

# 고온초전도 기술개발

Development of High- $T_c$   
Superconductivity Technology

TI-1223상 고온초전도선재 개발연구  
Research and Development of High- $T_c$   
Superconducting TI-1223 Wires

연 구 기 관  
재단법인 한국전기연구소

과 학 기 술 처

# 제 출 문

## 과학기술처 장관 귀하

본 보고서를 “고온초전도 기술 개발” 과제의 세부과제 “고온초전도 장선 개발 연구”의 위탁과제 “Tl-1223상 고온초전도선재 개발 연구”의 1995년도 (2차년도) 최종보고서로 제출합니다

1996 4 30.

주관연구기관명 : 한국표준과학연구원

총괄연구책임자 : 박 종 철

협동연구기관명 : 한국기계연구원

협동연구책임자 : 정 형 식

위탁연구기관명 : 한국전기연구소

위탁연구책임자 : 정 대 영

연구원 :

김 형 식      손 명 환

한 세 원      김 봉 서

손 영 국      김 영 철

김 형 욱      김 봉 준

# 요 약 문

## I. 제 목

Tl-1223상 고온초전도선재 개발 연구

## II. 연구개발의 목적 및 중요성

송전케이블 및 자기공명영상기(MRI), (초)고자장발생 자석, 에너지저장장치(SMES) 등의 시스템에 고온초전도체를 응용하고자 이들 대규모 전력응용 시스템을 고온초전도화하는데 있어서 필수적인 기본소재인 77 K와 고자장 하에서  $10^{4\sim 5}$  A/cm<sup>2</sup>의 임계전류밀도( $J_c$ )를 갖는 Tl-1223상 고온초전도선재를 개발하고자 하였다

본 연구를 성공적으로 수행하여 개발할 우수한 특성을 갖는 고온초전도 선재는 기존 대규모전력기기들을 고효율화 및 소형화, 경량화, 단순화, compact화, 경제성 향상, 범용화할 수 있어 전기에너지의 사용 효율 향상과 아울러 막대한 국내시장의 보호와 아울러 크나큰 수출 증대를 꾀할 수 있어 국가의 경제적인 부 증대에 크게 이바지할 것이다.

## III. 연구개발의 내용 및 범위

### 1. 여러가지 조성에서의 Tl-1223/Ag 복합선재 제조 연구

- 1)  $(Tl_{0.93}Bi_{0.22})(Sr_{1.6}Ba_{0.4})Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 에서의 Tl-1223/Ag 복합선재 제조 연구

- 열 · 기계적 가공공정에 따른  $J_c$  및 상 관계, 미세조직 변화 연구
- 선재 두께에 따른  $J_c$  변화 연구

2)  $(Tl_{0.6}Pb_{0.5})(Sr_{1.6}Ba_{0.4})Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 에서의 Tl-1223/Ag 복합선재 제조 연구

- 열처리 온도에 따른  $J_c$  변화 연구

3)  $(Tl_{0.6+x}Pb_{0.2}Bi_{0.2})(Sr_{1.8}Ba_{0.2})Ca_{2+y}Cu_3O_{9+z}$  ( $x=0$  또는  $0.2$ ) 조성에서의 Tl-1223/Ag 복합선재 제조 연구

- Bulk에서의 명목조성에 따른 최적 열처리 온도 연구
  - 열 · 기계적 처리공정에 따른 상 관계 및 미세조직 변화 연구
- 일정시간 열처리된 precursor 분말을 사용한 Tl-1223/Ag 복합선재 제조 연구
  - 열 · 기계적 처리공정에 따른  $J_c$  및 상 관계, 미세조직 변화 연구
- Tl이 과량 첨가된 precursor 분말과 이단계반응법을 사용한 Tl-1223/Ag 복합선재 제조 연구
  - 열 · 기계적 처리공정에 따른  $J_c$  및 상 관계, 미세조직 변화 연구

2. Tl-1223상 고온초전도선재의 장선화 연구

- 장척 선재의 전기적 특성의 균일성 변화 연구

3. Tl-1223상 고온초전도 다심선재 제조 연구

1) 19심 Tl-1223상 고온초전도선재 제조 연구

- 기계적 가공공정에 따른 선재 균일성 연구
- 열처리공정에 따른  $J_c$  연구

2) 361심 Tl-1223상 고온초전도선재 제조 연구

- 기계적 가공공정에 따른 선재 균일성 연구
- 열처리공정에 따른  $J_c$  연구

4. (Tl,Bi,Pb)(Sr,Ba)Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> tape의 자기적 특성과 미세구조 연구

- 1) 조성에 따른 irreversible line 의 변화 연구와 자화  $J_c$ 의 온도 및 자장 의존성 연구
- 2) 고분해능 투과전자현미경을 이용한 Tl-1223 tape의 미세구조 연구

5. (Tl<sub>0.5</sub>Pb<sub>0.5</sub>)Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>의 vortex 요동에 의한 초전도 특성상수 연구

#### IV. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

상술한 연구들을 수행한 결과  $10^4\text{A/cm}^2$ 의  $J_c$ 를 갖는 장척 선재와  $5,000\text{A/cm}^2$ 의  $J_c$ 를 갖는 장척 19-심 선재를 제조하였할 수 있었고, grain-texturing의 높은 가능성이 있는 조성을 발견하여 이 새로 발견한 조성의 자기적 특성 또한 다른 조성에 비하여 3배나 우수하다는 사실을 확인하였으며, 일반적인 Tl-1223/Ag 선재의  $J_c$ 가 왜 낮은가 하는 이유와 여러가지 미세조직적 특징을 발견하였다. 향후 이 연구결과를 더 높은  $J_c$ 와 우수한 자기적 특성을 동시에 갖는 장척 다심선재를 개발하기 위한 유용한 자료로 활용할 계획이다. 3단계 최종 단계에서는 길이 10m,  $10^4\text{A/cm}^2$ 급의 선재를 제조하여 궁극적으로 prototype의 고온초전도자석을 제작하여 고온초전도선재를 대규모전력기기에 응용하는 실제적 예를 증명하고자 한다. 실제로 상술한 연구목표의 달성을 위해서는 현재보다는 몇 배 더 큰 경제적 지원이 요구된다.

여 백

# SUMMARY

## I. Title

Research and development of high- $T_c$  superconducting Tl-1223 wires

## II. Objective and Importance

It was aimed to prepare high- $T_c$  superconducting Tl-1223 wires with  $J_c$  of  $10^{4-5}$  A/cm<sup>2</sup> at 77K and high magnetic fields to be substituted for low- $T_c$  superconducting wires, and to apply them in fabrication of high- $T_c$  superconducting magnets with high economical and operational efficiencies which are essential parts of large-scale high-energy-density superconducting machinery such as superconducting power transmission lines, magnetic resonance imaging (MRI), high field generating magnets, superconducting magnetic energy storage (SMES), etc.

Development of the high- $T_c$  superconducting wires with high  $J_c$  at 77K and high fields resulting from a successful performance of the present research, will provide an essential component and then an opportunity to study large-scale high- $T_c$  superconducting systems mentioned above, and finally result in enhanced economical and operational efficiencies of the systems. Therefore successful performance

of this project will result in the establishment of the essential and fundamental technologies for flourishing the superconductivity-related industries, and the tremendous profits in technological, industrial and economical aspects

### III. Contents and Their Sphere

#### 1. Preparation of Tl-1223/Ag composite tapes using various compositions

- 1) Preparation of Tl-1223/Ag composite tapes in  $(\text{Tl}_{0.93}\text{Bi}_{0.22})(\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4})\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+\delta}$  nominal composition
  - Changes in  $J_c$ , phase relation and microstructure with thermo-mechanical process
  - Variation of  $J_c$  with tape thickness
  
- 2) Preparation of Tl-1223/Ag composite Tapes in  $(\text{Tl}_{0.6}\text{Bi}_{1.5})(\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4})\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+\delta}$  nominal composition
  - Variation of  $J_c$  with heat-treatment temperature
  
- 3) Preparation of Tl-1223/Ag composite tapes in  $(\text{Tl}_{0.6+x}\text{Pb}_{0.2}\text{Bi}_{1.2})(\text{Sr}_{1.8}\text{Ba}_{0.2})\text{Ca}_{2+y}\text{Cu}_3\text{O}_{9+z}$  ( $x=0$  or  $0.2$ ) nominal composition
  - Studies of optimum heat-treatment temperature for preparation of polycrystalline bulk
  - Changes in phase relation and microstructure with heat-treatment temperature



- Preparation of Tl-1223/Ag composite tapes using precursor powders containing Tl-1223 phase
  - Changes in  $J_c$ , phase relation and microstructure with thermo-mechanical process
- Preparation of Tl-1223/Ag composite tapes using precursor powders containing excess Tl and the two-step reaction method
  - Changes in  $J_c$ , phase relation and microstructure with thermo-mechanical process

## 2. Preparation of long Tl-1223/Ag composite tapes

- Studies on uniformity of  $J_c$  in long tapes

## 3. Preparation of long multi-filamentary Tl-1223/Ag composite tapes

### 1) Preparation of long 19-filamentary Tl-1223/Ag composite tapes

- Changes in tape uniformity with mechanical processing
- Changes in  $J_c$  with heat-treatment process

### 2) Preparation of long 361-filamentary Tl-1223/Ag composite tapes

- Changes in tape uniformity with mechanical processing
- Changes in  $J_c$  with heat-treatment process

4. Magnetic properties and microstructures of (Tl,Bi,Pb)(Sr,Ba)Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> composite tapes

1) Studies on change in irreversible line and dependence of magnetization  $J_c$  on field and temperature with composition

2) Studies on microstructures of Tl-1223 tape using high-resolution transmission electron microscope

5. Superconducting characteristic parameters due to vortex fluctuation in (Tl<sub>0.5</sub>Pb<sub>0.5</sub>)Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>

#### IV. Results and Opinion in Utilizing the Results

As results of studies mentioned above, the authors could prepare long Tl-1223/Ag mono-core tape with  $J_c$  of  $10^4$  A/cm<sup>2</sup> and 19-filamentary tape with  $J_c$  of 5,000 A/cm<sup>2</sup> at 77K and 0T. They also found a composition resulting in grain-texturing, in which the magnetization  $J_c$  was enhanced by three times compared to others, and microstructural evidences for the reason why  $J_c$ 's in Tl-1223/Ag tapes are relatively low compared to Bi-based superconducting tapes. On the basis of the above findings, they will attempt to prepare the tapes with higher  $J_c$ 's and enhanced magnetic properties. Next year they hope to prepare high- $T_c$  superconducting magnet using the tapes. For the purpose, they need more financial support.

# CONTENTS

Chap. 1	Introduction .....	17
	References .....	24
Chap. 2	Preparation of Tl-1223/Ag Composite Tapes in $(\text{Tl}_{0.93}\text{Bi}_{0.22})$ $(\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4})\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+\delta}$ Nominal Composition .....	27
	Sec. 2-1. Experimental .....	27
	Sec. 2-2. Results and Discussion .....	28
	Sec. 2-3. Conclusion .....	40
Chap. 3	Preparation of Tl-1223/Ag Composite Tapes in $(\text{Tl}_{0.6}\text{Bi}_{0.5})$ $(\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4})\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+\delta}$ Nominal Composition .....	44
	Sec. 3-1. Experimental .....	44
	Sec. 3-2. Results and Discussion .....	44
	Sec. 3-3. Conclusion .....	47
Chap. 4	Preparation of Tl-1223/Ag Composite Tapes in $(\text{Tl}_{0.6+x}\text{Pb}_{0.2}\text{Bi}_{0.2})(\text{Sr}_{1.8}\text{Ba}_{0.2})\text{Ca}_{2+y}\text{Cu}_3\text{O}_{9+z}$ ( $x=0$ or $0.2$ ) Nominal Composition .....	48

<b>Sec 4-1. Studies of Optimum Heat-treatment Temperature for Preparation of Polycrystalline Bulk .....</b>	<b>48</b>
4-1-1. Introduction .....	48
4-1-2. Experimental .....	48
4-1-3. Results and Discussion .....	50
<b>Sec. 4-2 Preparation of Tl-1223/Ag Composite Tapes .....</b>	<b>57</b>
4-2-1. Introduction .....	57
4-2-2. Preparation of Tl-1223/Ag Composite Tapes Using Precursor Powders Containing Tl-1223 Phase .....	58
4-2-3. Preparation of Tl-1223/Ag Composite Tapes Using Precursor Powders Containing Excess Tl and Two- step Reaction Method .....	71
<b>References .....</b>	<b>95</b>
<b>Chap. 5 Preparation of Long Tl-1223/Ag Composite Tapes ...</b>	<b>96</b>
<b>Sec. 5-1. Introduction .....</b>	<b>96</b>
<b>Sec. 5-2. Experimental .....</b>	<b>96</b>
<b>Sec. 5-3. Results and Discussion .....</b>	<b>97</b>

<b>Chap. 6</b>	<b>Preparation of Long Multi-filamentary Tl-1223/Ag Composite Tapes</b>	100
Sec. 6-1.	Introduction	100
Sec. 6-2.	Preparation of long 19-filamentary Tl-1223/Ag composite tapes	100
6-2-1.	Experimental	100
6-2-2.	Results and discussion	101
Sec. 6-3.	Preparation of long 361-filamentary Tl-1223/Ag composite tapes	110
6-3-1.	Experimental	110
6-3-2.	Results and discussion	110
<b>Chap. 7</b>	<b>Magnetic Properties and Microstructures of (Tl,Bi,Pb)(Sr,Ba)Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> Composite Tapes</b>	114
Sec. 7-1.	Introduction	114
Sec. 7-2.	Experimental	115
Sec. 7-3.	Results and discussion	116
Sec. 7-4.	Conclusion	126
References		130

<b>Chap. 8 Superconducting Characteristic Parameters due to Vortex Fluctuation in <math>(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y</math></b> .....	131
<b>Sec. 8-1. Introduction</b> .....	131
<b>Sec. 8-2. Experimental</b> .....	132
<b>Sec. 8-3. Results and discussion</b> .....	133
<b>Sec. 8-4. Conclusion</b> .....	143
<b>References</b> .....	144

# 목 차

제 1 장 서 론 .....	17
참 고 문 헌 .....	24
제 2 장 명목조성 $(\text{Tl}_{0.93}\text{Bi}_{0.22})(\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4})\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+\delta}$ 에서의 TI-1223/Ag 복합선재 제조 연구 .....	27
제 2-1 절 실험 .....	27
제 2-2 절 결과 및 논의 .....	28
제 2-3 절 결론 .....	40
제 3 장 명목조성 $(\text{Tl}_{0.6}\text{Pb}_{0.5})(\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4})\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+\delta}$ 에서의 TI-1223/Ag 복합선재 제조 연구 .....	44
제 3-1 절 실험 .....	44
제 3-2 절 결과 및 논의 .....	44
제 3-3 절 결론 .....	47
제 4 장 $\text{Tl}_{0.6+x}\text{Pb}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Ca}_{2+y}\text{Cu}_3\text{O}_{9+z}$ ( $x=0$ 또는 $0.2$ ) 조성에서의 TI-1223/Ag 복합선재 제조 연구 .....	48
제 4-1 절 Bulk에서의 명목조성에 따른 최적 열처리 온도 연구 .....	48

4-1-1. 서 론 .....	48
4-1-2. 실 험 .....	48
4-1-3. 결과 및 논의 .....	50
<b>제 4-2 절 Tl-1223/Ag 복합선재 제조 연구 .....</b>	<b>57</b>
4-2-1. 서 론 .....	57
4-2-2. 일정시간 열처리된 precursor 분말을 사용한 Tl-1223/Ag 복합선재 제조 연구 .....	58
4-2-3. Tl이 과량 첨가된 precursor 분말과 이단계반응법을 사용한 Tl-1223/Ag 복합선재 제조 연구 .....	71
<b>참 고 문 헌 .....</b>	<b>95</b>
<b>제 5 장 Tl-1223상 고온초전도선재의 장산화 연구 .....</b>	<b>96</b>
제 5-1 절 서 론 .....	96
제 5-2 절 실 험 .....	96
제 5-3 절 결과 및 논의 .....	97
<b>제 6 장 Tl-1223상 고온초전도 다심선재 제조 연구 .....</b>	<b>100</b>
제 6-1 절 서 론 .....	100
제 6-2 절 19심 Tl-1223상 고온초전도선재 제조 연구 .....	100
6-2-1. 실 험 .....	100



6-2-2. 결과 및 논의 .....	101
제 6-3 절 361심 Tl-1223상 고온초전도선재 제조 연구 .....	110
6-3-1. 실험 .....	110
6-3-2. 결과 및 논의 .....	110
제 7 장 (Tl,Bi,Pb)(Sr,Ba)Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> tape의 자기적 특성과 미세구조 .....	114
제 7-1 절 서론 .....	114
제 7-2 절 실험 .....	115
제 7-3 절 결과 및 논의 .....	116
제 7-4 절 결론 .....	126
참고문헌 .....	130
제 8 장 (Tl <sub>0.5</sub> Pb <sub>0.5</sub> )Sr <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> 의 vortex 요동에 의한 초전도 특성상수 .....	131
제 8-1 절 서론 .....	131
제 8-2 절 실험 .....	132
제 8-3 절 결과 및 논의 .....	133
제 8-4 절 결론 .....	143
참고문헌 .....	144

여 백

# 제 1 장 서 론

Bednorz와 Muller [1]가 초전도전이온도 30K 이상을 가진 La-Ba-Cu-O 계 고온 초전도산화물을 발견한 이래로, 세계의 많은 연구자들이 고온초전도메카니즘의 이해와 훨씬 더 높은 전이온도를 갖는 새로운 물질을 찾으려는 노력을 계속하여 왔다. 그리하여 그림 1-1에서 보여주는 바와 같이 액체질소온도인 77K 이상에서 초전도성을 나타내는 Y-Ba-Cu-O계 [2], Bi-Sr-Ca-Cu-O계 [3], Tl-Ba-Ca-Cu-O계 [4], Hg-Ba-Ca-Cu-O계 [5,6] 고온초전도체가 발견되었다.

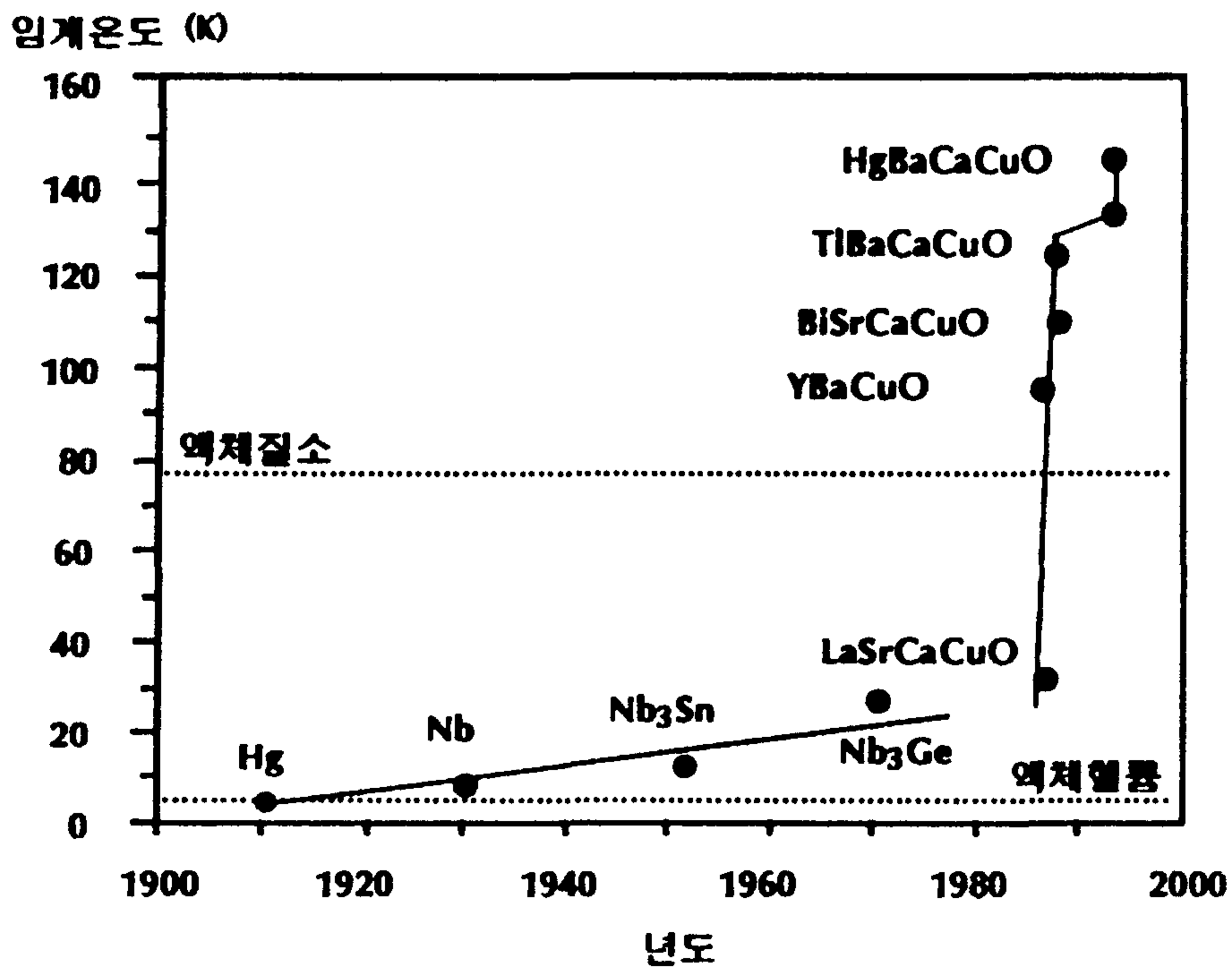


그림 1-1. 초전도체의 임계온도 상승 현황.

고온초전도체가 발견된 이후 이 고온초전도체를 송전선과 이화학실험용 자석, 그리고 고자장발생 자석을 근간으로 하는 자기공명영상촬영기 (MRI), 자기공명 분석기 (NMR), 초전도에너지저장장치 (SMES), 초전도자기부상열차 (SMLT), 핵융합반응로, MHD 발전, 전자추진선박, 자기분리장치, 초전도발전기, 변압기, 모터 등의 초전도 대규모응용기기에 적용·실용화하기 위한 고온초전도선재의 제조에 관한 수많은 연구보고가 있었다. 고온초전도체를 상술한 응용시스템에 실제로 적용하기 위해서는 고자장하에서도 대전류통전능력을 가지면서 기계적 휨성과 강도가 우수한 선재로 개발하여야 한다. 그러나 고온초전도체는 산화물 고유의 취성을 가지고 있어 그 기계적 성질이 열등하고, 고온초전도입자간의 약결합과 매우 낮은 자속고정에너지 (magnetic flux pinning energy)에 의하여 그  $J_c$ 가 낮아지는 등의 실용화를 위한 선재로 개발되기 위해서는 극복해야 할 여러가지 단점을 가지고 있다. 그러나 이러한 단점들은 그 동안의 세계적인 연구개발 노력에 의하여 기술적으로 해결하고 있는 실정이다. 약결합은 (부분)용융성장 또는 소성변형유도배열법 등을 사용하여 고온초전도입자가 방향적으로 잘 배열된 치밀한 미세조직을 얻음으로써 극복하고 있으며, 낮은 고정에너지는 결함 (defect)과 같은 고정점 (pinning center)을 고온초전도입자 내에 균일하게 분산시킴으로써 극복하고 있으며, 기계적 특성은 고온초전도체를 기계적 특성이 우수한 금속과 결합시킨 복합선재로 제조함으로써 극복하고 있다.

지금까지 개발된 여러가지 선재 제조방법중 기계적 특성과 고온초전도 입자의 일방향배열성, 그리고 미세조직의 치밀화를 동시에 향상시킬 수 있는 가장 효과적이면서도 간단한 방법이 분말충진법인데, 이 방법의 두가지 중요한 특성은 첫째, 피복재가 내부의 고온초전도체에 대하여 화학적으로 안정하여야 하여야 하는데 현재까지 알려진 바로는 Ag만이 고온초전도체에 대하여 안정한 것으로 알려져 있다. 둘째, 피복재 내부에 들어가는 고온초전도체의 고온초전도상의 생성 및 성장온도가 피복재의 용점보다 많이 낮아야 한다는 점인데, 이러한 열처리

온도의 제한 때문에 Bi-2223상 및 Bi-2212상, Tl-1223상 고온초전도선재만이 이 방법으로 제조가 가능하고, 용융성장법을 사용하는 Y-123상 선재의 제조는 불가능하다. 현재 이 방법을 사용함으로써 우수한 기계적 특성과 아울러 77K에서 최고 7만A/cm<sup>2</sup>의 임계전류밀도 ( $J_c$ )를 갖는 Bi-2223상 단축선재를 실험실에서 제조되고 있어, 이들 선재의 실용화가 가까운 미래에 실현될 것으로 예상하고 있다.

고온초전도선재의  $J_c$ 와 그리고 사용가능 온도와 자장의 한계는 고온초전도체 고유의 낮은 고정에너지에 의하여 비롯되는 비가역선 (irreversible line)의 위치에 의하여 제한되는 것으로 알려져 있다. 현재까지 알려진 바에 의하면 고온초전도체의 고정에너지 또는 비가역선의 위치는 그림 1-2에서 보여주는 바와

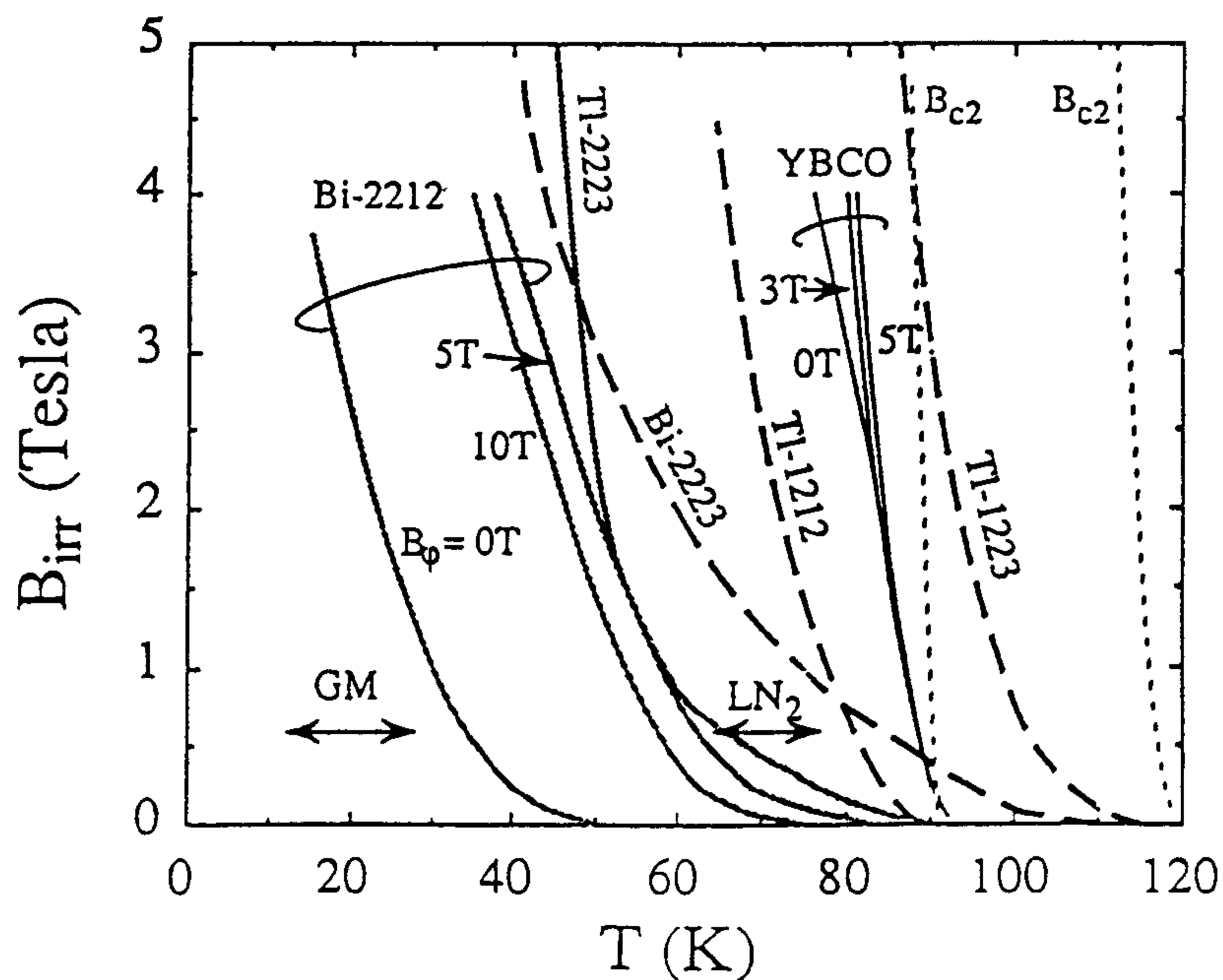


그림 1-2. 각종 고온초전도체들의 비가역선 [7].

같이 Y-123, Tl-1223, Bi-2223, Tl-2223, Bi-2212, Tl-2212의 순으로 낮아진다 [7] 그러므로 고정에너지가 가장 큰 Y-123 선재가 가장 실용화 가능성이 큰 선재로 사료되지만, 이 Y-123 선재는 상술한 바와 같이 분말충진법에 의한 제조가 불가능하여 그 다음으로 고정에너지가 높은 Tl-1223상 선재의 실용화 가능성이 가장 높다 현재까지 알려진 바에 의하면 Bi-2212상 및 Bi-2223상 선재는 20K에서, Tl-1223상 선재는 40K 부근에서 운전되는 전력 시스템에 사용될 수 있을 것으로 예상하고 있다

현재 분말충진법을 사용하여 Bi-2212상에서는 3만A/cm<sup>2</sup>의 J<sub>c</sub>를, Bi-2223상에서는 7만A/cm<sup>2</sup>의 J<sub>c</sub>를 갖는 선재를 제조하고 있다 Tl-1223상에서는 상술한 비가역선의 위치를 고려할 때 Tl-1223/Ag 선재의 J<sub>c</sub>가 매우 높을 것으로 기대되지만, Tl-1223/Ag 선재 코아의 미세조직이 치밀하지 못하고 Tl-1223상 입자의 일방향 배열성이 열등하여 최고 3만A/cm<sup>2</sup> [8], 통상적으로는 1~2만 A/cm<sup>2</sup>의 비교적 낮은 J<sub>c</sub>를 갖는 단척선재를 제조하고 있다 [9-20] 만일 Tl-1223상 선재에서의 치밀화 문제와 입자의 일방향배열성 문제를 해결한다면 가까운 장래에 상용 자장이 1T인 자기공명영상기(MRI)를 위한 77K-운전 초전도자석 등의 실용화가 가능할 것으로 기대하고 있다.

PIT법으로 선재를 제조할 경우 Ag-tube에 충전하는 precursor 분말은 연구 기관과 사용하고자 하는 고온초전도체에 따라 다르다 본 연구에서의 논의 대상인 Tl-1223상 복합선재의 경우 통상적으로 사용하는 방법과 같이 Tl-1223상을 약간 함유한 precursor 분말을 Ag-tube에 충전하거나, Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와/또는 PbO)의 높은 온도에서의 심한 휘발성 때문에 먼저 Ba (또는 Sr)-Ca-Cu-O 화합물을 제조하여 미분쇄한 후 Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와/또는 PbO)를 함께 섞어서 Ag-tube에 충전하는 2단계 반응법을 사용하고 있는데, 근래에 와서는 후자를 많이 사용하고 있다

Tl-계 초전도선재 제조의 세계적 연구동향을 살펴보면, 그 연구는 미국과 영국 그리고 일본에서 많이 행하고 있는데, 사용한 분말의 조성은 연구기관에 따라 각

각 다르다. 그 조성과 수송임계밀도에 대해 표 1-1에 정리하였다. 그 중에서 Ren과 Wang [20]과 Miller 등 [21]은 77K와 0T에서  $10^4 \text{A/cm}^2$ 의 수송임계 전류밀도를 나타내는 은피복된  $(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})(\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4})\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ 의 균일하고 휘성이 좋은 길이 24m의 초전도 테이프를 만들었다 Tl 자리에 Bi가 부분적으로 치환된 초전도체는 Tl 대신에 Pb가 부분적으로 치환된 초전도체와 비교해 볼 때 1223상의 생성에 있어서 크게 향상 되었고  $\text{Tl}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Sr}_{2-y}\text{Ba}_y\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-\delta}$

표 1-1. Tl-1223/Ag 고온초전도선재의 연구개발현황.

조성	$J_{cm}(\text{A/cm}^2)$ (77K & 1T)	$J_{ct}(\text{A/cm}^2)$ (77K & 0T)	연구기관
$(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$	$1.24 \times 10^5$	$4.5 \times 10^3$	Cambridge대학
$(\text{Tl}_{0.6}\text{Pb}_{0.2}\text{Bi}_{0.2})(\text{Sr}_{1.8}\text{Ba}_{0.2})\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+x}$	$6.5 \times 10^4$	$5.6 \times 10^3$	Southampton대학, UK
$\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+x}$	-	$5 \times 10^3$	Argonne 국립연구소
$\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+x}$	-	$6.2 \times 10^3$ (75K, 0T)	Los Alamos 국립연구소
$(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})(\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4})\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+x}$	$4.3 \times 10^4$	$1.8 \times 10^4$	Hitachi
$(\text{Tl}_{0.8}\text{Bi}_{0.3})\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+x}$	-	$1.45 \times 10^4$	Sumitomo 전공
$(\text{Tl,Pb})(\text{Ba,Sr})_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+x}$	$4.0 \times 10^4$	$1.46 \times 10^4$ (길이 24m)	SUNY(Buffalo)
$(\text{Tl}_{0.78}\text{Bi}_{0.22})(\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4})\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+x}$	-	$2.0 \times 10^4$	SUNY(Buffalo)
$(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})(\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4})\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+x}$	$> 2.0 \times 10^4$	$1.9 \times 10^4$	Chang Sha Research Institute of Mining & Metallurgy, China

조성에서 가장 높은  $J_c$ 를 얻은 것은  $x=0.22$ 와  $y=0.4$ 로 단상의 1223을 얻었으며, 기계적 가공공정으로 압연만을 사용했을 경우에는 77K와 0T에서  $1.33 \times 10^4 \text{A/cm}^2$  [22]을, 그리고 압연과 프레싱을 혼용했을 때는 같은 조건에서  $2.1 \times 10^4 \text{A/cm}^2$ 을 나타내었다 [23]. 이러한 값들은 이 Tl-1223상보다 작은 pinning energy를 가진 Bi-2212상이나 Bi-2223상 선재에서 현재 얻고 있는  $J_c$ 값보다 상당히 낮다. 이에 대한 이유는 Bi-계 선재의 경우 용융성장법이나 소성변형유도법을 사용하여 치밀하고 초전도입자가 일방향으로 잘 배열되어 있는 texture된 미세조직을 쉽게 얻을 수 있으나, Tl-1223상 선재의 경우에는 grain-texturing은 커녕 아직 치밀화도 제대로 시키지 못하는 단계에 머물러 있기 때문이다.

또한 PIT법으로 제조한 선재가 아닌 deposition법으로 제조한 박막형 선재의 연구동향을 살펴보면, GE사의 Deluca 등 [24]은 spray pyrolysis법으로 제조한 분말을 사용하여 다결정 YSZ기판 위에 Tl-1223후막을 제작하였는데, 77K와 0T에서  $1.05 \times 10^5 \text{A/cm}^2$  이상의  $J_c$ 를 얻었다. 최근에 Hitachi에서는 연속공정을 사용하여 유연성이 좋은 은테이프 위에 후막을 제작하는데 성공하였다 [25]. 그  $J_c$ 는  $2.0 \times 10^4 \text{A/cm}^2$ 이고 길이는 0.1 m이지만 현재 1m의 선재제작을 진행하고 있다고 보고하였다.

본 연구는 실용화 측면에서 매우 중요한 의미를 갖고 있는 높은  $J_c$ 를 갖는 Tl-1223상 선재를 분말충진법 (powder-in-tube method)으로 제조하기 위한 연구로서, 먼저 그 조성으로 (1)  $\text{Tl}_{0.93}\text{Bi}_{0.22}\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+z}$ 와 (2)  $\text{Tl}_{0.6}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+z}$ , (3)  $\text{Tl}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Ca}_{2+y}\text{Cu}_3\text{O}_{9+z}$  ( $y=0$  또는  $0.2$ )의 세가지를 사용하여 분말 충진법으로 단척단심선재를 제조한 다음 기계적 가공과 열처리에 따른 상 및 미세조직,  $J_c$ , 자기적 특성의 변화를 고찰하였다. 조성 (1)은 미국 SUNY (Buffalo)의 Ren과 Wang이 사용하여  $21,000 \text{A/cm}^2$ 의  $J_c$ 를 갖는 선재를 제조한 조성이고 [23], 조성 (2)는 Hitachi



[8]와 Glowacki와 Ashworth [9], Liu 등 [10]이 사용한 조성이고, 조성 (3)은 최근 영국 Southampton대학의 Richardson 등 [13]이 보고한 precursor 분말에서 Tl-1223상 입자가 뚜렷한 판상으로 나타나는 조성이다. 또한 조성 (1)을 사용하여 단심과 19-심, 361-심의 장척 선재를 제조하여 다심선재의 기계적 가공에 따른 단면의 변화 및 sausage 생성 등의 균일성 변화를 고찰하였으며, 전체적인  $J_c$ 와 각 turn들에서의  $J_c$ 를 평가하여 통전측면에서의 선재의 균일성을 고찰하였다

## 참 고 문 헌

- [1] J G Bednorz and K A Muller, Z Phys B **64**, 189 (1986)
- [2] M. K Wu, J R Ashburn, C J Torng, P. H Hor, R. L Meng, L Gao, Z J Huang, Y Q Wang and C W. Chu, Phys Rev Lett. **58**, 908 (1987)
- [3] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fuksutumi and T. Asano, Jpn J Appl. Phys **27**, L209 (1988)
- [4] Z. Z. Sheng and A M Hermann, Nature **332**, 55 (1988), *ibid.*, **332**, 138 (1988)
- [5] S. N. Putilin, E V Antipov, O Chmaissem and M Marezio, Nature **362**, 226 (1993).
- [6] A Schilling, M. Cantoni, J D. Gud and H. R. Ott, Nature **363**, 56 (1993)
- [7] D T. Shaw, Proc of High  $T_c$  conductors (15th U.S.-Japan Workshop on High  $T_c$  Superconductors), 105 (1992).
- [8] M Seido, J Sato, T Sasaoka, A Nomoto, T Umezawa, M Okada, K Aihara and S Matsuda, Appl Supercond **1** (1992)
- [9] B. A Glowacki and S P. Ashworth, Physica C **200**, 140 (1992)

- [10] R. S. Liu, D N Zheng, J W Loram, K A Mirza, A M Campbell and P P Edwards, Appl Phys Lett **60**, 1019 (1992)
- [11] R S Liu, S. F. Wu, D S Shy, S F Hu and D. A. Jefferson, Physica C **222**, 278 (1994)
- [12] R. S Liu, S F Hue, D A Jefferson and P. P. Edward, Physica C **198**, 318 (1992)
- [13] K A. Richardson, S Wu, D Bracanovic, P A J de Groot, M K Al-Mosawi, D M. Ogborne and M T. Weller, Supercond. Sci Technol **8**, 238 (1995)
- [14] D E. Peterson, P G. Wahlbeck, M P Maley, J. O. Willis, P J Kung, J Y Coulter, K. V. Salazar, D. S. Phillips, J F Bingert, E J. Peterson and W L. Hults, Physica C **199**, 161 (1992)
- [15] T. Kamo, T. Doi, A soeta, T Yuasa, N Inoue, K Aihara and S. Matsuda, Appl Phys Lett **59**, 3186 (1991)
- [16] T. Doi, T Nabatame, T Kamo and S Matsuda, Supercond. Sci Tech. **4**, 488 (1991)
- [17] Y Torii, H Takei and K. Tada, Jpn J. Appl Phys. **28**, L2192 (1989)
- [18] Y Torii, H Kugai, H Takei and K Tada, Jpn J. Appl. Phys **29**, L952 (1990).

- [19] C. Martin, M Huve, M. Hervieu, A. Maignan, C. Michel and B Raveau, *Physica C* **201**, 362 (1992).
- [20] Z F Ren and J H Wang, *Appl. Phys Lett* **61**, 1715 (1992).
- [21] D J Miller, J G Hu, Z Ren, Q. Hong and J. H Wang, *J Electronic Mater* **23**, 1151 (1994).
- [22] Z F Ren, C. A Wang, D. H. Miller and K. C Goretta, *Physica C* **229**, 137 (1994).
- [23] Z. F Ren, C. A. Wang, J. H. Wang, D. H. Miller and K. C. Goretta, *Physica C* **247**, 163 (1995).
- [24] J. A Deluca, P. L. Karas, J. E. Tkaczyk, C. L Briant, M F. Garbaskas and P. J. Bednarczyk, *Mater. Res. Soc Symp. Proc.* **275**, 669 (1992)
- [25] 湯淺豐隆, 小 沢武, 土井俊哉, 東山和壽, 武南宏治, 大崎博之, 正田英介 ,  
第51回 1994年度春季低溫工學.超傳導學會 草綠集, 25 (1994)

## 제 2 장 명목조성 $(\text{Tl}_{0.93}\text{Bi}_{0.22})(\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4})\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+\delta}$ 에서의 Tl-1223/Ag 복합선재 제조 연구

### 제 2-1 절 실험

Tl-계 초전도체는  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ 의 휘발에 의한  $\text{Tl}_2\text{O}$ 의 독성으로 인해 일반적으로 두 단계를 거쳐 합성을 한다. 첫 단계는 precursor 분말의 합성이고 다음은  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 를 섞은 혼합체의 열처리이다. Precursor 분말은 먼저  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}_2$ ,  $\text{CaO}$ 와  $\text{CuO}$ 를 몰비 1.6 : 0.4 : 2 : 3로 칭량한 다음 알루미나 도가니에 넣어서  $910^\circ\text{C}$ 에서 20시간,  $920^\circ\text{C}$ 에서 20시간 열처리를 행하여 얻었다. 여기서 매 10시간 마다 시료를 재 분쇄하였으며, 최종 분쇄 후에 표준망체 500mesh( $26\mu\text{m}$  이하)로 걸렀다. 명목조성이  $\text{Tl}_{0.93}\text{Bi}_{0.22}\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+\delta}$ 가 되도록 precursor 분말  $\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  와  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 를 칭량하여 24시간 ball milling으로 혼합한 다음 외경  $8.0\phi$  내경  $5.6\phi$ 의 은튜브에 충전하였다. 분쇄과정과 열처리과정에서의 Tl손실을 고려하여  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ 를 0.15/2mol 과량으로 넣었으며, 외경  $11\phi$ 까지 21개의 die들을 가지고 속도 약  $2.7\text{cm}/\text{sec}$ 로 인발하고 이것을 다시 두께감소율 약 10%, 속도  $1.2\text{cm}/\text{sec}$ 로  $t = 0.5\text{mm}$ 까지 rolling하였다. 이것을 길이가  $5\text{cm}$ 되도록 짧게 잘라서  $840^\circ\text{C}$ 에서 25분 열처리한 다음 공기중에 꺼집어 내었다. 이렇게 준비한 시편들을 각 두께별로 세 종류의 시편들을 준비하였다. 첫번째는 두께감소율이 약 5%로 두께  $0.3\sim 0.09\text{mm}$  되도록 rolling한 다음  $840^\circ\text{C}$ 에서 7시간 30분간 열처리후 공기중에 노출시켜 냉각 시켰다(Series-I). 두번째는 각 두께별로 rolling한 시편을 압력 45ton으로 pressing한 후에 같은 온도, 같은 시간으로 열처리하였다(Series-II) 그리고 끝으로 두께별로 rolling한 것을 같은 온도에

서 2시간 30분 열처리한 후 압력 45ton으로 pressing하고 같은 온도에서 4시간 더 열처리 하였다(Series-III) 또한 짧은 열처리후 두께 0.12 mm로 rolling 가공한 선재들을 840℃에서 2시간 30분간 열처리를 행한 후에 pressing과 같은 온도에서 4시간의 열처리를 몇차례 반복하는 실험을 행하였으며, 짧은 열처리후 두께 0.11mm로 rolling 가공한 선재들을 840℃에서 2시간 30분간 열처리를 행한 후에 840℃에서 열처리 시간에 따른 실험도 하였다 열처리 온도 840℃는 전년도 연구결과로부터 얻은 최적의 열처리 조건이다 이렇게 제조한 Tl-1223상 고온초전도선재를 1개는 4단자법으로 저항과 임계전류 ( $I_c$ ) 측정을 하였으며, 필요에 따라 XRD 분석과 SEM분석을 하였다 X-선 회절 실험은 선재의 가장자리를 잘라낸 후에 한쪽면의 Ag피복재를 제거하여 행하였으며, SEM분석도 피복재를 제거한 표면을 조사하였다 또한 위 선재시편들 중에서 비교적 높은  $J_c$ 를 가진 선재들의 미세구조를 고분해능 TEM을 사용하여 조사하였다

## 제 2-2 절 결과 및 논의

먼저 테이프의 두께에 따른 초전도특성을 조사 하였는데, 그림2-1에 명목조성  $(Tl_{0.93}Bi_{0.22})(Sr_{1.6}Ba_{0.4})Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 인 두께가 다른 Tl-1223상 고온초전도 테이프들의 온도-저항곡선과 전류밀도-전압곡선을 나타내었다 임계온도( $T_c$ )와 임계전류밀도 ( $J_c$ )의 결과로 판단할 때, 두께가 0.102mm일때에 가장 높은 임계전류밀도를 얻었으며, 이것은 임계온도에서도 마찬가지이다. 온도에 따른 저항측정에서 시험전류(test currents)는 30mA를 사용하였는데, 이것은 초전도선재의 피복재인 은의 저항이 매우 작기때문에 nanovoltmeter의 분해능을 고려하여 본연구소에서 계속하여 측정에 사용한 임의의 값이다 그림 2-2에 두

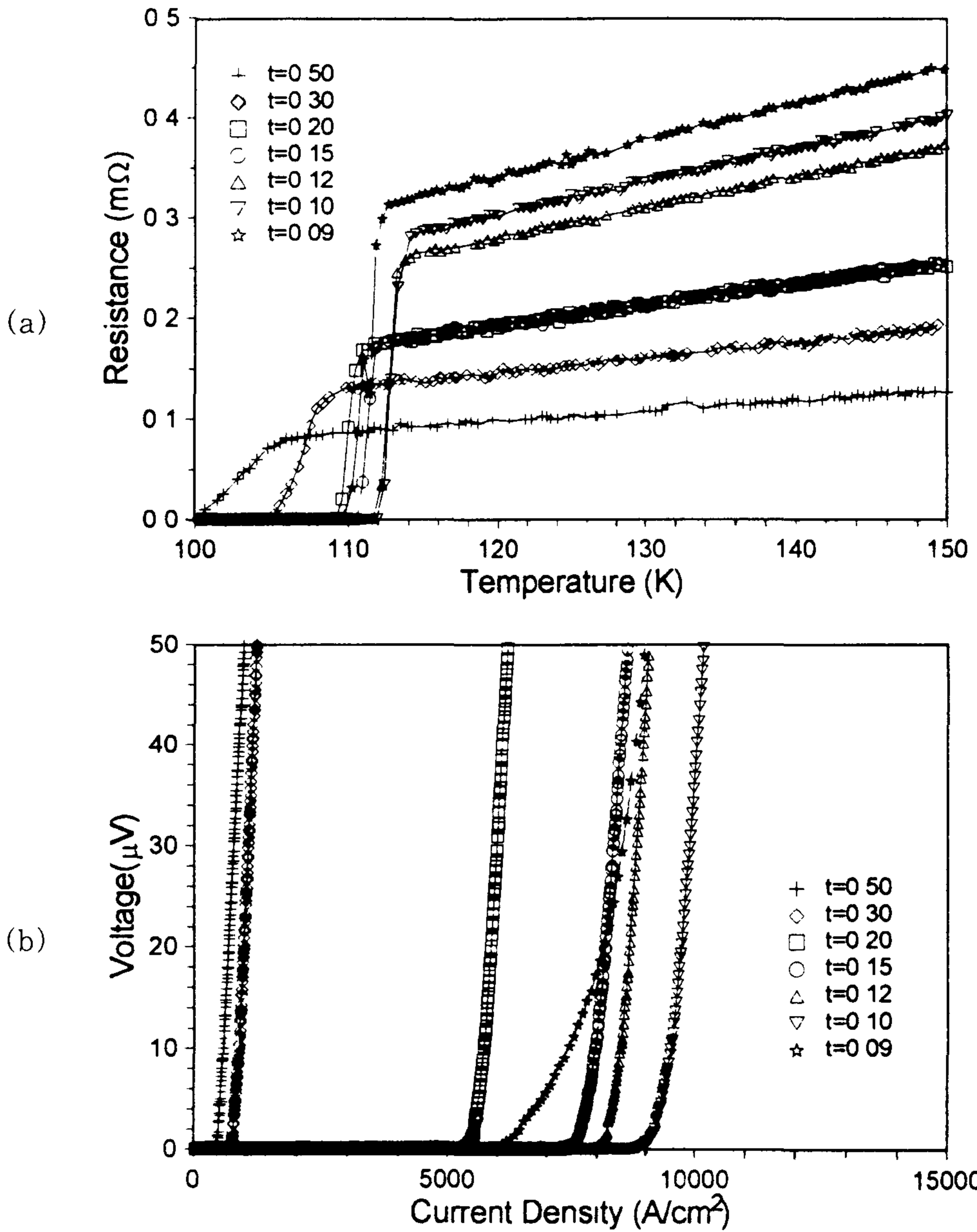


그림 2-1. 840°C에서 짧은 열처리 후에 rolling을 하고 같은 온도에서 7시간 30분 열처리한 명목조성  $(\text{Ti}_{0.93}\text{Bi}_{0.22})(\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4})\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+\delta}$  인 두께가 다른 Tl-1223상 고온초전도 테이프들의 (a) 온도-저항곡선과 (b) 전류밀도-전압 곡선.

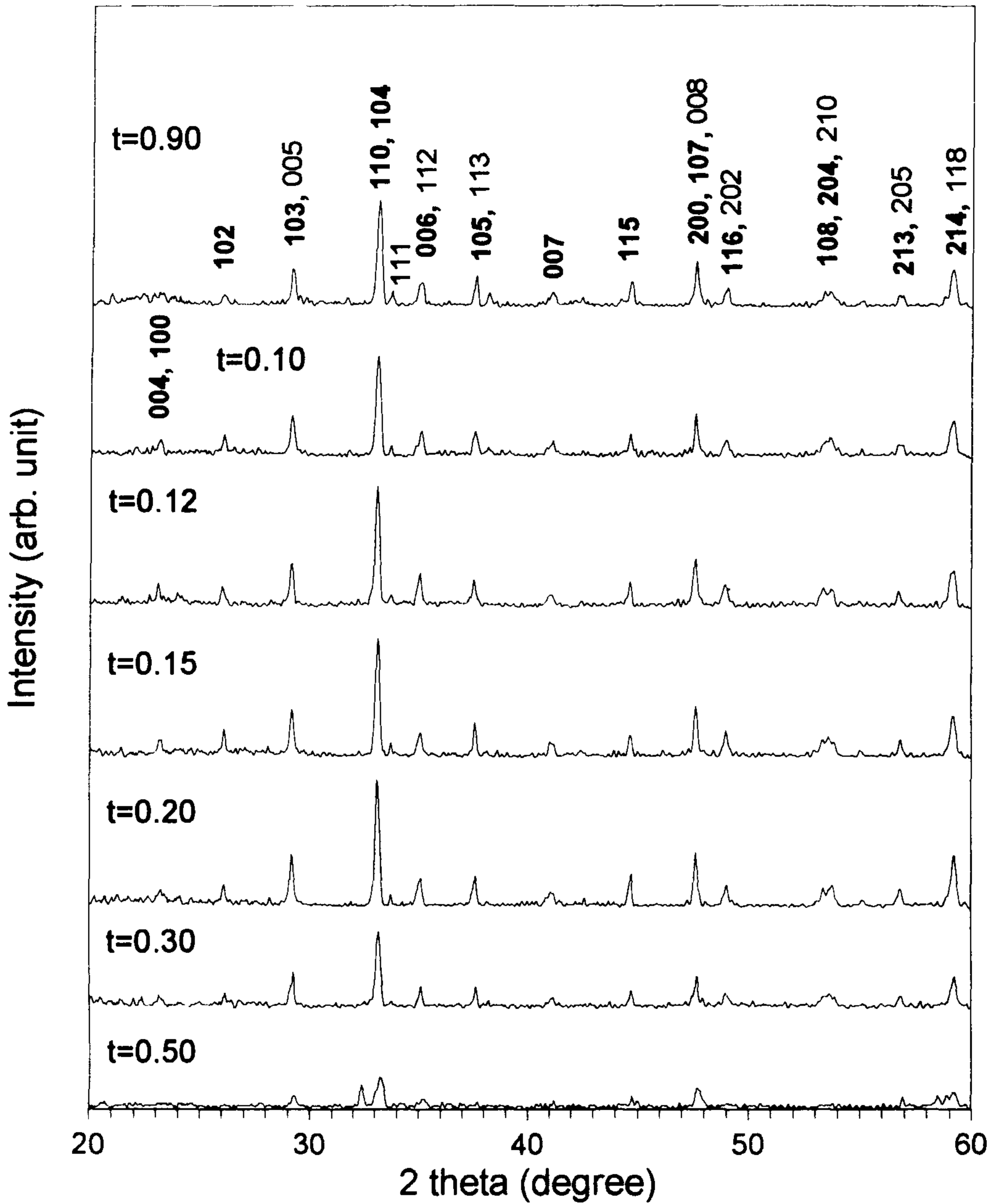


그림 2-2. 840°C에서 짧은 열처리 후에 rolling을 하고 같은 온도에서 7시간 30 분 열처리한 명목조성  $(\text{Tl}_{0.93}\text{Bi}_{0.22})(\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4})\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+\delta}$  인 두께가 다른 Tl-1223상 고온초전도 테이프들의 XRD 패턴.



