

(Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O-(Ag, Au, Mg) 복합체의 미세구조와 초전도 특성

이 민 수[†]

한밭대학교 환경보존방재연구소
(2003년 4월 3일 접수; 2003년 5월 15일 승인)

Microstructure and Superconducting Properties of (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O-(Ag, Au, Mg) Composites

Min Soo Lee[†]

Institute of Environmental Preservation & Disaster Prevention, Hanbat National University, Taejon 300-719, Korea
(Received April 3, 2003; Accepted May 15, 2003)

초 록

$\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_{10+\delta}$ 의 출발조성비로 99.99%의 순도를 갖는 Bi_2O_3 , PbO , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO 분말 시약을 사용하여 고상반응법으로 합성하였다. 이렇게 합성된 Bi계 110 K 단일상의 고온초전도 물질을 다시 분말 상태로 만든 후, AgO , Au_2O_3 , MgO 금속산화물 분말을 각각 50 wt%의 비율로 혼합하였다. AgO , Au_2O_3 , MgO 의 금속분말이 혼합된 시편들을 820~850°C로 각각 최종 소결시킨 후, 각 시편들에 대하여 XRD, T_c , SEM, EDS 등의 실험을 진행하였다. 얻어진 시편들의 T_c 는 순수한 Bi-2223 상보다 낮지만, AgO 금속분말을 50 wt% 혼합한 시편의 임계전이온도가 99.58 K로 Au_2O_3 나 MgO 를 50 wt% 혼합한 시편들보다 더 높게 나타났다. 또한, 표면 입자(grain)의 배열 상태는 AgO 금속분말을 50 wt% 혼합한 시편이 Au_2O_3 나 MgO 를 50 wt% 혼합한 시편들보다 더 치밀화 되는 경향을 나타내었다.

ABSTRACT

Samples were prepared by the solid-state reaction method. The nominal composition of the samples was $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_{10+\delta}$, prepared from powder of Bi_2O_3 , PbO , SrCO_3 , CaCO_3 , and CuO . They were pulverized, mixed with AgO , Au_2O_3 and MgO of 50 wt%. Finally, they were sintered at 820 to 850°C in air. The structural characteristics, the microstructure of surface and the critical temperature with respect to the each samples were analyzed by XRD, T_c , SEM and EDS respectively. It was found that the critical temperature of the silver oxide additive samples (99.58 K) is higher than those of gold or magnesium oxides additive samples, but all those values are lower than that of pure Bi-2223 phase. The microstructure of surface showed the tendency which the AgO additive samples become more minuteness than Au_2O_3 and MgO additive samples.

Key words : Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O, High- T_c , Microstructure, EDS, SEM

1. 서 론

세라믹 상태의 산화물 고온초전도체는 여러 종류의 산화물을 혼합하여 높은 온도로 열처리하는 복잡한 합성과정 때문에 안정된 초전도상을 얻기가 매우 어렵다. 또한 산화물 고온초전도체는 미세구조를 형성하고 있어 열처리 과정에 따라 입자(grain)들의 크기, 모양, 분포 및 연결 상태 등이 매우 다르게 나타날 수 있어, 하소 및 소결 조건에 따라 다양한 초전도성을 나타내게 된다.¹⁻⁷⁾

산화물 고온초전도체는 세라믹 특성에 의해 유연성 및 내구성 등의 기계적 성질이 열악하고, 입자들간의 약결합

(weak link)과 매우 낮은 자속고정에너지(magnetic flux pinning energy) 등에 의해 임계전류밀도(J_c)가 낮아지게 된다. 이러한 이유 등에 의하여, 산화물 고온초전도체를 선재, 리본, 테이프 등으로 응용하는데 극복하여야 할 많은 문제점들을 보이고 있다.⁸⁻¹⁹⁾ 이들의 문제점들은 초전도 입자가 같은 방향으로 잘 배열되어지고 치밀화 되도록 미세조직을 조절하는 방법, pinning center를 고온초전도체 내에 균일하게 분산시키는 방법 및 고온초전도체의 기계적 특성을 향상시키는 방법 등이다. 이러한 문제점들을 극복하기 위한 많은 연구들 중에서 세라믹상태의 산화물 고온초전도체의 기계적 특성의 개선과 고온 초전도입자의 일방향 배양성, 미세조직의 치밀화 등을 동시에 향상시킬 수 있는 가장 효과적인 방법 중의 하나가 산화물 고온초전도체에 금속물질을 혼합하거나 도핑 시키는 방법이다. 그러나, 산화물 고온초전도체에 혼합 또는 도핑 되

[†]Corresponding author : Min Soo Lee
E-mail : minslee@hanbat.ac.kr
Tel : +82-42-821-1577 Fax : +82-42-821-1665

어지는 금속들은 산화물 고온초전도체들을 합성할 때의 열처리 온도보다 용점이 낮아야 하며, 초전도 입자들과 반응이 거의 일어나지 않는 화학적 안정성을 갖어야 한다.

