

Bi₂O₃를 첨가하여 소결한 Y₁Ba₂Cu₃O_{7-y} 초전도체의 제조 조건이 초전도 특성에 미치는 영향

Effects of Preparation Conditions of Y₁Ba₂Cu₃O_{7-y} Sintered
with Bi₂O₃ on Superconducting Properties

김시열* · 박 성* · 임호빈*

(Shi-Yul Kim · Sung Park · Ho-Bin Im)

요 약

Y-Bi-Ba-Cu-O계 초전도체를 보통의 ceramic방법과 screen printing과 소결법으로 원판형과 후막형으로 제작하였다. Bi₂O₃를 첨가하여 소결한 Y₁Ba₂Cu₃O_{7-y}의 초전도 성질은 전기저항측정과 자석위에 부상 유무로 조사하였다. 또한 Bi₂O₃를 첨가함에 따라 소결된 시편의 미세구조에 어떠한 영향을 주었는지 알아보았다. 전기저항 측정시 Yttrium 대신에 Bi로 부분적으로 치환한 경우인 Y_{0.85}Bi_{0.15}Ba₂Cu₃O_{7-y}의 상온 저항치가 기본조성인 Y₁Ba₂Cu₃O_{7-y}의 그것보다 향상된 미세구조로 인해 더 작은 값을 나타낸다. 반면 Y₁Ba₂Cu₃O_{7-y}에다가 초과로 Bi₂O₃를 첨가한 경우 오히려 미세구조는 불량하고, 상온저항치도 더 높다. 이러한 사실은 입계에 잔류하는 이차상은 전기적 성질에는 크게 영향을 주나 자기적 성질에는 거의 영향을 주지않는 것으로 보인다. 후막으로 Y-Bi-Ba-Cu-O를 제작사 기판에 의해 좌우되는데 단지 magnesia기판에서 소결시 bulk시편과 유사한 성질을 나타냈다.

ABSTRACT

Y-Bi-Ba-Cu-O superconductors in disk and thick film-form have been prepared by conventional ceramic powder compacting method and by screen printing and sintering method. Superconducting properties of Y₁Ba₂Cu₃O_{7-y} sintered with Bi₂O₃ have been investigated by magnetic levitation and by the measurement of electrical resistivity. The effects of Bi₂O₃ addition on the microstructure of the sintered specimens were also investigated. The electrical resistivity in normal state is smaller in Y_{0.85}Bi_{0.15}Ba₂Cu₃O_{7-y} due to improved microstructure. Screen printed and sintered Y-Bi-Ba-Cu-O thick film specimens show properties similar to those of bulk specimens only when coated on magnesia substrates.

* 한국과학기술원

1. 서 론

전이 온도(T_c)가 거의 90K 정도인 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 계 산화물 초전도체는 액체질소 이상의 온도에서 초전도 성질을 유지한다는 사실로 많은 응용의 가능성이 제시되었다. 고온 초전도체를 응용할 때 매우 높은 임계전류밀도가 요구되며 심지어 고자계에서도 $10^4 \sim 10^5 A/cm^2$ 정도의 높은 값을 유지하여야 한다. 그러나 77K의 온도에서 임계전류밀도값이 단결정일때는¹⁾ $10^6 A/cm^2$ 정도가 되며, 입자를 배열시킨 에피택셜막에 있어서는²⁾ $10^5 A/cm^2$ 정도의 값을 갖고, 소결한 bulk 재료에서는 자계를 가하지 않은 곳조차도 $100 A/cm^2$ 정도로 매우 낮은 값을 갖는다고 보고하고 있다.

이러한 현상은 주로 결정학적으로 J_c 의 비등축 성질과 입계의 성질 및 산화물 재료의 소결불량으로부터 기인된 임계접촉면적의 감소 등과 같은 요소와 관련되어 있다고 보고되고 있다.³⁾

낮은 임계전류밀도값과 관련된 요소중 임계접촉면적을 증가시키기 위해 제작 방법중 소결촉진제를 사용하는 방법이 있을 수 있는데 소결후 시편내부에 남아 있으면 오히려 물성을 저하시키므로 남아있지 말아야 한다.

S.H.Kilcoyne⁴⁾ 등은 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 계에다가 Yttrium 대신에 Bi를, Ba 대신에 Pb를 부분적으로 치환하여 각각 첨가된 원소들이 소결촉진제 역할을 하여 상호입자면적을 증진시켰다고 보고하고 있다.

