

Yb-Ba-Cu-Ag 리본의 열처리 온도에 따라 형성된 초전도 산화물의 종류와 미세구조의 변화

송 명 업

전북대학교 신소재공학부
(1997년 11월 13일 접수)

Variation in the Kind of Formed Superconducting Oxide and Microstructure with Heat-Treatment Temperature in Yb-Ba-Cu-Ag Ribbons

Myoung Youp Song

Faculty of New Materials Engineering, Research Institute of Industrial Technology, Chonbuk National University

(Received November 13, 1997)

요 약

용체방사법으로 제작한 $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{Ag}_x$ ($x=0, 5, 12, 16$ and 53) 예비 합금 리본을 $263\sim 330^\circ\text{C}$ 에서 산화시킨 후, 1기압의 흐르는 산소하에서 820°C , 855°C 그리고 885°C 에서 열처리하였다. 820°C , 855°C 그리고 885°C 에서 열처리한 리본들에는, 1-2-4상($\text{YbBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$), 2-4-7상 ($\text{Yb}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15.8}$), 그리고 1-2-3상($\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$)이 각각 형성되었다. 1-2-4상은 찌그러진 구 혹은 타원체 형을 이루고 있었으며, 2-4-7상과 1-2-3상은 막대(bar)모양을 이루고 있었다. 모든 리본은 영 저항 77K 에서 임계 전류 밀도(J_c)가 영을 나타내었다. 1-2-3상이 막대 모양을 이루고 있고, 3상 중에서 가장 높은 임계 온도를 가지고 있는 점을 고려하여, 프레스 변형에 의해, 885°C 에서 열처리한 리본의 임계 전류 밀도를 증가시키려는 실험을 하였다. 약 10개의 리본을 층으로 쌓아 프레스로 압축·접착시켜 다층 시편을 제작하였다. 1-2-3상들은 모든 리본에서 집합조직을 나타내지 않았으나, 다층 시편들에서는 약간의 집합조직을 나타내었다. 다층 시편 중에서 $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{Ag}_{16}$ 시편이 180 A/cm^2 의 임계 전류 밀도를 나타내었다. 여러 리본들 중에서 $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{Ag}_{16}$ 리본이 프레스에 의한 변형으로 집합조직을 가지게 함으로써, 향상된 J_c 를 가진 초전도 산화물을 만들 수 있는 적절한 조성을 가지고 있다. $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{Ag}_x$ ($x=5, 12, 16$ and 53) 다층 시편의 개시 임계 온도(T_m)는 $88\sim 90\text{ K}$ 이었다.

ABSTRACT

Melt spun $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{Ag}_x$ ($x=0, 5, 12, 16$ and 53) precursor alloy ribbons were oxidized at $263\sim 330^\circ\text{C}$, and treated at 820°C , 855°C and 885°C under 1.0 atm oxygen pressure. In the ribbons treated at 820°C , 855°C and 885°C , 1-2-4 phase ($\text{YbBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$), 2-4-7 phase ($\text{Yb}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15.8}$), and 1-2-3 phase ($\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$) were formed respectively. The shape of 1-2-4 phase was distorted sphere or ellipsoid. The 2-4-7 and 1-2-3 phases took the shape of bar. All the ribbons showed zero critical current density J_c at 77K in zero magnetic field. By considering the shape and the highest critical temperature (among the three phases) of the 1-2-3 phase, we tried to increase the critical current density of the ribbons treated at 885°C by press deformation. About ten ribbons were stacked and coupled by press deformation, and then treated at 885°C . These 1-2-3 phase did not show any texture in any of the ribbons. However, they exhibited weak texture in the multilayered specimens. Among the multilayered specimens, $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{Ag}_{16}$ exhibited a J_c of 180 A/cm^2 . Among the above ribbons, $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{Ag}_{16}$ ribbon has the optimum composition to produce textured superconducting oxide with improved J_c by press deformation. Onset critical temperatures T_m of the multilayered $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{Ag}_x$ ($x=5, 12, 16$ and 53) were measured as $88\sim 90\text{ K}$.

Key words : Melt spinning, Yb-Ba-Cu-Ag ribbons, Heat-treatment temperature, Superconducting Oxides, Microstructure, Multilayered specimens.

1. 서 론

화학양론적으로 $R_nBa_{2n}Cu_{3n+1}O_x$ ($n=1, 2, \dots, \infty$, $R=a$ rare earth element)로 표시되는 일련의 초전도 산화물 상들 중에서 1-2-4($n=1$)와 2-4-7($n=2$)상들^{1,5)}은, $R=Y^{3-5,9,10)}$ 와 $R=Yb^{2,6,7)}$ 인 1-2-3 ($n=\infty$)상의 연구에 이어 몇몇 연구팀에 의해 발견되었다. 이 초전도 산화물상들은, 각층이 한 금속 양 이온과 산소 음이온을 포함하는 원자 두께를 가진 층들이 주기적으로 쌓여 있다. n 이 감소함에 따라서 더욱 많은 구리-산소(Cu-O)층을 가진다. $n=1$ 일 때는, c 축에 수직인 방향으로 두 인접한 Cu-O층들(CC), Ba-O층(B), R-O층(R) 그리고 Ba-O층(B)이 주기적으로 쌓여 CCB RB 순열을 반복한다. $n=2$ 일 때는, CCB RB CCB RB로 표시되는 층열에 Cu-O층이 단층과 이중층으로 교대되어 나타난다. $n=\infty$ 일 때는, 이 중 Cu-O층이 없고 층열이 단순히 CBRB가 된다.

