

Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가하여 소결한 Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> 계의 초전도성질  
Properties of Superconducting Oxide Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub>  
Sintered with Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

박 성\*  
입 호 빈

한국과학기술원 박사과정\*  
한국과학기술원 교수

S. Park\*  
H. B. Im

KAIST\*  
KAIST

I. Abstract

Electrical and magnetic properties of Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> sintered with Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> have been investigated by levitation experiment and the measurement of electrical resistivity. The effects of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on the microstructure of the sintered specimens were also investigated.

The electrical resistivity in the normal state is smaller in Y<sub>0.85</sub>Bi<sub>0.15</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub>, where the Bi is substituted into Y site, than in the basic compound Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> due to improved microstructure.

On the other hand, the microstructure is poor and electrical resistivity is larger in the Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> sintered with excess Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

It appears that the impurity in grain boundary affect the electrical properties significantly but has little effect on the magnetic property.

전이온도가 거의 90 K 정도인 새 세대 초전도체인 Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> 계는 액체질소이상의 온도에서 많은 응용의 가능성이 제시되었다. 새로운 고온 초전도체를 응용할 때 매우 높은 전류밀도가 요구되며 고자계에서도 10<sup>4</sup> - 10<sup>5</sup> A/cm<sup>2</sup> 정도 이상의 값이 되어야 한다. 그러나 77 K 의 온도에서 임계전류치가 단결정일때는 [1] 10<sup>6</sup> A/cm<sup>2</sup> 정도가 되며, grain-oriented epitaxial film 에서는 [2] 10<sup>5</sup> A/cm<sup>2</sup> 정도의 값을 갖는다고 보고되고 있는 반면 소결한 bulk material 에서는 자계를 가하지 않은 곳조차도 100 A/cm<sup>2</sup> 정도이다.

이러한 현상은 주로 J<sub>c</sub>의 비등축성질과 임계의 성질, 산화물 재료의 소결불량으로 기인된 임계접촉면적의 감소등과 같은 요소와 관련되어 있다고 보고되고 있다. [3]

입자접촉면적을 증가시키기 위해서는 소결촉진제를 사용하는 방법이 있을 수 있다. 그러나, 소결을 더 잘되게 하기 위해서 소결촉진제를 사용하지만 소결후 시편내부에 남아 있지 말아야 한다.

Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 는 900 - 950 °C 의 온도범위에서 높은 증기압을 가지며, 용점이 860 °C 정도되어 ferrite 와 같은 소결체 magnetic oxide 에도 종종 사용되었다. [4]

본 실험에서는 소결체 Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> 와 Yttrium 대신에 Bi 가 부분적으로 치환된 Y<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> , Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> 에 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 가 첨가된 계에서 소결조건에 따른 전기저항과 미세구조에 대해 조사하였다.

II. 서론

### III. 실험 방법

$Y_{1-x}Bi_xBa_2Cu_3O_{7-y}$  와  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y} + z Bi_2O_3$  계에서 Conventional powder compacting 방법으로 시편을 준비하였다. 본 연구에서는  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $Bi_2O_3$  와 CuO 분말을 사기로 된 병에 알부피나 볼을 채우고, 매탄올을 넣어 rpm 이 160회로 12시간 습식분쇄하였다. 그 후 slurry를 80 °C Oven 에서 5시간 건조한 후, 하소에 사용하였다. 하소는 온도를 850 °C 로 고정시키고 질소분위기에서 하소시간을 변화시켜 행하였다. 이때 가스의량은 Flow-meter 로 127 cc/min. 정도의 속도로 일정하게 흘러주었는데, 이 가스는 분위기 뿐만 아니라, 하소시 발생하는 이산화탄소 배출에도 도움을 주기 위해서 사용하였다.

$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y} + z Bi_2O_3$  의 경우에는 하소 후에  $Bi_2O_3$  를 첨가하였다. 그 후 하소한 분말을 마노 유발에 갈아서 100 mesh 를 통과하도록 sieving 한후에, 외경 11mm, 높이 5mm 의 Disc로 압력을 350 kg/cm<sup>2</sup> 정도 가하여 성형하였다.

소결은 950 °C에서 12시간 동안 공기분위기에서 행하였고, 550 °C에서 6시간 annealing 한 후로 냉 하였다.

SEM 으로 미세구조를 관찰하고 X-Ray로 결정구조를 보았으며, 전기저항은 four point method 를 이용하였고 contact 은 silver paint 를 사용하였으며, Meissner Effect 를 관찰하기 위해 자석위에서 levitation 을 관찰하였다.

