

(BiPb)SrCaCuO<sub>x</sub> 계에서 소결시간에 따른 조성 과 초전도 성질의 변화  
Sintering Period Dependence of Composition and  
Superconducting Properties of (BiPb)SrCaCuO<sub>x</sub> System

박 성\*  
임 호 빈

한국과학기술원 박사과정\*  
한국과학기술원 교수

S. Park\*  
H. B. Im

KAIST\*  
KAIST

Abstract

The material system (Bi<sub>0.7</sub>Pb<sub>0.3</sub>)Sr<sub>1</sub>Ca<sub>1</sub>Cu<sub>1.8</sub>O<sub>x</sub> forms, at 845°C, two major phases having a high T<sub>c</sub>(100K) and a low T<sub>c</sub>(~70K) both of which consists of platelets and a non-superconducting minor phase which has rod-like shape and isolated by the major phases. As the sintering period increases, the amount of high T<sub>c</sub> phase increases accompanying the decrease in low T<sub>c</sub> phase while the amount of the non-superconducting phase is sintering period independent, resulting in a superconductor with T<sub>c</sub> of 100K. Changes in compositions of each phase also occur during sintering due to evaporation of bismuth and lead.

stable 하다. 그러나 이 system에서 보통의 ceramic fabrication 방법으로 만들어진 초전도체는 임계온도 측정시 T<sub>c</sub>가 80K와 106K를 가진 두단계가 나타나는 2개의 major phase 들을 가지고 있고 그중에서 100K 가 넘는 초전도상을 분리하기 매우 힘들다.

최근에 Takano et al[5] 은 BiSrCaCuO 계에서 Bi대신 Pb 를 부분적으로 치환하여, 초기 coprecipitated oxalate 로 부터 pellet를 만들어 장시간(244 hrs) 소결함으로써 전이온도가 107K 정도의 초전도상을 만들었다고 보고하고있다.

그렇기 때문에 powder preparation 과 소결조건들이 소결후 조성에 어떠한 영향을 주는가와 Bi-Sr-Ca-Cu-O 계에서 Bi대신에 Pb를 부분적으로 치환한 경우 초전도성질의 변화에 대해 알아보는것은 매우 흥미로운 일이다.

이 system에서 소결은 장시간이었을때 high T<sub>c</sub> phase 와 low T<sub>c</sub> phase 의 상대적인 양이 변할뿐 아니라 Bi와 Pb의 Evaporation 이 일어난다고 Takano et al[5] 이 보고하고있다. 본 논문에서는 소결시간이 증가함에 따른 조성 과 초전도성질의 변화를 연구하였다.

I. 서 론

(LaBa)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>[1]계에서 전이온도가 40K 정도인 고온초전도체가 발견된 이후 전이온도를 올리려는 수많은 연구가 수행되어왔다. 가장최근에 전이온도가 100K 이상인 초전도체는 BiSrCa-CuO[2]계, TlBaCaCuO[3] 계와 ThBaCaCuO[4] 계 등에서 개발하였다고 보고하고있다.

그중 BiSrCaCuO 계는 cost 면에서 희소류 원소를 사용하지 않으므로 비용이 절감되며 물에 안정하여 초전도 성질이 변하지 않아 더

II. 실험방법

(BiPb)SrCaCuO계를 conventional ceramic powder sintering 방법으로 준비하였다. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO, SrCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, CuO 분말을 ZrO<sub>2</sub> 볼을 가지고 plastic 병에서 dry mixing 하였고, 각 조성을 Bi:Pb:Sr:Ca:Cu = 0.7:0.3:1.0:1.0:1.8 로 하였다. 이와같이 섞은 분말의 DTA 분석결과 2개의 흡열 peak 가 관찰되는데 첫번째 peak 는 745 °C 근처에서