$R=Y$ 인 초전도 산화물에 대한 오래전의 연구^{7,11)}는 1-2-4 와 2-4-7상들이 오직 높은 산소압하에서만 형성된다고 제안하였다. 그러나 $R=Yb$ 인 합금의 산화 방법(an alloy oxidation method)은 대기압하에서 1-2-4와 2-4-7 두 상을 합성할 수 있었다.^{5,6)} 그 후의 많은 연구^{12,13)} 후 제안된 P-T-X 상태도에 의하면, $R=Y$ 인 경우, 1-2-4 안정 영역(stability field)은 1기압을 포함하는 넓은 범위의 산소 압력하에서 약 840°C 이하였고, 2-4-7 안정 영역은 약 10기압 이상의 산소 분위기 온도 약 840°C 이상이었으며, 1-2-3는 840°C 이상 10기압 이하의 산소 분위기에서 형성되었다.

최근에는, $R=Y$ 에 대해, 1.0기압 산소 압력하에서 840°C 이하에서 1-2-4가 형성되고 840~870°C 온도 범위에서 2-4-7이 형성 된다고 보고되었으며[14], P-T-X 상태도에서 2-4-7:1-2-3 안정선(stability line)은 1.0기압 산소 압력 이하에서 840~870°C 범위에 놓인다고 보고되었다.¹⁵⁾

Ott 등¹⁶⁾은 melt spinning에 의해 제작한 $YbBa_2Cu_3Ag_x$ 리본을 산화시킨 후 1-2-4, 2-4-7 그리고 1-2-3상의 안정 영역을 조사하였는데, 대기압의 산소 압력하에서, 1-2-4상은 840°C 이하에서, 2-4-7상은 840~870°C 온도 범위에서, 1-2-3상은 870°C 이상에서 형성되었다.

본 연구에서는 melt spinning 법으로 $YbBa_2Cu_3Ag_x$ ($x=0, 5, 12, 16$ and 53) 조성의 리본을 준비하여, 이들 metallic precursor alloy들을 1-2-3상만이 형성되는 온도 영역에서 뿐만 아니라 1-2-4, 2-4-7상이 형성되는 온도에서 열처리하여 열처리 온도에 따라 형성된 초전도 산화물의 종류를 분석하고, 준비된 리본의 미세구조, 산화시킨 리본의 미세구조, 그리고 열처리 온도에 따른 미세 구조의 변화를 조사하는데 연구의 목적이 있다.

2. 실 험

본 실험의 전반적인 공정도를 Fig. 1에 나타내었다.

연구에 사용된 용체방사법으로 제작한 예비 합금 리본은 American Superconductor Corporation으로부터 구입하였다. Table 1에는 American Superconductor Corporation 이 제공한, 리본을 만들기 위하여 섞은 원소의 비율로 표시한 명목상의 조성과 각 리본의 ICP (Inductively Coupled Plasma, 유도 결합 플라즈마)분석 결과가 표시되어 있다.

Ag을 넣지 않은 $YbBa_2Cu_3$ 조성의 리본은 잘 부서져 길이가 짧았다. 이 외의 다른 조성의 리본들은 길이가 5~10 cm여서 약 1 cm 정도로 잘라 사용하였다. 용체 방사 중 바위에 접촉하는 리본의 측은 매끄럽고 빛이 났으나 다른 측은 약간 거칠었다. 리본의 두께는 50~75

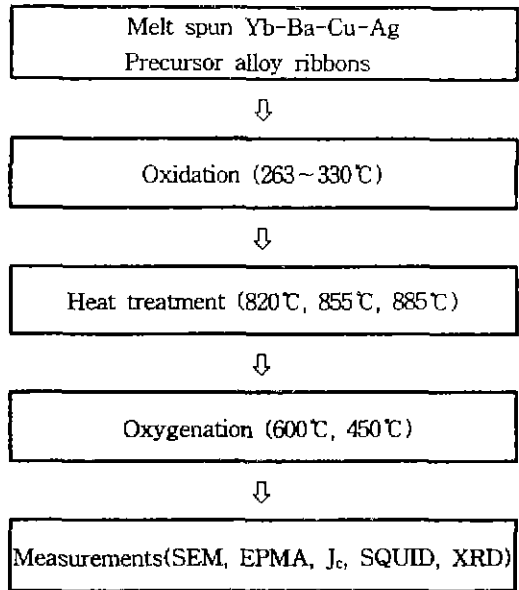


Fig. 1. Experimental procedure.

Table 1. Nominal and ICP Analyzed Compositions of the Precursor Alloy Ribbons

Nominal	Composition (Atomic ratios with Cu=3)			
	ICP analyzed atomic ratio			
Yb-Ba-Cu-Ag	Yb	Ba	Cu	Ag
1-2-3- 5	0.93	1.93	3.00	4.87
1-2-3-12	0.82	1.99	3.00	12.33
1-2-3-16	0.81	1.93	3.00	16.57
1-2-3-53	0.94	2.02	3.00	53.84

Table 2. Oxidation Conditions of the Precursor Alloy Ribbons

Alloy	Heating rates(K/s)	Oxidation temperature(°C)	Time (hr)
YbBa ₂ Cu ₃	0.01	263	100
YbBa ₂ Cu ₃ Ag ₅	0.01	263	100
YbBa ₂ Cu ₃ Ag ₁₂	0.02	310	150
YbBa ₂ Cu ₃ Ag ₁₆	0.01	330	100
YbBa ₂ Cu ₃ Ag ₅₃	0.01	330	100

μm 이었고 폭은 대체로 일정하였다.

