

BPSCCO system에서 2212 및 2223 phase의 생성·전이

박용필*, 왕종배*, 김홍철**, 김왕근***, 이준웅****

* 광운대학교 대학원 전기공학과 ** 명지실업전문대학 전기과 교수

*** 서울산업대학 전기공학과 교수 **** 광운대학교 전기공학과 교수

The Formation and Transition of 2212 and 2223 Phase in BPSCCO System

Y. P. Park*, J. B. Wang*, H. C. Kim**, W. G. Kim***, J. U. Lee****

* Dept. of Elec. Eng. Grad., Kwangwoon Univ.

** Dept. of Elec. Eng. Myunggi Coll.

*** Dept. of Elec. Eng. Seoul Indus. Coll. Prof.

**** Dept. of Elec. Eng. Kwangwoon Univ. Prof.

ABSTRACT

The formation and transition of 2212 and 2223 phase have been studied in BPSCCO system.

The 2212 phase formed in early sintering state reacts on Ca_2PbO_4 , Ca_2CuO_3 and CuO during sintering process and thus produces the 2223 phase. A long sintering period is need to fabricate the superconductor with large volume fraction of 2223 phase.

Also, the thin plate-like grains composed of Bi, Sr, Ca and Cu contribute to 2223 phase formation. Though the sample has lower volume fraction of 2223 phase, the critical temperature is measured highly in case of the grain grown to plate-like shape.

In this work, the critical temperature of the sample sintered for 264 hr in air was measured 108 K.

Microstructure of the sample was varied with condition of heat treatment after sintering process and the sample annealed with 500°C for 5 hr showed excellent characteristics of 2223 phase formation.

1. 서 론

1988 년 H. Maeda 등이 희토류 인소를 포함하지 않은 BiSrCaCuO system에서 110K의 고온상을 포함하고 있는 초전도체를 개발한 이후 ¹⁾, Bi를 base로

한 초전도체에 대해 이론적으로나 실험적으로 많은 연구가 이루어져 왔다 ²⁻¹²⁾.

그 결과로 J. M. Tarascon 등은 BSCCO system에서 고온·저온상의 이론적인 조성을 2223 및 2212로 제시한 바 있으며 ²⁻³⁾, 이를 근거로 고온상의 체적비가 높은 초전도체를 제조하기 위하여 2223 조성보다 Ca 과 Cu의 양을 더 첨가시키는 방법 ⁴⁻⁵⁾, 공기압보다 낮은 O_2 분압 하에서 sample을 annealing 시키는 방법 ⁶⁻⁷⁾ 및 Pb 를 첨가시키는 방법 ⁸⁻⁹⁾ 등이 연구되어지고 있다.

본 연구에서는 BiSrCaCuO system에서 2223 및 2212 phase의 생성·전이 과정을 규명하여 고온상의 체적비가 높은 초전도체 제조에 필요한 기초 정보를 제공하기 위하여 Bi에 Pb를 부분적으로 치환시킨 sample을 제조, 초전도 특성을 분석·검토하였다.

2. 실험

2-1. 시편제조

본 실험에서는 4 Nine의 순도를 갖는 Bi_2O_3 , Sr CO_3 , CaCO_3 , CuO 및 PbO 분말을 전자천평을 이용, $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3.6\text{O}_y$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$)의 조성이 되도록 mole 비에 따라 칭량한 후 마노유발을 사용하여 혼합·분쇄하였다.

혼합분말은 DTA curve 및 XRD pattern 분석에 의하여 결정된 820 °C의 하소온도⁹⁾로 공기중에서 24 hr 동안 하소시켰으며, 재분쇄한 후 1 ton/cm²의 압력을 가해 직경 12 mm, 두께 3 mm의 disc형 pellet으로 성형하였다.

Pellet은 열분석으로 결정된 845 °C의 소결온도

이)로 공기 중에서 264 hr 동안 소결한 후 quenching 과 annealing 과정을 거쳐 시편으로 제작하였다.

2-2. 측정

하소 및 소결온도는 이미 보고한 바와 같이 열 분석(DTA, HARROP LABORATORIES: DT-716, TA-700) 과 X선 회절(XRD, RIGAKU: RAD-C) 패턴 분석을 통해 결정 하였으며 이) 결정형태, 크기 및 성장 양상은 주사 전자현미경(SEM, JEOL: JSM-35CF)을 이용하여 sample 의 파단면을 2,000배의 배율로 관찰하였다. 고온 및 저온상의 생성·전이는 CuK α 타겟을 사용, $2\theta = 2\sim 60^\circ$ 범위에서 관측된 XRD pattern으로 분석하였다.

