

Ag와 Au가 혼합된 $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_{10+6}$ 산화물 고온초전도체의 초전도특성

論文

52C-6-3

Composite Effect of Ag and Au in the $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_{10+6}$ (110 K Phase) High- T_c Superconductor

李珉洙*
(Min-Soo Lee)

Abstract - $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_{10+6}$ High T_c superconductors containing Ag and Au as an additive were fabricated by a solid-state reaction method. The superconducting properties, such as the structural characteristics, the critical temperatures, the grain size and the image of mapping on the surface were investigated. Samples with Ag and Au of 50 wt% each were sintered at various temperature (820~850°C). The structural characteristics, the microstructure of surface and the critical temperature with respect to the each samples were analyzed by XRD and SEM, EDS and four-probe method respectively. The critical temperature showed the result which the Ag additive samples are higher than Au additive samples. The microstructure of the surface showed the tendency which the Ag additive samples become more minuteness than Au additive samples.

Key Words : High- T_c , Bi-Sr-Ca-Cu-O, Microstructure, EDS

1. 서 론

지금까지 합성되어진 고온초전도체들은 산화물들을 혼합하여 소결시킨 세라믹 물질들이다. 그러므로 세라믹 자체의 특성에 의해 유연성과 굽힘성 등의 기계적 성질이 나빠, 초전도 선재나 테이프 등의 실제 응용에 많은 제한을 받고 있다. 또한, 산화물 고온초전도체들은 높은 비등방성과 비 균질성의 미세구조를 가지고 있기 때문에 물리적, 화학적으로 안정된 고온초전도체를 합성하기 위해서 여러 번의 정교한 열처리 등의 과정을 거쳐야한다[1-4].

즉, 산화물 고온초전도체의 기계적 및 전기적 특성은 산화물 고온초전도체의 미세구조와 밀접한 관계를 가지고 있으므로, 고온초전도 기술을 전력분야에 응용하기 위한 선재의 제작 시, Ag 튜브 안에 장입되는 산화물 고온초전도체들의 미세구조와 이들 성질들과의 관계를 밝히는 것은 매우 중요하다. 또한, 수 백 또는 수 km급의 장선 제조 시에는 초전도 선재 튜브 안에 한번에 장입되는 원료분말이 수 백 그램에서 수 킬로그램까지 들어가므로, 튜브 안에 장입되는 초전도 precursor 분체의 순도 및 조성의 균일성이 매우 중요하다. 따라서, 우수한 초전도 특성을 갖는 장선재를 제조하기 위해서는 초전도 precursor 분체의 제조방법 및 공정의 최적화가 요구되어진다. 따라서, Ag 튜브 안에 충전되어지는 최상의 초전도 precursor 분체를 합성하기 위해 피복재 내 초전도체의 충전율, Bi계 2223 상의 부피분율, 입자

의 크기, 입자의 연결성, flux-pinning center의 유무 등에 대한 많은 연구들이 진행되어져 왔다[5-11]. 특히, 세라믹 물질인 산화물 고온초전도체가 최상의 전류운반능력을 갖게 하고, 기계적 성질을 향상시키기 위해 산화물 고온초전도체에 다양한 금속물질을 혼합하여 높은 온도로 하소, 소결시키는 방법들이 많이 연구되어져 왔다[12-17]. 그러나, 금속이 혼합되어진 초전도체는 시료 합성 시 열처리 등의 여러 합성조건에 따라, 시료 안의 입자 및 입계들의 상태가 달라지기 때문에, 초전도성이 다양한 변화를 나타내고 있다[19-22]. 그러나, 지금까지 초전도체에 Ag 등의 금속물질을 혼합한 연구들은, 산화물 고온초전도체들에 소량의 금속산화물을 치환하거나 혼합시킨 연구들이 주로 이루어져 왔다[18-22]. 이들의 연구과정을 분석해보면 산화물 고온초전도체의 하소 단계 전에 산화물 고온초전도체 합성에 필요한 산화물들과 금속산화물들을 동시에 혼합하여 하소시킨 후 이들을 다시 다양한 열처리과정을 통해 소결시킴으로써, 복잡한 열처리 과정에도 불구하고 $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$ 나 Ca_2PbO_4 등의 불순물상들이 많이 나타나는 문제점들을 보이고 있다[5, 23-25]. 따라서, 세라믹 상태의 산화물 고온초전도체에 금속물질을 혼합시켰을 때, 다양한 물성 특성들이 나타나고 있다.

특히, Bi계 2223 상은 형성 범위가 좁고 장시간 열처리 과정을 통하여 얻어질 수 있으나, Bi계 2223 상의 형성은도 근처에서 반응이 복잡하고 생성될 수 있는 2차상들이 많으므로 Bi계 2223 상에 금속물질을 혼합하는 공정은 매우 정교한 열처리 과정이 요구되어진다[25].

본 연구에서는 Bi계 고온초전도체에 금속을 혼합 또는 치환하는 지금까지의 실험들과는 달리, Bi계 2223 상의 단일상을 먼저 합성한 후 합성된 단일상의 고온초전도체와 Ag 및

* 正會員 : 한밭대 環境保存防災研究所 理博
接受日字 : 2003年 4月 24日
最終完了 : 2003年 5月 19日

Au 금속분말을 혼합하였다. 이러한 합성 과정에서 적절한 열처리 공정을 거치면 단일상의 초전도 물질과 금속의 반응을 최소화시켜 불순물상이 적게 형성되고, 하소 단계 전에 금속물질을 혼합한 것보다 고온초전도체에 금속 물질의 혼합율을 증가시킬 수 있을 것이라는 생각으로, 먼저 Bi계 2223 상(110 K) 단일상의 고온초전도체를 합성하였다. 그리고, Bi계 110 K 단일상의 산화물 고온초전도체에 Ag와 Au 등의 금속분말을 50 wt% 혼합시켜 (Ag, Au)-Bi계 초전도체 복합체의 시편을 합성하였다. 이들 시편들에 대한 입자들의 크기 및 상태 등의 미세구조와 전이온도(T_c) 등의 초전도 특성의 변화를 조사하였다. 또한, EDS로 mapping 이미지를 관찰하여 시편 표면에서 원자들의 분포 상태를 관찰하였다.