예비 합금 리본은 수직 관상로에서 1 기압의 흐르는 산소하에서 가열 속도 0.01~0.02K/s로 상온에서 산화 온도까지 가열 후 263~330°C에서 100~150시간동안 산화시켰다. 예비 합금 리본의 산화 조건을 Table 2에 열거하였다.

Otto¹⁷⁾는 Y(or Yb)-Ba-Cu-Ag 리본의 산화에 대해 동

력학적 연구를 하였는데, 그 연구 결과에 의하면 263~330°C에서 금속 리본이 서서히 산화하여 48시간 정도에 산화가 완료되었다. 산화 정도는 시료를 공기중으로 꺼내어 화학 천평으로 무게 증가를 측정함으로써 조사하였다. 본 실험에서 산화를 100~150시간 충분히 시킨 것은, 산화정도를 확인하기 위하여 산화 도중에 시료를 전기로에서 꺼내어 무게 증가 정도를 조사하면 다시 서서히 가열하여 산화시켜야 하는 번거로움이 있고, 시료마다 산화 과정이 다를 수 있기 때문이다. 이렇게 산화된 리본은 본래의 모양을 보존하고 있었으나 광택이 나지 않았고 색깔이 회백색이었다.

산화된 리본을 1기압의 흐르는 산소하에서 1-2-4상이 형성되는 온도인 820°C, 2-4-7상이 형성되는 온도인 855°C, 1-2-3상이 형성되는 온도인 885°C로 미리 가열된 수직 관상로에 장입하여 100시간 동안 열처리한 후 공냉시켰다. 이 과정을 한번 더 반복한 후, 885°C에서 열처리한 리본은 다시 600°C로 미리 가열된 수직 관상로

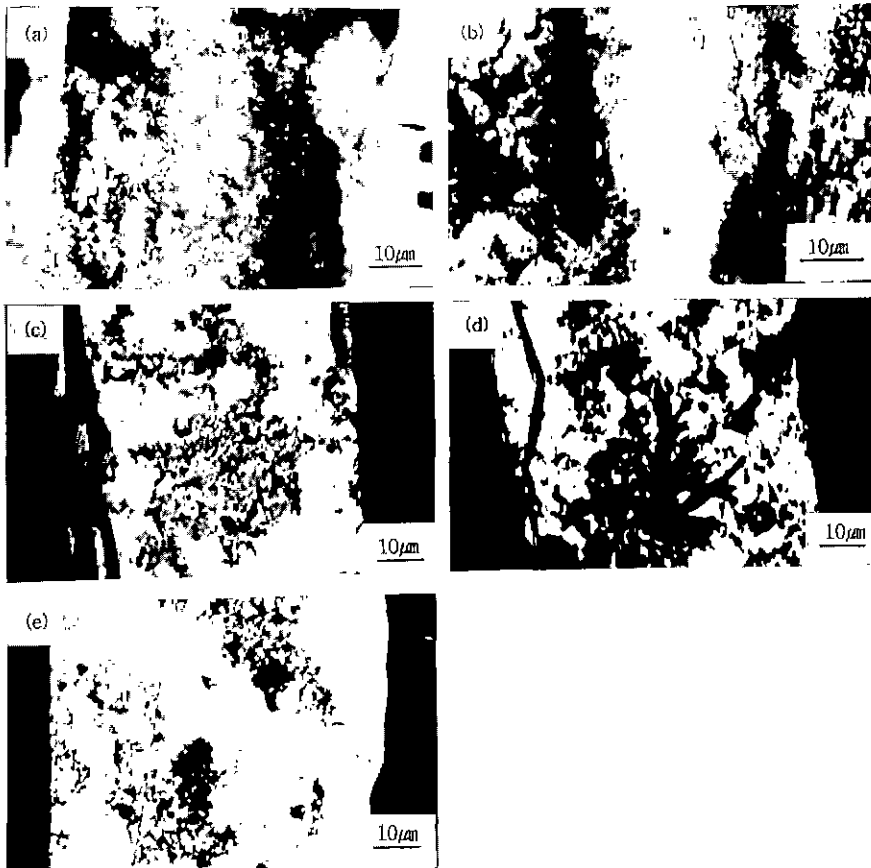


Fig. 2. Backscattered electron(BSE) micrographs, showing the longitudinal cross-section microstructures of melt spun ribbons (a) YbBa₂Cu₃, (b) YbBa₂Cu₃Ag₅, (c) YbBa₂Cu₃Ag₁₂, (d) YbBa₂Cu₃Ag₁₆ and (e) YbBa₂Cu₃Ag₅₃.

에 넣어 1기압의 흐르는 산소하에서 12시간 동안 유지시키고, 450°C로 냉각시켜 1기압의 흐르는 산소하에서 24시간 유지시켰다.

시편을 에폭시(epoxy)에 고정하여 다이아몬드 연마한 다음, JEOL Superprobe 733 Microanalyzer를 사용하여 시편의 미세구조를 관찰하고 전자침미세분석(EPMA, electron probe microanalysis)을 하였다. 서로 다른 원소로 구성된 다른 상이 명암 차이를 보이게 하기 위하여 BSE(backscattered electron)image가 얻어졌다.

임계 전류 밀도 J_c 는, 표준 4 단자법(standard four-point probe technique)으로 액체 질소 온도 77 K에서 측정하였다. 임계전류 I_c (critical current)를 정의하는데 $1 \mu\text{V}/\text{cm}$ 가 기준으로 사용되었고 시편의 전체 단면적이 임계 전류 밀도를 계산하는 데 사용되었다.

임계 온도 T_c 는 Quantum Design의 SQUID (Superconducting Quantum Interference Device)를 사용하

여 측정하였다.