께에 따른 시편들의 XRD 결과를 나타내었다 XRD실험에서 두께가 두꺼운 시편은 폭이 너무 좁아서 정확한 측정이 어려웠으며, 특히 두께 0.5mm인 경우에는 분말을 채취하여 실험을 하였다 840℃에서 25분의 짧은 열처리만으로 제조한 두께 0.5mm인 시편에서는 TI-1223상 이외의 상들도 존재 하였으나, 이것을 제외하고는 총 열처리 시간이 모두 7시간 55분으로 같아서 거의 유사하게 단일한 TI-1223상의 XRD패턴을 나타내었다 그러나 임계온도에서는 큰 차이를 보였는데, 이것은 시험전류가 30mA로 박막이나 벌크에서 사용하는 시험전류 0.5~1.0mA보다 매우 커서 입자들 사이의 약결합에 영향을 미치는 것으로 생각된다 또한 두께감소시 격는 가공횟수는 선재내부의 기공의 감소를 가져와 두께가 얇은 시편에서 가장 높은 임계전류밀도를 얻을 수 있었고, 특이할 점은 25분의 짧은 열처리에서도 임계전류밀도  $488\text{A}/\text{cm}^2$ 의 값을 가질 정도로 TI-1223상이 빠르게 생성된다는 점이다

그림 2-3에 열처리 전에 pressing을 한 두께가 서로 다른 시편들의 전류밀도-전압곡선을 나타내었다 Pressing 가공 후에 두께가 0.11~0.087mm인 시편들은 열처리 후에 피복재가 부풀어서 임계전류밀도를 측정 할 수 없었다 그렇지만 두께가 0.2, 0.159, 0.139mm인 세 시편에서만 보더라도 pressing이 게재되지않은 시편들보다 상대적으로 높은 임계전류밀도를 얻을 수 있음을 알 수 있었는데, 이는 각 두께별로 rolling가공된 시편들을 pressing가공을 더 하여 시편 내부의 공극을 더 줄일 수 있었기 때문이라 생각된다 이 세 시편들의 XRD패턴을 그림 2-4에 나타내었는데, pressing이 전혀 게재되지 않은 시편들보다는 (006)피크가 (105)피크보다 상대적으로 크게 나타났으나, Bi-계 선재들에서처럼 입자들의 방향적 배열에 크게 영향을 미친다고 볼 수는 없지만 어느정도는 영향을 미친다고 생각된다.

그림 2-5에는 짧은 열처리 후에 두께별로 rolling한 것을 같은 온도에서 2시간 30분 열처리한 후 압력 45ton으로 pressing하고 같은 온도에서 4시간 더

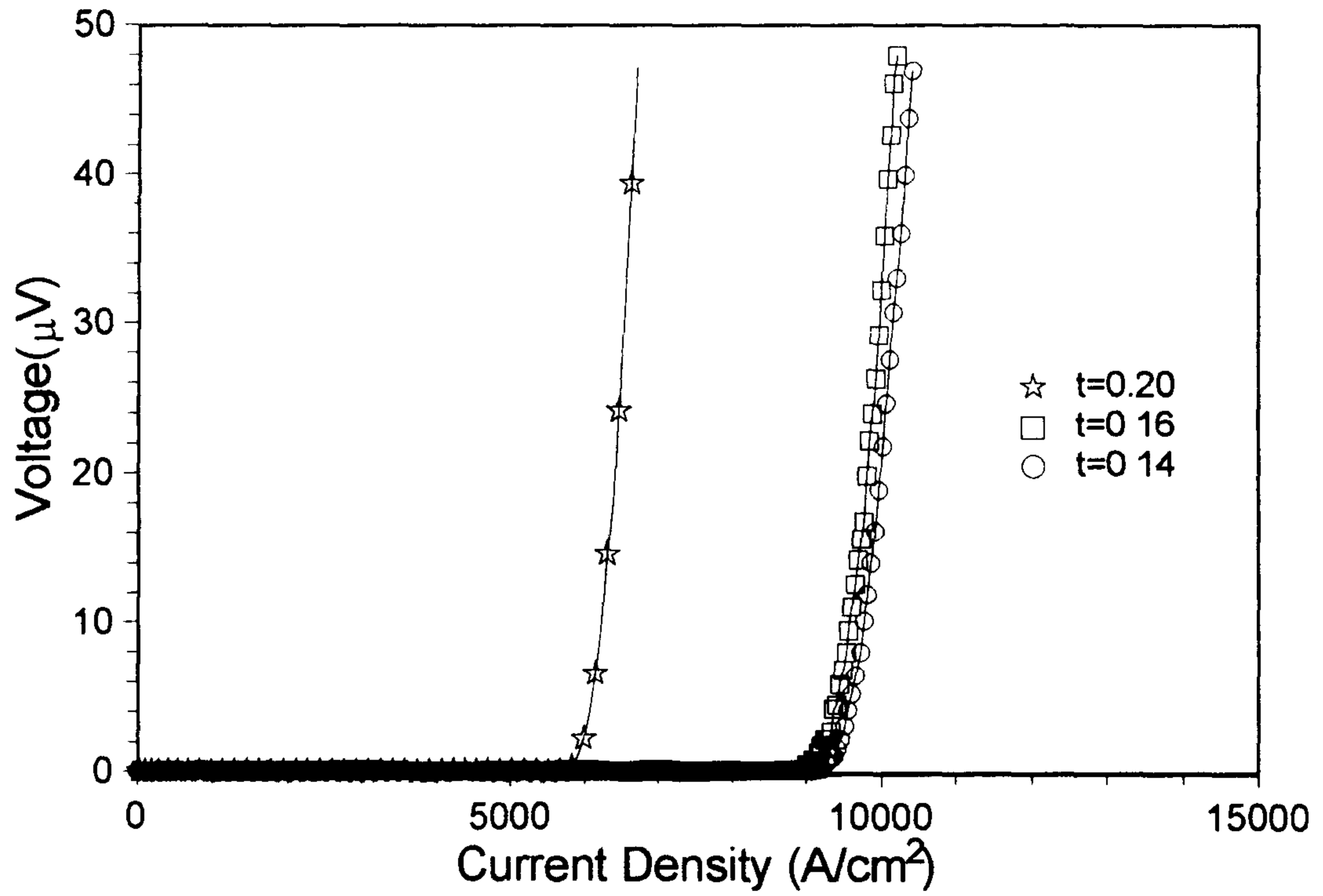


그림 2-3. 840℃에서 짧은 열처리 후에 두께가 다르게 rolling을 하고 다시 pressing을 한 다음 같은 온도에서 7시간 30분 열처리한 명목조성  $(\text{Tl}_{0.93}\text{Bi}_{0.22})(\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4})\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+\delta}$ 인 Tl-1223상 고온초전도 테이프들의 전류밀도-전압곡선.

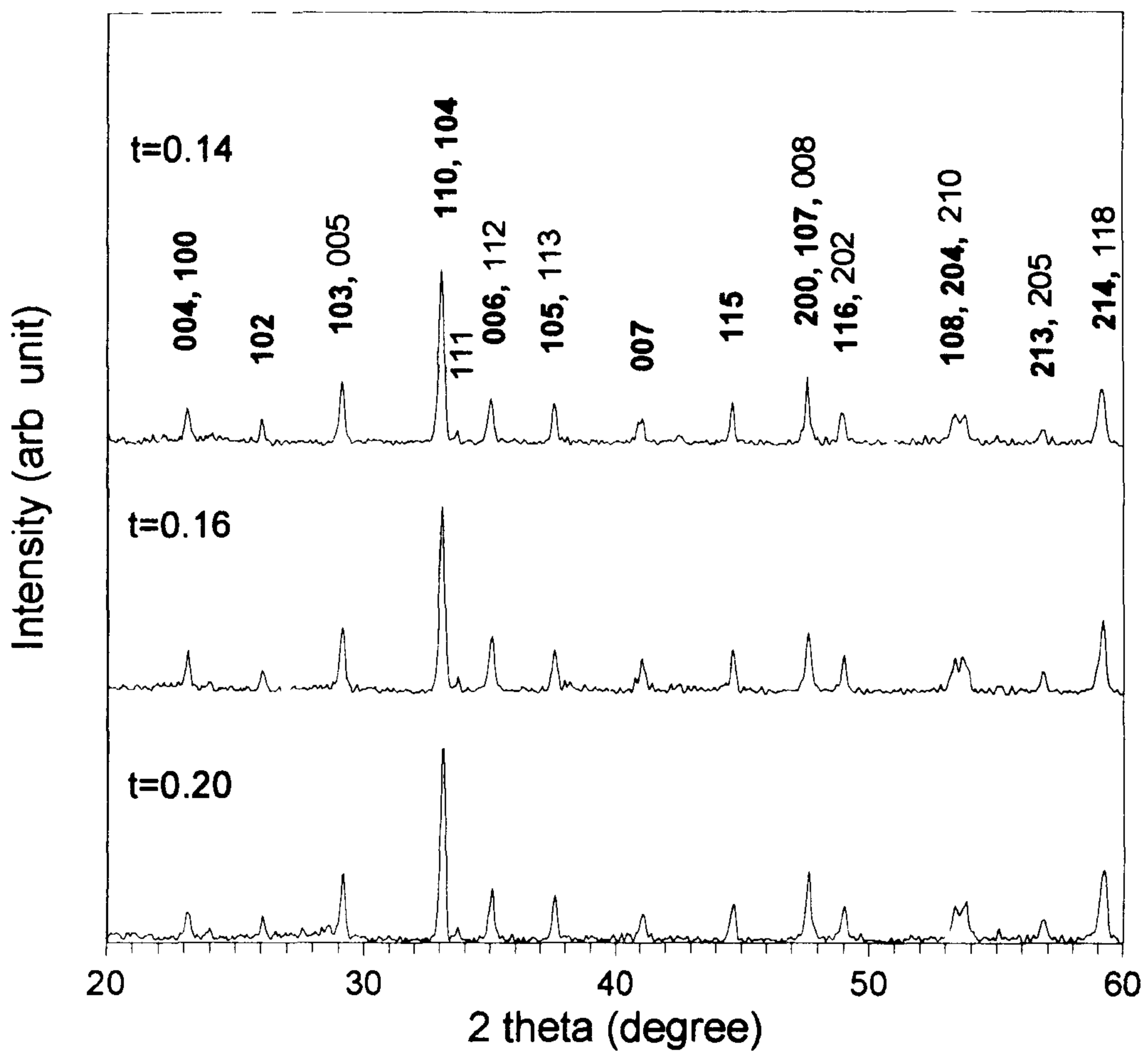


그림 2-4. 840°C에서 짧은 열처리 후에 두께가 다르게 rolling을 하고 다시 pressing을 한 다음 같은 온도에서 7시간 30분 열처리한 명목조성  $(\text{Tl}_{0.93}\text{Bi}_{0.22})(\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4})\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+\delta}$ 인 TI-1223상 고온초전도 테이프들의 XRD 패턴.

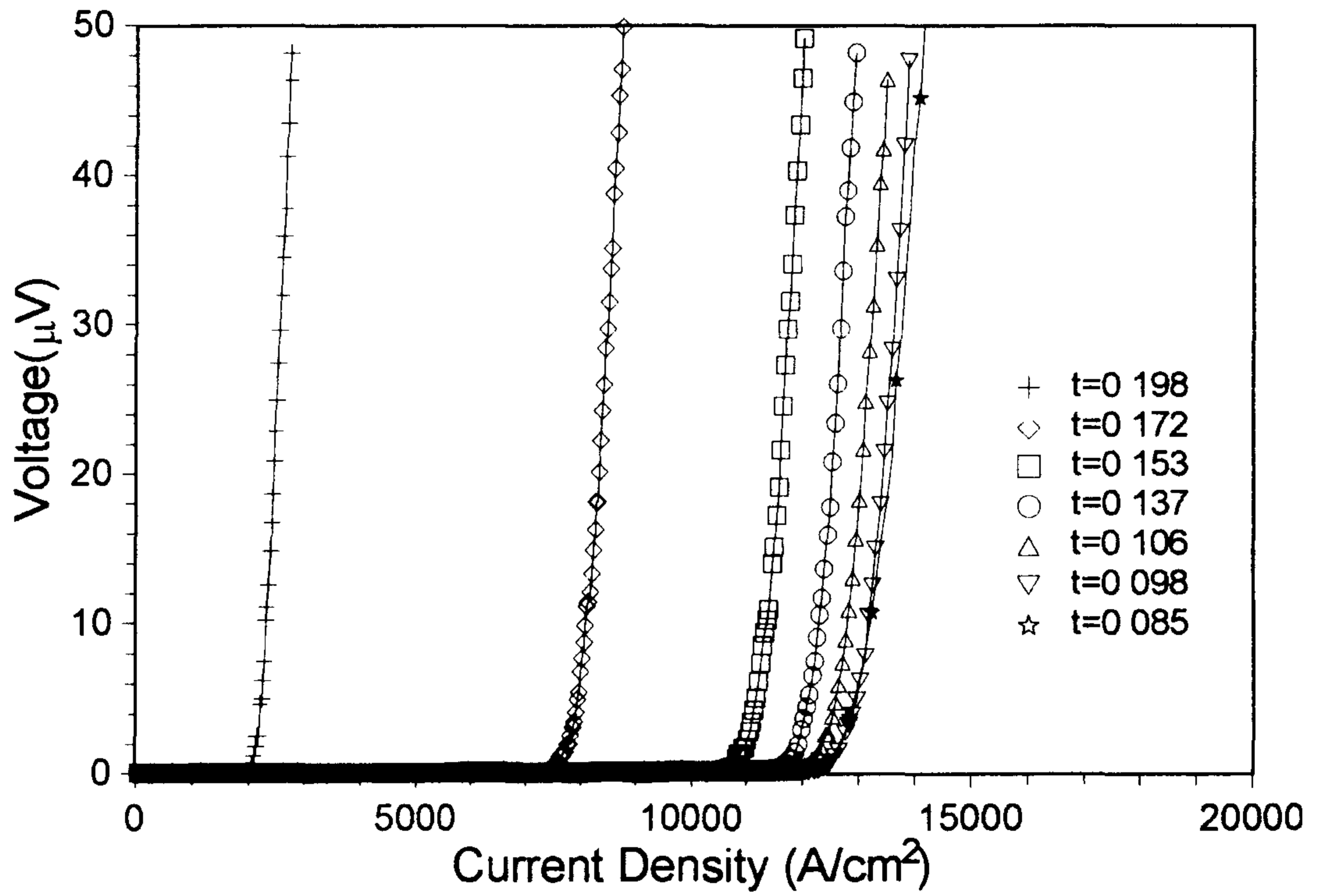


그림 2-5. 짚은 열처리 후에 두께별로 rolling을 한 것을 840°C에서 2시간 30분 열처리 후 pressing을 하고 같은 온도에서 4시간 열처리한 명목조성  $(\text{Tl}_{0.93}\text{Bi}_{0.22})(\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4})\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+\delta}$ 인 Tl-1223상 고온초전도 테이프들의 전류밀도-전압곡선.

열처리한 시편들의 전류밀도-전압 곡선을 나타내었다 Pressing 후 시편의 두께는 0.198~0.085mm이었으며, 0.106~0.085mm에서 약 12,000A/cm<sup>2</sup>의 높은 임계전류밀도를 얻었다 이는 각 두께별로 rolling가공된 시편들을 pressing가공을 함으로써 시편 내부의 공극감소의 효과를 얻었기 때문이며 그림 2-6에 나타낸 XRD패턴을 보면 (006)피크와 (105)피크의 상대적 비교로부터 입자들의 방향적 배열도 미약하지만 기여하였다고 생각된다

그림 2-7에 pressing과 840℃에서 4시간의 열처리가 반복적으로 게재된 시편들의 전류밀도-전압 곡선을 나타내었다 첫 번째의 pressing에서는 가이드가 되어 있는 mold를 사용하였기 때문에 압력전달이 약하여 앞의 실험에서보다 두께변화가 적었으며, 이는 1, 2차 열처리 후의 시편들은 대체로 8,000A/cm<sup>2</sup> 정도의 낮은 임계전류밀도로 결과가 나타났다 총열처리시간이 10시간 30분이 되는 3차 열처리 후의 임계전류밀도는 최고 14,171A/cm<sup>2</sup>를 나타내었으나, 4차의 4시간 추가된 열처리에서는 10,000A/cm<sup>2</sup>정도로 다시 떨어졌다 이 원인은 두가지로 생각해 볼 수 있는데, 하나는 계속된 가공으로 인한 내부균열등이 4시간의 열처리로써는 치유가 부족하다는 것이고, 둘째는 계속된 TI의 휴발로 인하여 초전도체 내부에 다른 상이 생성 되었을 가능성을 들 수 있다 그리고, XRD패턴은 모두가 비슷한 모양을 나타내었다

그림 2-8에 840℃에서 2.5시간 열처리한 후 pressing 가공 대신에 rolling 가공이 게재된 경우의 시편들의 열처리 시간에 따른 전류밀도-전압 곡선을 나타내었다 이 시편들의 임계전류밀도값들은 3,000~6,000A/cm<sup>2</sup>로 rolling이전의 2.5시간 열처리에서 얻은 결과보다도 대체적으로 낮았는데, 이것은 rolling 가공이 pressing 가공보다 낮은 core밀도를 낳아 비교적 큰 pore들이 존재할 뿐만 아니라(그림 2-9), TI-1223상의 yield strength가 비교적 높아 열처리 이후의 rolling 공정시의 복잡한 stress 분포에 의하여 core에 균열을 훨씬 더 많이 발생시켜 뒤의 열처리 시간동안에 완전한 치유가 불가능하였기 때문으로

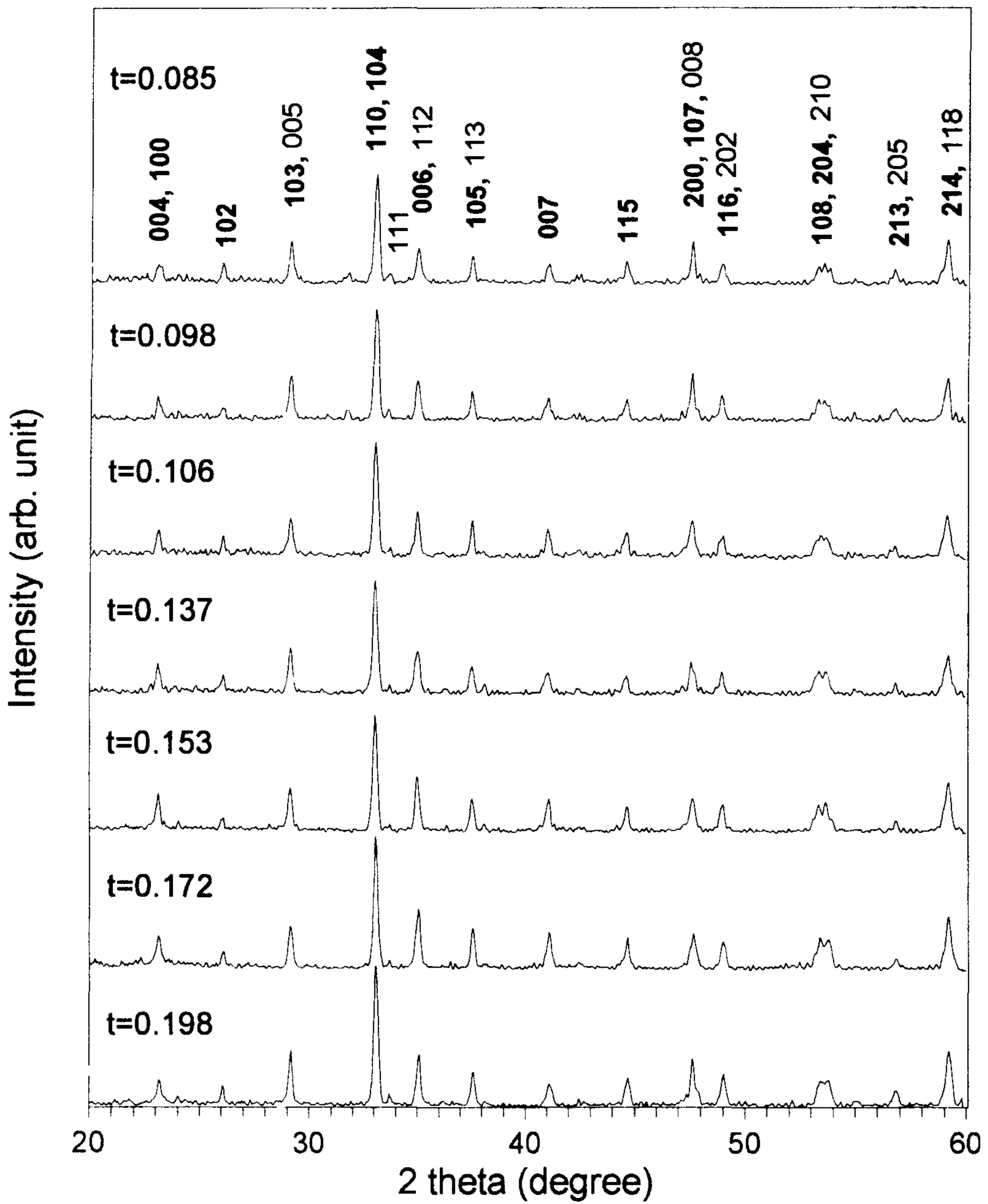


그림 2-6. 짤은 열처리 후에 두께별로 rolling을 한 것을 840°C에서 2시간 30분 열처리 후 pressing을 하고 같은 온도에서 4시간 열처리한 명목조성  $(\text{Tl}_{0.93}\text{Bi}_{0.22})(\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4})\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+\delta}$  인 Tl-1223상 고온초전도 테이프들의 XRD 패턴.

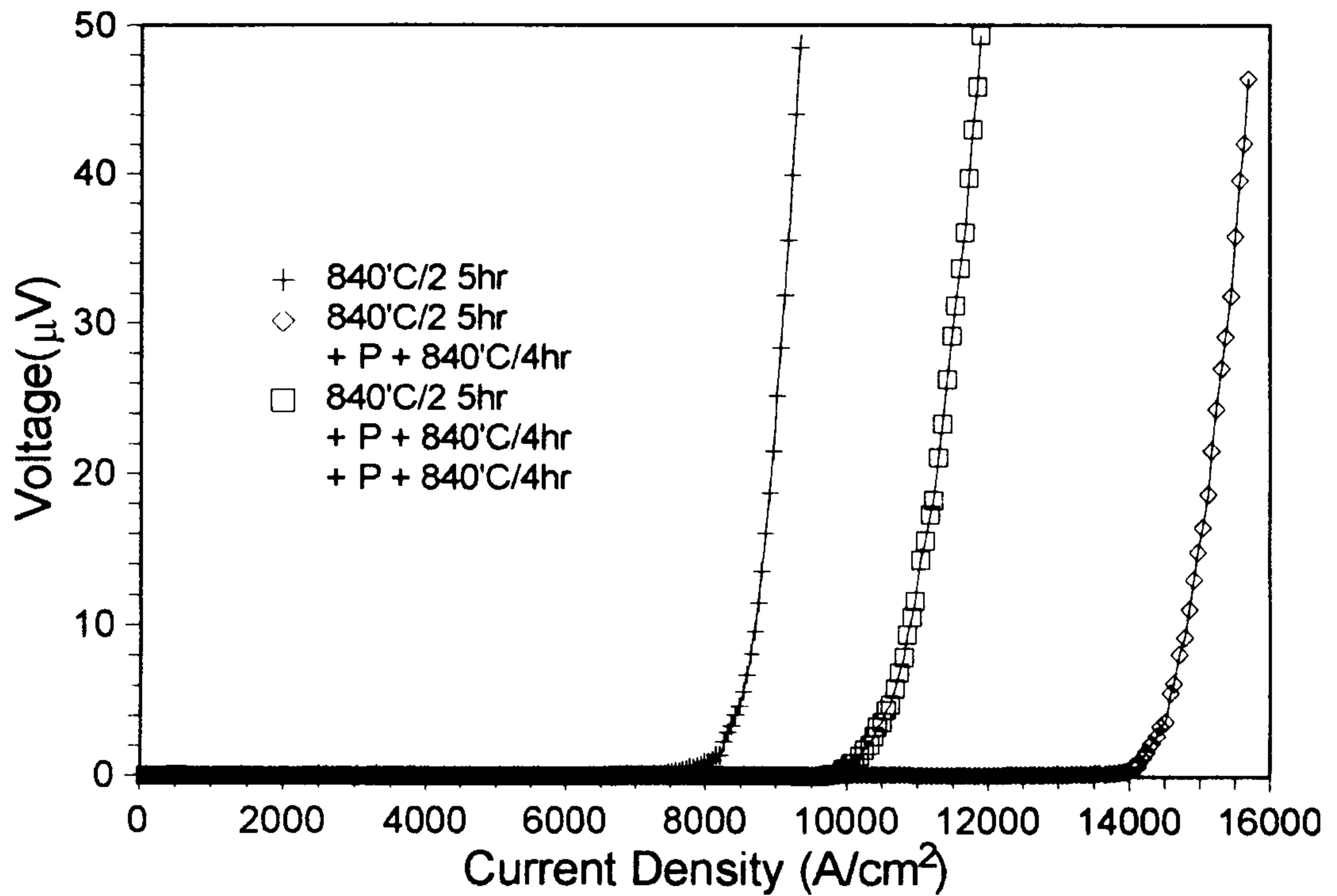


그림 2-7. 짚은 열처리 후에 0.12mm로 rolling을 한 것을 840°C에서 2시간 30분 열처리한 것과 그 다음 pressing을 하고 같은 온도에서 4시간의 열처리가 반복적으로 게재된 명목조성  $(\text{Tl}_{0.93}\text{Bi}_{0.22})(\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4})\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+\delta}$  인 Tl-1223상 고온초전도 테이프들의 전류밀도-전압 곡선.

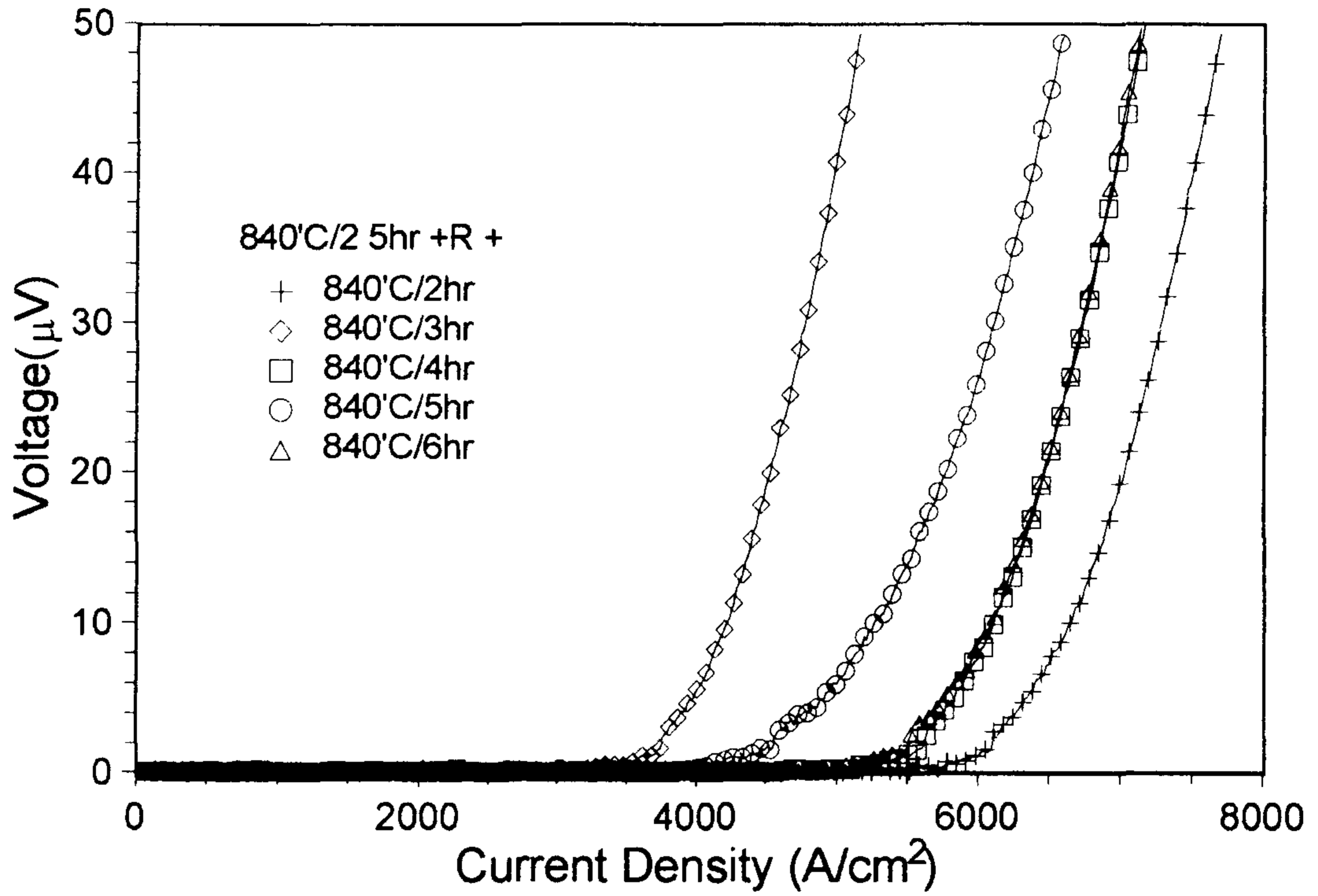


그림 2-8. 짚은 열처리 후에 0.12mm로 rolling을 한 것을 840°C에서 2시간 30 분 열처리한 후에 다시 rolling을 하고 같은 온도에서 열처리 시간에 따른 명목조성  $(\text{Tl}_{0.93}\text{Bi}_{0.22})(\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4})\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+\delta}$  인 Ti-1223상 고온초 전도 테이프들의 전류밀도-전압 곡선.



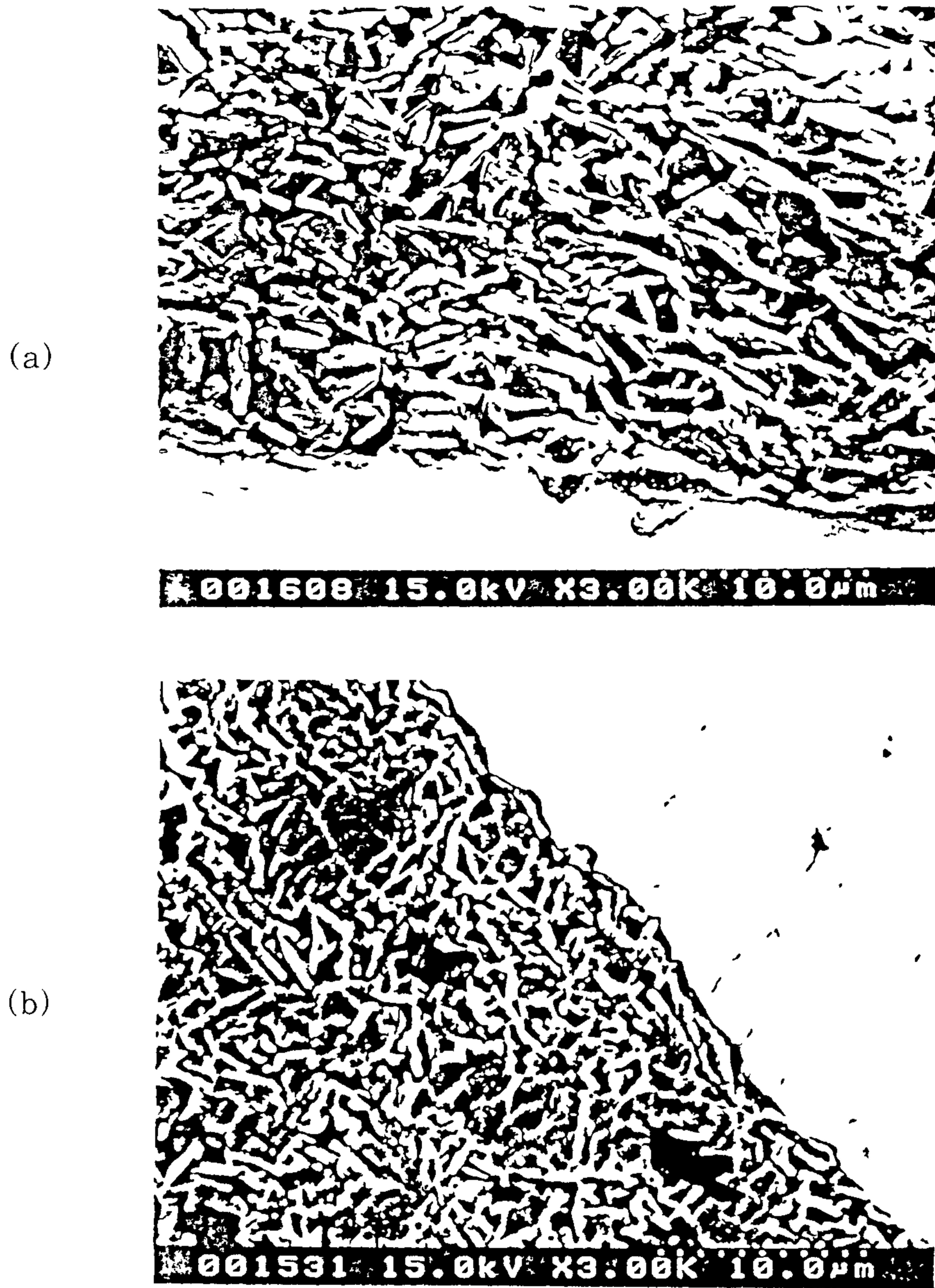


그림 2-9.  $(\text{Tl}_{0.93}\text{Bi}_{0.22})(\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4})\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+\delta}$ 의 명목조성에서 (a) rolling과 (b) pressing을 각각 사용하여 제조한 선재의 미세조직을 비교하여 보여주는 SEM back-scattered electron image. 압연을 사용했을 경우 국소적으로 texturing의 경향은 다소 우수하나 비교적 큰 기공들이 입자 사이에 항상 존재해 있음.

생각된다 그리고 2차 열처리시간에 따른 임계전류밀도가 일관성이 없는 것은 짧은 시편으로 2차 가공하면서 받은 시편상태의 차이라 보여진다

일본 무기재질연구소의 고분해능 TEM을 사용하여 미세구조를 연구한 결과 압연만을 사용하여 제조한 선재에 존재하는 2차상은 amorphous인 반면, pressing을 사용하여 제조한 선재에서는 crystalline으로 존재함을 확인 할 수 있었다 선재의  $J_c$ 가 높을수록 low angle boundaries의 밀도가 증가하였는데, 이 boundaries는 tilt형 뿐만아니라 twist형도 혼재하였다 그리고 low angle boundaries를 따라 매우 작은 크기의 hole들이 생성되어 있었는데(그림 2-10), 그 크기는 제조공정에 따라 달랐으나 그 크기가 수~수십nm 정도로 상술한 low angle boundaries 와 함께 flux pinning center로 사용될 수 있을 것으로 예상되었다  $J_c$ 가 높은 선재에서도 큰 밀도의 large angle boundary가 관찰되었는데, 이 boundary를 통하여서도 Cu-O층의 연결이 가능한 것으로 짐작되고(그림 2-11), 이것이 이 선재에서의 매우 낮은 texturing 정도에도 불구하고 비교적 높은  $J_c$ 를 낳은 주된 이유로 생각되었다.

## 제 2-3 절 결 론

명목조성이  $Tl_{0.93}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9-\delta}$ 인 고온초전도선재 제조연구를 통하여 다음과 같은 결론을 내릴 수 있다

1차년도의 결과에 의하면 Tl-1223상 생성의 최적 열처리온도는 835~845 °C로 넓은 영역이었으며, 소결법으로 제조한 precursor 분말을 사용하여 선재를 제조, 840°C에서 7.5시간 열처리한 경우 두께는 약 0.102mm에서 가장 좋은 결과인  $T_c (R = 0) = 111.9K$ 와  $J_c \sim 9,300A/cm^2$  ( $I_c = 5.68A$ )를 77K와 0T에서 얻었다

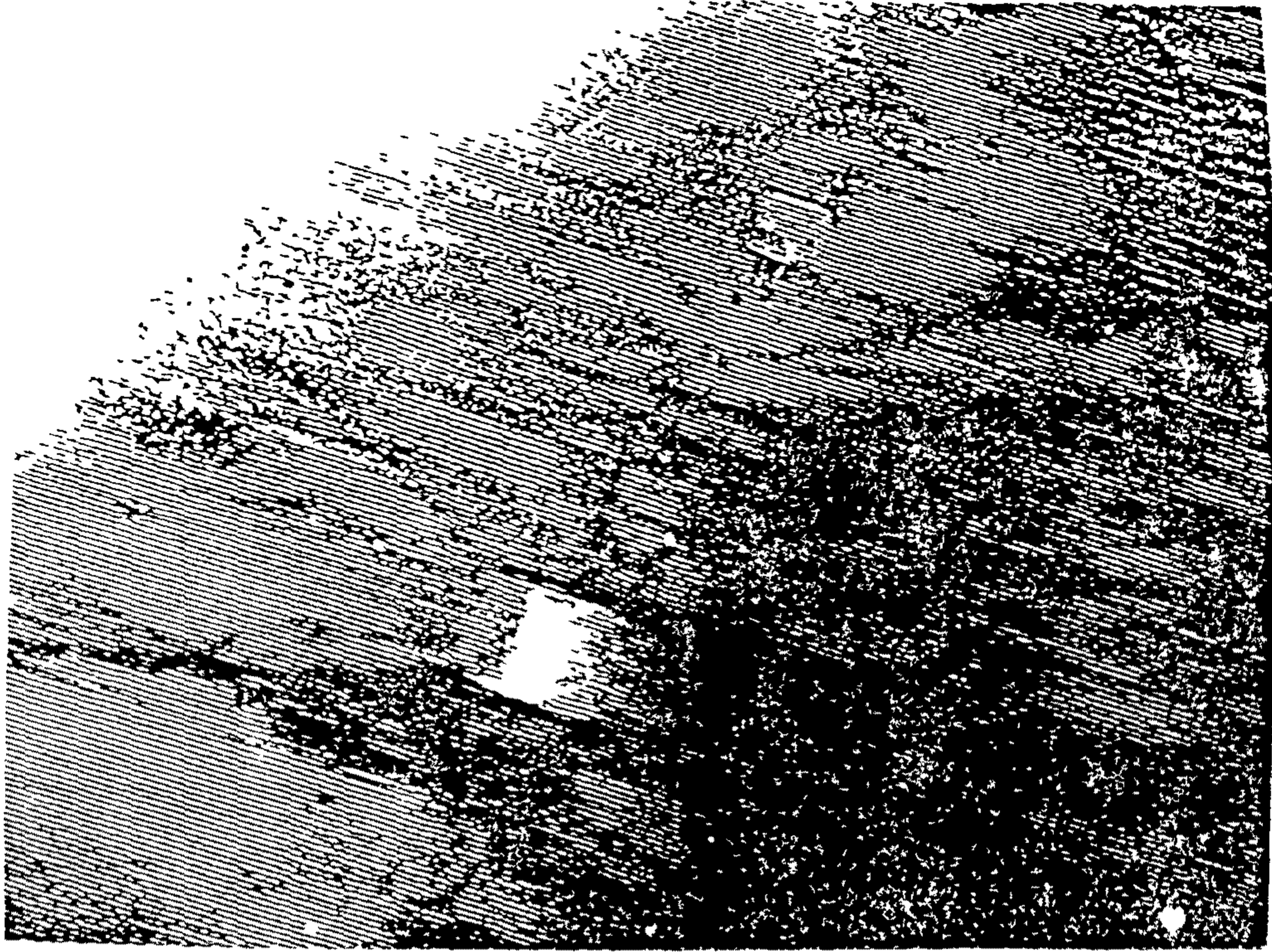


그림 2-10.  $14,000\text{A/cm}^2$ 의  $J_c$ 를 가진 테이프에서의 low angle boundary를 따라 생성된 hole을 보여주는 고배율 TEM image. Hole안에 아무런 물질도 들어있지 않음을 명확히 보여주고 있음.

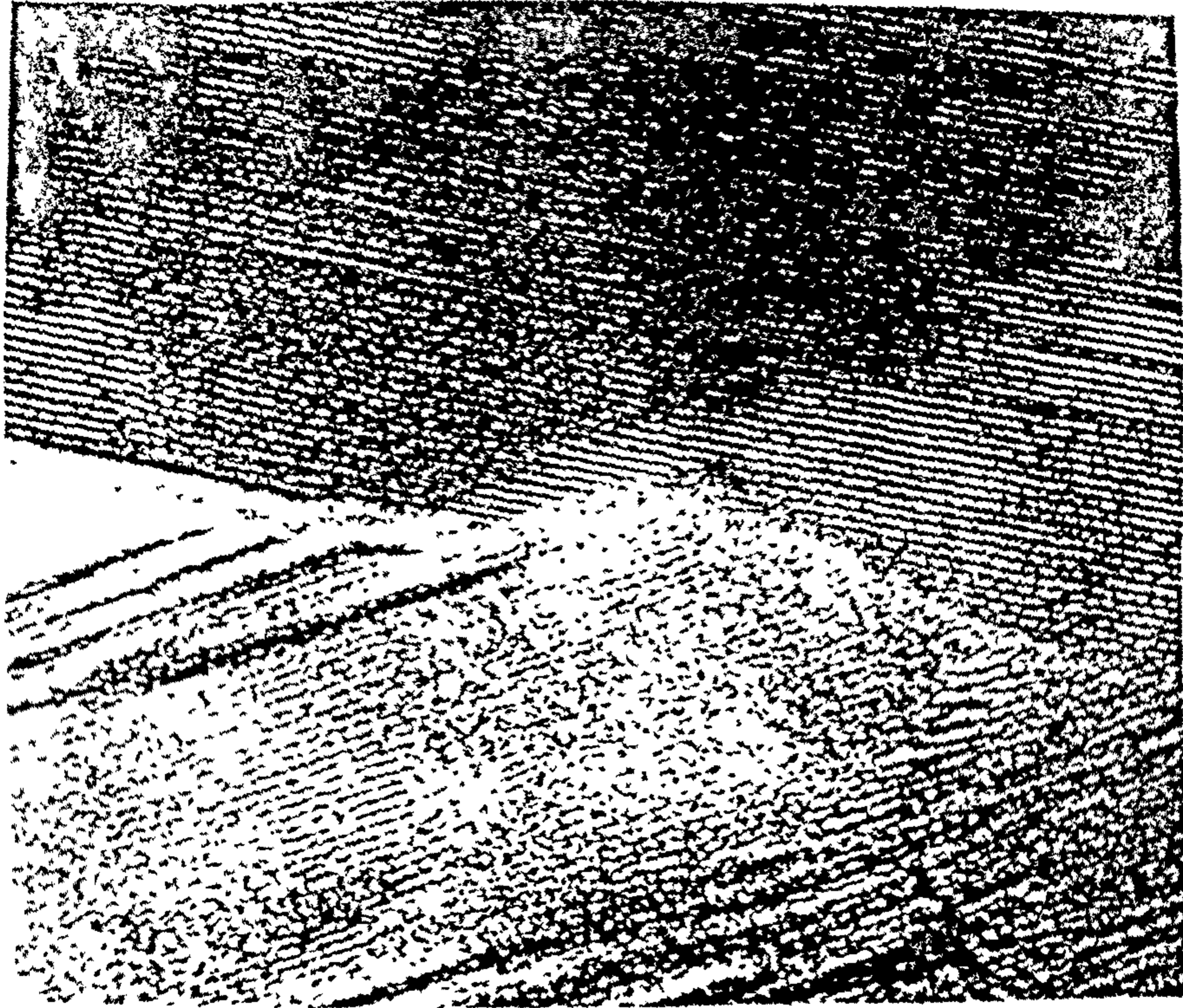


그림 2-11.  $14,000\text{A/cm}^2$ 의  $J_c$ 를 가진 테이프에서의 large angle boundary에서도 Cu-O층의 연결이 가능하다는 것을 보여주는 고배율 TEM image.

Pressing 가공이 기재된 경우의 시편들에서  $J_c$ 값들이 높았으며, 840°C에서 2.5시간 열처리 후 압력 90ton으로 pressing하고 다시 840°C에서 4시간 열처리하고 또 같은 압력으로 pressing하고 최종적으로 840°C에서 4시간 열처리한 경우에서 가장 높은 결과인  $J_c \sim 14,000 \text{ A/cm}^2$  ( $I_c = 10,230 \text{ A}$ )를 77K와 0T에서 얻었다

840°C에서 2.5시간 열처리한 후 pressing 가공 대신에 rolling 가공이 기재된 경우의 시편들에서  $J_c$ 값들은  $3,000 \sim 6,000 \text{ A/cm}^2$ 로 대체적으로 낮았는데, 이것은 rolling 가공이 pressing 가공보다 낮은 core 밀도를 낳아 비교적 큰 pore들이 존재할 뿐만 아니라 Tl-1223상의 yield strength가 비교적 높아 열처리 이후의 rolling 공정시 rolling시의 복잡한 stress 분포에 의하여 core에 균열을 훨씬 더 많이 발생시켜 뒤의 열처리 시간동안에 완전한 치유가 불가능하였기 때문으로 생각 된다

고분해능 TEM을 사용하여 미세구조를 연구한 결과 압연만을 사용하여 제조한 선재에 존재하는 2차상은 amorphous인 반면, pressing을 사용하여 제조한 선재에서는 crystalline으로 존재함을 확인 하였다.

선재의  $J_c$ 가 높을수록 low angle boundaries의 밀도가 증가하였는데, 이 boundaries는 tilt형 뿐만아니라 twist형도 혼재함을 확인하였다.

Low angle boundaries를 따라 매우 작은 크기의 holes이 생성되어 있었는데, 그 크기는 제조공정에 따라 달랐으나 그 크기가 수~수십nm 정도로 상술한 low angle boundaries 와 함께 flux pinning center로 사용될 수 있을 것으로 예상되었다.

$J_c$ 가 높은 선재에서도 큰 밀도의 large angle boundary가 관찰되었는데, 이 boundary를 통하여서도 Cu-O층의 연결이 가능한 것으로 짐작되었는데, 이것이 이 선재에서의 매우 낮은 texturing 정도에도 불구하고 비교적 높은  $J_c$ 를 낳은 주된 이유로 생각되었다

## 제 3 장 명목조성 $(\text{Tl}_{0.6}\text{Pb}_{0.5})(\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4})\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+\delta}$ 에서의 Tl-1223/Ag 복합선재 제조 연구

### 제 3-1 절 서 론

제 2장의 명목조성  $(\text{Tl}_{0.6}\text{Bi}_{0.2})(\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4})\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+\delta}$ 인 선재와 마찬가지로 방법으로  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}_2$ ,  $\text{CaO}$ 와  $\text{CuO}$ 를 몰비 1 6 0 4 2 3로 칭량한 다음  $910\sim 920^\circ\text{C}$ 에서 40시간 열처리한 후 분쇄하여 얻은  $26\mu\text{m}$  이하의 Sr-Ba-Ca-Cu-O분말을 명목조성  $(\text{Tl}_{0.6}\text{Pb}_{0.5})(\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4})\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 에 맞추어  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$  분말과 혼합한 후 Ag-tube에 넣은 후 기계적 가공공정을 이용하여 복합선재를 제조한 후  $830^\circ\text{C}$  온도에서 25분의 짧은 열처리를 행한 다음  $820\sim 850^\circ\text{C}$ 에서 2.5시간 열처리한 시편과 pressing 혹은 rolling을 행한 후 같은 온도에서 10시간 열처리하여 얻은 시편들을  $J_c$ 와 XRD 분석을 하였다. 이 조성은 현재 계속 연구중이다.

### 제 3-2 절 결과 및 논의

$\text{Bi}$ 를 치환 했던 조성과 마찬가지로 Tl-1223상 생성의 최적 열처리온도는  $840^\circ\text{C}$  이었으며,  $840^\circ\text{C}$ 에서 2.5시간 열처리한 다음 pressing을 하고 10시간 더 열처리한 경우 두께  $0.101\text{mm}$ , 폭  $2.8\text{mm}$ 인 선재에서 가장 좋은 결과인  $J_c \sim 12,300\text{A}/\text{cm}^2$  ( $I_c = 8,71\text{A}$ )를  $77\text{K}$ 와  $0\text{T}$ 에서 얻었는데, 그림 3-1에 나타내었다. 그림 3-2는 이 테이프의 XRD 패턴을 보여주는데,  $\text{Bi}$ 가 첨가된 경우의 결과와 아주 비슷하다.

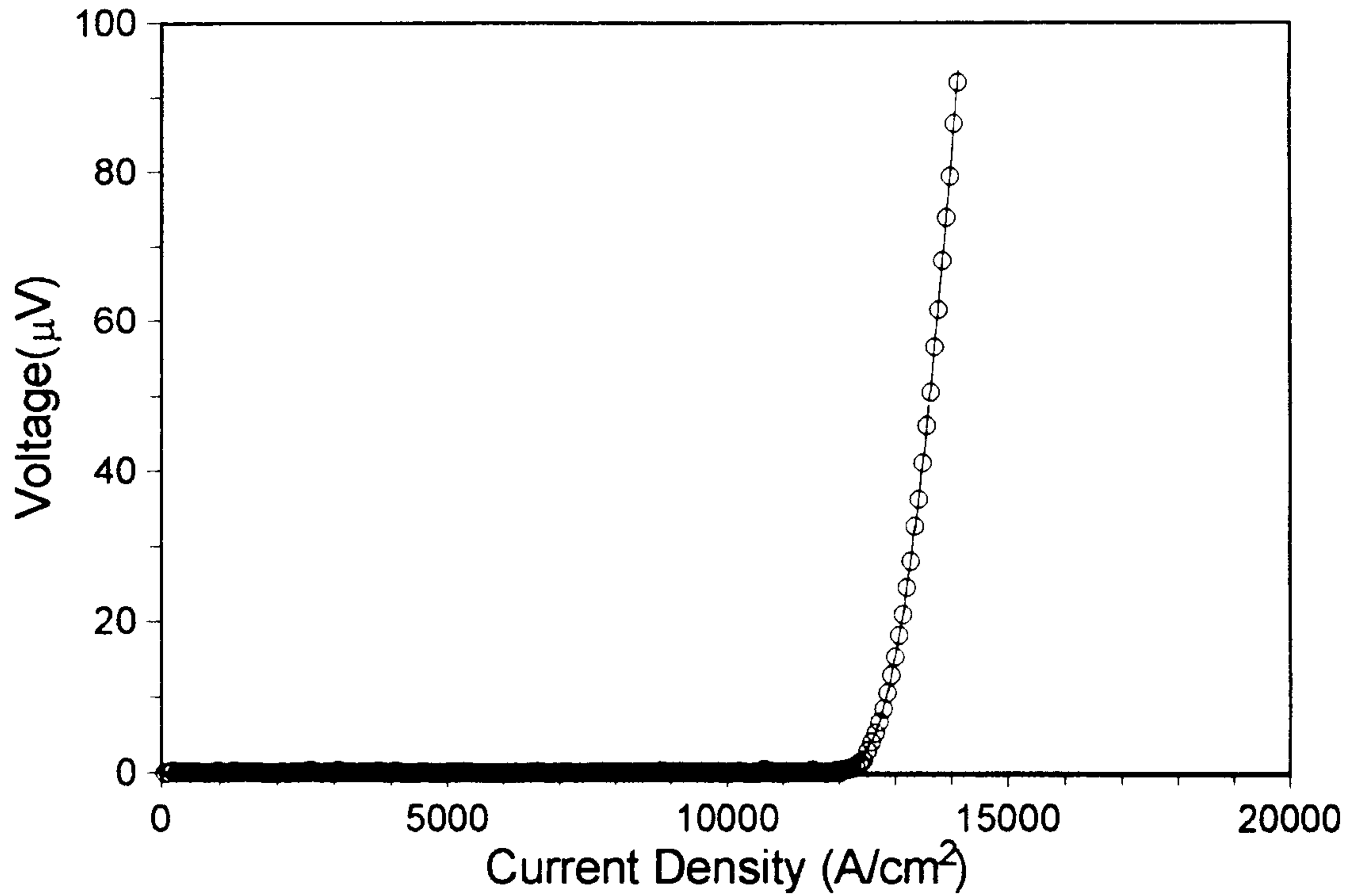


그림 3-1. 0.5mm두께의 명목조성  $(\text{Tl}_{0.6}\text{Pb}_{0.5})(\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4})\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+\delta}$ 인 테이프를 830°C에서 25분간 열처리한 다음 rolling하여 840°C에서 2시간 30분간 열처리한 후, 90ton의 압력으로 pressing한 후 최종적으로 같은 온도에서 10시간 더 열처리하여 제조한 테이프에서 얻은 전류밀도-전압곡선(77K, 0T).