### IV. 실험 결과 및 고찰

#### 1. 하소 조건

우선 하소온도를 결정하기 위해 여러 시편들의 D.T.A. 분석 결과를 그림 1에 나타내었다. (a)는 Yttrium 대신에  $Bi_2O_3$  를 부분적으로 치환된 경우로 그 조성은  $Y_0.85Bi_{0.15}Ba_2Cu_3O_{7-x}$  이며 (b)는 그 조성이  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$  (c)는  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$  계에다  $Bi_2O_3$  를 excess 로 첨가한 경우이다. 이때 승온속도는 7 °C / min 이며 공기중에서 행하였다. 이 그림으로부터 (a)와 (b)의 경우에 있어서, D.T.A. 분석결과 peak의 위치가 비슷하며 3가지 흡열 peak가 관찰된다. 첫번째 peak는 830 °C 근처에서  $BaCO_3$  가 분해되는 것을 나타내며 두번째 peak는 950 °C 근처에서  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$  상이 형성되는 것을 보인다. 한편 1050 °C 근처에서  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$  상의 incongruent melting이 일어난다고 보고된 바 [5]가 있는데 세번째 peak는 이러한 영향으로 나타났다고 사료된다. (c)의 경우에는 2개의 흡열 peak가 나타난다. 이 경우 하소된  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$  분말에 excess  $Bi_2O_3$  를 넣었으므로 (a)(b)에서 볼수있는  $BaCO_3$  분해 및  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$  합성 peak는 나타나지 않았다. 첫번째 peak는 860 °C 근처에서 나타나고 이것은  $Bi_2O_3$  가 용해되는 과정으로 사료된다. 두번째 peak는 1050 °C에서 나타나며 이것도 (a)(b)경우와 같이 incongruent melting에 의한 것으로 보인다.

이와같이 D.T.A. 분석결과 830 °C에서  $BaCO_3$  가 분해가능하고,  $Bi_2O_3$  가 용해되는 860 °C보다 낮은 온도인 850 °C를 하소온도로 택하였다.

적절한 하소시간을 결정하기 위해 850 °C 질소분위기하에서 하소시간을 2, 5, 6, 7, 12시간 변화함에 따라 혼합물은  $(Y_2O_3, BaCO_3, Bi_2O_3, CuO)$  에 관류하는  $BaCO_3$  를 X-Ray 정량분석으로 구한것을 그림 2에 나타내었다. 그러므로부터 하소시간을 7시간이상으로 하면  $BaCO_3$  가 거의 관류하지 않음을 알수있어 본 실험에서는 하소조건을 850 °C 7시간으로 하였다.

#### 2. $Bi_2O_3$ 첨가시 초전도상의 변화

여기서는 표1과 같은 조성으로 시편을 준비하였다. 시편(a)는 Yttrium 대신에  $Bi_2O_3$  로 부분적으로 치환된 경우이고, 그 조성은  $Y_0.85Bi_{0.15}Ba_2Cu_3O_{7-x}$  이며 시편(b)는  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$  이고, 시편(c)는  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$  에 2w/o  $Bi_2O_3$  를 첨가한 경우이다. 이 시편들은 모두 950 °C 공기분위기에서 12시간 소결한 후 550 °C에서 annealing하였다.

초전도성질은 전기저항이 0으로 가는 전기적 성질과 반자성을 나타내는 자기적 성질이 함께 나타나야 한다.

먼저 전기적 성질을 알아 보고자 시편 (a), (b), (c)의 온도에 따른 저항변화를 측정하여 그림 3에 나타내었다. 시편 (b)는 상온 저항치가 4 mΩ-cm이고 반도체적인 특성을 보이다가 91K 정도에서 저항이 떨어지기 시작하여 89K에서 저항이 0으로 된다. 시편(a)는 시편 (b)와 마찬가지로 전이온도가 89 K이나 상온저항치가 1.9 mΩ-cm로 1/2 값으로 떨어졌다. 한편 시편(c)는 상온저항치가 시편(a)와(b)에 비하여 8 mΩ-cm 로 상당히 크고 82 K에서 저항이 완전히 0으로 된다. 그런데 시편(c)의 경우에도 나타나나, 그 특성(전이온도, 상온저항치)이 degradation 된다.

초전도성질의 다른 특성인 자기적 성질을 알기 위해 액체질소온도로 냉각한 후 자석위에서 levitation 시켜본 결과 거의 큰 차이 없이 levitation되었다.

