

$\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_{10+\delta}$ (110 K 상) 산화물 고온초전도체에 Mg 첨가에 따른 영향

Effect of Mg Additive in the $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_{10+\delta}$ (110 K phase) Superconductors

이민수*

(Min Soo Lee)

Abstract

Samples with the nominal composition, $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_{10+\delta}$ high- T_c superconductors containing MgO as an additive were fabricated by a solid-state reaction method. Samples with MgO of 5~30 wt% each were sintered at 820~860 °C for 24 hours. The structural characteristics, critical temperature, grain size and image of mapping with respect to MgO contents were analyzed by XRD(X-Ray Diffraction), SEM(Scanning Electron Microscope) and EDS(Energy dispersive X-ray spectrometer) respectively. As MgO contents increased, intensity of MgO peaks and ratio of Bi-2212 phase in superconductors intensified and the proportion of the phase transition from Bi-2223 to Bi-2212 was increased.

Key Words : High- T_c Superconductor, Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O(110 K), MgO Composite, SEM Micrographs, EDS mapping image

1. 서 론

세라믹 상태의 산화물 고온초전도체들은 산화물의 특성에 의해 유연성과 기계적 성질 등이 나빠, 초전도 선재나 테이프 등의 실제 응용에 많은 제한을 받고 있다. 또한 고온초전도체들은 높은 비등방성과 비균질성의 미세구조를 가지고 있기 때문에 물리적, 화학적으로 안정된 고온초전도체를 합성하기 위해서 여러 번의 정교한 열처리 등의 과정을 거쳐야한다[1-5]. 그리고, 고온초전도체의 기계적 및 전기적 특성은 고온초전도체의 미세구조

와 밀접한 관계를 가지고 있으므로 고온초전도체의 미세구조와 초전도성의 관계에 대한 연구는 매우 중요하다. 따라서, 세라믹 물질인 고온초전도체가 최상의 전류운반능력을 갖게 하고, 기계적 성질을 향상시키기 위해 고온초전도체에 다양한 금속 또는 금속산화물 들을 혼합하여 최적의 온도로 하소시키는 방법들이 많이 연구되어져 왔다[6-16]. 그러나, 금속 또는 금속산화물이 혼합되어진 고온초전도체들은 시료 합성 시 열처리 등의 여러 합성조건에 따라, 시료 안의 입자(grain) 및 입자들의 배열상태가 달라지기 때문에, 초전도성이 다양한 변화를 보이고 있다[17-28]. 이들의 연구과정을 분석해보면 고온초전도체의 하소 단계 전에 고온초전도체 합성에 필요한 산화물들과 금속 또는 금속산화물들을 동시에 혼합하여 하소시킨 후 이들을 다시 다양한 열처리과정을 통해 소결시킴으로서, 복잡한 열처리 과정에도 불구하고 $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$ 나

* : 한밭대학교 환경보전방재연구소
(대전시 유성구 덕명동 산16-1 305-719,
Fax. 042-821-1665

Corresponding Author : minslee@hanbat.ac.kr
2003년 3월 22일 접수, 2003년 4월 8일 1차 심사완료,
2003년 4월 16일 2차 심사완료, 2003년 4월 29일 3차 심사완료
2003년 5월 7일 최종 심사완료

(SrCa)CuO₂ 등의 불순물상들이 많이 나타나는 문제점들을 보이고 있다. 따라서, 세라믹 상태의 고온초전도체에 금속 또는 금속물질을 혼합시켰을 때, 다양한 물성특성들이 나타나고 있다[20-23].

특히, 높은 임계전류밀도를 유지시키는 것과 초전도 특성의 열화에 대한 안정성은 산화물 고온초전도체를 선재로 실용화시키는데 매우 중요하다. 이에 따라, 전류밀도의 증가와 입자들의 크기를 향상시키기 위해 MgO 금속산화물을 산화물 고온초전도체에 소량 혼합시키는 연구들이 진행되어져 왔다[31-33]. 그러나, MgO를 30 wt% 이상 다량 혼합하여 혼합된 MgO들에 대한 초전도 입자들의 안정성 및 미세구조에 대한 연구는 거의 진행되어져 있지 않다.

본 연구에서는 세라믹 상태인 산화물 고온초전도체의 기계적 강도를 개선시키고, 혼합되는 금속산화물들에 의한 불순물상들의 생성을 억제하기 위해, 하소 단계 전에 산화물 고온초전도체 합성물질들과 치환 또는 혼합하는 금속물질들을 동시에 혼합하여 하소, 소결시킨 다른 실험들과는 달리, 먼저 Bi계 110 K 단일상의 산화물 고온초전도체를 합성한 후, 이들의 Bi계 산화물 고온초전도체에 MgO 금속산화물을 혼합시켜 Mg-Bi계 초전도체 복합체의 시편을 합성하였다. 이에 따라, MgO 금속산화물들을 30 wt% 까지 혼합시킬 수 있었으며, 이들 시편들에 대하여 MgO가 산화물 고온초전도체에 첨가되어 최종 소결될 때 고온초전도체 입자들의 안정성과 표면의 미세구조에 따른 전이온도 (T_c) 등의 초전도 특성의 변화를 조사하였다.

2. 실험 방법

Bi계 산화물 고온초전도체에 MgO 금속산화물을 혼합하여 시료를 소결 시킬 때, 형성되어질 수 있는 불순물들과 다른 상들을 최대한 억제시키기 위하여, Bi계 산화물 고온초전도체는 거의 110 K 단일상을 나타내는 초전도물질을 사용하였다. Bi계 110 K 단일상의 초전도체는 Bi_{1.84}Pb_{0.34}Sr_{1.91}Ca_{2.03}Cu_{3.06}O_{10- σ} 의 출발조성비로 99.99 %의 순도를 갖는 Bi₂O₃, PbO, SrCO₃, CaCO₃, CuO 분말 시약을 사용하여 고상반응법으로 합성하였다. 위의 출발조성비로 각 시약을 섞어 3시간 이상 잘 혼합시킨 후, 0.8 g 씩 성형기에 넣어 압축기로 600 kg/cm²의 압력으로 10분간 지속시켜 시편 형태로 제작하였다. 그 후 시편을 보트 위에 놓은 후 공기 분위기 상태 전기로에서 840 °C로 24시간 유지시킨 후

