

~~~~~  
**論 文**  
 ~~~~~

Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O계 산화물 고온초전도체의 특성에 관한 연구

김양수·이민상*·이민호*·진영철

전북대학교 공과대학 금속공학과

*전북대학교 공과대학 공동시험소

A Study on the Characteristic of High T_c Oxide Superconductor, Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O System

Y.S. Kim, M.S. Lee*, M.S. Lee* and Y.C. Jin

Dept. of Metallurgical Eng., Chonbuk National University, Chonju 560-756

*Eng. Lab., College of Eng., Chonbuk National University, Chonju 560-756

ABSTRACT

The formation of high T_c phase is very sluggish and c parameter of unit cell of high T_c phase is about 37 Å.

High T_c oxide superconductor with a T_c above 100 K has been successfully prepared by solid state reaction method in BiSrCaCuO system by Pb adding.

The microstructure related to the formation of the high T_c phase has been investigated.

As compared with YBCO compound, the formation reaction of the high T_c requires long time heat treatment. It is due to the transformation from the low T_c phase to high T_c phase.

The sintering just below the melting point of the calcined powder mixture is effective on the formation of the high T_c phase in Pb-added BiSrCaCuO system.

The growth of the high T_c superconducting phase has a thin plate shape, which is characterized by the c parameter of 37 Å.

The formation of the high T_c phases is delayed by the excessive addition of Pb.

The lattice parameter(c) of the unit cell(both the low and high T_c phases) is increased with increase of Pb.

1. 서 론

초전도 현상은 1911년 K. Onnes가 액체 헬륨의 기화 온도인 4.2 K 부근에서 저항이 완전히 없어지는 현상을 발견하였다¹⁾. 그 후 Bednorz와 Muller^{2,3)}가 임계온도가 30 K인 La-Ba-Cu-O계를 보고한 이래 Barium을

Strontium으로 치환하여 임계온도를 40 K까지⁴⁻⁷⁾, Lanthanum을 Yttrium으로 치환하여 임계온도가 95 K를 기록하는 Y-Ba-Cu-O계의 고온초전도체를 얻는 데 성공하였다^{8,9)}. 최근 100 K 이상인 Bi-Sr-Ca-Cu-O계가 보고¹⁰⁾ 되었으며, 이는 희토류원소를 포함하지 않으므로 가격이 저렴하며 수분에 대한 저항성이 강하다. 그러나

이 고온산화물에는 T_c 가 80 K인 저온초전도상과 100 K인 고온초전도상이 혼합되어 있다. 따라서, 이 계에서 많은 연구들은 T_c 가 100 K 이상인 단상 고온초전도체의 제조에 집중하고 있다.

본 연구에서는 Bi-Sr-Ca-Cu-O계 초전도체의 생성과 Pb의 첨가로 저온초전도상을 줄이고 고온초전도상의 생성량을 높이는 안정된 최적조건을 확립하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편제조

순도 99.9%의 Bi_2O_3 , PbO , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO (Aldrich사 제조)를 사용하여 몰비를 1.7 : 0.3 : 2 : 2 : 3으로 칭량한 후 알루미늄이나 막자사발에 아세톤을 용매로 하여 혼합 분쇄한 다음 고온진공로에서 건조하였다. 하소는 공기중 810°C에서 10 시간 하였고, 하소한 분말을 재분쇄한 후 7 ton/cm²의 압력으로 지름 15 mm, 두께 3 mm의 원판으로 성형하였다. 그후 성형체를 공기중 820°C에서 24~300 시간 소결한 후 노냉하였다.

2.2. X-선회절시험

하소 및 소결시편의 결정구조 및 생성상을 확인하기 위하여 RIGAKU X-Ray Diffractometer를 이용하여 X-선회절 분석을 하였다. 분석은 $\text{Cu}(K_\alpha)$ TARGET를 사용하여 2~40°의 2θ구간에서 조사하였다.