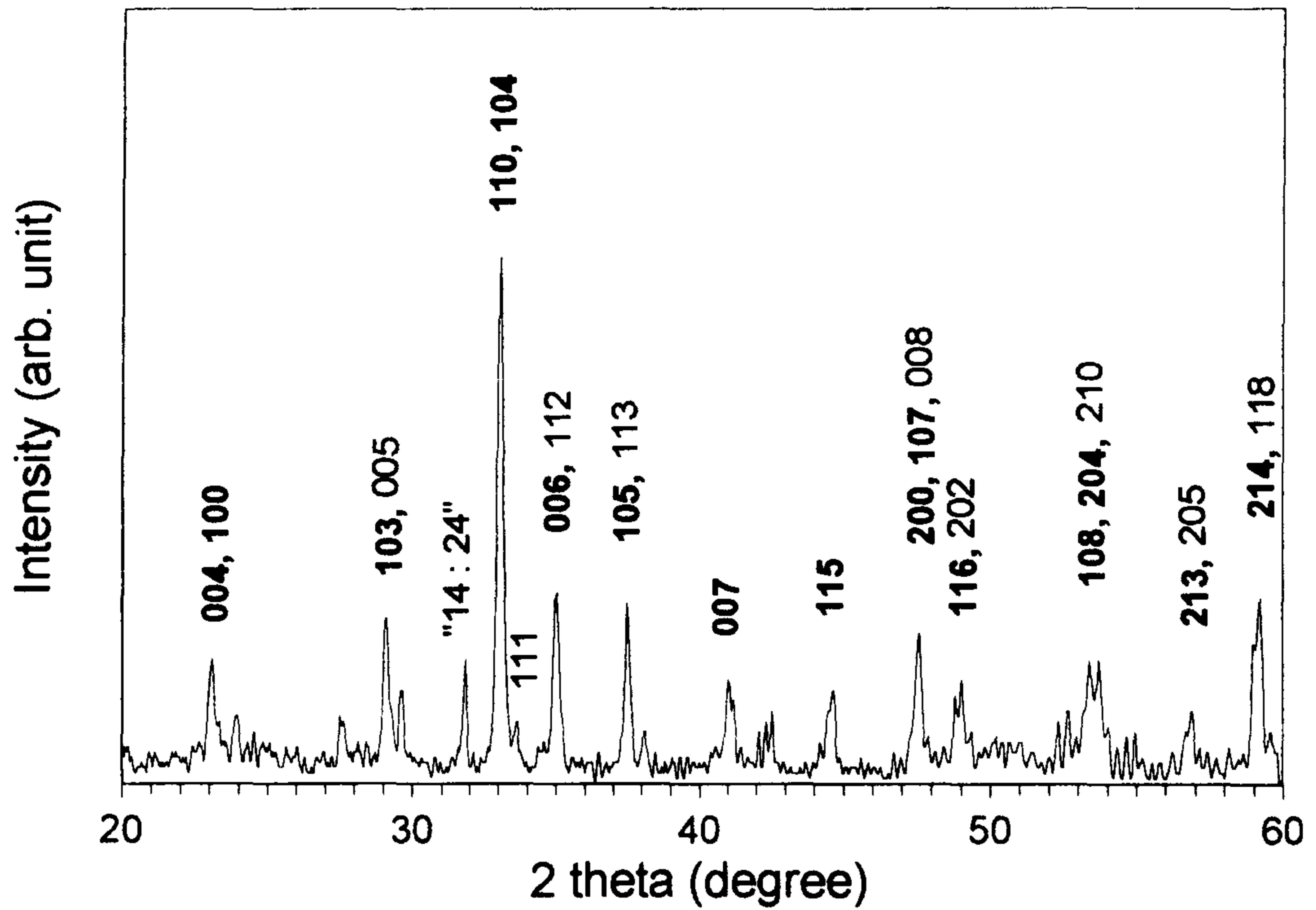


그림 3-2. 0.5mm두께의 명목조성  $(\text{Tl}_{0.6}\text{Pb}_{0.5})(\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4})\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+\delta}$ 인 테이프를 830°C에서 25분간 열처리한 다음 rolling하여 840°C에서 2시간 30분간 열처리한 후, 90ton의 압력으로 pressing한 후 최종적으로 같은 온도에서 10시간 더 열처리하여 제조한 테이프의 XRD 패턴.



Pressing 가공대신에 rolling을 한 경우는 2.5시간만 열처리한 시편들의 결과에 비해 아주 낮은  $I_c$  특성을 보였으며, 이것은 rolling 가공시에 발생한 초전도체의 내부균열이 10시간의 열처리에서 치유되기 어려웠기 때문으로 생각됨

850°C에서 2.5시간 열처리한 시편의 경우  $I_c$  값을 측정 할 수 없을 정도로 작았으며, 이것은 열처리온도가 적절치 못하다는 것으로 생각된다

### 제 3-3 절 결 론

제 2장에서 설명한  $B_1$ 를 치환 했던 조성과 마찬가지로 Tl-1223상 생성의 최적 열처리온도는 840°C 근처였으며, 임계전류밀도 특성도 비슷한 결과를 나타낼 것으로 예상됨으로 좀 더 자세한 연구가 필요하다고 생각된다

# 제 4 장 $Tl_{0.6+x}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2+y}Cu_3O_{9+z}$ ( $x=0$ 또는 0.2) 조성에서의 Tl-1223/Ag 복합선재 제조연구

## 제 4-1 절 Bulk에서의 명목조성에 따른 최적 열처리 온도 연구

### 4-1-1. 서 론

높은  $J_c$ 를 갖는 Tl-1223/Ag 복합선재 제조 연구를 위한 기초연구로서 다결정 bulk에서의 Tl-1223상의 생성·성장에 관한 기초적 자료를 얻어 차후 선재 제조를 위한 precursor 분말 제조와 선재 열처리를 위한 기초자료를 얻기 위하여, 다결정 bulk 제조시 열처리 온도와 시간에 따른 상관계를 조사함으로써 Tl-1223상의 생성·성장을 위한 최적 열처리온도를 알고자 하였다. 사용한 명목조성은 Richardson 등 [1]이 사용한 명목조성인  $Tl_{0.6}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2+y}Cu_3O_{9+z}$ 을 근간으로 하여, 아직 Tl-1223상의 생성·성장기구는 명확히 밝혀지지 않았지만, 일반적으로 받아들이고 있는 (Tl-1212 + Ca, Cu-rich 액상 → Tl-1223)의 Tl-1223상의 생성반응을 가정할 때 확산속도가 느린 Ca를 다소 과량으로 함유할 경우 위 반응이 촉진될 것이라는 예상하에 ( $Tl_{0.6}Pb_{0.2}Bi_{0.2}$ ) ( $Sr_{1.8}Ba_{0.2}$ ) $Ca_{2+y}Cu_3O_{9+z}$  ( $y=0$  또는 0.2)의 두가지 조성이었다.

### 4-1-2. 실 험

$Tl_{0.6}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2+y}Cu_3O_{9+z}$  ( $y=0$  또는 0.2)의 조성을 가진 다결정 bulk를 제조하기 위하여 고온에서의 Tl과 Bi, Pb의 휘발성, 특히  $Tl_2O_3$

의 휘발에 의한  $Tl_2O$ 의 독성을 고려하여 Tl-계 초전도체의 제조에 일반적으로 널리 많이 사용하고 있는 다음과 같은 2단계 고상반응법을 사용하였다

먼저 휘발성이 높은 원소를 제외한 원소들의 Sr-Ba-Ca-Cu-O 화합물을 제조하기 위하여  $SrCO_3$  (Aldrich, 99.9%)와  $BaCO_3$  (Aldrich, 99.9%),  $CaCO_3$  (Aldrich, 99.9%),  $CuO$  (Aldrich, 99.9%) 분말들을  $Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_2Cu_3O_x$ 의 화학양론비에 따라 칭량하여 plastic jar에 zirconia ball과 함께 넣어 24시간 동안 혼합한 다음  $920^\circ C$ 의 산소가 흐르는 분위기에서 24시간 열처리한 다음 agate mortar와 pestal을 사용하여 분쇄한 후 같은 온도에서 24시간 더 열처리 한 다음 재분쇄하여 미분말의 Sr-Ba-Ca-Cu-O 화합물을 얻었다. 이 미분말에  $Tl_2O_3$  (Aldrich, 99.9%)와  $Bi_2O_3$  (Aldrich, 99.9%),  $PbO$  (Aldrich, 99.9%) 분말들을  $Tl_{0.6}Pb_{0.2}Bi_{1.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_2Cu_3O_x$ 의 화학양론비에 따라 첨가한 다음 plastic jar에 zirconia ball과 함께 넣어 24시간 동안 혼합하였다. 소결중 Tl과 Bi, Pb와 같은 물질의 고온에서의 휘발을 막기 위하여, 이 분말혼합물을 특수하게 제작된 그림 4-1에서 보여주는 바와 같이 alumina can과 Au sealing [2]을 사용하여 먼저  $860 \sim 920^\circ C$ 의 온도구간에서  $20^\circ C$  간격으로 각각 1시간씩 열처리한 시편들을 XRD분석을 하여 Tl-1223상의 peak가 가장 잘 발달된 온도를 택한 다음, 이 온도보다  $5^\circ C$ 가 높거나 낮은 온도에서 1시간 동안 열처리한 후 XRD 분석을 행하여 최적온도를 약간 더 정확하게 조사하였다

$y = 0.2$ 인 조성, 즉  $Tl_{0.6}Pb_{0.2}Bi_{1.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2.2}Cu_3O_{9+z}$ 을 사용하여 다결정bulk를 제조할 경우의 최적 열처리온도를 조사하기 위하여  $y=0$  조성의 경우에 얻은 자료를 바탕으로 하여  $895^\circ C$ 와  $900^\circ C$ ,  $905^\circ C$ 에서 1시간 동안 열처리한 시편에서 XRD 분석을 수행하였다

각 시편의 XRD분석은 Philips사의 PW1830 diffractometer를 사용하여  $CuK_\alpha$ 를 이용하여 powder 방법으로 행하였다. 각 시편에서의 미세조직은 Hitachi사의 S-2700 SEM을 사용하여 시편의 연마면에서 관찰하였다

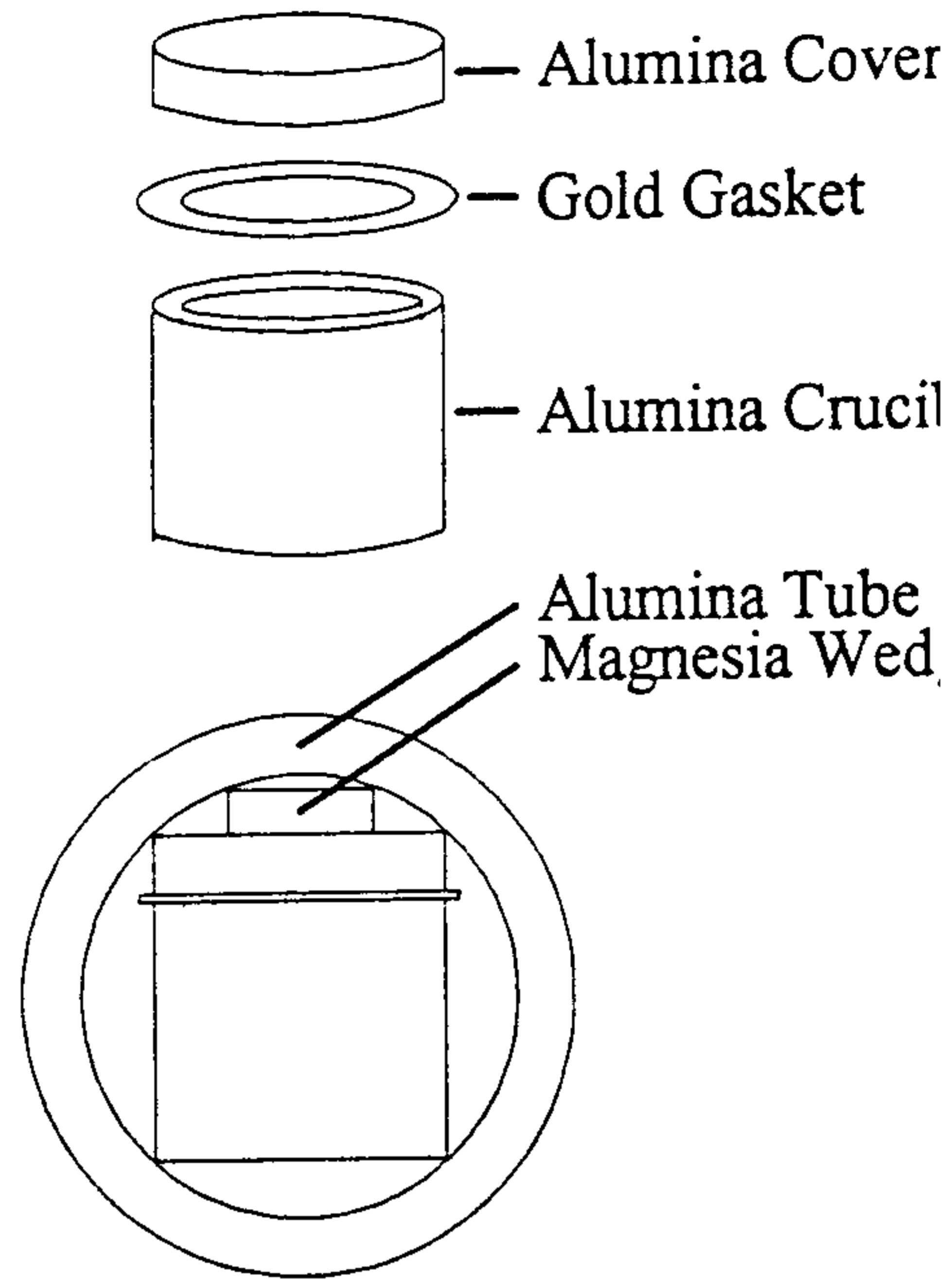


그림 4-1. Au gasket으로 sealing한 alumina crucible의 구성도.

### 4-1-3. 결과 및 논의

표 4-1은  $y=0$  명목조성을 가진 혼합물을 920과 905, 900, 880, 860°C에서 각각 1h 열처리하였을 때의 열처리 전후의 무게 변화를, 표 4-2는  $y=0.2$  명목조성을 가진 혼합물을 905와 900, 895°C에서 각각 1h 열처리하였을 때의 열처리 전후의 무게 변화를 각각 나타낸다 대체로 열처리 온도가 증가할수록 무게 감소가 증가하는 것 같았다 열처리를 위하여 gasket형태의 sealing을 사용하여 그 감소량은 920°C의 경우에는 전체량의 4% 미만이고 900°C의 경우에는 1.1%에 해당하지만, 이 무게 감량이 전적으로  $Tl_2O$ 의 증발에 의한 것이라면 이 무게 감량은 초기에 보상되어야 할것으로 사료된다

표 4-1.  $y = 0$ 인 명목조성을 가진 혼합물을 920과 905, 900, 880, 860°C에서 각각 1시간 동안 열처리하였을 때의 열처리 전후의 무게 변화.

열처리 온도	열처리 전의 무게	열처리 후의 무게
920°C	1 998 g	1 921 g
905°C	1 996 g	1 950 g
900°C	1 998 g	1.976 g
880°C	1 998 g	1 957 g
860°C	1 997 g	1 977 g

표 4-2.  $y = 0.2$ 인 명목조성을 가진 혼합물을 905, 900, 895°C에서 각각 1시간 동안 열처리 하였을 때의 열처리 전후의 무게 변화.

열처리 온도	열처리 전의 무게	열처리 후의 무게
905°C	2 024g	1 963g
900°C	1 995g	1 966g
895°C	2 011g	1 972g

그림 4-2는  $y=0$  명목조성에서의 860~920°C의 구간에서 열처리 온도에 따른 XRD pattern의 변화를 보여준다 전체적으로 Tl-1223상은 Tl-1212상과 공존하여 나타났다. 이 명목조성에서 Tl-1223상의 생성·성장을 위한 최적 열처리 온도는 900°C 부근으로 생각되는데, 이 온도에 가까울수록 Tl-1212상에 대한 Tl-1223상의 비가 증가하여 Tl-1223상은 Tl-1212상의 소비에 의하여 증가되는 것으로 여겨진다. 33 14° 근처의 (110)(104) double reflection

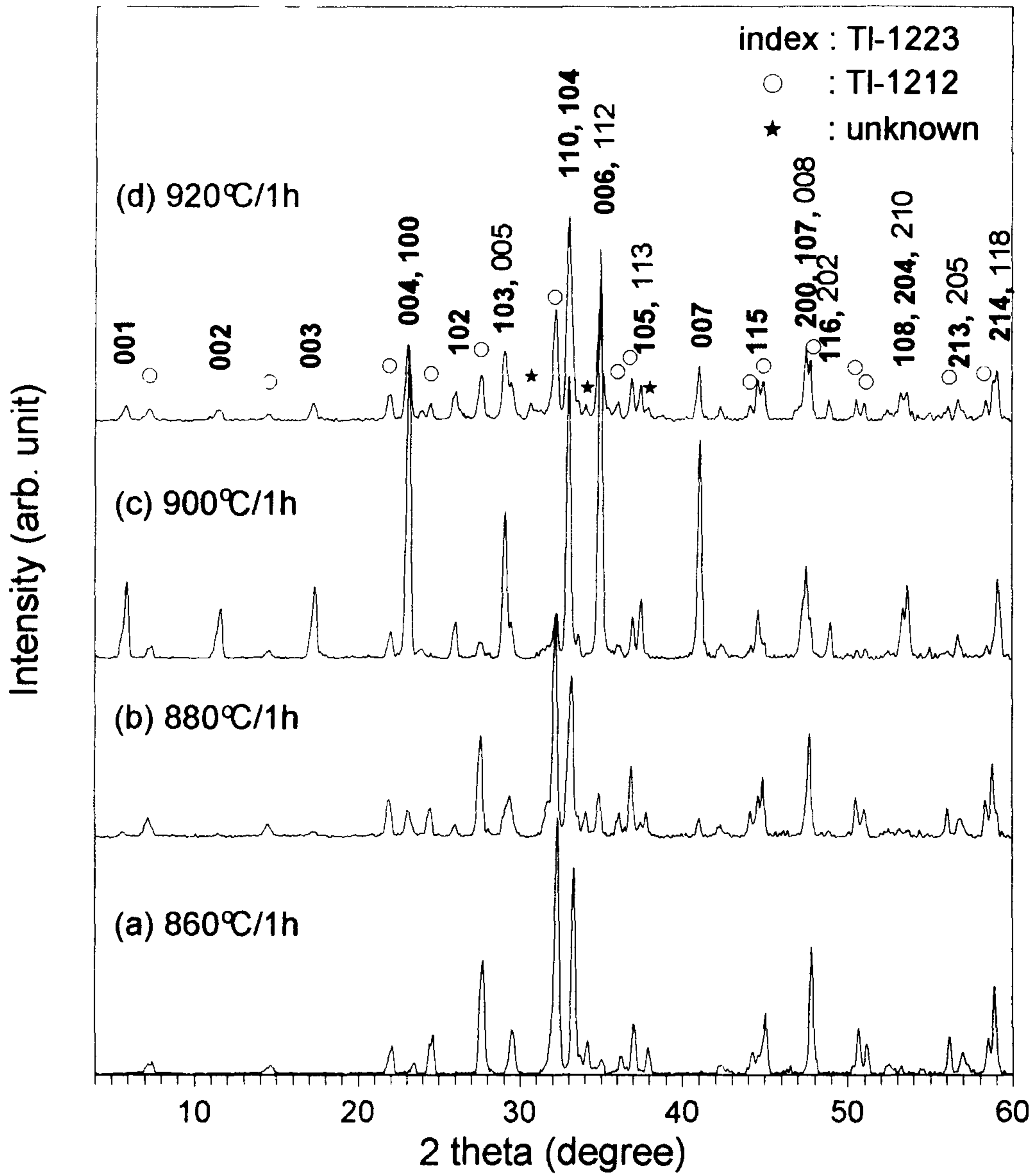


그림 4-2.  $y = 0$  명목조성을 사용하여 제조한 bulk에서의 열처리 온도에 따른 XRD pattern의 변화.

peak를 제외하고는 전체적으로 (001)면이 잘 발달된 XRD pattern을 보여준다. 이 조성에서의 이러한 (001)면의 발달성은 SUNY (Buffalo) 그룹 [3]이 사용하여 최근까지 가장 높은  $J_c$ 를 얻고 있는  $(Tl, Bi)(Sr, Ba)_2Ca_2Cu_3O_{9+z}$ 나  $(Tl, Pb)(Sr, Ba)_2Ca_2Cu_3O_{9+z}$ 의 명목조성에서보다 훨씬 강한 것으로 일반적인 방법으로 제조한 다결정 bulk나 tape에서는 결코 관찰된 적이 없고,  $(Tl, Bi)(Sr, Ba)_2Ca_2Cu_3O_{9+z}$ 에서 1.6GPa의 큰 압력을 가하여 제조한 다결정 bulk에서 관측한 바 있는데 [4], 이 압력은 본 연구를 사용한 압력보다 17배나 높은 압력이다. 그러므로 본 연구에 사용한 조성을 사용하여 선재를 제조할 경우 보다 높은 grain-texturing의 경향을 통하여 보다 높은  $J_c$ 를 얻을 수 있는 잠재성을 나타낸다. 더욱이 900°C에서 1시간 열처리한 시편에서 가장 크게 발달한 35° 부근의 (006)(112) double reflection peak는 지금까지 Tl-1223상 선재 제조시 가장 난점으로 작용했던 texturing의 어려움이 이 조성을 사용할 경우 많이 둔화될 조짐을 나타내고 있다.

그림 4-3 (a)와 (b), (c)는  $y=0.2$  조성을 895°C와 900°C, 905°C에서 각각 1시간 동안 열처리하였을 때의 XRD pattern을 나타내고, 그림 4-3의 (d)는 905°C에서 30분 동안 열처리했을 때의 XRD pattern을 나타낸다. Ca가 과량으로 첨가됨에 따라 최적의 열처리 온도는 5°C 정도 증가한 것으로 사료된다.

그림 4-4는  $y=0$  조성을 860°C와 895°C, 905°C에서 각각 1시간 동안 열처리하여 제조한 시편의 연마면에서 얻은 SEM 사진들이다. 열처리 온도가 낮을 때에는 핵생성 site가 많아 많은 조그만 초전도상 입자들이 생성되어 나타난 반면 열처리 온도가 증가할수록 핵생성 site는 줄고 결정성장성이 커져 Tl-1223상 입자는 조대화되어 나타났다. 이러한 경향은 사용한 조성에 관계없이 나타났다. 그림 4-5는  $y=0.2$ 인 조성을 905°C에서 1시간 동안 열처리하여 얻은 시편의 연마면에서 얻은 SEM 사진이다.  $(Tl, Bi)(Sr, Ba)_2Ca_2Cu_3O_{9+z}$ 나  $(Tl, Pb)(Sr, Ba)_2Ca_2Cu_3O_{9+z}$  명목조성의 경우와는 달리 매우 크고 판상의 특성이 뚜렷한 Tl-1223상 입자가 topotatic하게 자랐음을 나타낸다.

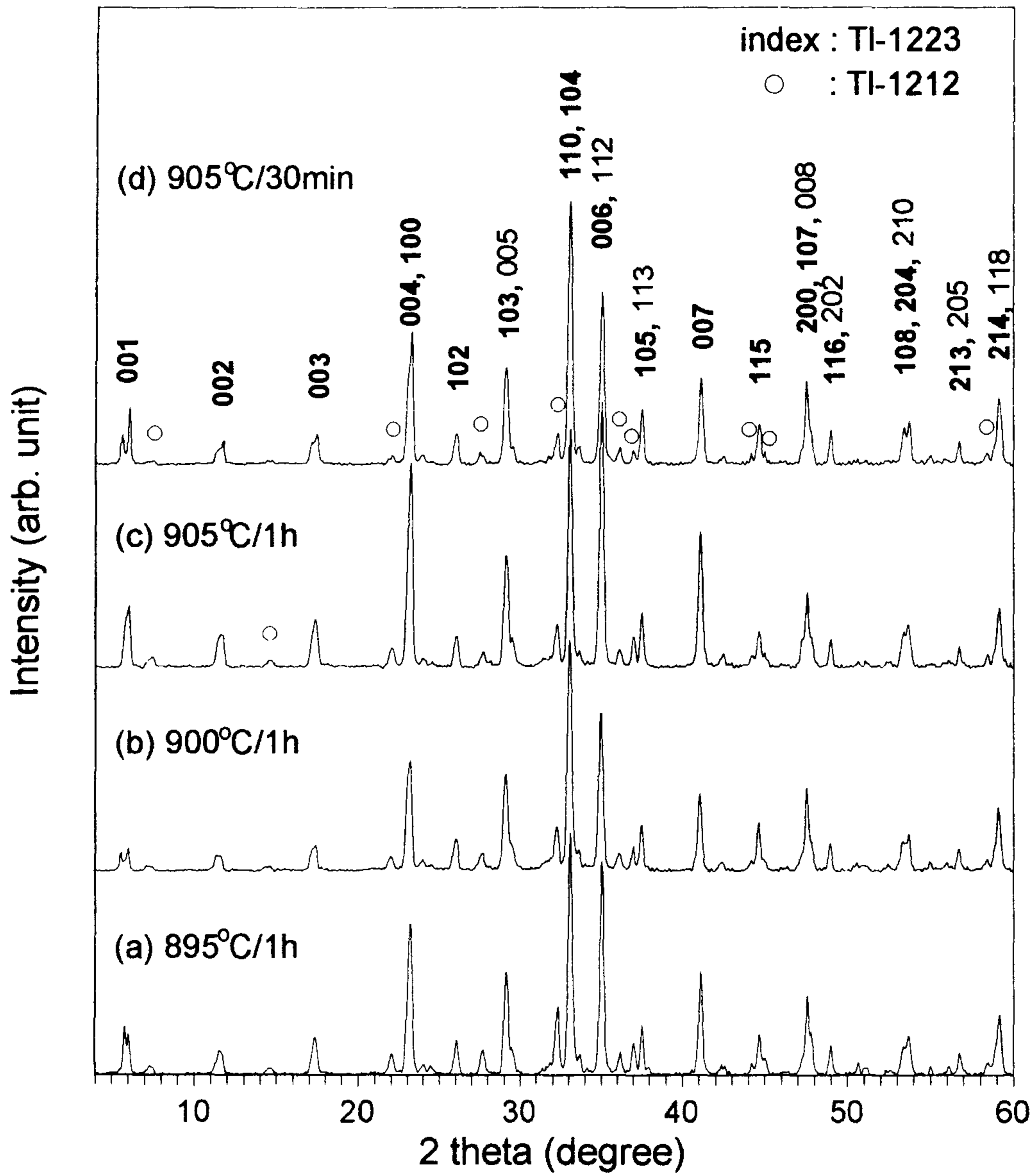
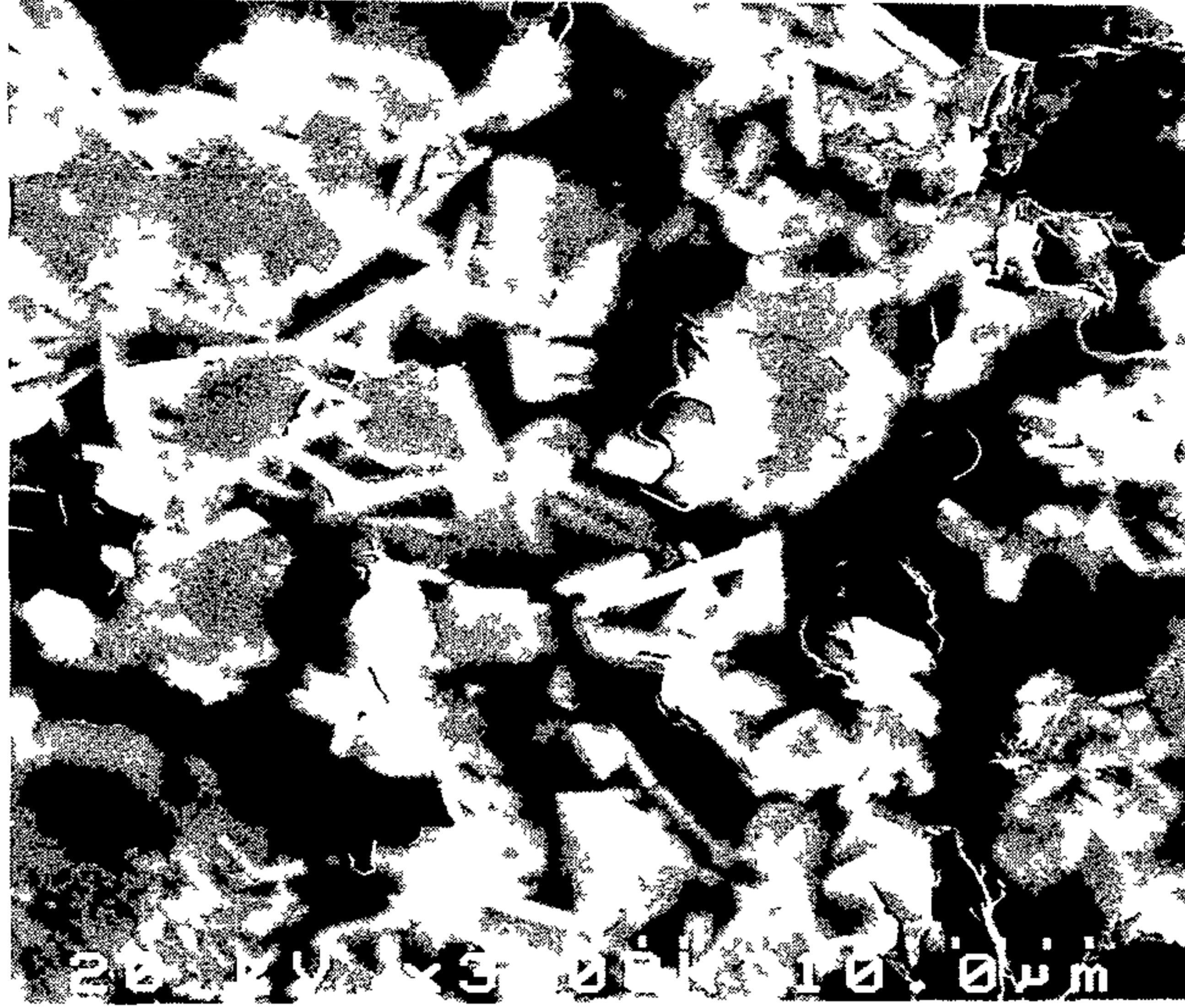


그림 4-3.  $y = 0.2$  명목조성을 사용하여 제조한 bulk에서의 열처리 온도에 따른 XRD pattern의 변화. (d)는 905°C에서 30분 동안 열처리 하였을 때의 XRD pattern.



(a)



(b)



그림 4-4.  $y = 0$  조성을 (a)  $860^{\circ}\text{C}$ 와 (b)  $895^{\circ}\text{C}$ , (c)  $905^{\circ}\text{C}$ 에서 각각 1시간 동안 열처리하여 얻은 시편의 연마면 SEM 사진.

(c)



그림 4-4. 계속



그림 4-5.  $y = 0.2$  조성을  $905^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 동안 열처리하여 얻은 시편의 연마면 SEM 사진.

## 제 4-2 절 Tl-1223/Ag 복합선재 제조 연구

### 4-2-1. 서 론

본 연구는 실용화 측면에서 매우 중요한 의미를 갖고 있는 높은  $J_c$ 를 갖는 Tl-1223상 선재를 분말충진법 (powder-in-tube method)으로 제조하기 위한 연구로서, Richardson 등의 선재 제조 연구의 단점을 보완하여 보다 높은  $J_c$ 를 갖는 Tl-1223상 선재를 제조할 목적으로 수행하였다 Richardson 등 [1]은 화학양론비에 따라 혼합한 Sr-Ba-Ca-Cu-O 화합물과  $Tl_2O_3$ ,  $B_{12}O_3$ , PbO 혼합 분말을 920°C의 산소가 흐르는 분위기에서 6시간 열처리한 후 850°C의 산소가 흐르는 분위기에서 1시간 열처리하여 얻은 분말을 precursor 분말로 사용하여 PIT방법으로 선재를 만든 다음 열처리하여  $5,600A/cm^2$ 의  $J_c$ 를 얻었다 Richardson 등의 연구에서 괄목한 점은 비록 그들이 기존에 알려진 조성보다에서 보다는 더 큰 grain-texturing의 경향을 가진 조성을 사용하였지만, 선재 제조공정에서는 크게 두가지의 점이 보완되어야 할 것으로 사료된다 첫째, 그들은 거의 Tl-1223상으로만 구성된 분말을 precursor 분말로 사용하여, 기계적 가공으로 인하여 부서진 Tl-1223상 입자들을 결합(연결)시키기 위한 기계적 가공후의 열처리공정에서 이 Tl-1223상 입자간의 결합에 참여할 Tl-1212상과 Ca,Cu-rich 액상이 결핍된 상태에서 열처리하였기 때문에 초전도상 입자간의 결합이 강하지 않을 것으로 판단된다 둘째, precursor 분말과 선재의 제조공정을 통하여 Tl 등의 휘발성이 강한 원소가 휘발되어 최종적으로 제조된 선재에서의 화학양론비가 Tl-1223의 비에서 벗어나 있을 것이라는 점이다

그러므로 본 연구는 Richardson 등의 연구의 결점을 보완하고, 또한 아직 Tl-1223상의 생성·성장기구는 명확히 밝혀지지 않았지만, 일반적으로 받아들이고 있는 (Tl-1212 + Ca,Cu-rich 액상 → Tl-1223)의 Tl-1223상의 생성·성장반응을 가정할 때 확산속도가 느린 Ca를 다소 과량으로 함유할 경우

Tl-1223상의 생성·성장반응이 촉진될 것이라는 예상하에 Ca가 과량으로 첨가된  $Tl_{0.6}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2.2}Cu_3O_{9+z}$ 의 조성을 사용하여 Tl-1223상 선재를 제조할 경우의 특성을 Ca를 과량으로 첨가하지 않았을 경우와 비교하고자 다음과 같은 두가지의 연구를 수행하였다. 첫번째 연구에서는 Richardson 등의 연구의 결점을 충분히 보완하기 전에, 제4-1절의 다결정 bulk 제조 연구로부터 얻은 결과를 바탕으로 하여, 상술한  $Tl_{0.6}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2+y}Cu_3O_x$  ( $y=0$  또는  $0.2$ ) 명목조성에서 Richardson 등이 사용한 열처리 시간 보다 짧은 시간 동안 열처리하여 얻은 Tl-1223상이 어느 정도 발달된 precursor 분말을 사용하여 PIT방법으로 선재를 제조한 다음 thermo-mechanical treatment의 반복에 따른 미세조직과 초전도특성의 변화를 고찰하였다. 두번째 연구는 첫번째 연구의 단점을 보완하여 Tl을 화학양론비보다 과량으로 첨가한 열처리를 전혀 하지 않은 precursor 분말을 사용하여 PIT방법으로 선재를 제조한 다음 thermo-mechanical treatment의 반복에 따른 미세조직과 초전도특성의 변화 연구하였는데, PIT방법의 기계적 가공의 중간단계에서 비교적 짧은 시간 동안의 열처리를 통하여 Tl-1223상과 Tl-1212상을 생성시켜 Tl의 증발에 따른 tape선재의 bloating 효과를 제거함과 동시에 이때 생성된 입자를 이후 기계적 가공공정을 통하여 재배열 시킴으로써 일차적인 grain texturing 효과를 얻고자 하였다.

#### 4-2-2. 일정시간 열처리된 precursor 분말을 사용한 Tl-1223/Ag 복합선재 제조연구

##### 1) 실험

첫번째로 Ag-tube에 충전한 precursor 분말은  $y=0$ 인 명목조성 즉  $Tl_{0.6}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_2Cu_3O_{9+z}$ 으로 다음과 같이 제조하였다. 화학양론

비의 Sr-Ba-Ca-Cu-O 화합물 분말과  $Tl_2O_3$ ,  $B_{12}O_3$ , PbO 분말들을 plastic jar에 zirconia ball과 함께 넣어 24시간 동안 혼합한 다음 그림 4-1의 alumina can과 Au sealing을 사용하여 앞의 다결정 bulk 제조연구를 통하여 얻은 Tl-1223상의 생성·성장을 위한 최적 열처리온도인  $900^{\circ}C$ 에서 1시간 동안 열처리하였다 이 다결정 bulk를 agate mortar와 pestal을 사용하여 분쇄한 후  $700^{\circ}C$ 의 진공상태 ( $\sim 1 \times 10^{-4} Tor$ )에서 3시간 동안 열처리한 다음, 다시 재분쇄한 후 500 mesh의 sieve를 사용하여  $26 \mu m$ 보다 작은 입도의 분말로 만들었다 이 분말을 외경 8mm, 내경 5.4mm, 길이 250mm의 Ag-tube에 충전한 다음  $600^{\circ}C$ 의 진공상태 ( $\sim 1 \times 10^{-4} Tor$ )에서 2시간 동안 열처리한 다음 10%의 지름감소율을 사용하여 인발하여 외경 1.96mm의 긴 선재로 가공하였다. 이 선재를 mullite-tube에 감아  $600^{\circ}C$ 의 공기분위기에서 2시간 동안 열처리한 다음 10%의 두께감소율로 압연하여 0.253mm 두께의 tape로 가공한 다음 다시  $550^{\circ}C$ 의 공기분위기에서 2시간 동안 열처리한 후 5%의 두께감소율로 압연하여 0.120mm 두께의 tape로 가공한 다음 또다시  $500^{\circ}C$ 의 공기분위기에서 1시간 동안 열처리 하였다 이후 이 선재를 길이 5cm씩 잘라 thermo-mechanical treatment에 따른 미세조직 및  $J_c$  특성을 조사하였다 thermo-mechanical treatment는 두가지로 행하였는데, 하나는  $800 \sim 840^{\circ}C$  ( $10^{\circ}C$  간격)의 온도구간에서 1시간의 비교적 짧은 시간 동안 1차 열처리한 후 압연한 다음 같은 온도에서 5시간의 비교적 긴 시간 동안 2차 열처리한 것이고, 다른 하나는  $820^{\circ}C$ 에서 10시간 동안 1차 열처리한 후 압연한 다음 같은 온도에서 10시간 동안 열처리한 것이다.

$y=0.2$  명목조성, 즉  $Tl_{0.6}Pb_{0.2}B_{10.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2.2}Cu_3O_{9+z}$ 를 사용한 선재의 제조를 위한 precursor 분말의 제조공정은 다결정 bulk 제조시의 열처리를  $905^{\circ}C$ 에서 30분간 수행한 것 외는  $y=0$  명목조성을 위하여 수행한 것과 동일하다 이 조성의 분말을 상술한 Ag-tube에 충전한 다음  $600^{\circ}C$ 의 진공상태

( $\sim 1 \times 10^{-4}$  Tor)에서 3시간 동안 열처리한 다음 10%의 지름감소율을 사용하여 인발하여 외경 1.96mm의 긴 선재로 가공하였다. 진공열처리 시간을  $y=0$  명목조성의 경우보다 한 시간 더 연장한 이유는  $y=0$ 인 명목조성의 선재 열처리 시 가끔 bloating 현상이 발견되었기 때문이다. 이 선재를 mullite-tube에 감아 550°C의 공기분위기에서 3시간 동안 열처리한 다음 10%의 두께감소율로 압연하여 0.210mm 두께의 tape로 가공한 다음 다시 550°C의 공기분위기에서 2시간 동안 열처리한 후 5%의 두께감소율로 압연하여 0.120mm 두께의 tape로 가공한 다음 또다시 500°C의 공기분위기에서 1시간 동안 열처리 하였다. 이 선재를 길이 5cm씩 잘라 800~840°C (10°C 간격)의 온도구간에서 1시간 동안 1차 열처리한 후 압연한 다음 같은 온도에서 5시간 열처리하여 미세조직과  $J_c$  특성을 조사하였다.  $J_c$ 는 dc 4단자법으로 측정하였는데, 전류원으로는 Keithley 228 voltage/current source를 사용하였으며, 선재시편 양단의 전압강하는 Keithley 182 sensitive digital voltmeter를 사용하여 측정하였다.  $J_c$ 를 위한 기준으로 통상의 기준인  $1 \mu\text{V}/\text{cm}$ 를 사용하였다.

## 2) 결과 및 논의

precursor분말 제조시 진공열처리를 했음에도 불구하고 시편 몇 개가 bloating 현상을 보여주었다.

표 4-3은  $y=0$  명목조성의 선재를 810~840°C (10°C 간격)의 온도구간에서 1시간 열처리한 후 압연하고 다시 같은 온도에서 5시간 열처리하였을 때 열처리 온도에 따른  $I_c$ 의 변화를 보여준다. 이러한 thermo-mechanical treatment를 사용했을 때의  $I_c$ 는 본 연구에서의 열처리 온도 구간인 810~840°C에서는 열처리온도에 관계없이 0.1~0.4A였다. 그림 4-6은 이들 선재를 구성하고 있는 상들을 보여주는데, 열처리 온도에 관계없이 주상인 TI-1223상이 소량의 TI-1212상과 공존하고 있는데, 열처리 온도에 따른 XRD pattern에서의 어떤

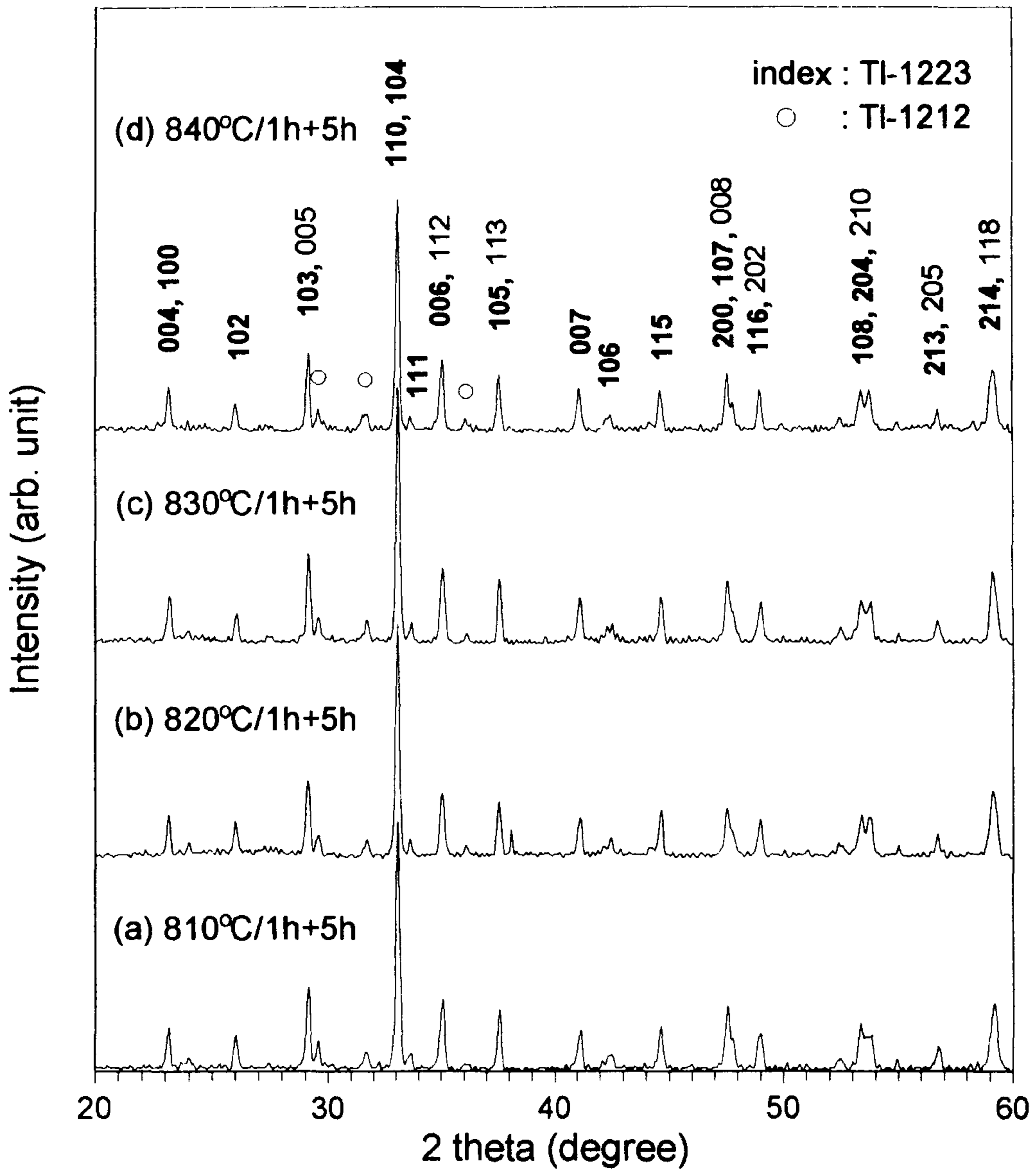


그림 4-6.  $y = 0$  명목조성의 선재를 810~840°C (10°C 간격)의 온도구간에서 1시간 열처리한 후 압연하고 다시 같은 온도에서 5시간 열처리하였을 때의 열처리 온도에 따른 XRD pattern의 변화.

표 4-3.  $y = 0$  명목조성의 선재를 810~840°C (10°C 간격)의 온도구간에서 1시간 열처리한 후 압연하고 다시 같은 온도에서 5시간 열처리하였을 때의 열처리 온도에 따른  $I_c$ 의 변화.

열처리 온도	810°C	820°C	830°C	840°C
1차 열처리 후의 $I_c$	0.40A	0.10A	0.15A	0.15A
2차 열처리 후의 $I_c$	0.40A	0.25A	0.20A	0.15A

뚜렷한 변화도 관측되지 않았다. 그림 4-7은  $y=0$  명목조성의 선재를 810과 820, 830, 840°C에서 1시간 열처리하여 얻은 선재의 SEM 사진을, 그림 4-8은 1시간 열처리한 이 선재들 같은 온도에서 5시간 더 열처리하여 얻은 선재들의 SEM 사진을 각각 보여준다. 다른 온도들에 비교하여 810°C에서 1시간 열처리하였을 때 그 미세조직이 약간 더 치밀하고 TI-1223상 입자도 더 크게 나타나, 다른 온도에서보다 이 온도에서의 열처리가 비교적 높은  $I_c$ 를 얻은 사실을 뒷받침한다. 그러나 5시간 더 열처리하였을 때는 열처리온도가 클수록 초전도상 입자가 약간씩 더 크진 것 같았다. 830과 840°C의 경우에는 2차 열처리 후 입자가 약간 크진 것 같았으나, 810과 820°C의 경우에는 입자가 더 작아진 것 같아 1차 열처리 후의 압연공정을 통하여 잘게 부스진 입자들이 810과 820°C에서의 2차 열처리동안에는 재결합을 통하여 성장하지 못하였음을 나타낸다.

표 4-3에서의 낮은  $I_c$ 가 비교적 짧은 열처리 시간으로 부터 비롯될 수 있다는 추측하에 열처리 시간을 증가시켜 실험을 하였는데, 820°C에서의 1시간 열처리 후 2차 열처리로서 열처리 시간을 20시간까지 연장한 결과 그  $I_c$ 는 0.4A로 약간 증가하였다.



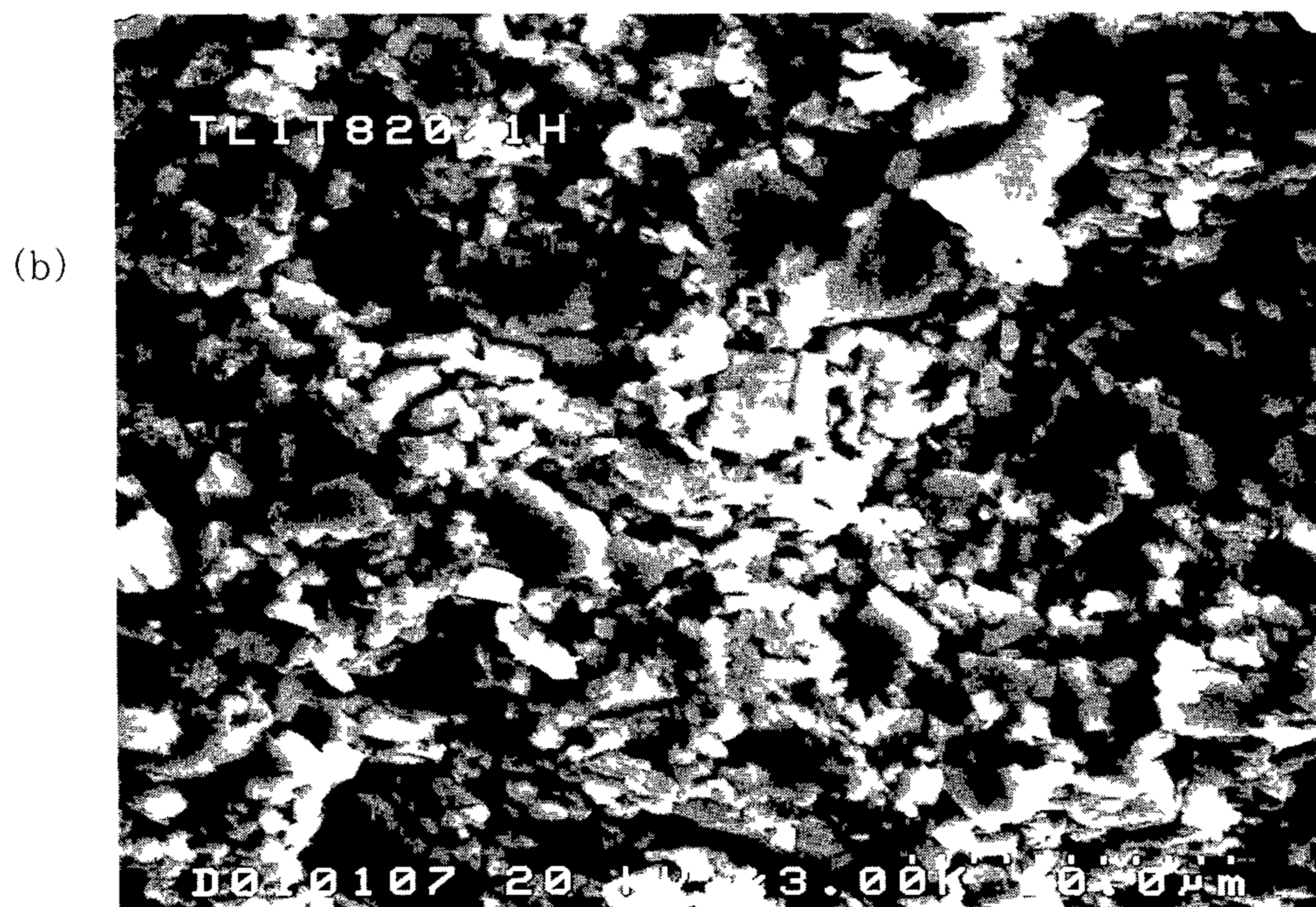
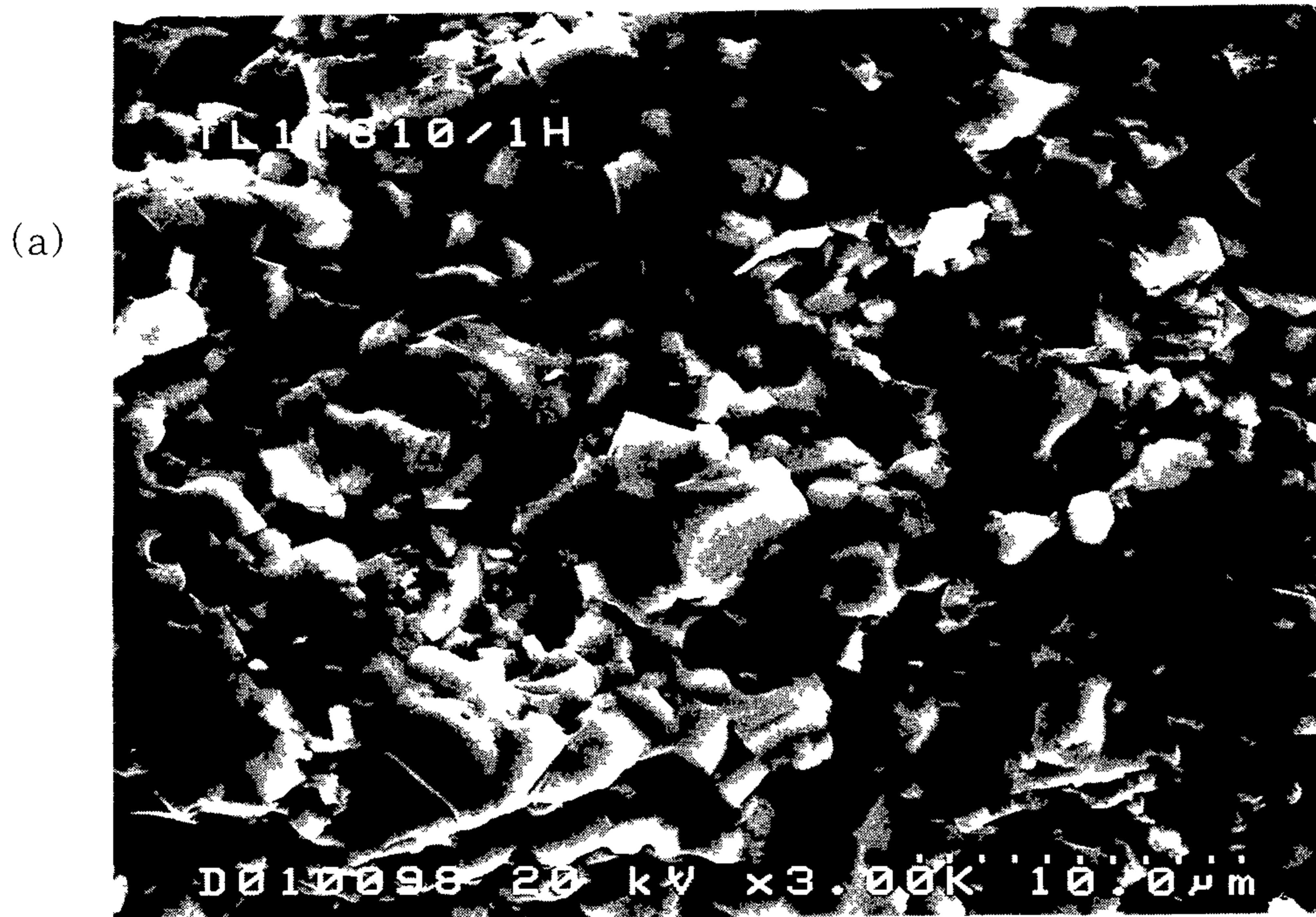
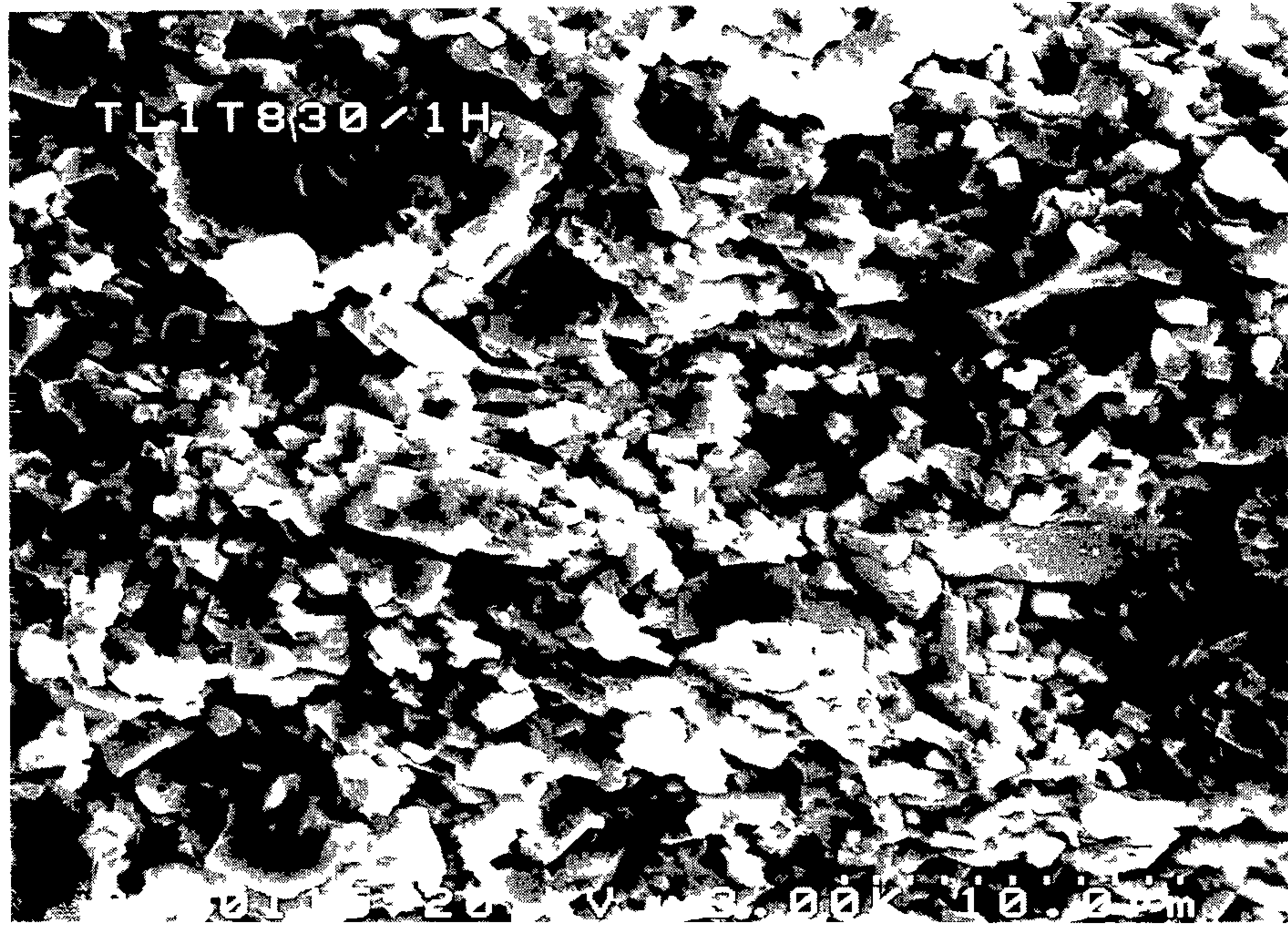


그림 4-7.  $y = 0$  명목조성의 선재를 (a) 810과 (b) 820, (c) 830, (d) 840°C에서 각각 1시간 열처리하여 제조한 선재의 코어 표면 SEM 사진.