Bi_2O_3 는 용점이 $855^\circ C$ ⁵⁾ 정도되어 ferrite와 같은 소결체 magnetic oxide에서도 flux로 종종 사용되어 왔고,⁶⁾ $900 \sim 950^\circ C$ 정도의 온도에서 높은 증기압을 갖는 것으로 알려져 있

다.

본 실험에서는 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 와 Yttrium 대신에 Bi가 부분적으로 치환된 $Y_{1-x}Bi_xBa_2Cu_3O_{7-y}$, $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 에 Bi_2O_3 가 excess로 첨가한 계를 보통의 Ceramic 방법으로 시편을 제작하고, 또한 이차상(Bi_2O_3)의 증발을 촉진할 수 있는 후막형의 초전도체를 Screen Printing 방법으로 제작하여 제조조건에 따른 전기저항과 미세구조에 대해 연구하였다.

2. 실험 방법

$Y_{1-x}Bi_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ 와 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y} + ZBi_2O_3$ 계에서 bulk의 경우 conventional powder compacting 방법으로 다음과 같이 시편을 준비하였다.

본 연구에서는 순도가 99.9%인 Y_2O_3 , $BaCO_3$, Bi_2O_3 와 CuO 분말을 사기로 된 병에 알루미늄이나 불을 채우고, 에탄올을 넣어 rpm이 160회 정도로 12시간 습식분쇄하였다. 그 후 Slurry를 $80^\circ C$ 로 고정된 건조기에서 6시간 이상 충분히 건조한 후 하소에 사용하였으며 습식분쇄한 분말의 입자크기는 약 $1.9 \mu m$ 였다.

하소는 시차열분석(D.T.A.) 실험결과와 Bi_2O_3 의 용융증발 등을 고려하여 $850^\circ C$ 질소분위기하에서 하소시간을 2, 5, 6, 7, 9 시간 등으로 변화시켜 행하였으며, 이것은 초전도 성질에 하소의 영향을 배제하기 위하여 일정하게 행하였으며 질소가스는 분위기 뿐만 아니라 CO_2 의 배출에도 도움을 준다. Bi_2O_3 를 초과로 첨가시 하소한 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 분말에 첨가하였다. 그 후 Bulk로 제작시 마노 유발에 갈아서 100mesh Sieve를 통과하도록 Sieving한 후 외경이 11mm, 높이 5mm의 원판형으로 압력을 $350 kg/cm^2$ 정도 가하여 성형하였으며

후막으로 제작시 하소한 분말에 적당한 점도를 갖기 위해 Propylene Glycol(P.G.)를 적당량 첨가하여 Slurry로 만들고, 세척된 다결정 Magnesia기판에 Screen Printing 방법으로 도포하였다. 도포시 165mesh Stainless Steel Screen으로 사용하였으며, 도포된 시편은 공기중 100°C에서 3시간 건조하여 유기 결합제인 P.G.를 증발시켰다.

이와 같이 성형한 Bulk 시편과 도포하여 건조된 시편을 소결온도가 850°C로 부터 950°C까지 12시간 동안 공기분위기하에서 행하였고, 550°C 6시간 annealing한 후 로냉하였다.

SEM으로 미세구조를 관찰하고 X선으로 결정구조를 보았으며 EDAX(Energy Dispersive Analysis of X-ray)로 상분석을 하였다. 또 초전도의 성질을 알아보기 위해 전기적 성질인 전기 저항은 4단자법을 이용하였고, Contact은 Silver Paint를 사용하였으며, 자기적 성질인 Meissner effect를 관찰하기 위해 시편을 액체질소에 담구었다가 자석위에서 부상을 관찰하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

우선 하소온도를 결정하기 위하여 여러 Raw Powder들의 D.T.A. 분석 결과를 그림 1에 나타내었다. (a)는 Yttrium대신에 Bi₂O₃를 부분적으로 치환된 경우로 그 조성은 Y_{0.85}Bi_{0.15}Ba₂Cu₃O_{7-y}이고, (b)는 그 조성이 Y₁Ba₂Cu₃O_{7-y}이며, (c)와 (d)는 Y₁Ba₂Cu₃O_{7-y}계에다가 Bi₂O₃를 초과로 각각 0.5, 2 Wt%를 첨가한 경우이다.