X-선 회절 분석을 위하여, 과산화수소와 수산화암모늄을 무게비 1:1로 섞어 만든 용액에서 은을 용해시켰다. X-선 회절 pattern은 Rigaku X-선 회절 장치에서 $\text{CuK}\alpha_1$ 선을 사용하여 얻어졌다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 용체방사법으로 제작한 YbBa_2Cu_3 , $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{Ag}_5$, $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{Ag}_{12}$, $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{Ag}_{16}$, $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{Ag}_{53}$ 예비 합금 리본의 종축 방향 단면 미세 구조를 보여주는 SEM 사진이다. Ag의 비율이 커짐에 따라 하얗게 나타나는 바탕이 점점 많아진다.

Fig. 3는 Table 2에 나타난 산화 조건으로 산화시킨 여러 조성의 리본의 종축 방향 단면의 미세 구조를 보여주는 SEM 사진이다. Fig. 3(a)의 YbBa_2Cu_3 리본의 2-9 μm 의 하얀 점(nodule)들은 Yb_2O_3 로 EPMA 분석 결과

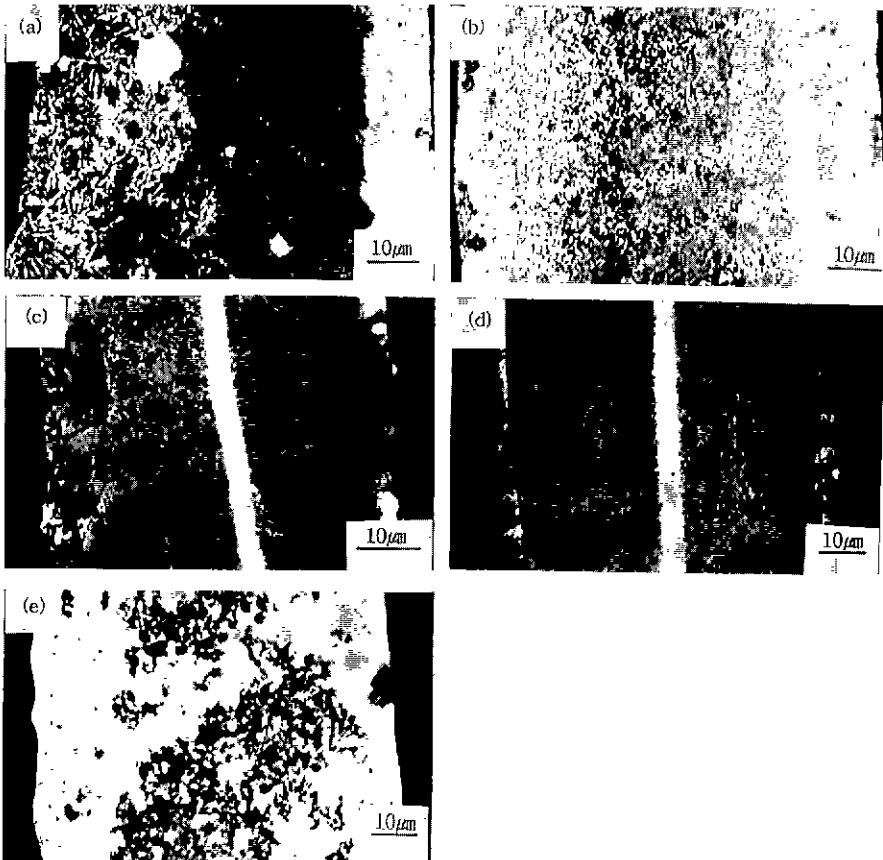


Fig. 3. Backscattered electron(BSE) micrographs, showing the longitudinal cross-section microstructures of oxidized ribbons (a) YbBa_2Cu_3 , (b) $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{Ag}_5$, (c) $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{Ag}_{12}$, (d) $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{Ag}_{16}$ and (e) $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{Ag}_{53}$.

밝혀졌다. Fig. 3(c)의 $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{Ag}_{12}$ 와 Fig. 3(d)의 $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{Ag}_{16}$ 리본의 중심 부근에는 각각 $3.5\ \mu\text{m}$, $4.9\ \mu\text{m}$ 정도의 띠(band)가 관찰되는데, 이는 산화물이 없는 Ag 띠로 분석되었다. Yb, Ba, Cu, Ag의 산소에 대한 화학적 친화력(chemical affinity)은 Yb가 가장 크고, Ba,

Cu, Ag의 순서로 적어진다.^{18,19} Yb, Ba, Cu는 리본의 표면층으로 확산하여 산화물이 되고, 산소에 대한 화학적 친화력이 작은 Ag은 금속 상태로 남아 있게 되어 리본 중심 부근의 띠를 형성하는 것으로 생각된다.

