

Polymeric Precursor 법으로 제조한 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 초전도세라믹스의 특성에 대한 하소 및 소결조건의 영향

석상일·오재희*

한국화학연구소 무기2연구실

*인하대학교 무기재료공학과

(1989년 9월 22일 접수)

The Influence of Calcining and Sintering Conditions on the Properties of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Superconducting Ceramics Prepared by the Polymeric Precursor Process

Sang-II Suck and Jae-Hee Oh*

Inorganic Lab.2, KRICT

*Dept. of Ceramic Engineering, Inha University

(Received September 22, 1989)

요 약

Polymeric precursor 법으로 제조한 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 초전도 세라믹스에 대하여 하소 및 소결조건의 변화에 따라 임계 전류밀도, 전기전도도, 임계자장, Meissner 효과, 겔보기밀도를 측정하고 미세구조를 관찰 하였다.

Polymeric precursor 를 열분해 한 분말은 900°C, 10시간 하소한 후 930°C, 10시간 소결한 것이 가장 좋은 특성을 나타내었으며 그 때의 임계 전류밀도는 383A/cm²이고 Tonset는 96 K, Tzero는 94.8 K, H_{c1}는 225 Oe, Meissner 효과로 측정된 초전도 volume fraction은 72.8% 이었으며 겔보기밀도는 6.28g/cm³이었다.

ABSTRACT

The critical current density, electrical conductivity, critical magnetic field, Meissner effect, apparent density, and microstructure of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ceramic superconductor prepared by polymeric precursor, while varying calcining and sintering conditions, were investigated.

The best superconducting properties could be obtained from the body sintered at 930°C for 10h after calcining at 900°C for 10h, which gave 383A/cm² of critical current density(J_c), 96K of onset temperature(Tonset), 94.8K of zero temperature(Tzero) 225 Oe of critical magnetic field (H_{c1}), 72.8% of superconducting volume fraction measured by Meissner effect and 6.28g/cm³ of apparent density.

1. 서 론

1911년 네덜란드의 물리학자 Onnes 가 수은(Hg)을 액

체 헬륨으로 4 K까지 온도를 내릴 때 갑자기 저항이 없어지는 초전도 현상을 발견한 이후 극히 불가사의한 현상이라고 생각되어진 이 초전도 현상과 초전도 이론에 대하

여 지은 물리학자들의 끊임없는 연구가 진행되어 왔다.

그 후의 연구성대로 1957년 B.C.S(Bardeen, Cooper, Schrieffer)에 의해 초전도 현상에 대한 이론적 모델이 제시되어, 초전도 전이온도를 올리기 위하여 수많은 금속 및 합금에 대하여 연구를 하였지만 연간 약 0.3K 씩 거의 직선적으로 증가하여 1986년 초까지 Nb₃Ge 합금에서 얻어진 23K의 초전도 전이온도를 넘지 못하였다.

그런데 1986년 4월 IBM Zürich 연구소의 Bednorz 와 Müller¹⁾가 금속이나 합금이 아닌 금속산화물 즉 La-Ba-Cu-O 계 ceramics에서 고온 초전도체의 가능성을 발표한 후 M.K. Wu, J.R. Ashburn 등²⁾에 의하여 Y-Ba-Cu-O 계 물질로 초전도 전이온도가 92K까지 달성되었다.

이를 계기로 수 많은 연구자들에 의해 초전도 전이온도를 올리는 노력 뿐만 아니라 Y-Ba-Cu-O 계 초전도체의 구조와 특성에 대하여 많은 연구가 이루어지고 있다. 그 결과 짧은 연구기간에도 불구하고 초전도를 나타내는 상이 YBa₂Cu₃O_{7-x}의 조성을 가진 것으로 확인되었으며 결정구조도 밝혀지게 되었다³⁾.

YBa₂Cu₃O_{7-x}계 산화물 초전도체를 만드는 일반적인 제조방법은 Y₂O₃, BaCO₃, CuO 분말을 원하는 조성비로 섞은 후 900-950°C에서 하소하였다. 하소한 시료를 분쇄 후 성형하여 950-1000°C에서 산소분위기 중 소결하여 초전도체를 만들고 있다.

그 외의 방법은 기판위에 sputtering 이나 CVD 법으로 YBa₂Cu₃O_{7-x}의 얇은 필름을 만들어 산소 분위기하에서 열처리하여 만들고 있으며 자장을 발생시키기 위한 응용의 목적으로 구리나 은의 관속에 분말을 넣은후 소결하여 wire의 형태로 만드는 방법도 시도되고 있다.

어떤 방법이나 형태로 만들든간에 격자속의 산소함량이 매우 중요한 실험변수인 것으로 알려졌다. 그러나 냉각 및 분위기 조절에 의한 초전도 전이온도의 최적화 못지않게 중요한 것이 순수한 초전도 단일상의 제조와 소결 밀도 및 소결체의 미세구조를 제어함에 의해 구조체로서의 강도를 높이고, 임계 전류밀도(J_c) 및, 임계 자장(H_{c1,2})을 보다 높은 값으로 하는것이다.