이때 승온속도는 7°C/min이며 공기중에서 행하였다. D.T.A. 분석결과 분말 (a)와 (b)의 경우에 있어서 Peak의 위치가 비슷한 3개의

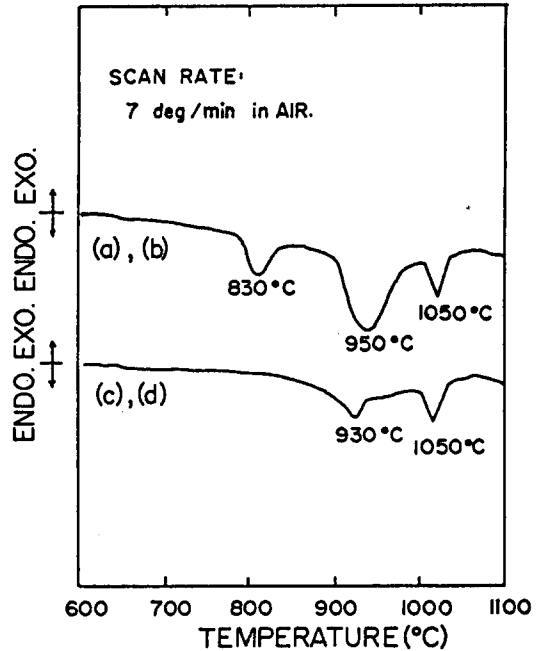


그림1. 초전도 출발물질의 DTA결과

Fig 1. DTA curves of the superconducting material.

- (a) Y_{0.85}Bi_{0.15}Ba₂Cu₃O_{7-y}
- (b) Y₁Ba₂Cu₃O_{7-y}
- (c) Y₁Ba₂Cu₃O_{7-y}+0.5w/o Bi₂O₃
- (d) Y₁Ba₂Cu₃O_{7-y}+2w/o Bi₂O₃

흡열 Peak가 관찰된다. 첫번째 Peak는 830°C 근처에서 Carbonate(BaCO₃)가 분해되는 것을 나타내며, 두번째 Peak는 950°C 근처에서 Y₁Ba₂Cu₃O_{7-y}상의 약간 용융되는 반응을 포함한 여러 복합 반응이 나타나는 Peak이고, 1050°C 근처에서 Y₁Ba₂Cu₃O_{7-y}상의 incongruent melting이 일어난다고 보고된 바⁷⁾있는데 아마도 세번째 Peak는 이러한 영향으로 나타났다고 사료된다. 분말(c)와 (d)의 경우에도 2개의 흡열 Peak가 관찰되는 데 이 경우는 하소된 Y₁Ba₂Cu₃O_{7-y} 분말에 초과로 Bi₂O₃ 0.5w/o, 2w/o를 첨가한 경우이므로 앞의 (a)와 (b)에서 볼 수 있었던 BaCO₃의 분해 Peak가 나타나지 않았다. 첫번째 Peak는 930°C에 나타나

고 이 온도에서 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 상이 약간 용융된다고 보고되고 있으며,⁸⁾ 이러한 원인으로 나타났다고 생각되어지며, 두번째 Peak는 1050°C에서 나타나며, 이것도 (a)와 (b)의 경우와 같이 incongruent melting에 의한 것으로 보인다. 이와같이 D.T.A. 분석결과 830°C 이상에서 $BaCO_3$ 의 분해가 가능하고 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 이 용융되는 930°C 미만이면 액상이 생기지 않는다. 뿐만 아니라 Roth⁹⁾ 등이 제작한 3 성분계 상평형도를 보면, $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 액상을 냉각함에 따라 생기는 3개의 Peritectic Point와 eutectic point가 존재하며 이중 액상이 생길 수 있는 가장 낮은 온도는 880°C에서 가능하므로 D.T.A.와 상평형도로 $BaCO_3$ 의 분해가 가능하면서 액상이 형성되지 않는 온도인 850°C를 하소온도로 택하였다.

한편, 적절한 하소시간을 결정하기 위해 850°C 질소분위기하에서 하소시간을 2, 5, 6, 7, 9시간으로 변화시켜 가며 하소된 분말의 X-ray powder diffraction pattern을 그림 2에

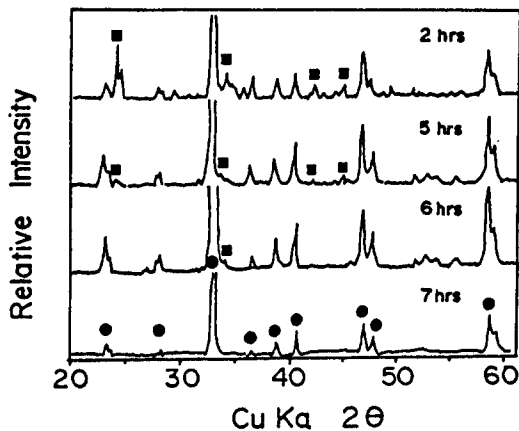


그림 2. 850°C, 질소 분위기에서 각 시간 동안 하소한 분말의 X-선 회절 분석

Fig 2. X-ray powder diffraction patterns of calcined powder at 850°C for various calcining time in N_2 atmosphere.