(c)



(d)

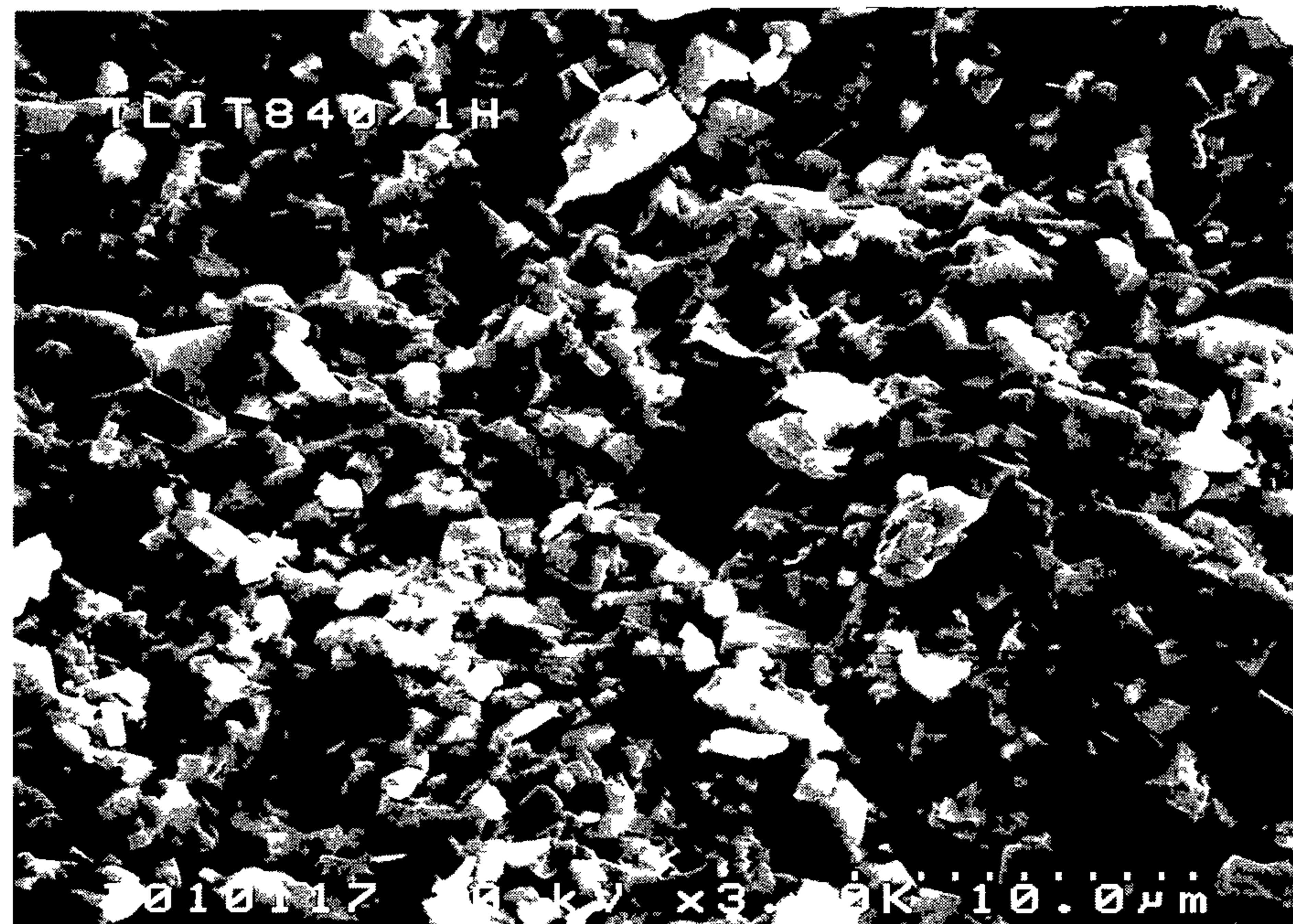


그림 4-7. 계속.

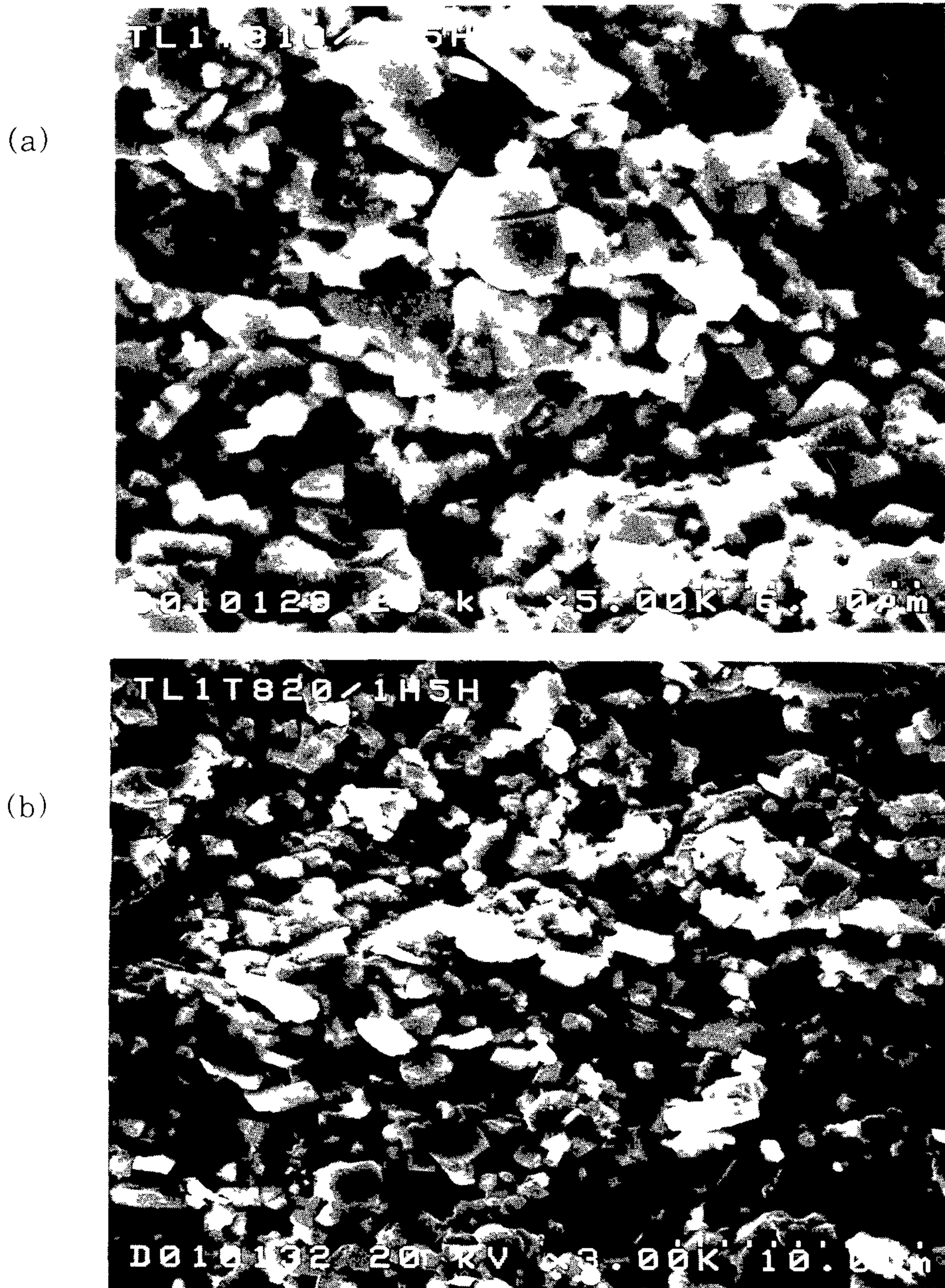
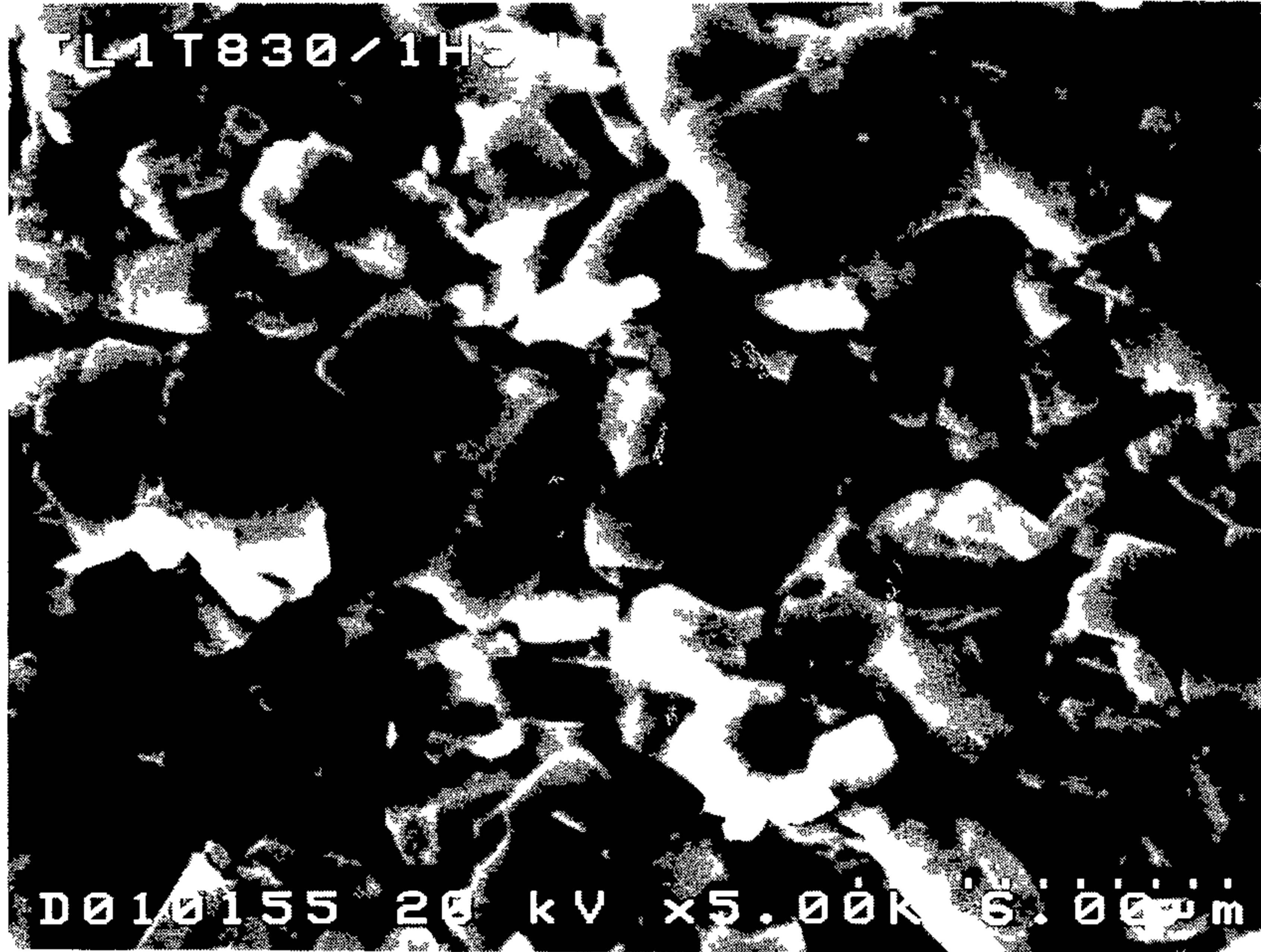


그림 4-8.  $y = 0$  명목조성의 선재를 (a) 810과 (b) 820, (c) 830, (d) 840°C에서 각각 1시간 열처리한 다음 압연하여 같은 온도에서 다시 5시간 열처리하여 제조한 선재의 코어 표면 SEM 사진.

(c)



(d)

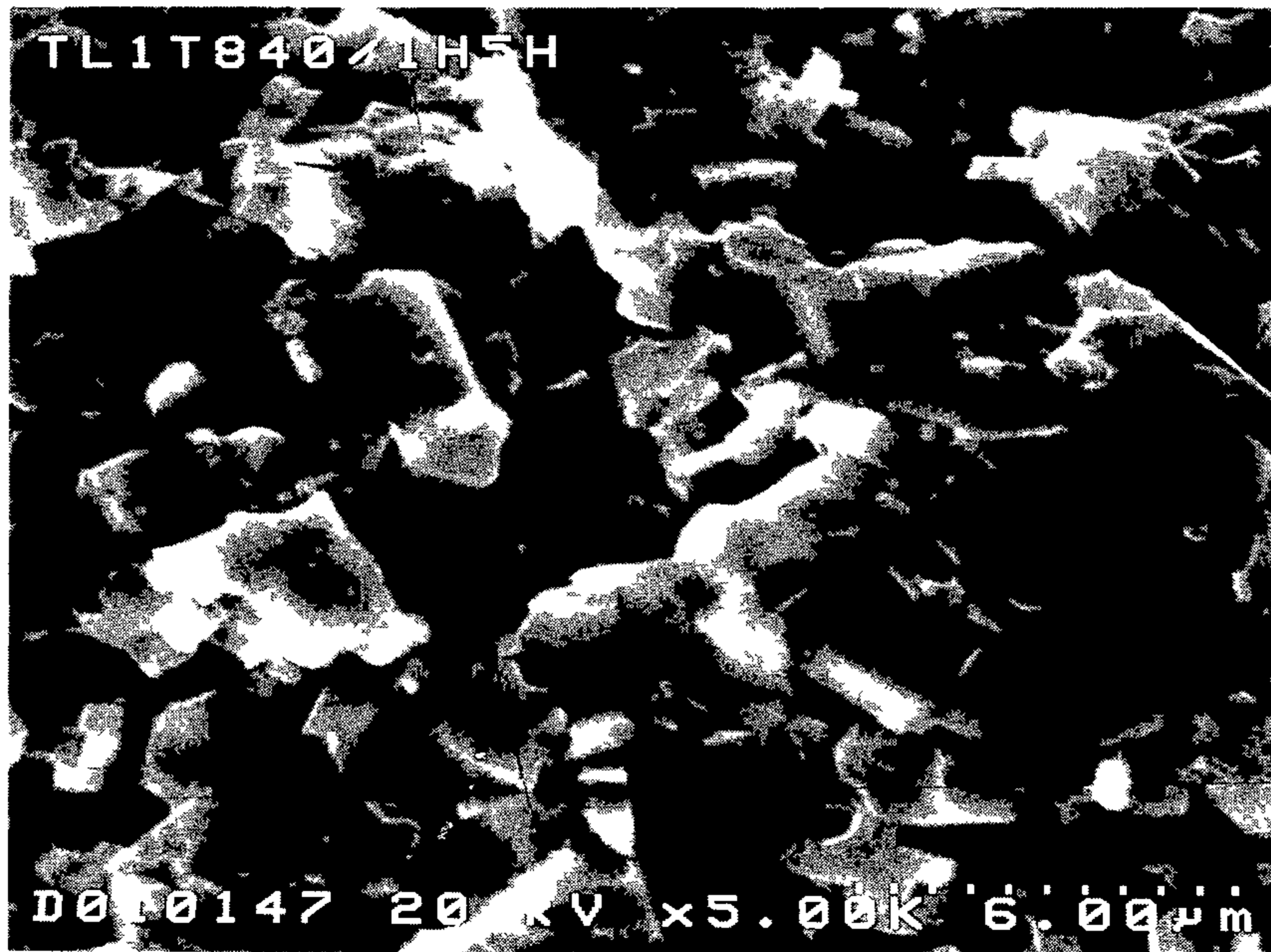


그림 4-8. 계속

또 다른 시도로 1차 열처리를 820°C에서 10시간 행한 결과 2 25A의  $I_c$ 를 얻었으나 다시 2차 열처리로서 820°C에서 10시간 더 열처리하였을 때는 그  $I_c$ 가 오히려 0 1A로 감소하였다 그림 4-9는 이들 선재를 구성하고 있는 상들을 보여주는 XRD pattern인데, 그림 4-9 (a)는  $y=0$  조성의 선재를 820°C에서 1시간 열처리한 후 압연하여 같은 온도에서 5시간 열처리하였을 때의 XRD pattern을, 그림 4-9 (b)는 820°C에서 1시간 열처리한 후 압연하여 같은 온도에서 20시간 열처리하였을 때의 XRD pattern을, 그림 4-9 (c)는 820°C에서 10시간 열처리한 후 압연하여 같은 온도에서 10시간 열처리하였을 때의 XRD pattern을 각각 보여준다 820°C에서 한번 10시간 열처리한 후의 XRD pattern은 그림 4-9 (c)와 거의 같았다 열처리온도와 횟수에 관계없이 주된 Tl-1223상이 약간의 Tl-1212상과 공존하고 있었는데, 열처리 후 압연하여 다시 열처리하여도 주목할 만한 변화가 관찰되지 않았다

$y=0$  조성의 선재에서의 열처리조건에 관계없이 나타난 매우 낮은  $I_c$ 가 선재 제조공정의 열처리에 따른 고온에서의 휘발성이 강한 원소들의 휘발에 기인한 것이 아닌가 하여 ICP분석을 행한 결과, 900°C에서의 열처리 전 각 원소의 화학양론비는 가장 휘발성이 낮은 Ba를 기준으로 할 경우 Tl Pb Bi Sr Ca Cu = 0 5906 0 1961 0 1957 1 7598 0 2000 1.9300 2 9476 였으나 진공열처리 후에는 0 4627 · 0 1904 0 1978 1 7481 0 2000 2 9423 으로 변화하였으며, 820°C에서의 10시간 동안의 열처리 후에는 0.3250 0 1663 : 0 1620 1.8049 0 2000 3 1058 로 변한 것으로 나타나 상술한 선재의 제조공정을 통하여 상당히 많은 양의 Tl을 과량으로 첨가하여야할 것으로 사료되었다

표 4-4는  $y=0.2$  조성의 선재를 800~840°C (10°C 간격)의 온도구간에서 1시간 열처리한 후 압연한 다음, 같은 온도에서 5시간 열처리하였을 때 각 열처리 후의  $J_c$ 를 보여준다 각 온도에서 1시간 열처리 하였을 때의  $I_c$ 는  $y=0$  조

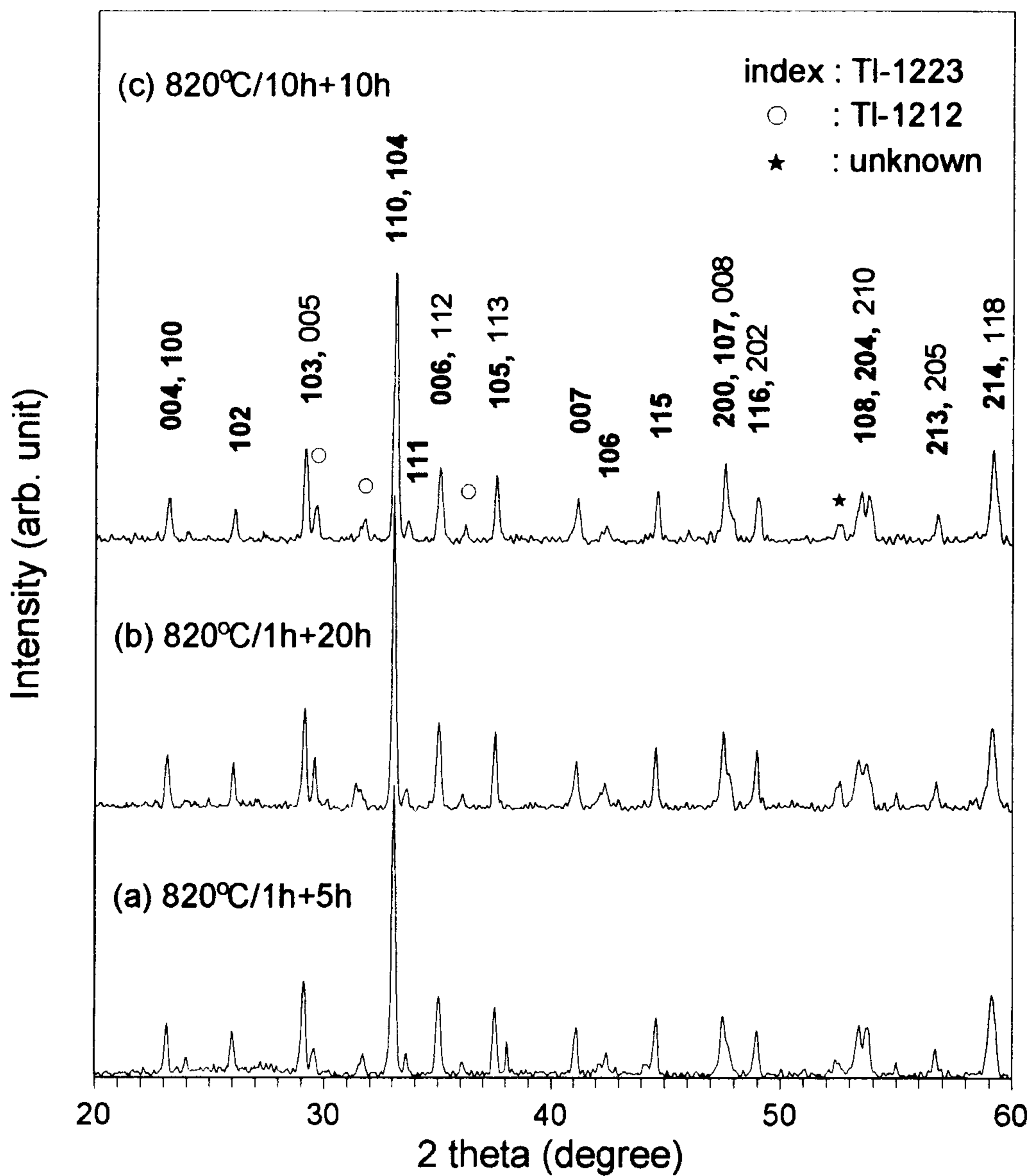


그림 4-9. 열처리 시간에 따른 XRD pattern의 변화. (a) 820°C에서 1시간 열처리 후 압연하여 같은 온도에서 5시간 열처리한 선재. (b) 820°C에서 1시간 열처리한 후 압연하여 같은 온도에서 20시간 열처리한 선재. (c) 820°C에서 10시간 열처리한 후 압연하여 같은 온도에서 10시간 열처리한 선재.

표 4-4.  $y = 0.2$  조성의 선재를  $800 \sim 840^\circ\text{C}$ 의 온도구간에서 1시간 열처리한 후 압연하고 다시 같은 온도에서 5시간 열처리하였을 때의 열처리 온도에 따른  $I_c$ 의 변화.

열처리 온도	$800^\circ\text{C}$	$810^\circ\text{C}$	$820^\circ\text{C}$	$830^\circ\text{C}$	$840^\circ\text{C}$
1차 열처리 후의 $I_c$	0.00A	0.10A	0.05A	0.10A	0.15A
2차 열처리 후의 $I_c$	0.32A	0.50A	0.70A	0.81A	2.00A

성의 선재에서의  $I_c$ 보다 낮게 나타났지만 5시간의 2차 열처리 후의  $I_c$ 는 더 높게 나타났다. 그림 4-10은 가장 높은  $I_c$ 를 나타낸  $840^\circ\text{C}$ 에서의 1시간 열처리 후 압연한 다음 같은 온도에서 5시간 열처리한 시편의 SEM 사진인데,  $y=0$  조성의 선재에서의 Tl-1223상 입자의 크기보다는 작은 입자들로 구성되어 있지만 입자간의 연결성은 더 나은 것으로 나타나 본 연구에서의  $I_c$ 는 초전도상 입자의 크기보다는 입자간의 연결성에 더욱 의존하는 것 같다. 즉 precursor 분말 제조시  $y=0.2$  조성의 선재를 위해서는 고온에서 30분간 열처리한 것에 비교하여  $y=0$  조성의 경우에는 1시간 열처리하여, 후자의 경우 더욱 많은 액상을 소비하여 선재 제조를 위한 열처리시 입자간 결합을 위한 액상을 더 작게 공급하였기 때문으로 생각된다.

본 연구에서 얻은 비교적 낮은  $J_c$ 는 다음과 같은 이유에 기인하는 것으로 생각된다. 첫째, Ag-tube에 충전하기 전 2차에 걸친 열처리로 인하여  $\text{Tl}_2\text{O}$ 의 증발이 과도하게 일어나 선재 core의 화학조성이 Tl-1223의 양론비에 크게 벗어났기 때문으로 사료되고, 둘째 Richardson 등이 사용한 열처리 시간보다 훨씬 짧은 열처리 시간을 사용했지만, 본 연구에서도 Ag-tube에 충전하기 전의 2차에 걸친 열처리 공정 동안 Tl-1223상의 성장을 위하여 많은 Ca,Cu-rich 액상



그림 4-10. 가장 높은  $I_c$ 를 나타낸, 840°C에서 1시간 열처리한 후 압연하여 다시 같은 온도에서 5시간 열처리하여 제조한 선재시편 코어단면의 SEM 사진.

을 소비해 버림에 따라, 기계적 가공후 기계적 가공공정으로 인하여 잘게 부서진 Tl-1223상 입자간의 결합을 위하여 참여할 액상을 충분히 공급하지 못하였을 것으로 사료된다. 셋째, 산화물 core의 기계적 변형은 피복물질의 강도에 의존하는데, 강도가 높으면 core가 보다 균일하게 변형되지만 강도가 매우 낮을 때는 피복물질의 변형이 커져 전체적으로 선재가 불균일하게 가공되는 특성을 가지는데, 본 실험에서는 압연공정 중간에 가공경화를 풀어주기 위하여 500~600°C에서 일정시간 열처리한 것이 Ag의 강도를 심각히 저하시켜 결과적으로



산화물 core에서의 심각한 sausaging 효과를 낳아 선재의 단면이 매우 불균일해져  $I_c$  측정시의 유효 통전단면이 많이 감소하였기 때문으로 사료된다

#### 4-2-3. Tl이 과량 첨가된 precursor 분말과 이단계반응법을 사용한 Tl-1223/Ag 복합선재 제조 연구

##### 1) 서 론

본 연구에서는 4-2-2의 일정시간 열처리하여 많은 양의 Tl-1223상을 함유한 precursor 분말을 사용한 Tl-1223/Ag 복합선재 제조 연구의 단점들 - Tl의 휘발에 의한 조성의 화학양론비로 부터의 벗어남과, 기계적 가공공정으로 인하여 잘게 부스러진 Tl-1223상 입자간의 결합을 위하여 소모될 액상을 충분히 공급하지 못할 정도로 반응시킨 precursor 분말, 기계적 가공시의 중간 열처리 사용에 따른 초전도 core 단면의 불균일성 - 의 결점을 보완하여 보다 높은  $J_c$ 를 갖는 선재를 제조하고자 하였다 이를 위하여 본 연구에서는 첫째 제조공정 중의 Tl 휘발을 보상하기 위하여 3-2절에서의 ICP 연구결과를 바탕으로 0.1mol의  $Tl_2O_3$ 를 과량으로 첨가한 명목조성을 사용하고, 둘째 전혀 Tl-1223상이 존재하지 않는 precursor 분말을 사용하고, 셋째 기계적 가공중에 가공경화를 풀어주기 위한 열처리를 하지 않았으며 단지 선재가 0.45 ~ 0.5mm의 두께로 압연되었을때 선재의 열처리시  $Tl_2O$ 의 고온에서의 비교적 높은 기상압력 (vapor pressure)에 의한 Ag피복의 bloating 현상을 막기 위하여 800~840°C에서 20~30분간 열처리 하였다 또한 상술한 보완책과 아울러 2-2절에서 탄소의 오염을 줄임으로써  $J_c$  향상을 도모할 목적으로 휘발성이 강한 원소들과 같이 섞어서 열처리한 후 행하였으나 그 귀추를 알 수 없었던 고온에서의 진공 열처리의 효과를 알기 위하여, Sr-Ba-Ca-Cu-O 화합물의 제조시에만 탄산물을 사용하였으므로 휘발성이 강한 원소들과 섞기 전에 각 명목조성의

Sr-Ba-Ca-Cu-O 화합물 분말의 일부를 진공열처리하여 진공열처리하지 않은 분말과 비교하고자 하였다

상술한 바에 따라 4종류 (조성 2종류, 진공열처리 유무)의 tape 선재로 가공한 다음 3-2절에서 사용한 열·기계적 처리공정과 유사한 공정을 사용하여 선재를 제조한 후 명목조성과 열처리 공정에 따른 상관계 및 미세조직과  $J_c$ 의 변화를 연구하여 비교하고자 하였다

## 2) 실험

본 연구를 위하여 사용한 명목조성은 앞 연구에서의 명목조성보다 0.1 mol의  $Tl_2O_3$ 가 과량으로 첨가된 조성인  $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2+y}Cu_3O_{9+z}$  ( $y=0$  또는  $0.2$ ) 였다 먼저 휘발성이 높은 원소를 제외한 원소들의 Sr-Ba-Ca-Cu-O 화합물을 제조하기 위하여  $SrCO_3$  (Aldrich, 99.9%)와  $BaCO_3$  (Aldrich, 99.9%),  $CaCO_3$  (Aldrich, 99.9%),  $CuO$  (Aldrich, 99.9%) 분말들을  $Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_2Cu_3O_x$ 의 화학양론비에 따라 칭량하여 plastic jar에 zirconia ball과 함께 넣어 24시간 동안 혼합한 다음  $920^\circ C$ 의 공기 분위기에서 24시간 열처리한 다음 agate mortar와 pestal을 사용하여 분쇄한 후 같은 온도에서 24시간 더 열처리 한 다음 재분쇄하여 미분말의 Sr-Ba-Ca-Cu-O 화합물을 얻었다 이 화합물 bulk를 agate mortar와 pestal을 사용하여 분쇄한 후 일부는  $800^\circ C$ 의 진공상태 ( $1 \sim 1.5 \times 10^{-4} Tor$ )에서 3시간 동안 열처리하고, 일부는 진공열처리 하지 않았다 이 진공 열처리하거나 하지 않은 분말들을 분쇄한 후 500 mesh의 sieve를 사용하여  $26 \mu m$ 보다 작은 입도의 분말로 만들었다 이 분말들을  $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2+y}Cu_3O_{9+z}$  ( $y=0$  또는  $0.2$ )의 화학양론비에 맞추어  $Tl_2O_3$ ,  $PbO$ ,  $Bi_2O_3$ 와 혼합하여, 외경 8mm, 내경 5.4mm, 길이 250mm의 Ag-tube에 충전한 다음 10%의 지름감소율을 사용하여 인발하여 외경 1.31mm의 선재로 가공한 후 다시 10%의 두께감소율을

사용하여 압연하여 0.450~0.500mm 두께의 긴 tape로 가공하였다. 이때의 인발시 각 인발 후에 인발의 방향을 바꾸어 인발하여 선재 내부의 밀도가 다른 선재에 비하여 상당히 적음 것으로 사료되었다. 이 tape를 1m씩 잘라 각각 800℃에서 30분, 또는 820℃에서 20분, 840℃에서 20분간 유지한 후 공기중에서 급냉시켰다. 각 온도에서 급냉된 tape를 5%의 두께감소율로 압연하여 0.120mm 근방의 두께로 가공한 다음 이 tape들의 열·기계적 처리공정에 따른 특성 변화를 연구하기 위하여 길이 5~6cm의 조각들로 자랐다. 이 tape 조각들을 810℃와 820, 830, 840의 공기분위기에서 7시간 동안 열처리한 후 두께 0.105~0.1mm 이하로 압연하여 다시 같은 온도에서 7시간 동안 열처리하였다. 또한 위 tape들을 820℃와 830의 공기분위기에서 1시간, 3시간, 5시간씩 각각 열처리한 후 두께 0.105~0.1mm 이하로 압연하여 다시 820~840℃에서 7시간 동안 열처리 하였다.

진공열처리에 의한 화학조성비의 변화를 알기 위하여 진공열처리 전후의 시료에서 ICP 분석을 하였으며, 상술한 열·기계적 처리공정을 사용하여 제조한 tape 선재의 상관계 및  $J_c$ , 미세조직을 조사하기 위하여 XRD 분석 및 dc 4전자 측정, SEM 분석을 각각 행하였다.

### 3) 결과 및 논의

precursor분말 제조시 진공열처리를 했음에도 불구하고 몇몇 시편에서 bloating 현상이 나타났다.

표 4-5는  $y=0$  성의 선재를 800℃에서 30분간 또는 820℃ 혹은 840℃에서 20분간 열처리한 후 압연한 다음 810~840℃ (10℃ 간격)의 온도구간에서 7시간 열처리 하였을때 열처리 온도에 따른  $I_c$ 의 변화를 보여주고, 표 4-6은  $y=0.2$  조성의 선재를 800℃에서 30분간 또는 820℃ 혹은 840℃에서 20분간 열처리한 후 압연한 다음 820~850℃ (10℃ 간격)의 온도구간에서 7시간

표 4-5.  $y = 0$  조성의 선재를 800℃에서 30분간 또는 820℃ 혹은 840℃에서 20분간 열처리한 후 압연한 다음 810~840℃의 온도구간에서 7시간 열처리하였을 때 열처리 온도에 따른  $I_c$ 의 변화.

열처리 온도	810℃	820℃	830℃	840℃
800℃/30분	0.00A	1.30A	1.10A	0.97A
820℃/20분	0.00A	1.82A	0.99A	1.05A
840℃/20분	0.09A	2.41A	0.97A	1.00A

표 4-6.  $y = 0.2$  조성의 선재를 800℃에서 30분간 또는 820℃ 혹은 840℃에서 20분간 열처리한 후 압연한 다음 820~850℃의 온도구간에서 7시간 열처리하였을 때 열처리 온도에 따른  $I_c$ 의 변화.

열처리 온도	820℃	830℃	840℃	850℃
800℃/30분	1.20A	2.25A	1.46A	1.13A
820℃/20분	1.90A	1.56A	1.40A	1.04A
840℃/20분	1.00A	1.96A	1.38A	1.10A

열처리하였을 때 열처리 온도에 따른  $I_c$ 의 변화를 보여준다. 전체적으로  $I_c$ 가 높게 나타나지는 않았지만, 대체로  $y=0.2$ 의 조성에서 보다 높은  $I_c$ 를 얻을 수 있었다.

그림 4-11은  $y=0$  조성의 선재를 820℃에서 20분간 열처리한 후 압연하여 810~840℃ (10℃ 간격)의 온도구간에서 7시간 열처리 하였을 때, 열처리 온도에 따른 XRD pattern의 변화를 보여주고, 그림 4-12는  $y=0.2$  조성의 선재를

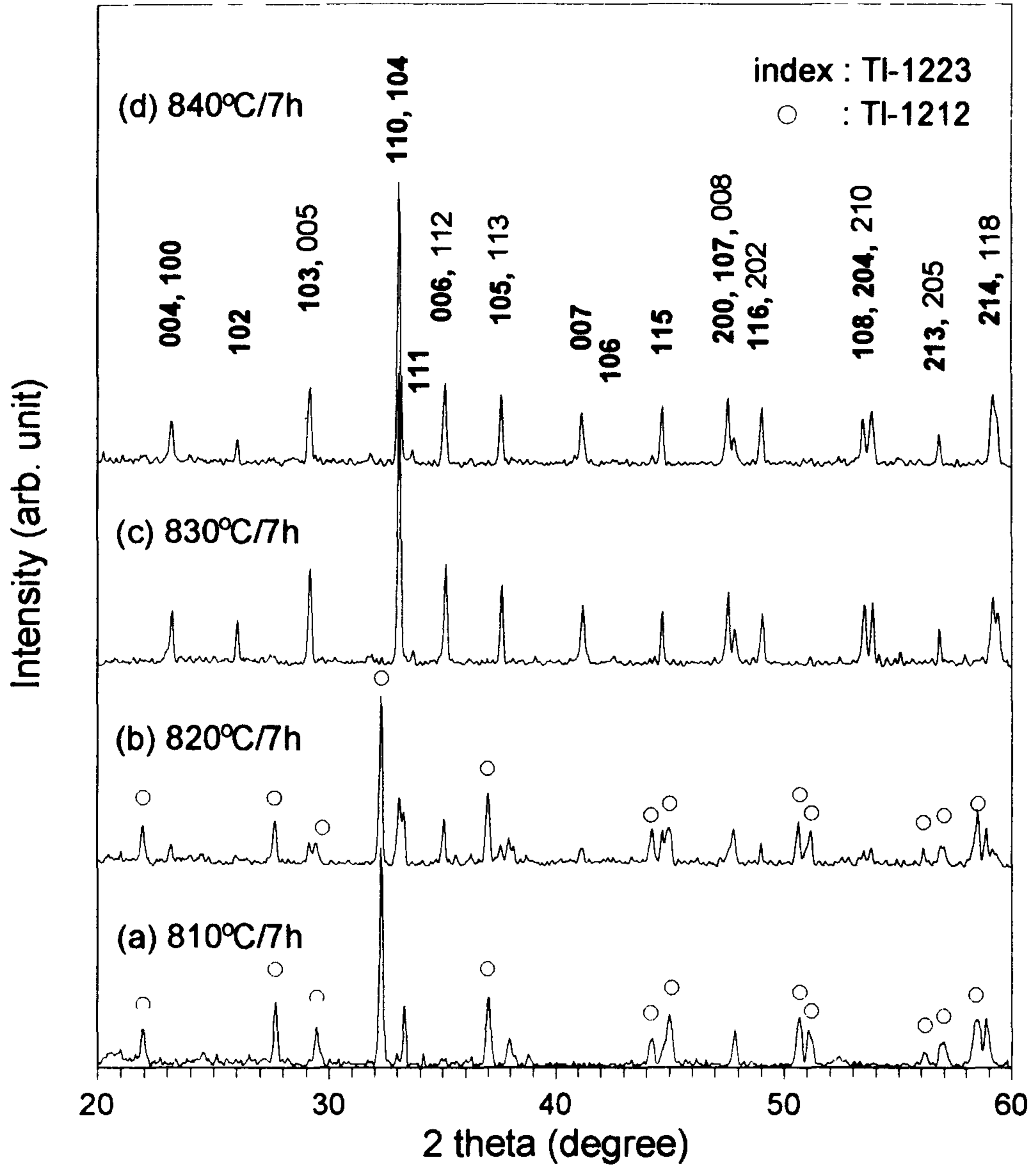


그림 4-11.  $y = 0$  조성의 선재를 820°C에서 20분간 열처리한 후 압연하여 810 ~ 840°C (10°C 간격)의 온도구간에서 7시간 열처리 하였을 때, 열처리온도에 따른 XRD pattern의 변화.

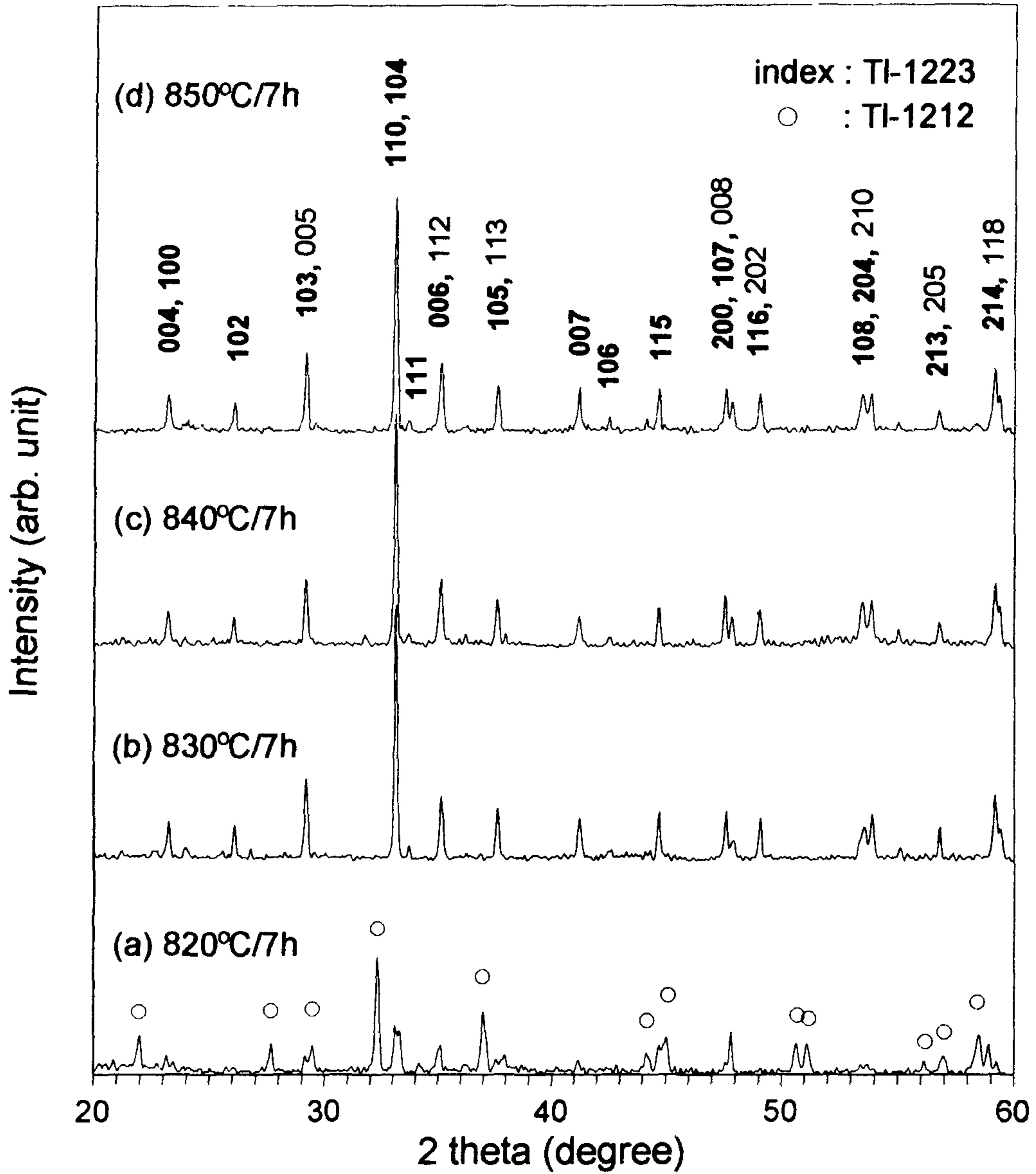
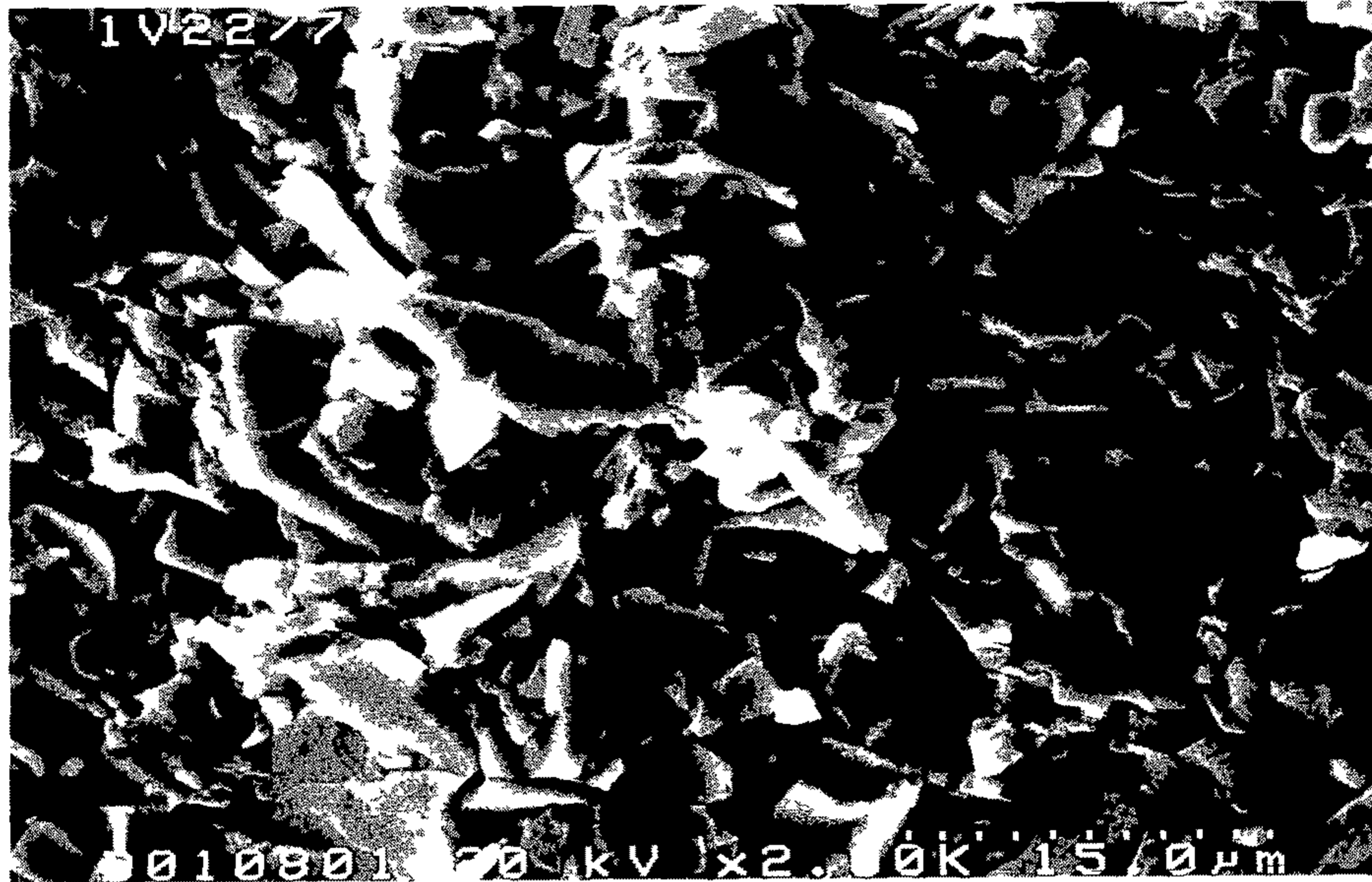


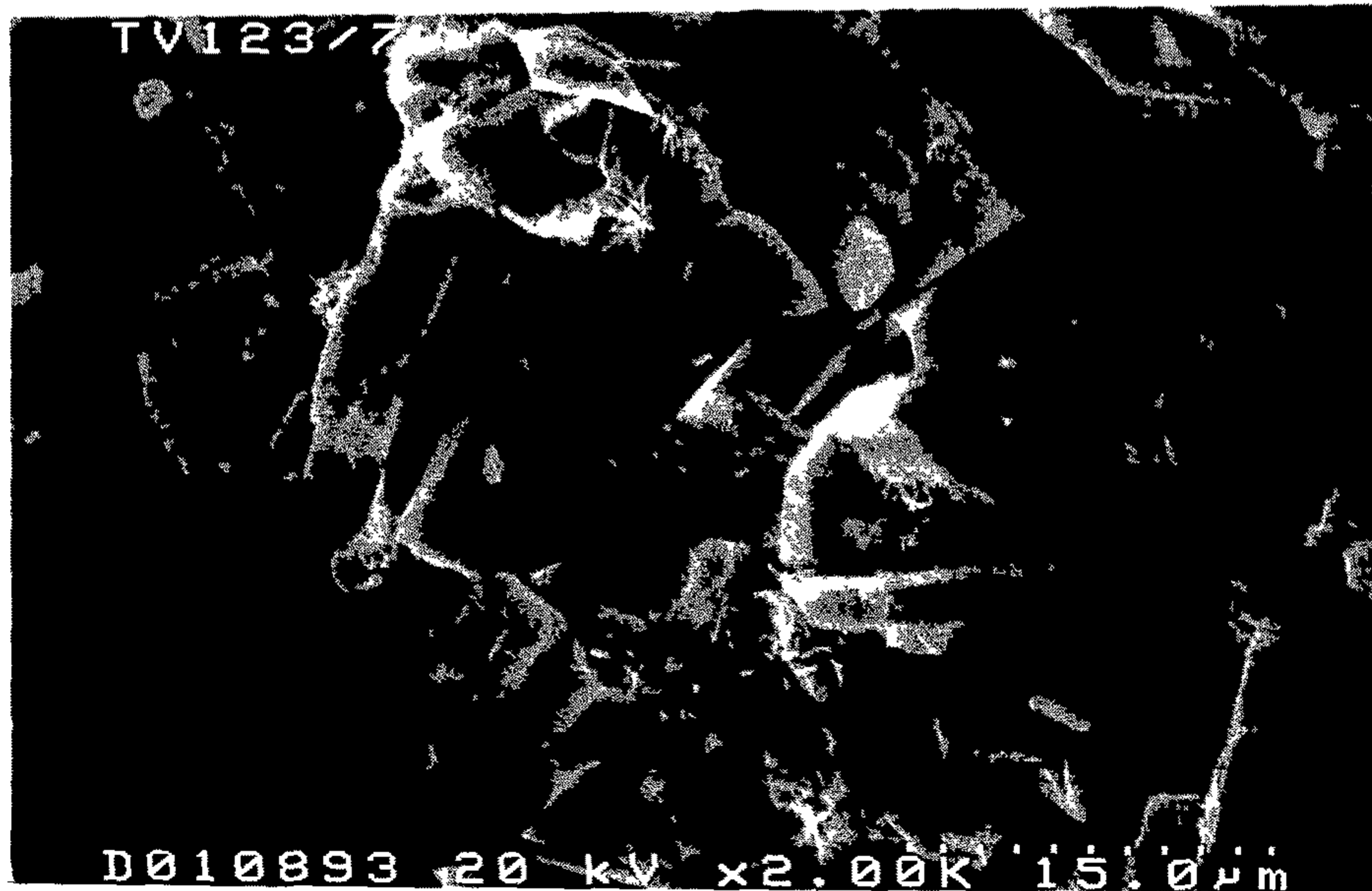
그림 4-12.  $y = 0.2$  조성의 선재를 820°C에서 20분간 열처리한 후 압연하여 820~850°C (10°C 간격)의 온도구간에서 7시간 열처리 하였을 때, 열처리 온도에 따른 XRD pattern의 변화.

820℃에서 20분간 열처리한 후 압연하여 820~850℃ (10℃ 간격)의 온도구간에서 7시간 열처리 하였을 때, 열처리온도에 따른 XRD pattern의 변화를 보여준다 4-2-2에서는 TI-1223상을 많이 함유한 precursor 분말을 사용한 관계로 열처리 온도에 따른 XRD pattern의 변화가 거의 관측되지 않았으나, 이단계 반응법을 사용한 본 실험에서는 열처리 온도에 따른 존재상의 변화가 뚜렷이 나타났다 820℃ 이하의 열처리 온도를 사용하였을 때는 TI-1212상이 주상으로 나타났다지만 830℃ 이상에서서는 TI-1223상이 주된 상으로 나타났다.