따라서, 금속물질 중에서 Ag가 전도성과 유연성 등이 좋고 초전도 입자들 사이에 침착되어지기 쉬워 약결합과 기계적 특성을 개선시키는데 매우 유용할 것이라 생각되어져 산화물 고온초전도체에 Ag 산화물들을 혼합하거나 도핑 시켜 임계전이온도(T_c)와 임계전류밀도의 변화 및 기계적 특성의 향상에 대한 많은 연구들이 진행되어져 왔다.²⁰⁻²⁵⁾ 또한, Ag 튜브 속에 산화물 고온초전도 분말을 충전시켜 선재로 가공하는 분말충진법(PIT)에서 Ag 튜브 속에 충전되어지는 초전도 물질과 Ag 튜브사이에서 경도 차에 의해 발생할 수 있는 계면의 불균일성, 굽힘응력의 개선, 고 자기장 하에서 초전도 특성의 열화에 대한 안정성 등을 향상시키기 위해 산화물 고온초전도체에 MgO들을 혼합, 도핑 하는 연구들이 많이 진행되어져 왔다.²⁶⁻³¹⁾ 그 결과 대부분 금속물질의 치환이나 혼합에 의해 임계온도가 낮아지며, 치환이나 혼합량이 증가됨에 따라 초전도성이 깨어지는 결과들이 보고되어지고 있다. 그러나, T. Miyamoto³²⁾ 등은 YBCO계의 초전도체에 Ag 산화물들을 혼합시켜 초전도성의 변화가 거의 없이 역학적 특성을 개선시키는 연구결과를 발표하였다. 또한, M. Muralidhar³³⁾ 등은 Bi계 2223 상에 Ag 산화물을 30 wt% 혼합한 단일상의 시료를 합성하였으며, 이때 임계전이온도(T_c)가 Ag 산화물을 혼합하지 않은 시료보다 4 K 정도 증가되었다는 결과를 발표하였다. 또한, X. Y. Lu³⁴⁾ 등은 Bi-계 2223 상에 MgO를 5 wt% 혼합시키면 flux pinning이 개선되어(J_c)가 증가되어진다는 결과를 발표하였다.

이들의 연구결과들을 분석하여 보면, 금속이 혼합 또는 도핑 되어지는 산화물 고온초전도체들은 시료 합성시 열처리 등의 여러 합성조건에 따라 입자의 크기, 배열상태, 입자들의 연결상태 및 불순물 상들의 출현 등에 의해 매우 다양한 초전도성을 나타내고 있는 것으로 나타났다. 따라서, 세라믹 물질인 산화물 고온초전도체에 금속을 포함한 적절한 원소의 혼합하여 최적의 열처리 조건을 확립하는 것이 지금까지 발견되어진 세라믹 상태의 산화물 고온초전도체의 응용성을 향상시키는데 중요한 일이라 생각되어진다. 특히, Bi-2223 상은 열처리 과정에서 단일상의 형성범위가 좁고 장시간의 열처리 과정이 수반되어지며, Bi-2223 단일상의 형성온도 근처에서 반응이 복잡하여, 생성될 수 있는 2차 상들이 많이 형성되어질 수 있으므로 Bi-2223 상에 금속을 혼합 또는 도핑 하는 공정은 매우 정교한 열처리 과정이 요구되어진다.³⁵⁾

본 실험에서는 산화물 고온초전도체에 다량의 금속을 혼합하면 산화물 고온초전도체의 기계적 강도가 향상되어져 분말충진법이 아닌 인발가공의 방법으로 초전도 선재를 사출시켜 낼 수 있을 것이라 생각하여, 그 첫 단계

의 실험으로, Bi-계 산화물 고온초전도체에 AgO, Au₂O₃, MgO 등의 금속 산화물을 50 wt% 다량 혼합하였다. 그 후, 금속산화물이 50 wt% 혼합되어진 초전도-금속의 복합체를 다양한 하소 및 소결의 열처리 단계를 거쳐 최고의 전이임계온도를 나타내는 시료를 선별하여, 고온초전도 입자들이 혼합되어지는 금속물질에 대한 안정성과 입자의 크기, 입자들의 치밀화 등의 미세구조와 열처리 과정에서 형성되는 불순물상들에 대한 조사를 진행하였다.

