

열처리 조건에 따른
Bi계 초전도체에서 상 생성 과정에 대한 연구

A Study on the Phase Formation Process in Bi-system Superconductor
with Heat Treatment Conditions

정진인, 이준웅*, 박용필
(Jin-In Jung, Joon-Ung Lee and Yong-Pil Park)

동신대학교 공과대학 전기전자공학과
* 광운대학교 공과대학 전기공학과

Abstract

. In this work, samples were manufactured variously by changing conventional calcining and sintering conditions and we tried the utilization by making the heat treatment time, which is demanded to high- T_c phase formation, much shorter. We found out optimal heat treatment conditions with the analysis on formation process at superconducting phase in term of the change of calcining and sintering time and then, examined X-ray diffraction(XRD) patterns, scanning electron microscope(SEM) measurement and energy dispersive X-ray spectrometer(EDX) of the samples manufactured under heat treatment conditions which we suggest here. As a result, 2223 high- T_c phase of (Bi,Pb)SrCaCuO superconductor starting with $(Bi_{1-x}Pb_x)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ composition was formed from 1 hr sintering sample at temperature nearby melting point and also the completed sample with calcining and sintering time of 9 hr was formed high- T_c · low- T_c phase appearing in sight above the critical temperature of liquid N_2 .

Key Words(중요 용어) : Bi-system Superconductor(Bi 계 초전도체), heat treatment conditions(열처리 조건), High- T_c Phase(고온상), Calcining(하소), Sintering(소결)

1. 서론

BiSrCaCuO계 초전도체는 고온 단일상 형성의 제조 조건이 까다로워 이를 개선하기 위해 많은 연구가 진행되고 있으며, 이상적인 고온상의 조성보다 Ca와 Cu를 더 첨가하여 장시간 열처리하는 방법 [1-2], 공기압보다 높은 O_2 분압 또는 낮은 O_2 분압 하에서 열처리하는 방법[3-4] 및 Pb를 첨가 혹은 치환시키는 방법[5-7] 등이 제시된 바 있다. 그러나 고온상 형성에는 장시간의 열처리 조건이 요구되어 실용화의 장애 요인으로 지적되고있는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 그 동안의 연구결과를 바탕으로 (Bi,Pb)SrCaCuO 초전도체에서 고온상 형성에

요구되는 열처리 시간을 최대한 단축시킨 시편을 제조, 그 결과를 간단히 보고하고자 한다.

2. 실험

2.1. 시편 제조

본 실험에서는 Bi_2O_3 , PbO, $SrCO_3$, $CaCO_3$ 및 CuO 분말을 사용하여 고상반응법으로 시편을 제조하였으며 시편의 조성은 $(Bi_{0.7}Pb_{0.3})_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ 가 되도록 하였다. 혼합·분쇄 과정을 거친 분말은 전기로(LINDBERG/ BLUE M, CC59256PCOMC) 내에서, P/L법(가칭)[8]으로 열처리를 하여 시편을 제조하였다.

2.2. 측정

시편에서 고온상과 저온상의 생성·전이는 CuK- α 1 타겟을 사용하여 $2\theta = 2\sim 40^\circ$ 범위에서 측정된 X선 회절(XRD; RIGAKU, D/MAX-2400) 패턴으로부터 분석하였고, 시편의 결정형태, 크기 및 성장양상은 주사전자현미경(SEM; HITACHI, S-4700)을 사용하여 그 파단면을 3,000배의 배율로 관찰하였으며, 시편 각 부분의 조성은 에너지 분산형 X선 분광기(EDX)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 PVL법으로 완성된 시편으로부터 측정된 XRD 패턴이다. 관찰된 고온 및 저온상을 각각 2223, 2212로 표기하였으며, 소결과정 중 관찰되는 Ca_2PbO_4 및 반도체상의 회절피크도 함께 표시하였다. 고온·저온상이 공존하는 전형적인 혼합상 형성의 양상을 띄고 있으나 고온상의 체적비가 큰 것을 알 수 있다.

Ca_2PbO_4 의 생성도 관측되며 $2\theta = 21.9^\circ$ 에서의 피크는 Bi_2O_3 에 의해 겹쳐서 생긴 Cu-O층을 가진 반도체상에 속하는 것으로 생각된다.

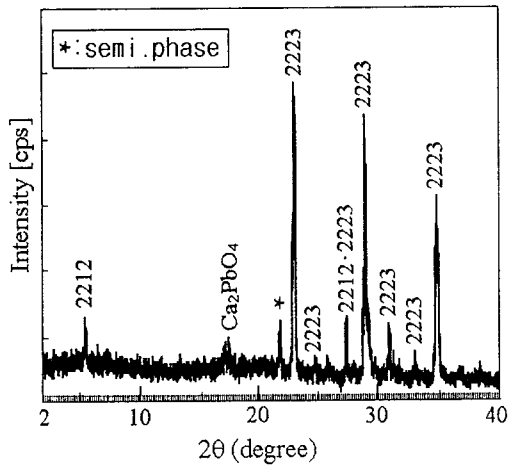


그림 1. 시편에 대한 XRD 패턴
Fig. 1. XRD pattern for sample

그림 2는 시편의 파단면을 3,000배의 배율로 촬영한 SEM 사진이다. 시편의 전반에 걸쳐 사진과 같

이 판상으로 성장한 결정 형태를 관찰할 수가 있는데, X선 회절 패턴의 2223 피크와 일치되는 소결을 보이고 있어 본 연구의 단시간 열처리 조건으로도 고온상의 생성반응이 활발하게 진행될 수 있음을 시사하고 있다.