2.3. 전기저항측정

시편에 연결된 단자에 일정한 전류를 흘리는 상태에서 단자 사이에 여기되는 전압차로 부터 저항을 측정하는 4 단자법을 이용하였다. 단자와 시편 사이의 접촉저항을 감소시키기 위하여 silver-paste에 의한 paint contact 방법으로 접촉시켰으며, 시편 내부의 불균일성이나 결함 등에 의해 야기될 가능성이 있는 열전효과(thermoelectric effect)나 정류(rectification) 등으로 인한 오차를 감소시키기 위하여 시편에 흐르는 전류의 방향을 바꾼 후 측정하여 평균함으로써 이러한 오차를 가능한 최소로 하였다.

2.4. 열분석

합성된 시료의 열처리조건이 정확한 지를 재확인하기 위하여 DTA 분석을 수행하였다. 원료분말인 Bi_2O_3 , PbO , CaCO_3 , SrCO_3 , CuO 를 양이온의 비가 1.7 : 0.3 : 3 : 2 : 2 : 3이 되도록 섞어 건조시킨 후 1000°C까지 공

기중에서 10°C/min의 속도를 승온하여 열분석을 하였다.

2.5. 미세조직관찰

소결까지 행한 시편을 HITACHI X-650 형 주사전자 현미경을 이용하여 가속전압 20 kV로 소결시간에 따라서 조직을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig.1은 공기중에서 행한 DTA 결과로써 640°C와 850°C에서 endo peak가 나타남을 알 수 있다. 640°C에서 나타난 endo peak는 시료의 분해반응 및 소결에 의한 결과이며, 850°C에서 나타난 endo peak는 시료의

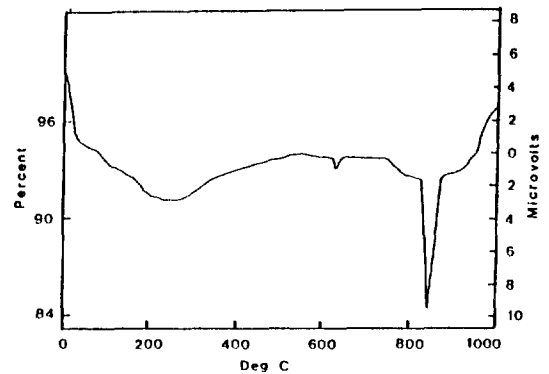


Fig.1. DTA curve of raw material in air.

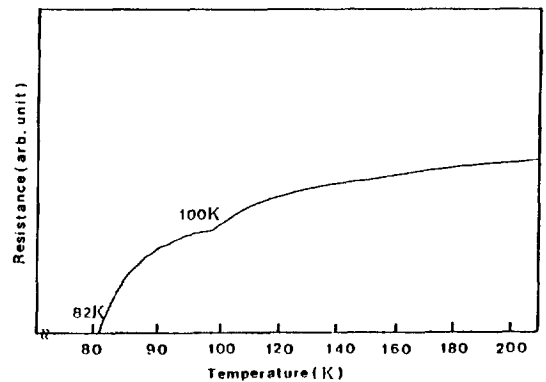


Fig.2. Temperature vs electrical resistance for the specimen Bi-Sr-Ca-Cu-O.

녹음에 기인된 것임을 알 수 있다. 이러한 DTA 결과는 시료의 열처리조건이 타당함을 뒷받침하여 준다.

Bi-Sr-Ca-Cu-O계에서 Pb를 doping하면 고온초전도상($T_c=107\text{K}$)이 형성되는 반면 이 고온초전도상의 부피분율을 증가시키기 위해서는 200시간 이상의 장시간이 소요된다¹¹⁾. 따라서 본 실험에서 행한 Pb를 첨가하지 않는 Bi-Sr-Ca-Cu-O의 결과는 Fig.2에서 알 수 있듯이 82K와 100K에서 2개의 저항 강하를 보여주고 있다. 본 시료에서의 저항이 0이 되는 온도는 82K이다. 그러나 Pb를 첨가한 경우에는 100K에서 저항 강하는

