

스크린 프린팅법으로 제조된 $YBa_2Cu_3O_x$ -Ag 초전도 후막의 특성

김승구 · 김태윤* · 김대준 · 현상훈** · 정형진

한국과학기술연구원 세라믹스연구부

*오리온 전기

**연세대학교 세라믹공학과

(1994년 7월 29일 접수)

Characterization of Screen Printed $YBa_2Cu_3O_x$ -Ag Thick Films

Seung-Goo Kim, Tae-Yun Kim*, Dae-Joon Kim,

Sang-Hoon Hyun** and Hyung-Jin Jung

Div. of Ceramics, Korea Institute of Science and Technology

*Orion Electric Co., Ltd.

**Dept. of Ceramic Eng., Yonsei University

요 약

옥살레이트 공침법으로 합성한 $YBa_2Cu_3O_x$ (YBCO) 분말에 산화된 형태로 Ag를 첨가하여 스크린 프린팅 법으로 YBCO-Ag 후막을 지르코니아 기판위에 제조한 후 열처리 조건에 따른 후막의 물성 변화를 고찰하였다. 여러가지 열처리 조건하에서 제조된 후막들의 배향성과 임계전류밀도의 변화는 서로 일치하는 경향을 나타내었으며 최적의 임계전류밀도는 후막을 1000°C 에서 3분간 열처리했을 때 얻을 수 있었다. 은 첨가에 의한 YBCO 초전도체 후막의 임계전류밀도 향상 효과는 첨가된 은이 후막내에서 미세균열의 발생을 억제시키기 때문으로 사료되었다.

ABSTRACT

$YBa_2Cu_3O_x$ -Ag(YBCO-Ag) thick films were fabricated on the zirconia substrate by a screen printing method. The starting powder was a mixture of YBCO, prepared by a coprecipitation in oxalic acid, and Ag_2O . The influence of heat treatment conditions on properties of thick films was investigated. It was observed that J_c of thick films was directly proportional to the orientation factor of thick films and the optimum preparation condition was the heat treatment of thick films at 1000°C for 3 min in O_2 . The improvement of J_c by the addition of Ag was considered as a result of the suppression of microcracks in the films.

1. 서 론

옥살레이트 공침법으로 얻은 $YBa_2Cu_3O_x$ (YBCO) 초전도체 분말로부터 제조된 후막의 열처리 조건에 따른 초전도체 물성의 변화를 고찰하여 보고한 바가 있다¹⁾. 이들 후막의 T_{CZERO} 는 열처리 조건에 관계없이 열처리에 의한 YBCO의 사방정 비틀림 정도의 변화에 비례, 즉 사방정 비틀림이 크면 T_{CZERO} 도 상승하는 반면에 J_c 는 사방정상의 I_{006}/I_{104} 강도비로 표시되는 후막의 입자 배향성보다는 후막의 미세구조, 즉 입자 사이의 결합 및 미세균열의 존재 정도에 의해 결정되는 것으로 관찰되었다.

한편 초전도 후막을 제조함에 있어서 원료가 되는 YBCO 분말에 은을 첨가하여 후막의 J_c 를 향상시켰다는 연구결과도 다수 발표되었다²⁻¹⁷⁾. 은을 첨가하면 입자들의 충전성 및 접촉성이 향상되고²⁻⁵⁾ 입계의 물성이 개선되어^{3,4,6-10)} 임계전류밀도의 향상을 가져오며, 낮은 온도에서 액상을 형성하여^{9,11-13)} melt-texturing 법을 이용한 후막제조공정에 있어서의 열처리 온도를 낮게 할 수 있게 해준다. 그외에도 은은 시편 내의 전체적인 산소 함량을 증가시키고⁴⁾ 입계 및 후막과 기판 사이에서 완충층으로 작용하며^{2,11,14)} 후막의 자기적 성질 향상^{5,8,10)} 및 화학적 안정성 증진^{13,15-17)} 미세구조적 결함요인 제거에도 기여한다는^{11,14)} 연구 결과들도 발표된 바 있다. 그

러나 은의 첨가로 나타나는 입계전류밀도의 향상이 그 정도에 있어서 모든 연구자의 보고에서 일관성있게 나타나는 것은 아니며, 오히려 은의 첨가보다는 시편의 제조과정이 후막의 입계전류밀도를 결정하는 데에 있어서 더 중요한 인자라는 연구결과도 나와있는 등²⁾ 아직 은의 첨가 영향에 대한 정량적인 평가는 이루어지고 있지 않은 실정이다.