그림 4-13은  $y=0$  조성의 선재를 820℃에서 20분간 열처리한 후 압연하여 820~840℃에서 7시간 열처리하여 제조한 선재시편에서의 열처리 온도에 따른 미세조직의 변화를 보여주는 선재 코어의 표면에서 얻은 SEM 사진을 보여주고, 그림 4-14는  $y=0$  조성의 선재를 830~840℃에서 20분간 열처리한 후 압연하여 830~840℃에서 7시간 열처리하여 제조한 선재시편에서의 열처리 온도에 따른 미세조직의 변화를 보여주는 선재 코어의 표면에서 얻은 SEM 사진을 보여준다 또한 그림 4-15는  $y=0.2$  조성의 선재를 820℃에서 20분간 열처리한 후 압연하여 820~840℃에서 7시간 열처리하여 제조한 선재시편에서의 열처리 온도에 따른 미세조직의 변화를 보여주는 선재 코어의 표면에서 얻은 SEM 사진을 보여주고, 그림 4-16은  $y=0.2$  조성의 선재를 830~840℃에서 20분간 열처리한 후 압연하여 830~840℃에서 7시간 열처리하여 제조한 선재시편에서의 열처리 온도에 따른 미세조직의 변화를 보여주는 선재 코어의 표면에서 얻은 SEM 사진을 보여준다. Ca의 조성과 관계없이 판상 모양의 TI-1223상 입자가 뚜렷이 나타났고, 열처리 온도가 증가함에 따라 입자가 더욱 커졌으며, 이 입자의 크기는 이 온도구간에서는 2차 열처리 온도보다는 1차 열처리 온도에 더욱 민감한 것 같았다.



(a) 820°C/20min + 820°C/7h



(b) 820°C/20min + 830°C/7h

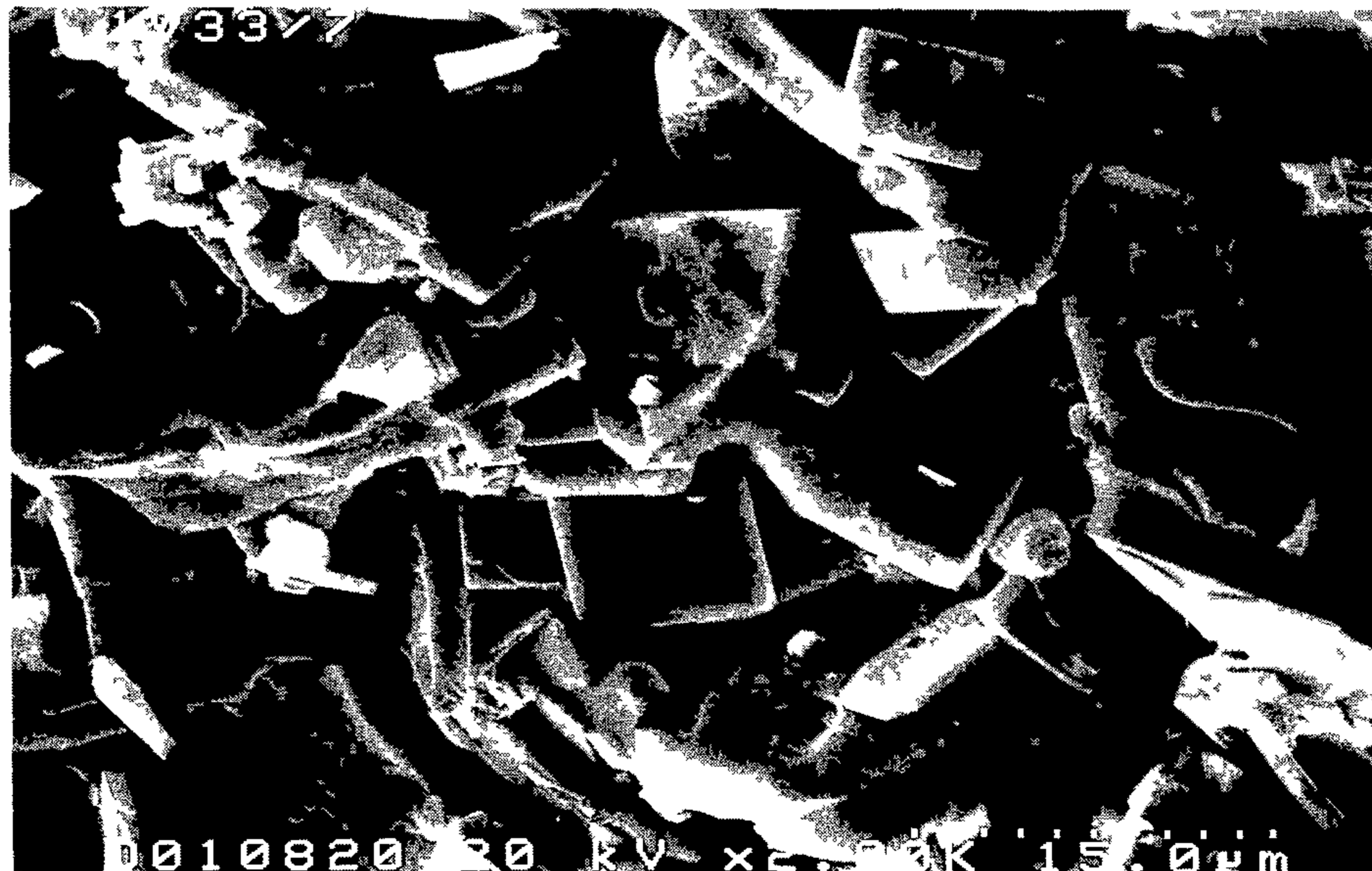
그림 4-13.  $y = 0$  조성의 선재를 820°C에서 20분간 열처리한 후 압연하여 820~840°C에서 7시간 열처리하여 제조한 선재시편에서의 열처리 온도에 따른 미세조직의 변화를 보여주는 선재 코어 표면의 SEM 사진.





(c) 820°C/20min + 840°C/7h

그림 4-13 계속

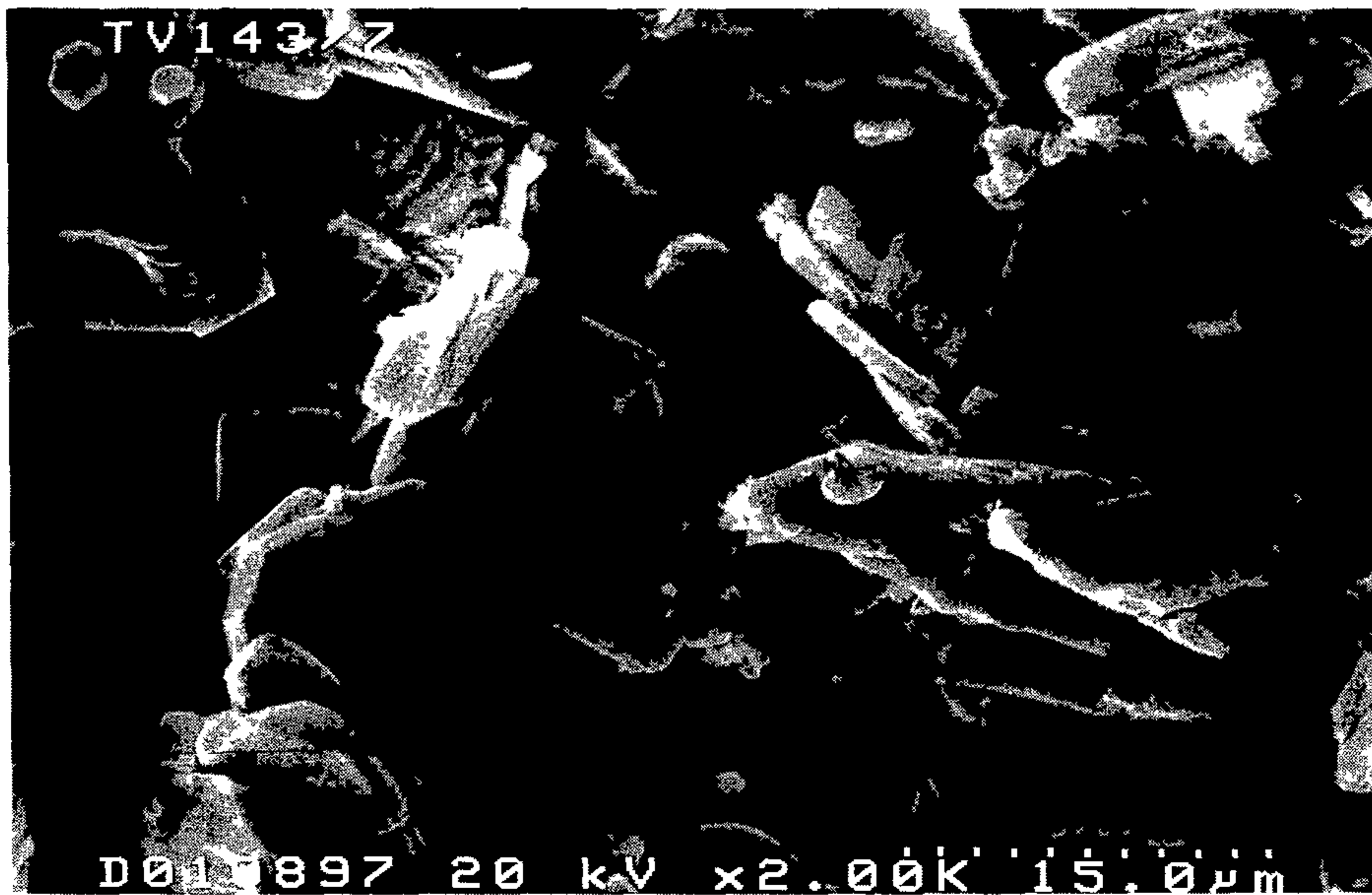


(a) 830°C/20min + 830°C/7h

그림 4-14.  $y = 0$  조성의 선재를 830~840°C에서 20분간 열처리한 후 압연하여 830~840°C에서 7시간 열처리하여 제조한 선재시편에서의 열처리 온도에 따른 미세조직의 변화를 보여주는 선재코어 표면의 SEM 사진.



(b) 830°C/20min + 840°C/7h



(c) 840°C/20min + 830°C/7h

그림 4-14. 계속



(a) 820°C/20min + 820°C/7h



(b) 820°C/20min + 830°C/7h

그림 4-15.  $y = 0.2$  조성의 선재를 820°C에서 20분간 열처리한 후 압연하여 820 ~840°C에서 7시간 열처리하여 제조한 선재시편에서의 열처리 온도에 따른 미세조직의 변화를 보여주는 선재 코어 표면의 SEM 사진.



(c) 820 C/20min + 840°C/7h

그림 4-15. 계속

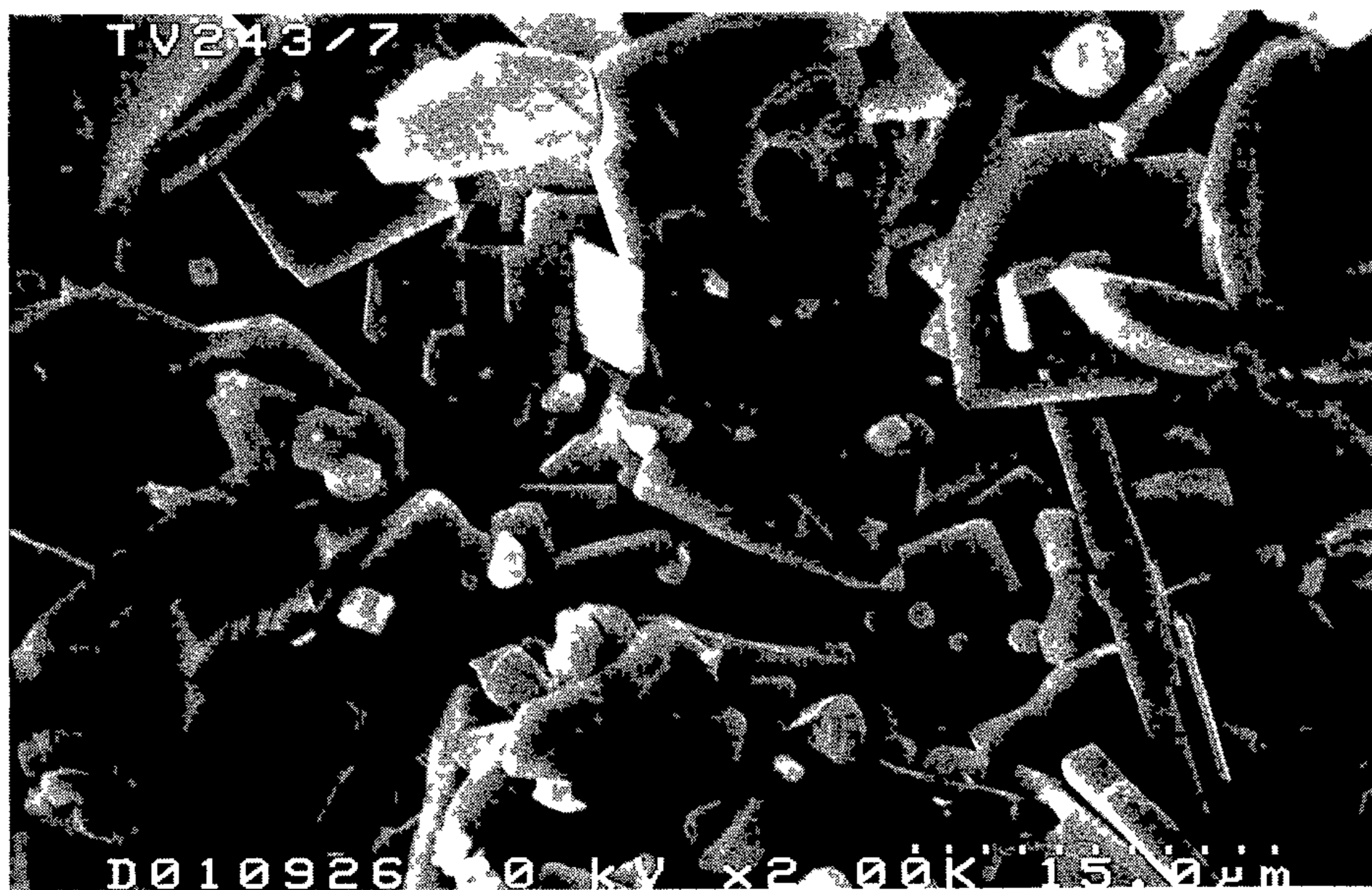


(a) 830°C/20min + 830°C/7h

그림 4-16  $y = 0.2$  조성의 선재를 830~840°C에서 20분간 열처리한 후 압연하여 830~840°C에서 7시간 열처리하여 제조한 선재시편에서의 열처리 온도에 따른 미세조직의 변화를 보여주는 선재 코어 표면의 SEM 사진.



(b) 830°C/20min + 840°C/7h



(c) 840°C/20min + 830°C/7h

그림 4-16. 계속.

표 4-7과 표 4-8은  $y=0$ 와  $y=0.2$  조성의 선재들을 각각  $820^{\circ}\text{C}$ 에서 20분간 열처리한 후 압연하여  $820\sim 840^{\circ}\text{C}$ 에서 7시간 열처리한 다음 다시 압연하고  $830\sim 840^{\circ}\text{C}$ 에서 7시간 열처리하여 제조한 선재시편에서의 열·기계적 처리공정이 진행됨에 따른  $I_c$ 의 변화를 보여준다. 전체적으로  $y=0$  조성의 선재들에서 보다  $y=0.2$  조성의 선재들에서 더 높은  $I_c$ 가 얻어졌다.

표 4-7.  $y = 0$  조성의 선재들을 각각  $820^{\circ}\text{C}$ 에서 20분간 열처리한 후 압연하여  $820\sim 840^{\circ}\text{C}$ 에서 7시간 열처리한 다음 다시 압연하여  $830\sim 840^{\circ}\text{C}$ 에서 7시간 열처리하여 제조한 선재시편들의 열·기계적처리공정의 조건에 따른  $I_c$ 의 변화.

열 처리 조건	77K와 0T에서의 $I_c$ (A)
$820^{\circ}\text{C}/7\text{h} + \text{R} + 830^{\circ}\text{C}/7\text{h}$	3.30
$820^{\circ}\text{C}/7\text{h} + \text{R} + 840^{\circ}\text{C}/7\text{h}$	3.19
$830^{\circ}\text{C}/7\text{h} + \text{R} + 830^{\circ}\text{C}/7\text{h}$	3.40
$840^{\circ}\text{C}/7\text{h} + \text{R} + 840^{\circ}\text{C}/7\text{h}$	3.50

표 4-8.  $y = 0.2$  조성의 선재들을 각각  $820^{\circ}\text{C}$ 에서 20분간 열처리한 후 압연하여  $820\sim 840^{\circ}\text{C}$ 에서 7시간 열처리한 다음 다시 압연하고  $830\sim 840^{\circ}\text{C}$ 에서 7시간 열처리하여 제조한 선재시편들의 열·기계적처리공정의 조건에 따른  $I_c$ 의 변화.

열 처리 조건	77K와 0T에서의 $I_c$ (A)
$820^{\circ}\text{C}/7\text{h} + \text{R} + 830^{\circ}\text{C}/7\text{h}$	3.81
$820^{\circ}\text{C}/7\text{h} + \text{R} + 840^{\circ}\text{C}/7\text{h}$	4.52
$830^{\circ}\text{C}/7\text{h} + \text{R} + 830^{\circ}\text{C}/7\text{h}$	4.19
$840^{\circ}\text{C}/7\text{h} + \text{R} + 840^{\circ}\text{C}/7\text{h}$	3.57

그림 4-17은  $y=0.2$  조성의 선재를  $820^{\circ}\text{C}$ 에서 20분간 열처리한 후 압연하여  $830^{\circ}\text{C}$ 와  $840^{\circ}\text{C}$ 에서 7시간 열처리한 다음 압연하고 다시 같은 온도에서 7시간 열처리 하였을때의 열·기계적 처리공정이 진행됨에 따른 XRD pattern의 변화를 보여준다 1차 열처리 후에 비하여 2차 열처리 후에는 (001) peak 특히 (006) peak가 현저히 발달하였음을 보여주어, 현저하지는 않지만 열·기계적 처리공정을 한번 반복함으로써 TI-1223상 입자들이 약간 더 방향적으로 배열되었음을 알 수 있었다

표 4-9와 표 4-10은  $y=0$ 와  $y=0.2$  조성의 선재들을 각각  $800\sim 840^{\circ}\text{C}$ 에서 20분 또는 30분간 열처리한 후 압연하여  $820\sim 840^{\circ}\text{C}$ 에서 일정시간 열처리한 다음 다시 압연하고  $820\sim 840^{\circ}\text{C}$ 에서 다시 일정시간 열처리하여 제조한 선재시편들의 열처리 온도 및 시간에 따른  $I_c$ 의 변화를 보여준다 대체로  $y=0.2$  조성을 사용한 선재에서 보다 높은  $I_c$ 가 관측되었는데, 이는 Ca가 과량 첨가됨으로써 Ca의 운반이 보다 용이해짐으로써 초전도상의 분율이 증가되었기 때문으로 사료된다 그리고  $820^{\circ}\text{C}$  이하의 온도에서 열처리한 시편에서의 매우 낮은  $I_c$ 는 아직 TI-1223상이 충분히 성장하지 않은 관계로 사료된다. 본 장의 연구에서 얻은 최고의  $I_c$ 는 77K와 0T에서 5.28A 였다

그림 4-18은 선재의 열처리 온도에 따른 미세조직의 변화를 보여주는데, 짧은 시간 동안의 1차 열처리의 온도에 관계없이 2차 열처리 온도가  $820^{\circ}\text{C}$  이하 일 경우에는 그림 4-18 (a)와 (b), (c)에서 보여주는 바와 같이 침상으로 보이는 조직이 발달하는 반면,  $830^{\circ}\text{C}$  이상에서는 그림 4-18 (d)와 (e), (f)에서 보여주는 바와 같이 모자이크 조직을 나타내었다 이는 전술한 XRD data에서 밝혀진 바와 같이  $820^{\circ}\text{C}$  이하에서는 얇은 판상의 입자로 성장하는 TI-1212상이 주상이므로  $830^{\circ}\text{C}$  이상의 온도에서 열처리하는 3차 열처리 과정에서는 TI-1223상이 성장하더라도 기존의 얇은 판상이 조금 더 두꺼워지는 형태로 미세조직이 발달하는 반면,  $830^{\circ}\text{C}$  이상의 온도에서 2차 열처리한 경우에는 바로

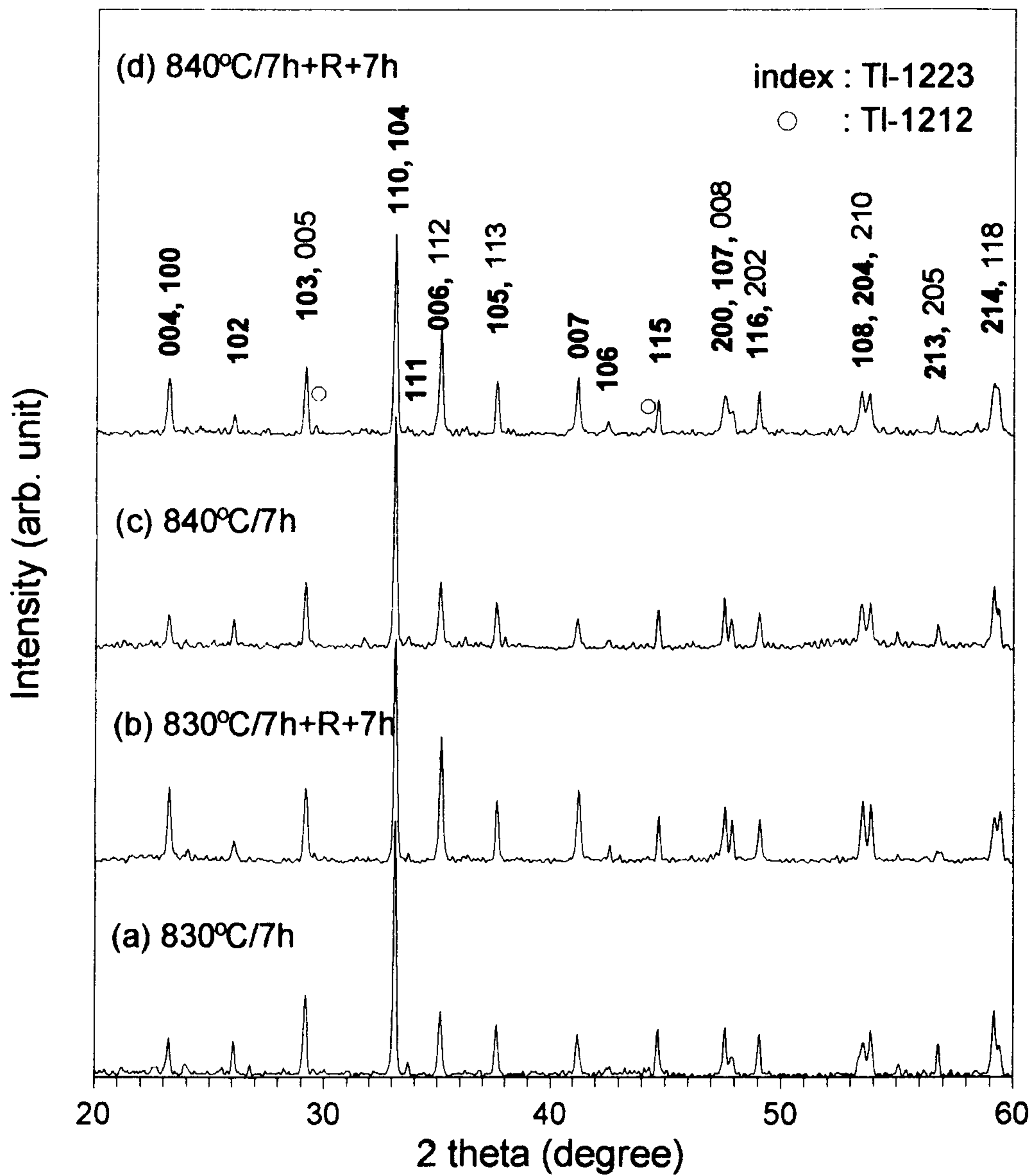


그림 4-17.  $y = 0.2$  조성의 선재를  $820^{\circ}\text{C}$ 에서 20분간 열처리한 후 압연하여  $830^{\circ}\text{C}$ 와  $840^{\circ}\text{C}$ 에서 7시간 열처리한 다음 압연하여 다시 같은 온도에서 7시간 열처리 하였을 때, 열·기계적 처리공정이 진행됨에 따른 XRD pattern의 변화.

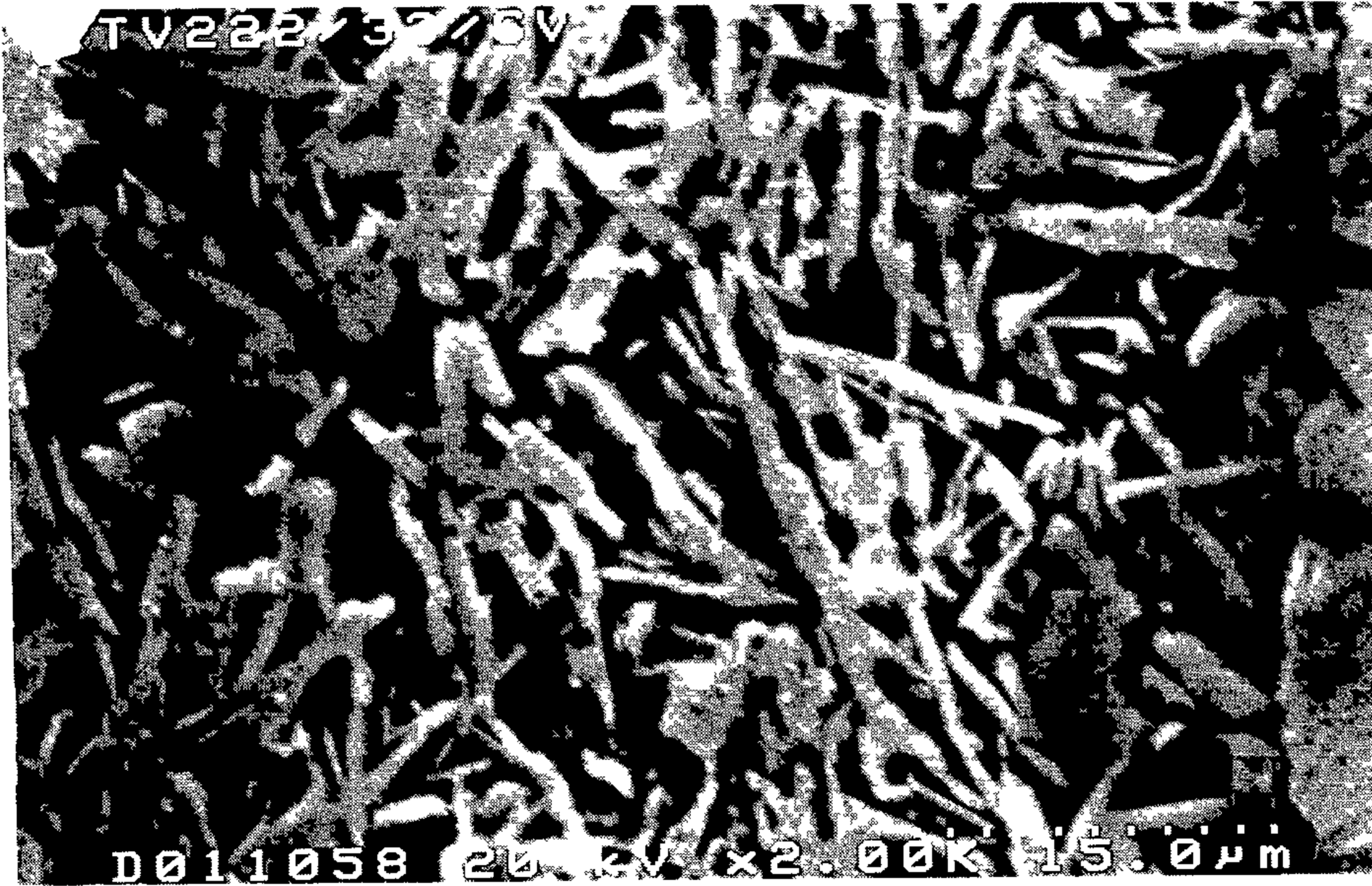


표 4-9.  $y=0$  조성 선재들의 1차 및 2차, 3차 열처리 온도와 시간에 따른  $I_c$ 의 변화

조 성	1차 열처리 온도 (°C) 및 시간 (min)	2차 열처리 온도 (°C) 및 시간 (min)	3차 열처리 온도 (°C) 및 시간 (min)	77K와 0T에서의 $I_c$ (A)
$y=0$	800/30	820/2	830/7	0.81
		830/1	830/7	0.84
	820/20	820/2	830/7	0.78
		820/5	830/7	2.45
			830/10	2.90
			840/7	3.30
		820/7	830/7	3.30
			840/7	3.19
		830/1	830/7	0.92
		830/3	830/7	3.40
		830/7	830/10	4.30
			830/15	2.05 (?)
		840/7	840/7	3.69
		830/20	820/7	830/10
	830/15			3.70
	830/3		830/7	3.50
			840/7	1.70
	830/5		830/15	4.13
	830/7		830/7	4.43
			830/10	1.00
			830/15	0.9 (?)
	840/7	840/7	1.9	
	840/20	820/2	830/7	0.83
		830/1	830/7	0.84

표 4-10.  $y = 0.2$  조성 선재들의 1차 및 2차, 3차 열처리 온도와 시간에 따른  $I_c$ 의 변화.

조 성	1차 열처리 온도 (°C) 및 시간 (min)	2차 열처리 온도 (°C) 및 시간 (min)	3차 열처리 온도 (°C) 및 시간 (min)	77K와 0T에서의 $I_c$ (A)	
$y=0.2$	800/30	820/3	820/5	0.08	
			830/7	2.26	
		820/7	820/7	4.42	
		830/7	830/7	3.77	
	820/20	820/3	820/1	830/6	2.23
			820/3	820/5	0.06
				830/6	5.28
		820/5	820/5	830/7	2.25
				830/7	3.71
			820/7	830/10	4.75
		820/7	820/7	840/7	4.60
				830/7	3.10, 3.81
			830/3	840/7	4.52
				830/7	1.67
			830/7	830/7	4.19
				830/10	5.15
	830/20	820/7	820/7	830/15	5.15
				840/7	3.57
		830/3	830/7	830/10	3.20
				830/15	3.80
		830/5	830/7	830/7	4.38
				840/7	3.37
		830/7	830/7	830/15	3.85
				830/7	1.09
	830/10			2.55	
	840/20	820/3	820/3	830/15	4.05
				840/7	3.3
		820/7	820/3	820/5	0.30
				830/7	2.00
	830/7	830/7	820/7	3.31	
830/7			4.14		

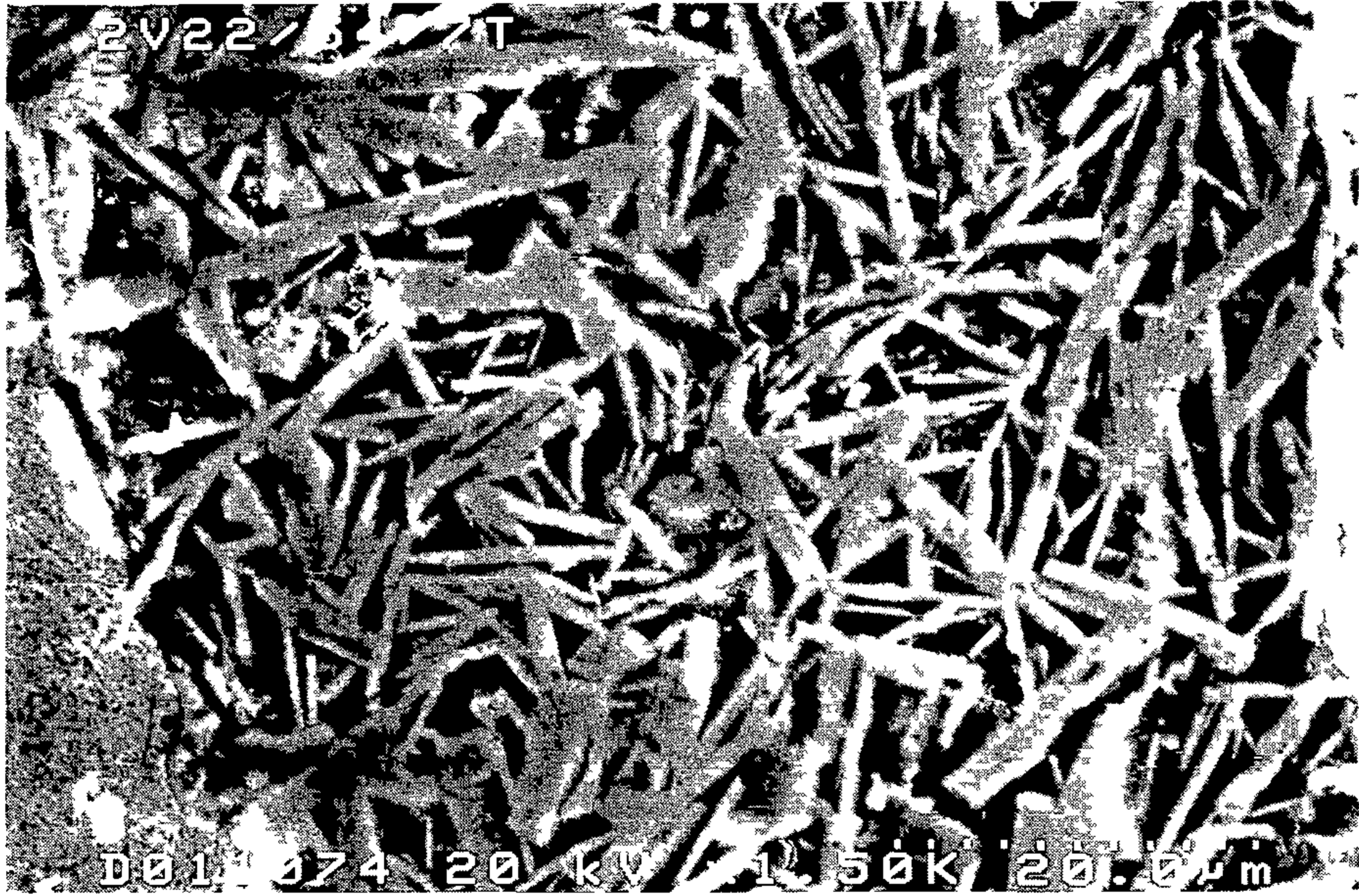


(a) 820°C/20min + 820°C/3h + 830°C/6h

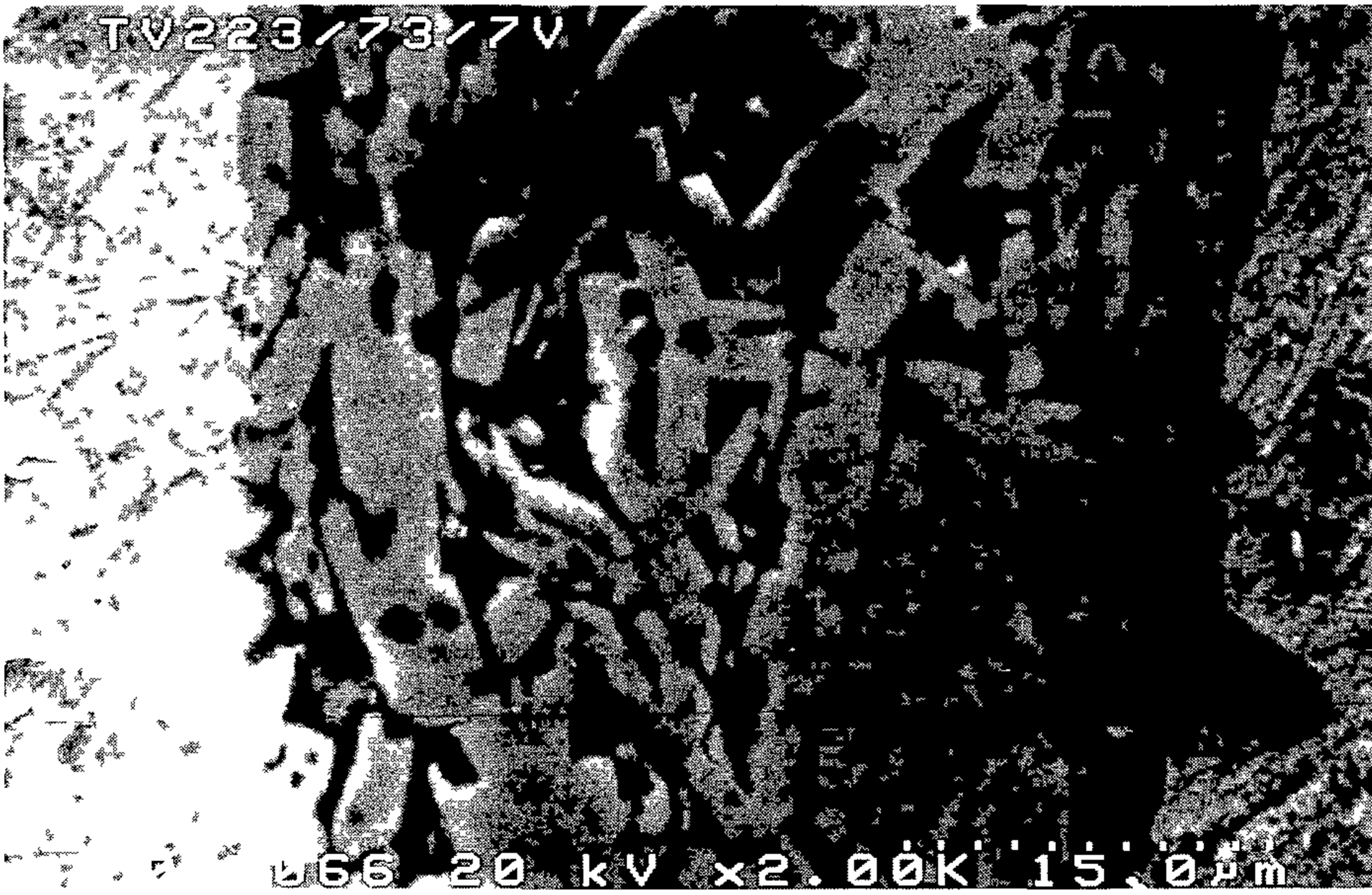


(b) 800°C/30min + 820°C/7h + 830°C/7h

그림 4-18. 선재의 열처리 온도에 따른 미세조직의 변화 (a) 820°C/20min + 820°C/3h + 830°C/6h. (b) 800°C/30min + 820°C/7h + 830°C/7h. (c) 820°C/20min + 820°C/5h + 840°C/7h. (d) 820°C/20min + 830°C/7h + 830°C/7h. (e) 830°C/20min + 830°C/7h + 830°C/7h. (f) 840°C/20min + 830°C/7h + 830°C/7h.



(c) 820°C/20min + 820°C/5h + 840°C/7h

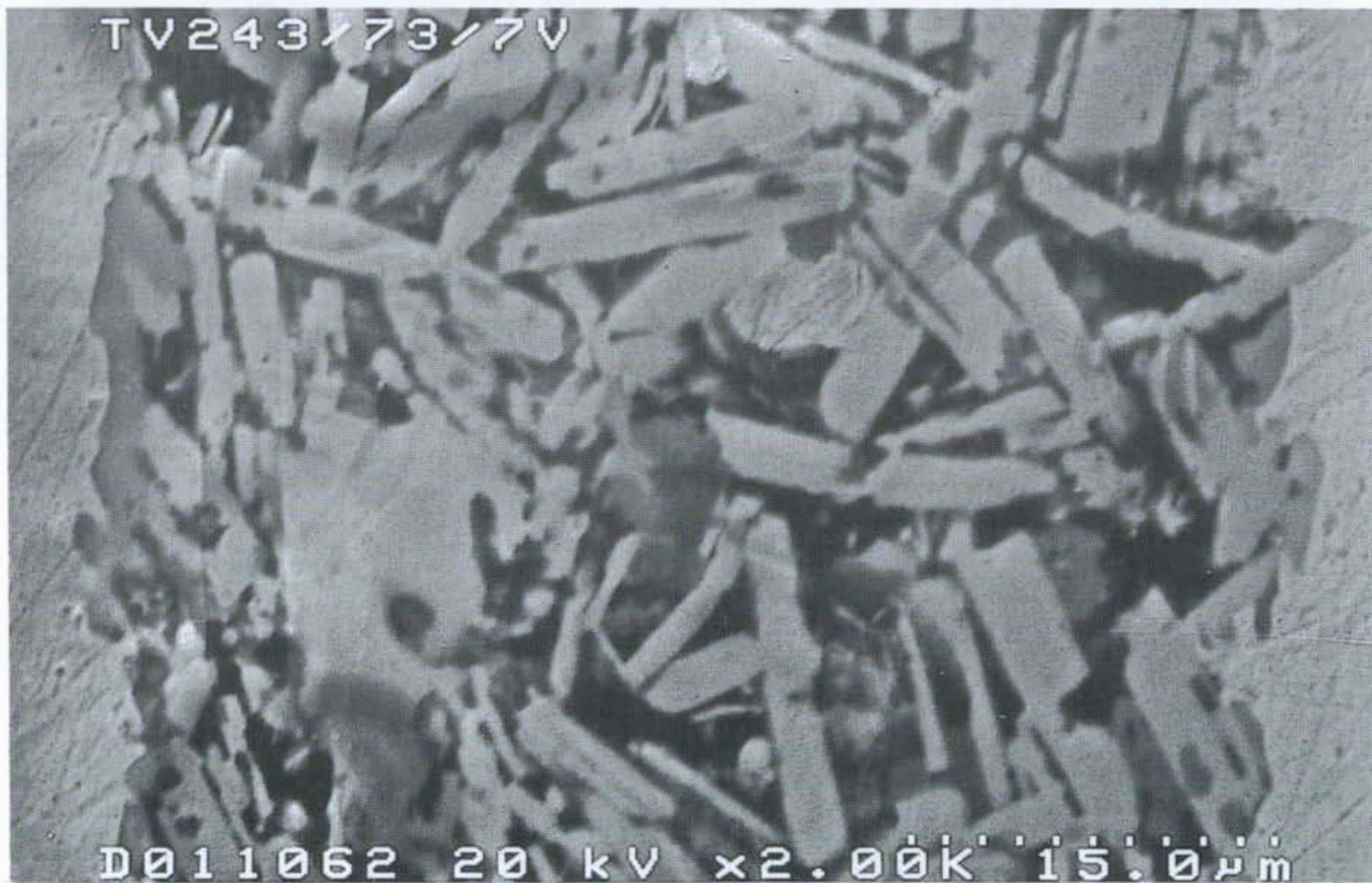


(d) 820°C/20min + 830°C/7h + 830°C/7h

그림 4-18. 계속



(e) 830°C/20min + 830°C/7h + 830°C/7h



(f) 840°C/20min + 830°C/7h + 830°C/7h

그림 4-18. 계속.

Tl-1223상이 생성·성장하여 3차 열처리 과정에서는 이 Tl-1223상 입자가 더욱 더 두꺼워져 모자이크 형태의 미세조직으로 까지 발달하게된 것으로 사료된다. 상술한 최고의  $J_c$ 는 그림 4-18 (a)에서 얻어졌는데, 본 연구에서 제조한 시편들은 인발과정의 부주의에 의하여 그 선재의 코어의 균일성이 의심되어,  $J_c$ 의 이러한 미세조직에의 의존성은 아직까지 확실하게 규정지을 수 없어 보다 세밀하고 재연성 있는 연구결과가 요구된다.

그림 4-19는  $y=0.2$  조성의 선재들을  $820^\circ\text{C}$ 에서 20분간 열처리한 후 압연하여  $830^\circ\text{C}$ 에서 5시간 열처리한 다음 같은 roll gap에서 1~4번 압연하여  $830^\circ\text{C}$ 에서 7시간 열처리하여 제조한 선재시편들에서의 압연횟수에 따른 I-V 특성곡선의 변화를 보여주고, 그림 4-20은 이 압연횟수에 따른 XRD pattern의 변화를 보여준다. 압연횟수가 증가할수록  $J_c$ 와 (006) peak의 상대적 intensity가 다같이 증가하였다는 사실로 미루어보아, 압연횟수의 증가에 따른  $J_c$ 의 증가는 압연횟수의 증가에 따른 선재 코어 미세조직의 치밀성 향상 뿐만 아니라 Tl-1223상 입자의 일방향 배열성의 향상에도 기인하는 것으로 사료된다.

본 장에서는 Richardson 등이 Tl-1223 선재 제조를 위하여 사용하였던 조성을 사용하여 Tl-1223 선재에서는 지금까지 전혀 관찰되지 않았던 (Richardson 등도 관측하지 못하였던) Tl-1223상 입자의 방향적 배열성을 관측하였다. 지금까지 Tl-1223상 입자의 열악한 방향적 배열성은 Tl-1223 선재에서의 낮은  $J_c$ 를 위한 두가지 주원인 중의 하나로 작용해왔는데, 본 장의 연구를 통하여  $\text{Tl}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Ca}_{2+y}\text{Cu}_3\text{O}_{9+z}$  ( $y=0$  또는  $0.2$ )의 조성에서의 Tl-1223상 입자의 일방향 배열성은 이 문제 해결을 위한 극적인 동기를 마련하였다고 볼 수 있다. 현재까지는 인발가공시의 인발방향 교대 등의 원인으로 인하여 비교적 낮은  $J_c$ 를 얻고 있지만, 제조공정의 향상 및 보다 세밀한 조성비의 조절 과 침상 조직이 더 높은  $J_c$ 를 낳는지 모자이크조직이 더 높은  $J_c$ 를 낳는지 등의 연구를 통하여 보다 높은  $J_c$ 를 얻을 수 있을 것으로 예상된다.

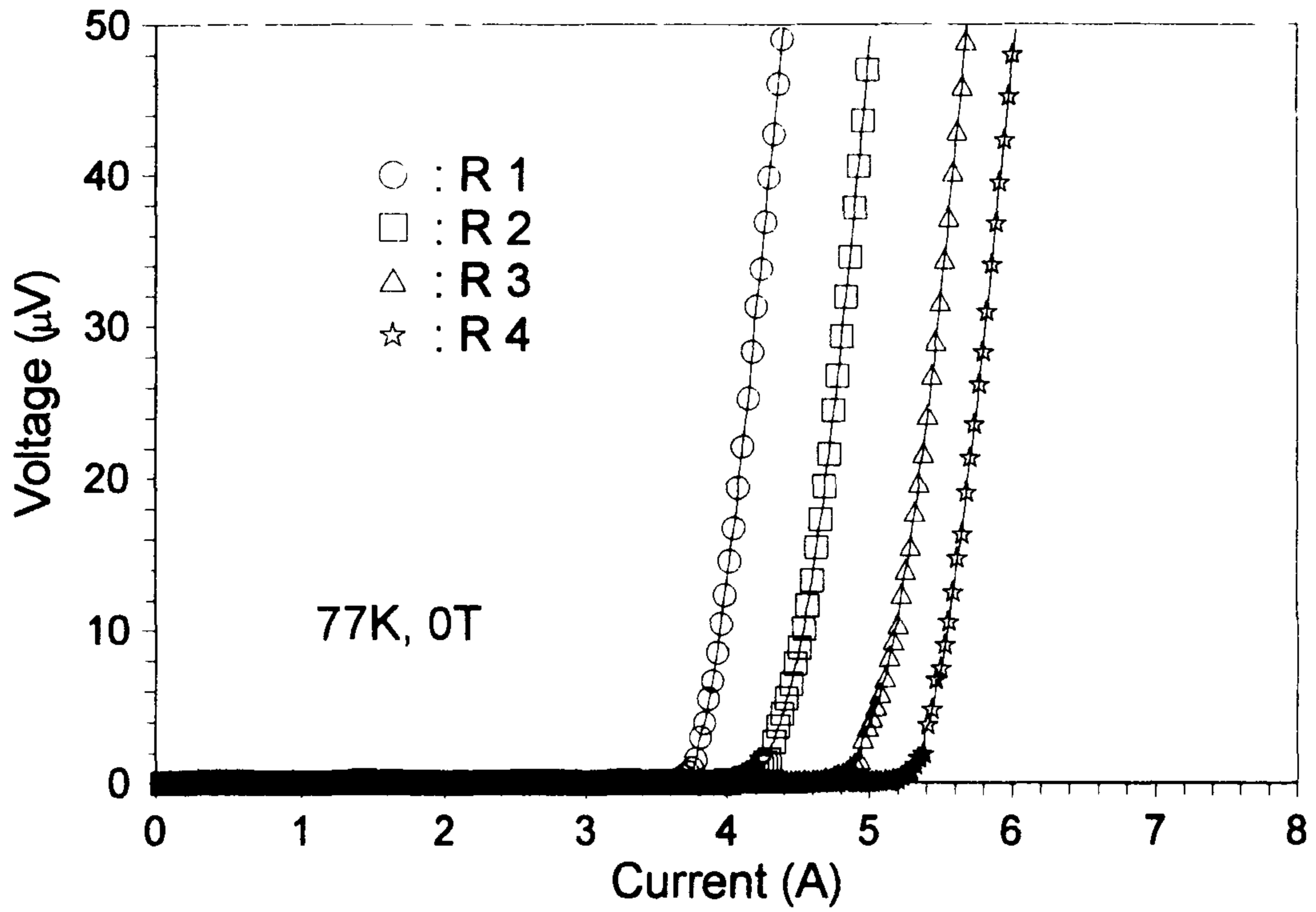


그림 4-19. 압연횟수에 따른 선재 I-V 특성곡선의 변화. 이 I-V 특성곡선들은 y=0.2 조성을 사용하여 820°C에서 20분간 열처리한 후 압연하여 830°C에서 5시간 열처리한 다음 같은 roll gap에서 1~4번 압연하여 830°C에서 7시간 열처리하여 제조한 선재들에서 얻었다.

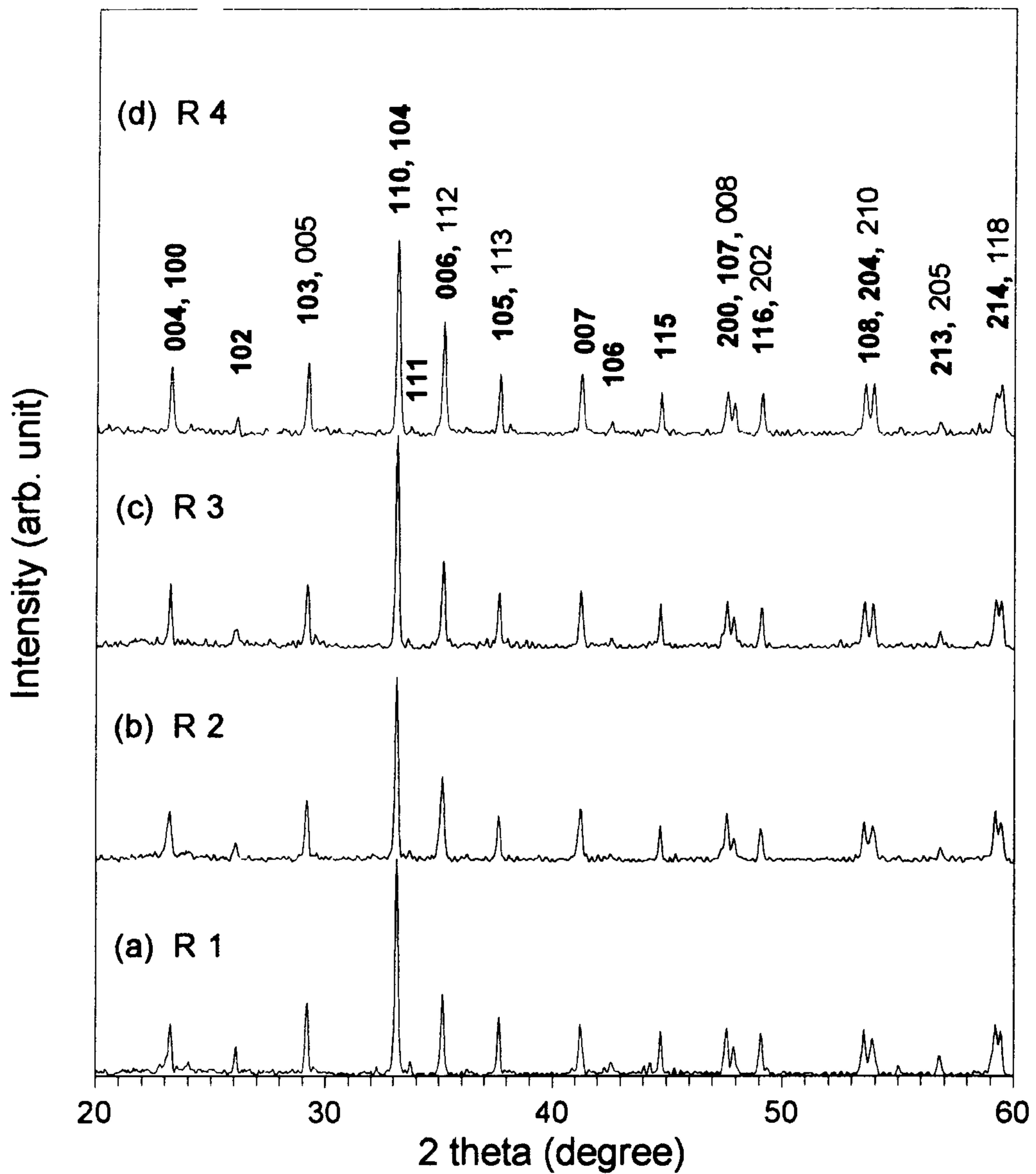


그림 4-20. 압연횟수에 따른 XRD pattern의 변화. 이 XRD pattern들은  $y=0.2$  조성을 사용하여  $820^{\circ}\text{C}$ 에서 20분간 열처리한 후 압연하여  $830^{\circ}\text{C}$ 에서 5시간 열처리한 다음 같은 roll gap에서 1~4번 압연하여  $830^{\circ}\text{C}$ 에서 7시간 열처리하여 제조한 선재들에서 얻었다.