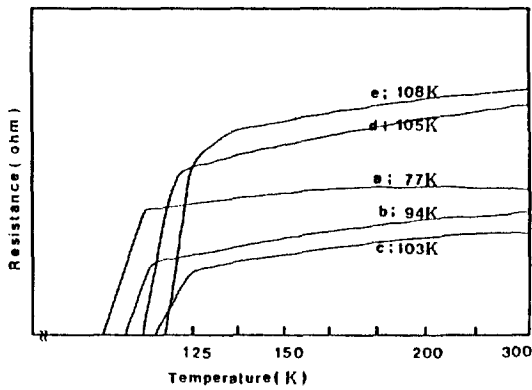


Fig.3. Resistivity as a function of temperature for the specimens sintered at 820°C (a) 24 hr, (b) 72 hr, (c) 170 hr, (d) 190 hr, (e) 210 hr.

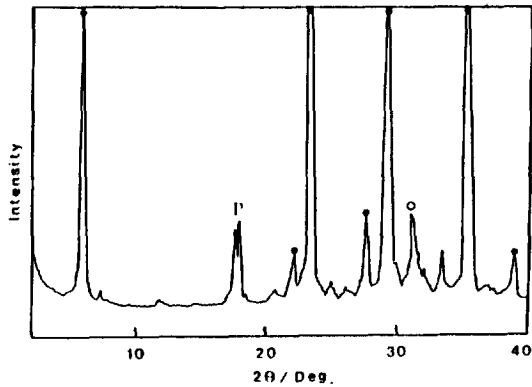


Fig.4. X-ray powder diffraction pattern for the calcined powder treated at 810°C for 24 hr. (●, ○ and P denoted low T_c phase, high T_c phase, PbCa_2O , respectively).

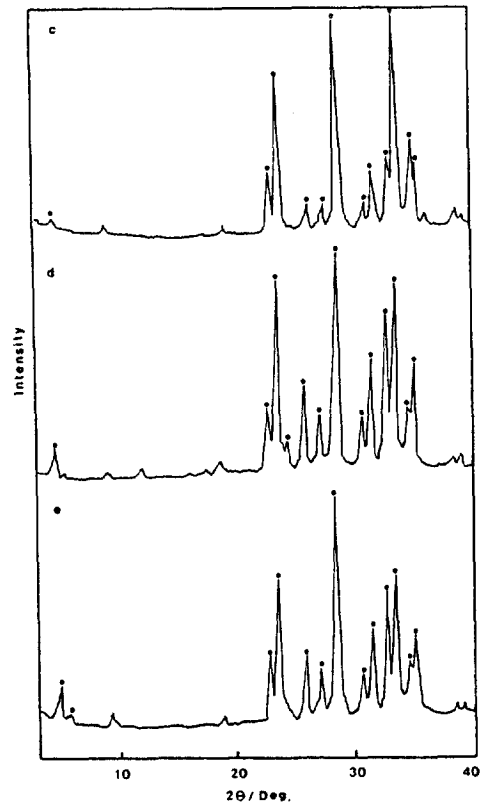
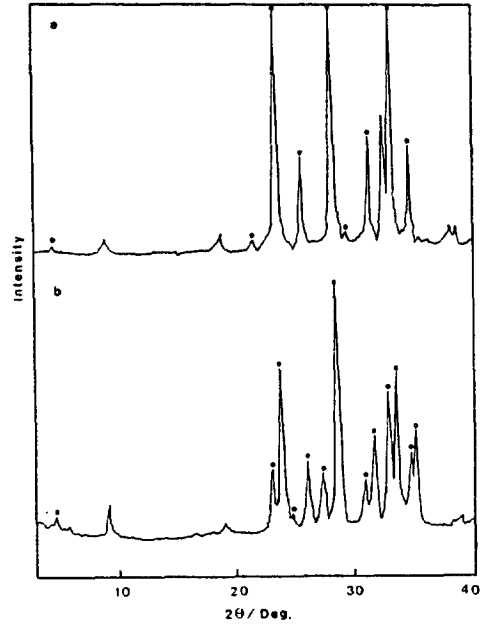


Fig.5. X-ray powder diffraction pattern for the specimen sintered at 820°C (a) 24 hr, (b) 72 hr, (c) 170 hr, (d) 190 hr, (e) 210 hr.

