

# BiSrCaCuO계의 Pb첨가 효과

한태희, 박성진, 황종선, 김동필, 한병성

\*: 전북대학교 전기공학과, \*\*: 전북대학교 전기공학과 교수

Effect of Pb dopped on BiSrCaCuO system.

HAN Tae Heui, PARK Sung Jin, HWANG Jong Sun, KIM Dong Pil, HAN Byoung Sung

## ABSTRACT

High Tc oxide superconductor with a Tc above 100 K has been successfully prepared by solid state reaction method in added -Pb BiSrCaCuO system. As compared with 123 compound, the formation reaction of the high Tc requires long time heat treatment. It is due to the transformation from the low Tc phase to high Tc phase. The sintering just below the melting point of the calcined powder mixture is effective on the formation of the high Tc phase in BiSrCaCuO system to be added with Pb. The growth of the high Tc superconducting phase has a thin plate shape, which is characterized by the c parameter of 37Å .

The formation kinetics is also investigated in the samples with different Bi / Pb ratio and the 30% Pb addition is most preferable for the formation of the high Tc phase. The formation of the high Tc phases is delayed by the excessive addition of Pb. The lattice parameter (c) of the unit cell (both the low and high Tc phases) is increased with increase of Pb.

## I. 서론

1987년 2월에 La - Ba - Cu - O 초전도체의 Lanthanum 을 Yttrium으로 치환한 Y - Ba - Cu - O 산화물 초전도체에서 임계온도가 액체질소의 비등점보다 높은 95K를 기록하는 고온 초전도체를 얻는데 성공한 이래<sup>(1)</sup> 최근에는 100K 이상인 Bi - Sr - Ca - Cu - O계 초전도체가 개발 되었다.<sup>(2)</sup>

Bi - Sr - Ca - Cu - O계는 YBaCuO와 달리 희토류 원소를 포함하지 않으므로 가격이 저렴하며 수분에 대한 저항성

이 강하다. 그러나 이 고온산화물에는 Tc가 80 K인 저온 초전도상과 100 K인 고온 초전도상이 혼합되어<sup>(3,4)</sup> 있어 온도가 낮아지는 문제점이 있다. 고온 초전도상만의 부피분율을 증가시키는 효과적인 방법중의 하나는 Bi에 소량의 Pb를 대체 시키는 것이다. 최근에 Takano 등<sup>(5)</sup>은 Pb를 함유한 시편을 장시간 소결하여 Tc가 107 K인 고온 초전도상을 안정화하는데 성공하였다. 이 경우 고온 초전도상의 부피분율은 90 % 정도이며 이러한 방법으로 고온 초전도체를 안정화 하는데 필요한 시간은 약 200시간이 소요된다.

Pb 첨가시 고온상을 형성하고 성장시키는데 보다 이익을 주는 반응경로를 찾고 열역학적 안정성을 증가 시켜야 할 필요성이 요구되고 있어 본 연구를 통하여 Bi - Sr - Ca - Cu - O계 초전도체의 생성과 Pb의 첨가시 생성되는 미세조직을 관찰하여 고온 초전도상의 생성량을 높이고 안정된 최적 조성과 최적 열처리 조건을 확립 하였다.

## II. 실험

BiSrCaCuO와 Pb가 첨가된 BiSrCaCuO계 초전도체는 solid state reaction 에 의하여 제작되었다. 99, 9%의 순도를 갖는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, CuO, PbO 분말을 정확한 몰비로 혼합한 후 알루미늄이나 유발에 아세톤을 용매로 하여 혼합 분쇄한 다음 고온 진공로 속에서 건조 하였다.

하소는 공기중에서 810 °C에서 10시간 행하였으며, 하소한 분말을 제분쇄한 후 7 ton / cm<sup>2</sup>의 압력으로 성형하고 이를 다시 820 °C에서 24 - 300시간 까지 소결 하였다.

생성된 상을 확인하기 위하여 X - ray diffraction (target : Cu K $\alpha$ )을 수행하였고, 미세조직은 주사전자 현미경으로 관찰하였으며 임계온도와 임계전류밀도도 측정하였다.