본 연구에서는 1967년 Pechini⁴⁾가 산화물 유전체를 제조하는 데 처음시도한 "amorphous citrate method"를 응용한 polymeric precursor 법으로 Y-Ba-Cu-O 계 산화물 분말을 제조하여, 이 분말을 하소 및 소결하여 초전도체를 만들어서 임계 전류밀도(J_c), 자 온도에 따른 저

항축정(T_c), 임계자장(H_{c1}), Meissner 효과 등을 측정하여 전자기특성을 조사하고, 전자현미경에 의한 미세조직 관찰, 결보기밀도를 측정하여 하소 및 소결 조건의 변화에 따른 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료의 제조

1967년 Pechini⁴⁾가 개발하고 Nicholas.G. Eror⁵⁾ 등이 여러조성의 복잡한 화합물을 제조하는 데 이용한 "amorphous citrate method"를 응용한 polymeric precursor 합성법에 의하여 초전도체 화합물을 제조하였다.

citric acid 및 ethylene glycol의 반응에 의한 점도가 높은 겔의 생성이 균일한 조성의 Y-Ba-Cu-O 계 산화물 분말을 얻는 데 매우 중요한 과정이므로 예비 실험에 의하여 고점도의 polymeric precursor 합성조건을 찾아 이 조건에서 반응시켰다.

본 실험에서는 Y₂O₃(일본 Shimatsu 제, 순도 99.99%) 0.0125 mol, CuO(미국 Baker 제, Anal. grade) 0.075 mol을 칭량하여 500ml 비이커에 넣고 물을 가하여 현탁액을 만들었다.

여기에 65% 질산(독일 Merck 사제, G.R 급) 25ml를 넣고 가열하여 Y, Cu nitrate 용액으로 만들었다.

BaCO₃(일본 화광순약제, G.R 급)는 약한 유기산에도 잘 녹으므로 citric acid 0.095 mol을 녹인 수용액에 BaCO₃ 0.05mol을 넣어서 용액화시켰다.

이 두 용액을 섞음으로써 Y/Ba/Cu=1/2/3의 비로 균일하게 혼합되어 있는 metal citrate 용액을 얻었다.

혼합용액은 다시 1 liter 둥근 플라스크에 옮겨 넣어 rotary evaporator로 감압증류하여 metal citric salts을 얻은 후 beaker로 옮겨 ethylene glycol 70ml를 넣은 후 약 130°C에서 condensation polymerization 반응에 의하여 고점도 겔형의 균질한 polymeric precursor를 얻었다.

이렇게 얻어진 precursor를 beaker에 있는 그대로 약 250°C로 유지된 mantle에 넣어 1차 열분해 시킨 후 재차 450°C에서 열분해 시켰다.

가볍게 분쇄 후 700°C, 100ml/min의 산소흐름 속에서 다시 한번 잔존할 수도 있는 유기분을 제거하여 900°C에서 3, 5, 10, 20시간 하소하였다.

하소한 분말을 유발로 분쇄한 후 uniaxial press를 사용

하여 성형압 490Mpa를 가하여 지름 13mm, 두께 1mm의 원판형으로 만들어 120ml/min 산소흐름 속에서 915-1000°C, 2.5-20시간 소결하여 초전도체를 만들었다.

열처리 조건은 소결온도까지 20°C/min로 승온하였으며, 냉각은 1.6°C/min로 450°C까지 5시간 동안 서서히 냉각시켰으며 초전도체가 중에 될 수 있는 한 많은 산소가 들어가도록 하기 위하여 450°C에서 2시간 동안 annealing 시킨 후 실온까지 노냉시켰다.

2.2. 물성 측정

2.2.1. 열중량 분석

polymeric precursor 중의 유기분의 분해에 따른 무게 감량을 DUPONT 9900의 열중량 분석기로 측정하였으며, 측정은 상온에서부터 1000°C까지 하였고, 50ml/min의 공기를 통과시키면서, 승온속도는 10°C/min, 시료량은 약 20mg을 사용하였다.

2.2.2 X-선 회절 분석

Polymeric precursor의 열분해에 의하여 생성된 산화물 분말과 하소온도에 따른 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 의 결정상 확인을 위해 X-선 회절 분석을 하였다.

사용한 기기는 Philips사의 PW 1710형 X-선 회절 분석장치이고, 측정조건은 50kV, 25mA, $CuK\alpha$ (Ni filter), 주사 속도는 5°/min, full scale 5000CPS이며 주사 범위는 $2\theta=20-75^\circ$ 에서 하였다.

2.2.3. 전자 현미경 관찰

하소하여 얻은 분말의 입자형태 및 크기, 소결한 후의 초전도체의 미세조직은 시료를 140-150Å 두께로 금코팅하여 Jeol 제 model JSM-840A 주사 전자 현미경으로 관찰하였다.

2.2.4. 결보기 밀도 측정

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 계 초전도체는 물과의 반응에 의한 부식성을 가지고 있기 때문에⁶⁾ 소결하여 얻은 초전도체의 표면을 파라핀으로 코팅하여 아르키메데스법으로 결보기밀도를 구하였다.