나타내며 아마도 이것은 carbonates 의 분해를 나타내며, 두번째 peak 는 854 °C 근처에서 나타나는데 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 melting 과 관련된 것으로 사료된다. 위 사실로부터 혼합분말은 800 °C 의 공기분위기에서 13시간동안 하소후 mortar와 pestle로 잘 분쇄한 다음 100mesh sieve로 sieving 하였다. 이렇게 제질된 분말을 외경이 11mm, 높이 5mm의 disc로 살짝 형태를 유지한후 4000kgf/cm<sup>2</sup> 의 압력으로 cold isostatic pressing을 (CIP) 하였다. Disc로 성형된 시편을 845 °C 공기분위기 하에서 소결시간을 24, 96, 168, 240 시간 등으로 변화시켜 소결하였으며, 모든 시편들은 소결후에 air-quenching 하였다.

미세구조를 관찰하기 위해 표면사진은 Scanning Election Microscope 를 이용하였으며 소결시간에 따라 구조와 phase 들을 분석하기 위해 XRD 를 사용하였다.

EDAX(Energy Dispersive Analysis of X-ray) data 와 X-ray mapping은 macroscopic과 microscopic 한 조성변화를 알아보기 위해 사용하였으며 시편들의 전기적 성질을 알아보기 위하여 ac four point probe method 를 사용하여 전기저항을 측정하였고 자기적 성질인 인자성을 알아보기 위하여 시편을 액체질소에 담그어 자석위에 올려놓고 levitation 유무를 관찰하였다.

### III. 실험 결과

초전도 성질중 먼저 전기적 성질을 알아보도록 소결시간을 달리하여 열처리한 시편들의 온도에 따른 저항 변화를 측정하여 그림 1에 나타내었다. 이때 시편들의 조성은 Bi<sub>0.7</sub>Pb<sub>0.3</sub>Sr<sub>1</sub>Ca<sub>1</sub>Cu<sub>1.8</sub>O<sub>x</sub>로 동일하며 소결시간은 24, 96, 168, 240시간 등으로 소결한 것들 각각 (a)(b)(c)(d)로 나타내었다. 이들 시편들 모두 소결후 air-quench 시켰다. 공기중에서 24시간 소결하여 급냉한 시편 (a)의 경우 normal state의 저항은 semiconducting property를 나타내다가 110K에서 전기저항이 감소하기 시작하여 100K정도에서 변곡점을 나타내며 액체질소의 끓는점인 77K에서 저항치가 완전히 0으로 가지않는 것을 관찰할 수 있었으나 소결시간을 96시간으로 증가된 경우인 시편 (b)는 normal state 저항이 (a)와 유사하지만 78K에서 저항이 완전히 0으로 가는 것을 관찰하였다.

반면 소결시간을 168 시간으로 증가함에 따라 normal state저항은 semiconducting property에서 semimetal 의 성질을 나타내고 있으며, 100K 근처에서 나타났던 변곡점은 점점 사라져가고 전이온도가 98 K정도로 증가하였다. 240시간으로 장 시간 소결시 normal state 저항은 metallic성질을 띠고, 전이온도가 변곡점이 나타났던 100K 로 증가하였다. 즉 변곡점이 존재하는 시편 (a)와 (b)의 경우 에 있어서 변곡점이 나타나는 phase (여기서는 high Tc phase라고 앞으로 칭하겠음)와 실제로 저항이 완전히 없어지는 phase(low Tc phase)라는 적어도 2개의 초전도 phase를 보이다가 소결시간이 증가된 시편 (c)와 (d)의 경우 변곡점이 없어지고 high Tc phase로 가는 것이 관찰되며 normal state 저항도 반도체적인 성질을 보이다가 점점 metallic한 성질로 되어 소결시간이 증가함에 따라 전기적 성질이 (normal state 저항치와 전이온도) 향상되는 것을 관찰하였다.