로냉시켰다. 이 시편을 다시 분말 상태로 만들어 1시간 이상 잘 섞은 후 성형기로 압축시켜 시편 형태로 만들어, 공기 분위기 상태 전기로에서 853 °C로 110 시간 2차 소결 시킨 후, 상온으로 24시간 이상 서서히 로냉시켰다. 이렇게 합성된 Bi계 초전도 물질을 분말 X-선 회절상을 관찰하여 110 K 상의 피크들만이 관찰되어지는 시편들을 선별하였다. 그 후, 110 K 단일상의 피크들만을 나타내는 시편들을 다시 분말 상태로 만든 후, MgO 분말을 5 wt%에서 30 wt%의 각 비율로 섞은 후 1시간 이상 잘 혼합하였다. 혼합된 시료를 성형기 속에 넣어 압축기로 시편 형태로 만든 후 MgO 분말의 혼합 비율에 따라 820~860 °C로 온도를 변화시켜 최종 소결시켰다. 시편의 결정구조는 분말 X-선 회절상으로 확인하였다. 측정조건은 tube voltage 40 kV, current 20 mA이었으며, 사용한 타겟은 Cu이며 $k\alpha$ 선을 Ni-filter를 거쳐 시료에 조사시켰다. 합성된 시편의 입자들의 상태를 알아보기 위해 SEM 관찰을 하였다. 또한, 혼합된 MgO의 표면 분포상태를 알아보기 위해 EDS로 각각의 원자들에 대한 mapping image를 관찰하였다. 초전도특성은 통상의 직류 4 단자법에 의한 전기저항의 온도 의존성(R-T)을 측정하였다. 이때, 전극은 In을 이용하여 Au wire를 접촉시켜 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 MgO가 5 wt% 혼합된 시편을 860~835 °C의 온도 범위에서 최종 소결시킨 시편들의 X-선 회절상의 결과이다. 그림 1(A)는 MgO가 전혀 혼합되지 않은 시편의 X-선 회절상으로, 규명되지 않은 피크들이 소량 포함되어 있지만 대부분 110 K 상들만을 나타내고 있다[28]. 그러나, MgO가 5 wt% 혼합된 시편들은 그림 1(B, C, D)에서와 같이 $2\theta=36.93$, MgO(111), $2\theta=42.92$, MgO(200), $2\theta=62.28$ 에서 MgO(220) 피크들이 나타나며, 일부 2212상의 피크들이 나타남을 알 수 있었다.

그림 2는 MgO가 10 wt% 혼합된 시편들을 845~835 °C의 온도 범위에서 최종 소결시킨 시편들의 X-선 회절상의 결과이다. 2212상들의 비율이 MgO가 5 wt% 혼합된 시편들 보다 증가하였으며, MgO(111) 피크의 강도는 거의 변화가 없었으나 MgO(200), MgO(220) 피크의 강도는 증가하는 경향을 보였다. 또한, 845 °C에서 소결시킨 시편은 Mg(002) 피크가 나타남을 알 수 있었다.

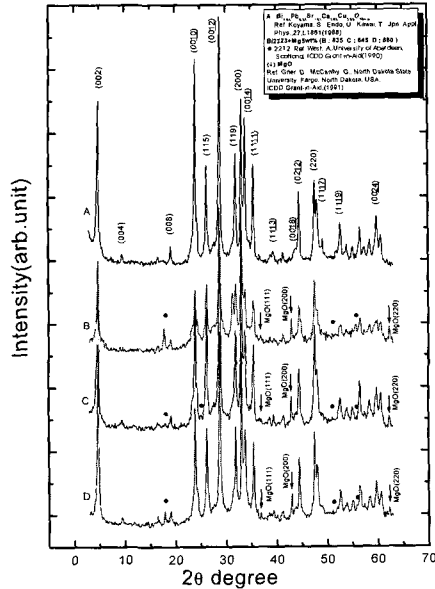


그림 1. MgO가 5 wt% 혼합된 시편의 최종소결 온도에 따른 X-선 회절상.

Fig. 1. The X-ray powder diffraction pattern of sintered samples with the 5 wt% MgO additive at various temperatures.

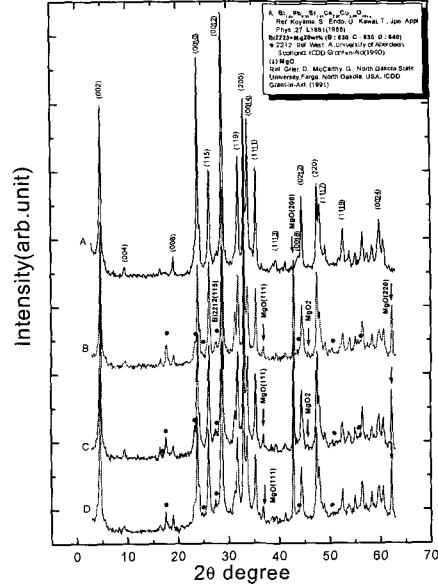


그림 3. MgO가 20 wt% 혼합된 시편의 최종소결 온도에 따른 X-선 회절상.

Fig. 3. The X-ray powder diffraction pattern of sintered samples with the 20 wt% MgO additive at various temperatures.

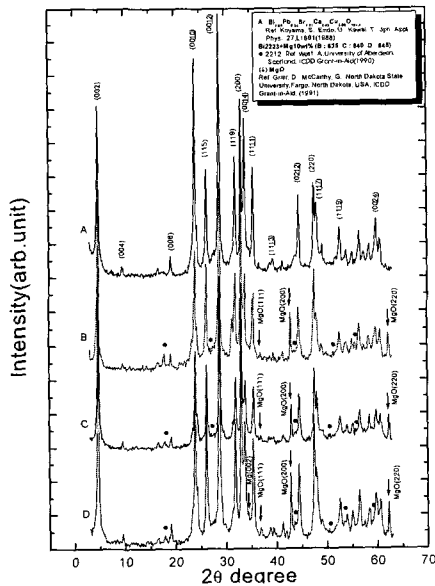


그림 2. MgO가 10 wt% 혼합된 시편의 최종소결 온도에 따른 X-선 회절상.