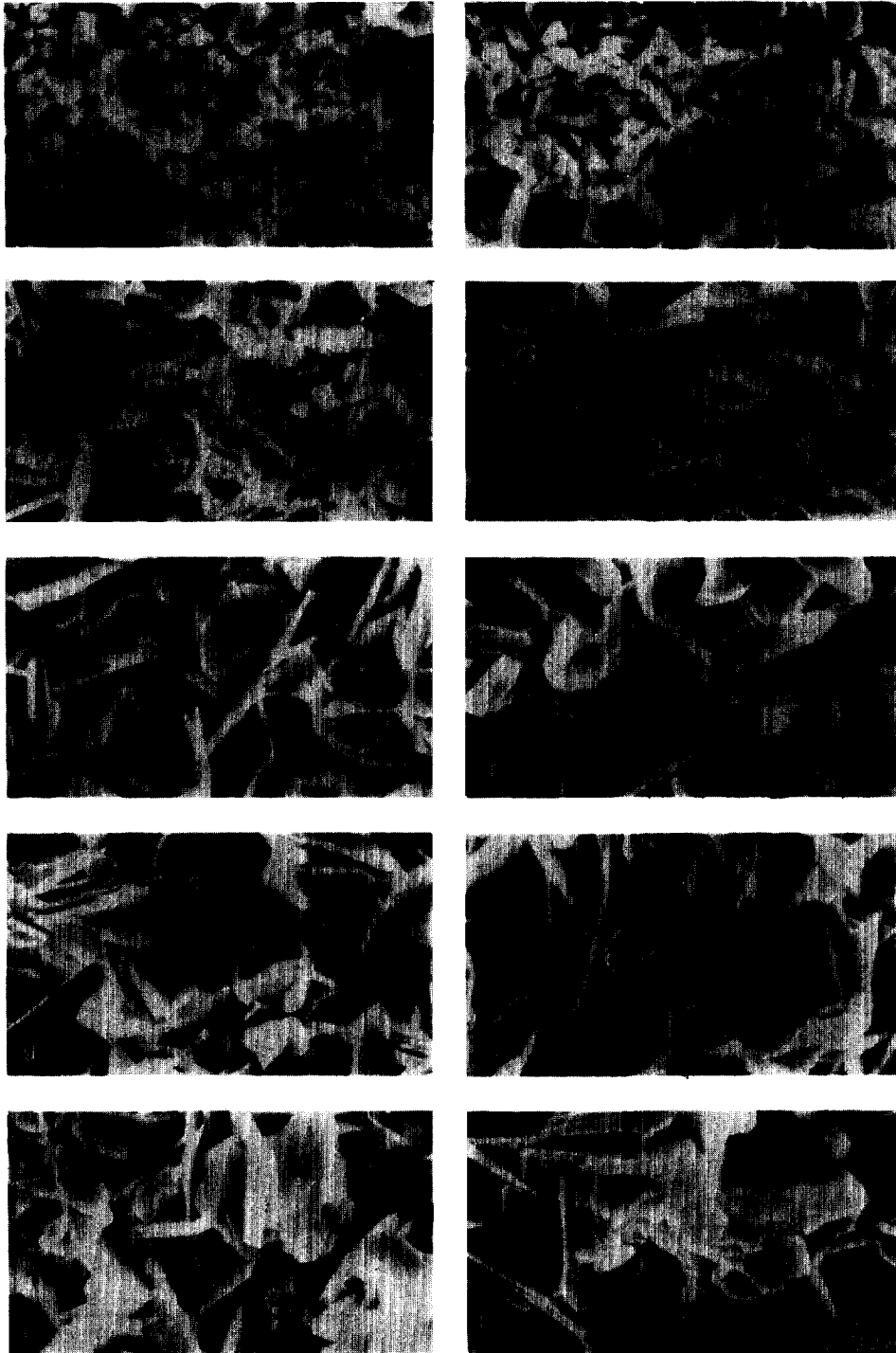


Photo.1. SEM micrographs for the specimen sintered at 820°C.