한편 소결시간이 증가함에 따라 미세구조의

변화를 알아보도록 SEM으로 각 시편들의 미세구조를 관찰하여 그림 2에 나타내었다. 여기서 (a)는 24 시간 소결한 시편이고,

(b)는 240 시간소결한 시편을 나타낸 것이다. 그러나 소결시간에 관계없이 모두 thin plate형 입자와 근대근대 rod-like한 입자가 관찰된다. Platelet 입자들은 거의 시편 전체에 matrix를 이루고 있으며, rod-like한 입자는 major matrix phase 에 묻혀 있는 것을 관찰할 수 있다. 이와같이 isolated된 rod-like한 입자들의 량은 소결시간에 관계없이 거의 일정한것처럼 보이며, 그들은 서로 연결되어 있지않아 전기 전도도에는 기여를 하지않을 것으로 생각되어진다. 이러한 사실을 그림 1에 나타낸 온도에 따른 저항 변화의 결과에서 (그림 1a와 1b) 2 개의 예리한 저항감소와 관련시켜 보면 major phase 에는 적어도 전기전도도에 기여하는 2 개의 phase로 이루어졌으며, 미세구조로부터 전도도에 기여하지 못하는 또 다른 phase(rod-like grain)가 존재함을 알 수 있다.

그림 3은 845 °C 의 공기분위기 하에서 소결시간에 따른 (Bi<sub>0.7</sub>Pb<sub>0.3</sub>)Sr<sub>1</sub>Ca<sub>1</sub>Cu<sub>1.8</sub>O<sub>x</sub> 초전도체의 X-ray diffraction pattern 을 나타내었다. (a)는 24시간 소결한 경우이고 (b)는 96시간 소결한 경우이며, (c)는 240시간 소결한 경우이다. 여기서 X선 회절선을 확인하기 위해서 Takano et al[5]의 결과를 이용하였으며 phase 중 low Tc phase 는 ● 로 표시하고, low Tc phase 와 high Tc phase 의 생성소멸 과정을 가장 뚜렷하게 보이는 2θ = 4.98 ° (high Tc phase) 와 2θ = 5.17 ° (low Tc phase) 를 이용하여 비교하였다. 24 시간 소결한 시편의 경우 약간의 high Tc phase 가 보이고 있으나 상대적으로 굉장히 많은 low Tc phase를 보이고 있고 Takayama-Muromachi[6]가 보고한 BiSrCaCuO 계의 X-ray diffraction pattern 과 많이 유사하다. 그림 3(a)(b)(c)에서 보여 주듯이 Pb 가 치환된 BiSrCaCuO 계에서 소결시간이 증가함에 따라 high Tc phase 인 2θ = 4.98 °의 peak 가 증가되는 반면에 low Tc phase 를 나타내는 2θ = 5.17 ° peak 는 점점 사라져 소결시간이 240 시간이 되면 거의 high Tc phase 들만 남는 것을 볼 수 있다. 그리고 third phase (X) 라고 사료되는 diffraction peak 이 소결시간에 관계없이 나타나는데 이것은 아마도 그림 2의 미세구조에서 관찰된 isolated grain 과 관련되어 있을 것으로 사료된다.

보통 PbO 나 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>들은 매우 volatile한 물질로 알려져 있으므로 소결시간에 따른 초기조성이 (Bi<sub>0.7</sub>Pb<sub>0.3</sub>)Sr<sub>1</sub>Ca<sub>1</sub>Cu<sub>1.8</sub>O<sub>x</sub> 인 시편들의 EDAX energy spectra 를 그림 4에 나타내었다. 사실 이 system 에 대한 phase diagram 과 같은 basic information 이 없기 때문에 각 시편에서 나타나는 정확한 조성을 결정한다는 것은 매우 어렵다. 그러나 이 그림으로부터 두드러진 현상은 소결시간이 증가할수록 다른 원소 (Sr, Ca, Cu)들의 변화보다 Bi와 Pb의 량이 상당히 감소하는 것을 볼 수 있다. 이 두원소의 량 변화를 그림 5에 나타내었다. 196시간 이상 소결한 시편의 경우 온도에 따른 전기저항이 단지 하나의 예리한 감소를 보이는 것은 시편내의 조성변화가 생기는 것과 관련이 있다는 것을 보이고 그 직접적인 원인은 Bi와 Pb의 final content 가 initial content 의 반 정도가 된다는 것이다. 그러면 그림 4에서 보여준 macroscopic 한 조성변화

뿐만 아니라 Bi와 Pb 양의 감소가 그림 2에서 관찰한 미세구조에 어떠한 영향을 주었는가를 알아보기 위해 시편들을 X-ray mapping 하여 미세조성의 변화를 더 자세히 관찰하여 그림 6, 7에 나타내었다.