Fig. 2. The X-ray powder diffraction pattern of sintered samples with the 10 wt% MgO additive at various temperatures.

그림 3은 MgO가 20 wt% 혼합된 시편들을 840~830 °C의 온도 범위에서 최종 소결시킨 시편들의 X-선 회절상의 결과이다. 2212상의 비율은 MgO가 10 wt% 혼합된 시편들과 거의 같은 경향을 보였으나, MgO(111), MgO(220), MgO(220) 피크들의 강도가 증가하였고, 830, 835 °C에서 최종 소결된 시편들에서는 MgO₂ 피크가 나타남을 알 수 있었다. 또한, 시편 내의 2212상의 비율을 판단할 수 있는 2212상의 (115) 피크가 나타남을 알 수 있었다.

그림 4는 MgO가 30 wt% 혼합된 시편들을 840~820 °C 온도 범위에서 최종 소결시킨 시편들의 X-선 회절상의 결과이다. MgO가 20 wt% 혼합된 시편들보다 2212상 피크들의 개수가 많아졌으며, 2212상의 (115) 피크의 강도가 증가되었다. 또한, MgO(111), MgO(220), MgO(220) 피크들의 강도가 증가하였으며, 840 °C에서 최종 소결된 시편에서는 MgO(511) 피크가 나타남을 알 수 있었다.

그림 5~8은 MgO가 5 wt%~30 wt% 혼합된 시편들에 대한 전기저항의 온도의존성(R-T)을 측정된 결과들을 나타내고 있다. 그림 5(A)는 MgO가 전혀 혼합되지 않은 시편의 전이온도곡선을 나

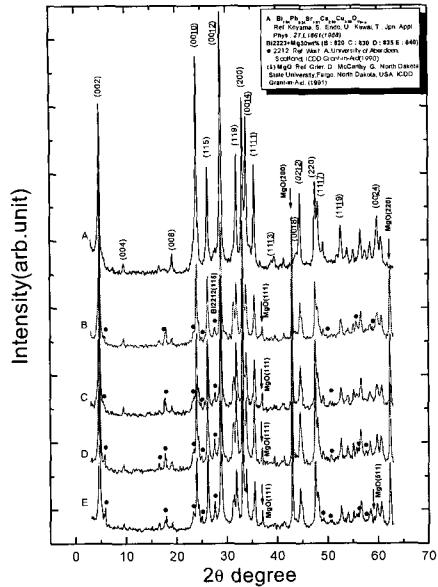


그림 4. MgO가 30 wt% 혼합된 시편의 최종소결 온도에 따른 X-선 회절상.

Fig. 4. The X-ray powder diffraction pattern of sintered samples with the 30 wt% MgO additive at various temperatures.

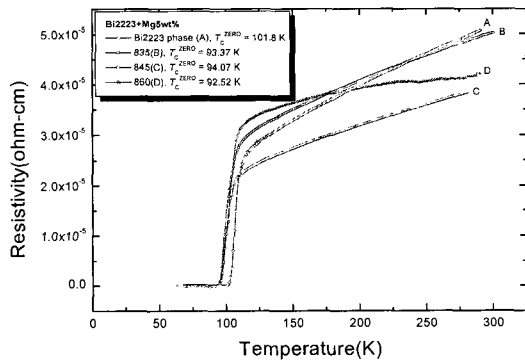


그림 5. MgO가 5 wt% 혼합된 시편의 최종소결 온도에 따른 전이온도 곡선.

Fig. 5. Temperature dependence of electrical resistivity of sintered samples with the 5 wt% MgO additive at various temperatures.

타내고 있다. T_c^{zero} 는 101.8 K를 나타냈으며, 2223상의 전형적인 매끄러운 one step의 경향을 보이고 있음을 알 수 있었다. 그림 5(B~D)는 835 °C

와 860 °C에서 최종 소결된 MgO가 5 wt% 혼합된 시편들의 전이온도 곡선을 나타내고 있다. T_c^{zero} 는 94.07~92.52 K를 나타내었다. 또한, 835와 845 °C에서 소결된 시편들의 전이온도곡선들은 매끄러운 one step의 곡선을 보였다. 그러나 860 °C에서 소결된 시편의 전이온도 곡선들은 굴곡이 매우 작지만 two step의 형태를 나타내었다. 그리고, 835 °C와 845 °C에서 소결된 시편들의 T_c^{zero} 와 T_c^{on} 사이의 ΔK 는 19.99, 18.99 K를 나타내었다.

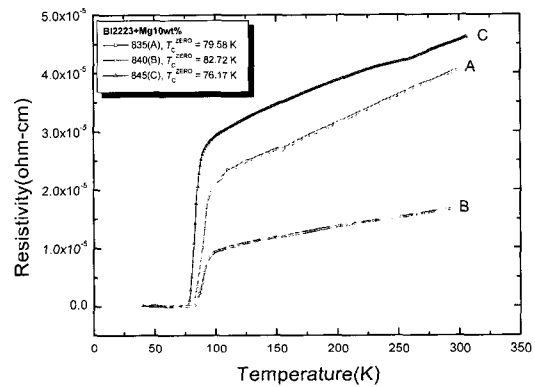


그림 6. MgO가 10 wt% 혼합된 시편의 최종소결 온도에 따른 전이온도 곡선.

Fig. 6. Temperature dependence of electrical resistivity of sintered samples with the 10 wt% MgO additive at various temperatures.

그림 6은 835~845 °C에서 최종 소결된 MgO가 10 wt% 혼합된 시편들의 전이온도곡선이다. T_c^{zero} 는 76.17~82.72 K를 나타내었고, 시편들의 전이온도곡선들은 매끄러운 one step의 곡선을 보였다. ΔK 는 17.28~19.02 K로 MgO가 5 wt% 혼합된 시편들 중 최종 소결온도가 835~845 °C인 시편들과 거의 같은 경향을 보였다.