Melt-texturing¹⁸⁻²⁰⁾법을 이용하여 YBCO 초전도 후막을 제조함에 있어서 나타나는 입자의 배향성은 열처리 도중 생성되는 액상으로부터 YBCO상이 spherulite 입자성장을 함으로써 나타나는 것으로 알려져 있다.^{121,22)} Spherulite 입자성장시 필수 조건은 액상의 존재이며, 성장한 입자의 물성을 좌우하는 중요한 인자는 점도와 같은 액상의 물성 및 존재량이지만²³⁾, YBCO 후막의 melt-texturing 공정시 나타나는 액상의 물성에 대해서는 아직 열역학적인 자세한 고찰이 이루어진 바 없다. 본 연구에서는 옥살레이트 공침법으로부터 합성한 YBCO 분말에 산화은의 형태로 은을 첨가하여 paste를 제조, yttria-안정화 지르코니아 기판에 도포하여 후막을 준비 하였으며, 후막 제조시의 열처리 조건에 따른 입자의 배향성 및 제 2상의 존재 여부가 최종 후막의 초전도 물성에 미치는 영향을 고찰하고 이들 결과와 은을 첨가하지 않고 제조한 YBCO 후막으로부터 얻은 결과를 비교하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 이미 다른 문헌에 발표한 바 있는 조건으로 옥살레이트 공침법을 실시하여²⁴⁾ 얻은 공침분말을 산소분위기에서 900°C로 8시간 동안 2회 하소하여 YBCO 분말을 제조하였다. 얻어진 YBCO 분말에 9.4 wt. %의 Ag를 산화은의 형태로 첨가한 다음 다시 이 혼합분말에 binder로써 ethyle cellulose를 첨가하고 12시간 동안 습식 ball milling하여 혼합, 건조한 후 α -terpeneol을 첨가하여 screen printing에 적합한 점도 및 요틴성을 가지는 paste를 제조하였다. 제조한 paste를 150 mesh screen을 사용하여 YBCO 후막 제조에 가장 적합한 것으로 알려진²⁵⁻²⁷⁾ 8 mol% Y_2O_3 를 첨가시켜 1650°C에서 2시간 동안 열처리하여 안정화한 입방정 지르코니아 기판위에 1~3회 도포한 후, 550°C에서 2시간 동안 유지하여 binder 등 유기물을 burn-out시켰으며 950~1030°C 범위에서 1~7분간 온도 및 시간을 변화시켜가며 열처리한 다음 500°C에서 2시간 동안 유지하고 로냉하였다. 열처리 동안의 분위기는 산소로 고정하였다.

후막의 입계전류밀도는 액체질소의 기화온도인 77 K에서 power supply(HP 6168a, U.S.A.)를 이용하여 10 mA씩 전류를 증가시키면서 nanovoltammeter(Keithley 181, U.S.A.)로 전압을 측정된 후 1 $\mu V/cm$ 을 기준으로 I_c 를 측정된 다음 광학현미경으로 관찰한 후막의 폭과 SEM으로 관찰한 후막의 두께로부터 얻어진 후막의 단면적으로 나누어서 계산하였다. 후막의 두께 결정에 관련된 자세한 내용은 이미 문헌상에 발표한 바 있다²⁾. 측정용 전극은 금속 indium을 사용하여 후막에 부착하였으며 후막과 전극간의 접촉을 최상의 조건으로 유지하기 위하여 열처리한 후막을 100°C의 로에서 꺼내어 즉시 전극을 후막에 부착시켰다. 제조된 후막의 존재상 및 배향성은 X선 회절분석 결과를 $K_{\alpha 2}$ stripping한 후 결정하였으며, 전자현미경을 이용하여 후막 표면의 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열처리 온도에 따른 특성

Fig. 1은 980°C에서 1020°C까지 10°C 간격으로 3분간 열처리한 후막의 X선 회절분석 결과를 나타낸 것으로서 열처리 온도가 990°C에 이를 때까지는 $YBa_2Cu_3O_7$ (YBCO) 초전도체 단일상으로 구성되다가, 열처리 온도가 1000°C 이상으로 올라가면서 비초전도체상인 Y_2BaCuO_5 (211)상이 형성되기 시작하여 열처리 온도를 높게 할수록 211상의 존재량이 증가하여 1010°C 이상에서 열처리한 후막은 대부분 비초전도체상으로 구성되었음을 알 수 있었으며, 이 결과로부터 YBCO-Ag 후막을 melt-texturing법을 이용하여 제조하는 공정에 있어서 1000°C를 상한 열처리 온도로 결정하였다. 이것은 은을 첨가하지 않고 제조한 YBCO 후막의 상한 열처리 온도가 약 1030°C임을 비교해 보면¹⁾ 은이 첨가됨으로써 YBCO상의 액상 생성 온도가 30°C 가량 낮아진다는 다른 연구자들의 보고들과도^{15,12,16,17)} 잘 일치하고 있음을 알 수 있었다. Deslandes 등은⁷⁾ 이같은 현상에 대해 금속 은이 국소화된 바륨 성분이 많은 상과 반응하면서 소량의 바륨이 은에 녹아 공용반응을 일으켜 용해를 촉진시키고 액상을 형성함으로써 전반적인 반응온도가 떨어진다는 반응기구를 제안하였으며, Day 등도¹⁰⁾ 이와 유사한 Ba-CuO₂ 및 CuO와 Ag 사이의 포정반응을 제시한 바 있다.