2. 실험방법

Bi계 산화물 고온초전도체에 AgO, Au₂O₃, MgO 등의 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 Bi_{1.84}Pb_{0.34}Sr_{1.91}Ca_{2.03}Cu_{3.06}O_{10+δ}의 출발조성비로 99.99%의 순도를 갖는 Bi₂O₃, PbO, SrCO₃, CaCO₃, CuO 분말 시약을 사용하여 고상반응법으로 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 반지름 10 mm인 원형 모양의 시편으로 제작하였다. 그 후 시편을 보트 위에 놓은 후 공기 분위기 상태의 전기로에서 840°C로 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°C로 110시간 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, AgO, Au₂O₃, MgO 금속산화물 분말을 50 wt%의 비율로 섞은 후 1시간 이상 잘 혼합하였다. 혼합된 시료를 성형기 속에 넣어 압축기로 반지름 10 mm인 원형 모양의 시편 형태로 만든 후 820~850°C로 온도로 최종 소결시켰다. 시편의 결정구조는 분말 X-선 회절상으로 확인하였다 (Rigaku, RINT, Japan). 측정조건은 tube voltage 40 kV, current 20 mA이었으며, 사용한 target은 Cu이며 K α 선을 Ni-filter를 거쳐 시료에 조사시켰으며, 슬릿 간격은 DS=0.5, RS=0.3, SS=0.5으로 하였다. 2 θ 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 관찰하였다.

합한 금속-초전도 복합체의 T_c^{zero} 중에서 AgO가 혼합된 시편의 T_c^{zero} 가 가장 높은 온도를 나타내는 것은 Fig. 1(B)의 X-선 회절상에서 AgO가 혼합된 시편의 지배적인 상들이 Bi-2223 상들이기 때문이라 생각된다. 그러나, Au_2O_3 가 혼합된 시편은 x-선 회절상에서 MgO가 혼합된 시편의 X-선 회절상 보다 Bi-2201 상, Bi-2212 상 및 $CaSrBiCu_2O_x$ 상들의 피크가 많이 나타남에도 T_c^{zero} 가 57.16 K로 MgO가 혼합된 시편의 10.08 K 보다 47.08 K가 더 높게 나타나는 결과를 보였다. 이는, Fig. 4(c)에서 표면에 대한 각 원소들의 mapping 이미지를 보면 MgO가 혼합된 시편의 표면에 MgO 금속산화물이 넓게 퍼져 있는 결과를 나타내고 있다. 즉, 시편 표면에 넓게 퍼져 있는 MgO 금속산화물들은 시편의 표면저항을 증가시켜 표면에서 전류의 흐름을 방해하기 때문에, MgO가 혼합된 시편들이 Au_2O_3 가 혼합된 시편들보다 Bi-2223 상이 아닌 다른 상들의 피크들이 적게 나타남에도 T_c^{zero} 가 낮아지는 것이라 생각된다. 이 결과들은 Fig. 2에서 금속산화물이 전혀 포함되지 않은 시편(A)은 273 K에서 표면저항이 $5.404 \times 10^{-3} \Omega$, AgO가 혼합된 시편(B)의 표면저항은 $1.042 \times 10^{-3} \Omega$, Au_2O_3 가 혼합된 시편(C)의 표면저항은 $1.140 \times 10^{-3} \Omega$, MgO가 혼합된 시편의 표면저항은 $1.089 \times 10^1 \Omega$ 등으로 나타나는 것에 의해 확인 할 수 있었다. 또한, AgO의 금속산화물이 50 wt% 혼합된 시편의 전이온도곡선은 Bi-110 K 상의

전형적인 매끄러운 one-step의 곡선을 나타내었으나, Au_2O_3 와 MgO가 50 wt% 혼합된 시편들의 전이온도곡선들은 two-step의 곡선을 나타내었다. Au_2O_3 와 MgO가 혼합된 시편들에서 전이온도곡선이 two-step의 경향을 보이는 것도 Fig. 1의 X-선 회절상의 결과에서 Au_2O_3 와 MgO가 혼합된 시편들에서 Bi-2223 상이 아닌 다른 상들의 피크들이 많이 나타나는 것 때문이라 생각된다.

