주 피크의 분 리가 완전하지 않은데 이는 HIP처리후 밀도 증가로 인해 열처리시 충분한 산소의 확산이 일어나지 않았기 때문이라고 생각된다.

3-3. 임계온도(Tc) 및 임계전류밀도(Jc)

그림 7은 산소 분위기에서 열처리한 900°C 소결시편의 온도-저항 곡선을 나타낸 것으로 상온 저항치를 기준으로 normalizing하였다.

전류 (I)는 120mA였으며 전위차(V)는 1μV 까지 측정하였다.

(a)는 소결시편 (b)는 소결+HIP encapsulation한 시편의 저항 거동이다. (a)의 경우 저항의 급격한 감소가 91°k에서 시작하여 85°k에서 완전히 0이 되었으며 (b)는 89°k에서 저항이 급격히 감소하기 시작하여 82°k에서 완전히 0이 됨을 알 수 있다. 두 시편의 경우 전이폭이 3°k이내에서 저항이 급격히 0으로 감소하고 있어 시편 내부의 전체에 조성이 균질함을 알 수 있다. 그러나 HIP처리한 시편의 경우 소결 시편에 비해 임계온도(Tc)가 감소하였으며 상온 저항치는 높게 나타났다.

그림 8은 산소 분위기에서 900°C 열처리한 시편의 전류-전압 특성 곡선을 나타낸 것이다.

전류밀도는 중앙부의 단면적으로 계산하였으며 두 전극사이에서 1μV의 전위차가 발생할 때의 전류밀도를 임계전류밀도(Jc)로 채택하였다. 소결 시편의 경우 159A/cm²에서 HIP시편은 89A/cm²에서 전위차가 발생하기 시작하였다.

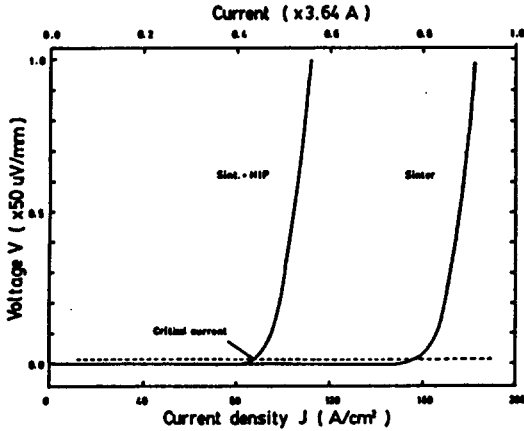


그림 8. 900°C의 시편의 전류-전압 특성곡선
 fig. 8. Current-Voltage curves of specimens sintered at 900°C and annealed at 580°C oxygen atmosphere.

Table 2. Electric properties of superconductor with processes.

표 2. 공정에 따른 초전도체의 전기적 특성

	Jc(A/cm ²)	Tc(°K)
Sint. only	95-159	87-89
Sint. + HIP encapsule	47- 89	82-86

표 2는 산소 중에서 열처리한 시편들의 전기적 특성을 정리한 것으로 그림 7과 8에서 보았듯이 HIP처리한 시편의 경우 임계온도 및 임계전류에 있어 감소를 보이고 있는데 이는 앞서 x-ray 회절분석에서도 알 수 있었던 밀도증가로 인한 열처리 산소의 확산이 충분하지 못했던 사실에 기인했으리라 생각된다. 한편 HIP처리시에는 결정립들의 재배열이 이루어져 입자간 접촉면적은 증가하게 되나 재배열시 새로이 형성된 입계에는 앞서 기술했듯이 전류의 전도도를 크게 떨어뜨리는 약결합(weak coupling)의 원인^{2, 3)}들이

증가하여 임계전류밀도(Jc)가 감소하였다고 생각된다.

3-4. 기계적 성질(Hardness, Toughness)

세라믹 고온 초전도체는 결정 구조적으로 볼때 결정립의 형태가 사각막대(rectangular) 모양을 하여 소결 시 만족할 만큼 높은 밀도를 갖지 못하며 미세 구조적으로 기공도가 매우 크다. 이 기공들은 파괴시 균열 전파의 자유경로(free path)로 작용하여 균열 전파에 대한 재료의 저항력을 감소시킴으로서 취성의 원인이 된다. 따라서 파괴에 대한 재료의 저항력을 높이기 위하여 밀도 증가를 통해 입자간 접촉면적을 넓힘으로서 균열 전파에 대한 장벽(barrier)을 증가시킬 필요가 있다.