Fig. 4는 1기압의 흐르는 산소하에서 820°C 에서 열처

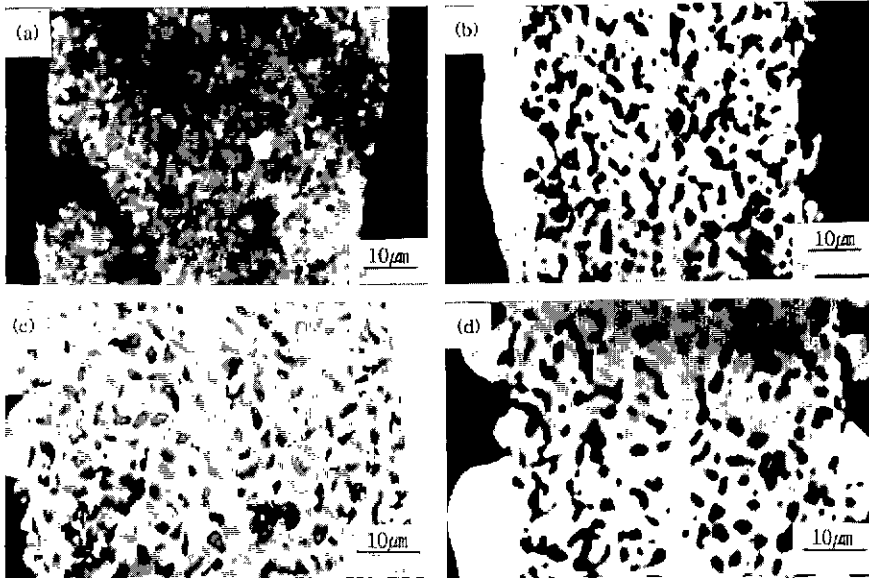


Fig. 4. Backscattered electron(BSE) micrographs, showing the longitudinal cross-section microstructures of ribbons treated at 820°C (a) YbBa_2Cu_3 , (b) $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{Ag}_5$, (c) $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{Ag}_{12}$ and (d) $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{Ag}_{16}$.

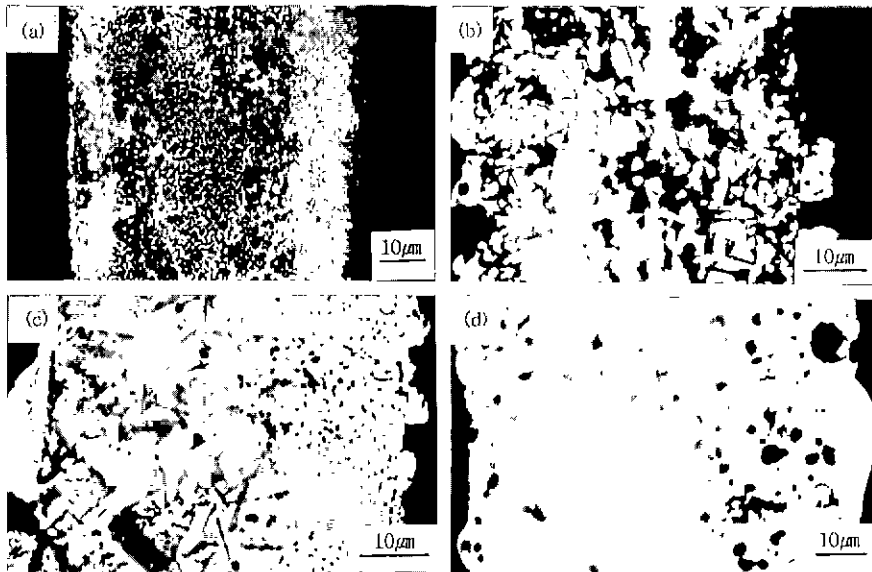


Fig. 5. Backscattered electron(BSE) micrographs, showing the longitudinal cross-section microstructures of ribbons treated at 855°C (a) $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{Ag}_5$, (b) $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{Ag}_{12}$ (c) $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{Ag}_{16}$ and (d) $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{Ag}_{33}$.

리한 여러 조성의 리본의 종축 방향 단면의 미세구조를 보여 주는 SEM 사진이다. 찌그러진 원 또는 타원형의 상이 1-2-4 상인데 EPMA 분석 결과는 Yb:Ba:Cu=1:2.1:4를 나타내었다. Fig. 4의 (b), (c), (d)에서는 리본 중심 부근에서 Ag 띠를 관찰할 수 있으며 하얗게 나타나는 기질은 Ag이다.

Fig. 5는 1기압의 흐르는 산소하에서 855°C에서 여러 조성의 리본의 종축 방향 단면의 미세구조를 보여주는 SEM 사진이다. 막대(bar)모양의 상이 2-4-7상으로 EPMA 분석 결과는 Yb:Ba:Cu=2:3.5:6.9를 나타내었다.

Fig. 6는 1기압의 흐르는 산소하에서 885°C에서 열처리한 여러 조성의 리본의 종축 방향 단면의 미세구조를 보여 주는 SEM 사진이다. 막대모양의 상이 1-2-3상으로 EPMA 분석 결과는 Yb:Ba:Cu=1:1.8:3을 나타내었다. 검은 입자는 비 초전도 구리 산화물과 바리움 구리 산화물이었으며, 밝은 부분은 은으로 밝혀졌다. Fig. 6(d)의 $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{Ag}_{16}$ 리본에서는 중심 부근에서 역시 Ag 띠를 관찰할 수 있었다.

위와 같은 공정으로 처리된 모든 리본은 영자장 77 K에서 임계 전류 밀도가 영이었는데, 이는 초전도상이 잘 연결되어 있지 않고 전혀 집합 조직을 보이지 않는다는 점을 고려하면 당연한 결과이다. 1-2-4, 2-4-7, 1-2-3상 중에서 1-2-3상이 가장 높은 임계 온도(88 K)를 갖는 것으로 알려져 있고, 1-2-3상이 막대 모양을 이루고 있어, 885°C에서 열처리한 리본을 프레스에 의해 압축

집착시키면 임계 전류 밀도를 증가시킬 수 있을 것으로 판단되었다.