## 참 고 문 헌

- [1] K A Richardson, S Wu, D Bracanovic, P. A J de Groot, M K Al-Mosawi, D M Ogborne and M. T Weller, Supercond Sci Technol **8**, 238 (1995)
- [2] L -G Johansson, C Strom, S Eriksson and I Brynste Physica C **220**, 295 (1994)
- [3] Z. F Ren, C A Wang, J H Wang, D. H. Miller and K C Goretta, Physica C **247**, 163 (1995).
- [4] Z. F. Ren, C A Wang, D H. Miller and K C. Goretta Physica C **229**, 137 (1994)

## 제 5 장 Tl-1223상 고온초전도선재의 장선화 연구

### 제 5-1 절 서 론

고온초전도선재의 실용화는 얼마나 고온초전도선재의 실용화 길이인 수 km 선재를 개발할 수 있는냐에 달려 있다 그 전단계로서 1m 내외의 선재를 앞의 Tl-1223상 단척선재의 제조연구로부터 얻은 결과를 바탕으로 제조하고자 하였다

### 제 5-2 절 실 험

장선화에 사용한 명목조성은  $(Tl_{0.93}Bi_{0.22})(Sr_{1.6}Ba_{0.4})Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 로 같고 기계적인 가공공정 역시 단척선재의 것과 같다 단지 840°C에서 25분간 짧은 열처리를 할 때에 전기로의 내부공간의 제약때문에 길이 1 m정도의 선재를 외경 60mm의 alumina 보빈에 코일의 형태로 감아서 열처리를 하였다 두께감소율 5%로 두께 0.10mm로 압연하여 다시 같은 온도에서 7.5시간 열처리하여 길이 2.6m의 Tl-1223상 고온초전도선재를 제조하였다 이렇게 만든 시편에서 d.c. 4단자법으로 전체 선재의  $I_c$ 를 평가하고 전체 선재를 14등분(1등분은 보빈 둘레의 1바퀴)하여 각 부분 시편의  $I_c$ 를 평가하여 전체 선재의 균일성을 조사하였다

### 제 5-3 절 결과 및 논의

그림 5-1에 명목조성  $(\text{Tl}_{0.93}\text{Bi}_{0.22})(\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4})\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+\delta}$ 이고 길이 2.6m인 단심선재의 외형을 보였으며, 그림 5-2 (a)에 시편 전체에서 측정된 임계전류밀도-전압곡선을 나타내었고, (b), (c)에 각 구간의 임계전류밀도-전압곡선을 시편의 위치에 따라 나타내었다. 14 등분한 부분길이 18.6cm의 선재에서 측정된 임계전류는 4.65, 6.06, 5.77, 6.07, 6.89, 6.31, 6.82, 7.59, 5.89, 6.82, 7.75, 7.68A로 각 부분 부분마다 다른 임계전류값을 나타내었다. 이것은 초전도체의 균일도의 차이로 생각되며, 향후 해결해야 할 문제점이다. 만약 첫번째 한바퀴를 제외하면 전체의 임계전류밀도는 약  $9,200\text{A}/\text{cm}^2$ 이었으며, 이 첫번째 구간은 시편을 다룰 때에 기계적으로 심하게 변형이 일어난 것으로 판단된다.

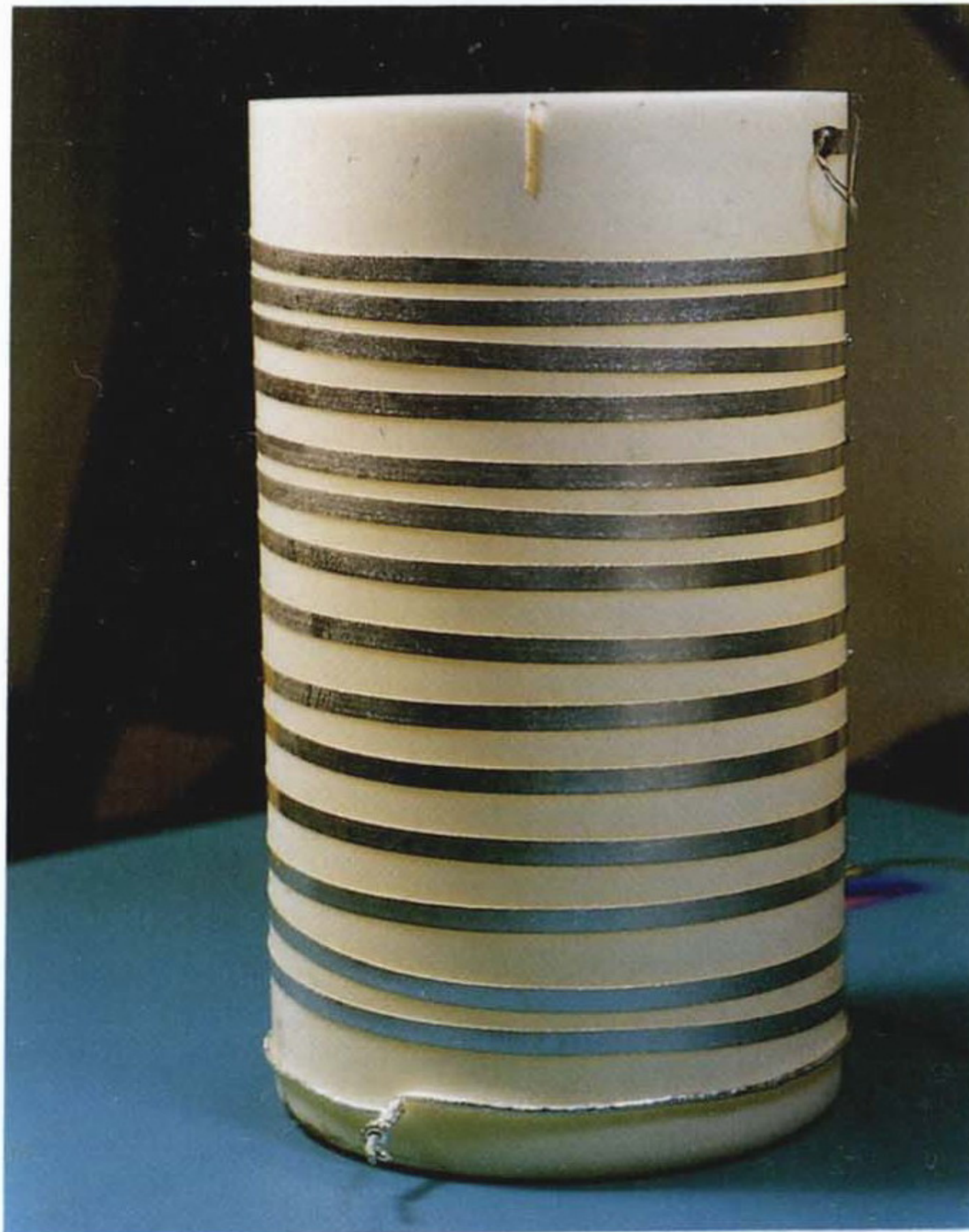


그림 5-1. 명목조성  $(\text{Tl}_{0.93}\text{Bi}_{0.22})(\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4})\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+\delta}$ , 길이 2.6m인 단심선재의 외형.

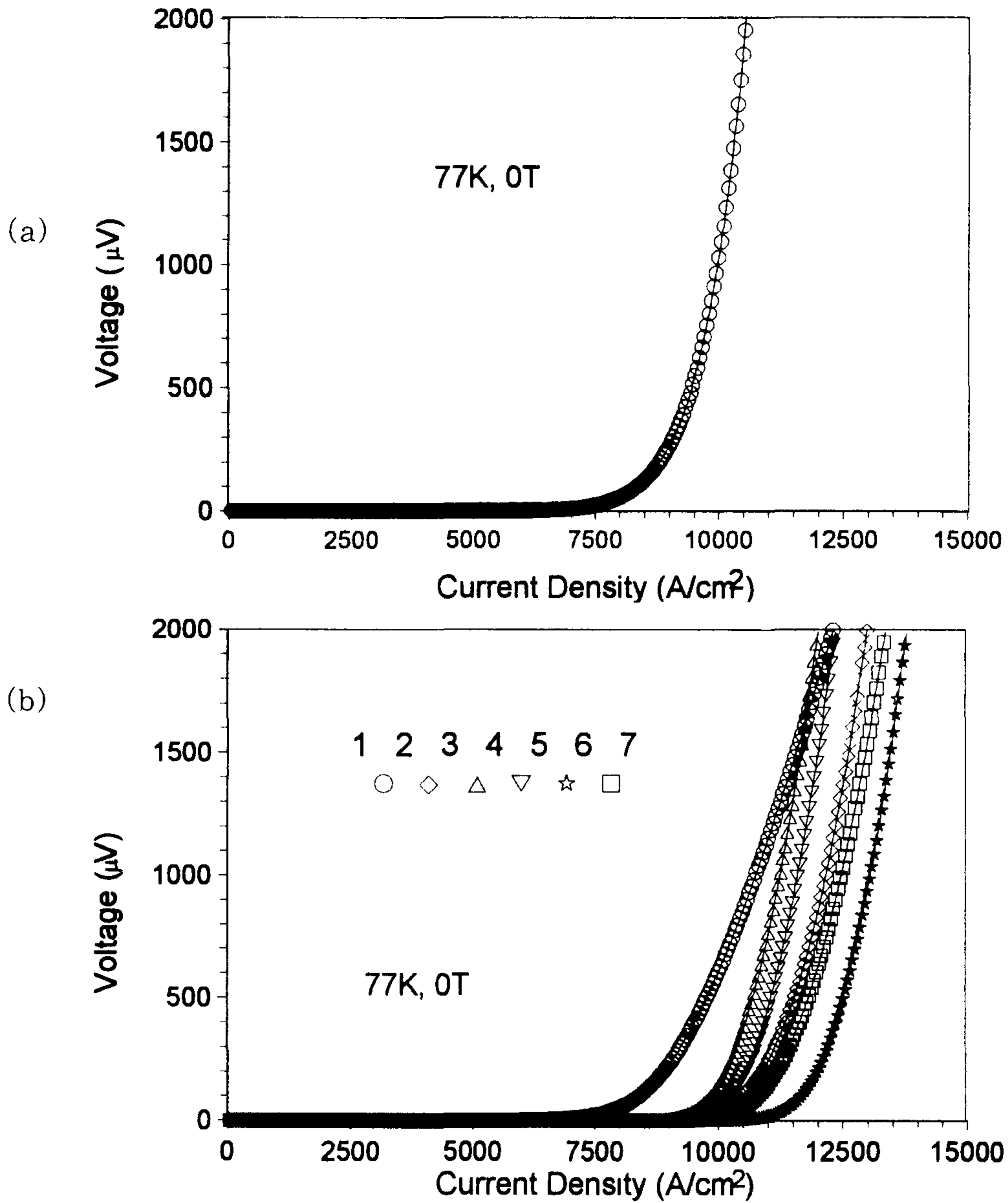


그림 5-2. 명목조성  $(\text{Tl}_{0.93}\text{Bi}_{0.22})(\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4})\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+\delta}$ , 길이 2.6m의 고온초전도 테이프의 77K, 0T에서의 전류밀도-전압 곡선. 0.5mm 두께의 테이프를 830°C에서 25분간 열처리한 다음 rolling하여 840°C에서 7.5시간 열처리하여 제조함. (a) 전압단자간 거리가 223cm인 테이프 전체의 전류밀도-전압 곡선 (b)와 (c) 테이프 전체에서의 전류밀도분포를 조사하기 위해 전체를 13등분하여 측정된 각 구간에서의 전류밀도-전압 곡선(각 구간에서의 전압단자간 거리는 약 18.6cm).

(c)

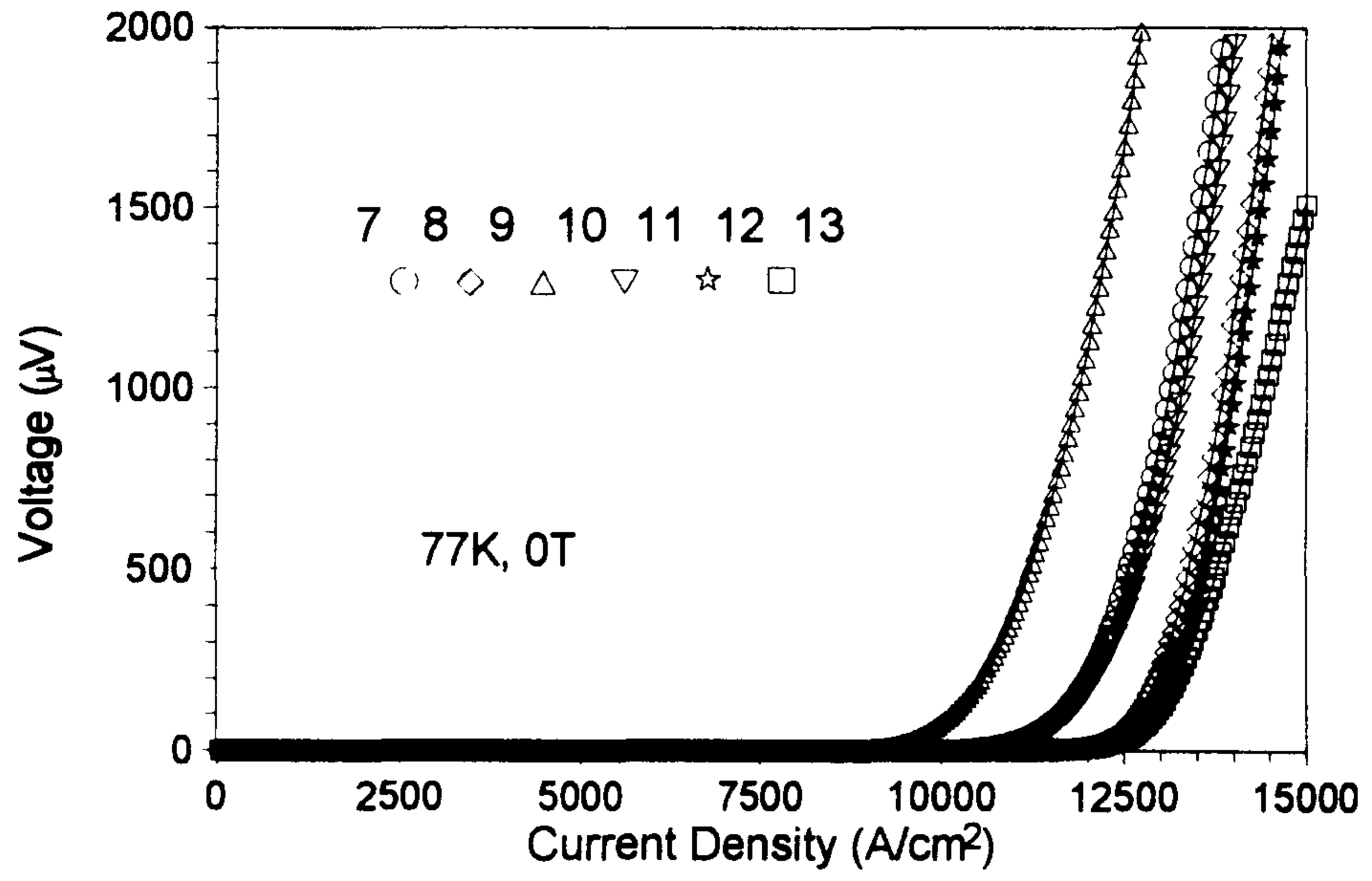


그림 5-2. 계속

## 제 6 장 TI-1223상 고온초전도 다심선재 제조 연구

### 제 6-1 절 서 론

초전도선재는 그 사용 목적에 따라 선재의 모양, 필라멘트의 수 등이 정해진다. 대부분의 초전도선재는 코일의 형태로 이용되는데 선재의 가공 중이나 코일의 운전 중에 기계적인 변형을 받게 된다. 이 변형에 의해 초전도선재의 전자기적 특성이 저하되며 특히 단심선재의 경우 임계전류밀도의 저하는 심각하다. 따라서 기계적 변형에 대한 저항성이 보다 우수한 다심선재의 제조는 최근 선재 연구자들이 관심을 가지는 분야이다.

다심선재의 제조 과정은 원형 또는 6각으로 인발 제조한 선재를 다시 은 튜브에 넣어서 단심선재 제조의 반복 과정이다. 지금까지의 단심선재 제조 기술을 바탕으로 선재의 굽힘 특성이 우수하고 임계전류밀도가 향상된 선재를 제조하기 위해서 고온초전도코아의 다심화를 시도하였다. 초전도코아의 수가 증가함에 따라 은피복재와 코아사이의 불 균일성은 더욱 증대되는데 이것을 최대한 억제하여 보다 균일한 통전단면을 갖는 다심선재 제조를 위한 최적의 기계적 가공공정 조건을 연구하고 하였다. 은피복재 내의 코아 수는 19심과 361심 두 경우에 대하여 실험을 행하였다.

### 제 6-2 절 19심 TI-1223상 고온초전도 선재 제조 연구

#### 6-2-1. 실험

사용한 분말은 명목조성이  $Tl_{0.93}B_{10.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ 이었으며, 기계적 가공 공정은 단심제조시와 유사하다. 초전도분말을 외경 8mm, 내경 6mm

인 은튜브에 충전한다음 직경 1.78mm까지 10%의 감소율로 인발하여 6각 다이스를 이용하여 6각선재를 만들었다. 이때 6각 다이스의 마주보는 변 사이의 거리는 1.5mm이었다. 이것을 19개로 잘라서 외경 10mm, 내경 8mm의 은튜브에 다시 넣어서 직경 1.97mm까지 10%의 감소율로 인발하여 등근선재를 제조하고, 이 시편의 단면을 광학현미경으로 조사하였다. 테이프선재로 가공하기 위해 10%의 감소율로 약 1.0mm정도 되도록 rolling을 한 후 840℃에서 20분간의 짧은 열처리를 하였다. 이것을 다시 0.333mm될 때까지 약 5%의 감소율로 rolling한 후 같은 온도에서 9시간 열처리하여 최종적으로 5m짜리 Tl-1223상 19심 고온초전도 선재를 제조하였다. 두께 0.848~0.333mm사이에서는 각 두께마다 시편을 채취하여 단면을 조사하였다. 열처리시 사용한 직경 120mm의 세라믹보빈에 감긴 상태에서 전체적인 임계 전류밀도를 측정하였으며, 보빈의 약 한 바퀴마다 전압단자를 달아서 각 구간에서의 임계전류밀도도 측정하였다.

## 6-2-2. 결과 및 논의

19심의 초전도선재의 인발 후 단면을 그림 6-1에 나타내었다. 검은색의 초전도코어부분이 대칭적으로 잘 분포하고 있으나 바깥쪽 필라멘트의 단면적은 다른 부분에 비하여 상대적으로 작음을 알 수 있었다. 테이프로의 가공 중에서 두께 0.848 ~0.333mm사이에서는 각 두께마다 채취한 시편들의 단면들을 그림 6-2에 나타내었다. 두께 0.979mm에서 840℃에서의 20분간의 짧은 열처리를 하였는데에도 코어의 은피복재와 최외각의 은피복재는 서로 곳곳에서 분리되어 있음을 관찰할 수 있었다. 코아들의 배치에서도 각 단면들마다 다른 배치를 보이고 있는데 이것은 내부의 19개의 단심선재들이 가공 중에 본래의 자리를 이탈하여 곧은 배치를 하고 있지 않음을 나타내며, 초기에 19개의 6각 선재들을

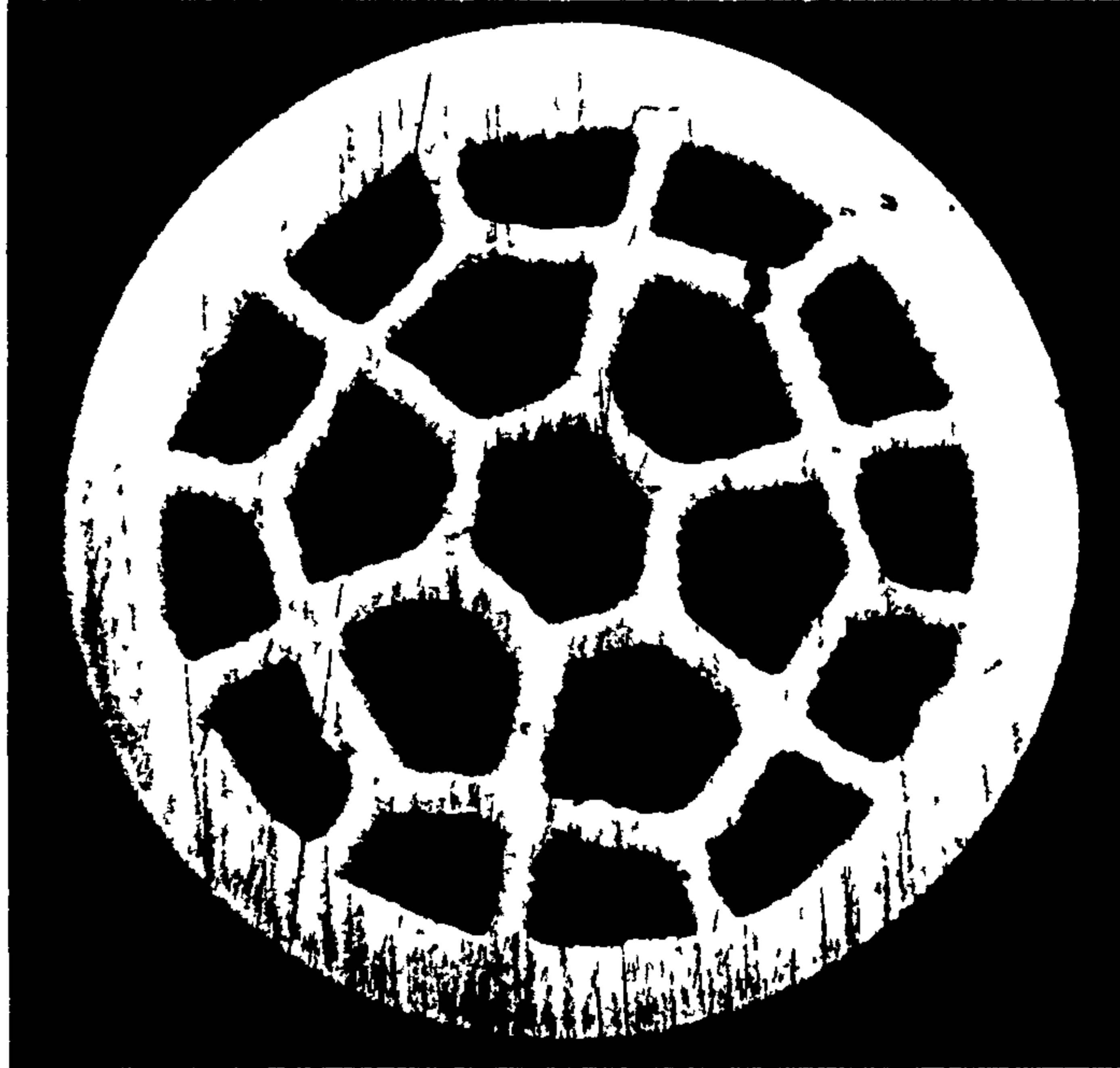


그림 6-1. 19심 고온초전도선재의 인발 후의 단면.



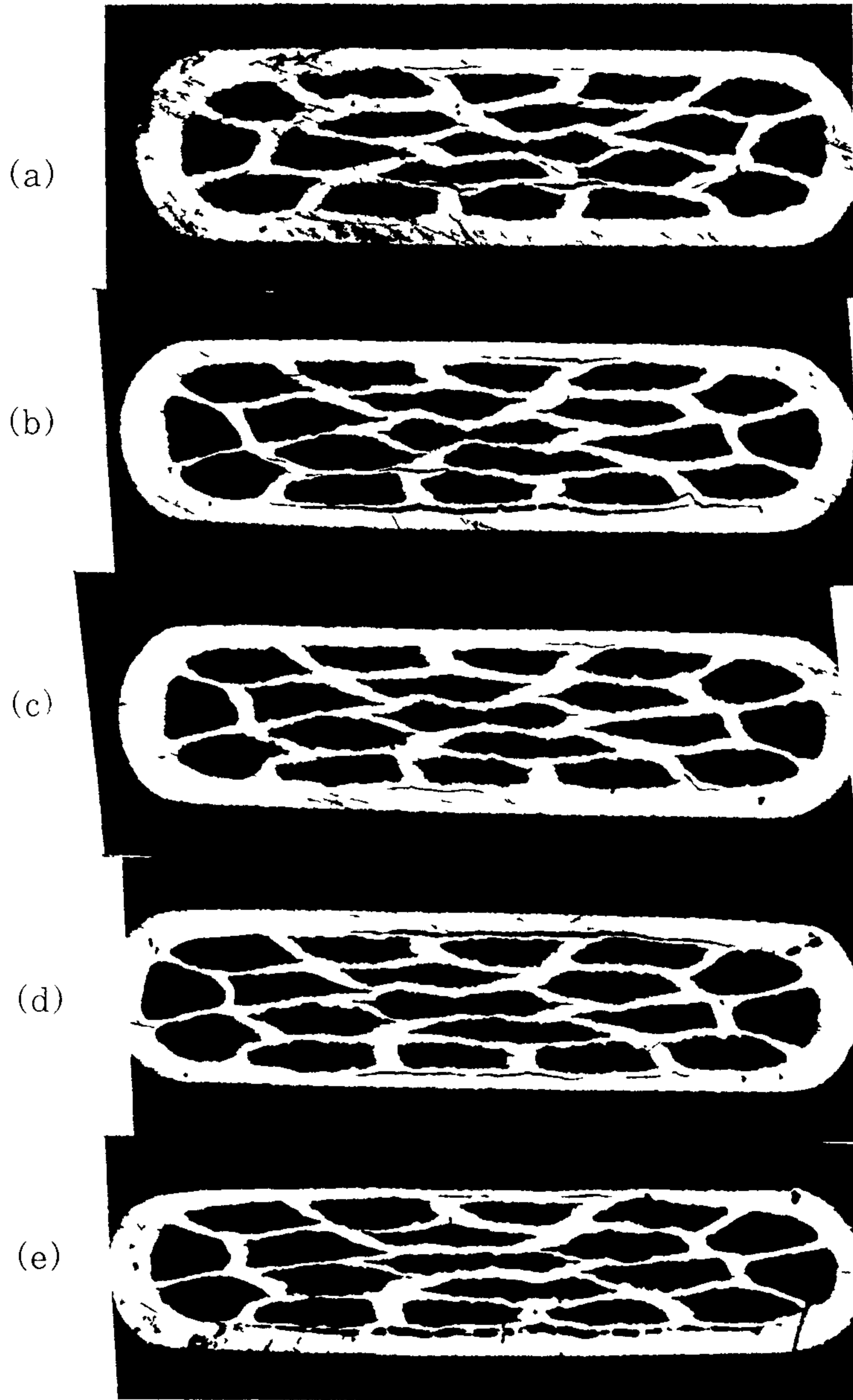


그림 6-2. 19심 고온초전도선재의 rolling 가공 단계별 단면들.

(a) 0.848mm, (b) 0.801mm, (c) 0.792mm, (d) 0.761mm,  
 (e) 0.744mm, (f) 0.712mm, (g) 0.683mm, (h) 0.642mm,  
 (i) 0.612mm, (j) 0.588mm, (k) 0.558mm, (l) 0.532mm, (m) 0.500mm,  
 (n) 0.476mm, (o) 0.457mm, (p) 0.434mm, (q) 0.417mm,  
 (r) 0.396mm, (s) 0.382mm, (t) 0.366mm, (u) 0.348mm, (v) 0.333mm.

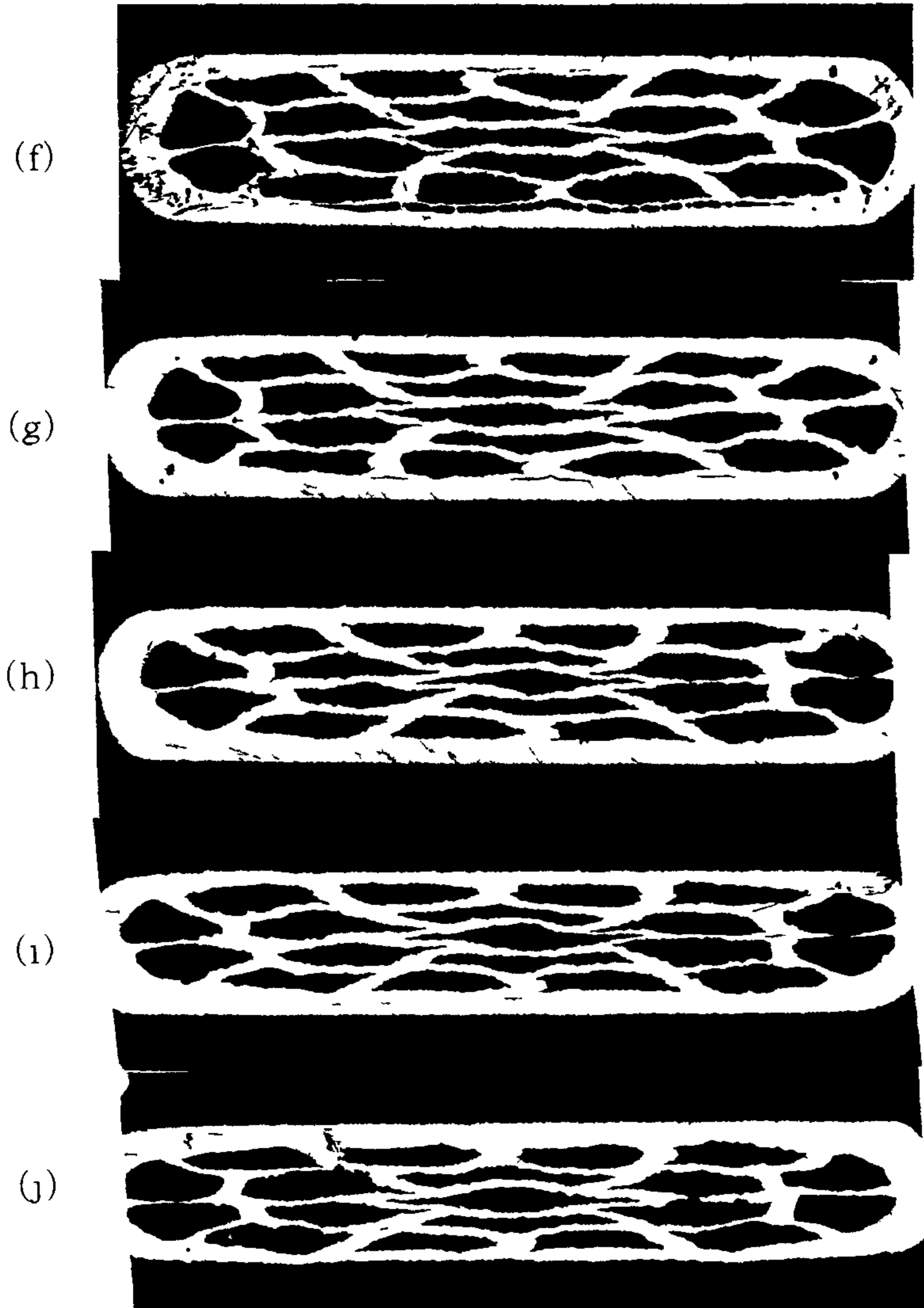


그림 6-2. 계속. (f) 0.712mm, (g) 0.683mm, (h) 0.642mm, (i) 0.612mm,  
(j) 0.588mm

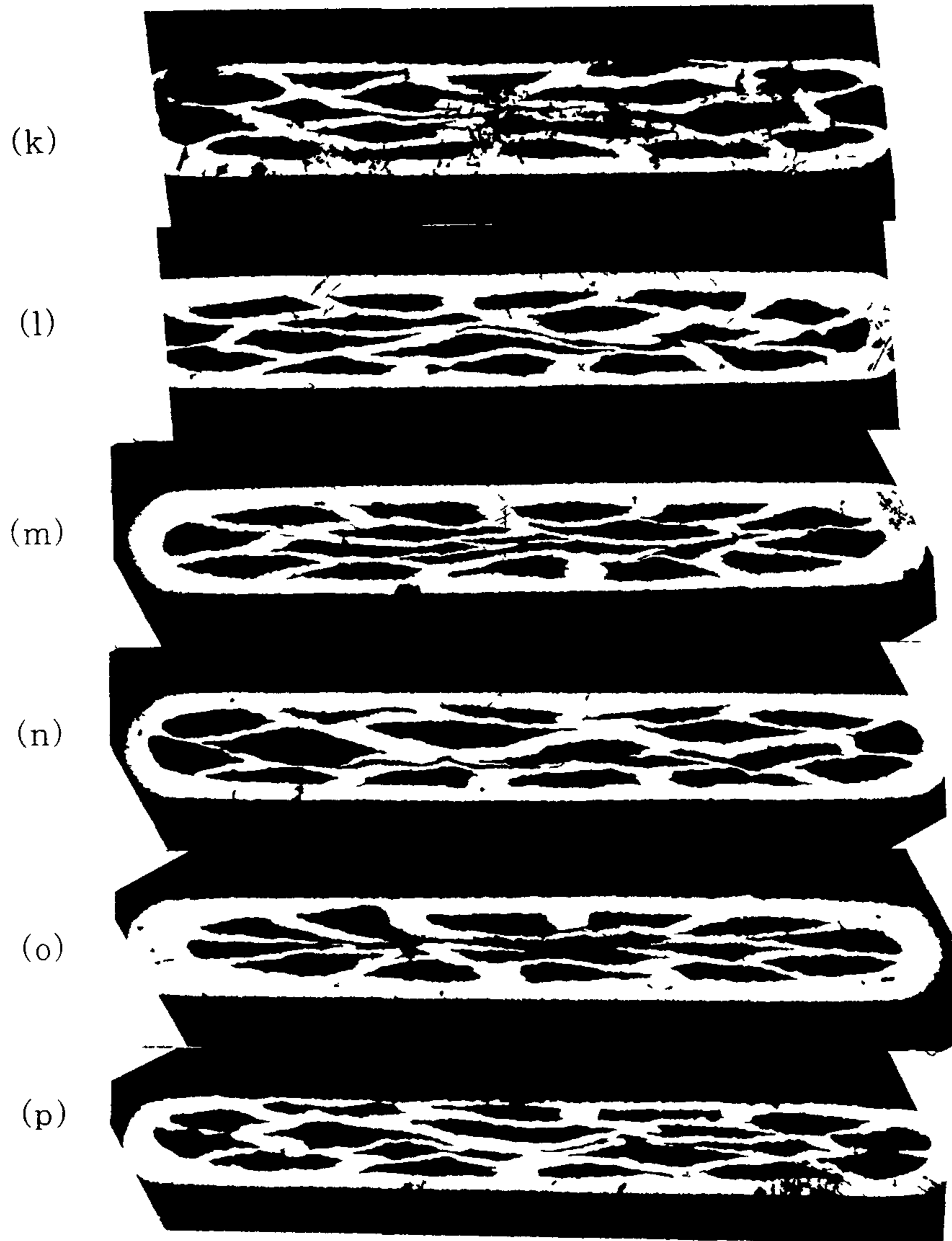


그림 6-2. 계속. (k) 0.558mm, (l) 0.532mm, (m) 0.500mm, (n) 0.476mm,  
(o) 0.457mm, (p) 0.434mm.

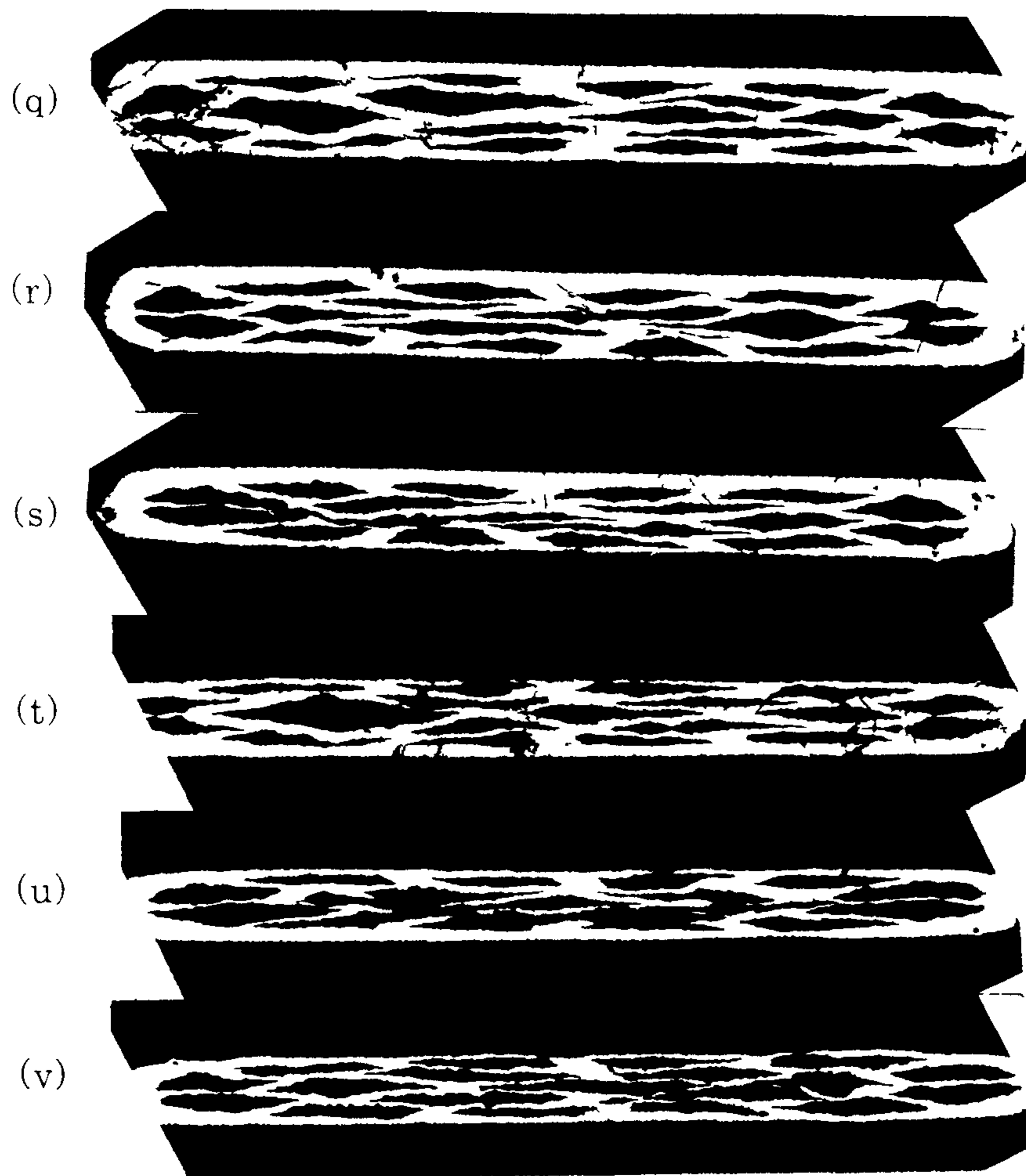


그림 6-2. 계속. (q) 0.417mm, (r) 0.396mm, (s) 0.382mm, (t) 0.366mm,  
(u) 0.348mm, (v) 0.333mm.

은튜브에 삽입할 때에 공차가 너무 커서 움직임이 크고 특히 6각의 단심선재 자체에 튀틀림변형을 내포하고 있었기 때문으로 생각한다 이런 내부코아들의 튀틀림이 압연을 통하여 테이프를 제조할 때에 코아들의 sausaging효과를 더욱 크게 한다고 생각된다 실제 단면 사진들로부터 각 코아단면들의 상대적인 크기의 차이가 그 증거이다 각 단면은 선재의 뒷부분에서 채취하였기 때문에 그 변형의 효과가 더욱 크게 나타났다고 생각된다. 그러므로 두께 0.5mm 테이프의 가운데에서 채취한 단면을 그림 6-3에 나타내었는데, 대체적으로 19심이 양호하게 분포되어 있음을 확인할 수 있었다

그림 6-4에 840℃에서 9시간 최종 열처리한 길이 5m 선재의 외형과 그림 6-5에 측정된 전류밀도-전압 곡선을 나타내었다 기준을 1μV/cm로 하였을 경우에 임계전류는 4.7A(임계전류밀도 5,000A/cm<sup>2</sup>)이었으며, 전압단자간 거리 385mm의 각 구간별 임계전류를 그림 6-6에 나타내었다 각 구간별 임계전류는 최저 4.13A, 최고 5.44A이었으나 4.13A를 제외하면 대부분의 구간에서 4.69A 이상이었다 전류공급 단자와 2번 전압단자 사이의 임계전류 값이 낮은 원인은 열처리용 세라믹보빈에 감을 때에 상대적으로 심한 변형을 받았기 때문이다



그림 6-3. 19심 고온초전도테이프의 가운데 부분의 단면. 두께 0.5mm

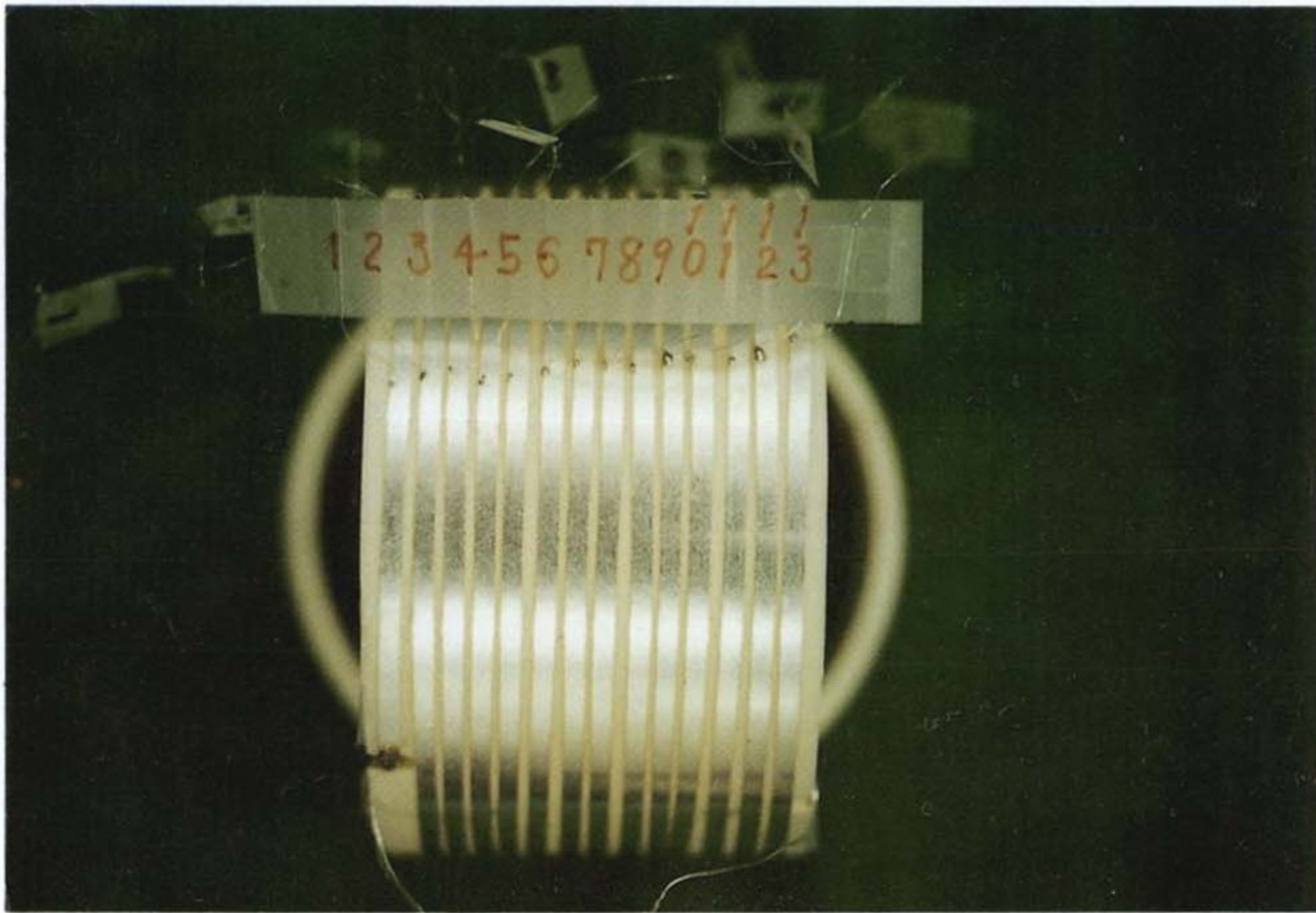


그림 6-4. 840°C에서 9시간 최종 열처리한 길이 5m 19심 고온초전도 테이프의 외형.

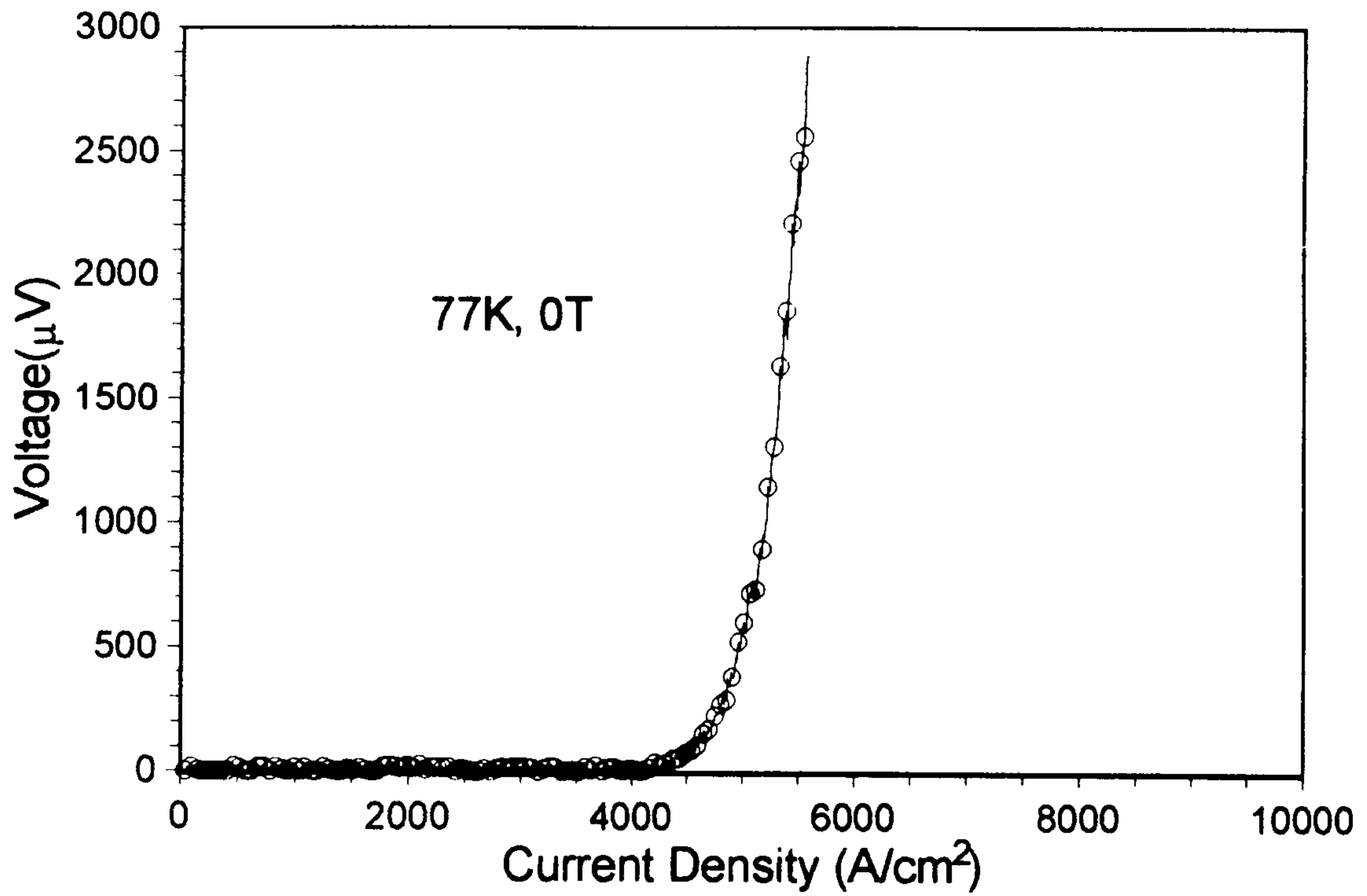


그림 6-5. 840°C에서 9시간 최종 열처리한 길이 5m 19심 고온초전도 테이프의 임계전류-전압 곡선.

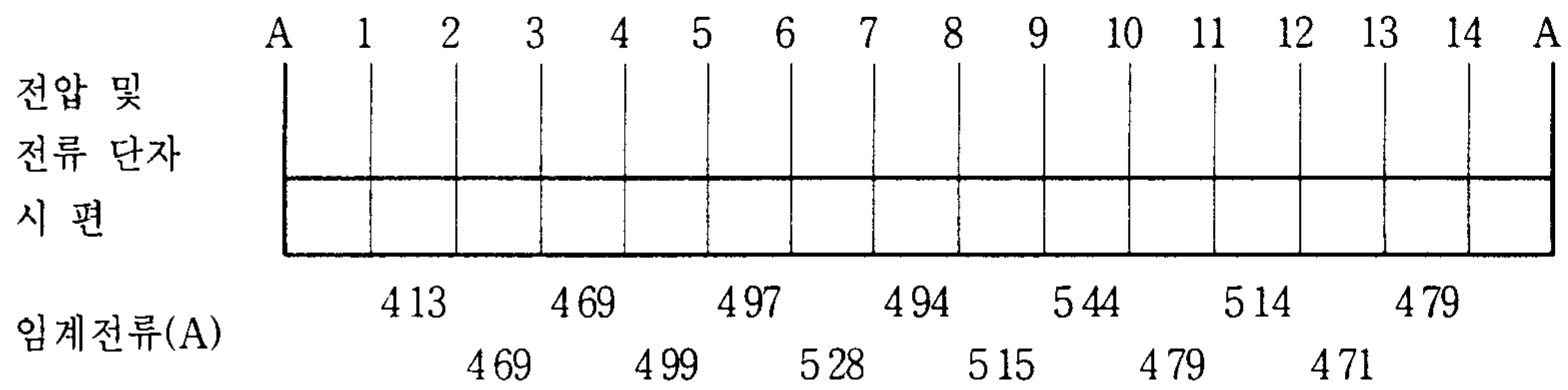


그림 6-6. 840°C에서 9시간 최종 열처리한 길이 5m 19심 고온초전도 테이프의 구간별 임계전류

## 제 6-3 절 361심 Tl-1223상 고온초전도 선재 제조 연구

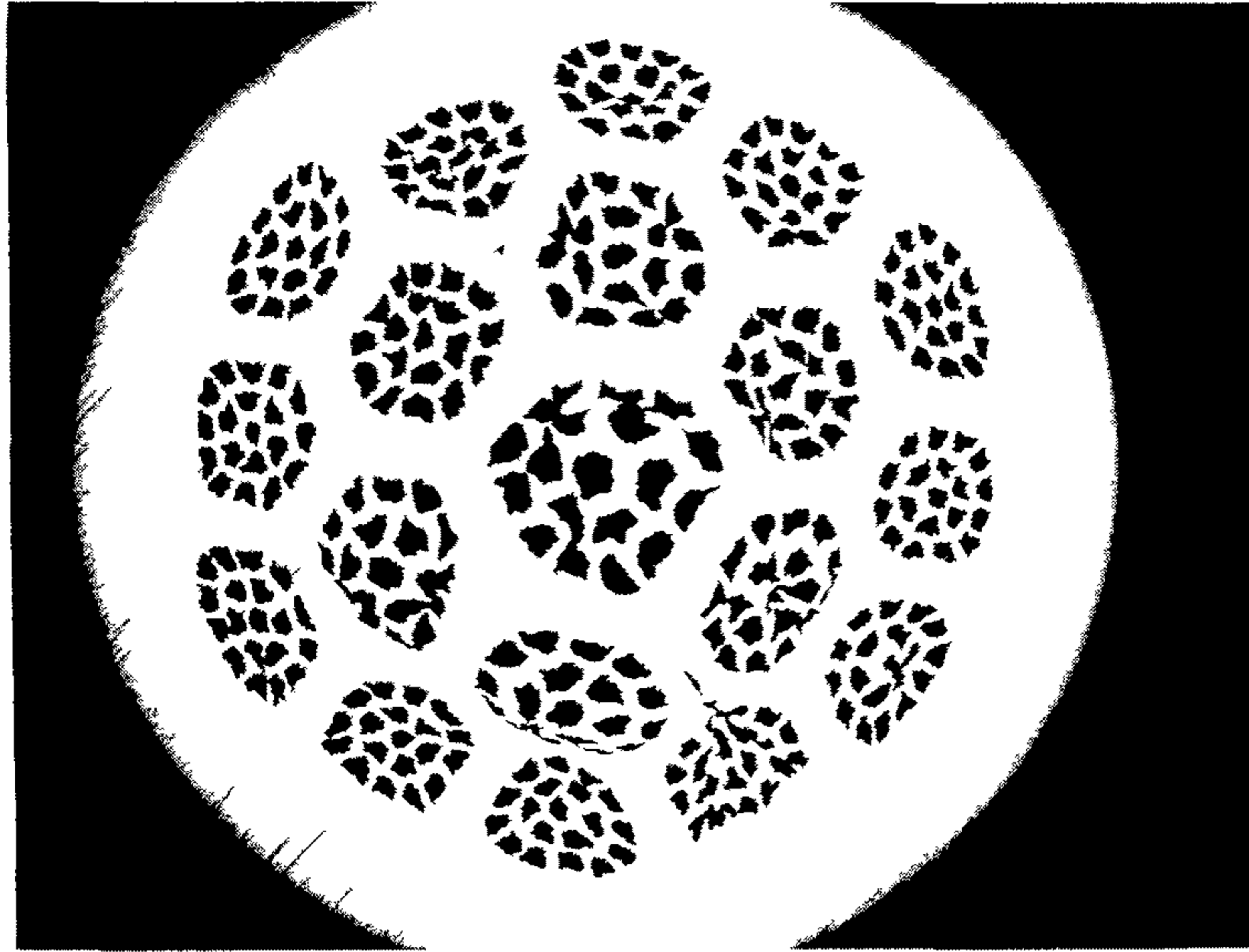
### 6-3-1. 실험

사용한 분말은 명목조성  $Tl_{0.93}Bi_{0.22}S_{11.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_{9-\delta}$ 로 19심과 같으며 기계적 가공공정도 19심 제조 공정의 유사한 반복이다 직경 1.78mm까지 10%의 감소율로 인발하여 제조한 19심 선재를 6각 다이스를 이용하여 6각선재로 만들었다 이것을 길이 120mm로 19개를 만들어 가공시 끊어지는 것을 방지하기 위해 500°C에서 30분간 열처리하였다 이것을 외경 10mm, 내경 8mm의 은튜브에 다시 넣어서 직경 1.97mm까지 10%의 감소율로 인발하여 등근선재를 제조하고, 이 시편을 10%의 감소율로 약 1.0mm정도 되도록 rolling을 한 후 840°C에서 25분간의 짧은 열처리를 하고, 이것을 다시 0.692mm될 때까지 약 5%의 감소율로 rolling한 후 같은 온도에서 7시간 30분간 열처리하여 최종적으로 1.2m짜리 Tl-1223상 361심 고온초전도 선재를 제조하였다. 두께 0.692mm 시편을 채취하여 단면을 조사하였다. 열처리시 사용한 직경 120mm의 세라믹보빈에 감긴 상태에서 전체적인 임계전류밀도를 측정하였으며, 보빈의 약 한 바퀴마다 전압단자를 달아서 각 구간에서의 임계전류밀도도 측정하였다.