(a)24 hr, (b)48 hr, (c)96 hr, (d)120 hr, (e)140 hr, (f)150 hr, (g)170 hr, (h)190 hr, (i)210 hr, (j)300 hr.

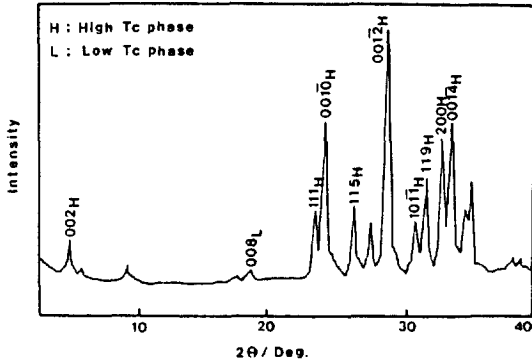


Fig. 6. X-ray powder doffraction pattern for the $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$.

사라지고, 820°C에서 72 시간 소결한 후 94 K의 T_c 를 얻을 수 있었으며, Fig.3에 나타나 있다. T_c 값은 소결 시간이 증가할수록 서서히 증가하다가 최종적으로 210 시간 소결한 후 108 K(zero)의 T_c 값을 얻을 수 있었다. 240 시간 이후의 소결은 고온초전도상의 성질을 감퇴시킴을 알 수 있었다. Fig.4와 5는 하소한 분말과 소결 시료의 X-선회절 결과를 비교한 것이다. 공기중 810°C에서 24 시간 하소한 경우에는 반응 생성은 다량의 저온 초전도상($T_c=80$ K), 소량의 고온초전도상, CuO , $\text{Sr}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$, PbCa_2O_4 등 매우 다양하다.

소결시간이 증가하면 시편 내에 차지하는 저온초전도상의 부피분율은 감소하며 상대적으로 고온초전도상의 부피분율은 증가한다. Fig.5(a)에서 알 수 있듯이 소결 시간이 24 시간 정도의 소결 초기에는 X-선회절 결과가 하소 후의 X-선회절선과 큰 차이가 없다. 이 회절선과 170 시간 소결한 시편의 X-선회절 결과는 상당히 상이함을 보인다. 고온초전도상의 (002)회절선은 $2\theta=4.7^\circ$ 에서 나타나는데, 소결시간이 증가할수록 이 회절선 강도의 증가와 더불어 $2\theta=5.8^\circ$ 부근에서 나타나는 저온 초전도상의 (002)회절선의 강도 저하로 고온초전도상의 부피분율이 소결시간에 의존함을 확인할 수 있다.

Photo.1은 300 시간까지 소결한 Pb가 첨가된 Bi-Sr-Ca-Cu-O의 주사전자현미경 사진이다. 고온초전도상은 얇은 판상, 저온초전도상은 막대형임을 보여준다. Photo.1(i)는 판상형 입자들의 성장이 촉진된 고온초전도상의 영역을 나타내며, 소결시간이 증가할수록 고온 초전도상의 영역이 확대되고 있음을 보여주며 이는 X

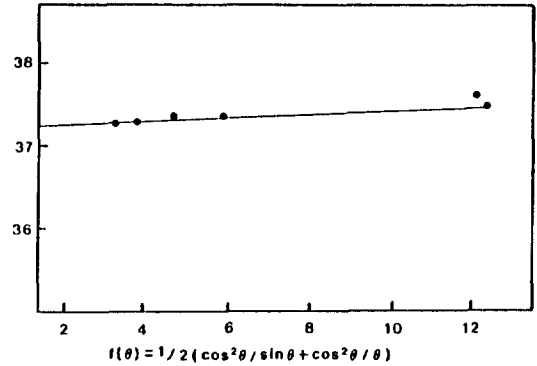


Fig. 7. Plot of the lattice parameter vs Nelson-Riley function of the $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$.