그럼 앞에 기술한 여러 시편들의 전기적 성질 차이가 각 시편들의 어떤 관계가 있는 지 알아보기 위해 SEM으로 관찰한 것을 그림 4에 나타내었다. 시편(b)는 기본초성인데 많은 기공이 관찰되며, 시편(a)는 상호 입자 접촉이 증가된 것을 볼 수 있으나  $Bi_2O_3$  excess의 경우인 (c)는 상호입자 접촉이 불량한 것을 볼 수 있다. 이러한 미세구조와 앞서 보인 전기적 성질과 연관지어 볼때 시편 (a)의 경우 (b)(c)비해 향상된 미세구조로 인한 입자간의 상호접촉면적의 증가로 더 좋은 전기적 성질이 나타났다고 사료된다. 첨가물이 결정 구조에 어떤 영향을 주었는 가 알기 위해 X-Ray 로 결정구조를 보았다. 그림 5는 위 세 시편에 대한 X-Ray data 이다. 여기서  $Bi_2O_3$  를 나타내며, orthorhmbic 상을 나타낸다. orthorhmbic상의 X 선 회절선을 확인 하기 위해 Gallagher, et al[6]의 결과를 이용하였다. 시편 (a)와(c)에서 약간의  $Bi_2O_3$  peak 가 보이거나 시편 모두 단상의 orthorhmbic 구조가 형성된 것을 볼 수 있으며 약간의  $Bi_2O_3$ 는 자기적 성질에 거의 영향을 주지 않는 것으로 생각되었다.

지금까지의 사실들을 종합하여 보면, 전기적 성질이 미세구조와 밀접한 관계가 있고, 특히 Yttrium대신 첨가물이 부분적으로 치환된 시편(a)의 경우, 상온 저항치가 시편(b)에 비해 1/2 값으로 감소되었고, 첨가된  $Bi_2O_3$  가 소결촉진제 역할을 하여 상호입자접촉이 증진되었으며, 이 사실로 부터 더 높은 임계전류치를 얻을 수 있을 것이라고 사료된다. 그러나  $Bi_2O_3$  가 증발하지 않고 남아 있는 경우 오히려 전기저항을 증가시킨다.

V. 결 론

1. DTA 와 Bi2O3 의 녹는 점등을 고려하여 하소온도를 850 °C 에서 행하였는데 하소시간이 7시간이면 충분함을 찾아내었다.
2. 기본 조성인  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$  의 경우, 상온저항치가 4 mΩ-cm 이었고 전이온도가 89 K였다. X - Ray data 에 의하면 단상의 orthorhombic 구조는 잘 형성되어 있으나, 미세구조로부터 기공이 많이 존재하는 것을 볼수 있었다.
3. Yttrium 대신에 첨가물이 부분적으로 치환된 경우인  $Y_{0.85}Bi_{0.15}Ba_2Cu_3O_{7-x}$  에서 상온저항치가 1.9 mΩ-cm 으로 상당히 감소하였고 이것은 상호 입자 접촉증가로 생각되며 소결시 Bi2O3 가 소결촉진제 역할을 했다고 추측되어진다. X - Ray data 결과로부터 orthorhombic structure 를 잘 형성한 것을 볼 수 있었고 위 사실로부터 입계 전류치가 증가할수 있을 것이라고 사료된다.
4.  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$  에 2 w/o Bi2O3 를 첨가한 경우 상온저항치가 8 mΩ-cm 정도로 상당히 높았으며 미세구조로부터 Bi2O3 가 증발되지 않아 입계내에 존재하여 입계접촉을 방해한 것 같다.
5. 모든 경우에 있어 좋은 Levitation 을 보였다.

VI. 참고 문헌

1. Dinger, T.R, T.K.gallagher "Direct observation of electronic anisotropy in single crystal  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$ " , phy.Rev.Lett, 2687 (1987).
2. P.Chaudhari, R.H.koch etc, "Critical current measurements in epitaxial films of  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$  compound." , phy.Rev.Lett, 2684 (1987).
3. J.K.Ekin, "Transport Critical Current in Bulk sintered  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$  and Possibilities for its enhancement." Adv.Cer.Mat.vol.2.586 (1986).
4. H.T.Kim and H.B.Im, "Effects of Bi2O3 and Nb2O3 on the Magnetic Properties of Ni-Zn Ferrite", IEEE Trans. Mag. Mag-18(6)1541 (1982)
5. M.J.Cima, W.E.Rhine "Powder Processing for Microstructural Control in Ceramic Superconductors" Adv. Cer. Mat.vol.2. 329 (1986).
6. P.K. Gallagher and H.M. O'Bryan "Oxygen Stoichiometry in  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$ " submitted to Mat.Res. Bull.