집합조직(texture)을 나타내는, 향상된 임계 전류 밀도 J_c 를 가진 초전도 산화물을 만들기 위하여, 약 10개의 산화된 리본을 층으로 쌓아 프레스를 사용 압축·집착시켜 열처리하였다. 그 과정을 설명하면, 약 10개의

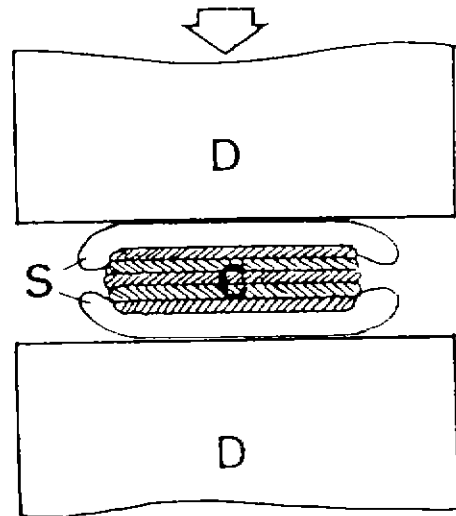


Fig. 7. Schematic drawing for the pressing process: (C) Yb-Ba-Cu-O/Ag composites, (D) steel dies and (S) silver sheet.

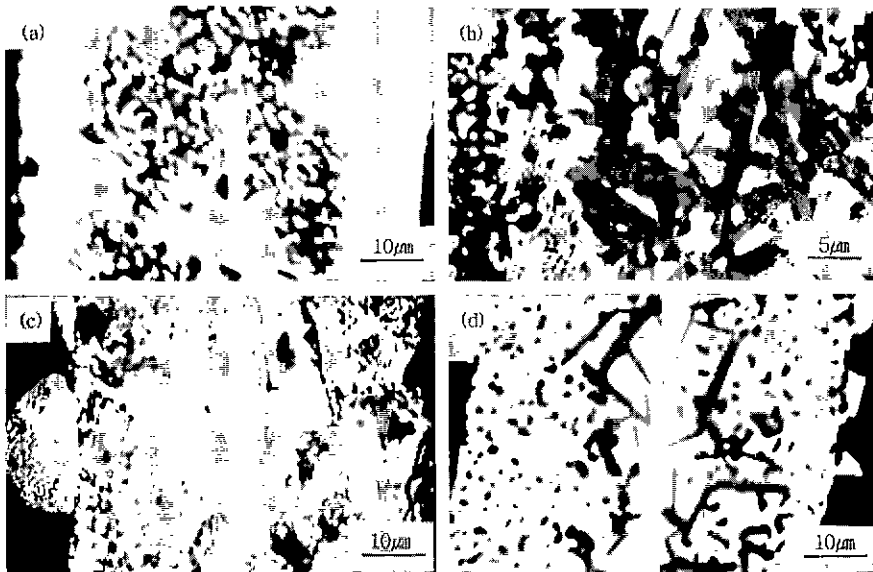


Fig. 6. Backscattered electron(BSE) micrographs, showing the longitudinal cross-section microstructures of ribbons treated at 885°C (a) YbBa_2Cu_3 , (b) $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{Ag}_5$, (c) $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{Ag}_{12}$ and (d) $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{Ag}_{16}$.

산화된 리본을 층으로, 쌓아 두께 25 μm 의 은 판으로 쌓았다. 이 쌓 리본과 약 3개의 산화된 리본을, 1-2-3상이 형성되는 산소 압력과 온도 조건인, 1기압의 흐르는 산소 하에서 885°C로 미리 가열된 수직 관상로에 장입하여 100시간동안 열처리한 후 공냉시켰다(제1고온 열처리).

은 판으로 쌓 다층 리본은 steel die 사이에 수평으로 놓고 PR-22 Pneumatic Mounting Press를 사용하여 560 MPa의 압력으로 160°C에서 1분동안 수직 방향의 압력을 가하였다. Fig. 7은 프레스를 사용한 압축 접착 과정을 개략적으로 보여주고 있다. 이렇게 압축 접착된 리본은 매끈하고 빛나는 표면과 균일한 두께를 가진 평평한 다층 시편이 되었다.

이 압축 과정에 의해서 리본 내의 초전도 산화물이 깨어지고 균열이 생겼을 것이므로, 초전도상의 연결을 위하여 다시 고온 열처리하였다. 이 다층 시편과 약 3개의 리본을 다시 885°C 흐르는 산소 1기압하에서 100시간 동안 열처리한 후 공냉시켰다(제2 고온 열처리).

시편들은 또 600°C로 미리 가열된 수직 관상로에 넣어 흐르는 산소 1기압하에서 12시간동안 유지시키고, 450°C로 냉각시켜 흐르는 산소 1기압하에서 24시간 유지시켰다.

Fig. 8은 앞에 설명한 공정으로 다층 시편 $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{Ag}_5$, $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{Ag}_{12}$, $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{Ag}_{16}$ 그리고 $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{Ag}_{53}$ 의 종축 방향 단면 미세 구조를 보여주는 SEM 사진이다. 막대 모양의 회색 상이 1-2-3 초전도상인데, 잘 연결되어 있지 않으나 약간의 집합조직을 나타낸다.

$\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{Ag}_{16}$ 다층 시편은 180 A/cm^2 의 임계 전류 밀도를 나타내었으며, $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{Ag}_{12}$ 다층 시편은 매우 작은 J_c 를 나타내었다. $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{Ag}_5$ 다층 시편은 다른 다층 시편에 비해 비교적 많은 1-2-3 초전도상을 가지고 있으나 J_c 가 영이었으며 이 시편에서는 많은 균열이 관

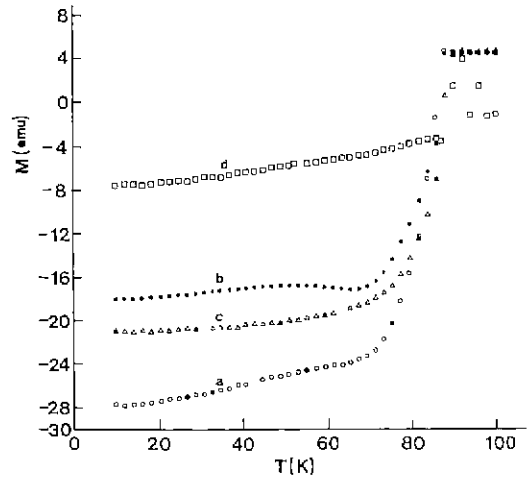


Fig. 9. Variation of longitudinal magnetic moment with temperature in the magnetic field of 30 Gauss for multilayered (a) $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{Ag}_5$, (b) $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{Ag}_{12}$, (c) $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{Ag}_{16}$ and (d) $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{Ag}_{53}$.

