

소결체  $GdBa_2Cu_3O_x$  의 제조 조건이 미세구조 및 전기적 특성에 미치는 영향  
Effects of preparation conditions of sintered  $GdBa_2Cu_3O_x$  on the microstructures and electrical properties

김 시 열\*  
임 호 빈

한국과학기술원 석사과정  
한국과학기술원 교수

S. Y. Kim\*  
H. B. Im

KAIST  
KAIST

ABSTRACT

$GdBa_2Cu_3O_x$  superconductors were prepared by ceramic powder compacting method. X-ray powder diffraction patterns and SEM microphotographs were taken to analyze phase and microstructure, and electrical properties were investigated by 4-point probe method.

The results show that the  $N_2$  atmosphere enhances the formation of high  $T_c$  (critical temperature) phase, but the  $T_c$  is independent of sintering conditions.

서론

초전도 임계온도가 90K 이상인  $YBa_2Cu_3O_x$  superconductor의 Yttrium 대신 high magnetic moment를 갖는 rare earth element인 Gadolinium으로 완전 치환된  $GdBa_2Cu_3O_x$ 계

소결체를 얻음으로써 초전도 성질에 미치는 Gd의 magnetic moment 영향을 알고, 출발 물질  $Gd_2O_3$ ,  $BaCO_3$ , CuO 를 사용하여 하소에서의 분위기 영향, 소결 등의 조건을 변화시켜서 형성시킨 소결체의 미세조직 및 전기적 특성 변화를 알아보았다.

실험 방법

$GdBa_2Cu_3O_x$  제조조건은 일반적인 ceramic의 sintering process를 따른다. 순도가 99.9%인  $Gd_2O_3$ ,  $BaCO_3$ , CuO를 양이온이 각각 1:2:3 몰비가 되도록 정량하여 플라스틱 병에 에탄올, 알루미나 분과 함께 넣고 12시간 동안 습식 혼합한 후 90°C로 일정하게 유지시킨 건조기에서 충분히 건조 시켰다. 하소 조건 변화에 따른 영향을 알아보기 위해 850 °C,  $N_2$  와 air분위기에서 각 시간에 따라 열처리한 후

X-선 회절 실험을 통하여 잔류 출발 물질과 123상 [1]을 분석하였다. 하소한 후 mortar와 pestle를 이용하여 미분쇄하여  $2\text{ton/cm}^2$ 의 압력으로 성형하였다. 이들 성형한 시편의 소결 효과를 알아보기 위해 분위기는  $\text{N}_2$ , air,  $\text{O}_2$ 와 각각의 온도는  $850^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$ ,  $925^\circ\text{C}$ ,  $950^\circ\text{C}$ 에서 12시간 동안 소결하고 annealing은 산소 분위기에서 T-O 상전이 [2]를 일으키는 온도인  $550^\circ\text{C}$ 에서 6시간동안 행하였다.

SEM으로 미세조직을 관찰했으며 상의 분석은 XRD를 통해고 초전도의 확인은 4probe method를 이용 온도에 따른 비저항 측정으로 했다.

### 실험 결과 및 고찰

하소온도는 Roth [3]의 연구 결과로 부터 액성 생성 가능 온도  $880^\circ\text{C}$ 보다 낮은 온도인  $850^\circ\text{C}$ 로 잡았는데  $\text{N}_2$ 와 공기 분위기에서 각시간에 따라 하소한 후 XRD한 것을 그림 1과 2에 나타내었다. 이들 결과로부터 각 시간에서  $\text{BaCO}_3$ 분해는  $\text{N}_2$ 분위기가 빠른 것을 알 수 있다. 특히 짧은 시간한 것일 수록 차이가 나고 있다. 하소한 시편들은 모두  $550^\circ\text{C}$  산소 분위기 하에서 30분간 열처리하여 로냉한 것인데  $\text{N}_2$ 분위기 하에서 하소한 시편의 XRD가 air에 비해 쉽게 상은 안정상인 orthorhombic구조를 나타내고있다. 이는 산소의 확산 속도가  $\text{N}_2$ 분위기하에서 열처리한 시편에서 빨리 일어 나는 것으로써 설명 가능하다. 이후의 소결 시편의 하소조건은  $850^\circ\text{C}$ ,  $\text{N}_2$ 분위기에서 9시간 한 것으로하였다.

소결조건의 변화에 따라 물성차이를 보기위해 air,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ 에서  $850^\circ\text{C}$  12시간 소결한 시편의 SEM사진을 그림.3에

나타내었다. 입자크기나 소결 정도는 모두 비슷하였고 많은 pore가 존재함을 알 수 있다. 각 소결 시간에 따른 미세조직 사진을 그림.4에 나타내었는데 소결 온도가 올라감에 따라 입자 크기가  $2\mu$ 에서  $20\mu$ 정도까지 증가됨을 알 수 있다.