2.2.5. 전기저항 측정

소결하여 얻은 초전도체를 약 $0.5 \times 2 \times 7 \text{mm}^3$ 의 직사각형으로 절단하여 일정한 간격으로 4부분에 금 코팅한후 은 페이스트로 직경 약 0.1mm의 동선 4개를 붙였다. 바깥 두곳에는 전류를 흘리고 안쪽 두 곳에는 전압을 측정하는 ac 4 probe 방법에 의하여 자동 온도 조절기로 상온에서 액체질소 온도(77K)까지 내려가나, 액체질소 온도에서

상온까지 온도를 올리면서 저항을 측정하여 초전도 전이 온도(T_{zero})를 조사하였다.

본 실험에 사용한 기기는 영국제 TINSLEY 5840 D이다.

2.2.6. 임계전류 밀도, Meissner 효과 및 임계자장 측정
자장이 없는 상태에서, 전기저항 측정에 사용한 동일한 시편을 액체질소(77K)속에 넣고 이 온도에서 ac 4probe 법으로 전류밀도를 높이면서 전압을 측정하여 저항이 0이 아닌 최대의 전류를 구하였다.

VSM(Vibrating Sample Magnetometer)으로 magnetic susceptibility를 측정하여 Meissner effect에 의한 초전도 volume fraction 및 임계자장값을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분말 특성

합성된 precursor의 일부를 건조오븐에서 충분히 건조한 후 분쇄하여 열중량 분석한 결과를 Fig.1에 나타내었다.

크게 보아 100-400°C까지의 비교적 완만한 무게감소 영역과 400-500°C에서 일어나는 급격한 무게 감소영역의 두 단계로 열중량 감소가 진행되어 500°C에서 전체 무게의 약 80%가 분해되어 없어짐을 알 수 있다.

이것은 F. Mahloojchi et al⁷⁾이 보고한 metal citrate gel의 열분석 결과와 일치하고 있는데, 준안정 semidecomposed precursor의 형성때문에 2단계로의 열분해 거동을 나타낸다고 설명하였지만 gas chromatography 등에 의한 추가적인 연구가 필요하다.

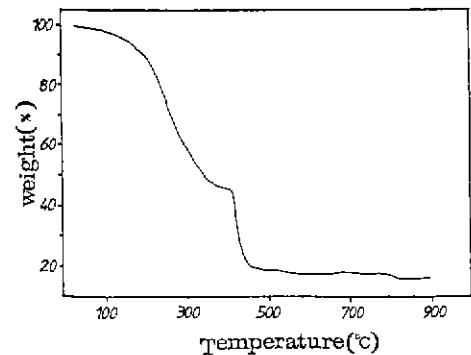


Fig.1. TGA of the polymeric precursor.

그리고 850°C에서의 미소한 무게감소는 BaCO₃가 분해되어 생기는 CO₂의 휘발에 의한 것으로 확인되었다⁸⁾.

이와같이 polymeric precursor의 완전한 분해를 위해서는 850°C이상의 온도가 필요함을 알 수 있다. Fig.2에

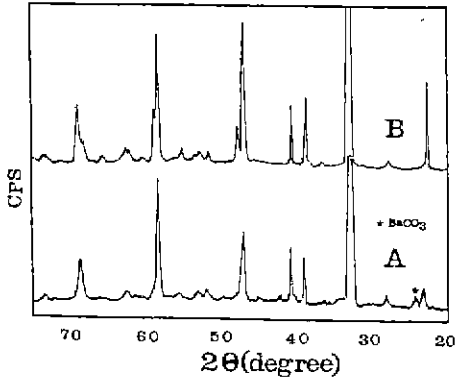


Fig.2. XRD patterns of powders calcined at (A) 850°C, (B)900°C for 3h

는 850°C와 900°C에서 3시간 하소한 분말의 X-선 회절 분석 결과를 나타내었다. 850°C에서는 상당한 양의 1-2-3정방정 구조의 화합물이 생성되었으나 아직 BaCO₃ 및 여러 미지의 피크들이 관찰되고 있다.

반면에 900°C, 3시간의 하소에서는 BaCO₃회절 피크도 관찰되지 않을 뿐만 아니라 F Izumi, R. Beyers^{9,10)} 등이 보고한 회절패턴과 일치하는 결정상이 얻어지고 있는데 이것은 통상의 oxide 분말 혼합법¹⁴⁻¹⁶⁾보다 초진도 화합물 제조에 효과적임을 나타내고 있다. Fig.3은 900°C, 3, 5, 10, 20시간 하소한 분말의 전자 현미경 사진이다.

900°C, 3시간 하소한 분말(A)은 1μm 이하의 미세한 입자들이 응집되어 있는 덩어리로 되어 있는데 하소온도를 5, 10시간으로 길게 한 분말(C)은 1차입자의 증가가 눈에 띄지만 아직 어느정도 구형의 입자형성을 유지하고 있다. 그러나 900°C, 20시간 하소한 분말(D)은 1차입자가 장축으로 약 4μm 정도 강낭콩 모양의 이방성 성장을 하였을 뿐만 아니라 상당한 정도까지 소결이 진행되어 있음을 알