그림 7은 820~840 °C에서 최종 소결된 MgO가 20 wt% 혼합된 시편들의 전이온도곡선을 나타내고 있다. T_c^{zero} 는 65.89~77.80 K를 나타내었고, 시편들의 전이온도곡선들은 굴곡이 매우 작지만, 모든 소결온도에서 two step의 곡선을 보였다.

그림 8은 820~840 °C에서 최종 소결된 MgO가 30 wt% 혼합된 시편들의 전이온도 곡선을 나타내고 있다. T_c^{zero} 는 42.07~51.40 K로 급격하게 감소되었다. 이 결과는 그림 4의 X-선 회절상에서 시편내의 2212상의 피크들의 개수와 MgO 관련 피크

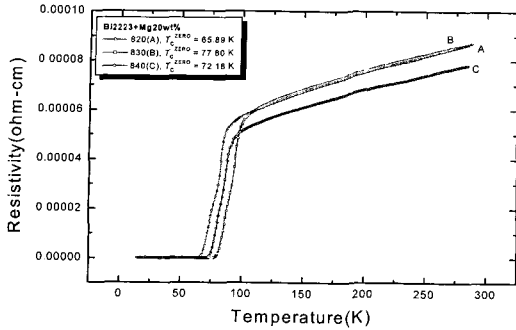


그림 7. MgO가 20 wt% 혼합된 시편의 최종소결온도에 따른 전이온도 곡선.

Fig. 7. Temperature dependence of electrical resistivity of sintered samples with the 20 wt% MgO additive at various temperatures.

들의 강도가 MgO가 10 wt%와 20 wt% 혼합된 시편들보다는 더 증가하며, 특히, 2212상의 (115) 피크의 강도는 MgO가 20 wt% 혼합된 시편들보다는 더 증가하는 경향을 보이는 것 때문이라 생각된다. 또한, 시편들의 전이온도 곡선들은 모든 소결온도에서 MgO가 10 wt% 혼합된 시편들과는 다르게 약간의 굴곡을 가진 two step의 곡선을 보였다.

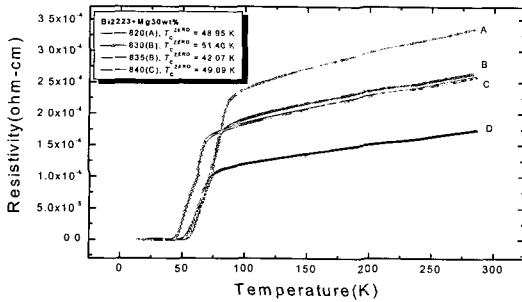
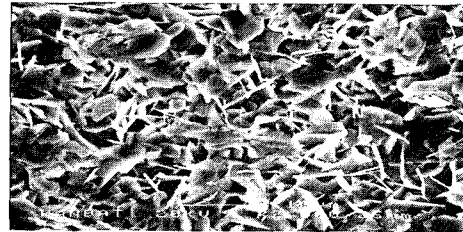


그림 8. MgO가 30 wt% 혼합된 시편의 최종소결온도에 따른 전이온도 곡선.

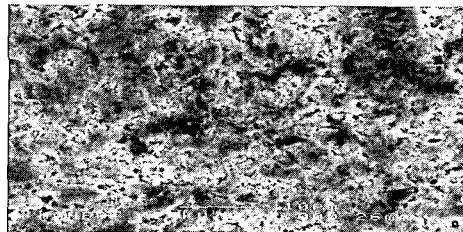
Fig. 8. Temperature dependence of electrical resistivity of sintered samples with the 30 wt% MgO additive at various temperatures.

그림 9는 MgO가 5 wt% 혼합된 시편을 860~835 °C의 온도 범위에서 최종 소결시킨 시편들의 표면에 대한 각각의 SEM사진 이다. 그림 9(A)는

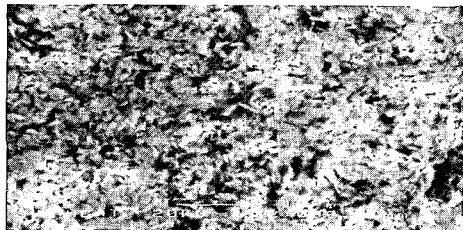
MgO가 전혀 포함되어지지 않은 2223상의 SEM사진 결과로서 초전도 세라믹물질의 전형적인 미세구조를 나타내고 있다. 그림 9(B~D)는 MgO가 5 wt% 혼합되어진 시편의 SEM사진 결과이다. 시편(B), (C)는 2223상의 SEM사진 (A)에 비해 입자들이 전체적으로 치밀화되는 것을 알 수 있었다. 그러나, 시편 표면에서 입자들이 치밀화되면 ΔK 가 감소되는 경향을 보여야 하나[29-30], 시편(B), (C)의 ΔK 는 19.99, 19.59 K로 2223상의 시편(A)의 ΔK 17.28 K 보다는 약간 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 그림 1의 X-선 회절상에서 시편(B), (C)에 2212상들이 나타나는 결과 때문에 생긴 T_c^{zero} 의 감소 때문이라 생각되어진다. 그러나, 860 °C에서 최종 소결된 시편(D)의 SEM사진 결과는 MgO가 5 wt% 혼합되어졌음에도 표면의 상태가 시편(B), (C) 보다는 시편(A)의 결과와 비슷한 형태를 나타내었다. 이는 최종 소결온도가 시편(B), (C)보다 25~15 °C 이상 높아 혼합되어진 MgO가 표면의 입자를 치밀화시키는데 영향을 크게 미치지 못한 것으로 생각되어진다. 그러나, 시편(A) 보다는 입자의 크기가 증가했음을 알 수 있었다.