2. 실험방법

Bi계 산화물 고온초전도체에 Ag 금속분말을 혼합하여 시료를 소결 시킬 때, 형성되어질 수 있는 불순물들을 최대한 억제시키기 위하여, Bi계 산화물 고온초전도체는 거의 110 K 단일상을 나타내는 초전도물질을 사용하였다. Bi계 110 K 단일상의 초전도체는 $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_{10.8}$ 의 출발조성비로 99.99 %의 순도를 갖는 Bi_2O_3 , PbO , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO 분말 시약을 사용하여 고상반응법(solid-state reaction)으로 합성하였다. 110 K 단일상의 시료합성은 위의 출발조성비로 각 시약을 섞어 3시간 이상 잘 혼합시킨 후, 0.8 g씩 성형기에 넣어 압축기로 600 kg/cm²의 압력으로 10분간 지속시켜 시편으로 제작하였다. 그 후 시편을 보트 위에 놓은 후 공기 분위기 상태의 전기로에서 840℃로 24시간 유지시킨 후 로냉시켰다. 이 시편을 다시 분말 상태로 만들어 1시간 이상 잘 섞은 후 성형기 안에 넣어 압축시켜 시편 형태로 만들어, 공기 분위기 상태의 전기로에서 853℃로 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, Ag와 Au 금속분말을 50 wt%의 각 비율로 섞은 후 1시간 이상 잘 혼합하였다. 혼합된 시료를 성형기 속에 넣어 압축기로 시편 형태로 만든 후 820~850℃로 온도로 최종 소결시켰다. 시편의 결정구조는 분말 x-선 회절상으로 확인하였다.

측정조건은 tube voltage 40 kV, current 20 mA이었으며, 사용한 target은 Cu 이며 ka 선을 Ni-filter를 거쳐 시료에 조사시켰으며, 슬릿 간격은 DS = 0.5, RS = 0.3, SS = 0.5으로 하였다. 2θ 각은 3°에서 63°까지 측정하였다. 합성된 시편들의 입자 상태를 알아보기 위해 SEM 관찰을 하였다. 초전도특성은 통상의 직류 4 단자법에 의한 전기저항의 온도의존성(R-T)을 측정하였다. 이때, 전극은 In을 이용하여 Au wire를 접촉시켜 사용하였다. 또한, EDS(Energy dispersive X-ray spectrometer)를 이용하여 표면에서 각 원자들의 분포상태를 알아보았다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Ag 금속분말이 50 wt% 혼합된 시편들의 최종 소결온도에 따른 x-선 회절상을 나타내고 있다. 그림 1의 (A)는 Ag 금속분말이 전혀 포함되지 않은 시편의 x-선 회절상으로서 거의 110 K 단일상 피크들만을 나타내고 있다. 그러나, Ag금속분말이 50 wt% 혼합된 시편들은 그림 1의 (B), (C)와 (D)와 같이 $2\theta=38.16^\circ$ 에서 Ag(111) 피크가 강하게 나타나며 일부 Bi계 2212상의 피크 [$2\theta=5.8^\circ(002)$, $17.7^\circ(006)$, $27.5^\circ(115)$, $44.36^\circ(2010, 0210)$] 등이 나타남을 알 수 있었다. 일반적으로 Bi계 산화물 고온초전도체는 합성 시 최종 열처리 조건에 따라, 각종 불순물상 및 Bi계 2223 상과 2212 상들의 비율이 매우 민감하게 변화한다. 그러나, Bi계 110 K 단일상의 시편 분말에 Ag 금속분말을 50 wt% 혼합하여 소결시킨 시편의 경우에는 최종 열처리 온도가 830℃(그림 1의 B)의 시편과 850℃(그림 1의 D)시편이 최종 열처리온도에서 ~20 K의 변화가 있었음에도 불구하고 다른 불순물 상들은 거의 나타나지 않았으며 Ag와 일부의 Bi계 2212 상들의 피크들만이 나타나는 결과를 보였다. 이 결과들은 Bi계 110 K 단일상의 초전도 물질에 Ag를 혼합하여 적절한 열처리 공정을 거쳤기 때문에 혼합된 Ag 들이 초전도 입자들과 거의 반응하지 않고 시편의 표면 또는 내부에 묻쳐져 소결되어졌기 때문이라 생각되어진다.

이는 그림 7의 mapping 이미지에서 Ag 원자의 이미지가 시편 표면의 일부에서 비교적 큰 덩어리 형태의 강한 이미지를 보이는 것으로 확인할 수 있었다. 또한, Ag가 50 wt% 혼합되어짐에 따라 $2\theta=44.36^\circ$ 에서 나타나는 Bi계 2212상의(2010, 0210) 피크의 강도는 강해지는 결과를 보였다.