합성된 시료의 열처리 조건이 정확한 것인지를 재확인 하기 위하여 DTA분석을 수행하였다. 원분말인 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO, CaCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, CuO를 양이온의 비가 2 : 2 : 2 : 3 이 되도록 섞어서 건조시킨 다음 1000 °C까지 공기중에서 10 °C/min의 속도로 승온하면서 열 분석을 행하였다.

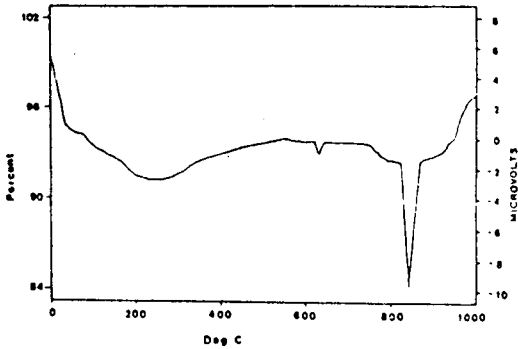


Fig. 1. DTA curve of raw material in air

순수 재료의 DTA분석 (그림 1)을 살펴보면 640 °C와 850 °C 에서 endo peak가 나타남을 알 수 있다.

640°C에서 나타나는 endo peak는 시료의 분해반응 및 소결에 의한 결과로 해석할 수 있으며, 850 °C에서 나타나는 endo peak는 시료의 용해에 기인한 것을 알 수 있다. 이러한 DTA 결과로부터 시료의 열처리 조건 설정의 타당성을 확인 할 수 있었다.

### III. 결과 및 고찰

#### 3. 1 소결시간의 영향

BiSrCaCuO계에서 Pb를 첨가하면 고온초전도상이 형성되며 이 고온초전도 상의 부피분율을 증가시키기 위해서는 장시간 열처리가 소요되며 소결시간에 따라 크게 영향을 받는다.<sup>7)</sup>

Pb를 첨가한 경우(그림2)에서 820 °C에서 72시간 소결한 후 94 K의 T<sub>c</sub>를 얻을 수 있었다. 소결시간이 증가할수록 T<sub>c</sub>는 서서히 증가하다가 최종적으로 210시간 소결한 후 108 K이었다.

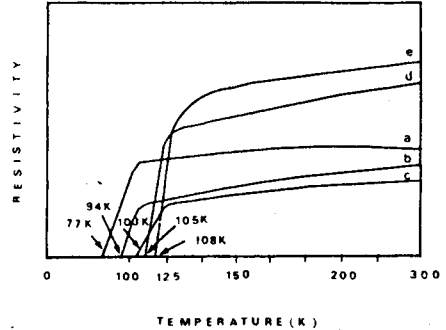


Fig. 2. Resistivity as a function of Temperature for the specimens sintered at

- (a) 24 h / 820 °C
- (b) 72 h / 820 °C
- (c) 170 h / 820 °C
- (d) 190 h / 820 °C
- (e) 210 h / 820 °C

그림 3 과 4는 하소한분말과 소결시편의 X - 선 회절 결과를 비교한 것이다. 810 °C에서 24시간 하소한 경우에는 반응 생성은 다량의 저온 초전도상 (T<sub>c</sub> = 80 K), 소량의 고온 초전도상, CuO, Sr<sub>3-x</sub>Ca<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>, PbCa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 등 매우 다양하였다. 그림 4 (a)에서 알 수 있듯이 소결시간이 24시간 정도의 소결 초기와 하소 후의 X - 선 회절 결과는 큰 차이가 없으나, 170시간 소결한 시편의 X - 선 회절 결과는 상당히 상이함을 보인다. 고온초전도상의 (002)회절선은 2 $\theta$  = 4.7° 에서 나타나는데, 소결시간이 증가 할수록 이 회절선 강도의 증가와 더불어 2 $\theta$  = 5.8° 부근에서 나타나는 저온초전도상의 (002) 회절선의 강도 저하로 고온초전도상의 부피분율이 소결시간에 의존함을 확인할 수 있었다.