나타내었다. ■표시는 미분해된 $BaCO_3$ 의 Peak를 나타내며 ●표시는 Orthorhombic상을 나타낸다. Orthorhombic상의 X선 회절선을 확인하기 위하여 Gallagher¹⁰⁾ 등의 결과를 이용하였다. 질소분위기하에서 2시간 하소시 2θ 가 23° 부근과 33°, 42°, 45° 부근에서 미분해된 $BaCO_3$ 의 Peak들이 관찰되나, 5시간이 지나면 Peak들의 회절강도가 상당히 낮아져 6시간이 되면 33° 부근에서만 검출되고, 7시간이 지나면 X-ray diffraction Pattern상에는 $BaCO_3$ 의 Peak들은 모두 사라지고, Orthorhombic상만이 관찰되었다. 그러므로 하소시간을 질소분위기하에서 7시간 이상으로 하면 $BaCO_3$ 가 거의 잔류하지 않음을 알 수 있어 본 실험에서는 하소조건을 850°C 7시간으로 행하였다.

이렇게 하소한 분말을 bulk로 제조한 경우 성형하여 소결온도를 850°C에서부터 950°C까지 바꾸어 가며 소결한 시편들 (a)(b)(c)(d)의 온도에 따른 전기저항치의 변화를 측정하여 그림 3과 4에 나타내었다. 이들 그림에서 △표시는 Yttrium 대신에 Bi_2O_3 를 부분적으로 첨가한 경우(시편(a)의 경우), ○표시는 기본 조성의 경우(시편(b)의 경우)이고, ▽표시는 기본조성에 Bi_2O_3 를 초과로 0.5% 첨가한 경우(시편(c)의 경우)를, □표시는 기본조성에 Bi_2O_3 를 초과로 2w/o 첨가한 경우(시편(d)의 경우)를 나타내었다.

그림 3은 Bi_2O_3 의 녹는점 이하의 온도인 850°C에서 소결한 시편들의 온도에 따른 전기저항치 변화를 측정하여 나타내었다. 모든 시편의 경우 94k에서 저항이 갑자기 떨어지기 시작하여 80k에서 저항이 완전히 0으로 되며, 모든 시편들에서 전이온도가 80k로 일정하게 나타났다. 또 시편들의 normal상태 저항의 경향은 모두 metallic 성질을 띠고 있으

14 Bi_2O_3 를 첨가하여 소결한 $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 초전도체의 제조 조건이 초전도 특성에 미치는 영향

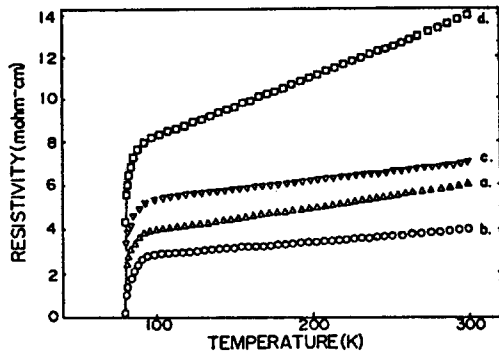


그림3. 공기중 850°C에서 12시간 동안 소결한 시편의 온도에 따른 전기 비저항 변화

Fig 3. Temperature dependence of resistivity. Samples were sintered at 850°C for 12 hrs in air.

- (a) $\text{Y}_{0.85}\text{Bi}_{0.15}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (Δ)
- (b) $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (\circ)
- (c) $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}+0.5\text{w/o Bi}_2\text{O}_3$ (∇)
- (d) $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}+2\text{w/o Bi}_2\text{O}_3$ (\square)

나 normal 상태 저항치(상온 저항치 포함)는 각 시편마다 차이가 나고 있으며, 시편(b)의 경우 상온저항치($T=300\text{K}$)가 $4\text{m}\Omega\text{-cm}$ 정도로 가장 낮으며 시편 (a)(c)(d)로 갈수록 상온저항치가 6, 7, $14\text{m}\Omega\text{-cm}$ 로 높아지는 것을 볼 수 있다. 여기로부터 850°C에서 소결한 경우 Bi_2O_3 가 용융되지 않은 체로 존재하기 때문에 기본조성이 가장 낮은 상온저항치를 나타냈다고 생각되어지며, Bi_2O_3 를 하소전에 첨가한 시편 (a)의 경우가 Bi_2O_3 를 하소후에 초과로 첨가한 경우인 시편(c)와 (d)보다 더 낮은 상온저항치를 나타내는데 이것은 850°C에서 하소한 분말에 다가 초과로 Bi_2O_3 를 첨가하면 초전도 물질에 저항을 유발하는 역할을 한 것으로 사료된다.