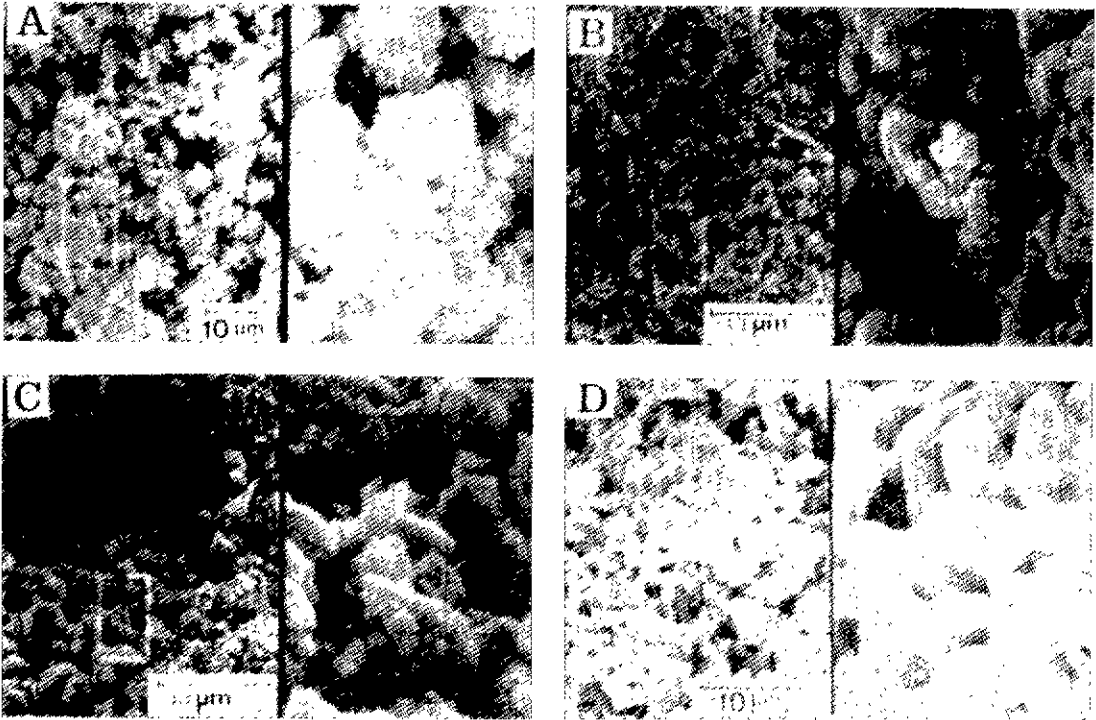


Fig.3. SEM photographs of powders calcined at 900°C for (A)3h, (B)5h, (C)10h, (D)20h the right half of each photograph is dual zoom mode(×6 magnification).

수 있다.

이것으로 보아 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 초전도 세라믹스는 하소온도에서도 입계정상이 급격히 일어나므로 하소조건이 소결특성에 크게 영향을 미칠 것으로 판단된다.

3.2. 입계 전류밀도 및 초전도 전이온도 특성

액체질소 온도인 77K에서 자장이 없는 상태로 측정된 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 단결정 박막에서는 $10^5-10^6 A/cm^2$ ^{11,12)}의 입계전류밀도를 얻고 있다. 그러나 소결하여 얻은 다결정체로 이루어진 초전도체는 아직까지 입계 전류밀도가 $10^1-10^3 A/cm^2$ ¹³⁻¹⁷⁾에 머무르고 있다.

응용의 폭을 넓히기 위해서는 입계 전류밀도를 높이는 것이 매우 중요하므로 하소 및 소결조건과 입계 전류밀도와의 상관관계를 알아 보았다. Fig.4는 900°C에서 5, 10시간 하소한 분말을 915, 930, 950 및 1000°C에서 각각 10시간 소결하여 입계 전류밀도를 측정할 결과이다.

이 결과를 보면 기존의 분말 혼합법에 의하여 초전도체를 제조할 때는 소결온도가 950-1000°C¹⁴⁻¹⁷⁾일때 가장 좋은 입계 전류밀도 특성을 가지고 있는것에 비하여 polymeric precursor 법으로 만들어 하소한 분말은 930°C에서 최대의 입계 전류밀도 특성을 나타내고, 소결온도가 950-1000°C로 증가함에 따라 입계 전류밀도가 급격히 감소하고 있음을 알 수 있다.

Y-Ba-Cu-O 계 초전도체는 Fig.5의 전자현미경 사진에서 보는 바와 같이 a 혹은 b 축으로 심한 이방성 성장을 하는 데다 1-2-3 사방정구조에서 c 축의 전기 전도성이 a, b 축보다 크게 떨어지는 전기 이방성도 가지고 있으

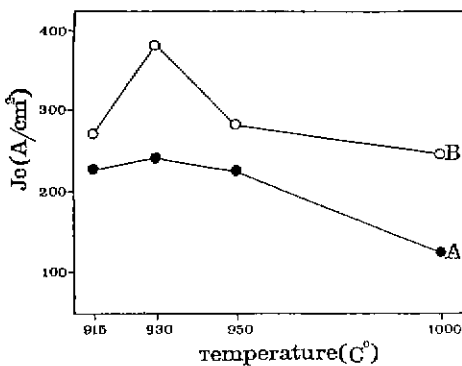


Fig. 4. Transport critical current density of superconducting bodies sintered at different temperature for 10h after calcining at 900°C for (A) 5h, (B) 10h.