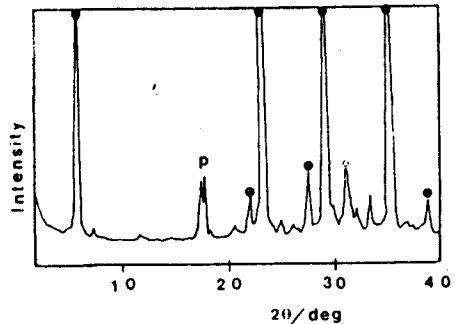


Fig. 3. X - ray diffraction pattern for the calcined powder treated at 810 °C for 24 h (• o and p senoted low - T<sub>c</sub> phase, the high T<sub>c</sub> phase, PbCa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> respectively )

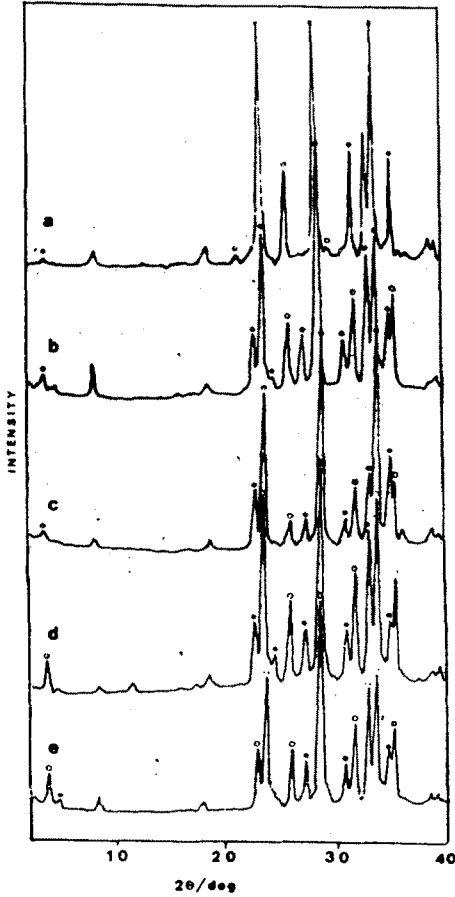


Fig. 4. X - ray diffraction pattern for the specimens sintered at  
 (a) 24 h / 820 °C                      (b) 72 h / 820 °C  
 (c) 170 h / 820 °C                      (d) 190 h / 820 °C  
 (e) 210 h / 820 °C

Photo 1은 300시간 까지 소결한 BiPbSrCaCuO의 주사전 자현미경사진으로, 고온 초전도상은 얇은 판상을, 막대형은 저온초전상임을 보여준다.

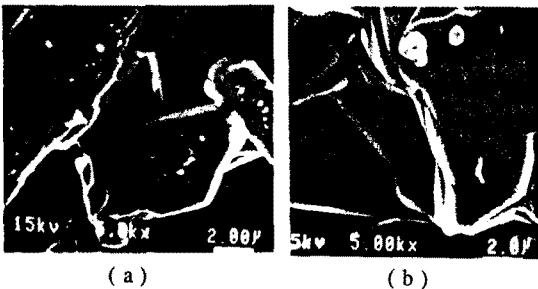


Photo. 1. SEM micrographs for the specimen sintered at  
 (a) 170 h / 820 °C                      (b) 210 h / 820 °C

그림 5는 Bi<sub>1.7</sub>Pb<sub>0.3</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>를 210시간 소결한 X - 선 회절이며, 특이한 사실은 x < 0.3이하의 조성에서는 소결 시간 증가시 2θ = 18° 에서 나타나는 PbCa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 회절선이 200시간 소결 후 거의 사라지나, x > 0.3인 경우에는 여전히 PbCa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 다량 존재함을 보인다. 이 PbCa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 Pb 첨가량이 증가할수록 생성량이 증가하며, 관찰된 Pb함량에 따른 Tc결과와 마찬가지로 다량의 Pb첨가는 고온초전도상 형성에 도움을 주지 않는다. 이는 첨가된 Pb가 PbCa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 우선적으로 형성하여 고온초전도상의 형성에 필요한 Ca의 이동을 억제하기 때문이라 여겨진다. 그림 6은 격자상수 c값을 plot 한 것으로 소결시간이 210시간 정도 되면 단위정 c 값이 37 Å 인 단일 고온초전도상이 증가함을 알 수 있다.