(A) Bi2223, 101.8 K



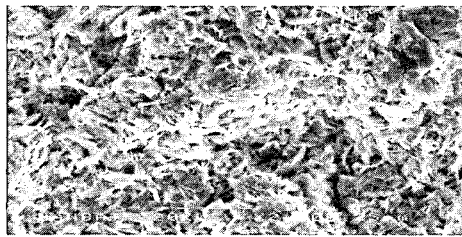
(B) Bi2223+Mg5wt%, 835°C, 93.37 K



(C) Bi2223+Mg5wt%, 845°C, 94.07 K



(D) Bi2223+Mg5wt%, 860°C, 92.52 K



(E) Bi2223+Mg5wt%, 835°C, cutting 면

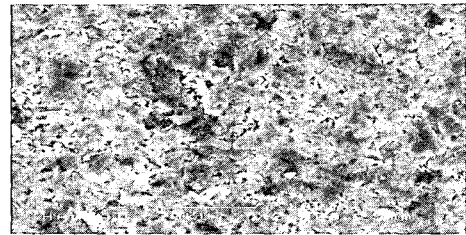
그림 9. MgO가 5 wt% 혼합된 시편의 최종소결 온도에 따른 SEM 사진.

Fig. 9. SEM micrographs of sintered samples with the 5 wt% MgO additive at various temperatures.

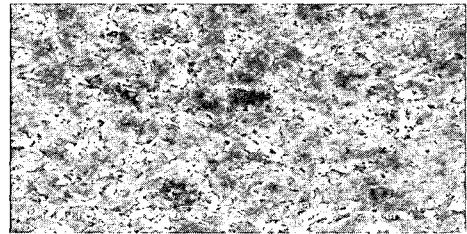
따라서, 860 °C로 최종 소결시킨 시편들에서 MgO는 입자들을 치밀화시키기 보다는 입자들의 크기를 증가시키는데 더 영향을 주는 것으로 생각되어진다. 이에 따라 ΔK 가 24.0 K로 증가되어지는 것이라 생각된다. 그림 9(E)는 시편(B)를 편평한 넓은 면에 대해 수직으로 자른 단면의 SEM사진 결과이다. 이 결과들도 시편(A)의 SEM사진 결과와는 전혀 다르게 입자들이 치밀해지는 것을 알 수 있었다. 그러므로, 시편(B)와 (C)는 표면 뿐 만 아니라 시편 내부의 입자들까지 전체적으로 치밀화되어지는 것을 알 수 있었다.

그림 10은 MgO가 10 wt% 혼합된 시편을 835~845 °C의 온도범위에서 최종 소결시킨 시편들의 표면에 대한 SEM사진이다. 표면 입자들이 치밀화되는 정도들은 시편들의 최종 소결온도에 거의 영향을 받지 않음을 알 수 있었다. 또한, MgO가 5 wt% 혼합된 시편들과 SEM사진 결과가 거의 같았으며, 이에 따라, ΔK 가 17.28~19.02 K로 MgO가 5 wt% 혼합된 시편들과 거의 같은 경향을 나타내었다. 그러나, T_c^{zero} 는 76.17~82.72 K로 MgO가 5 wt% 혼합된 시편들보다 현저하게 낮아짐을 알 수 있었다. 이는 그림 2의 시편들에 대한

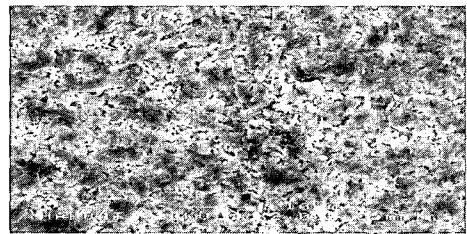
X-선 회절상 결과에서 2212상의 비율이 MgO가 5 wt% 혼합된 시편들 보다 증가하는 것에 따른 T_c^{zero} 의 감소 때문이라 생각되어진다.



(A) Bi2223+Mg10wt%, 835°C, 79.58 K



(B) Bi2223+Mg10wt%, 840°C, 82.72 K

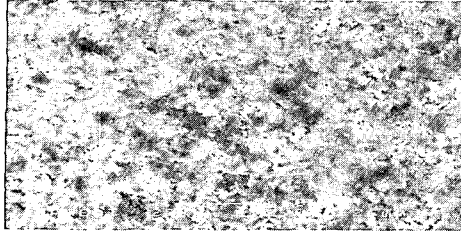


(C) Bi2223+Mg10 wt%, 845 °C, 76.17 K

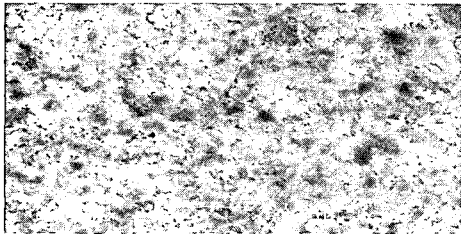
그림 10. MgO가 10 wt% 혼합된 시편의 최종소결 온도에 따른 SEM 사진.

Fig. 10. SEM micrographs of sintered samples with the 10 wt% MgO additive at various temperatures.

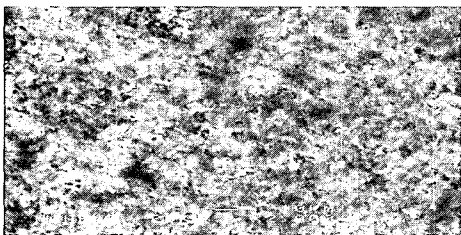
그림 11은 MgO가 20 wt% 혼합된 시편을 820~840 °C의 온도 범위에서 최종 소결시킨 시편들의 표면에 대한 SEM사진이다. 표면 입자들이 치밀화되는 경향은 시편들의 최종 소결온도에 거의 영향을 받지 않음을 알 수 있었다. 또한, MgO가 10 wt% 혼합된 시편들과 SEM사진의 결과가 거의 같음을 알 수 있었다. 그러나, 그림 7의 전이임계온도의 곡선들은 MgO가 5~10 wt% 혼합된 시편들의 전이임계온도곡선들과는 다르게 굴곡이 매우 작기



(A) Bi2223+Mg20 wt%, 820 °C, 65.89 K



(B) Bi2223+Mg20 wt%, 830 °C, 77.8 K



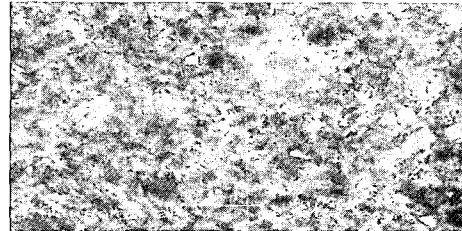
(C) Bi2223+Mg20 wt%, 840 °C, 72.18 K

그림 11. MgO가 20 wt% 혼합된 시편의 최종 소결온도에 따른 SEM 사진.