그림 2는 Au 금속분말이 50 wt% 혼합된 시편을 820℃ (B), 825℃(C), 830℃(D)에서 최종 소결 시킨 시편들의 x-선 회절상을 나타내고 있다. Au가 50 wt% 혼합된 시편들은 Ag가 50 wt% 혼합된 시편들과는 다르게 각 열처리 온도에 따라 Bi계 2212상의 피크들이 많이 나타났으며, $2\theta=17.86^\circ(006)$ 과 $45.22^\circ(1113)$ 에서 $\text{CaSrBiCu}_2\text{O}_x$ 피크들과, $2\theta=29.48^\circ$ 과 29.9° 에서 Bi-2201 피크들이 나타남을 알 수 있었다. 또한, $2\theta=38.18^\circ$ 에서 Au (111) 피크가 강하게 나타났으며, 시편 안의 Bi계 2212 상의 비율을 판단할 수 있는 Bi계 2212상의 (115) 피크의 강도가 Ag가 50 wt% 혼합된 시편들보다 강하게 나타남을 알 수 있었다. 이들의 결과들은 거의 Bi계 2223 단일 상을 보이는 Bi계 산화물 고온초전도체에 Au가 혼합되어짐에 따라 혼합된 Au의 일부가 Bi계 2223 상을 형성하는 원자들의 위치에 일부가 치환되거나 대치되어 Bi계 2212, Bi계 2201, $\text{CaSrBiCu}_2\text{O}_x$ 등의 제 2상들이 형성되어지는 것이라 생각되어진다. 그러나, 아직까지 산화물 고온초전도체의 전도 메커니즘이 완전하게 규명되어져 있지 않고, 산화물 고온초전도체가 세라믹 상태의 미세구조를 갖기 때문에 열처리 과정에서 생성되는 초전도상 및 불순물상에 대한 형성 메커니즘을 완전하게 밝힐 수 없어 Bi계 산화물 고온초전도체에 금속을 혼합하는 실험들은 결과에 대한 정성, 정량적인 결과들만이 보고 되고 있다.

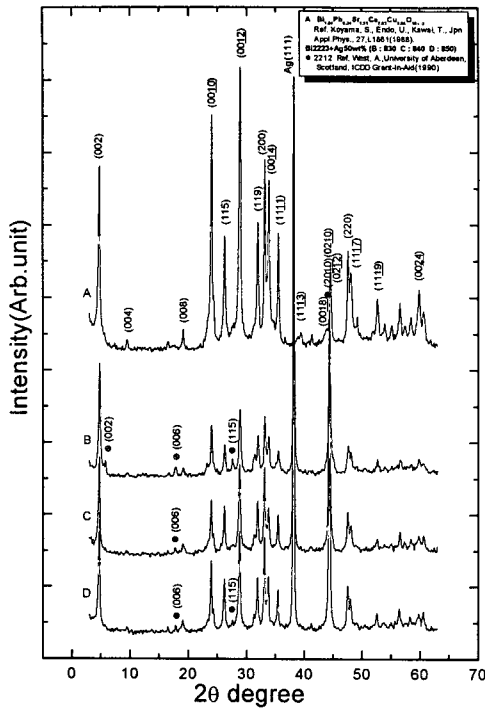


그림 1 Ag가 50 wt% 혼합된 시편의 소결온도에 따른 분말 x-선 회절상. (A) Bi-2223 pure (B) 830 °C에서 최종 열처리 (C) 840 °C에서 최종 열처리 (D) 840 °C에서 최종 열처리, ● 는 2212 상을 나타낸다.

Fig. 1 The X-ray powder diffraction pattern of sintered samples with the 50 wt% Ag additive at various temperatures. (A) Bi-2223 pure (B) 830 °C sintered (C) 840 °C sintered (D) 840 °C sintered, ● denotes the peaks of 2212 phase.

그림 3은 Ag 금속분말이 전혀 포함되지 않은 $T_c^{zero} = 100.78$ K 를 나타내는 Bi계 2223 단일상의 시편에 Ag 금속 분말을 50 wt% 혼합한 시편들의 전기저항의 온도의존성 (R-T)을 측정 한 결과들을 나타내고 있다. 시편들의 최종 소결 온도가 830 °C(A)인 시편의 육색 임계전이온도 T_c^{zero} 는 99 K, 최종 소결 온도가 840 °C(B)인 시편의 T_c^{zero} 는 99.58 K, 최종 소결 온도가 850 °C(C)인 시편의 T_c^{zero} 는 99 K를 나타내었다. 그러나, 최종 소결온도가 20 K 차이가 남에도 Ag가 50 wt% 혼합된 시편들의 T_c^{zero} 는 99 K에서 99.58 K 로 거의 일정한 결과를 나타내었다. 이는 혼합되어진 Ag들이 Bi계 산화물 고온초전도체의 2223 상을 이루는 다른 원소들에 거의 치환이나 대치되어지지 않고 Ag들만이 시편의 여러 부분에 뭉쳐져 소결되어지는 결과 때문이라 생각된다. 이는 그림 1의 x-선 회절상에서 Ag가 50 wt% 혼합된 시편들이 최종 소결온도에 거의 무관하게 약간의 Bi계 2212 상들의 피크들만이 나타나며 다른 불순물상의 피크들은 발견되지 않는 것으로 확인할 수 있었다. 또한, 그림 7에서 840 °C로 최종 소결된 시편을 4000배로 확대한 표면의 EDS에 의한 각 원자들의 mapping 이미지 결과에서 Ag가 시편 표

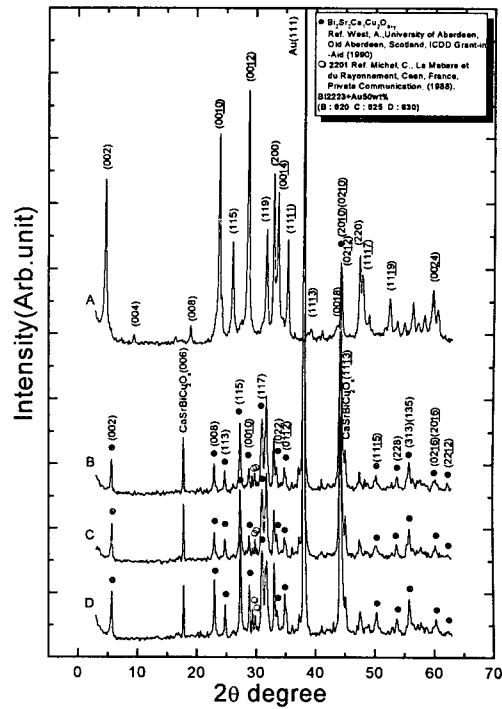


그림 2 Au가 50 wt% 혼합된 시편의 소결온도에 따른 분말 x-선 회절상. (A) Bi-2223 pure (B) 820 °C에서 최종 열처리 (C) 825 °C에서 최종 열처리 (D) 830 °C에서 최종 열처리, ● 2212 상, ○ 2201 상