므로¹⁸⁾ 소결온도가 증가함에 따라 입계의 감소와 전기효율성이 좋은 a, b 축으로의 분율이 증가되어 입계 전류밀도가 높아질것으로 기대되나 오히려 감소하는 결과가 얻어지고 있다.

이것은 소결온도가 증가될 때 일어나는 급격한 이방성 성장이 소결밀도도 동시에 저하시켜 입계 전류밀도특성이 나빠지는 주요인이라고 판단되어 결보기 밀도를 측정하여 그 결과를 Fig.6에 나타내었다.

전식법으로 만든 초전도체의 소결온도와 결보기 밀도와 의 관계를 연구하여 보고한 결과물¹⁹⁾ 보면 소결온도가 910°C에서 980°C로 증가함에 따라 소결밀도도 꾸준히 증가하여 960°C부터는 상대 밀도 91%로 일정하지만 본 연구에서 측정된 Fig.6의 결과를 보면 950°C에서 소결한 것이 930°C로 소결한 것보다 오히려 더 낮은 밀도값을 보이고 있다.

이 결과로 보아 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 초전도체는 소결과정 중에

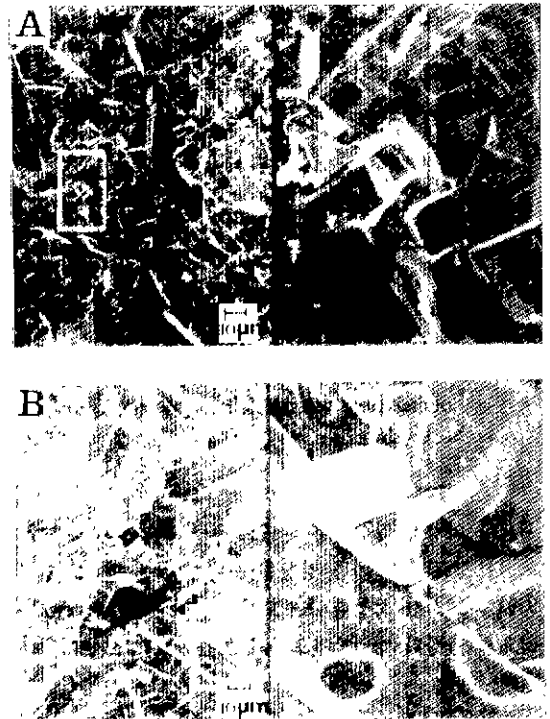


Fig. 5. SEM photographs of fractured surface of superconducting bodies sintered at (A) 930°C, (B) 950°C for 10h after calcining at 900°C for 10h. The right half of each photograph is dual zoom mode ($\times 6$ magnification)

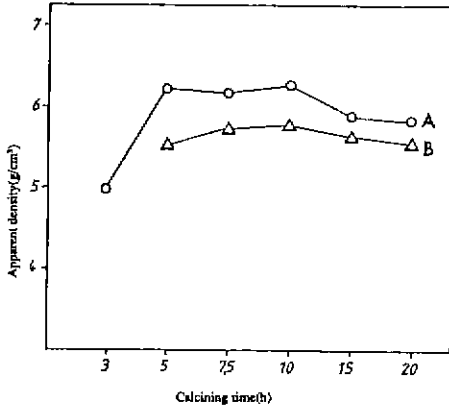


Fig. 6. Apparent density of bodies sintered at (A) 930°C, (B) 950°C for 10h after calcining for various holding time.

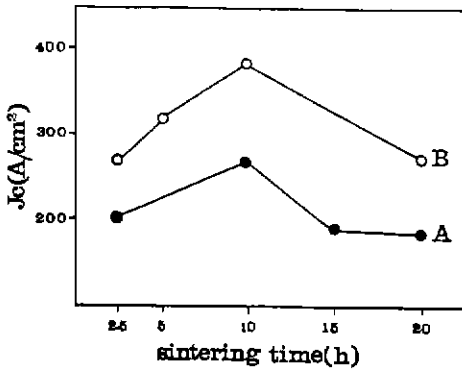


Fig. 7. Transport critical current density of superconducting bodies sintered at 930°C for various holding time after calcining at 900°C for (A) 5 h, (B) 10h.

과도한 이방성 입성장을 하므로 출발 분말인 하소분말의 특성이 소결특성에 큰 영향을 준다는 것을 알 수 있다. 930°C, 10시간 소결한 초전도체는 이론값(6.38g/cm³)의 97%로 통상의 상압소결로 얻어지는 상대밀도 90%보다 매우 높다.

그런데 950°C로 소결온도를 높일 때는 소결밀도가 오히려 이론값의 90%정도로 떨어지고 있는데, 이것은 Y-Ba-Cu-O 계 초전도체의 각 층에 따른 열팽창계수가 크게 차이가 나므로²⁰⁾ 과도한 이방성 성장을 한 후 냉각시 microcrack 이 생성되어 dedensification 이 일어난 것

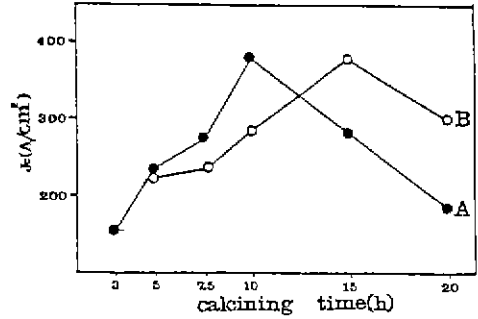


Fig. 8. Transport critical current density of superconducting bodies sintered at (A) 930°C, (B) 950°C for 10h after calcining at various holding time.