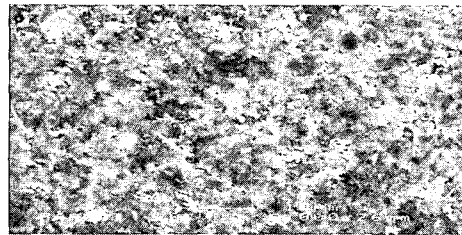
Fig. 11. SEM micrographs of sintered samples with the 20 wt% MgO additive at various temperatures.

는 하지만 모든 소결온도에서 two step의 전이임계온도곡선을 보였다. 이는 그림 3의 X-선 회절상의 결과를 보면 시편 내의 2212상의 피크들의 개수들은 MgO가 10 wt% 혼합된 시편들과 거의 같았으나, MgO 관련 피크들의 강도들이 증가하였고, 특히, 2212상의 (115) 피크가 나타나는 것 때문이라 생각된다.

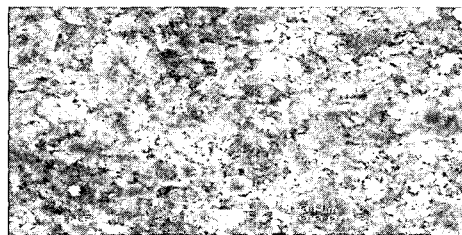
그림 12는 MgO가 30 wt% 혼합된 시편을 820~840 °C의 온도 범위에서 최종 소결 시킨 시편들의 표면에 대한 SEM사진이다. 표면 입자들의 치밀화 정도는 시편들의 최종 소결온도에 거의 영향을 받지 않음을 알 수 있었다. 또한, MgO가 20 wt% 혼합된 시편들과 SEM사진 결과가 거의 같음



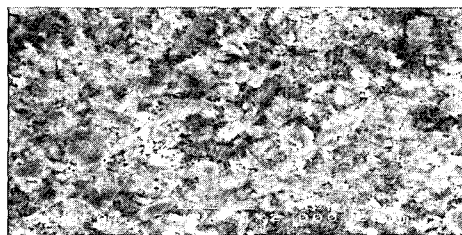
(A) Bi2223+Mg30 wt%, 820 °C, 48.95 K



(B) Bi2223+Mg30 wt%, 830 °C, 51.40 K



(C) Bi2223+Mg30 wt%, 835 °C, 42.07 K



(D) Bi2223+Mg30 wt%, 840 °C, 49.09 K

그림 12. MgO가 30 wt% 혼합된 시편의 최종 소결온도에 따른 SEM 사진.

Fig. 12. SEM micrographs of sintered samples with the 30 wt% MgO additive at various temperatures.

을 알 수 있었다. 그러나, 그림 8에서 보면 전이임계온도곡선들이 모든 소결온도에서 약간의 굴곡을 가진 two step의 전이임계온도곡선을 보였으며, MgO가 20 wt% 혼합된 시편들의 전이임계온도곡선들보다는 two-step의 굴곡이 약간 커지는

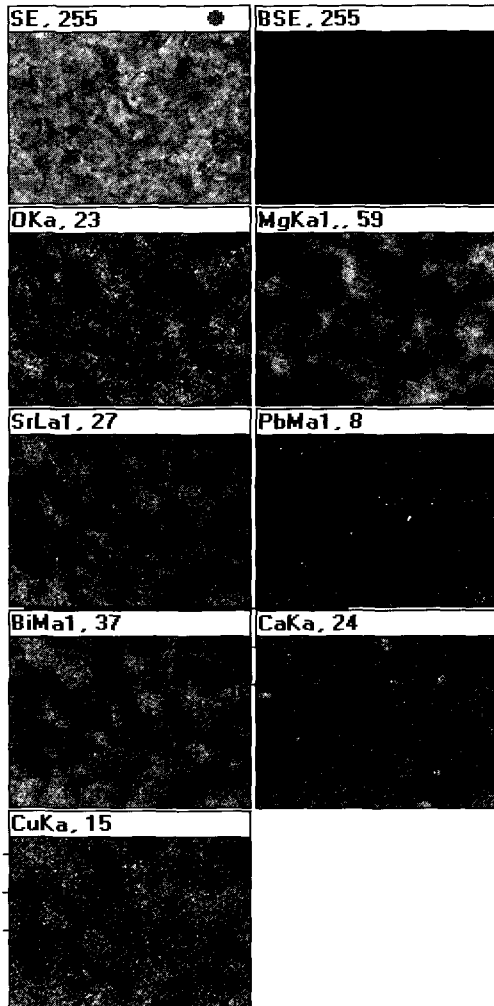


그림 13. 830 °C에서 최종 소결된 MgO가 30 wt% 혼합된 시편의 mapping 이미지.

Fig. 13. Image of mapping of sintered samples with the 30 wt% MgO additive at 830 °C.

것을 알 수 있었다. 이는 그림 4의 X-선 회절상의 결과를 보면 시편 내의 2212상의 피크들의 개수와 MgO 관련 피크들의 강도 및 2212상의 (115) 피크의 강도가 MgO가 20 wt% 혼합된 시편들보다는 증가하는 경향을 보이는 것 때문이라 생각된다. 이에 따라 T_c^{zero} 가 42.07~51.40 K로 현저하게 감소된 것이라 생각된다.

그림 13은 MgO가 30 wt% 혼합된 시편 중 830 °C로 최종 소결시킨 시편의 EDS에 의한 mapping image의 결과이다. 이는 시편의 표면에 X-선을 조

사시킨 후, 표면에 존재하는 각 원자들에서 여기되어 나오는 2차 X-선으로 분석한 표면에 대한 각 원자들의 분포 상태이다. 이 결과에 의하면 혼합된 MgO 들이 시편의 표면에 거의 전체적으로 퍼져서 존재함을 알 수 있었다. 또한, Bi-계 산화물 고온 초전도체를 형성하는 Bi, Sr, Ca, Cu 등의 원자 분포 형태 모양이 거의 같은 형태를 보이는 것으로 보아 초전도 입자들이 여러 부분에 뭉쳐져 있고, 그 주변 및 표면에 MgO가 용융되어져 소결된 것으로 생각되어진다.