Fig. 3(b), (c), (d)들은 AgO, Au_2O_3 , MgO 금속산화물이 50 wt% 혼합된 시편들의 SEM 관찰결과를 나타내고 있다. Fig. 3(a)는 금속산화물이 전혀 포함되지 않은 $Bi_{1.84}Pb_{0.34}Sr_{1.91}Ca_{2.03}Cu_{3.06}O_{10+\delta}$ 의 SEM 사진으로 전형적인 산화물 고온초전도체의 미세구조를 나타내고 있다.

Fig. 3(b)는 AgO 금속산화물이 50 wt% 혼합된 시편의 SEM 사진이다. AgO가 50 wt% 혼합된 시편들의 입자들은 AgO가 전혀 포함되지 않은 시편(A)의 입자들보다 크기가 증가되었으며 입자들의 배열이 치밀화 되는 경향을 보였다. 이는 50 wt%로 다량 혼합된 AgO들이 입자들의 약결합을 향상시키기 때문이라 생각된다.

Fig. 3(c)는 Au_2O_3 금속산화물이 50 wt% 혼합된 시편의 SEM 사진이다. AgO, Au_2O_3 , MgO가 혼합된 시편들중에서 Au_2O_3 가 혼합된 시편의 입자들이 가장 크게 성장하였으나, 입자들의 배열상태는 세 시편들 중에서 가장 치밀화 되지 않는 것으로 나타났다. 이는 혼합된 Au_2O_3 가 입

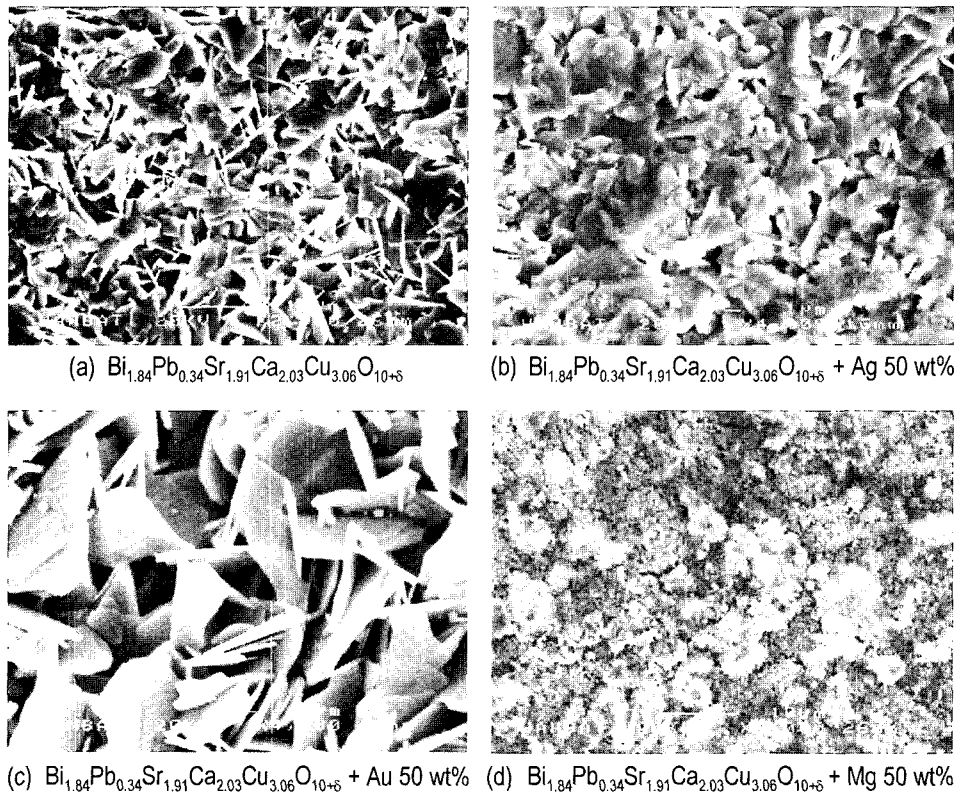


Fig. 3. SEM micrographs of (a) Bi-2223 pure, (b) Bi-2223+AgO 50 wt%, (c) Bi-2223+ Au_2O_3 50 wt%, and (d) Bi-2223+MgO 50 wt%.