Banley 등은²⁾ X선 회절분석 결과로부터 (103) 면에 대한 (006) 면의 회절강도비(I_{006}/I_{103})를 melt-texturing법으로 제조한 초전도 후막의 입자배향성으로 정의한 바 있다. 본 연구에서도 이들이 정의한 값을 orientation fac-

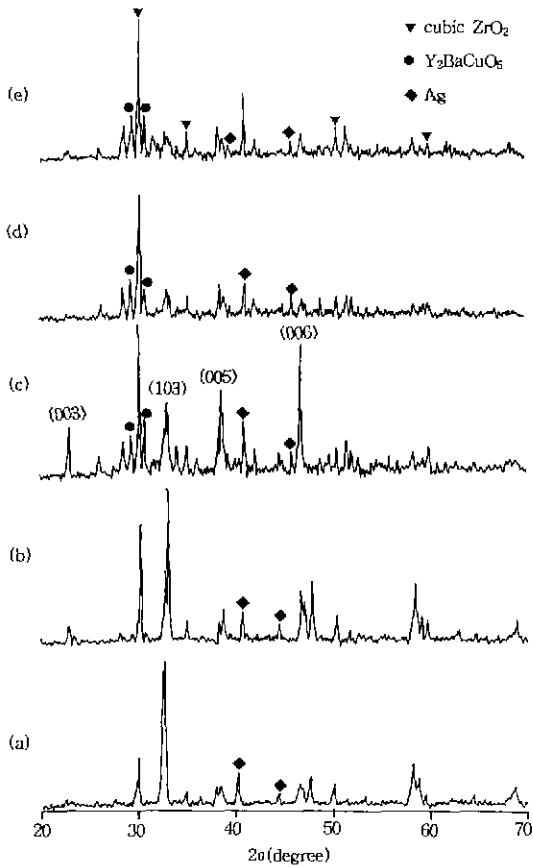


Fig. 1. XRD patterns of $YBa_2Cu_3O_x$ -Ag thick films after heat treatment in O_2 for 3 min at: (a) 980°C, (b) 990°C, (c) 1000°C, (d) 1010°C, and (e) 1020°C

tor라 명명하고 후막을 이루고 있는 입자의 배향성을 알아보는 척도로써 사용하였다. Fig 2는 950~1030°C의 범위에서 3분간 열처리한 후막의 열처리 온도에 따른 orientation factor를 임계전류밀도 결과와 함께 나타낸 것으로써 열처리 온도에 따른 후막의 배향성과 임계전류밀도의 변화 경향이 서로 매우 잘 일치하고 있음을 관찰할 수 있다. Melt-texturing 과정에서 나타나는 후막의 배향성은 YBCO상의 spherulite 성장에 기인하는 것이며 spherulite 입자성장의 중요 인자는 액상의 성질 및 존재량인 것으로 알려져 있다^{1,23)}. 따라서 990°C 이하의 온도에서 열처리한 후막에는 spherulite 입자성장에 필요한 액상이 형성되지 않아 후막의 배향성이 매우 낮은 것으로 관찰되는 반면, 1000°C에서 열처리한 후막에는 액상이 충분히 형성되어 이들이 냉각도중 spherulite 입자성장을 일으키기 때문에 배향성이 급격히 증가되었다. 1010°C 이상의 온도에서 열처리한 경우는 X선 회

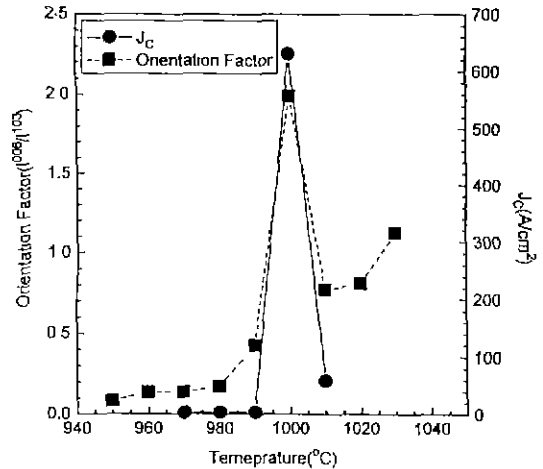


Fig. 2. Influence of processing temperature on the orientation factor and J_c of $YBa_2Cu_3O_x$ -Ag thick films heat-treated for 3 min.

절분석 결과에서도 볼 수 있듯이 액상이 과도하게 형성되어 이들이 YBCO 상으로의 spherulite 입자성장을 일으키기 보다는 열역학적으로 안정한 상인 211상으로 결정화하기 때문에 초전도상이 파괴되는 것으로 생각된다. 한편 후막의 임계전류밀도 역시 입자의 배향성과 마찬가지로 액상이 형성되기 이전의 온도에서 열처리한 후막에서는 낮은 값을 나타내다가 열처리 온도가 높아지면 급격히 증가하는 것으로 관찰되었다. 그러나 1010°C 이상의 온도에서 열처리한 경우는 임계전류밀도를 측정할 수 없었는데 이것 역시 melt-texturing법으로 YBCO 후막을 제조함에 있어 임계전류밀도 증진 효과를 나타내기 위해서는 spherulite 입자성장을 위한 액상의 형성이 필수적이지만 과도한 액상이 형성된 경우에는 오히려 211상이 형성되어 후막의 초전도성이 파괴됨을 보여준다. Melt-texturing법으로 제조한 YBCO 초전도 후막의 임계전류밀도 증진은 입자의 배향성 향상으로 입자간 접촉성이 증진되고 전류 이동시 입계를 지나갈 확률이 낮아질 뿐 아니라 spherulite 입자성장 결과 입계가 고각으로 존재하기 보다는 저각으로 존재하게 되어 입계가 weak-link로 작용하는 것을 억제하기 때문으로 알려져 있다^{24,7,9,10,13)}.