압흔자 법(Indentation Method)을 통해 수차례 반복 측정하여 얻은 경도(Hardness)와 인성(Toughness)의 값을 표 3에 제시하였다.

R. F. Cook 등이¹⁶⁾ 보고한 바에 의하면 86%의 상대밀도를 갖는 초전도체의 경우 $H = 2$.

Table 3. Mechanical properties of Superconductor with processes.

표 3. 공정에 따른 기계적 성질의 변화

TEMPERATURE	PROCESS	HARDNESS (GPa)	TOUGHNESS (MPam ^{1/2})
900°C	Sint. only	2.86	2.80
	Sint. + HIP encapsule	3.76	2.05
920°C	Sint. only	2.95	2.33
	Sint. + HIP encapsule	3.41	2.21
940°C	Sint. only	2.91	2.86
	Sint. + HIP encapsule	3.01	2.36
960°C	Sint. only	2.85	2.33
	Sint. + HIP encapsule	3.52	2.91

0GPa과 $Kc = 1.3MPam^{1/2}$ 의 값을 나타냈으나 본 시편의 경우 소결시 $H = 2.9 \sim 3.0GPa$ 과 $Kcx = 2.3 \sim 2.9MPam^{1/2}$ 이었고 HIP처리후는 $H = 3.0 \sim 3.8GPa$ 과 $Kc = 2.1 \sim 2.9MPam^{1/2}$ 에 이르는 높은 값을 보였다. 또한 압흔 균열(indent crack)의 광학 현미경 관찰을 통해 입내 파괴가 50%이상이 됨을 확인하였다. 위의 경도와 인성의 증가는 밀도 증가와 더불어 균열의 입내 파괴시 입계 파괴보다 큰 구동력이 요구됨에 기인했으리라 생각된다.

4. 결 론

- 1) 소결+HIP encapsulation시 소결 시편의 상대밀도($\sim 93\%$)보다 5%~8%가 증가된 98%의 매우 높은 상대밀도를 얻었다.
- 2) 임계온도(T_c)는 두 공정에서 각각 $86^\circ k$, $89^\circ k$ 에서 저항이 0이 되었으며 전이폭은 $3^\circ k$ 이내로 급격한 비저항의 감소를 보여 시편 전체의 조성이 균일함을 알았다.
- 3) 임계전류밀도(J_c)는 소결시편에서 $\sim 159A/cm^2$ 으로 전형적인 값을 보였으나 HIP시편의 경우 $\sim 89A/cm^2$ 으로 감소하였는데 이는 열처리시 밀도 증가로 인한 산소의 불충분한 확산때문이라 생각된다.
- 4) 경도 (H)와 인성(Kc)는 각각 $\sim 3.0GPa$ 과 $29MPam^{1/2}$ 으로 매우 높아 응용 가능성을 제시해 주었다.

참 고 문 헌

- 1) C.W Chu, et al. ; *Phys. Rev. Lett.* **58**, 911(1987)
- 2) S.Jin, et al. ; *Appl. Phys. Lett.* **52**, 2074. (1988)
- 3) J.K.Ekin ; *Adv. Ceram. Mater.*, **2**, 586(1987)
- 4) T.R.Dinger, et al. ; *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 2687(1987)
- 5) S.Nakahara, et. al ; *J. Cryst. Growth*, **85**, 639(1987)
- 6) H.M.O'Bryan, and Callgher, ; *Adv. Ceram. Mater.***2**, 640(1987)
- 7) J.K.Tien, B.C.Hendrix, etal; *High-Temperature superconductor*, II, MRS, 73 (1988)
- 8) Hans. T.Larker,; *Materials Science and Engineering*, **71**, 329(1985)
- 9) A.S.Helle, K.E.Eastering, M.F.Asby ; *Acta Metall*,**33**, 2163(1985)
- 10) Wong-Ng, Roth, et al.; *Adv. Ceram. Mater.* **2**, 565(1975)
- 11) J.D, Jorgensen, et al.; *phys. Rev.* **B39**, 3608(1978)
- 12) J.D.Jorgensen et al; *Phys. Rev.* **B36**, 5713(1987)
- 13) B.R.Lawn, D.B.Marshall,; *J. Am. Cer. Soc.***62**, (7~8) 348(1979)
- 14) G.R, Anstis, et al.; *J. Am. Ger.* **64**, (9), 532(1981)
- 15) R.F.Cook. et al.; *Appl. Phys. Lett.***51**, (6), 454(1987)
- 16) R.F.Cook, et al.; *Adv. Ceram. Mater.* **2**, 6060(1987)
(1989년 4월 18일 접수)