Fig. 2 The X-ray powder diffraction pattern of sintered samples with the 50 wt% Au additive at various temperatures. (A) Bi-2223 pure (B) 820 °C sintered (C) 825 °C sintered (D) 830 °C sintered, ● denotes the peaks of 2212 phase. ○ denotes the peaks of 2201 phase.

면의 일부에 덩어리져서 뭉쳐져 나타나는 것으로 확인 할 수 있었다. 전이온도곡선도 최종 소결 온도에 무관하게 매끄러운 one-step의 경향을 나타내었다. 이는 혼합된 일부의 Ag들이 표면에서 입자들 사이의 weak link를 향상시키는 결과 때문이라 생각되어진다.

그림 4의 (A)는 Au 금속분말이 50 wt% 혼합된 시편을 820 °C로, (B)는 825 °C로, (C)는 830 °C로 최종 소결한 시편들의 전기저항의 온도의존성(R-T)을 측정 한 결과들이다. 최종 소결온도가 820 °C인 시편(A)의 육색 임계전이온도 2212 상, Bi계 2201 상 및 CaSrBiCu₂O_x 피크들이 나타나는 결과 때문이라 생각되어진다. 또한, Au 혼합의 시편들은 최종 소결 온도에 따른 T_c^{zero} 의 차이가 ~7 K로 Ag가 혼합된 시편들의 0.58 K 더 크게 나타남을 알 수 있었다. 이는 Au가 혼합된 시편들이 최종 열처리 온도에 민감하게 반응함을 의미한다. 전이온도곡선도 Ag가 50 wt% 혼합된 시편들과 다르게 two-step의 경향을 나타내었다. 이들의 결과들도 그림 2의 x-선 회절상의 결과 시편에 Bi계 2212상 피크 등의 제 2상들의 많이 나타나는 것 때문이라 생각되어진다.

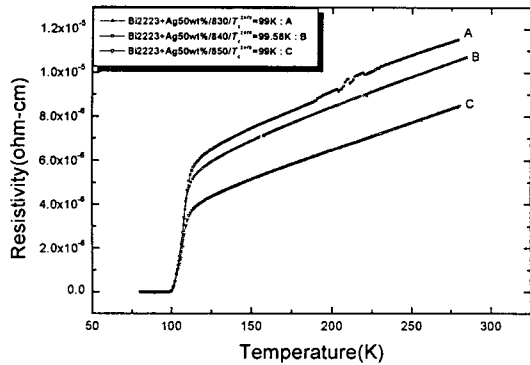


그림 3 Ag가 50 wt% 혼합된 시편의 소결온도에 따른 전기 저항의 온도 의존성. (A) Bi-2223 pure (B) 830 °C에서 최종 열처리 (C) 840 °C에서 최종 열처리 (D) 840 °C에서 최종 열처리

Fig. 3 Temperature dependence of electrical resistivity of sintered samples with the 50 wt% Ag additive at various temperatures. (A) Bi-2223 pure (B) 830 °C sintered (C) 840 °C sintered (D) 840 °C sintered.

T_c^{zero} 는 50.65 K, 최종 소결온도가 825 °C인 시편(B)의 T_c^{zero} 는 57.16 K, 최종 소결온도가 830 °C인 시편(C)의 T_c^{zero} 는 57.07 K를 나타내었다. Au 금속 분말이 50 wt% 혼합된 시편들의 T_c^{zero} 가 Ag 금속분말이 50 wt% 혼합된 시편들보다 ~40 K 정도 낮아지는 것은 그림 2의 x-선 회절상의 결과에서 Au가 혼합되어짐에 따라 시편 안에 Bi계 그림 5는 Ag 금속분말이 50 wt% 혼합된 시편들의 SEM에 의한 표면 관찰의 결과들이다. 그림 5(A)는 Ag가 전혀 포함되지 않은 $Bi_{1.84}Pb_{0.34}Sr_{1.91}Ca_{2.05}Cu_{3.06}O_{10+δ}$ 의 SEM 사진으로 전형적인 산화물 고온초전도체의 미세구조를 나타내고 있다. 그러나 Ag가 50 wt% 혼합된 시편들의 입자들은 Ag가 전혀 포함되지 않은 시편들의 입자들보다 크기가 증가되었으며 보다 치밀화 되는 경향을 보였다. 이는 혼합되어지는 Ag가 flux 물질로 작용하여 입자들의 크기를 증가시키며 치밀화 시키는 것이라 생각된다.

그림 6은 Au 금속분말이 50 wt% 혼합된 시편들의 SEM에 의한 표면 관찰의 결과들이다. Au가 전혀 포함되지 않은 시편들보다 입자들의 크기는 증가하였으나, 입자들의 치밀화는 개선되어지지 않는 경향을 나타내었다. 또한, Ag가 50 wt% 혼합된 시편들보다 입자들의 크기는 더 증가하는 경향을 보였다. 그러나, Ag가 50 wt% 혼합된 시편들이 Au가 50 wt% 혼합된 시편들보다 입자들이 보다 더 치밀화 되는 것을 알 수 있었다. 이들의 결과로 보면 입자들의 크기를 증가시키는 flux 물질로서는 Au가 Ag보다 유리하며, 입자들 사이의 weak link를 향상시키기 위해서는 Ag 금속의 혼합이 더 유리한 것으로 생각된다.