Fig. 3은 990~1020°C의 온도에서 3분간 열처리한 후막의 표면을 전자현미경으로 관찰한 결과이다. 990°C에서 열처리한 후막은 paste 제조시 사용한 분말이 직육면체의 입자 형태를 이루고 있으며 일부 용융되어 연결되어 있기는 하지만 대부분은 독립적으로 존재하고 기공이 관찰되며 전체적인 입자간의 연결성이 부족하다.

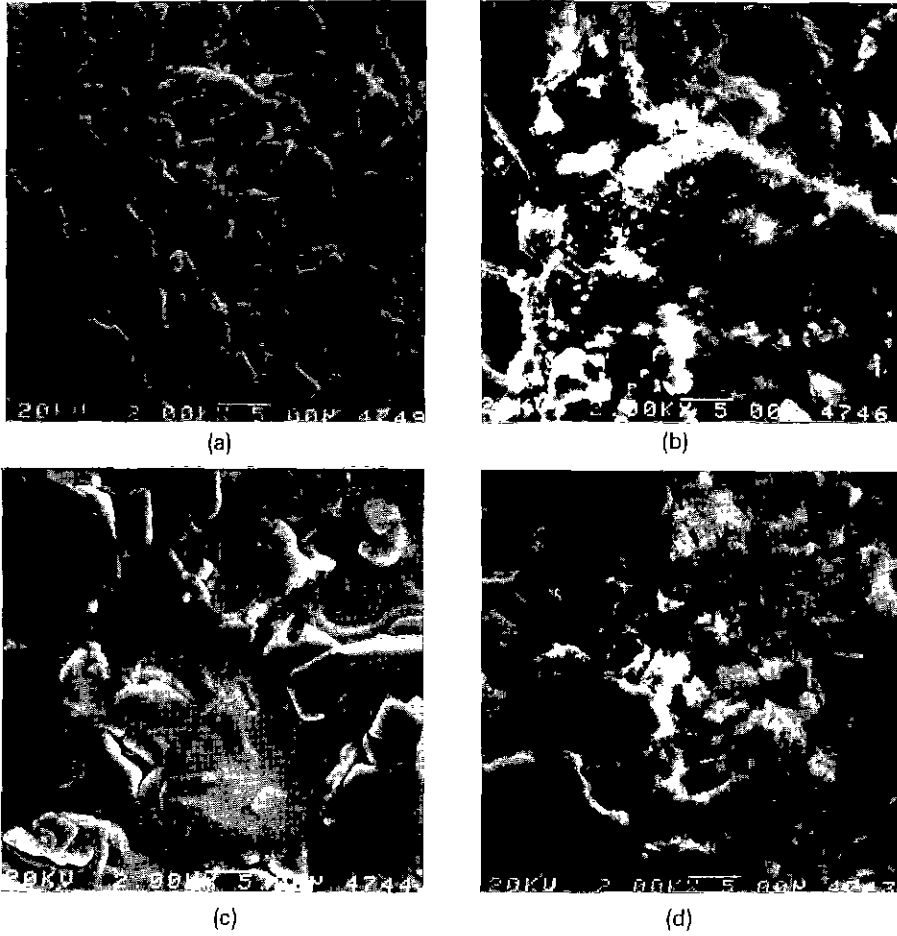


Fig. 3. SEM micrographs of YBa₂Cu₃O_x-Ag thick films heat-treated in O₂ for 3 min at. (a) 990°C, (b) 1000°C, (c) 1010°C, and (d) 1020°C.

그러나 1000°C 와 1010°C 에서 열처리한 후막은 spherulite 입자성장에 의해 구성 입자들이 완전히 상호 연결된 거대한 판상 입자 형태를 이루면서 이들 판상 입자간의 결합도 우수한 매우 치밀한 구조를 이루고 있음을 알 수 있었다. 미세구조 관찰 결과는 X선 회절분석 결과 및 배향성과 임계전류밀도 측정 결과와도 잘 일치하는 것으로 이러한 뚜렷한 배향성을 지닌 치밀한 판상 구조가 후막의 임계전류밀도 향상에 기여한 것으로 생각된다. 1020°C 에서 3분간 열처리한 후막은 매우 거칠고 불규칙적인 표면 미세구조를 가지고 있는 것으로 관찰되었는데 이것은 후막과 기판과의 상호 반응 및 과잉의 액상 형성에 따른 화학 조성의 변화로 인하여 후막을 이루고 있는 상들의 초전도성이 완전히 파괴되어 임계전류밀도를 측정할 수 없었다.