그림 6(a)와 그림 7(a)는 각각 24시간과 240시간 소결한 시편들의 미세구조를 보이고 있고, 그림 6(b)와 그림 7(b)는 그시편들에 상응하는 X-ray mapping이다. 24시간 소결한 시편의 경우 platelet grains(A)과 rod-like grain(B)들에서 모든 원소가 거의 detect되고 있으나 모든부분에서 균일하지는 않다. 장시간 240시간 소결한 시편의 경우 B부분을 제외한 A부분에서 모든 원소가 더 균일하게 보이고 rod-like grain(B)에서는 Pb와 Bi의 농도는 매우 줄어들고 Cu의 농도는 증가하여 SrCaCuO로 되는 것을 관찰할수 있으며, Point BDA 분석결과 240시간 소결한 시편의 rod-like grain(B)부분에서 Pb와 Bi의 농도가 약 2-3 wt% 정도였다. 이와같이 소결을 장시간 했을 경우 Bi와 Pb의 evaporation에 의해 platelet grain에서 전이온도가 100K인 초전도상으로 안정화되어지며 non-superconducting phase인 rod-like grain에서는 Bi와 Pb가 거의 없어지게 된다.

마지막으로 초전도 성질의 다른 특성의 자기적 성질을 알기위해 액체질소온도로 냉각한후 자석위에서 levitation 시켜본 결과 24시간 소결한 시편은 levitation 되지않았고 그이후에 소결시간이 증가되어도 거의 큰 차이없이 levitation 되었다.

#### IV. 결론

DTA 분석 결과로부터 하소온도를 800 °C로 행하고 소결온도는 역상이형성되지않는 845 °C로 택하였다. 그후 소결시간을 24, 96, 168, 240 시간으로 증가함에 따라 전기적 성질이 변하게 되는 것을 관찰하였으며 이러한 원인은 BDA 분석 결과 시편내에 전체적으로 Bi와 Pb의 양에 감소에 의해 전체 조성이 변하기 때문인 것으로 사료된다. Bi와 Pb의 evaporation으로인해 X-ray mapping으로 자세히 분석 결과 SrCaCuO와 BiPbSrCaCuO 균으로 상분리가 일어 나고 BiPbSrCaCuO의 조성을 가진 상들중에 소결시간이 증가함에 따라 high Tc Phase가 안정화 되는 것을 X-ray로 관찰하였다. 그리하여 845 °C 240시간 소결시 전이온도가 100K의 초전도체를 얻을 수 있었다.

#### V. 참고 문헌

1. J.G. Bednorz and Muller: Z. Physik B. 64(1986)189.
2. H. Maeda, T. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano: Jpn. J. Appl. Phys., 27(1988) L 209.
3. Z. Z. Sheng and A.M. Hermann: Nature 332(1988)138.
4. IEEE Spectrum 25(1988) p30.
5. M. Takano, J. Takada, K. Oda, H. Kitaguchi, Y. Mira: Jpn. J. Appl. Phys. 27(1988) L 1041.
6. B. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, Y. Matsui etc: Jpn. J. Appl. Phys. 27(1988) L 556.

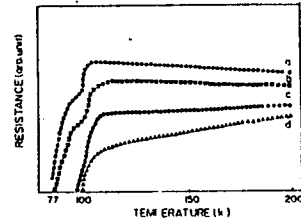


Fig. 1 Electrical resistance as a function of temperature for  $(\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})\text{SrCaCu}_2\text{O}_7$  sintered at 845°C in air for various sintering periods. a: 24 h; b: 96 h; c: 168 h; d: 240 h



Fig. 2 SEM photographs of  $(\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})\text{SrCaCu}_2\text{O}_7$  sintered for 24 h (A) and 240 h (B).