-선회절 결과와 일치한다. Fig.6은 $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 의 210 시간 소결한 X-선회절 결과이다. Tarascon 등^{12,13)}의 보고에 의하면 저온초전도상과 고온초전도상의 조성은 Bi : Sr : Ca : Cu에 대하여 각각 2 : 2 : 1 : 2와 2 : 2 : 2 : 3이다. Pb를 첨가한 Bi-Sr-Ca-Cu-O계 초전도상들의 조성도 위와 동일하다고 가정하면 고온초전도상의 생성과정은 다음과 같이 추론할 수 있다.

본 실험에서 소결 초기에는 저온초전도상(조성비; 2 : 2 : 1 : 2)이 대량 존재하나, 소결시간이 증가함에 따라 저온초전도상은 서서히 감소하고 Ca나 Cu를 함유한 상들이 생성에 관여하여 고온초전도상(조성비; 2 : 2 : 2 : 3)의 생성이 촉진된다. 소결시간을 140 시간 이상하여도 약간의 고온상이 존재할 뿐 Pb를 첨가하지 않았을 때와는 큰 차이가 없다. 따라서, 고온초전도상을 안정화하는 데는 Pb의 역할이 매우 중요하다. Pb가 첨가되지 않은 Bi-Sr-Ca-Cu-O계의 경우 80 K급 초전도상의 제조는 어렵지 않으나 110 K급 고온초전도상의 생성은 대단히 어렵다. 고온초전도상의 안정화에 대한 Pb의 영향은 고온초전도상의 열역학적 안정과 구성원소들의 확산속도 촉진 등을 통한 고온초전도상의 생성이 촉진된다. Fig.7은 $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 의 격자상수 c 값을 plot한 것이다. 이상으로부터 소결시간이 210 시간일 때 단위정 c 값이 37 Å인 단일 고온초전도상이 증가함을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 Bi-Sr-Ca-Cu-O계 초전도체를 Pb를

첨가함으로써 고온상(100 K)의 생성량을 증가시키고, 안정한 고온초전도체를 만드는데 필요한 최적 조건을 얻기 위하여 Bi₂O₃, CaCO₃, SrCO₃, CuO 및 PbO를 혼합하여 하소하고, 시간의 변화에 따라 소결한 후 X-ray diffraction DTA, SEM 및 전기저항을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Pb를 첨가하지 않은 Bi-Sr-Ca-Cu-O계는 고온상(100 K)과 저온상(82 K)의 혼합상이나 Pb의 첨가로 고온상의 양이 증가하였다.
2. Pb를 첨가하여 소결시간을 장시간 행하였을 때 100 K 이상의 고온단일상을 얻을 수 있었고, 210 시간 소결하여 T_c=108 K의 임계온도를 얻었다.
3. Pb의 첨가에 의하여 고온상은 판상형태를 이루고 있었으며, 단위정 c값은 37 Å이었다.

5. 참고문헌

1. H.K. Onnes : *Adad. Van Weetnschppen*, 14, 113 (1911) 818.
2. J.G. Bednorz and K.A. Muller : *Z. Phys.*, B 64, (1986) 189.
3. J.G. Bednorz, M. Takasige and K.A. Muller : *E. Phys. Lett.*, 3 (1987) 379.
4. H. Yamagishi and Y. Yamamoto : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26 (1987) L123.
5. Z.X. Zhao et al. : *Kexue Tong Bo* 32 (1987) 522.
6. R.J. Cava et al. : *Phys. Rev. Lett.*, 58 (1987) 405.
7. J.M. Tarascon et al. : *Science*, 235 (1987) 1373.
8. J.G. Bednorz, K.A. Muller and M. Takasige : *Science*, 236 (1987) 73.
9. M.K. Wu et al. : *Phys. Rev. Lett.*, 58 (1987) 908.
10. H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27 (1988) L209.
11. C.W. Chu et al. : *Science*, 235 (1987) 567.
12. S. Iheda, H. Ichonose, T. Kimura, T. Matsumoto, H. Maeda, Y. Ishima and K. Ogawa : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27 (1988) L999.
13. J.M. Tarascon, Y. Lepage, P. Barboux, B. G. Bugley, L.H. Gernn, W.R. Mckinnon, M. Giround and D.M. Hwang : *Phys. Rev.*, B 37 (1987) 9783.