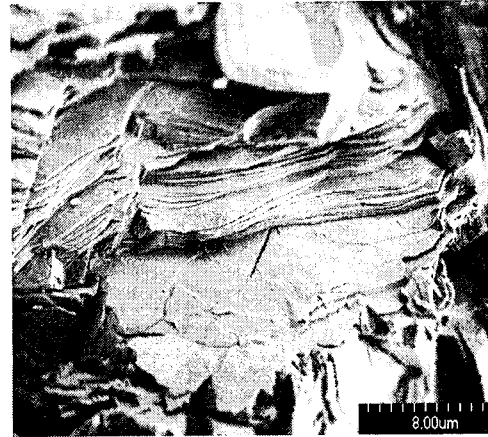


그림 2. 시편의 SEM 사진
Fig. 2. SEM photograph of sample

그림 3은 SEM 사진의 판상 결정 부분의 조성을 분석한 EDX 패턴이며, 그림 내의 오른쪽 표는 각 원소들의 원자구성비를 나타낸다. (Bi,Pb):Sr:Ca:Cu=2:2:2:3의 구성비를 보이고 있어 단시간의 열처리에 의해 성장한 판상결정의 조성이 고온상의 이론조성과 일치하고 있음을 알 수 있다.

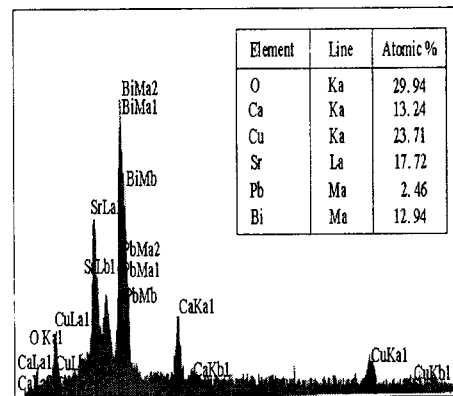


그림 3. 시편의 EDX 패턴
Fig. 3. EDX pattern of sample

4. 결 론

Bi 계 초전도체의 고온상 형성에 요구되어 지는 장시간의 열처리 조건을 개선하기 위해 본 연구팀에서 제안한 PJJL 법을 채택하여 단시간(9 시간) 열처리 과정을 거친 시편을 제조하여 미세구조, 결정 성장 양상 및 조성을 분석한 결과, 제조된 시편은 Bi, Pb, Sr, Ca 및 Cu가 복합적으로 구성되어 있는 고오상의 2223 판상 결정이 주를 이루며 미량의 2212 상과 Ca_2PbO_4 및 반도체상도 형성되어 있음을 확인하였다.

또한 기존의 장시간 열처리 방법을 대폭 개선한 단시간의 열처리 조건으로도 액체질소 온도 이상의 실용화 온도에서 고온상 형성이 가능하여 선재화 등 초전도체의 상용화에 기여할 수 있으리라 판단된다.

본 연구팀에서는 더욱 안정된 단시간 열처리 조건의 도출을 위한 실험을 계속하고 있으며 이의 결과를 보고할 예정이다.

참 고 문 헌

- [1] A. Sumiyama, T. Yoshitomi, H. Ende, J. Tsuchiya, N. Kijima, M. Mizuno and Y. Oguri, "Superconductivity of $\text{Bi}_{0.25-y}\text{Sr}_{0.25-y}\text{Ca}_{0.2y}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_x$ ($y=0.1, 0.125, 0.15$)", Jpn. J. Appl. Phys., vol.27, No.4, pp. L542-L544, 1988.
- [2] T. Komatsu, R. Sato, C. Hirose, K. Matusita and T. Yamashita, "Preparation of High- T_c Superconducting Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Ceramics by the Melt Quenching Method", Jpn. J. Appl. Phys., vol. 27, No. 11, pp. L2293-L2295, 1988.
- [3] U. Endo, S. Koyama and T. Kawai, "Preparation of the High- T_c Phase of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Superconductor", Jpn. J. Appl. Phys., vol. 27, No. 8, pp. L1476-L1479, 1988.
- [4] T. Komatsu, K. Imai, R. Sato, K. Matusita and T. Yamashita, "Preparation of High- T_c Superconducting Bi-Ca-Sr-Cu-O Ceramics by the Melt Quenching Method", Jpn. J. Appl. Phys., vol. 27, No. 4, pp. L533-L535, 1988.
- [5] M. Mizuno, H. Endo, J. Tsuchiya, N. Kijima, A. Sumiyama and Y. Oguri, "Super conductivity of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{Pb}_x\text{O}_y$ ($x=0.2, 0.4, 0.6$)", Jpn. J. Appl. Phys., vol. 27, No. 7, pp. L1225-L1227, 1988.
- [6] T. Uzumaki, K. Yamanaka, N. Kamehara and K. Niwa, "The Effect of Ca_2PbO_4 Addition on Superconductivity in a Bi-Sr-Ca-Cu-O System", Jpn. J. Appl. Phys., vol. 28, No. 1, pp. L75-L77, 1989.
- [7] Park Yong-Pil, Hwang Gyo-Young and Lee Joon-Ung, "Superconducting Phenomena of the $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3.6}\text{O}_y$ Systems", KIEEME, vol. 4, No. 3, pp. 201-210, 1991.
- [8] 특허 준비중