Photo. 1은 판상형 입자들의 성장이 촉진된 고온초전도상의 영역을 보여준다. 이 미세조직에 따르면 소결 시간이 증가할수록 고온초전도상의 영역이 확대되는데 이는 그림 4 (d)의 X - 선 회절결과와도 일치한다.

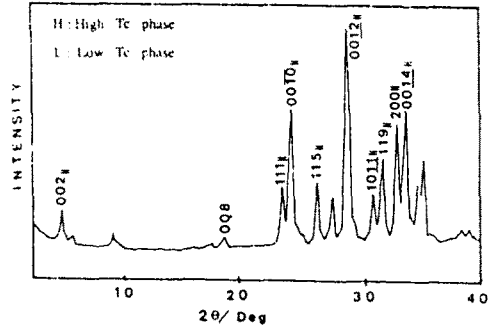


Fig. 5. X - ray diffraction pattern for the Bi<sub>1.7</sub>Pb<sub>0.3</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>y</sub>

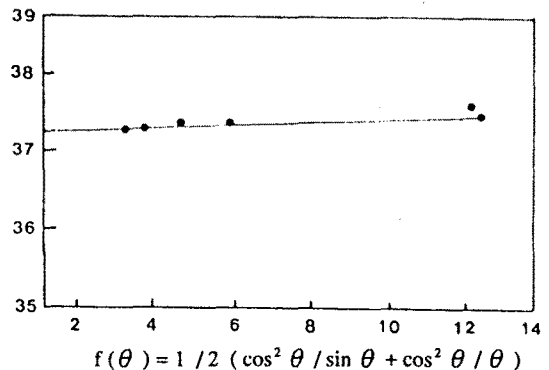


Fig. 6. Plot of the lattice parameter vs Nelson - Riley function of the Bi<sub>1.7</sub>Pb<sub>0.3</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>y</sub>

3. 2 Pb의 영향

Pb는 Bi계 고온 초전도체에서 고온상을 안정화 하는데 매우 중요한 역할을 하는데, Pb가 첨가되지 않은 BiSrCaCuO계의 경우 80 K급 초전도상의 제조는 어렵지 않으나 110K급의 고온초전도상의 생성은 대단히 어렵다. BiSrCaCuO계 초전도체에서 Pb는 고온초전도상을 열역학적으로 안정하게 하며, 구성원소들의 확산 속도 촉진으로 고온초전도상의 생성을 빠르게 한다고 예상되어진다.

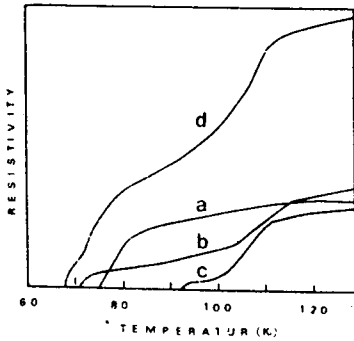


Fig. 7. Resistivity of  $(Bi_{1-x}Pb_x)Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ , which were sintered for 72 hours  
 (a)  $x=0$  (b)  $x=0.2$   
 (c)  $x=0.4$  (d)  $x=0.5$

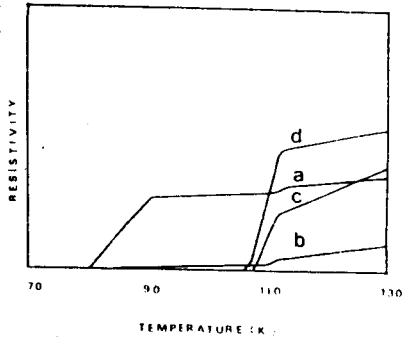


Fig. 8. Resistivity of  $(Bi_{1-x}Pb_x)Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ , which were sintered for 210 hours  
 (a)  $x=0$  (b)  $x=0.2$   
 (c)  $x=0.4$  (d)  $x=0.5$

결정구조 관찰을 통해 Pb의 역할을 고찰하기 위하여  $(Bi_{1-x}Pb_x)Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ 에서 X가 0, 0.2, 0.4, 0.5와 같이 조성비가 서로 다른 시료를 사용하였다.