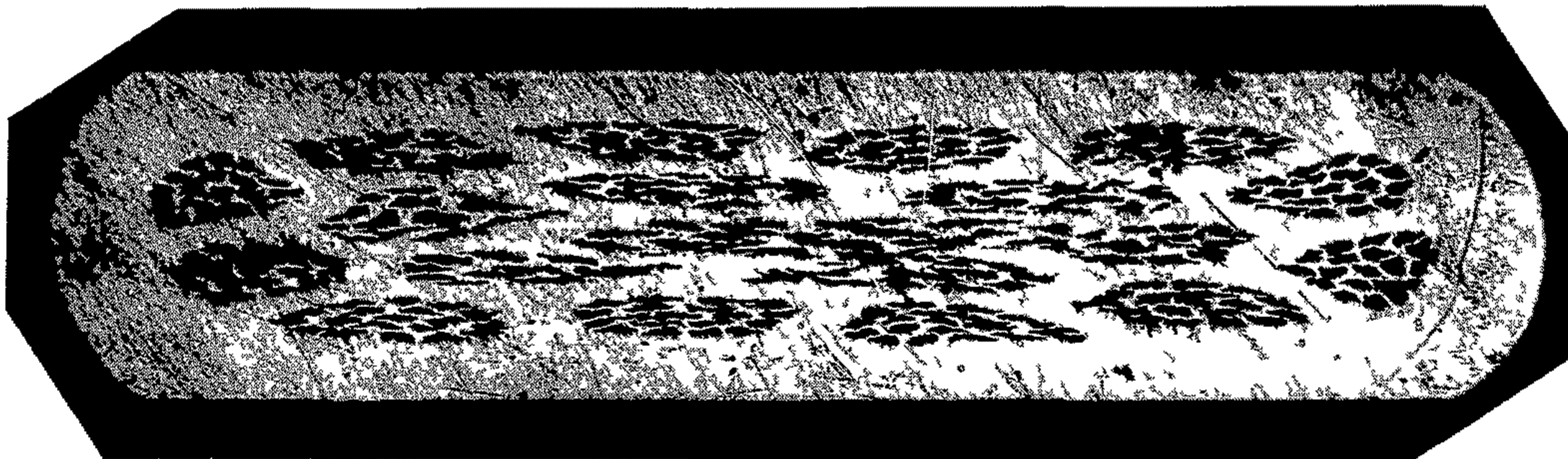
### 6-3-2. 결과 및 논의

그림 6-7에 361심의 등근선재와 테이프선재를 나타내었다 361심의 경우는 19심 core들의 가공 중에 받는 압력이 중심부분과 바깥부분에서 크게 달라서 심하게 변형하였고 이것으로 제조한 테이프는 더욱 심하게 변형되어 중심부에서는 19심을 확인할 수 없었다 이러한 단면 상태의 불량은 다음과 같은 세 가지 효과가 복합적으로 작용한 것으로 생각된다 첫째는 19심 선재가 다시 19심으





(a)



(b)

그림 6-7. 361심의 고온초전도 선재의 단면. (a) 등근선재, (b) 테이프선재

로 적층 되어 가공될 때 원래의 19심 선재에 미비하게 잔재한 core 분포의 불균일성이 다시 19심으로 형성되어 가공될 때 내부응력의 불균일성을 더욱 심화시켰고, 두 번째는 6각의 19심 선재를 다시 19심으로 하여 최종 피복 Ag-tube에 삽입하였을 때 발생하는 최종 피복재와 19심 다발 외부 사이의 틈이 기계적 가공시의 응력 불균일 더욱 가속화하였으며 셋째 이러한 응력 불균일은 Ti-1223상 입자의 비교적 큰 기계적 파괴강도에 의하여 더욱 심하게 촉진되었다고 사료된다

그림 6-8에 361심 테이프선재를 840℃에서 7시간 30분 최종 열처리한 길이 1.2m 선재의 전류-전압 곡선을 나타내었다. 기준을 1μV/cm로 하였을 경우에 임계전류는 3.6A(임계전류밀도 2,000A/cm<sup>2</sup>)이었으며, 전압단자간 거리 400mm의 각 구간별 임계전류를 그림 6-9에 나타내었다

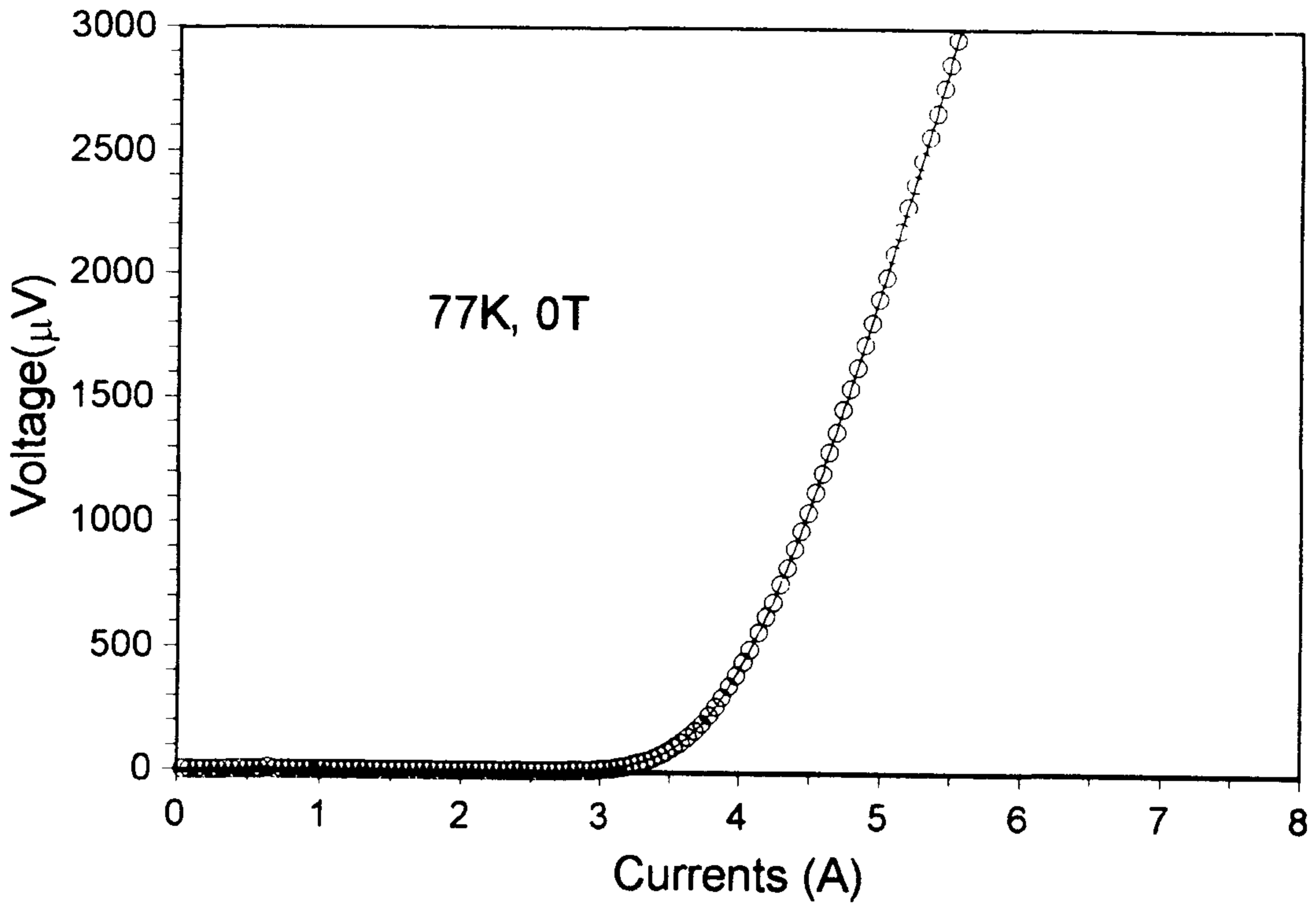


그림 6-8. 840℃에서 7시간 30분간 최종 열처리한 길이 1.2m 361심 고온초전도테이프의 전류-전압 곡선.

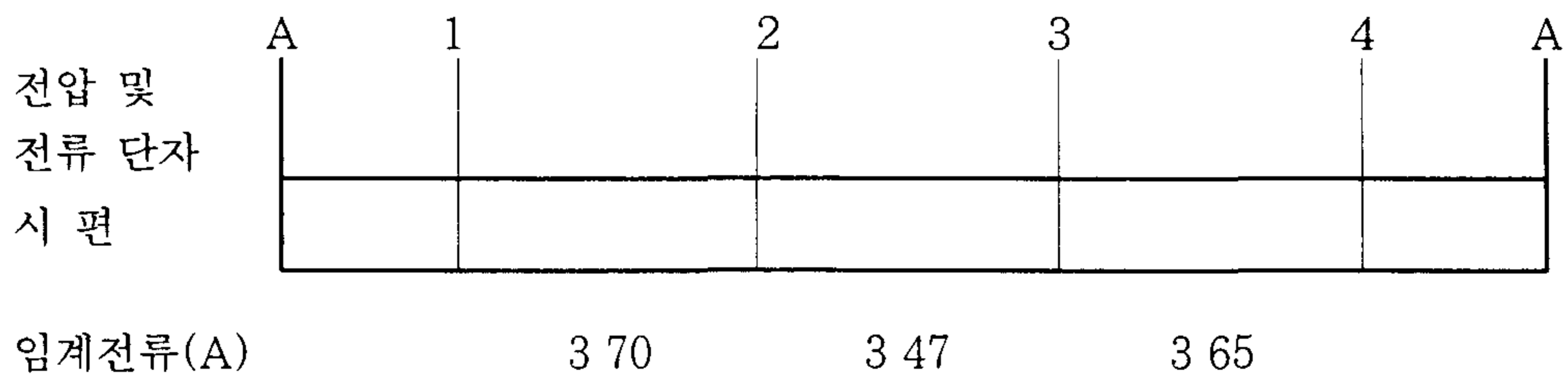


그림 6-9. 361심 1.2 m TI-1223상 고온초전도선재의 구간별 임계전류

# 제 7 장 (Tl,Bi,Pb)(Sr,Ba)<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> tape의 자기적 특성과 미세구조

## 제 7-1 절 서 론

Tl-계열의 산화물 초전도체는  $Tl_mM_2Ca_{n-1}Cu_nO_{m+2n+2}$ 의 조성식으로 나타낼 수 있다 여기서 m은 1 혹은 2의 값을 가지며, m = 1에 대해서 n = 1 ~ 5의 값을 가지며 m = 2에 대해서는 n = 1 ~ 4의 값을 가진다 또한 M은 Ba과 Sr 혹은 두 원소간의 부분적 치환으로 주어진다 또한 Tl-계열의 초전도체 화합물에서는 Tl을 Bi와 Pb로 부분적으로 치환하게 되면 고온상의 형성과 안정화에 기여한다고 알려져 있다.[1] 하지만 m = 2에 대해서는 산화물 계열 초전도체에서 결정적인 역할을 하는 CuO<sub>2</sub> 면이 두개의 Tl-O 절연체층에 의해 떨어져 있기 때문에 CuO<sub>2</sub> 층간의 결합력을 약하게 만든다 하지만 m = 1에 대해서는 m = 2 보다 Tl-O 층이 하나 작기 때문에 CuO<sub>2</sub> 면 사이의 결합력을 강화시킬 수 있을 뿐만 아니라 이방성도 감소시킬 수 있다.[2,3] 이러한 이방성의 감소는 vortex의 고정 에너지를 높이는 결과를 야기하게 되며 이로인해 임계전류밀도 J<sub>c</sub>의 증가와 비가역 자기장 H<sub>irr</sub>의 상승 효과를 기대할 수 있다

Wada 등[4]은 1223 구조를 갖는 (Tl,Pb,Bi)Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>9</sub>가 123K의 전이온도를 갖는다고 보고 하였다 또한 이 tape는 작은 양의 Ca<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub>의 불순물을 갖는다는 것을 확인 하였다 그리고 Tl-2223 화합물에 대해서 Sr과 Ba 두원소간를 부분적으로 치환하게 되면 상은 안정화된다고 알려져 있다 [5] 하지만 (Tl-Pb-Bi)-Sr 혹은 (Ba-Sr)이 간단한 Tl-Ba에 비해 단일상의 형성에 특별한 이점이 있는지에 대해서는 아직 불명확하며 지금도 많은 연구가 행해지

고 있다 그러나 실제적인 응용에 쓰일 수 있는 wire와 tape의 제조에 있어서 다소 복잡한 (Tl-Pb-Bi)과 (Ba-Sr)은 많은 관심을 끌고 있는 실정이다

그러므로 본 연구에서는 (Tl,Pb,Bi)(Sr,Ba)<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> tape를 제조하여 상의 안정화에 따른 각 tape에 대한 grain들의 자기적 특성을 자기이력곡선을 통해 조사하였으며, 77K에서의 수송임계전류밀도를 조사하였다 또한 SEM 사진을 통한 tape의 표면관찰로부터 grain의 자기적 특성과 수송 임계전류밀도의 관계를 연구하였다

## 제 7-2 절 실험

Tl-Sr-Ca-Cu-O 계 tape는 99.9%이상의 순도를 갖는 원료 분말 Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub> (혹은 SrO), BaCO<sub>3</sub> (혹은 BaO), CaCO<sub>3</sub> (혹은 CaO), CuO를 사용하였으며 본 연구에서 제작한 tape의 몰비는 Tl<sub>0.8</sub>Pb<sub>0.2</sub>Bi<sub>0.2</sub>Sr<sub>1.8</sub>Ba<sub>0.2</sub>Ca<sub>2.2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (이하 tape A), Tl<sub>0.93</sub>Bi<sub>0.22</sub> Sr<sub>1.6</sub>Ba<sub>0.4</sub>Ca<sub>2</sub>-Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (이하 tape B) 및 Tl<sub>0.6</sub>Pb<sub>0.5</sub>Sr<sub>1.6</sub>Ba<sub>0.4</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (이하 tape C)이다 상의 안정화를 위해 먼저 Tl 자리에 Bi, Pb를 치환하였으며 Sr 자리에는 Ba을 미량 치환하였다 각 tape는 먼저 Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 제외한 그외의 분말들은 적당한 몰비로 칭량하여 920°C의 공기 분위기에서 24시간 동안 열처리를 하였다 이 과정을 한 번 더 반복하여 실행하였으며 tape A에 대해서는 진공(~10<sup>-4</sup>Torr) 상태에서 열처리를 한 번 더 실행하였다 그 다음에 Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO 등을 첨가하여 잘 섞은 후 내경이 5.6mm이고 외경이 8.0mm인 Ag-tube에 채워서 drawing (2.7cm/sec)과 rolling(1.2cm/sec)의 과정을 통해 만든 tape를 길이 5cm로 잘랐다 이것을 820 ~ 840°C에서 열처리 한 후, 다시 rolling(1.2cm/sec)을 하여 830 ~ 840°C에서 약 6 ~ 8시간 가량 열처리하였다 최종적으로 tape의 부피는 거의 비슷하게 하였다

이렇게 만든 tape의 자기적 특성을 조사하기 위해서 7T SQUID magnetometer를 이용하였으며, 측정시 인가자기장은 tape면에 수직하게 가해주었다. tape의 전이온도 측정은 100e의 자기장을 가하여 측정하였다. 자기이력곡선의 측정을 위해서 먼저 원하는 온도로 고정한 후 자기장을 0T에서 6.5T까지 증가시면서 측정을 한 후 다시 6.5T에서 0T로 감소시키면서 측정하였다. 그리고 자기이력곡선을 측정한 후 온도를 전이온도 이상으로 올려 tape내의 잔류자화를 제거하였다.

또한 각 tape의 SEM 사진을 분석한 결과, 각 tape의 grain 크기는 A에서 가장 크게 나타났으며 C에서 가장 작게 나타났다.

### 제 7-3 절 결과 및 논의

그림 7-1에는 낮은 자기장 (100e) 하에서 측정한 tape A와 B의 온도에 따른 ZFC와 FC에 대한 자화율을 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와같이 반자성 신호가 나타나는 온도 즉, 전이온도는 약 120K정도인 것을 알 수 있으며, 대체적인 초전도 부피의 비는 tape A가 B에 비해 다소 크다는 것을 알 수 있으며 FC에 대한 자화율 값이 상대적으로 작은 것으로 부터 tape내의 자속 고정력이 다소 클 것이라는 것을 알 수 있다.

그림 7-2에는 tape A, B 및 C에 대한 XRD패턴을 나타내었다. Tape A가 B와 C에 비해 훨씬 안정하다는 것을 알 수 있다. TI-O층이 하나인 상은 Cu의 높은 valence (3+)로 인해 다소 불안정하게 된다. 그러나  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{5+}$  혹은  $\text{Pb}^{4+}$ 의 치환은 Cu의 valence를 감소시키게 되며 이로 인해 상이 안정되게 된다.

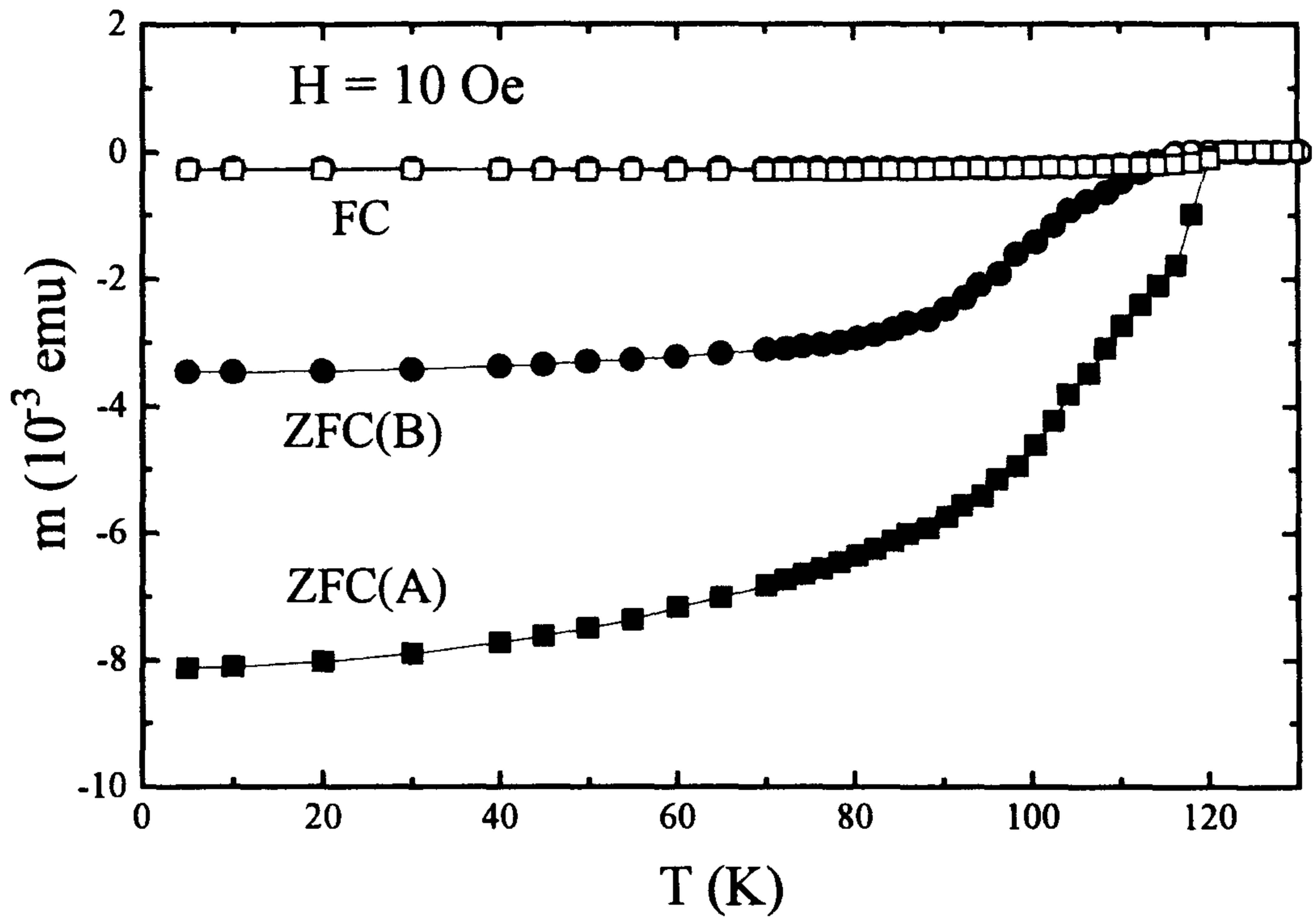


그림 7-1.  $H = 10\text{Oe}$ 하에서 측정된 tape A와 B의 자기모멘트의 온도 의존성.

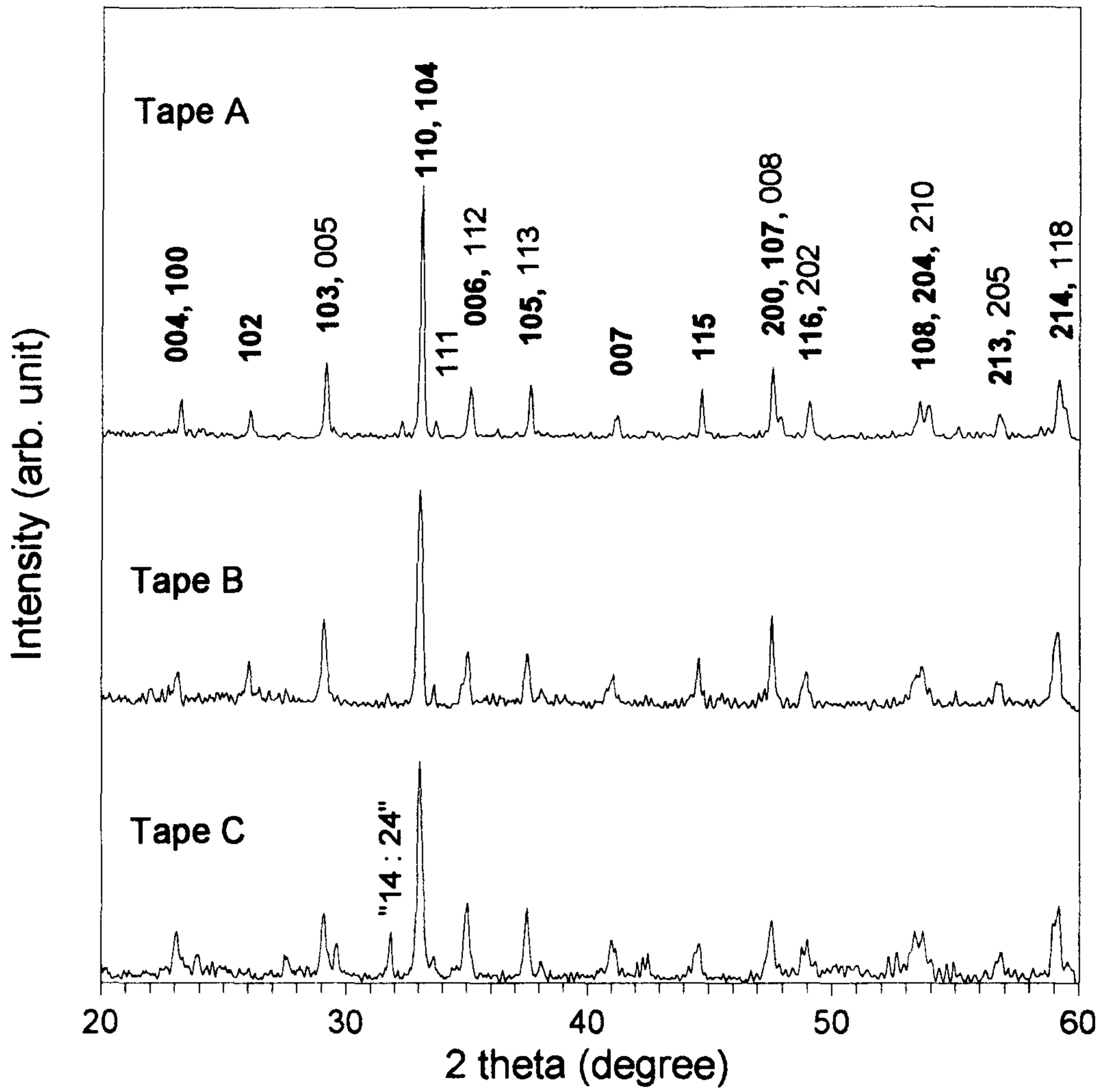


그림 7-2. Tape A, B, C에 대한 XRD패턴.



각 tape에 대한 고정된 온도에서 자기장에 따른 자기이력곡선을 구하였다. 높은 자기장하에서는 tape내의 grain들이 완전히 분리되기때문에 tape내있는 grain들 자체의 자기적 특성을 자기이력곡선으로부터 알 수 있다. 예로서 tape C에 대한 자기이력곡선을 그림 7-3에 나타내었는데 바깥으로부터 5K, 10K, 20K, 30K, 40K, 50K, 60K, 77K의 온도에서 얻었다. 온도가 증가함에 따라 이력곡선의 폭  $\Delta m$ 이 작아지는 것을 알 수 있다. 이러한 자기이력곡선으로부터 구한 tape A, B 및 C의  $\Delta m$ 을 자기장에 대해 그림 7-4 (a), (b), (c)에 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 세 tape는 거의 비슷한 자기장 의존성을 보였다. 하지만 tape A는 B와 C에 비해 전반적으로 큰 값을 나타내었으며 C는 낮은 온도 영역에서는 B와 거의 비슷한 크기를 나타내었지만 온도가 증가함에 따라 B에 비해 크기가 다소 감소한다는 것을 알 수 있다. 이렇게 tape A의  $\Delta m$ 이 큰 것은 Tl 자리에 Bi와 Pb, Sr에 Ba의 치환으로 인한 상의 안정화에 따른 대부분의 초전도 특성의 향상으로 해석된다.

그림 7-5에는 5K와 50K의 온도에 대한 각 tape에 대한  $\Delta m$ 의 자기장 의존성을 log-log 축으로 나타내었다. 5K와 50K의 온도에서  $\Delta m$ 의 자기장 의존성은 5K와 50K의 온도에서 tape A, B 및 C는 거의 비슷한 자기장 의존성을 갖으며 전반적인 크기는 tape A에서 가장 크다는 것을 알 수 있다. 따라서 단위면적당의 활성화에너지(activation energy)  $U_p \propto H_c^2$ 이므로 상의 안정화는  $H_c$  (열역학적 임계자기장)의 증가를 동반하게 되어 전반적인 크기가 tape A에서 가장 크게 나온 것이다. 또한 그림에서 알 수 있는바와 같이 5K의 온도에서는 tape A가 B에 비해 약 1.8배정도로 높게 나타났지만 온도가 증가할수록 평균적인 비는 감소하였다.

10kOe와 20kOe의 자기장하에서 온도에 대한  $\Delta m$ 의 변화를 그림 7-6에 나타내었다. BSCCO, Tl-2223에 비해 높은 온도영역까지에서도 급격히 감소하는 거동은 보지 않았다. 이러한 특성은 tape의 grain들에 대한  $\text{CuO}_2$  면사이

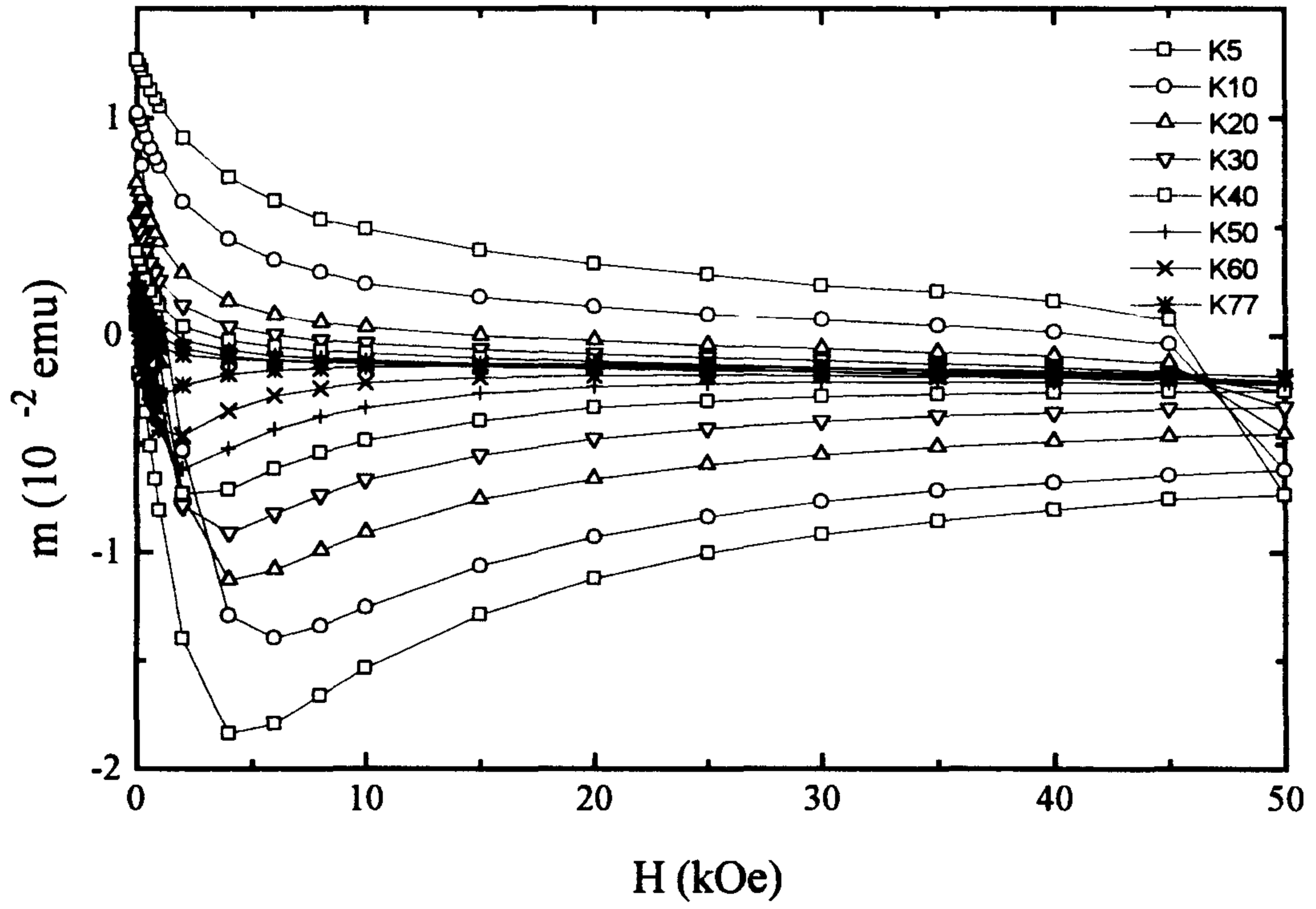


그림 7-3. Tape C의 자기이력곡선.

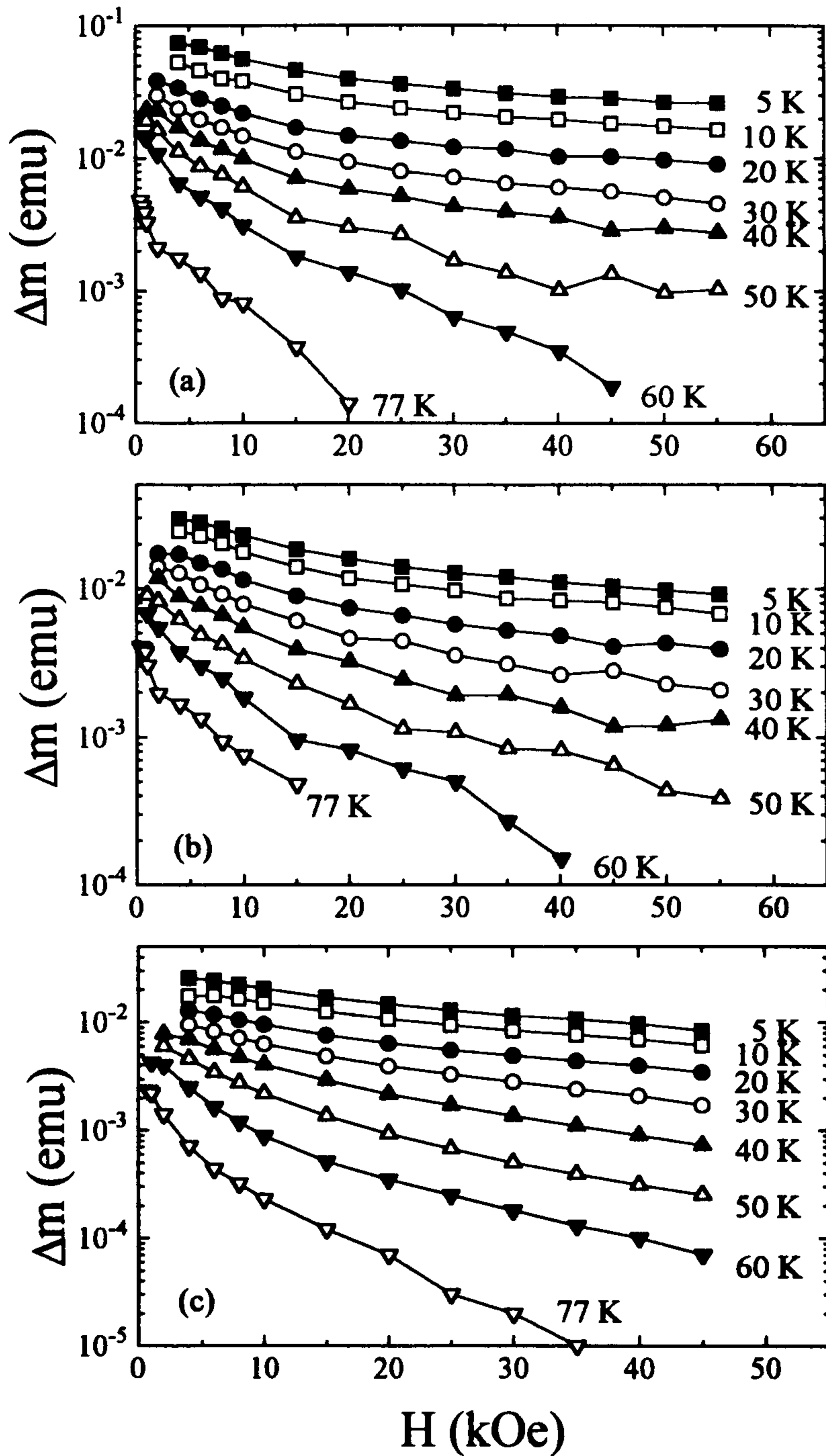


그림 7-4. Tape A, B 및 C의 온도에 대한  $\Delta m$ 의 자기장 의존성  
 (a) tape A, (b) tape B, (c) tape C

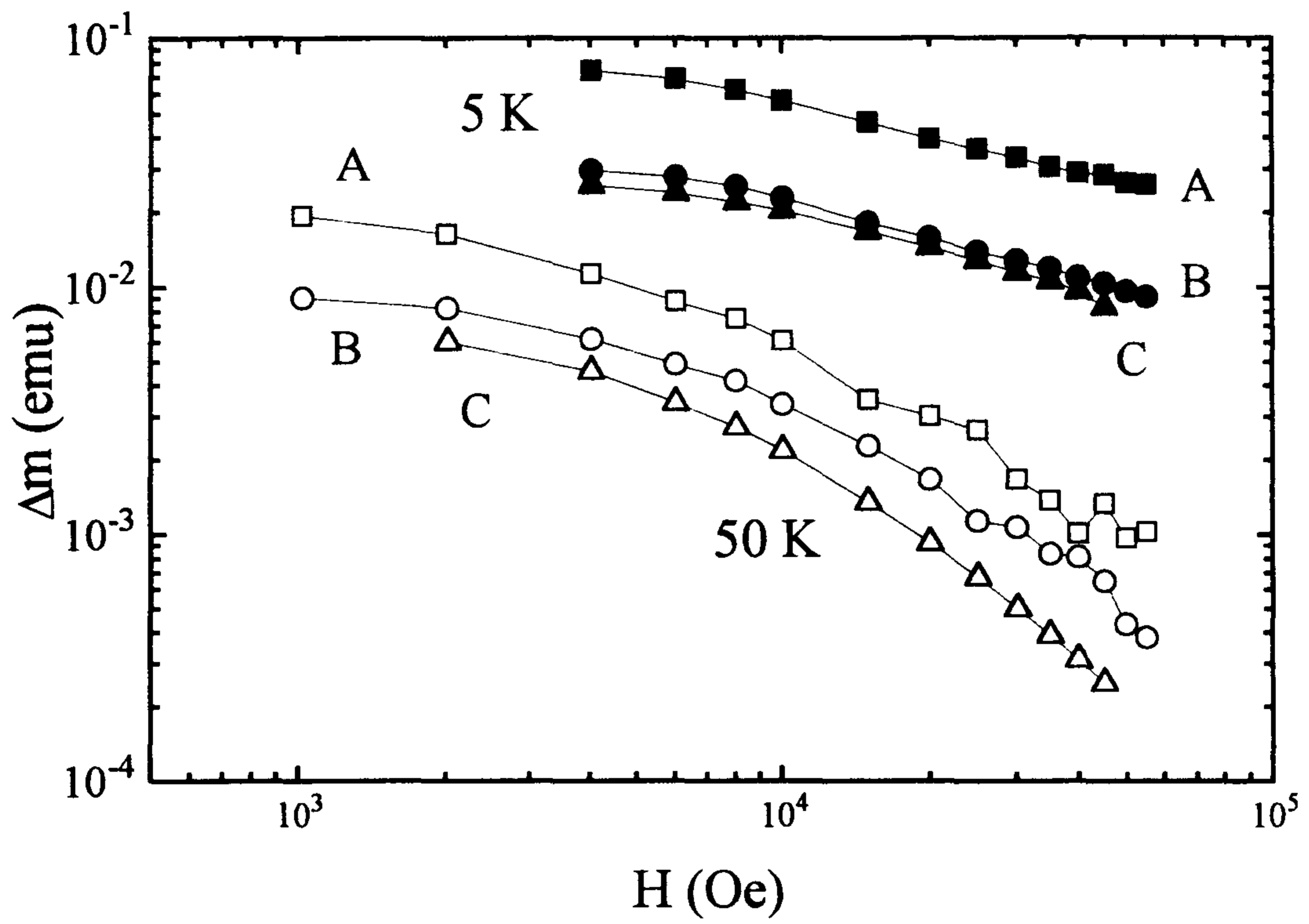


그림 7-5. 온도 5K와 50K에서의 tape A, B, C에 대한  $\Delta m$ 의 자기장 의존성.

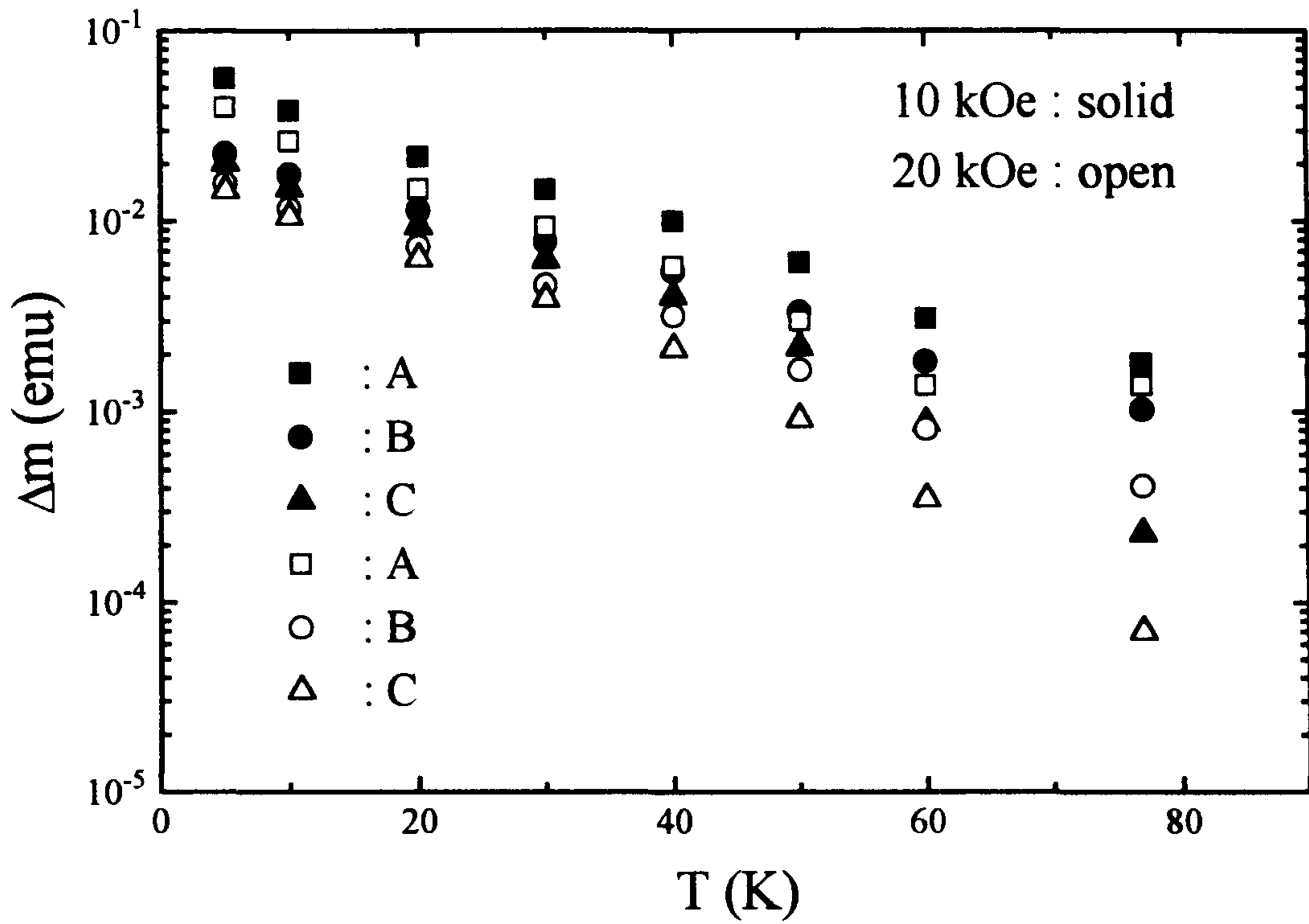


그림 7-6. 10kOe과 20kOe의 자기장하에서 tape A, B, C에 대한  $\Delta m$ 의 온도의존성.

의 간격이 YBCO, BSCCO에 비해 작아서 면사이의 결합력이 두 tape에 비해 다소 증가하기 때문이라고 알려져 있다 그리고 그림에서 알 수 있는 바와 같이 두 tape의 고정된 자기장에 대해서 온도에 따른  $\Delta m$ 의 거동은 두 tape에서 같은 지수함수적 거동  $\exp(-T/T_0)$ 을 관찰할 수 있었다 이러한 특성은 grain 내의 자속의 고정이 열적 여기된 자속의 creep에 의해 좌우된다는 것을 의미하는 것이다 [9] 특히, tape C의 경우  $\Delta m$ 의 온도 의존성이 A, B에 비해 다소 급격하게 감소한다는 것을 알 수 있다.

자기장에 대한 semilogarithmic scale에 나타낸 선형성으로부터 grain 내의 임계 전류밀도 ( $\propto \Delta m$ )에 대한 관계식

$$J_c(T) = J_c(0) \exp\left(-\frac{T}{T_0}\right) \quad (1)$$

을 구할 수 있다 여기서  $J_c(0)$ 는 지수함수의 온도 의존성으로부터 구한  $T = 0$ 에서의 값이고 인자  $T_0$ 는 실험적으로 최소자승법에 의해 구한 초전도체의 특성을 나타내고 Fermi 속도  $v_F$ 에 비례하는 특성온도이다 그림 7-6로부터 구한  $T_0$ 값은 10kOe의 자기장하에서는 tape A, B, C는 각각 48K, 53K, 51K의 값을 나타내었으며 20kOe의 자기장하에서는 각각 40K, 45K, 43K를 나타내었다 하지만 tape C에서는 약 40K의 온도 부근에서 급격히 감소하는 거동을 나타내었다 이러한 거동은 tape 내에 고정된 자속의 운동이 열적 여기에 의해 지배된다는 것을 의미한다 온도  $T \ll T_0$  인 영역에서는 다음과 같이 나타내어진다

$$J_c(T) = J_c(0) \left( 1 - \frac{T}{T_0} + \dots \right) \quad (2)$$

Flux creep 이론[10]에 의하면  $J_c$ 는 측정시간  $t$ 에 대하여

$$J_c(T) = J_0(T) \left[ 1 - \left( \frac{k_B T}{U_0} \right) \ln \left( \frac{t}{t_0} \right) \right] \quad (3)$$

로 주어진다. 여기서  $J_0$ 는 flux creep이 없는 온도  $T$ 에서의 임계전류밀도이고  $U_0$ 는 자속 고정(flux pinning)에 대한 유효 potential well 깊이,  $t_0$ 는 자속의 운동에 대한 특성 시도시간으로서 일반적으로  $10^{-9} \sim 10^{-11}$  초이다.

윗 식을 이용하여 근사적으로 구한 자속고정에 대한 유효 potential well 깊이  $U_0$ 는 tape A에 대해서 10kOe과 20kOe의 자기장하에서는 약 125meV, 105meV의  $U_0$ 를 가지며 tape B에 대해서는 각 자기장에 대해서 약 138meV, 117meV의  $U_0$ 를 가진다는 것을 알 수 있었다.

그림 7-7에는 tape A, B 및 C에 대한 온도 77 K에서의 수송 임계전류밀도  $J_c$ 를 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 tape A, B, C에 대해서 수송 임계전류밀도가 각각  $6.5 \times 10^3$ ,  $9 \times 10^3$ ,  $1.2 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup>로 C에서 가장 높게 나왔다. 이러한 수송 임계전류밀도는 시료내의 grain 자체 특성보다는 grain들간의 결합력에 의해 좌우된다. 따라서 grain들간의 결합력은 tape 제작과정의 마지막 단계에서 한 번의 pressing을 가한 tape C에서 가장 좋을 것이라는 것을 알 수 있다. 그러므로 실제로 수송 임계전류밀도가 높은 tape를 만들기 위해서는 제작과정의 마지막 단계에서의 한 번의 pressing이

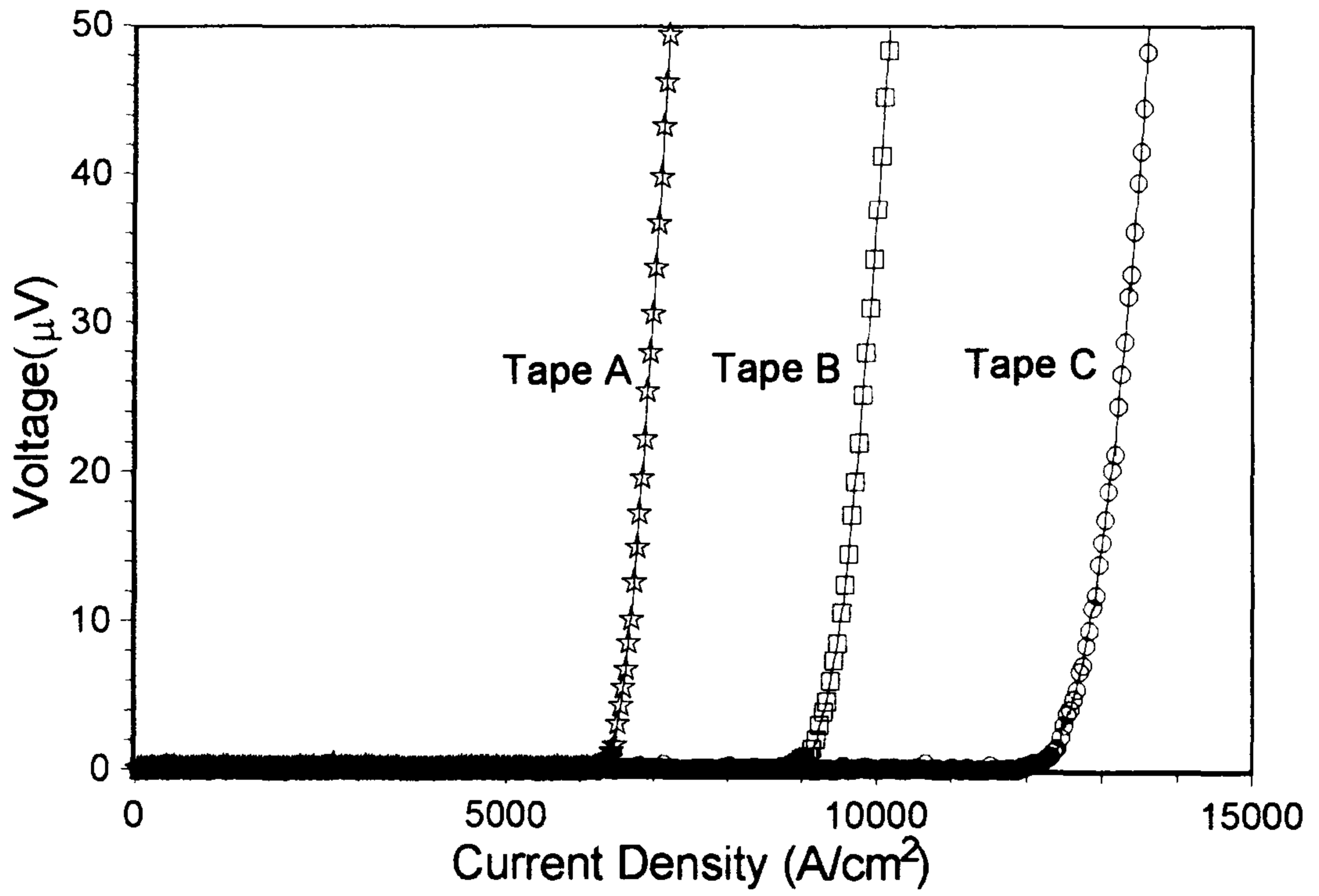


그림 7-7. Tape A, B, C에 대한 77K, 0T에서의 수송 임계전류밀도.