소결온도를 920°C로 증가시키면 전이온도가 89K로 증가하였으나 앞에서 처럼 normal 상태 저항이 metallic 성질을 띠었으며 상온저

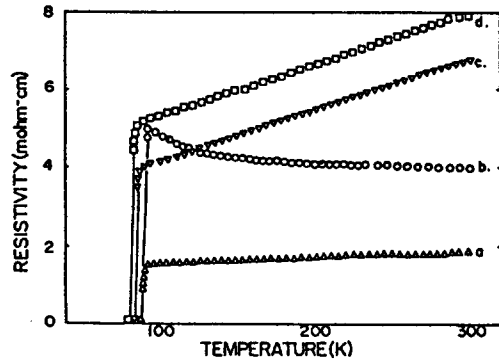


그림4. 공기중 950°C에서 12시간 동안 소결한 시편의 온도에 따른 전기 비저항 변화

Fig 4. Temperature dependence of resistivity. Samples were sintered at 950°C for 12 hrs in air.

- (a) $\text{Y}_{0.85}\text{Bi}_{0.15}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (Δ)
- (b) $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (\circ)
- (c) $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}+0.5\text{w/o Bi}_2\text{O}_3$ (∇)
- (d) $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}+2\text{w/o Bi}_2\text{O}_3$ (\square)

항치가 시편(a)가 가장 낮고 시편 (b)(c)(d)로 갈수록 높아지는 것을 관찰하였다. 920°C까지 모든 시편에서 전이온도값이 80K와 89K로 각각 일치된 것은 초전도 mechanism고 연결시켜 생각해 보면 Yttrium 자리에 Bi가 어느 정도 치환되면 전이온도가 변하지 않았다는 사실은 Yttrium이 초전도 mechanism를 좌우하지 못하고 있고 단지 구조만을 형성하고 있다고 사료된다. 그러나 소결온도가 920°C로 증가함에 따라 전이온도가 상승한 것을 볼 수 있다. 이것은 아마도 $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 계에서 산소함량에 따라 전이온도가 변한다고 보고하고 있는데,¹¹⁾ 소결온도에 따라 산소함량에 영향을 주어 전이온도가 상승한 것으로 사료된다.

그림4는 950°C에서 소결한 시편들의 온도에 따른 전기저항변화를 측정하여 나타내었다. 시편(b)는 상온저항치가 $4\text{m}\Omega\text{-cm}$ 정도이

고, 반도체적인 특성을 보이다가 91k 정도에서 저항이 떨어지기 시작하여 89k에서 완전히 0으로 된다. 그런데 시편 (c)와 (d)의 경우에도 초전도 성질은 나타나나 그 특성(전이온도, 상온저항치)이 degradation된다. 이것은 소결온도를 950°C 정도로 하면 D.T.A. 분석 결과에서 본 것같이 930°C 이상이면 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 상이 액상으로 존재하므로 이 액상과 더불어 잔류하는 Bi_2O_3 로 인하여 생긴 것으로 사료된다.

그럼 앞에서 기술한 소결체 bulk materials들의 전기적 성질차이가 각 시편들의 미세구조와 어떤 관계가 있는지 알아보기 위해 SEM으로 관찰하였다.

그림5는 850°C 공기분위기하에서, 12시간 동안 소결한 시편들의 미세구조 사진이다. 이 경우 850°C에서 하소한 후, 특히 Bi_2O_3 의 녹

는 점 이하의 온도인 850°C에서 소결하였기 때문에 미세구조는 하소때 이미 형성되어 소결이 거의 되지 않은 상태를 보여주고 있다. 반면, 소결온도가 높아질수록, 850°C에서 소결하였을 경우보다 입자크기가 더 커진 것을 관찰할 수 있었다.