온도에 따른 저항 측정은 4-probe method로 contact은 In powder 를 이용하였다. 미세조직 사진상에서 소결 정도에 차이가 현저한 공기중  $925^\circ\text{C}$ 에서 소결한 시편과  $\text{N}_2$ 에서  $850^\circ\text{C}$  소결 시편의 온도 변화에 따른 저항 변화를 그림.5에 나타내었다. 전이 온도  $T_c$ 는  $95\text{K}$ 로 일정하였으며 metallic 성질을 나타내고 상온 비저항이 4배 가량 차이가 나고 있음을 알 수 있다.  $T_c$ 는  $550^\circ\text{C}$ ,  $\text{O}_2$ 에서 6시간 annealing한 시편은 모두 초전도 상을 나타냄을 알 수 있다.

### 결론

질소 분위기에서 하소하는 것이 공기중에서 하소하는 것 보다  $\text{BaCO}_3$  분해 속도와 더불어 123 상의 생성 속도가 빠르며, 입자내에서 산소 확산속도가 빠르다.

소결 중의 분위기 영향은 초전도 전이 온도  $T_c$ 에는 영향이 없었으며 상온 저항 값의 변화만이 있었다.

Gd는 high magnetic moment를 갖음에도 불구하고 초전도 특성에 영향을 미치지 않는다.

### 참고 문헌

1. R. J. Cava, B. Batlogg, etc "Bulk Superconductivity at 91K in Single-Phase Oxygen-Deficient Perovskite  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_x$ " Physical Review Letters 58,1676. (1987)

2. R.K.Gallagher "Characterization of  $Ba_2YCu_3O_x$  as a Function of Oxygen Partial Pressure Part 1" Ad.Cer.Mat Vol2 632 (1987)
3. R.S.Roth, K.L.Davis & J.R.Dennis "Phase Equilibria and Crystal Chemistry in the System Ba-Y-Cu-O", Ad.Cer. Mat Vol2 303 (1987)

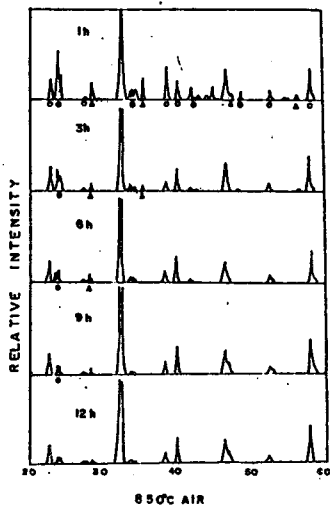


그림 1. 공기 중에서 하소한 시편의 X-선 회절 패턴  $BaCO_3$  (○),  $Gd_2O_3$  (△),  $CuO$  (□)

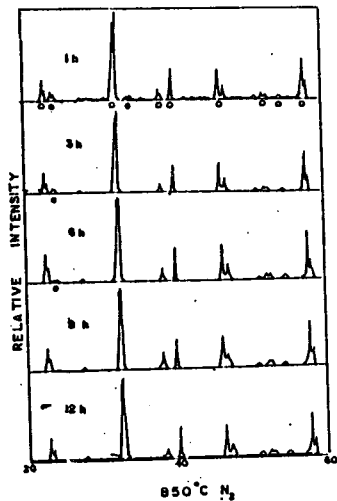


그림 2. 질소 분위기 하에서 하소한 시편의 X-선 회절 패턴  $BaCO$  (○), 123 상 (□)

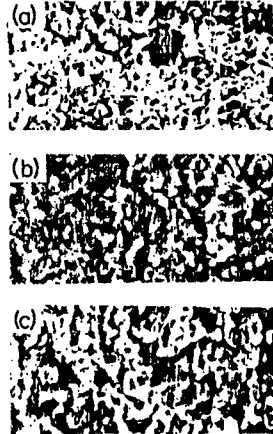


그림 3. 온도 850°C에서 여러 분위기 하에서 소결한 시편의 SEM 사진 (a) 질소 분위기 (b) 산소 분위기 (c) 공기 분위기

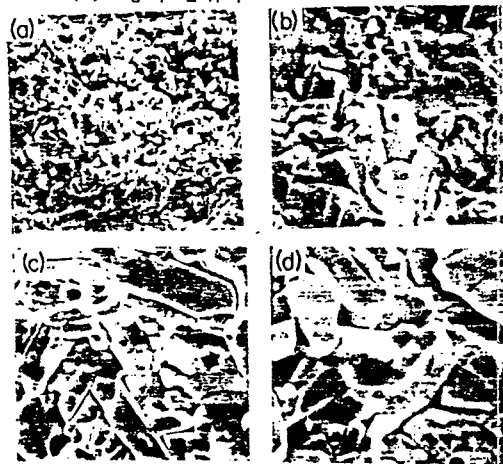


그림 4. 공기중 여러 온도에서 소결한 시편의 SEM 사진 (a) 850°C (b) 900°C (c) 925°C (d) 950°C

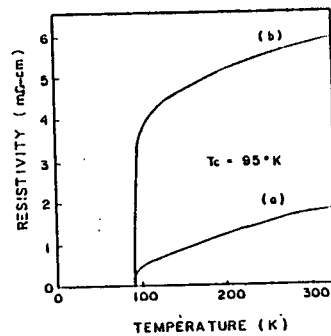


그림 5. 온도 변화에 따른 저항 곡선 (a) 925°C (b) 850°C에서 소결한 경우