자들의 크기를 향상시키지만 입자들 사이의 약결합을 개선시키지는 못하는 것이라 생각된다. 이는 Fig. 4(b)의 Au_2O_3 가 50 wt% 혼합된 시편 표면에 대한 각 원소들의 mapping 이미지의 결과에서, Au 원자가 점 형태로 표면의 일부분에서만 나타나는 것으로 보아, 혼합된 Au_2O_3 는 최종 소결 과정에서 일부가 용융되어 시편 표면의 특정 부분에 편재되는 것으로 생각된다. 따라서, 혼합된 Au_2O_3 들은 입자들 사이 약결합의 개선에 영향을 크게 미치지 못하는 것으로 생각된다.

Fig. 3(d)는 MgO 금속산화물이 50 wt% 혼합된 시편의 SEM 사진이다. 입자들의 상태가 거의 구별되지 않을 정도로, 혼합된 MgO 금속산화물과 초전도 입자들이 뭉쳐져서 소결되어졌음을 알 수 있었다. 이는 Fig. 4(c)의 MgO가 50 wt% 혼합된 시편 표면에 대한 각 원소들의 mapping 이미지의 결과에서, Mg 원자의 mapping 이미지가 표면전체에 걸쳐 넓게 나타나는 것으로 보아 혼합된 MgO들이 최종 소결 과정에서 표면에 전체적으로 퍼지면서 초전도 입자들을 포획하여 표면의 여러 부분에서 뭉쳐져 소결되는

것이라 생각된다.

산화물 고온초전도체에 AgO, Au_2O_3 , MgO 금속산화물을 50 wt% 혼합한 시편들의 SEM 관찰결과 AgO가 입자들 사이의 약결합의 개선에 가장 좋은 영향을 미치는 것으로 나타났으며, Au_2O_3 는 입자들의 크기를 증가시키는데 가장 큰 영향을 주는 것을 알 수 있었다.

Fig. 4(a), (b), (c)들은 AgO, Au_2O_3 , MgO 금속분말을 50 wt% 혼합된 시편들을 4000배로 확대한 표면에서 EDS에 의한 각 원소들의 mapping 이미지들의 결과들이다.

Fig. 4(a)는 AgO가 50 wt% 혼합된 시편의 mapping 이미지로써, Bi-계 산화물 고온초전도체를 이루는 Bi, Pb, Sr, Ca, Cu, O 원자들의 이미지들은 표면의 거의 전 영역에서 유사한 형태로 나타남을 알 수 있었다. 이 결과는 표면 입자들의 대부분이 초전도 입자들임을 나타내는 것이라 생각되어진다. 그러나, Ag 원자의 이미지는 Bi-계 산화물 고온초전도체를 형성하는 원자들의 이미지들과 다르게 표면의 중앙 부분에 넓게 퍼져 나타나는 결과를 보였다. 이는 혼합된 AgO가 표면의 입자들 사이와 표면 중



(a) $Bi_{1.84}Pb_{0.34}Sr_{1.91}Ca_{2.03}Cu_{3.06}O_{10+δ} + Ag$ 50 wt% (b) $Bi_{1.84}Pb_{0.34}Sr_{1.91}Ca_{2.03}Cu_{3.06}O_{10+δ} + Au$ 50 wt% (c) $Bi_{1.84}Pb_{0.34}Sr_{1.91}Ca_{2.03}Cu_{3.06}O_{10+δ} + Mg$ 50 wt%
Fig. 4. Secondary electron image and X-ray intensity maps of the surface of (a) Bi-2223+AgO 50 wt%, (b) Bi-2223+ Au_2O_3 50 wt%, and (c) Bi-2223+MgO 50 wt%.

양의 낮은 부분에 넓게 침착 되어지는 것이라 생각되어진다. 이에 따라, Fig. 3(b)의 SEM 사진처럼 입자들 사이의 약결합이 개선되는 것으로 생각되어진다.

Fig. 4(b)는 Au_2O_3 금속산화물이 50 wt% 혼합된 시편의 표면에서 각 원자들의 mapping 이미지이다. Bi, Sr, Ca, Pb, O 원자들의 이미지는 표면 입자들의 미세구조 형태와 거의 같은 모양을 보였으나, Cu 원자의 이미지는 표면 입자들의 미세구조 형태와는 다르게 표면 전 영역에서 관찰되었다. 또한, 혼합된 Au 원자의 이미지는 표면의 일부에서 점의 형태로 강한 이미지를 보이고 있었다. 이는 혼합된 Au가 원형의 형태로 입자들 사이에 존재하는 것으로 보인다. 이는, Fig. 3(c)의 SEM 사진에서 입자들 사이에 작은 원형의 형태의 입자들이 관찰되는 것으로 확인할 수 있었다.