950°C에서 소결한 시편들의 미세구조 사진을 그림6에 나타내었다. 시편(b)의 경우 많은 기공이 관찰되며 시편(a)는 시편(b)의 경우보다 입자크기는 약간 작으나, 기공이 없음을 알 수 있고 특히 입자와 입자사이의 접촉이 증가한 것을 볼 수 있다. 그러나, 직사각형 형태의 입자들 사이에 다른 형상을 한 상이 고립되어 있는 것이 관찰되는데 이 상은 다른 상들에 의해 고립되어 전류흐름에는 아무런 영향도 주지 않을 것으로 사료된다. 시편(c)와 (d)는 (b)의 경우보다 상당히 입자가 커

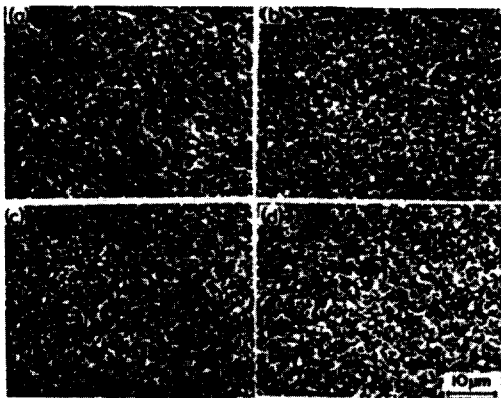


그림5. 공기중 850°C에서 12시간 동안 소결한 시편의 표면 전자현미경 사진

Fig 5. SEM photographs of the surfaces of samples which were sintered at 850°C for 12 hrs in air.

- (a) $Y_{0.85}Bi_{0.15}Ba_2Cu_3O_{7-y}$
- (b) $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$
- (c) $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y} + 0.5w/o Bi_2O_3$
- (d) $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y} + 2w/o Bi_2O_3$

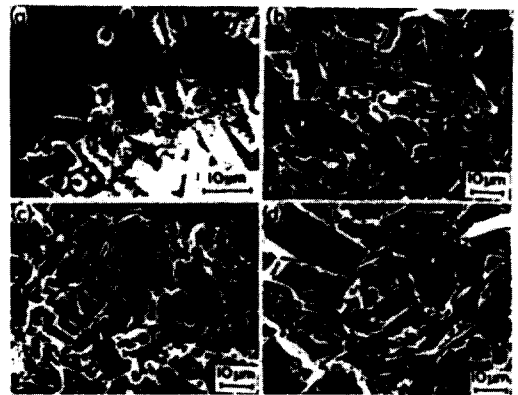


그림6. 공기중 950°C에서 12시간 동안 소결한 표면 전자현미경 사진

Fig 6. SEM photographs of the surfaces of samples which were sintered at 950°C for 12 hrs in air.

- (a) $Y_{0.85}Bi_{0.15}Ba_2Cu_3O_{7-y}$
- (b) $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$
- (c) $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y} + 0.5w/o Bi_2O_3$
- (d) $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y} + 2w/o Bi_2O_3$

진 것을 관찰할 수 있으나, 기공도 많이 존재하며 상호입자접촉이 불량함을 볼 수 있다. 이러한 미세구조와 앞서 보인 전기적 성질과 연관지어 볼 때 시편(a)의 경우 시편(b)(c)(d)에 비해 향상된 미세구조에 의한 상호입자접촉 증가로 더 좋은 전기적 성질이 나타났다고 사료되며, 더 나아가 향상된 미세구조에 의해 임계전류치가 높아질 것이라 추측된다. 그러나 Bi₂O₃가 시편내부에 넓게 존재시 오히려 전기저항을 증가 시킨다.

첨가물(Bi₂O₃)이 결정구조에 어떤 영향을 주었는지 알아보기 위해 X선 회절법으로 결정구조를 보았다. 950°C 공기분위기하에서 12시간 소결하고 550°C 6시간 동안 annealing 한 시편(a)에서 가장 낮은 상온저항치와 임계온도가 가장 높았으므로 이 온도에서 소결한 시편들의 X선 결과를 그림 7에 나타내었다. 여기서 ▲표시는 잔류하는 Bi₂O₃를 나타내며, ●표시는 Orthorhmbic상을 나타낸다. 시편(a)(c)(d) 등의 경우에 있어 약간의 Bi₂O₃ Peak이 보이나 시편(a)(b)(c)(d) 모두 단상의 Orthorhmbic 구조가 잘 형성된 것을 볼 수 있으며, 이때 잔류하는 약간의 Bi₂O₃는 부상 실험결과 모든 시편에서 거의 큰 차이없이 부상되었으므로 자기적 성질에는 거의 영향을 주지 않는 것으로 생각된다. 특히 시편(a)의 경우 Bi를 Yttrium 대신에 첨가하였다고 하여도 Ba이나 Cu 자리에 들어갈 가능성이 존재한다. 만약 Bi가 Ba이나 Cu자리에 치환되었다면 초과 CuO나 BaO peak이 잡혀야 한다. 그러나 초과 BaO와 CuO peaks가 존재하지 않으므로 간접적으로 Yttrium 대신에 Bi₂O₃가 잘 치환되었다고 사료된다.