4. 결 론

$Bi_{1.84}Pb_{0.34}Sr_{1.91}Ca_{2.03}Cu_{3.06}O_{10+\delta}$ 산화물 고온 초전도체에 MgO를 5 wt%~30 wt% 혼합시켜 Mg-Bi 계 초전도체 복합체의 시편을 합성하였다. 이들 시편들에 대해 X-선 회절상에 의한 결정구조, 4 단자법에 의한 초전도 특성 및 SEM, EDS에 의한 표면의 미세구조 등에 대한 실험결과 다음과 같은 결과들을 얻었다.

1. MgO의 혼합율이 5 wt% 에서 30 wt% 까지, 각각의 MgO 혼합율 마다 시편들에 대한 최종 소결 온도 변화가 시편내에 존재하는 2212 상의 비율에 미치는 영향은 매우 적었다. 그러나, MgO 혼합율이 증가함에 따라 시편들에 2212상의 비율 및 MgO 관련 피크들은 증가하는 경향을 나타내었다. 또한, MgO의 혼합율이 30 wt%인 시편들까지는 2201상은 나타나지 않았다.
2. Bi계 2223 단일상에 MgO를 30 wt% 까지 혼합시킬 수 있었으며, 각각의 혼합율에서 2212상 및 MgO 관련 피크 들만이 나타났을 뿐 다른 불순물 상들은 매우 적게 형성됨을 알 수 있었다.
3. MgO 금속산화물이 5 wt% 혼합되어진 시편들에서 MgO는 시편 표면 입자들을 치밀화시키는 것으로 나타났다. 그러나, 최종 소결온도가 860 °C로 너무 높으면 입자들의 크기는 커지나 치밀화되지는 않는 것으로 나타났다. 또한, 시편 표면이 치밀화됨에도 불구하고 T_c^{zero} 와 T_c^{on} 사이의 ΔK 가 증가되는 결과를 보였다.
4. MgO의 혼합율이 10 wt% 까지는 시편 표면을 치밀화시키는 것으로 나타났다. 그러나, MgO 혼합율이 30 wt%인 경우는 표면의 치밀화는 향상되었으나 입자의 연결 및 경계가 불명료해지는 결과를 보였다.
5. MgO의 혼합율이 증가됨에 따라 전이임계온도 T_c^{zero} 는 감소되는 경향을 보였다. 이는 혼합된

MgO에 의해 시편 내의 2212상이 형성되는 결과 때문이라 생각된다. 또한, MgO의 혼합비율이 10 wt% 까지는 전이임계온도 곡선이 매끄러운 one step의 경향을 보였으나, MgO의 혼합비율이 30 wt% 에서는 약간의 굴곡을 갖는 two step의 형태를 보였다.

6. EDS mapping image의 관찰결과, 혼합되어진 MgO 들이 시편의 표면에 거의 전체적으로 퍼져서 존재하는 결과를 보였다.

$\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_{10-\delta}$ 의 산화물 고온초전도체에 MgO의 금속산화물을 혼합한 본 실험의 연구 결과들은 고온초전도체가 최상의 전류운반 능력을 갖게 하고, 세라믹 상태인 고온초전도 물질들의 역학적 성질을 향상시키기 위한 연구들에 응용되어질 수 있으리라 생각되어진다.

참고 문헌

- [1] M. A. Beno, L. Soderholm, D. W. Capone II, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen, J. D. Grace, I. K. Schuller, and C. U. Segre and K. Zhang, "Structure of the single-phase high-temperature superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 51, No. 1, p. 57, 1987.
- [2] S. Ko. yama, U. Endo, and T. Kawai, "Preparation of single 110 K phase of the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O superconductor," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 27, No. 10, p. L1861, 1988.
- [3] P. V. P. S. S. Sastry, J. V. Yakhmi, and R. M. Iyer, "Towards the synthesis of the single-phase Bi-2223 superconductor from stoichiometric $(\text{Bi,Pb})_2\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ compositions," *Physica C*, Vol. 161, No. 5&6, p. 656, 1989.
- [4] F. Shi, T. S. Rong, S. Z. Zhou, X. F. Wu, J. Du, Z. H. Shi, C. G. Cui, R. Y. Jin, J. L. Zhang, Q. Z. Ran, and N. C. Shi, "Preparation Process, Crystal Structure, and Physical properties of the 110-K Single-phase Pb-Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconductor," *Phys. Rev. B*, Vol. 41, No. 10-A, p. 6541, 1990.
- [5] K. W. Hyung, S. H. Park, D. W. Lee, T. J. Han, B. S. Choi, and C. E. Kim, "The effect of sintering time on the stabilization of the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O superconducting phase," *Journal of the Korean Ceramic Society*, Vol. 29, No. 2, p. 95, 1992.
- [6] T. Kawai, T. Horiuchi, K. Mitsui, K. Ogura, S. Takagi, and S. Kawai, "Effect of alkaline metal substitutions to Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductor," *Physica C*, Vol. 161, No. 5&6, p. 561, 1989.
- [7] A. K. Sarkar, I. Maartense, and T. L. Peterson, "Limit of superconductivity in silver/superconductor metal-matrix composites prepared with Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Ceramic powders," *J. Mater. Res.*, Vol. 7, No. 7, p. 1672, 1992.
- [8] S. Reich and V. M. Nabutovsky, "Investigation of connectivity in silver-ceramic superconductor composites by their field screening property," *J. Appl. Phys.*, Vol. 68, No. 2, p. 68, 1990.
- [9] S. Reich and I. Felner, "Nonrandom ceramic superconductor-metal composites," *J. Appl. Phys.*, Vol. 67, No. 1, p. 388, 1990.
- [10] K. Nomura, T. Sasaoka, J. Sato, and S. Kuma, "Influence of Ag-Au and Ag-Cu alloys on $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ superconductor," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 64, No. 1, p. 112, 1994.
- [11] J. Maeda, T. Izumi, and Y. Shiohara, "Reaction between YBCO/Ag superconductor and melted silver," *Supercond. Sci. Technol.*, Vol. 12, p. 45, 1999.
- [12] A. Sobha, R. P. Aloysius, P. Guruswamy, K. G. K. Warriar, and U. Syamaprasad, "Effect of Ag, Ag_2O and AgNO_3 addition in (Bi,Pb)-2223/Ag Powder-in-tube tapes," *Physica C*, Vol. 316, p. 63, 1999.
- [13] T. A. Deis, M. Lelovic, N. G. Eror, and U. Balachandran, "Effect of Ag doping on structure and critical temperature of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ superconductors," *Applied Superconductivity*, Vol. 6, No. 6, p. 279, 1998.
- [14] L. Jiang, Y. Sun, X. Wan, K. Wang, G. Xu, X. Chen, K. Ruan, and J. Du, "Improvement of formation and superconductivity of the $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ silver-sheathed tape with B_2O_3 addition," *Physica C*, Vol. 300, p. 61, 1998.
- [15] M. Ishizuka, Y. Tanaka, T. Hashimoto, and H. Maeda, "Influences of Cu composition and sintering condition in Bi-2223 tapes using Ag-Cu alloy sheath doped with Ti, Zr or Hf," *Physica C*, Vol. 290, p. 265, 1997.
- [16] Min Soo Lee and Ki Young Song, "Effect of