Fig. 4(c)는 MgO 금속산화물이 50 wt% 혼합된 시편의 표면에서 각 원자들의 mapping 이미지이다. Bi, Sr, Ca, Cu 원자들의 이미지는 같은 형태를 나타냈으나, O 원자와 Mg 원자는 거의 같은 형태를 보이면서 표면의 전 영역에서 강한 이미지를 나타내었다. 이는 혼합된 MgO 금속산화물들이 표면의 전 영역에 걸쳐 넓게 퍼져 소결 되었음을 나타내는 것이라 생각되어진다.

AgO, Au_2O_3 , MgO 등을 50 wt% 혼합한 각 시편들의 각 원자들에 대한 mapping 이미지를 관찰한 결과 Ag와 Mg는 시편 표면에 고르게 퍼지는 경향을 보이거나 Au는 표면의 특정 부분에 편재되어 소결되는 것을 알았다.

4. 결 론

Bi-2223 상의 산화물 고온초전도체에 AgO, Au_2O_3 , MgO 등의 금속산화물을 50 wt% 다량 혼합시켜 (Ag, Au, Mg)-Bi계 초전도체 복합체의 시편을 합성하여, 이들 시편들에 대한 X-선 회절상에 의한 결정구조의 변화, 입자들의 크기 및 배열상태 등의 미세구조, 임계전이온도(T_c) 및 표면에서 각 원자들에 대한 mapping 이미지를 관찰한 실험을 통해 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Bi-2223 상의 산화물 고온초전도체에 AgO, Au_2O_3 , MgO 등의 금속산화물을 50 wt% 혼합한 금속-초전도 복합체의 X-선 회절상의 관찰결과 Bi-2212 상, Bi-2201 상 및 $CaSrBiCu_2O_x$ 상 이외 다른 상들은 발견되지 않았다. AgO 금속산화물이 혼합된 시편의 지배적인 상들은 Bi-2223 상들이었으며, 일부의 Bi-2212 상의 피크가 발견될 뿐 다른 상들은 나타나지 않았다. 이는 Bi-2223 상의 초전도 입자들에 AgO, Au_2O_3 , MgO 등의 금속산화물들을 혼합하여 소결시킬 때, Bi-2223 상들의 입자들은 AgO 금속산화물에 대하여 가장 안정한 상태로 존재할 수 있음을 나타내는 것이라 생각된다.

2. AgO, Au_2O_3 , MgO 금속산화물이 50 wt% 혼합되어진

시편들의 전기저항의 온도의존성(R-T)을 측정한 결과 AgO가 혼합된 시편의 오피트 임계전이온도(T_c^{zero})가 99.58 K로 Au_2O_3 와 MgO를 혼합한 시편들보다 더 높은 결과를 보였다.

또한, Au_2O_3 와 MgO의 금속산화물들을 50 wt% 혼합한 시편들의 X-선 회절상에서 Au_2O_3 가 혼합된 시편들이 MgO가 혼합된 시편들보다 Bi-2212 상 피크들의 비율이 더 많이 나타나고, $CaSrBiCu_2O_x$ 상 같은 불순물 상들이 나타남에도 Au_2O_3 가 혼합된 시편의 T_c^{zero} 가 57.16 K로, MgO가 혼합된 시편의 10.08 K 보다 47.08 K가 더 높게 나타나는 결과를 보였다. 이는 Fig. 3(c)와 (d)의 SEM의 결과에서 관찰되어진 표면의 미세구조를 보면 Au_2O_3 가 혼합된 시편에서 입자들은 크게 형성되었으나, MgO가 혼합된 시편에서 입자들은 상태가 거의 구별되지 않을 정도로 혼합된 MgO 금속산화물과 초전도 입자들이 뭉쳐져서 소결 되어졌음을 알 수 있었다. 따라서, Au_2O_3 와 MgO가 혼합된 시편들에서 T_c^{zero} 는 표면의 미세구조의 형태에 영향을 더 많이 받는 것을 알 수 있었다.