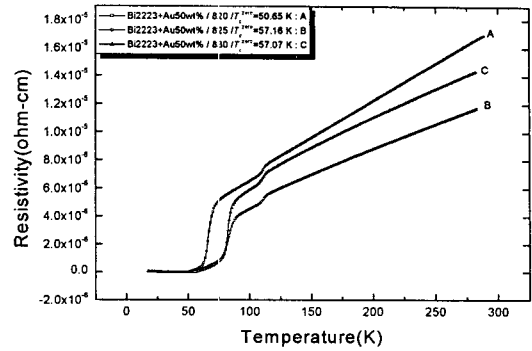
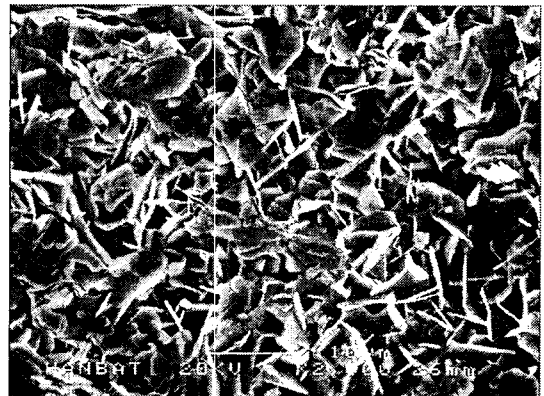
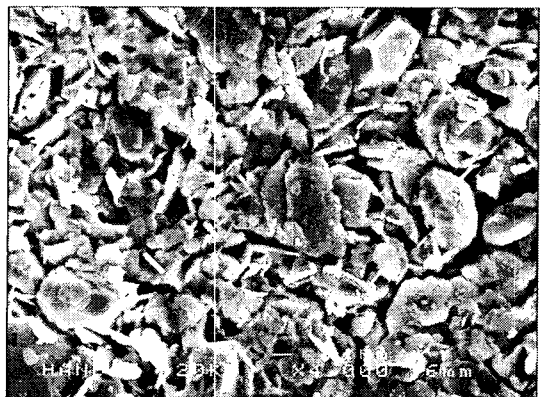


그림 4 Au가 50 wt% 혼합된 시편의 소결온도에 따른 전기 저항의 온도 의존성. (A) Bi-2223 pure (B) 820 °C에서 최종 열처리 (C) 825 °C에서 최종 열처리 (D) 830 °C에서 최종 열처리

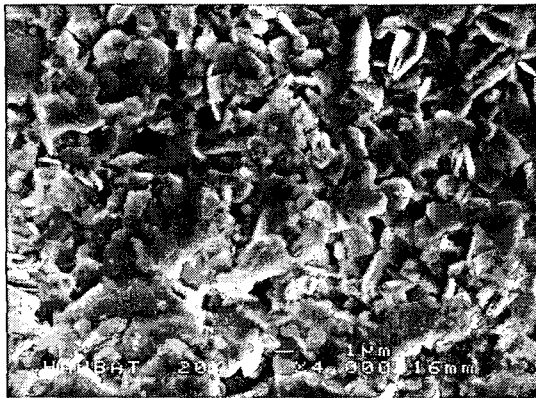
Fig. 4 Temperature dependence of electrical resistivity of sintered samples with the 50 wt% Au at various temperatures. (A) Bi-2223 pure (B) 820 °C sintered (C) 825 °C sintered (D) 830 °C sintered.



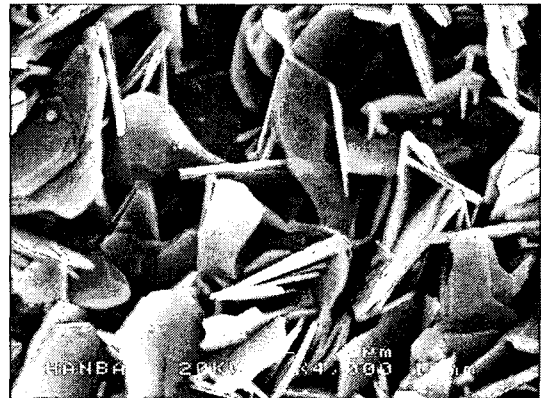
(A) $Bi_{1.84}Pb_{0.34}Sr_{1.91}Ca_{2.05}Cu_{3.06}O_{10+δ}$, 853 °C, 100.78 K