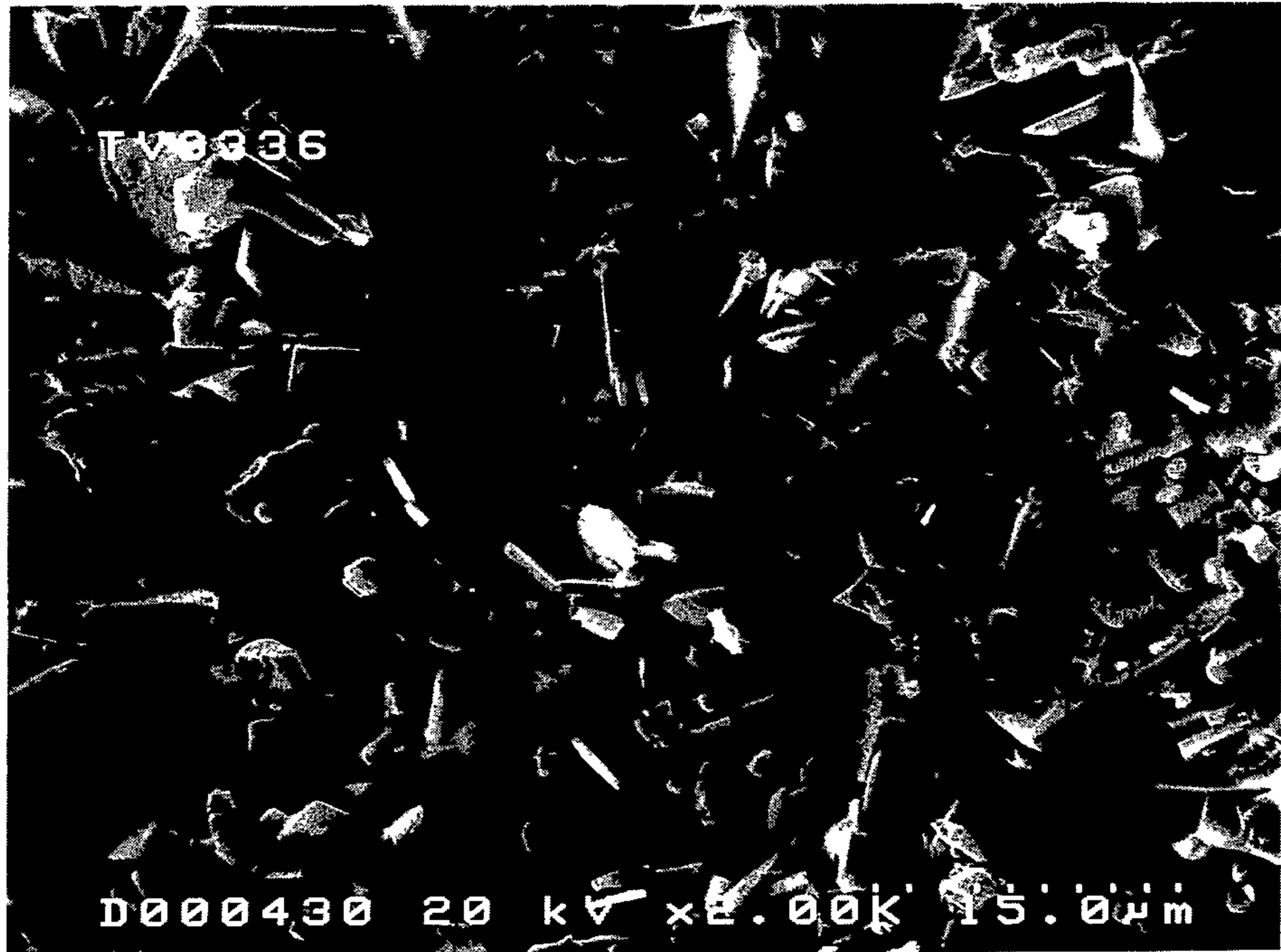
필수적인 것을 알 수 있다 이 pressing을 통해 tape내의 grain들의 결합력과 방향성의 향상 뿐만 아니라 공극의 감소 등을 유도할 수 있다

그림 7-8에는 tape A, B 및 C에 대한 SEM 사진을 나타내었다 그림에서 알 수 있는 바와같이 tape A에서 grain의 크기가 가장 크다는 것을 알 수 있다. 하지만 tape A에서 많은 공극이 존재한다는 것을 알 수 있다 이러한 공극은 grain들 사이에서 절연체 역할을 함으로 grain들의 결합력을 약화시키는 역할을 한다 하지만 tape B와 C는 tape A에 비해 grain 크기는 작지만 grain들이 조밀하며 공극의 감소가 현저하다는 것을 알 수 있다

## 제 7-4 절 결 론

$Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2.2}Cu_3O_y$ ,  $Tl_{0.93}Bi_{0.22}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_y$  및  $Tl_{0.6}Pb_{0.5}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_y$ 의 세 tape에 대해 자기적 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 먼저 Tl에 Bi와 Pb, Sr에 Ba의 치환은 상의 안정화에 기여를 하게 된다 또한 상의 안정화로 인해 grain들의 초전도 특성은 향상되었다. 그리고 온도가 증가함에 따라  $\Delta m$ 은 지수함수적으로 감소하였으며 Tl에 Pb를 치환한 tape에서는 온도증가에 따른  $\Delta m$ 의 급격한 감소로부터 다른 tape에 비해 자속의 열적 여기에 의해  $\Delta m$ 이 큰 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다 하지만 상이 다소 불안정하더라도 pressing을 통해 tape내의 grain들간의 결합력이 강하게 할 경우 수송 임계전류밀도의 향상을 유도할 수 있었다 그러므로 실제 응용 가능한 초전도 tape의 제작을 위해서는 grain 자체의 특성 향상 뿐만 아니라 tape내에 존재할 수 있는 공극의 감소와 grain간의 결합력을 향상 시킬 수 있는 연구가 앞으로 행해져야 할 것이다

(a)



(b)

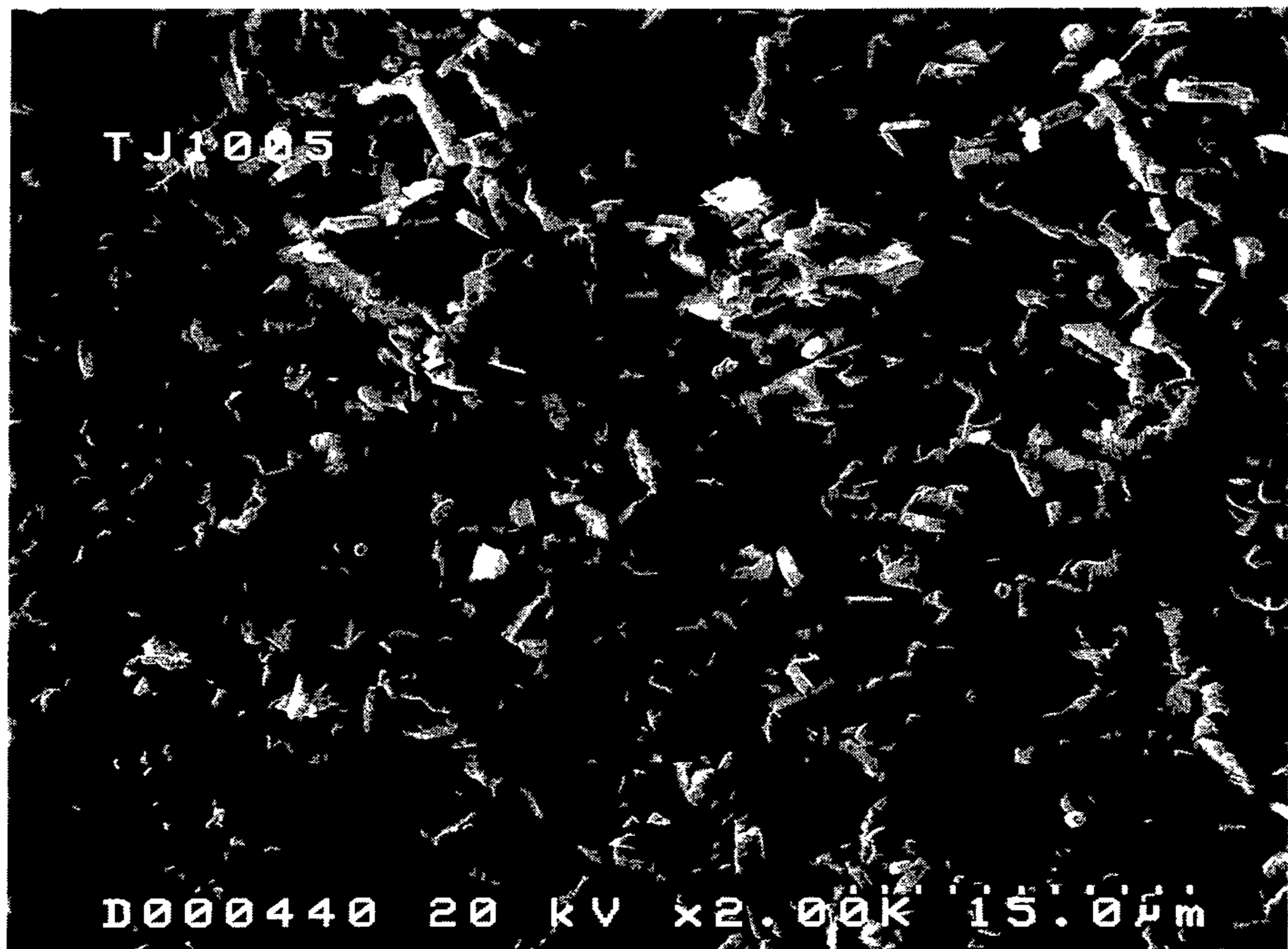


그림 7-8. Tape A, B 및 C에 대한 SEM 사진.

(a) tape A, (b) tape B, (c) tape C

(c)

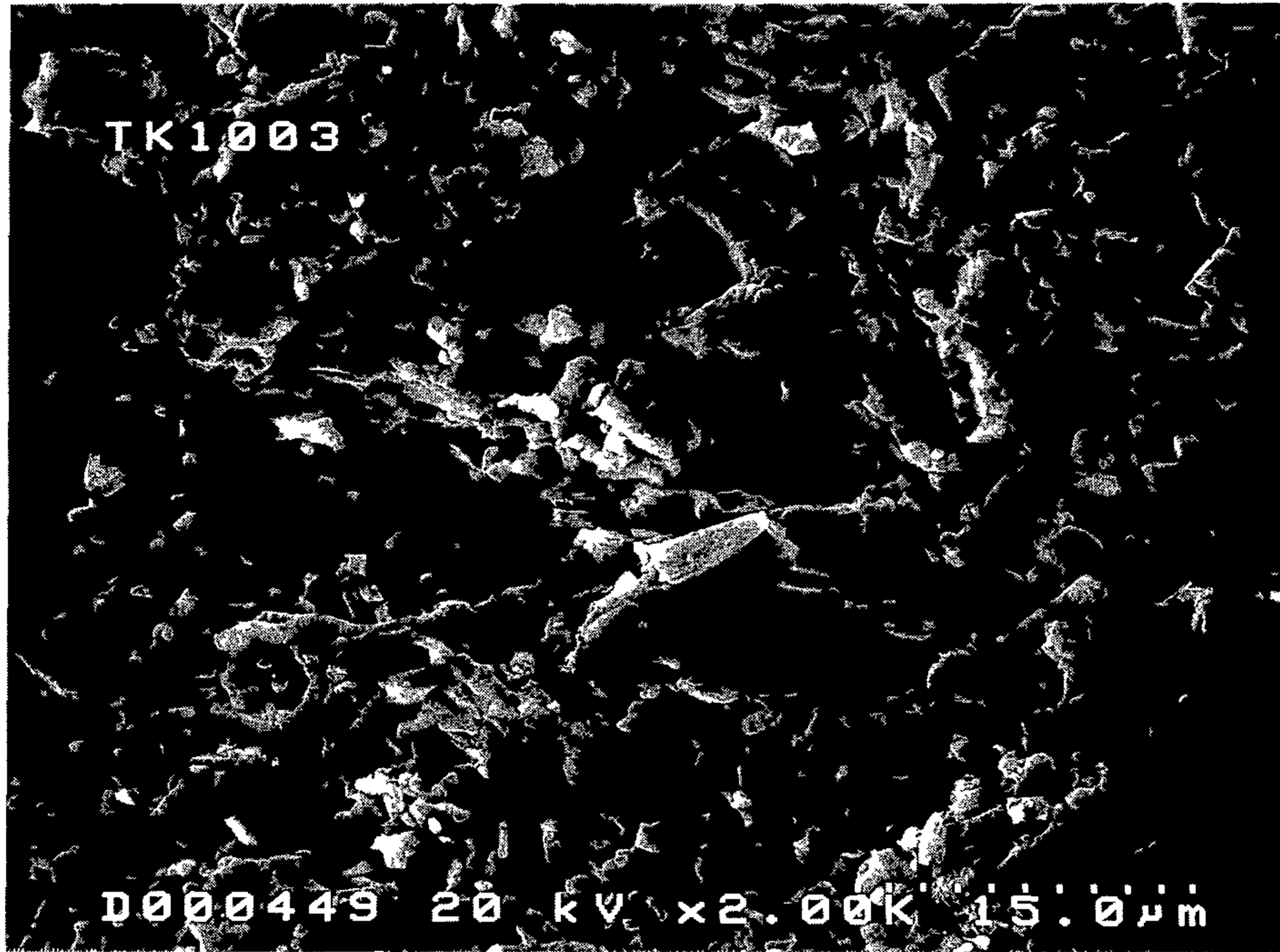


그림 7-8 계속

## 참 고 문 헌

- [ 1 ] R D Blaugher in *Processing and Properties of High- $T_c$  Superconductor*, edited by Sungho Jin(World Scientific, Singapore, 1993), Chap 7
- [ 2 ] K E Gray and D H Kim, *Physica C* **180**, 139 (1991)
- [ 3 ] T Nabatame J Sato, Y Saito, K Aihara T Kamo and S Matsuda *Physica C* **193**, 390 (1992)
- [ 4 ] T Wada, T Kaneko, and H Yamauchi, *ISTEC Journal* **3**, 21 (1990)
- [ 5 ] A Soeta, T Suszuki, T Kamo, and S Matsuda, in *Advances in Superconductivity II*, edited by T Ishiguro and K Kajimura (Springer-Verlag, Tokyo 1990), p 185
- [ 6 ] M Murakami, in *Phenomenology and Applications of High-Temperature Superconductors*, edited by K S Bedell, M Inui, D Meltzer J R Schrieffer, and S Doniach (Addison-Wesley, 1992), p 103
- [ 7 ] R P Huebener *Magnetic Flux Structures in Superconductors*, Springer-Verlag, Berlin, 1979), Chap 11
- [ 8 ] E H Brandt, *Physica B* **169**, 91 (1994)
- [ 9 ] S Senoussi M Oussen G Collin, and I A Campbell, *Phys Rev B* **37** 9792 (1988)
- [ 10 ] M V Feigelman V B Geshkenbein, A I Lakin, and V M Vinokur *Phys Rev Lett* **63**, 2303 (1989)

# 제 8 장 $(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 의 vortex 요동에 의한 초전도 특성상수

## 제 8-1 절 서 론

고온 초전도체(HTSC)는 초전도 상전이가 일어나는 온도 즉, 열역학적 에너지가 vortex들의 전형적인 pinning 에너지와 비교되는 온도에서 초전도상태에 있을 때 vortex 요동이 뚜렷하게 나타나는 경향이 있다. 반자성 자화율이나 임계전류밀도 등의 연구로부터  $(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Tl/Pb-1223)는 구리 산화물 계열의 초전도체와 같이 자기적 이방성을 갖는데 이런 이방성으로부터 Tl/Pb-1223의 이차원(2D)적  $\text{CuO}_2$  평면들 사이에서 약한 Josephson 결합이 존재하는 것으로 알려져 있다 [1-4] 최근에 Bulaevskii, Ledvij와 Kogan (BLK)[5]은 특성온도  $T^*$ 에서 자화  $M$ 이 자기장에 무관하게 교차하는 것과 평균장 전이온도 아래( $T < T_{c0}$ )에서 약한 Josephson 결합을 하고 있는 초전도체는 열적 요동에 매우 민감하여 vortex 선들이 순간적으로 여기(excitation)하는 모델을 제시했다.

전이온도  $T_c$  근처에서 vortex 요동을 고려하지 않은 Hao-Clem 이론[6]에서는 초전도 특성상수인 침투깊이  $\lambda_{ab}$ 가  $T_c$  이하의 특성온도  $T^*$ 에서 발산하게 되는 비물리적 현상이 있게 되는데 이 이론을 보완한 BLK 모델에서는 필수적으로 vortex 격자의 열적인 무질서는 부가되는 entropy를 생성하게 되어 초전도 평형자화  $M$ 에 요동 효과를 포함시켰다.

본 연구에서는 층상형 고온초전도체 Tl/Pb-1223의 자화  $M$ 을 측정하여 vortex 요동효과를 고려한 BLK에 의해 제시된 모델을 적용해 0K에서 초전도 특성상수인 자기적 침투깊이 (penetration depth)  $\lambda_{ab}(0)$ , 상부임계자기장

(upper critical field)  $H_{c2}(0)$ , 그리고 간섭성길이 (coherence length)  $\xi_{ab}(0)$  등을 구하고 이들의 온도의존성을 연구하였다

## 제 8-2 절 실험

Tl/Pb-1223의 bulk 시료는 tube 전기로에서 고상반응법(solid state reaction method)[7-8]으로 합성하였다 원료분말  $Tl_2O_3$ ,  $PbO$ ,  $SrCO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $CuO$ 을 적당한 몰비로 칭량한 후 잘 섞어서 pellet으로 만든 다음, Tl이 날아가는 것을 방지하기 위해 금(Au) tube로 봉한 후  $950^\circ C$ 에서 1시간 동안 공기 분위기(oxygen atmosphere)에서 열처리한 후 액체질소 온도로 급냉시켰다 이 pellet을 다시 갈아서 pellet으로 만든 다음 금 tube로 다시 봉한 후  $950^\circ C$ 에서 1시간 동안 열처리 하였으며 시료의 산소함유량 감소방지 및 시료의 격자구조 변형을 억제하기 위해서 액체질소 온도로 급냉시켰다 이러한 급냉으로 Tl자리에 Pb의 부분적 대치는 상(phase)의 안정화에 기여한다 [9] 임계전류밀도  $J_c$ 에 대한 grain간의 약결합에 의한 기여를 배제하기 위해 이 시료를 미세한 분말로 만들어 epoxy와 혼합해 5T의 자기장 속에서 정렬(align)시켰다 상온에서 Tl/Pb-1223는 c축과 ab면 방향에 대한 구조적 이방성 때문에 각 방향에 대해 다른 자기모멘트를 갖는다 그리고 위 과정으로 만들어진 시료는 X선 회절(XRD) 분석을 통하여 Tl/Pb-1223의 단일상으로 이루어져 있는 것을 알 수 있었다.

이렇게 만들어진 시료의 자기적 성질을 조사하기 위해 SQUID(superconducting quantum interference device) 자력계를 사용하였다 측정온도는 5K에서 300K까지이고 자기장은 6.5T까지 가하였다. 측정시 시료에 가해지는 자기장의 균질성을 0.05% 이내로 하기 위해 시료봉의 scan 길이는 2~3cm로

하였다 또 자기장을 가하기 전의 온도를  $\pm 0.05\text{K}$ 이하로 안정시켰다 그리고 각 자기장을 증가시킨 후 약 10초 후에 자기모멘트를 측정하여 그 자기장에서 자기모멘트의 급속한 creep를 허용하였다

결정의 c축과 자기장 사이의 전체 misalignment는 X선 회절 결과로부터  $2.5^\circ$ 보다 적을 것이라 짐작되며 c축의 적은 misalignment로부터 geometry  $H \parallel c$ 에 대한 자화의 결과는 분석에 있어서 문제가 없으며 시료 holder의 후면 효과(background effect)를 제거함으로써 순수한 초전도효과를 얻었다.

### 제 8-3 절 결과 및 논의

그림 8-1은 5K의 온도로 내린 후 c축에 평행하게 40e의 자기장을 가하여 측정한 규격화된 반자성 자화율( $4\pi\chi$ )을 나타낸 것이다 그림에서 알 수 있는 바와 같이 초전도상태로의 전이온도  $T_c$ 는 약 112K임을 알 수 있다.

격자구조상에 기초를 둔 초전도체 Tl/Pb-1223는 큰 자기적 이방성을 갖는데 2차원  $\text{CuO}_2$  평면들 사이에 존재하는 약한 Josephson 결합에 의해 vortex 사이의 약한 상호작용은 전이온도 부근에서 초전도상태로 남아 있을 때 열적 요동에 매우 민감하고 그로인해 엔트로피 증가를 유발한다 이런 vortex 요동효과를 고려하여 BLK<sup>(5)</sup>가 제시한 모델에서는  $\text{CuO}_2$  평면에 수직하게 가해진  $B_{cr} < B < H_{c2}$ 의 자기장에 대하여 평형자화 M을 다음과 같이 나타내었다

$$-M = \frac{\varphi_0}{32\pi^2 \lambda_{ab}^2(T)} \ln \frac{\eta H_{c2}}{eH} - \frac{k_B T}{\varphi_0 s} \ln \frac{16\pi k_B T \kappa^2}{\alpha \varphi_0 s H \sqrt{e}} \quad (1)$$

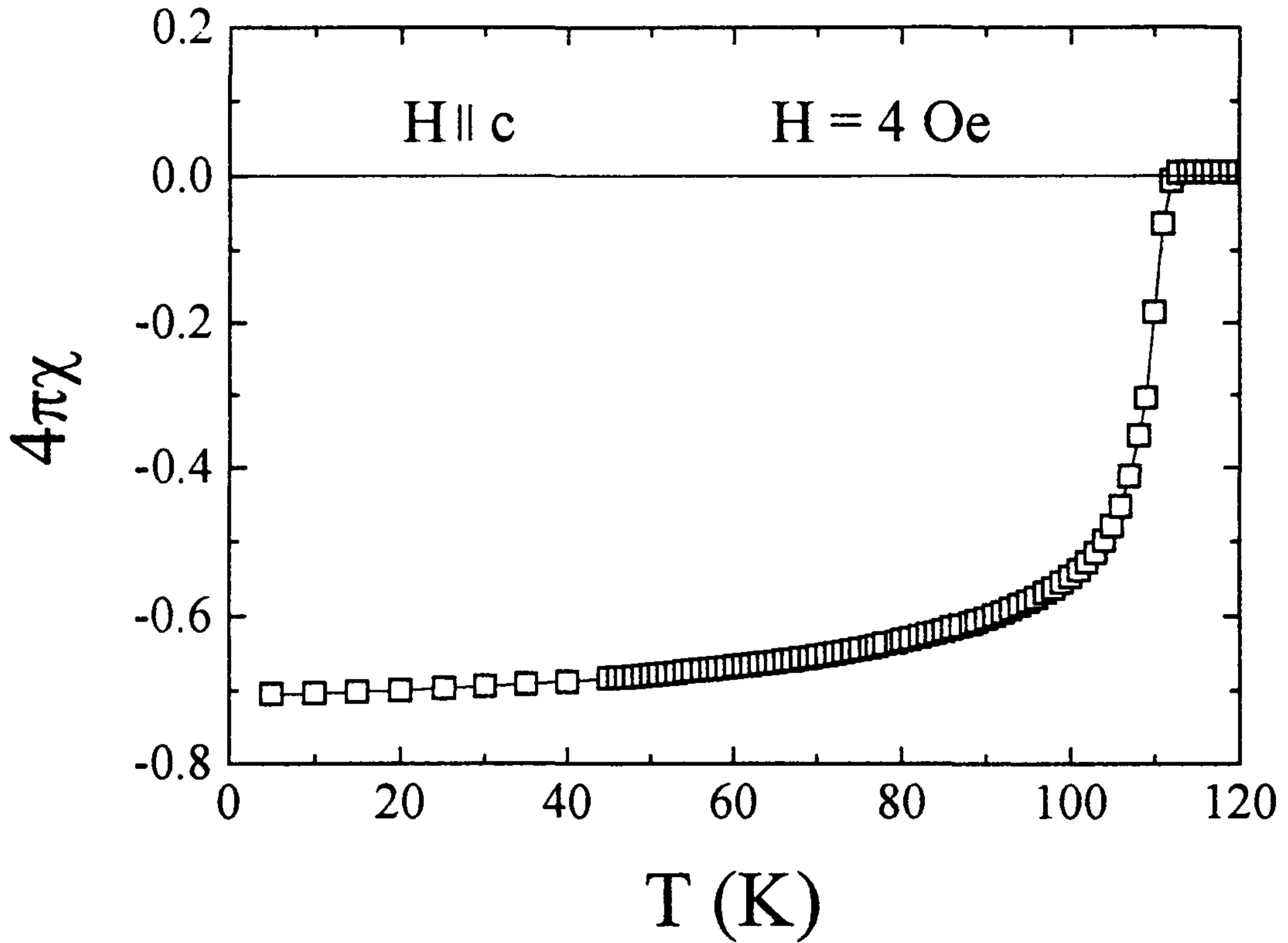


그림 8-1. 정렬된 Tl/Pb-1223 초전도체의 c축에 나란한 약한 자기장에서의 자화율.

이다 식 (1)의 첫번째 항은 교란되지 않은 vortex에 대한 London 결과이고, 두번째 항은 BLK에 의해 제안된 vortex 요동의 결과이다 그리고 위 식에서  $\phi_0$ 는 자속양자( $\phi_0 = hc/2e = 2.07 \times 10^{-7} \text{G/cm}^2$ )이고 또  $e = 2.718 \dots$ 이며  $\alpha, \eta$ 는 차원이 없는 하나의 매개변수이다 자화에 대한 vortex 요동의 기여는 식 (1)로부터 계산되는데 식 (1)을  $\ln H$ 에 대해 미분하면,

$$\frac{\partial M}{\partial \ln H} = \frac{\phi_0}{32\pi^2 \lambda_{ab}^2(T)} [1 - g(T)] \quad (2)$$



로 주어지며 여기서,

$$g(T) = \frac{32\pi^2 k_B}{\varphi_{0S}^2} T \lambda_{ab}^2(T) \quad (3)$$

이다 이 vortex 요동의 기여를 포함하는  $g(T)$ 는 온도와 침투깊이에 관계되므로 고온초전도체에 대해 매우 중요하다.  $g(T^*) = 1$ 로 정의되는 자기장에 무관한 특성온도  $T^*$ 에서 그 자화는 식 (1)로부터,

$$-M^* = -M(T^*) = \frac{k_B T^*}{\varphi_{0S}} \ln \frac{\eta \alpha}{\sqrt{e}} \quad (4)$$

로 주어진다 그리고 측정상 발생하는 외부 noise의 영향을 포함한 후면효과 보정을 위해 정상상태의  $\chi_n H$ 를 제거하면 c축으로 정렬된 Tl/Pb-1223의 자화  $M(H, T)$ 를 구할 수 있다. 이렇게 구한 10kOe에서 60kOe까지의 자기장에 대한 자화  $M$ 의 온도에 대한 관계를 그림 8-2에 나타내었다. 그림에서와 같이 자화  $M$ 은 108 K의 온도에서 자기장에 대해 무관하게 교차한다는 것을 알 수 있다. 그림 8-2에서 자화  $M$ 이 자기장  $H$ 에 무관한 교차점으로 부터 구한  $T^* = 108K$ 와  $M^* = -0.15G$ 를 식 (4)에 대입하여 구한  $CuO_2$  평면들 사이의 거리(s)는  $47.5\text{\AA}$ 이었다. 그러나 Tl/Pb-1223의 단위세포는 약  $3\text{\AA}$ 의 간격을 갖는  $CuO_2$ 층 세 개를 포함하며 쌍들 사이의 거리는  $19\text{\AA}$ 이다.[10] 여기서 사용된 모델은 단위세포당 무한히 얇은 하나의 초전도층이 있다고 가정한 것이

다. 따라서 이 모델을 적용하기 위해 두 인접한  $\text{CuO}_2$  평면들은 강하게 결합되었다고 가정하고 그것들은 하나의 초전도층으로 취급할 수 있다. 하지만 vortex 요동이론으로부터 구한 평면들 사이의 거리가 단위세포내의  $\text{CuO}_2$ 층 사이의 거리보다 큰 이유는 시료내 초전도체의 체적비(volume fraction)에 기인한다.[3]

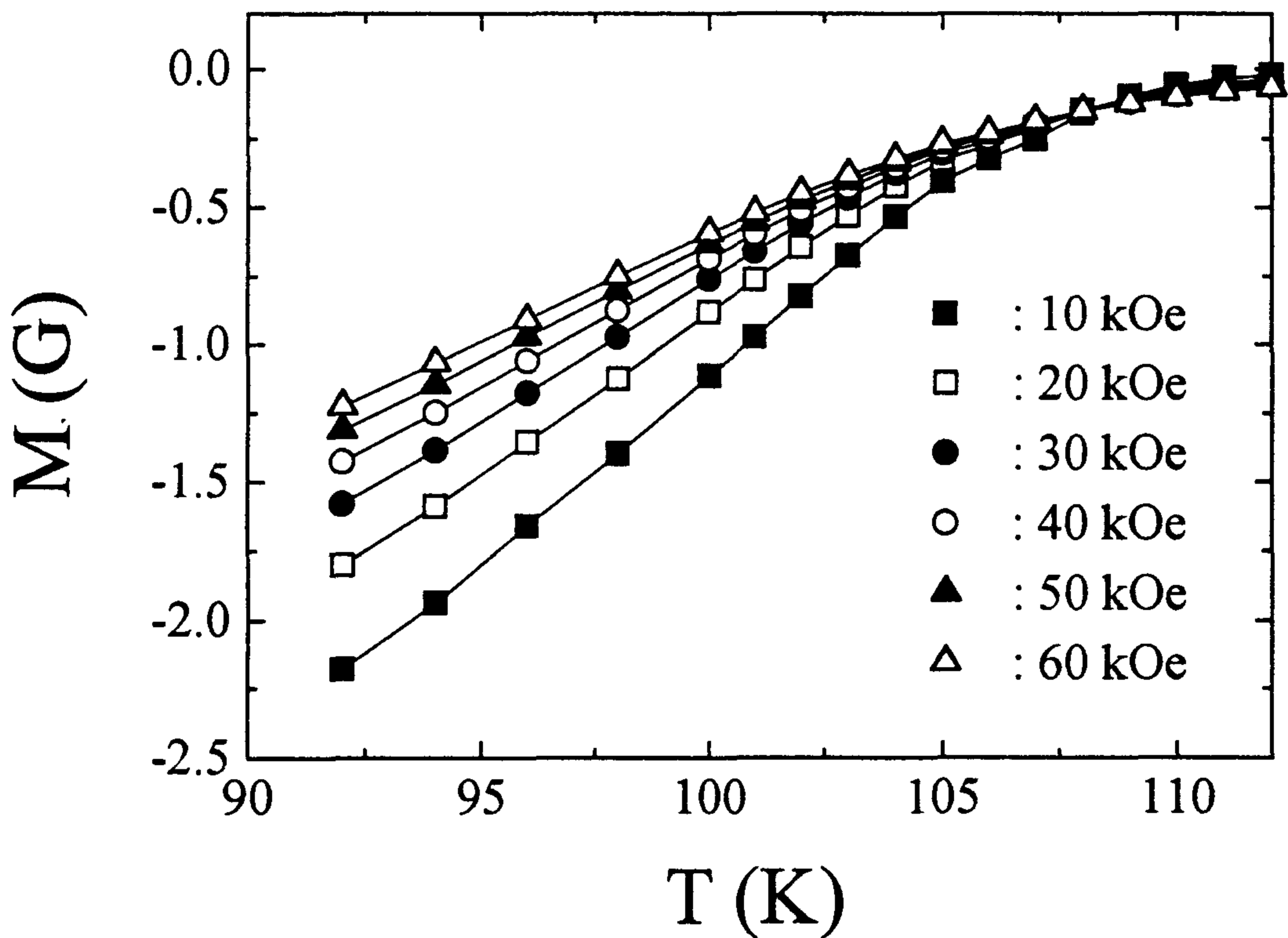


그림 8-2. 자기장 10 ~ 60kOe에서의 정렬된 Tl/Pb-1223 초전도체의 자화 M의 온도 의존성.  $T^* = 108\text{K}$ 에서 자화는 자기장에 무관하다.

식 (2)를 이용해 자기적 침투깊이를 구하기 위해 Tl/Pb-1223의 자화 M과  $\ln H$ 에 대한 관계를 그림 8-3에 나타내었다. 그림에서 특성온도 108K에서 자화 M의 기울기가 0이 되어 이때 가역적인 영역에서의 자화는 자기장에 무관함을 알 수 있다. 각각의 등온선에 대하여 기울기  $\partial M / \partial \ln H$ 를 구하여 그림 8-4에 나타내었는데  $\partial M / \partial \ln H$ 의 값은 자화 M의 가역적인 영역의 높은 자기장에 대하여 온도가 증가함에 따라 선형적으로 감소함을 알 수 있다. 아울러 이것은 Ginzburg - Landau (G-L) 이론과 BCS 이론[11]에 의해 제시된 것과 같이 온도 T에 대해 선형적으로 감소하는 거동과 잘 일치함을 알 수 있다. 이것으로부터 각 온도에 대해 식 (2)와 (3)을 이용해 온도에 따른 침투깊이  $\lambda$ 의 그래프를 그림 8-5에 나타내었다. 실선은 vortex 요동을 고려한 것이고 점선은  $g = 0$ , 즉 vortex 요동을 무시하였을 경우에 대한 것이다. 낮은 온도에서 두 결과의 차이는 적지만 2차 전이 즉, 초전도 상태에서 정상상태로 가까워지는 온도 T에서는 두 값의 차이는 급속히 증가하게 되고, 특히 요동을 무시했을 경우 특성온도  $T^*$ 인 108K에서  $\lambda_{ab}(T^*)$ 가 발산이 있게되는 비물리적인 현상이 나타난다. 그러나 이 온도에서  $\partial M / \partial \ln H = 0$ 이므로 식 (2)에서  $\lambda_{ab}(T^*)$ 는 유한한 값을 가져야 한다. 그리고 온도  $T = 0K$ 에서 초전도 침투깊이  $\lambda_{ab}(0)$ 를 구하기 위해 식 (2)을 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{\partial M}{\partial \ln H} \approx \frac{(1 - T/T^*)\phi_0}{[16\pi^2 \lambda_{ab}^2(0)]} \quad (5)$$

그러므로 식 (5)를 T에 관해 미분하면

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial M}{\partial \ln H} \right) \approx - \frac{\phi_0}{16\pi^2 \lambda_{ab}^2(0) T^*} \quad (6)$$

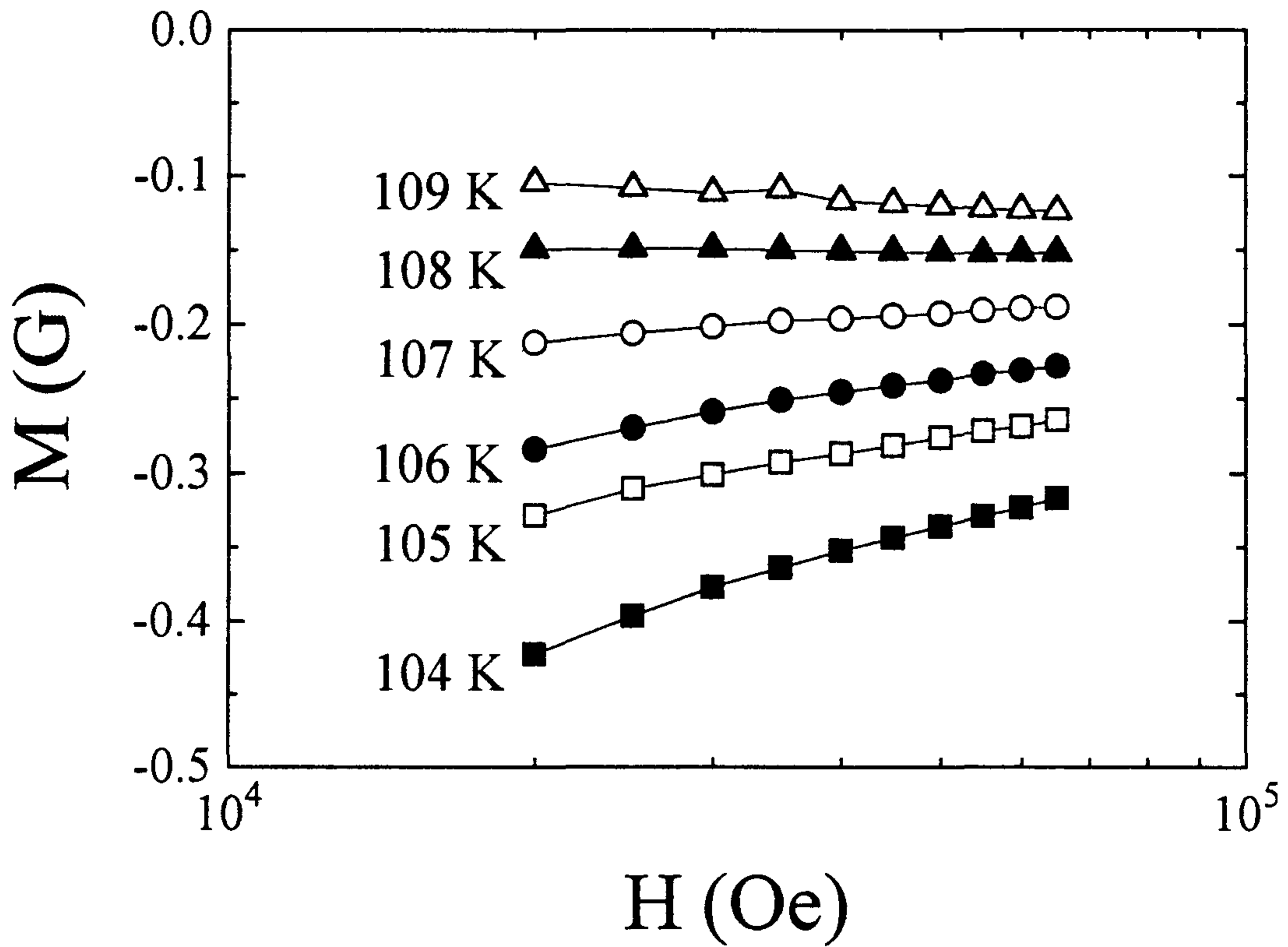


그림 8-3. 고정온도에 대한 정렬된 Tl/Pb-1223 초전도체의 자화 M의 자기장 의존성.  $\ln H$  의존성과  $T^*=108\text{K}$ 에서 자장에 무관한 모멘트는 vortex 요동 이론의 특성이다.

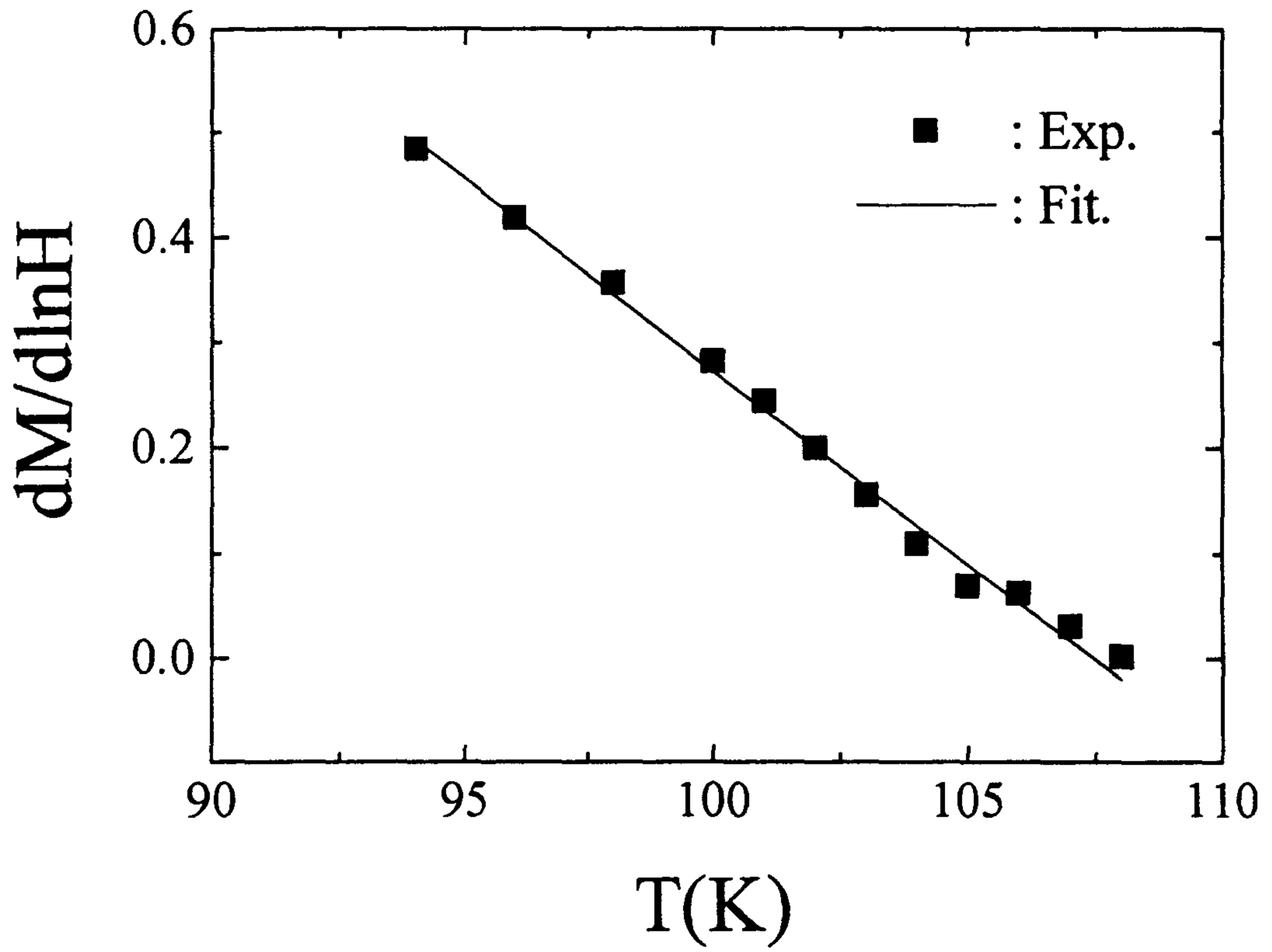


그림 8-4. 정렬된 Tl/Pb-1223 초전도체에 대한  $\partial M / \partial \ln H$ 의 온도의존성.

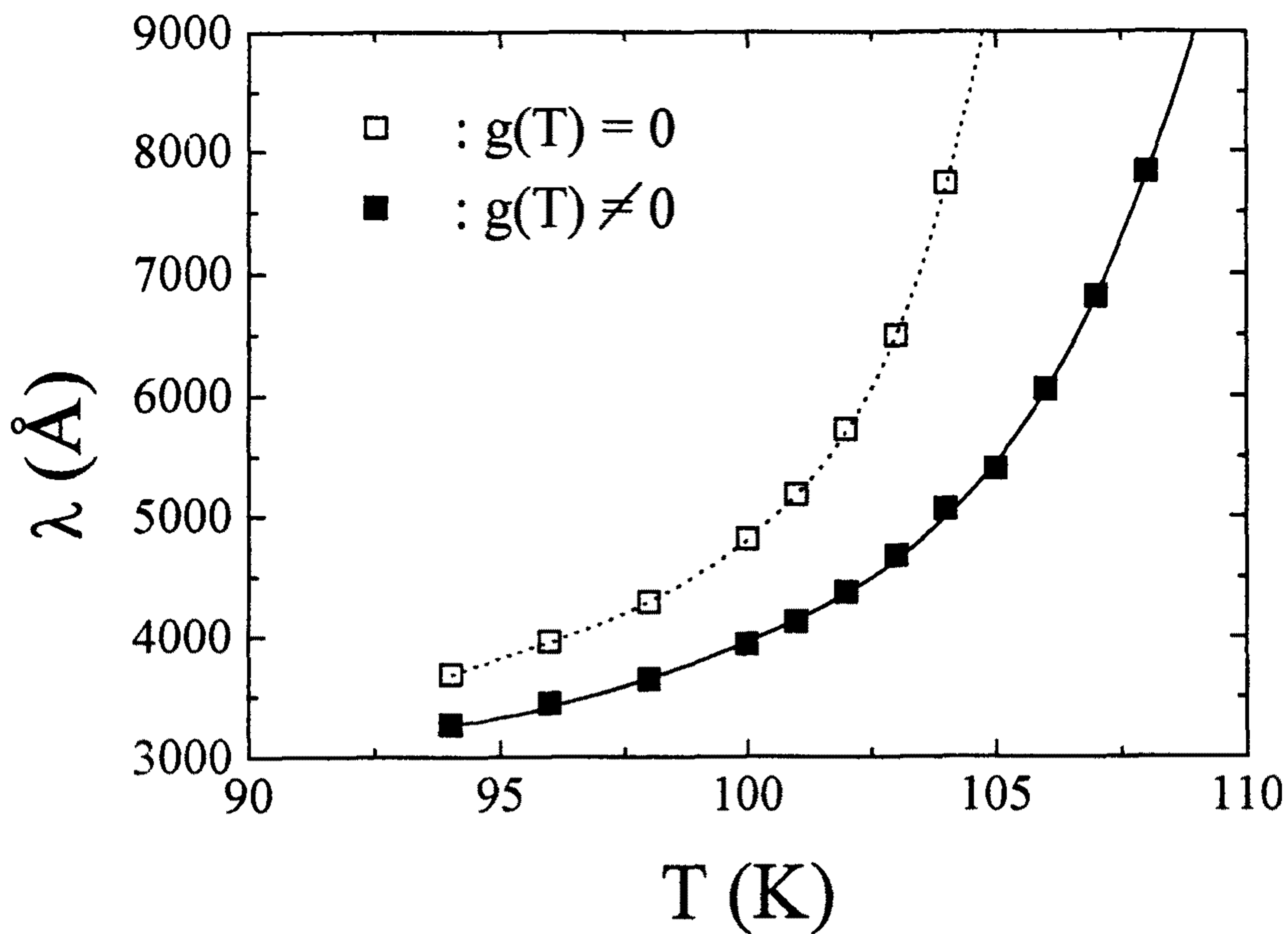


그림 8-5. 정렬된 Tl/Pb-1223 초전도체에 대한 침투깊이  $\lambda$ 의 온도의존성.  
 ■는 내용에서 설명한  $M(T,H)$ 의 데이터로부터 나온 값이고,  
 □는 요동을 무시하였을 때 같은 데이터로부터 나온 값이다.

로 주어진다. 그림 8-4의  $\partial M / \partial \ln H$ 와  $T$ 에 관한 그래프의 기울기로부터 구한 자기적 침투깊이  $\lambda_{ab}(0)$ 는 약 1820 Å이었다. 그리고 그림 8-5에서 외삽법을 이용하여 추론한 결과 초전도 침투깊이  $\lambda$ 가 무한대가 될 때의 온도인 평균장 전이온도  $T_{c0}$ 는 112K이다. 이 결과는 제2종 초전도체가 갖는 중요한 특징 중의 하나로서  $T^*$ 보다 약간 높은 온도에 있다.

다음으로 Tl/Pb-1223의 상부임계 자기장  $H_{c2}$ 를 구하기 위해 자화  $M$ 으로부터 식 (1)을 다음 형태로 변형했다.

$$\ln \frac{\eta H_{c2}}{eH} = \left( -\frac{32\pi^2 \lambda_{ab}^2}{\phi_0} M + g \ln \frac{g}{e} \right) \frac{1}{1-g} \quad (7)$$

이 식의 우변은 측정가능한 값으로 나타나므로 이 값과  $\ln H$ 를 온도에 대해 plotting하여  $\ln H$ 축으로 외삽하여  $\eta H_{c2}(T)/e$ 를 구할 수 있으며, 이 결과는 그림 8-6에 나타내었다. 그래프에서 기울기  $dH_{c2}/dT$ 는 각 시료의 상부 임계 자기장에 대한 온도 변화율을 나타낸 것으로  $-2.98T/K$ 이었다. 이 값은 Tl-2223<sup>(3)</sup>의  $-2.0T/K$ 보다 크게 나타났는데 상부 임계 자기장이 Tl-2223보다 더 큰 것을 알 수 있다. 즉  $H_{c2}(T)$ 의 결과는 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내고, 평균장 전이온도  $T_{c0}$ 에서 0으로 접근함을 알 수 있다.  $T = 0K$ 에서의  $H_{c2}$ 의 값은 WHH(Werthamer - Helfan-Hohenberg) 이론[12]에 의해 다음과 같이 주어진다.

$$H_{c2}(0) = -0.7 T_c \left( \frac{dH_{c2}}{dT} \right)_{T_c} \quad (8)$$

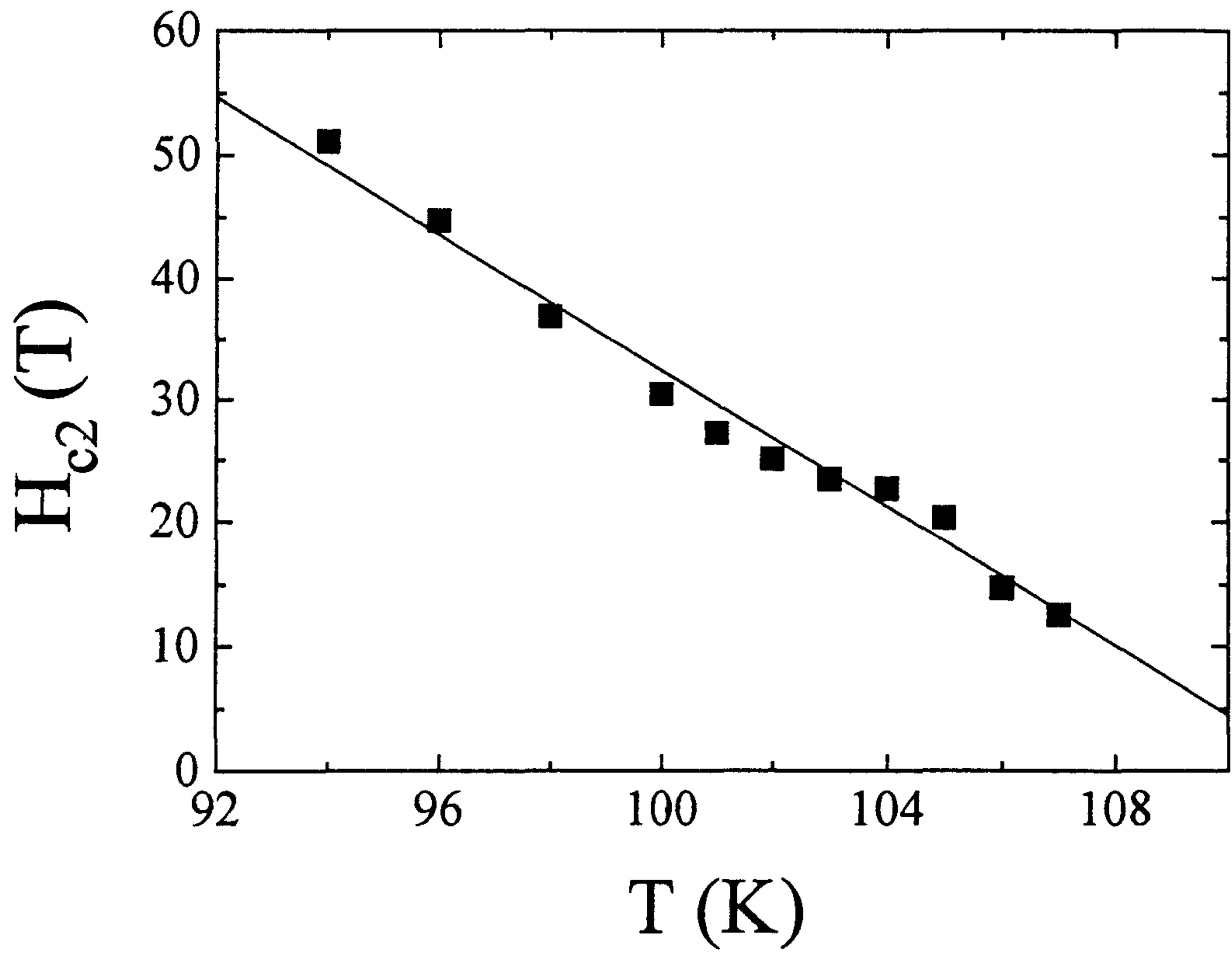


그림 8-6. 정렬된 Tl/Pb-1223 초전도체에 대한 상부 임계자기장의 온도의존성.



위의 식 (8)를 이용해서 구한  $H_{c2}(0)$ 의 값은 약 230T였다.

WHH 이론과 G-L 이론을 사용해

$$H_{c2}(0) = \frac{\phi_0}{2\pi\xi_{ab}^2}$$

로부터 제 2종 초전도체의 정상영역이 초전도 영역에 대한 간섭성을 유지하는 질서인자가 일정한 값을 회복하기 까지의 거리인 간섭성길이  $\xi_{ab}$ 와 G-L 인자를 구할 수 있다 이것으로부터 Tl/Pb-1223의  $T = 0K$ 에서 구한 간섭성 길이  $\xi_{ab}(0)$ 는 약 12Å이었다. 그리고 G-L 인자  $\kappa$ 는 약 150으로 크게 나타났다.

## 제 8-4 절 결 론

Grain을 c축으로 정렬한 Tl/Pb-1223 초전도체의 자화 M의 가역적인 영역에 대한 측정으로부터 다음과 같은 결론을 얻었다. Tl/Pb-1223의 10kOe와 60kOe사이의 자기장에 대한 자화 M은 vortex 요동에 의해  $T_c$  이하의 온도  $T^*$ (108K)에서 교차하였다 각 자기장에 대한 자화의 vortex 요동 이론을 적용시켜 구한  $T = 0K$ 에서 초전도 침투깊이와 간섭성길이는 각각 1820Å과 12Å이었으며 상부임계자기장  $H_{c2}$ 는 230T이었다. 그리고 G-L 인자  $\kappa$ 는 약 150으로 크게 나타났다.

## 참 고 문 헌

- [ 1 ] A Schilling, O. Jeandupeux, J D. Guo and H. R Ott, Physica C 216, 6 (1993).
- [ 2 ] V. G. Kogan, M Ledvij, A Yu. Simonov, J. H. Cho, and D. C. Johnston, Phys Rev Lett. 70, 1870 (1992).
- [ 3 ] J. R. Thomson, J. G. Ossandon, Yang Ren Sun, M. Paranthaman and J. Brynstad, Phys. Rev. B 48, 14031 (1993).
- [ 4 ] F. Zuo, D Vacaru, H. M. Duan and A. M. Herman, Phys Rev. B 47 8327 (1993) .
- [ 5 ] L. N. Bulaevskii, M. Ledvij, and V. G. Kogan, Phys. Rev. Lett. 68, 3773 (1992).
- [ 6 ] Zhidong Hao and John R. Clem, Phys. Rev. Lett. 67, 2371 (1991).
- [ 7 ] M. A. Subramanian, C. C. Torardi, J. Gopalakrishnan, P. L. Gai, J. C. Calabrese, R. T. Askew, R. B. Flippen, and A. W. Sleight, Science 242, 249 (1991).

- [8] S. P. Motsuda, S Takeuchi, A Soeta, R Suzuki, K Aihara, and T Kamo, Jpn J Appl Phys. **27**, 2062 (1988).
- [9] D N. Zheng, A. M Campbell, and R. S. Liu, Phys Rev B **48**, 6519 (1993).
- [10] A. Wahl, A. Maignan, C Martin, V. Hardy, J. Provost, and Ch. Simon, Phys. Rev. B **51**, 9123 (1995).
- [11] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **108**, 1175 (1957).
- [12] N. R. Werthamer, E Helfand, and P. C Hohenberg, Phys. Rev. **147**, 295(1966).