3. SEM에 의한 시편들의 표면 관찰의 결과 AgO, Au_2O_3 , MgO 금속산화물이 50 wt% 혼합된 시편들 중, Au_2O_3 가 혼합된 시편에서 입자들의 크기가 가장 크게 성장하는 결과를 얻었다. 그러나 AgO가 혼합된 시편의 입자들이 Au_2O_3 가 혼합된 시편의 입자들보다 입자들의 연결상태가 더 치밀해지는 것을 알 수 있었다. 그러나, MgO가 혼합된 시편은 입자들의 상태가 거의 구별되지 않을 정도로, 혼합된 MgO 금속산화물과 초전도 입자들이 뭉쳐져서 소결 되는 결과를 보였다.

즉, 산화물 고온초전도체에 AgO, Au_2O_3 , MgO 금속산화물을 50 wt% 혼합한 결과 AgO가 입자들 사이의 약결합의 개선에 가장 좋은 영향을 미치는 것으로 나타났으며, Au_2O_3 는 입자들의 크기를 증가시키는데 가장 큰 영향을 주는 것을 알 수 있었다.

4. AgO, Au_2O_3 , MgO 금속산화물을 50 wt% 혼합한 시편들의 각 원자들에 대한 mapping 이미지 관찰결과 AgO와 MgO가 혼합된 시편들은 혼합된 Ag와 Mg들이 표면에서 넓게 퍼져 소결되는 경향을 보였다. 그러나, 혼합된 Ag들은 표면의 초전도 입자들 사이와 표면의 낮은 부분에 퍼져 있는 결과를 보였지만, 혼합된 Mg들은 표면에 넓게 퍼지면서 초전도 입자들을 포획하여 표면의 여러 부분에서 뭉쳐져 소결 됨을 알 수 있었다. Au_2O_3 가 혼합된 시편들은 Au들이 표면에서 부분적으로 뭉쳐져 편재되는 결과를 얻었다.