그러나 X선회절분석이나 미세구조 사진으로부터 이차상이 잔류하는 것이 확인되어 이

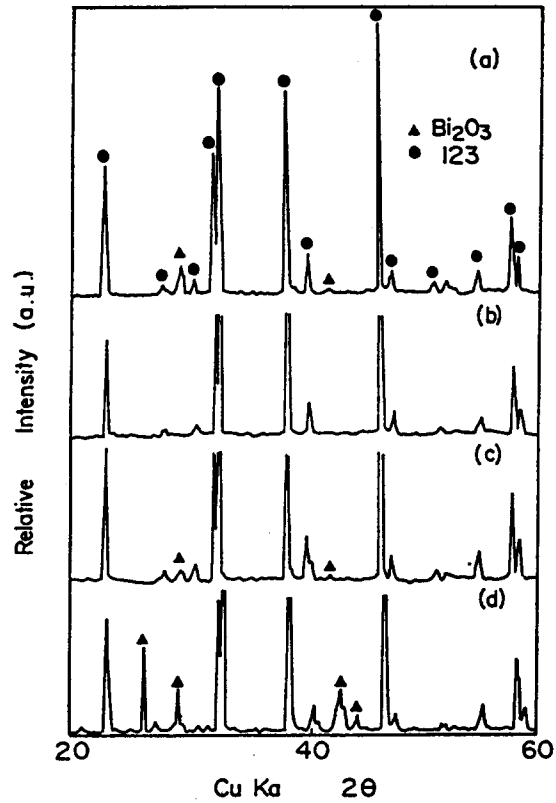


그림7. 공기중 950°C에서 12시간 동안 소결한 시편의 X-선 회절 분석

Fig 7. X-ray diffraction patterns of samples which were sintered at 950°C for 12hrs in air.

- (a) Y_{0.85}Bi_{0.15}Ba₂Cu₃O_{7-y}
- (b) Y₁Ba₂Cu₃O_{7-y}
- (c) Y₁Ba₂Cu₃O_{7-y}+0.5w/o Bi₂O₃
- (d) Y₁Ba₂Cu₃O_{7-y}+2w/o Bi₂O₃

차상의 증발을 돕기 위해 alumina 기판위에 Y-Bi-Ba-Ca-O를 Screen Printing과 소결법을 이용하여 후막으로 제조하였는데 소결온도를 변화하여도 초전도 특성이 나타나지 않아 Y₁Ba₂Cu₃O_{7-y}상과 열팽창 계수가 유사하고¹²⁾ 화학적으로 안정화되어 있는 다결정 magnesia 기판위에 후막으로 제조하였다. 그림 8은 890°C 질소분위기하에서 12시간 동안 소결한

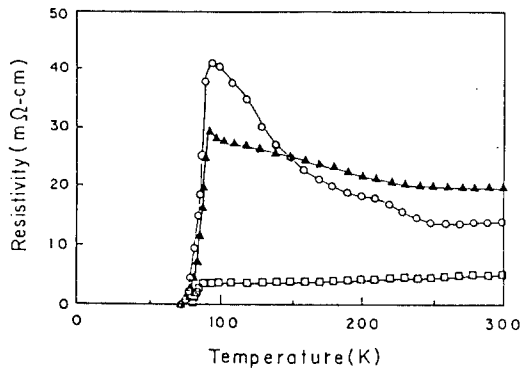


그림8. 890°C에서 12시간 동안 소결한 $Y_{0.85}Bi_{0.15}Ba_2Cu_3O_{7-y}$ (□), $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$ (○)와 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y} + 0.5w/o Bi_2O_3$ (▲) 후막체의 온도에 따른 전기비저항 변화

Fig 8. Temperature dependence of electrical resistivity for $Y_{0.85}Bi_{0.15}Ba_2Cu_3O_{7-y}$ (□), $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$ (○) and $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y} + 0.5w/o Bi_2O_3$ (▲) thick film which were sintered at 890°C for 12 hrs.