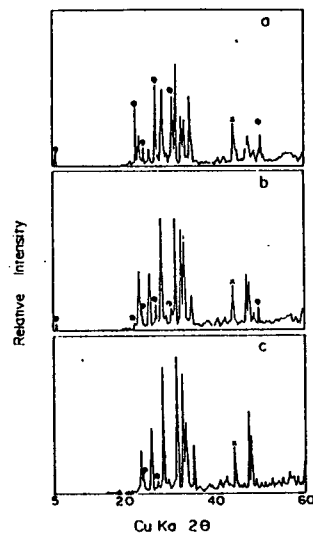


Fig. 3 X-ray diffraction patterns for  $(\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})\text{SrCaCu}_2\text{O}_7$  sintered at 845°C in air for 24 h (a), 96 h (b), and 240 h (c)

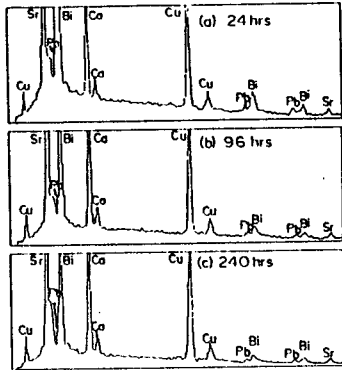


Fig. 4 EDAX energy spectra for the specimens of Fig. 3.

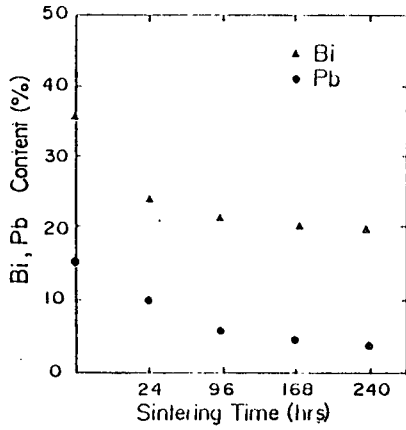


Fig. 5. Variations of Bi and Pb content versus sintering period.

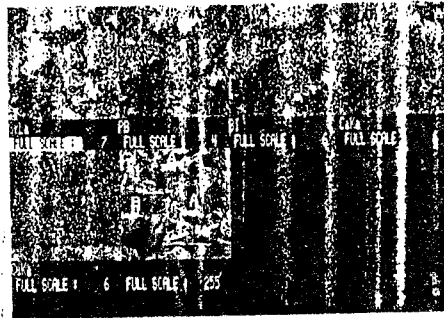


Fig. 6 (a) microstructure and (b) X-ray mapping of  $(\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})\text{Sr}_7\text{Cu}_1\text{Cu}_{1.0}\text{O}_x$  sintered at 845 °C in air for 24 h.

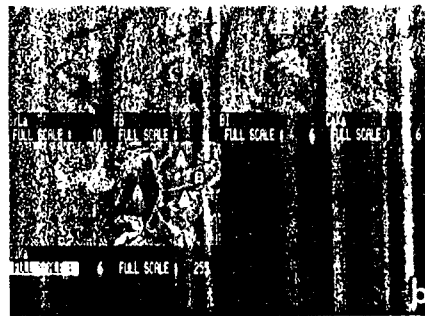
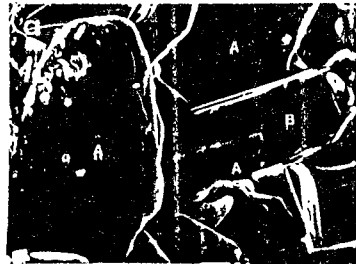


Fig. 7 (a) microstructure and (b) X ray mapping of  $(\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})\text{Sr}_7\text{Cu}_1\text{Cu}_{1.0}\text{O}_x$  sintered at 845 °C in air for 240 h.