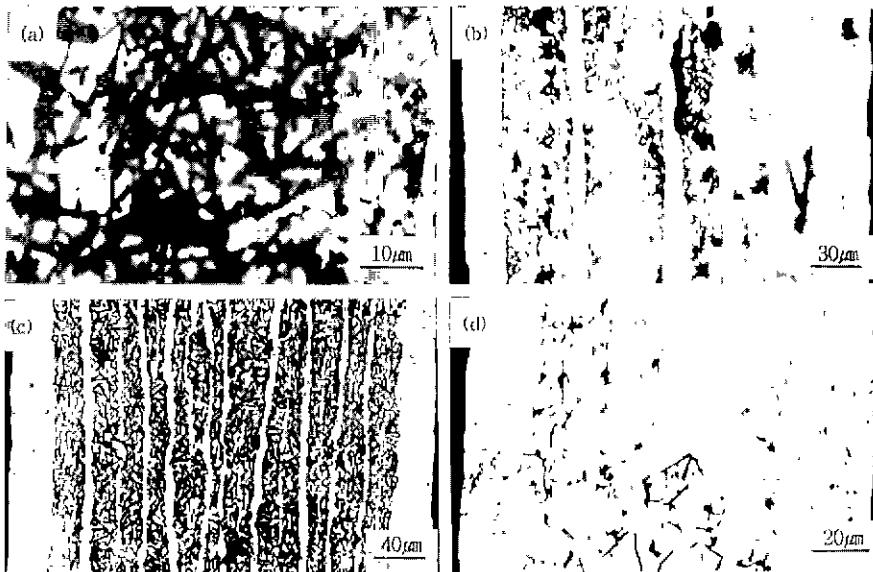


Fig. 8. Backscattered electron(BSE) micrographs, showing the longitudinal cross-section microstructures of multilayered (a) $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{Ag}_5$, (b) $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{Ag}_{12}$ (c) $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{Ag}_{16}$ and (d) $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{Ag}_{53}$.

Table 3. Onset and Offset Critical Temperatures (T_{on} and T_{off}) of the Multilayered Specimens

Specimens	T_{on} (K)	T_{off} (K)
YbBa ₂ Cu ₃ Ag ₅	88	65
YBa ₂ Cu ₃ Ag ₁₂	88	68
YbBa ₂ Cu ₃ Ag ₁₆	90	65
YbBa ₂ Cu ₃ Ag ₅₃	90	65

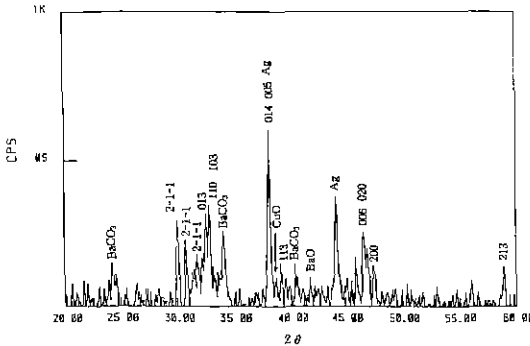


Fig. 10. X-ray diffraction spectrum of the multilayered YbBa₂Cu₃Ag₁₆ specimen.

찰되었다. YbBa₂Cu₃Ag₅₃ 다층 시편에서는 매우 적은 1-2-3상이 형성되었다. 초전도 Yb-Ba-Cu 산화물은 단단하고 깨지기 쉬운 것으로 생각되며 이는 기계적인 변형을 잘 일어나지 않게 한다. 이는 또 연결성을 나쁘게 하며 열처리 후에 약한 집합조직을 나타내게 한다. 그 결과 다층 시편들이 J_c 가 영이거나 작은 값을 나타내는 것으로 생각된다. Yb-Ba-Cu/Ag 리본들 중에서 YbBa₂Cu₃Ag₁₆ 리본이 프레스를 사용한 변형에 의해서 향상된 J_c 를 가지며 집합조직을 나타내는 초전도 산화물을 만들 수 있는 적절한 조성의 리본으로 판단된다.

Fig. 9은 Fig. 8의 다층 시편에 대해서, 30 gauss의 자기장 10~100K 온도 범위에서 온도에 따라 종방향 자기 모멘트가 변하는 양상을 보여 주고 있다. YbBa₂Cu₃Ag₅₃ 다층 시편의 data point는 90K 이상에서 흩어져 있다. 이는 시편이 극히 적은 양의 1-2-3상을 포함하기 때문에 일어난 현상이라 생각된다.

Table 3는 다층 시편들의 개시 및 종료 임계 온도를 보여 주고 있다. 개시 임계 온도 T_{on} 은 88~90 K로 측정되었다.