로 판단된다. 하지만 Fig. 5에 보인 전자현미경사진에서는 파단면을 찍었으므로 정확하게 microcrack 의 생성을 관찰하기는 힘들었다.

Fig. 7은 900°C에서 5, 10시간 하소한 분말을 930°C에서 2.5, 5, 10, 15, 20시간 소결하여 임계 전류밀도를 측정 한 결과이다.

하소시간이 5, 10시간에 관계없이 930°C, 10시간 소결 할 때가 가장 좋은 임계 전류밀도 특성을 나타내고 있는데, 이것도 앞의 소결온도 변화에서 생각한 이유로 보면 쉽게 예상이 되는 현상이다. Fig. 8은 하소온도 900°C에서 하소시간을 3, 5, 7.5, 10, 15, 20시간으로 변화시켜 생성한 분말을 930°C 및 950°C에서 10시간 소결한 초전도체의 임계 전류밀도를 측정 한 결과이다.

소결조건을 고정시켰을 때 하소조건이 임계 전류밀도에 크게 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. X-선 분석결과 하소온도에 관계없이 모두 1-2-3상을 가지고 있었지만 Fig. 3에 보인 바와 같이 심한 응집성과 부분적인 소결 및 입경 증가에 따라 소결시 치밀화에 문제가 있는 것으로 생각된다.

Fig. 9는 하소시간이 다른 분말을 같은 조건에서 소결한 소결체의 파단면을 관찰한 전자 현미경 사진이다. 하소시간이 5, 10시간 때는 미세구조상 큰 차이를 발견할 수 없었지만 Fig. 3(D)에서 본 장난콩 모양으로 크게 이방성 성장한 20시간으로 하소한 분말을 소결한 소결체의 미구조는 치밀화가 잘 일어나지 않았음을 알 수 있다.

하소시간을 15시간 이상으로 길게 하소한 분말로 소결 한 것은 소결온도가 930°C보다 950°C가 더 좋은 임계 전류밀도 특성을 나타내고 있지만 Fig. 6에서 보인 결보기

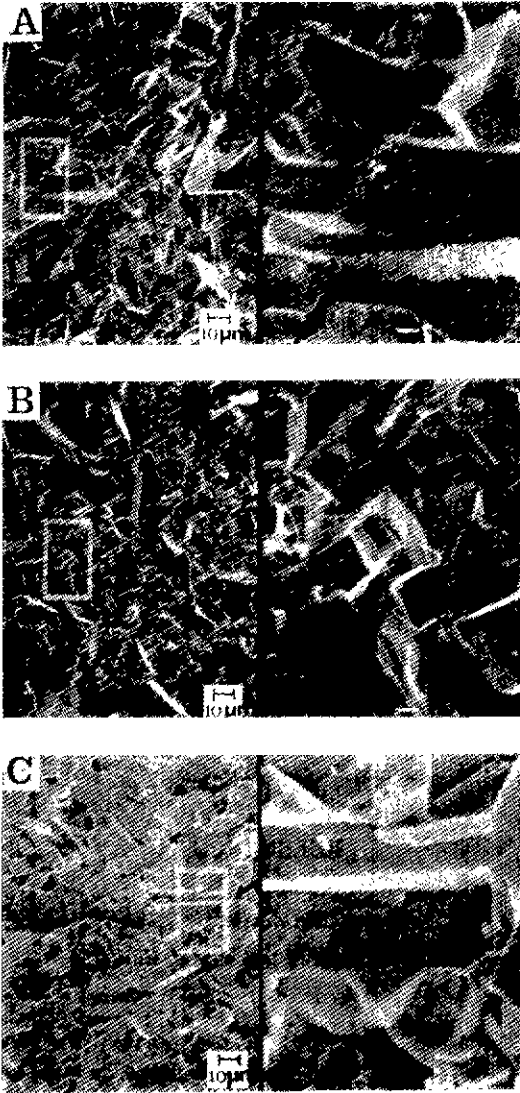


Fig.9. SEM photographs of fractured surface of superconducting bodies sintered at 930°C for 10 h after calcining at 900°C for (A) 5h, (B) 10h, (C) 20h. The right half of each photograph is dual zoom mode (×6 magnification).

밀도는 오히려 더 작게 측정 되고있다.