3.2. 열처리 시간에 따른 특성

Fig. 4는 1000°C 에서 열처리 시간을 1, 3, 5분 및 7분으로 변화시키면서 제조한 후막의 X선 회절분석결과로써 3분간 열처리한 후막은 123상의 (006) 면에 대한 회절강도가 123상의 100 peak에 해당하는 (103) 면에 대한 회절강도에 비하여 상당히 높아졌음을 관찰할 수 있었다. 이것은 1분간 열처리하였을 경우는 생성된 액상의 양이 충분하지 못하여 spherulite 입자성장이 일어나지 않아 c축의 수직 방향으로의 입자 배향성이 충분치 못하지만, 3분간 열처리하게 되면 액상이 충분히 형성되고 이들 액상이 냉각시 spherulite 입자성장을 하여 배향성이 높은 입자들을 형성하였기 때문에 나타난 결과로 사료된다. 5분 이상 열처리한 후막에서 나타나는 초전도상의 파괴는 1010°C 이상의 고온에서 열처리한 경우와 마찬가지로

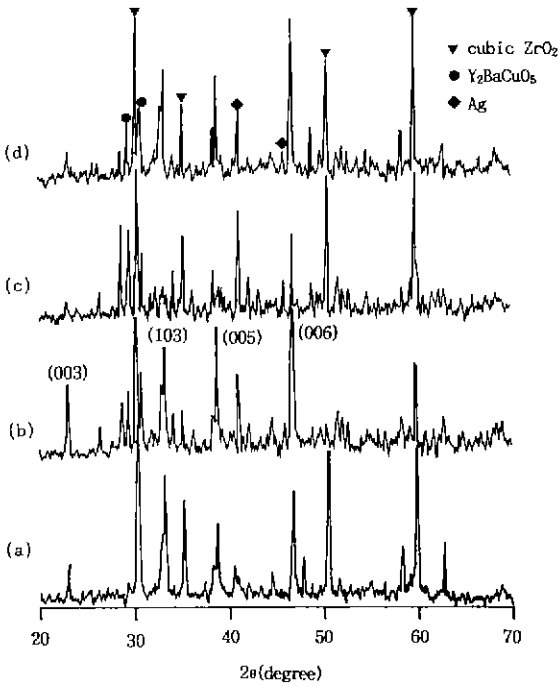


Fig. 4. XRD patterns of $YBa_2Cu_3O_{x-}Ag$ thick films after heat treatment in O_2 at $1000^\circ C$ for: (a) 1 min, (b) 3 min, (c) 5 min, and (d) 7 min.

가지로 형성된 과잉의 액상이 냉각 과정에서 211상으로 결정화하였기 때문인 것으로 보인다.

열처리 시간에 따른 후막의 배향성 측정 결과를 후막의 임계전류밀도 측정 결과와 함께 Fig. 5에 나타내었는데, 후막의 배향성은 열처리 시간이 3분인 경우 최대값을 나타내며 그외의 경우에는 배향성이 떨어짐을 알 수 있다. 1분간 열처리한 후막의 배향성이 떨어지는 이유는 X선 회절분석 결과에서 나타난 것 처럼 열처리 과정에서 충분한 액상이 형성되지 않음으로 인하여 spherulite 입자성장이 거의 일어나지 않은 것에 기인하는 것이며, 5분 이상 열처리한 경우에는 액상이 과량 생성되어 냉각도중 열역학적으로 안정한 211상으로의 결정화가 더 우세하게 진행되었기 때문인 것으로 사료된다. 이러한 현상은 후막의 임계전류밀도 측정에서도 나타나는데 Fig. 5에서 알 수 있는 바와 같이 열처리 시간에 따른 후막의 임계전류밀도는 3.1절의 경우와 마찬가지로 입자의 배향성과 정확하게 비례하는 것으로 나타났다. 이것은 입자의 배향성이 증가하면 weak-link로 작용하는 입계가 감소하여 후막의 초전도성이 향상된다는 문헌상의 다른 연구 결과들과도 잘 일치하는 것이다^{2,4,7,9,10,13}.

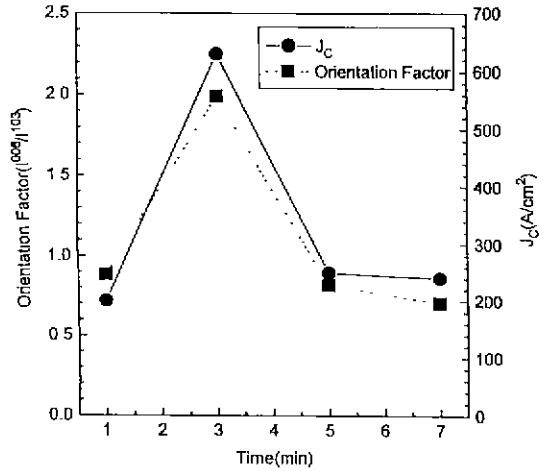


Fig. 5. Influence of heat treatment time on the orientation factor and J_c of $YBa_2Cu_3O_{x-}Ag$ thick films at $1000^\circ C$.