소결시간이 각각 72시간과 210시간으로 하였을(그

림 7, 8) 때의 Pb의 양에 따른 저항 변화에서 보듯이 72시간, 210시간 모두 Pb의 양이 작은 시료가 전이 폭이 크고 임계온도도 낮았다. Pb의 양이 15 %에서 25 %정도에서는 전이폭이 작아지며 임계온도가 다시 낮아지는데 이러한 결과는 고온상이 Pb의 첨가와 관계가 있고, 적정량의 Pb첨가가 고온상을 증가시킨다는 것을 의미한다.

그림 9는 Pb함량에 따른 X-선 회절결과이다.

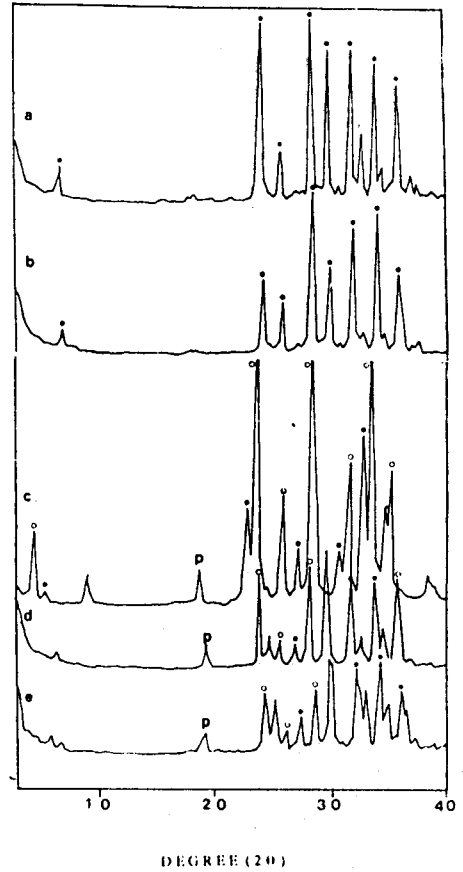


Fig. 9. X-ray diffraction patterns for the different

Bi/Pb ratio

- (a) Bi/Pb = 1.9/0.1
- (b) Bi/Pb = 1.8/0.2
- (c) Bi/Pb = 1.7/0.3
- (d) Bi/Pb = 1.6/0.4
- (e) Bi/Pb = 1.5/0.5

3.3 임계전류밀도

Pb가 첨가된 BiSrCaCuO계의 임계전류밀도를 측정 한 결과를 그림 10에 나타내었다. 72 시간 소결한

그림 10 (a)는  $J_c$ 가  $3.5 \text{ A/cm}^2$ 로 상당히 작은값을 나타내었고 소결시간을 170시간 (그림 10 (b)) 하였을때는  $35 \text{ A/cm}^2$ 로 상승하였다. 소결시간을 210시간 (그림 10 c) 했을때  $106 \text{ A/cm}^2$ 으로 나타났는데 이것은 초전도체가 실제 응용 가능한 최소값이  $10^4 \text{ A/cm}^2$ 과 비교할때 상당히 작은 값으로 이것은 SEM으로 미세조직을 관찰한 결과 (Photo. 1)에도 나타나듯이 grain이 판상으로 성장하여 무질서하게 연결되어 있어서 다공질의 미세조직을 형성하기 때문이다.