이것은 앞에서 살펴본 임계 전류밀도와 소결밀도사이의 좋은 상관관계에서 벗어나고 있는 결과로서 그 원인에 대한 추가적인 연구가 필요하지만, 하소 및 소결조건에 따른 임계 전류밀도변화는 소결밀도 뿐만 아니라 1-2-3상이 가진 고유한 전기이방성과 함께 임계의 구조와 임계에

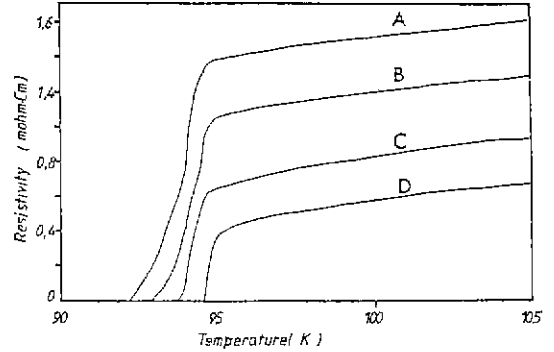


Fig.10. Resistivity-temperature curve of superconducting bodies sintered at 930°C for 10h after calcining at 900°C for (A) 3h, (B) 5h, (C) 7.5h, (D) 10h.

서의 불균질성 등이²¹⁾ 복합적으로 영향을 미치는 것으로 생각된다.

Fig.10은 900°C에서 3, 5, 7.5, 10시간 하소하여 930°C에서 10시간 소결한 초전도체의 온도에 따른 저항을 측정 한 결과이다. 하소시간에 관계없이 초전도 전이온도는 92-94K로 비슷하다는 것을 알 수 있으며 이것은 기 연구자들에 의해 발표된 초전도 전이온도와 비슷하다. 그러나 Fig.8의 임계 전류밀도 특성과 연관시켜 검토하여 보면 매우 흥미있는 사실을 알 수 있다. 임계 전류밀도가 증가함에 따라 초전도 전이온도에서의 저항율도 감소하고 (1.34-0.46mohm.cm) 초전도 전이온도(Tonset)와 저항 0의 온도(Tzero)의 폭(2.1-0.7K)도 줄어들고 있다.

이와 같이 제조조건에 관계없이 초전도체가 일단되면 Y-Ba-Cu-O 계의 초전도 전이온도는 90-95K로 거의 변함이 없지만 임계 전류밀도를 포함하여 전기저항 특성 등 다른 물성은 크게 변할 수 있음을 알 수 있다.

3.3. Meissner 효과 및 임계 자장 특성

임계 전류밀도 특성이 소결특성 뿐만 아니라 순수한 초전도상의 비율에도 관계가 있기 때문에 Meissner 효과를 측정하였다.

세라믹 초전도체의 Meissner 효과에 의한 초전도 volume fraction은 소결체물 분말로 한후 Fig.11과 같이 자장(H)에 대한 자화(I)의 magnetic susceptibility를 측정하여 완전 반자성일 때의 기울기(-1/4)에 대한 측정된 값의 기울기(+부분)의 비와 밀도에 의하여 알 수 있으며 최대 자화값에 대한 자장(*부분)은 임계자장(Hc1)이 된다.

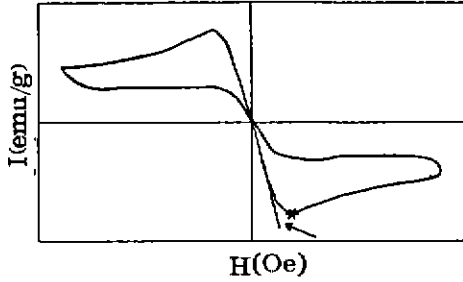


Fig. 11. Measurement of magnetic susceptibility.

Table 1. The Values of Superconducting Volume Fraction and Critical Magnetic Field (H_{c1}).

Sample	Superconducting Volume Fraction (%)	H_{c1} (Oe)
900-3 cal. 930-10 sin.	26.0	145
900-10 cal. 930-10 sin.	56.0	145
900-7.5 cal. 930-10 sin.	72.4	155
900-10 cal. 930-10 sin.	72.8	225
900-15 cal. 930-1 sin.	66.4	175
900-20 cal. 930-10 sin.	66.2	190

Table 1은 900°C에서 3-20시간 하소한 분말을 930°C, 10시간 같은 조건에서 소결한 초전도체의 Meissner 효과 및 임계 자장값을 요약한 표이다.

3, 5시간 하소한 분말의 초전도체를 제외하면 Meissner 효과 차이 즉 초전도상의 비율이 비슷하지만 가장 좋은 임계 전류밀도 특성을 나타내는 조건에서 가장 높은 초전도 volume fraction과 임계 자장값을 가지고 있다. 이 결과로 보아 초전도상의 상대적인 비율도 임계 전류밀도에 영향을 미치지만 소결특성 만큼은 크게 영향을 주지 못하고 있다.

이것은 바로 임계 및 임계구조가 임계전류밀도 특성에 더 큰 역할을 하고 있다는 것을 간접적으로 시사한다.

4. 결 론

초전도 물성에 영향을 주는 많은 공정 변수중에 하소 및 소결조건이 polymeric precursor 법으로 제조한 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 초전도 특성에 미치는 영향을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) Polymeric precursor의 열분해는 850°C 정도에서 완료되어 900°C, 3시간의 하소로 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 초전도 화합물이 얻어졌는데 polymeric precursor 법은 낮은 온도와 짧은 시간에 초전도체를 제조할 때 효과적임을 알았다.