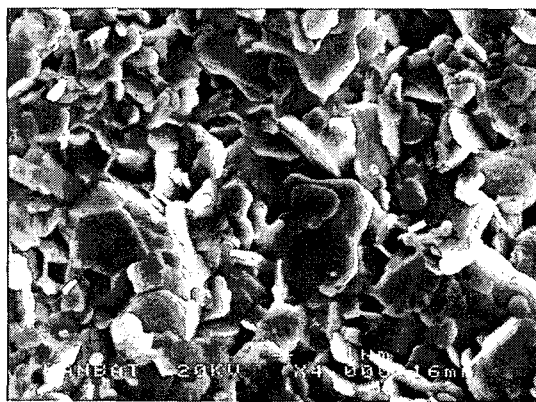
(B) Bi2223 + Ag50wt%, 830 °C, 99 K



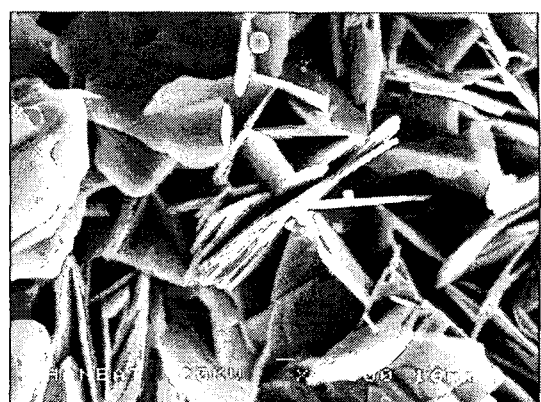
(C) Bi2223 + Ag50wt%, 840°C, 99.58 K



(B) Bi2223 + Au50wt%, 825°C, 57.16 K



(D) Bi2223 + Ag50wt%, 850 °C, 99 K



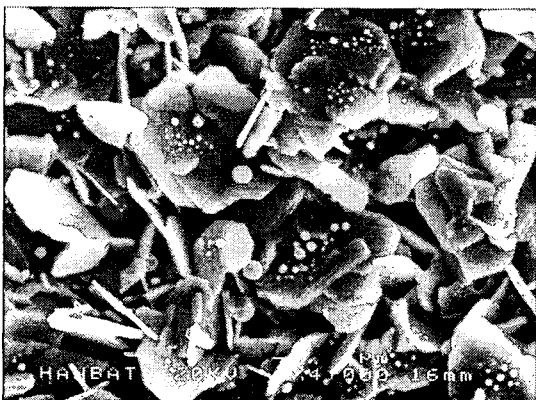
(C) Bi2223 + Au50wt%, 830°C, 57.07 K

그림 5 Ag가 50 wt% 혼합된 시편의 소결온도에 따른 SEM 사진. (A) Bi-2223 pure (B) 830 °C에서 최종 열처리 (C) 840 °C에서 최종 열처리 (D) 850 °C에서 최종 열처리

Fig. 5 SEM micrographs of sintered samples with the 50 wt% Ag additive at various temperatures. (A) Bi-2223 pure (B) 830 °C sintered (C) 840 °C sintered (D) 850 °C sintered.

그림 6 Ag가 50 wt% 혼합된 시편의 소결온도에 따른 SEM 사진. (A) 820 °C에서 최종 열처리 (B) 825 °C에서 최종 열처리 (C) 830 °C에서 최종 열처리

Fig. 6 SEM micrographs of sintered samples with the 50 wt% Au additive at various temperatures. (A) 820 °C sintered (B) 825 °C sintered (C) 830 °C sintered.



(A) Bi2223 + Au50wt%, 820°C, 50.65 K

그림 7은 Ag 금속분말이 50 wt% 혼합된 시편들 중 최대의 육색 임계전이온도($T_c^{zero}=99.58$ K)를 나타내는, 840 °C에서 최종 소결된 시편을 4000배로 확대한 표면에서 EDS에 의한 각 원자들의 mapping 이미지이다. Bi계 산화물 고온초전도체를 이루는 Bi, Pb, Sr, Ca, Cu, O 원자들의 mapping 이미지들은 거의 같은 형태를 보였으나, 혼합되어진 Ag 원자의 이미지는 표면에 일부에서 뭉쳐져 비교적 큰 덩어리 형태의 이미지를 나타내었다. 이는 혼합된 Ag 들이 초전도 입자들과는 거의 반응하지 않고 표면의 일부에 뭉쳐져 있기 때문이라 생각된다.

그림 8은 Au 금속분말이 50 wt% 혼합된 시편들 중 최대의 육색 임계전이온도($T_c^{zero}=57.16$ K)를 나타내는, 825 °C에서 최종 소결된 시편을 4000배로 확대한 표면에서 EDS에 의한 각 원자들의 mapping 이미지이다. Bi, Sr, Ca, Pb, O 원자들의 mapping 이미지는 표면 입자들과 거의 같은 형태를

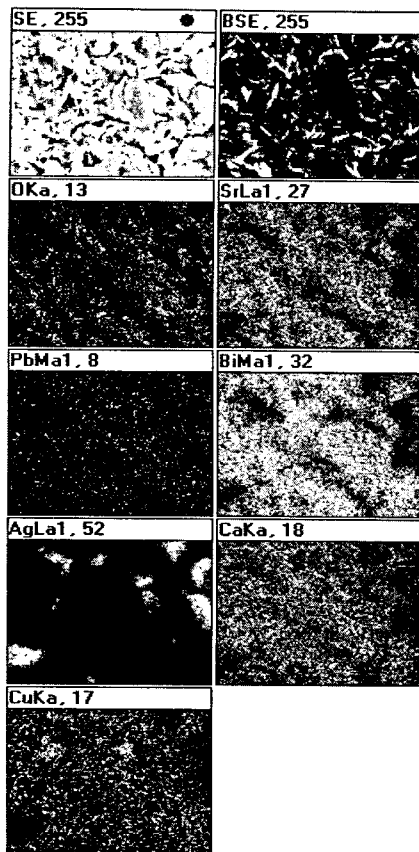


그림 7 Ag가 50 wt% 혼합된 840 °C에서 소결된 시편의 표면에 대한 mapping 이미지.
 Fig. 7 The mapping image of the surface for the sample with the 50 wt% Ag additive at 840 °C.

보였으나, Cu 원자의 이미지는 표면 입자들의 형태와는 다르게 표면 전체에서 관찰되었다. 또한, 혼합된 Au 원자의 이미지는 시료 표면의 몇 곳에서 강한 점 또는 작은 원형 형태의 강한 이미지를 보이고 있었다. 따라서, 혼합되지 않은 일부의 Au 들이 점 또는 원형의 형태로 입자들 사이에 존재하는 것으로 보인다. 이는, 그림 6의 SEM 사진에서 입자들 사이에 작은 원형의 형태의 입자들이 관찰되는 것으로 확인할 수 있었다.