Fig. 6은 $1000^\circ C$ 에서 1~7분간 열처리한 후막의 표면 미세구조로써, 3분간 열처리한 후막은 충분한 입자 성장이 진행되어 판상 입자의 입자간 결합 구조가 가장 치밀하였다. 그러나 1분간 열처리한 후막은 입자의 성장이 충분하지 않고 판상 입자간의 연결성도 떨어지며 곳곳에 기공이 발견되는등 구조가 치밀하지 않으며, 5분 이상 열처리한 후막에는 과잉의 액상 생성으로 인한 미세구조의 파괴가 곳곳에서 발견되고 치밀성도 떨어지는 현상을 관찰할 수 있었다. 그러나 모든 경우에 있어서 은을 첨가하지 않은 경우 항상 발견할 수 있던 표면상의 균열은 전혀 관찰할 수 없었는데 이것은 은이 입제나 후막과 기판 사이에 존재하면서 완충층으로 작용하여 뛰어난 연성 및 전성으로 인해 냉각도중 발생하는 열팽창계수의 차이에 의한 계면 응력을 완화시켜주는 작용을 하기 때문인 것으로 생각된다^{2,11,14}.

3.3. 은의 첨가 효과

이미 은을 첨가하지 않고 제조한 후막의 물성 역시 후막을 이루는 입자의 배향성이 큰 영향을 미치지만 배향성 뿐만 아니라 후막에 존재하는 미세균열의 존재 여부가 더 중요한 역할을 함을 보인 바 있다¹¹. 3.1과 3.2절에서 살펴본 바와 같이 YBCO-Ag 후막의 경우 후막의 초전도 물성은 완전히 입자의 배향성에만 전적으로 의존하며 후막의 미세균열은 거의 발견할 수 없음을 알 수 있으며, 따라서 후막의 물성 제어에 있어서 YBCO-Ag 후막의 경우가 훨씬 용이하다 할 수 있다. 이것은 3.2

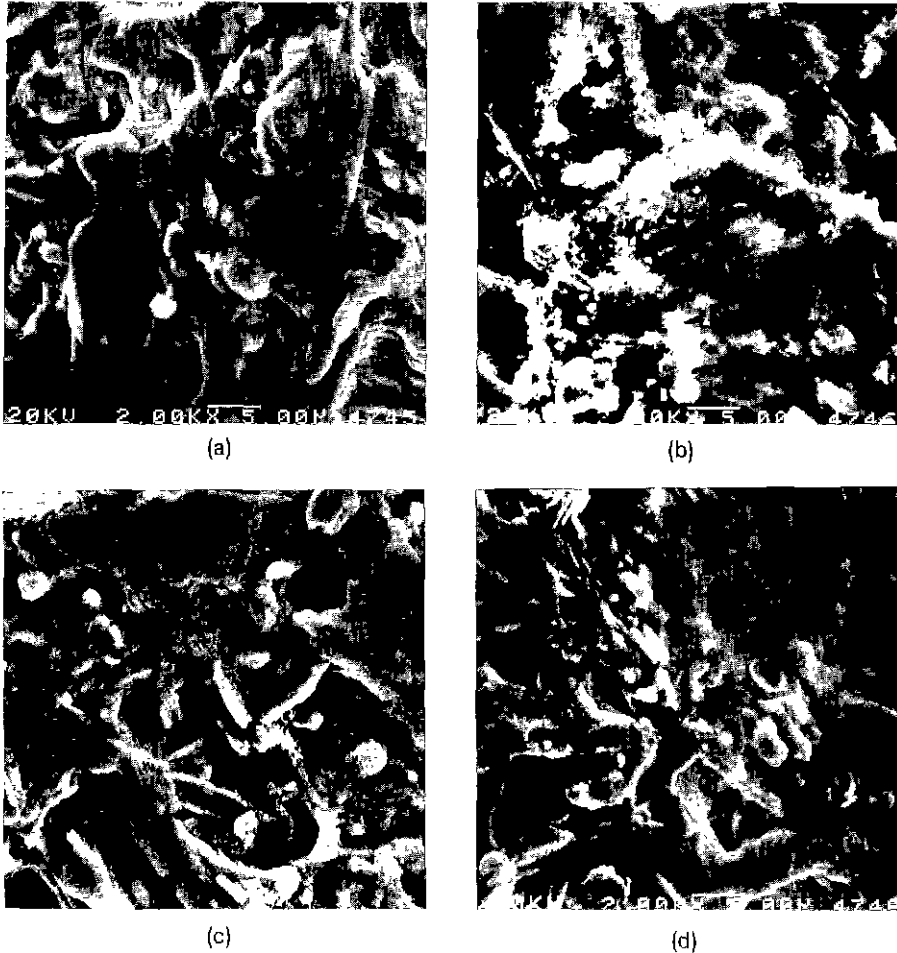


Fig. 6. SEM micrographs of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x\text{-Ag}$ thick films after heat treatment in O_2 at 1000°C for: (a) 1 min, (b) 3 min, (c) 5 min, and (d) 7 min.

질에서 고찰한 바와 같이 금속 은이 열응력을 이완시켜서 YBCO 후막의 미세균열 발생을 억제하기 때문인 것으로 생각된다.