1-2-3상이 집합조직을 나타내는 정도를 조사하기 위하여 시편의 종방향과 횡방향의 모멘트의 비를 측정하였다. YbBa₂Cu₃Ag₁₆ 다층 시편의 종방향과 횡방향의 자기 모멘트의 비는 온도 10 K에서 1.68로 측정되었는데, 이는 이 시편이 약간의 집합조직을 나타냄을 보여준다.

Fig. 10은 YbBa₂Cu₃Ag₁₆ 다층 시편의 X-선 회절 pattern을 보여 주고 있다. 이 시편은 산화 후에 다음 과정을 두 번 거쳐 준비되었다: 제1 고온 열처리+압축+제2 고온 열처리+저온 열처리(oxygenation). 이 시편은 877~904°C에서 12~24시간 유지되었고, 리본은 160°C에서 1분 동안 320~540 MPa의 압력으로 압축되었다. X-선 회절 pattern은 1-2-3상 회절선을 보여 주는데, 2-1-1, BaO, BaCO₃, CuO, Ag 회절선도 나타난다. BaCO₃는 Ba와 공기중의 CO₂가 반응하여 형성된 것으로 판단된다.

4. 결 론

용체방사법으로 제작한 YbBa₂Cu₃Ag_x($x=0, 5, 12, 16$ and 53) 예비 합금 리본을 263~330°C에서 산화시킨 후, 1기압의 흐르는 산소하에서 820°C, 850°C 그리고 885°C에서 열처리하였다. 820°C, 855°C 그리고 885°C에서 열처리한 리본들에는, 1-2-4상(YbBa₂Cu₄O₈), 2-4-7상(Yb₂Ba₄Cu₇O_{15.6}), 그리고 1-2-3상(YbBa₂Cu₇O_{7.6})이 각각 형성되었다. 1-2-4상은 찌그러진 구 혹은 타원체 형을 이루고 있었으며, 2-4-7상과 1-2-3상은 막대(bar)모양을 이루고 있었다. 모든 리본은 영 저항 77 K에서 임계 전류 밀도(J_c)가 영을 나타내었다. 1-2-3상이 막대 모양을 이루고 있고, 3상 중에서 가장 높은 임계 온도를 가지고 있는 점을 고려하여, 프레스 변형에 의해, 885°C에서 열처리한 리본의 임계 전류 밀도를 증가시키려는 실험을 하였다. 약 10개의 리본을 층으로 쌓아 프레스로 압축·접착시켜 다층 시편을 제작하였다. 1-2-3상들은 모든 리본에서 집합조직을 나타내지 않았으나, 다층 시편들에서는 약간의 집합조직을 나타내었다. 다층 시편 중에서 YbBa₂Cu₃Ag₁₆ 시편이 180 A/cm²의 임계 전류 밀도를 나타내었다. 여러 리본들 중에서 YbBa₂Cu₃Ag₁₆ 리본이 프레스에 의한 변형으로 집합조직을 가지게 함으로써, 향상된 J_c 를 가진 초전도 산화물을 만들 수 있는 적절한 조성을 가지고 있다. YbBa₂Cu₃Ag_x($x=5, 12, 16$ and 53) 다층 시편의 개시 임계 온도(T_{on})는 88~90 K이었다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 교육부 신소재분야 학술연구조성비(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1996)에 의해 이루어졌습니다. 교육부의 연구지원에 감사드립니다.

REFERENCES

1. C.W. Chu, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao and Z.J.

- Huang, Science 235, 567 (1987).
2. T. Kogure, A.J. Otis and J.B. Vander Sande. Physica C 157, 159 (1989).
 3. A. Ourmazd, J.A. Renschler, J.C.H. Spence, M.R. Graham, D.W. Johnson Jr. and W.W. Rhodes, Nature 327, 308 (1987)
 4. H.W. Zandbergen, R. Gronsky, K. Wang and G. Thomas, Nature 331, 596 (1988).
 5. A.F. Marshall, R.W. Barton, K. Char, A. Kapitulnik, B. Oh, R.H. Hammond and S.S. Laderman, Phys. Rev. B37, 9353 (1988).
 6. T. Kogure, R. Kontra and J.B. Vander Sande. Physica C 156, 35 (1988).
 7. T. Kogure, R. Kontra, G.J. Yurek and J.B. Vander Sande, Physica C 156, 45 (1988).
 8. P. Bordet, C. Chaillout, J. Chenavas, J.L. Hodcau, M. Marezio, J.Karpinski and E. Kaldis, Nature 334, 596 (1988).
 9. D.J. Li, H. Shibahara, J.P. Zhang, L.D. Marks, H.O. Marcy and S. Song, Physica C 156, 201 (1988).
 10. M.L. Mandich et al., Phys. Rev. B38, 5031 (1988).
 11. J. Kwo et al., Appl. Phys. Lett. 52, 1625 (1988).
 12. J. Karpinski, E. Kaldis, E. Jilek, S. Rusiecki and B. Bucher, Nature 336, 660 (1988)
 13. J. Karpinski, E. Kaldis, S. Rusiecki and E. Jilek, J. Less-Common Met. 150, 129 (1989)
 14. D.E. Morris, D.K. Narwankar and A.P.B. Sinha, Physica C 169, 7 (1990).
 15. D.E. Morris, N.G. Asmar, J.H. Nickel, R.L. Sid, J.Y. T. Wei and J.E. Post. Physica C 159, 287 (1989)
 16. A. Otto, R. Kontra and J.B. Vander Sande, Physica C 190, 581 (1992).
 17. A. Otto. Ph.D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, February, 1991
 18. T. Rosenquist, Principles of Extractive Metallurgy, McGraw-Hill Book Co, U.S.A, pp.516-519. 1974.
 19. K.A. Gschneider, Jr., J. Less-Common Met 17, 13 (1969)