3. 결 론

Bi계 110 K 단일상의 산화물 고온초전도체에 Ag와 Au 등의 금속분말을 다량 혼합시켜 (Ag, Au)-Bi계 초전도체 복합체의 시편을 합성하여, 이들 시편들에 대한 입자들의 크기 및 상태 등의 미세구조와 전이온도(T_c) 및 표면에서 각 원소들에 대한 mapping 이미지를 관찰한 실험을 통해 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Ag 금속분말이 50 wt% 혼합된 시편들의 XRD 분석결과 일부 Bi계 2212 상의 다른 불순물상의 피크들은 관찰되

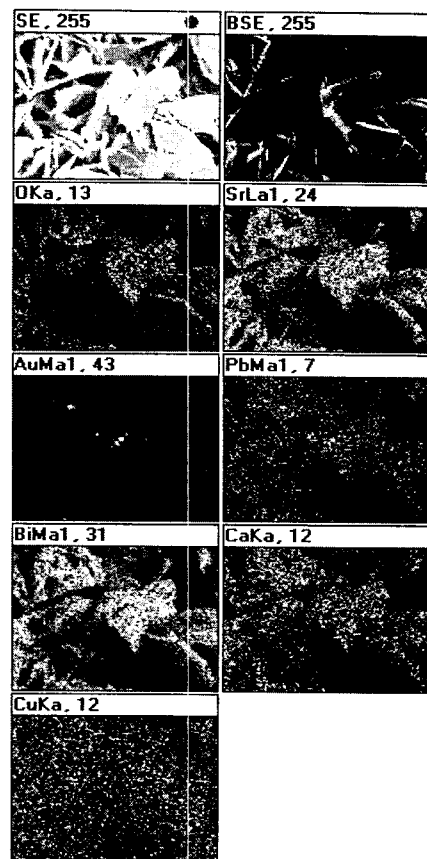


그림 8 Au가 50 wt% 혼합된 825 °C에서 소결된 시편의 표면에 대한 mapping 이미지.
 Fig. 8 The mapping image of the surface for the samples with the 50 wt% Au additive at 825 °C.

지 않았다. 그러나, Au 금속분말이 50 wt% 혼합된 시편들은 $\text{CaSrBiCu}_2\text{O}_x$ 의 피크와 다량의 Bi계 2212 상의 피크 및 일부의 Bi계 2201상의 피크가 나타남을 알 수 있었다. 이는 열처리 과정 중 초전도 입자들은 혼합되는 Ag들에 대하여 매우 안정된 상태로 존재할 수 있음을 나타낸다. 그러나, 혼합되어진 Au들은 초전도 입자들을 구성하는 일부 원자들의 자리에 치환 또는 대치되어 Bi계 2212, Bi계 2201, $\text{CaSrBiCu}_2\text{O}_x$ 등의 제 2상들이 다수 형성되어지는 것이라 생각된다.

2. Ag와 Au 금속분말이 50 wt% 혼합되어진 시편들의 전기 저항의 온도의존성(R-T)을 측정한 결과 Ag가 혼합된 시편들의 윗 임계온도(T_c^{zero})들은 99~99.58 K로 최종 열처리 온도(830~850 °C)에 영향을 비교적 적게 받는 것으로 나타났다. 그러나, Au가 50 wt% 혼합된 시편들의 윗 임계온도(T_c^{zero})들은 50.65~57.16 K로 Ag가 혼합된 시편들보다 최종 열처리온도(820~830 °C)에 더 영향을 많이 받는 것을 알 수 있었다. 또한, 윗 임계온도는 Ag를 50 wt% 혼합한 시편들이 Au를 50 wt% 혼합한 시편들보다 약 40 K 정도 높게 나타남을 알 수 있었다. Au를 혼합한 시편들의 T_c^{zero} 가 Ag를 혼합한 시편들의 T_c^{zero} 보