한편 본 연구에서 제조한 YBCO-Ag 후막은 1000°C 에서 3분간 열처리하였을 때의 초전도성이 가장 뛰어난 것을 알 수 있었으며 이 조건에서 얻어진 후막의 임계전류밀도는 약 630 A/cm^2 으로 나타났다. 이 값은 본 연구실에서 은을 첨가하지 않고 제조한 후막으로부터 얻은 임계전류밀도값이 약 400 A/cm^2 임을 고려해 보면 50%가량 증가된 수치로써, 은의 첨가가 약 50% 정도의 임계전류밀도 향상을 가져온다는 Dwir 등의⁶⁾ 보고와도 일치하는 것이다. 은의 첨가가 후막의 임계전류밀도 증진을 가져오는 원인으로는 용융된 은이 입자들 사이에 존재하는 기공을 채워나가 입자들의 충진성을 향상시킨

으로써 실제적인 전류전달 단면적을 증가시키고^{2,3,4,13)}, 은이 입자 내부 보다는 입계에 존재함으로써 절연체인 입계의 물성을 도체로 바꾸어 주기 때문으로 사료된다.^{3,4,7,9,10)} Ag의 첨가는 입계 사이에 존재하는 응력을 최소화 하면서 twinning 등을 감소시켜 전체적으로 weak-link 로 작용하는 미세구조적 요소들을 제거하며^{2,11,14)}, 고온에서 산소의 확산계수가 큰 은이 시편 전체에 존재하게 되므로 열처리 과정에서 후막 전체에 대한 산소 함량을 증가시키기 때문으로¹⁾ 알려져 있다. 한편 YBCO-Ag 후막의 임계전류밀도는 연구결과에 따라 큰 차이를 보이고 있는데²⁻¹⁷⁾, Wellhofer 등은²⁵⁾ YBCO 후막에 대하여 후막의 두께와 같은 공정변수가 후막의 초전도 물성에 큰 영향을 미친다고 보고한 바 있으며 YBCO-Ag 후막 역시 후막의 두께가 임계전류밀도에 큰 영향을 미치기

때문에 이러한 연구 결과의 차이를 가져오는 것으로 사료된다. 이외에도 은은 후막 표면에 고르게 pinning을 형성시킬 수 있으므로 자기장 내에서의 초전도 물성을 향상시킬 수 있으며^{58,10)}, 수증기나 탄산가스에 노출되었을 때 화학적 안정성을 증진시키는 등의 효과가 있는 것으로 알려져있다.

4. 결 론

$YBa_2Cu_3O_x$ -Ag/ZrO₂ 후막을 스크린 프린팅법으로 제조함에 있어서 후막의 배향성과 임계전류밀도는 열처리 온도 및 시간의 변화에 따라 서로 일치하는 경향을 나타내었다. 최적 열처리 조건은 1000°C에서 3분간으로 결정하였는데, 이 이상의 온도에서 열처리한 후막은 초전도성을 나타내지 않았으며, 이 이하의 온도에서 열처리한 후막에서는 임계전류밀도의 향상이 나타나지 않았다. 또한 이 열처리 온도는 은을 첨가하지 않은 경우보다 약 30°C 가량 낮은 온도이다. 최적 열처리 조건에서 열처리한 후막으로부터 630 A/cm²의 최대 임계전류밀도값을 얻을 수 있었는데, 이 값은 은을 첨가하지 않은 경우보다 50% 가량 증가된 것이다. 은을 첨가하여 제조한 후막의 초전도성은 전적으로 후막을 이루고 있는 입자의 배향성에 의존하는 것으로 나타났으며, 이것은 첨가된 은이 미세균열의 발생을 억제하는 구실을 하여 은을 첨가하지 않은 경우에 나타나는 미세균열에 의한 초전도 물성저하 현상을 억제하였기 때문으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술처 첨단과제 연구지원으로 이루어졌습니다.

REFERENCES

1. T.Y. Kim, S.G. Kim, D.J. Kim, S.H. Hyun and H.J. Jung, "Characterization of Screen Printed $YBa_2Cu_3O_x$ Thick Films," *J. Kor Ceram Soc.*, **30**(12), 1007-1014 (1993).
2. A. Bailey, G. Alvarez, T. Puzzer, K. Sealy, G. J. Russell and K. N. R. Taylor, "High Critical Current Density Thick Films of (Y-Ba-Cu-O): Ag Obtained by Melt Processing," *Mater. Sci. Eng.*, **B8**, 161-165 (1991).
3. D.K. Aswal, S.K. Gupta, A.K. Debnath, G.P. Kothiyal, S.C. Sabharwal and M.K. Gupta, "Preparation of Adherent Y-Ba-Cu-O Thick Films and the Effect of Silver Dopping," *Supercond. Sci. Technol.*, **4**, 188-191