- Nd substitution for Ca site in the 110 K phase of (Bi, Pb)-Sr-Ca-Cu-O superconductors", *Supercond. Sci. Technol.*, Vol. 15, p. 851, 2002.
- [17] M. Y. Song, "Variation in the kind of formed superconducting oxide and microstructure with heat-treatment temperature in Yb-Ba-Cu-Ag ribbons", *Journal of the Korean Ceramic Society*, Vol. 35, No. 1, p. 79, 1992.
- [18] M. S. Lee, S. Y. Song, C. Y. Lee, K. Y. Song, and B. S. Choi, "Effect of Na substitution for the Ca Site in the $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8-y}$ superconductors", *Journal of the Korean Ceramic Society*, Vol. 35, No. 10, p. 1007, 1997.
- [19] N. N. Merchant, D. J. Miller, and V. A. Maroni, "Phase stability and grain growth in an Ag/Bi-2223 composite conductor prepared using fine-grained Bi-2223 as a precursor," *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, Vol. 9 No. 2, p. 2545, 1999.
- [20] X. Y. Lu, A. Nagata, K. Sugawara, and S. Kamada, "Grain alignment and critical current densities of (Bi,Pb)-2223 phase in the partial-melting and sintering process", *Supercond. Sci. Technol.*, Vol. 12, p. 1098, 1999.
- [21] K. Yoshida, Y. Sano, and Y. Tomil, "Precipitation of Impurity Phase and its Effect on the Intergrain Conducting Properties of Ag-doped Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O", *Supercond. Sci. Technol.*, Vol. 8, p. 329, 1995.
- [22] N. Hirano and S. Nagaya, "Ag doping on the microstructure and properties of unidirectional Grown Y-Ba-Cu-O superconductors," *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, Vol. 5 No. 2, p. 1564 1995.
- [23] A. Otto, L. J. Masur, C. Craven, D. Daly, E. R. Podtburg, and J. Scriber, "Progress towards a long length metallic precursor process for multifilament Bi-2223 composite superconductors," *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, Vol. 5, No. 2, p. 1154, 1995.
- [24] S. kao, Ahmed El-Hamalawy, and K. Y. Simon Ng, "Effect of silver on the phase Formation of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Superconductors," *J. Superconductivity*, Vol. 5, No. 3, p. 301, 1992.
- [25] W. Wong-Ng and L. P. Cook, "Effect of Po_2 and Ag on the Phase Formation of the Bi(Pb)-2223 Superconductor," *J. Matter. Res.*, Vol. 14, No. 5, p. 1695, 1999.
- [26] Y. H. Kao, Y. D. Yao L. Y. Jang, F. Xu, A. Krol, L. W. Song, and C. J. Sher, "Effect of silver doping in the high- T_c superconductor system Y-Ba-Cu-O," *J. Appl. Phys.*, Vol. 67, No. 1, p. 353, 1990.
- [27] M. Muralidhar, K. Nanda Kishore, S. Satyavathi, O. Pena, and V. Hari Babu, "A.C. and D. C. Susceptibility Studies on Silver-doped BPSCCO(2223) Superconductors," *Mater. Sci. B*, Vol. 26, p. 151, 1994.
- [28] S. Koyama, U. Endo, and T. Kawai, "Preparation of single 110 K phase of the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O superconductor", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 27, No. 10, p. L1861, 1988.
- [29] Y. Nagal and K. Tsuru, "Improvement of surface flatness on BiSrCaCuO film," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 28, p. L1907, 1988.
- [30] N. Murayama, E. Sudo, M. Awano, K. Kani, and Y. Torii, "densification and grain-orientation of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O superconductor by hot pressing," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 27, p. L1856, 1988.
- [31] E. bruneel, F. Persyn, and S. Hoste, "Mechanical and superconducting properties of BiPbSrCaCuO-PE and BiPbSrCaCuO-MgO composites," *Supercond. Sci. Technol.*, Vol. 11, p. 88, 1998.
- [32] B. A. Glowacki, A. Gilewski, K. Rogacki, A. Kursumovic, J. E. Evetts, H. Jones, R. Henson, and O. Tsukamoto, "Characterisation of an optimised high current MgO/ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8.21}$ composite conductor using pulsed transport currents with pulsed magnetic fields," *Physica C*, Vol. 384, p. 205, 2003.
- [33] X. Y. Lu, A. Nagata, D. Kamio, K. Sugawara, S. Kamada, K. Watanabe, and S. Hanada, "Effect of MgO content on the formation and superconducting properties of (Bi,Pb)-2223 phase in the partial-melting and sintering process," *Physica C*, Vol. 357-360, p. 828, 2001.