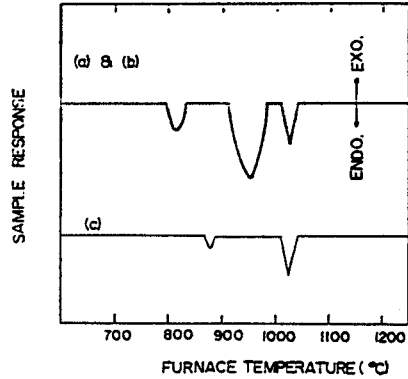


그림 1. 여러시편들의 D.T.A. 자료 (승온 속도: 7 °C/min)  
 (a)  $Y_{0.85}Bi_{0.15}Ba_2Cu_3O_{7-x}$  ;  
 (b)  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$  ;  
 (c)  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x} + 2 \text{ w/o } Bi_2O_3$ .

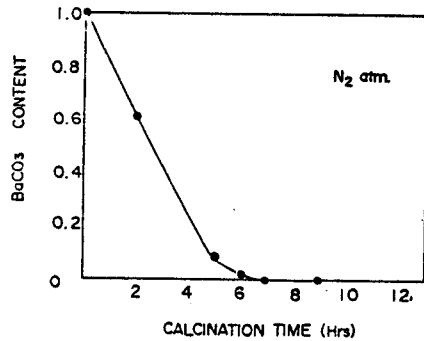


그림 2. X-Ray 정량분석을 이용한 하소시간에 따른 잔류하는 BaCO3 량 (하소온도 : 850 °C)

표 1. 준비된 여러 시편들의 다양한 성질 비교

	SAMPLE a	SAMPLE b	SAMPLE c
COMPOSITION	$Y_{0.85}Bi_{0.15}Ba_2Cu_3O_{7-y}$	$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$	$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y} + 2\text{wt}Bi_2O_3$
LEVITATION	GOOD	GOOD	GOOD
$R_{at-300K}$	1.9 (mΩ-cm)	4 (mΩ-cm)	8 (mΩ-cm)
$T_c$	89 (K)	89 (K)	82 (K)

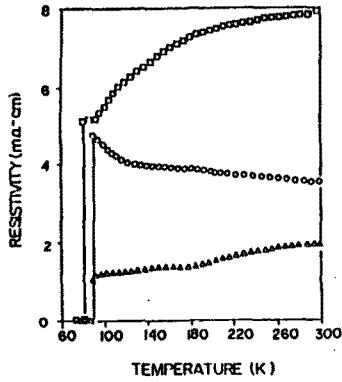


그림 3. 온도 - 저항 곡선

- (a)  $Y_{0.85}Bi_{0.15}Ba_2Cu_3O_{7-x}$  ( $\Delta$ )
- (b)  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$  ( $\circ$ )
- (c)  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x} + 2 \text{ w/o } Bi_2O_3$  ( $\square$ )



그림 4. 여러 시편들의 미세구조 사진.

- (a)  $Y_{0.85}Bi_{0.15}Ba_2Cu_3O_{7-x}$  ;
- (b)  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$  ;
- (c)  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x} + 2 \text{ w/o } Bi_2O_3$ .

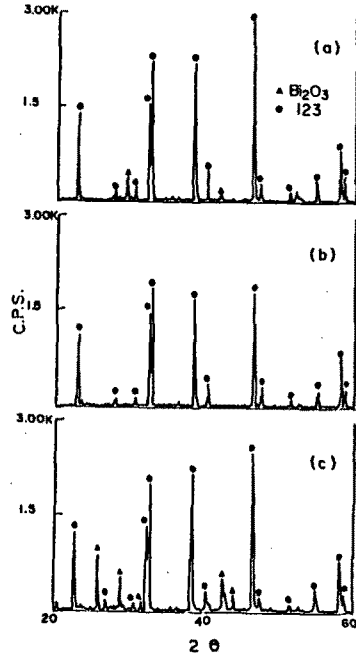


그림 5. X - Ray

- (a)  $Y_{0.85}Bi_{0.15}Ba_2Cu_3O_{7-x}$  ;
- (b)  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$  ;
- (c)  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x} + 2 \text{ w/o } Bi_2O_3$ .