- (1991).
4. D. Pavuna, H. Berger, M. Affronte, J. van der Maas, J.J. Capponi, M. Guillot, P. Lejay and J.L. Tholence, "Electronic Properties and Critical Current Densities of Superconducting $(YBa_2Cu_3O_{6.9})_{1-x}Ag_x$ Compounds," *Solid State Commun.*, **68**(6), 535-538 (1988).
5. N. Imanaka, F. Saito, H. Imai, and G.Y. Adachi, "Critical Current Characteristics of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -Ag Composites," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**(4), L580-L582 (1989).
6. B. Dwir, M. Affronte and D. Pavuna, "Evidence for Enhancement of Critical Current by Intergrain Ag in YBCO-Ag Ceramics," *Appl. Phys. Lett.*, **55**(4), 399-401 (1989).
7. F. Deslandes, B. Raveau, P. Dubots, and D. Legal, "Research of the Effective Role of Silver Additions to $YBa_2Cu_3O_7$," *Solid State Commun.*, **71**(5), 407-410 (1989).
8. J.A. Xia, H.T. Ren, Y. Zhao, C. Andrikidis, H.K. Liu and S.X. Dou, "Silver-doping Effects on the Multiple-transition of the Complex Susceptibility and Superconducting Properties of Melt Textured $YBa_2Cu_3O_y$ Materials," *Supercond. Sci. Technol.*, **6**, 315-321 (1993).
9. G. Kozlowski, I. Maartense, R. Spyker, R. Leese and C.E. Oberly, "Critical Current Density Enhancement in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -silver Composite Superconductors," *Physica C*, **173**, 195-200 (1991).
10. Z.P. Su, Y. Zhao, S.F. Sun, Z.Y. Chen, X.H. Chen, and Q.R. Zhang, "Effects of Ag Doping on the Critical Current Density of $YBa_2Cu_3O_{7-y}$," *Solid State Commun.*, **69**(11), 1067-1071 (1989).
11. M.J. Day, S.D. Sutton, F. Wellhofer and J.S. Abell, "The Microstructural and Critical Current Properties of Melt-processed YBCO+Ag Thick Films," *Supercond. Sci. Technol.*, **6**, 96-125 (1993).
12. N.L. Wu and Y.C. Chang, "Silver-enhanced Synthesis of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**(4), L563-L565 (1990).
13. D. Pavuna, H. Berger, J.L. Tholence, M. Affronte, R. Sanjines, A. Dubas, Ph. Bugnon, and F. Vasay, "Electronic Properties of Superconducting $(YBa_2Cu_3O_{6.9})_{1-x}Ag_x$ Compounds," *Physica C*, **153-155**, 1339-1340 (1988).
14. M.J. Day, F. Wellhafer, T.C. Shields, and J.S. Abell, "Improved Electrical Transport Properties in Melt Textured and Ag₂O-doped YBCO Thick Films," *Physica C*, **185-189**, 2395-2396 (1991).
15. E. Saiz and J.S. Moya, "Environment Degradation of YBaCuO and YBaCuO/Ag Thick Films," *Supercond. Sci. Technol.*, **5**, 130-133 (1992).
16. Q.R. Fery, X. Zhu, S.Q. Feng, H. Zhang, and Z.Z. Gan, "Effect of Time Aging on the Properties of Ag-doped YBaCuO Superconductors," *Supercond. Sci. Technol.*,

- 6, 715-720 (1993).
17. S. Yokoyama, T. Yamada, Y. Kubo, K. Egawa, and Y. Simizu, "Low Resistivity Contacts to $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ Superconductors Using Ag_2O Powders," *Cryogenics*, **28**, 134-136 (1988).
 18. S. Jin, T.H. Tiefel, R.C. Sherwood, R.B. Van Dover, M.E. Davis, G.W. Kammlott, and R.A. Fastnacht, "Melt-textured Growth of Polycrystalline $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-s}$ with High Transport J_C at 77 K," *Phys. Review B*, **37** (13), 7850-7853 (1988).
 19. S. Jin, T.H. Tiefel, R.C. Sherwood, M.E. Davis, R.B. van Dover, G.W. Kammlott, R.A. Fastracht, and H.D. Keith, "High Critical Currents in Y-Ba-Cu-O Superconductors," *Appl. Phys. Lett.*, **52**(24), 2074-2076 (1988).
 20. S. Kuharngong and J. Taylor, "Melt Processing of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(8), 1964-1969 (1991).
 21. J.S. Abell, T.C. Shields, F. Wellhofer, K.N.R. Taylor, and D. Holland, "High Critical Currents in Thick Films of YBCO Showing Spherulitic Growth Habits," *Physica C*, **162-164**, 1265-1266 (1989).
 22. M. Morita, K. Miyamoto, K. Doi, M. Murakani, K. Siwaho, and S. Matsuda, "Processing and Superconducting Properties of High-TC Bulk YBaCuO Prepared by Melt Process," *Physica C*, **172**, 383-387 (1990).
 23. H.D. Keith and F.J. Padden, Jr., "A Phenomenological Theory of Spherulitic Crystallization," *J. Appl. Phys.*, **34**(8), 2409-2421 (1965).
 24. D.J. Kim and D.M. Kröger, "Optimization of Critical Current Density of Bulk YBCO Superconducting Prepared by Coprecipitation in Oxalic Acid," *J. Mater. Sci.*, **28**(17), 4744-4748 (1993).
 25. F. Wellhofer, J.S. Abell, D. Holland, and E.A. Logan, "Interface Studies on Screen Printed YBCO Superconducting Ceramics," *Physica C*, **153-155**, 399-400 (1988).
 26. X.M. Li, Y.T. Chou, Y.H. Hu, and C.L. Booth, "Cation Interdiffusion between Thick Film of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-s}$ and Ceramic Substrate," *J. Mater. Sci.*, **26**, 3057-3061 (1991).
 27. A. Bailey, G. Alvares, G.J. Russel, and K.N.R. Taylor, "High Current Capacity Textured Thick Films of YBCO on YSZ Obtained by Melt Processing," *Cryogenics*, **30**, 599-602 (1990).