REFERENCES

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 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$," *Appl. Phys. Lett.*, **51** [1] 57-9 (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.*, **27** [10] L1861-L63 (1988).
 3. P. V. P. 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*, **161** [5&6] 656-60 (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*, **41** [10-A], 6541-46 (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," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **29** [2] 95-100 (1992).
 6. M. Y. Song, "Variation in the Kind of Formed Superconducting Oxide and Microstructure with Heat-treatment Temperature in Yb-Ba-Cu-Ag Ribbons," *J. of the Kor. Ceram. Soc.*, **35** [1] 79-87 (1992).
 7. 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," *J. of the Kor. Ceram. Soc.*, **35** [10] 1007-13 (1992).
 8. T. H. Tiefel and S. Jin, "High Transport J_c and Magnetization in Textured Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Superconductors," *J. Appl. Phys.*, **70** [10-2] 6510-12 (1991).
 9. R. A. Doyle and V. V. Gridin, "Effect of Superimposed Electrical and Thermal Gradients in Superconducting Polycrystalline Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O," *Phys. Rev. B*, **45** [18] 10797-800 (1992).
 10. K. Yoshida, Y. Sano, and Y. Tomii, "Precipitation of Impurity Phases and its Effect on the Intergrain Conducting Properties of Ag-doped Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O," *Supercond. Sci. Technol.*, **8** [5] 329-35 (1995).
 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 Centers into Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O Superconductors," *Supercond. Sci. Technol.*, **10** [7A] A52-A67 (1997).
 12. H. Kumakura, K. Togano, E. Yanagisawa, and H. Maeda, "Magnetization and Flux Creep in Textured Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O Oxide Superconductors," *Appl. Phys. Lett.*, **55** [2] 185-87 (1989).
 13. D. J. Baar, J. P. Franck, J. P. Harrison, Y. Lacroix, and M. K. Yu, "Oscillator Studies of Intragrain and Intergrain Dissipation in Y-Ba-Cu-O and Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Ceramic Superconductors," *Physica C*, **170** [3&4] 233-38 (1990).
 14. A. Oota, A. Yata, K. Hayashi, and K. Ohba, "Critical Current Density and Magnetization of Ag-sheathed Tapes of Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O," *Supercond. Sci. Technol.*, **4** [1S] S244-46 (1991).
 15. S. X. Dou, Y. C. Guo, H. Yau, and H. K. Liu, "Effect of Interfacial Layers on the Mechanical Properties of Ag-clad Bi-based Superconducting Composite Tapes," *Supercond. Sci. Technol.*, **6** [3] 195-98 (1993).
 16. S. Patel, "Mechanical Strain Effects in Design Considerations of High T_c Superconducting Pancake Coil Magnets," *Cryogenics*, **34** [4] 309-14 (1994).
 17. M. Suenaga, Y. Fukumoto, P. Haldar, T. R. Thurston, and U. Wildgruber, "Effects of Axial Tensile and Bending Strains on Critical Currents of Mono- and Multicoiled $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-\text{Ag}}$ Tapes," *Appl. Phys. Lett.*, **67** [20] 3025-27 (1995).
 18. J. K. F. Yau, N. Savvides, and C. C. Sorrell, "Influence of Mechanical Strain on Critical Current Density and Microstructure of Silver-sheathed Bi(Pb)2223 Superconducting Tapes," *Physica C*, **266** [3&4] 223-29 (1996).
 19. J. Schwartz, B. C. Amm, H. Garmestani, D. K. Hilton, and Y. Hascicek, "Mechanical Properties and Strain Effects in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x/\text{AgMg}$ Composite Conductors," *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **7** [2] 2038-41 (1997).
 20. A. Sobha, R. P. Aloysius, P. Guruswamy, K. G. K. Warriar, and U. Syamaprasad, "Effect of Ag, Ag_2O and AgNO_3 Addition in $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Powder-in-tube Tapes," *Physica C*, **316** [1] 63-8 (1999).
 21. 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*, **6** [6] 279-84 (1998).
 22. K. T. Lau, S. K. Chen, and R. Abd-Shukor, "Effect of Intermediate Rolling on the Transport Properties of Ag-sheathed $(\text{Bi, Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Superconductor Tapes," *Supercond. Sci. Technol.*, **15** 351-55 (2002).
 23. 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.*, **5** 1564-67 (1995).
 24. T. D. Dzhabarov and M. Yilmazlar, "The Effect of Ag Electromigration on the Properties of BiPbSrCaCuO Superconductors," *Physica C*, **292** [1] 140-46 (1997).
 25. S. Katsuyama, Y. Harada, T. Tatani, Y. Ozawa, K. Majima, and H. Nagai, "Effect of Mechanical Grinding on the Transport Critical Current Density and the Flux Pinning Force of a $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ -Ag Composite Superconductor," *J. Alloys Compd.*, **236** 165-70 (1996).
 26. S.-I. Huang, D. Dew-Hughes, D. N. Zheng, and R. Jenkins, "Effects of MgO Addition on Phase Evolution and Flux Pinning of Bi-2212/Ag Tapes Fabricated by Electrophoretic Deposition and Partial-melting Processing," *Supercond. Sci. Technol.*, **9** [5] 368-73 (1996).
 27. W. Wei, J. Schwartz, K. C. Goretta, U. Balachandran, and A. Bhargava, "Effects of Nanosize MgO Additions to Bulk $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_{1.7}\text{CaCu}_2\text{O}_x$," *Physica C*, **298** [3&4] 279-88 (1998).
 28. S. Pavard, C. Villard, D. Bougault, and R. Tournier, "Effect of Adding MgO to Bulk Bi2212 Melt Textured in a High Magnetic Field," *Supercond. Sci. Technol.*, **11** [12] 1359-66 (1998).
 29. B. Ni, J. Xiong, and Z. Zhao, "Effect of MgO Particles Addition on Flux Pinning Characteristic in Partial-melting Processed Bi-2212 Bulk," *Advances in Superconductivity*, **10** [1] 525-28 (1998).

30. D. A. Landinez Tellez, Y. P. Yadava, J. M. Ferreira, and J. A. Aguiar, "Chemical and Physical Stability of MgO with LaBaCaCu₃O_{7.8} Superconductors," *Supercond. Sci. Technol.*, **12** [1] 18-23 (1999).
31. S. Pavard, D. Bourgault, C. Villard, and R. Tournier, "Critical Current Density of 165 kA/cm² at 4 K in Bulk Bi2212/MgO Textured by Solidification in a High Magnetic Field and Hot Forging," *Physica C*, **316** [3&4] 198-204 (1999).
32. T. Miyamoto, J. Katagiri, K. Nagashima, and M. Murakami, "Effect of Ag Addition on the Mechanical Properties of Bulk Superconductors," *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **9** [2] 2066-69 (1999).
33. 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. Eng. B*, **26** 151-55 (1994).
34. X. Y. Lu, A. Nagata, D. Kamio, K. Sugawara, S. Kamada, 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*, **357-360** 828-31 (2001).
35. 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 Chem.*, **139** 1-7 (1998).