2) 900°C, 3, 5, 7.5, 10, 15, 20시간 하소한 분말을 소결 온도 915, 930, 950, 1000°C 소결시간 2.5, 5, 7.5, 10, 15, 20시간으로 변화시킨 초전도체의 특성을 조사한 결과 임계전류밀도가 162-383A/cm²로 크게 변하고 있음을 볼 때 임계전류밀도를 높이기 위해서는 초전도 단일상을 얻는 것 못지 않게 하소 및 소결조건 최적화가 매우 중요함을 알았다.

3) 임계전류밀도가 162A/cm²일 때 Tonset 온도와 Tzero 온도 차이가 2.1K 인데 비해 383A/cm²에서는 0.7 K로 임계전류밀도 특성은 온도에 따른 전기저항 특성에 도 서로 상관 관계를 가지고 있었다.

REFERENCES

1. J.G. Bednorz and Müller, "Possible High Tc Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System," *Z. Phys.*, **B64**, 189-193 (1986).
2. M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, et al., "Superconductivity at 93 K in a New Mixed-Phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Press," *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 908-910 (1987).
3. 鹿兒島 誠 - "いま 話題の 高温超導體 とは," *化學*, **42** (9), 577-582 (1987).
4. M. Pechini, U.S Patent 3, 330, 697 (1967).
5. Nicholas G. Eror, and Harlan U. Anderson, "Polymeric Precursor Synthesis of Ceramic Materials," *Mat. Res. Soc. Proc.*, **73**, 571-577 (1986).
6. M.F. Yan, R.L. Barns, H.M. O'Bryan, P.K. Gallagher et al., "Water Interaction with the

- Superconducting $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Phase," *Appl. Phys. Lett.*, **51** (7), 532-534 (1987).
7. F. Mahloojchi and F.R. Sale, "Production and Sintering of Oxide Superconductors via the Citrate Gel Process," *Supercon. Ceram.*, **4**, 1-4 (1988).
 8. 이호근, 이규원, 김운배, 김창석, 박종철, 석상일, "Liquid Mix 방법을 이용한 고온 초전도체 합성 및 특성," 88국내외의 과학 기술자 회의 하계 Symposium 논문집, 72-75 (1988).
 9. F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki et al., "Crystal Structure of a Ba-Y-Cu-O Superconductor as Revealed by Rietveld Analysis of X-ray Powder Diffraction Data," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26** (5), L611-L612 (1987).
 10. R. Beyers, G. Lim, E.M. Engler, and R., J. Savoy et al., "Crystallograpy and Microstructure of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ a Perovskite-based Superconducting Oxide," *Appl. Phys. Lett.*, **50** (26), 1918-1920 (1987).
 11. T. Terashima, Y. Bando et al., "Epitaxial Growth of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Thin Film on (110) $SrTiO_3$ Single Crystals by Activated Reactive Evaporation," *Appl. Phys. Lett.*, **53** (22), 2232-2234 (1988).
 12. A.F.J. Levi, J.M. Vandenberg et al., "Epitaxial Order Resistivity of High Temperature Superconductors Grown on $SrTiO_3$," *J. Crystal Growth*, **91**, 386-391 (1988).
 13. H. Watanabe, Y. Kasai, T. Mochiku et al., "Electrical Resistivity, Critical Current and Orientation of the Sintered Y-Ba-Cu-O Compound," *Jap. J. Appl. Phys.*, **26** (5), L657-L659 (1987).
 14. R.J. Cava, B. Balogh, R.B. Vandover et al., "Bulk Superconductivity at 91K in Single-Phase Oxygen Deficient Perovskite $Ba_2YCu_3O_{9-x}$," *Phys. Rev. Lett.*, **58** (16), 1676-1679 (1988).
 15. H. Obara, H. Yamasaki, Y. Kimura and T. Ishihara, "Temperature and Magnetic Field Dependence of the Critical Current in Polycrystalline," *Jap. J. Appl. Phys.*, **27** (8), L1510-L1513 (1988).
 16. S. Nakahara, G.J. Fisanick, M.F. Yan et al., "Correlation of Grain Boundary Defect Structure with Boundary Orientation in $Ba_2YCu_3O_{7-x}$," *Appl. Phys. Lett.*, **53** (21), 2105-2107 (1988).
 17. M. Kuwabara and N. Kusaka, "Microstructure and Superconducting Properties in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Cermics Doped with Nb_2O_5 and WO_3 ," *Jap. J. Appl. Phys.*, **27** (8), L1504-1506 (1988).
 18. T.R. Mcguire, T.R. Dinger, P.J.P. Freitas et al., "Magnetic Properties of Y-Ba-Cu-O Superconductors," *Phys. Rev.B*, **36** (7), 4032-4035 (1987).
 19. M. Endo and K. Miyashita, "Superconductive Properties and Texture of BYCO Cermics," *J. Ceram. Soc. Jpn. Inter. Ed.*, **97**, 1-7 (1989).
 20. H.M.O'Bryan and P.K. Gallagher, "Characterization of $YBa_2Cu_3O_x$ as a Function of Oxygen Partial Pressure Part 2: Dependence of the O-T Transition on Oxygen Content," *Adv. Ceram. Mater.*, **2**, 640-648 (1987).
 21. J.W. Ekin, "Transport Critical Current in Bulk Sintered $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ and Possibilities for its Enhancement," *ibid.*, **2**, 586-592 (1987).