- 다 40 K 정도 낮게 나타나는 것은 Au가 혼합되어짐으로서 제 2상들이 다수 형성되기 때문이라 생각되어진다.
3. SEM에 의한 시편들의 표면 관찰의 결과 Ag와 Au 금속 분말이 50 wt% 혼합된 시편들이 Ag, Au 금속분말이 혼합되지 않은 시편들에 비해 표면 입자들 크기가 크게 성장했음을 알 수 있었다. 그러나, 입자들의 크기는 Ag 금속분말이 50 wt% 혼합된 시편들보다 Au 금속 분말이 50 wt% 혼합된 시편들이 더 크게 나타났으나 입자들의 치밀화 정도는 Ag 금속분말이 50 wt% 혼합된 시편들이 Au 금속 분말이 50 wt% 혼합된 시편들 보다 더 치밀화 되는 것으로 나타났다.
4. EDS를 이용한 각 시편들의 원자들에 대한 mapping 이미 지 관찰결과 Ag가 50 wt% 혼합된 시편들은 혼합된 Ag 들이 표면의 일부에 묻혀져 비교적 큰 덩어리 형태로 나타나는 경향을 보였으나, Au가 혼합된 시편들은 Au들이 표면에서 점이나 작은 원형 형태로 Ag 보다는 좁은 범위에 편재되어 있는 것을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] M. A. Beno, L. Soderholm, D. W. Capone II, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen, J. D. Grace, I. K. Schuller, C. U. Segre and K. Zhang, "Structure of the Single-phase High-temperature Superconductor YBa₂Cu₃O_{7-d}", Appl. Phys. Lett., Vol. 51, No. 1, pp. 57-59, 1987.
- [2] 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, pp. L1861-L1863, 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 (Bi,Pb) 2Ca₂Sr₂Cu₃O_y Compositions", Physica C, Vol. 161, No. 5&6, pp. 656-660 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, pp. 6541-6546, 1990.
- [5] T. Chiba, Y.-L. Wang, R. L. Sabatini, Qiang Li, L.-J. Wu, M. Suenaga, P. Halder and K. Noto, "Enhanced Critical Current in Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀/Ag Tapes by a Low-temperature Intermediate Heat Treatment", Physica C, vol. 308, pp. 40-54, 1998.
- [6] P. Majewski, S. Elscner, B. Hettich, C. Lang, S. Kaesche and F. Aldinger, "The Increase of Pinning in (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+d} Bulk Ceramics," Supercond. Sci. Technol., Vol. 7, pp. 514-517, 1994.
- [7] J. A. Parrell an Y. Feng, S. E. Dorris and D. C. Larbalestier, "Controlled Decomposition and Reformation of the 2223 Phase in Ag-clad (Bi,Pb)₂Sr₂-Ca₂Cu₃O_x Tapes and its Influence on the Microstructure and Critical Current Density," J. Mater. Res., Vol. 11, No. 3, pp. 555-564, 1996.
- [8] Y. K. Huang, B. ten Haken and H. H. J. ten Kate, "Critical Current of High T_c Superconducting Bi₂223/Ag Tapes," Physica C, Vol. 309, pp. No. 3&4, pp. 197-202, 1998.
- [9] T. Muroga, J. Sato, H. Kitaguchi, H. Kumakura, K. Togano and M. Okada, "Enhancement of Critical Current Density for Bi-2212/Ag Tape Conductors Through, Microstructure Control," Physica C, Vol. 309, pp. 236-244, 1998.
- [10] J. A. Parrell, D. C. Larbalestir, G. N. Riley, Jr., Q. Li, W. L. Carter, R. D. Parrella and M. Teplitsky, "Connectivity and Flux Pinning Improvements in Ag-clad BSCCO-2223 Tapes Produced by Changes in the Cooling Rate," J. Mater. Res., Vol. 12, No. 11, pp. 2997-3008, 1997.
- [11] S. X. Dou, X. L. Wang, Y. C. Guo, Q. Y. Hu, P. Mikheenko, J. Horvat, M. Ionescu and H. K. Liu, "Introduction of Pinning Centres into Bi-(Pb)-Sr-Ca-Cu-O Superconductors," Supercond. Sci. Technol., Vol. 10, No. 7A, pp. A52-A67, 1997.
- [12] J. Maeda, T. Izumi and Y. Shiohara, "Reaction between YBCO/Ag Superconductor and Melted Silver", Supercond. Sci. Technol., Vol. 12, No. 1. pp. 45-47, 1999.
- [13] T. A. Deis, M. Lelovic, N. G. Eror and U. Balachandran, "Effect of Ag Doping on Structure and Critical Temperature of Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ} Superconductors", Applied Superconductivity, Vol. 6, No. 6, pp. 279-284, 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 (Bi,Pb) 2Sr₂Ca₂Cu₃O_x Silver-sheathed Tape with B₂O₃ Addition", Physica C, Vol. 300, No. 1-2, pp. 61-66, 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, No. 3&4, pp. 265-274, 1997.
- [16] 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, pp. 2545-2548, 1999.
- [17] X. Y. Lu, A. Nagata, K. Sugaware and S. Kamada, "Grain Alignment and Critical Current Densities of

- (Bi,Pb)-2223 Phase in the Partical-melting and Sintering Process”, Supercond. Sci. Technol., Vol. 12, No. 12, pp. 1098-1101, 1999.
- [18] 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, No. 5, pp. 329-335, 1995.
- [19] N. Hirano and S. Nagaya, “Ag doping effects on the microstructure and properties of unidirectional grown Y-Ba-Cu-O superconductors”, IEEE Trans. Appl. Supercond., Vol. 5, pp. 1564-1567, 1995.
- [20] A. Otto, L. J. Masur, C. Craven, D. Daly, E. R. Podtburg and J. Screiber, “Progress Towards a Long Length Metallic Precursor Process for Multifilament Bi-2223 Composite Superconductors”, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, Vol. 5, No. 2, pp. 1154-1157, 1995.
- [21] W. Wong-Ng and L. P. Cook, “Effect of Po₂ and Ag on the Phase Formation of the Bi(Pb)-2223 Superconductor”, J. Matter. Res., Vol. 14, No. 5, pp. 1695-1705, 1999.
- [22] W. K. Wong-Ng, L. P. Cook and F. Jiang, “Melting Equilibria of the Bi-Sr-Ca-Cu-O(BSCCO)System in Air : The Primary Crystallization Phase Field of the 2212 Phase and the Effect of Silver Addition”, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 81, No. 7, pp. 1829-1838, 1998.
- [23] W. G. Wang, P. A. Bain, J. Horvat, B. Zeimetz, Y. C. Guo, H. K. Liu and S. X. Dou, “Preparation of Ag-Bi-2223 Tape by Controlling the Phase Evolution Prior to Sintering”, Supercond. Sci. Technol., Vol. 9, pp. 881-887, 1996.
- [24] M. Xie, L. W. Zhang, T. G. Chen, X. T. Li and J. Cai, “Formation and Decomposition of a Ca₂PbO₄-modified Phase in the Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr₂Ca₂Cu₃O_x Compound”, Physica C, Vol. 206, pp. 254-256, 1993.
- [25] H. Faqir, H. Chiba, O. Monnereau, G. Vacquier, M. Kikuchi and Y. Syono, “An Investigation of the Transformation from Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ to Bi₂Sr₂Ca₂Cu₂O₁₀”, J. Solid State Chemistry, Vol. 139, pp. 1-7, 1998.

저 자 소 개



이 민 수 (李珉洙)

1958년 3월 2일생. 1981년 숭전대학교 물리학과 졸업. 1983년 숭실대학교 대학원 물리학과 졸업(이학석사). 1995년 한남대학교 대학원 물리학과 졸업(이학박사). 2003년 현재 한밭대학교 환경보존방재연구소 전임연구원

Tel : 042-821-1577, Fax : 042-821-1665

E-mail : minslee@hanbat.ac.kr