후 550°C 산소분위기에서 6시간 동안 열처리한 시편들의 온도에 따른 전기비저항변화를 나타낸 그림이다. 이는 bulk의 경우와 유사한 경향을 나타내며(상온저항치와 normal상태 저항) 후막으로 제작하였을 때는 더 낮은 온도에서 소결하여도 되는 것을 알 수 있다. 기본조성과 Bi_2O_3 를 초과로 2w/o 첨가한 경우 normal 상태저항이 13.8mΩ-cm와 20mΩ-cm이고 전이온도 T_c 는 78k였다. 그리고 Yttrium 대신에 Bi를 deficient하게 치환한 경우 그림에서 보는 바와 같이 normal 상태저항치가 metallic 성질을 나타내고, 전이온도가 80k로 약간 향상된 값을 보이고, 상온저항치가 5mΩ-cm로 기본조성과 초과로 첨가한 경우보다 낮음을 알 수 있다.

4. 결론

- 1) D.T.A와 X선회절분석 자료들을 고려하여 하소온도를 850°C에서 행하였는데 질소분위기하에서는 하소시간이 7시간이 충분함을 찾아내었다.
- 2) Bulk의 경우, $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$, $Y_{0.85}Bi_{0.15}Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 과 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y} + ZBi_2O_3$ ($Z=0.5$, 2w/o)의 경우 소결온도와 상관없이 액체질소온도로 냉각한 후 자석위에서 부상시켜 본 결과 거의 큰 차이 없이 부상되었다.
- 3) $Y_{0.85}Bi_{0.15}Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 계를 공기분위기하에서 950°C 소결시 임계온도가 89K로 가장 높고, 상온저항치도 1.9mΩ-cm로 가장 낮았다. 그리고 미세구조로 관찰한 결과 상호입자 접촉 증가로 전기적 성질이 향상되었다고 사료되었다.
- 4) X선 자료로부터 약간의 Bi_2O_3 peak가 보이나 시편 모두 Orthorhmbic 구조가 잘 형성되었고, Yttrium 자리에 Bi가 치환된 것을 알 수 있었다.
- 5) Bi가 Y대신 치환된 시편에서도 임계온도가 같게 나타났는데, 이것을 초전도 mechanism과 연결시켜 보면 Yttrium은 초전도상의 구조만 형성할 뿐 초전도 mechanism을 좌우하지 못하는 것으로 사료된다.
- 6) 박막형 Y-Bi-Ba-Cu-O계 초전도체를 Screen printing과 소결법으로 제작한 경우, 기판이 Alumina인 경우에는 초전도 특성이 나타내지 않으나 magnesia인 경우 bulk 시편과 같이 초전도 특성을 나타내었다.

참 고 문 헌

- 1) T.R.Dinger, T.K. Worthington, W.J.Gallogher and R.L.Sandstrom; *Phy.Rev.Lett.*, **58**, 2687, (June 1987)
- 2) P.Chaudhari, R.H.Koch, R.B.Laibowi; *Phy.Rev.Lett.*, **58**, 2684, (June 1987)
- 3) J.K.Ekin; *Adv.Cer.Mat.*, **2**, 586, (July 1987)
- 4) S.H.Killcoyne and R.Cywinski; *J.Phys.D*, **20**, 1327, (1987)
- 5) L.S.O'Bannon; "Dictionary of Ceramic Science and engineering", Plenum Press, 29, (1988)
- 6) H.T.Kim and H.B.Im; *IEEE Trans.Mag.Mag-18*(6), 1541, (1982)
- 7) M.J.Cima and W.E.Rhine; *Adv.Cer.Mat.***2**, 329, (July 1987)
- 8) N.P.Bansal and A.K.Sandkuhl; *Appl.Phys.Lett.*, **52**, 323, (1988)
- 9) R.S.Roth, K.L.Davis and J.R.Dennis; *Adv.Cer.Mat.*, **2**, 303, (July 1987)
- 10) H.M.O'Bryan and P.K.Gallagher; *Adv.Cer.Mat.*, **2**, 640, (July 1987)
- 11) R.J.Cava, B.Batlogy, L.H.Chen, E.A.Rietman, S.M.Zahurak and D.Werdery; *Phy.Rev.B.*, **36**, 5719, (Oct 1987)
- 12) K.Yoshiiara, K.Kagata, S.Yokoyama, T.Hiroki, H.Higuma, T.Yamazaki and K.Nakahigashi; *Jap.J.Appl.Phy* s.27, (8),1482, (1988)

(1989년 10월 7일 접수)