Grain과 grain 사이의 결합이 Superconductor / normal / superconductor이나 Superconductor / insulator / superconductor 형태로 Josephson junction 처럼 연결되어 있으면 이 사이로 flux가 trapped 되어 시편내의 전류흐름을 재배치하여 제한하게 되기 때문에  $J_c$ 가 급격히 감소한다.

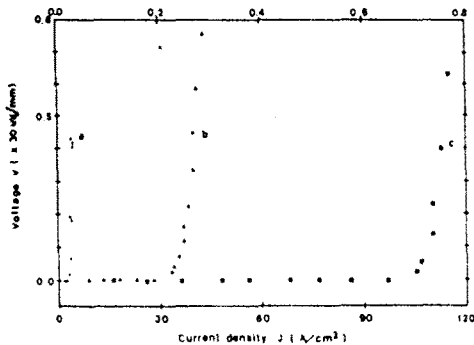


Fig. 10. Critical current density at 77 K  
 (a) sintered at 72 h / 820 °C  
 (b) sintered at 170 h / 820 °C  
 (c) sintered at 210 h / 820 °C

결정립계에서 약한 결합을 유발하는 요소로는, 2차상 등의 불순물이나 구조성분의 변화, 그리고 결정자체의 이방성등에 기인한다고 본다. 그러므로 높은  $J_c$ 를 나타내는 시료를 제작하기 위해서는 판상의 미세조직을 일정한 방향으로 배열하는 것이 필요하다. 따라서 본 실험에서 소결시간을 변화시켜 임계전류밀도를 확인한 결과 소결시간에 따라 판상형태가 균일하여지며  $J_c$ 가 높아짐을 확인할 수 있었다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 Bi - Sr - Ca - Cu - O계 초전도체에 Pb

를 첨가함으로써 고온상 (100 K)의 생성량을 증가시키고 안정한 고온초전도체를 만드는데 필요한 최적조건을 얻기 위하여  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CuO}$  및  $\text{PbO}$ 를 혼합하여 하소, 소결 한 후 X-ray diffraction, DTA, 주사전자현미경(SEM), 임계전류밀도 및 전기저항을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- \* Pb를 첨가하지 않은 BiSrCaCuO계는 고온상 (100 K) 과 저온상 (82 K)의 혼합상이나 Pb의 첨가로 고온상 증가.
- \* Pb를 첨가해서 소결을 장시간 수행 했을때 100 K 이상의고온 단일상을 얻을 수 있었고, 210시간 소결해서  $T_c = 108 \text{ K}$  를 얻었다.
- \* Pb의 첨가량이 약 30 % 정도가 고온상을 형성하는데 최적조건이었고 고온상은 판상형태를 이루고 있으며 단위정 c값은  $37 \text{ \AA}$  이었다.
- \* Pb량의 증가에 따라 단위정 c값이 증가하며 약 30 % 를 초과하면 고온상의 형성이 지연된다.
- \* Pb 량 30 % 시료를 210시간 소결 후  $106 \text{ A/cm}^2$ 의 임계전류밀도를 얻었다.

#### Reference

1. P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu., *Phys. Rev. Lett.*, 58 (1987) 908
2. H. Maeda, T. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27 (1988) L209
3. J. M. Tarascon, Y. Lepage, P. Barboux, B. G. L. H. Green, W. R. Mckinnon, M. Giround and D. M. Hwang, *Phys. Rev. B* 37. (1987) 9383
4. J. M. Tarascon, Y. Lepage, B. G. Bagley, L. H. Green, G. W. Hull, G. Giround, W. R. Mckinnon and D. M. Hwang, *Phys. Rev. B* 37. (1988) 2504
5. J. M. Tarascon, W. R. Mckinnon, P. Barboux, D. M. Hwang, B. G. Bagley, L. H. Green, G. W. Hull, Y. Lepage, N. Stoffel, and M. Giround, *Phys. Rev. B*, 38, 13, (1988) 8885
6. M. Takano, J. Takada, K. Oda, H. Kitaguchi, Y. Miura Y. Ikeda, Y. Tomii and H. Mazaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27 (1988) L1041
7. C. W. Chu et al. , *Science* , 235 (1987) 567