Sample의 임계온도(T_c : Critical Temperature) 및 임계전류밀도(J_c : Critical Current Density)는 시편을 $1\times 1\times 10\text{ mm}^3$ 의 bar 형태로 절단하여 액체질 소 온도(77K) 까지 강은시킨 후 자장을 가하지 않은 상태에서 4 단자 법으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3 - 1. Pb doping 량에 따른 2223 및 2212 phase의 생성·전이

Pb doping 량을 변화시켜 제조한 sample에서 2223 및 2212 phase 의 거동과 미세구조, 조성 등을 밝히기 위하여 SEM 사진, XRD pattern 및 EDAX pattern을 종합적으로 분석·검토하였다. 그림 3-1 은 Pb doping 량을 변화시켜 제조한 sample을 분쇄 한 분말로 부터 측정된 XRD pattern이다. 그림에서 2223 phase는 H로 2212 phase는 L로 표기하였으며, 2223·2212 phase의 확인에는 S.Koyama, S.Narumi 및 A.Maeda 등의 보고(10-12)를 참고하였다. XRD 패턴으로부터 Pb의 doping 량을 $x=0$ 부터 $x=0.3$ 까지 증가시키에 따라 2223 phase의 회절피크가 점차 강해져 $x=0.2, 0.3$ 인 경우에는 2223 phase가 주를 이루고 있음을 알 수 있으나, $x=0.4, 0.5$ 로 Pb doping 량을 더욱 증가시키면 2223 phase의 상대강도는 강해지나 급격히 성장한 2212 phase의 피크를 관찰할 수 있다. 2223 및 2212 phase의 회절 피크는 sample 내에 존재하는 각 phase의 양을 상대적으로 나타내고 있으므로 회절피크의 상대강도를 비교함으로써 2223 phase의 체적비를 정성적으로 구할 수가 있다. 따라서 Pb doping 량의 변화에 따른 2223 phase의 거동을 조사하기 위하여 체적비($Hv_{0.1, x}$)를 환산한 결과, Pb doping 량이 $x=0.2, 0.3$ 인 sample에서 $Hv_{0.1, x} = 82, 87\%$ 로 각각 환산되었으며 $x = 0, 0.1$

및 $x = 0.4, 0.5$ 인 sample에서는 50 % 미만의 수치를 나타내었다. 즉, Pb doping 량이 $x = 0.2, 0.3$ 인 경우에는 sample 내에 생성된 2223 phase의 점유 비율이 높은 반면, 이를 기준으로 Pb doping 량이 증가 및 감소됨에 따라 2212 phase의 점유 비율이 높아지고 있음을 알 수 있다. 한편, Pb를 doping 시킨 sample에서는 $2\theta=17.8^\circ$ 에서 Ca_2PbO_4 의 회절피크를 관찰할 수 있는데, Pb doping 량을 증가시키에 따라 회절선의 강도는 점차 강해져서 $x=0.4, 0.5$ 인 sample에서는 피크의 상대강도가 매우 높게 관찰된다. 이는 첨가된 Pb가 소결 과정 동안 Ca과 1:2로 결합하여 Ca_2PbO_4 를 우선적으로 생성함에 따라, Pb doping 량에 비례하여 Ca_2PbO_4 의 회절 피크가 강해지는 것으로 판단된다. XRD pattern에서 Ca_2PbO_4 의 회절피크가 미약하게 관찰된 sample($x=0.1$)과 매우 강하게 관찰된 sample($x=0.4, 0.5$)에서는 2223 phase의 점유 비율이 낮았는데, 이는 2223 phase 형성에 최적인 Ca_2PbO_4 의 생성량이 있음을 의미한다.

J.Tarascon 등이 제안한 이론적인 조성비를 고려하면, 2223 phase의 생성 반응에서 Ca_2PbO_4 의 역할을 다음과 같이 추론할 수 있다. 즉, Ca_2PbO_4 의 melting point는 약 822°C 정도이므로 소결 과정 중에는 sample 내에서 액상으로 존재하게 된다. 따라서 Ca_2PbO_4 의 확산에 의해 시편을 구성하고 있는 조성 원소들의 이동이 용이해지고 이로 인해 2223 phase 형성이 촉진되게 된다. Pb doping 량이 부족한 경우에는 Ca_2PbO_4 의 생성이 충분치 못하여 조성 원소들의 이동에 제한을 받게됨으로써 2223 phase의 성장이 억제되며, Pb doping 량이 과다한 경우에는 Ca_2PbO_4 생성시 Pb가 Ca과 우선적으로 결합함에 따라 2223 phase의 이론 조성보다 Ca이 결핍된 2212 phase의 생성이 촉진되는 것으로 생각 된다.

따라서 고온상의 체적비가 높은 초전도체를 제작하기 위해서는 Pb doping량의 최적화가 필수적인데, 본 실험의 결과로는 $x=0.1$ 인 sample에서는 Pb doping 량의 부족으로 2223 phase의 성장이 억제되었으며, $x=0.4, 0.5$ 인 sample에서는 Pb doping 량이 과다하여 Ca_2PbO_4 상과 2212 phase의 성장이 촉진된 것을 알 수 있다.

그림 3-2는 Pb doping 량에 따른 sample의 SEM 사진 및 sample 각 부분의 EDAX 패턴이다. 판상의 결정 부분 (A) 는 Bi, Sr, Ca 및 Cu 의 원소가 모두 검출되는 복합 영역으로 구성되어 있으며, Pb doping 량의 부족으로 2223 phase의 성장이 채 이루어지지 않았던 $x=0.1$ 인 sample에서는 Ca과 Cu의 비율이 2223 phase의 이론적인 조성보다 높게 관찰된다. 또한 Pb doping 량이 과다하여 2212 phase의 성장이 촉진되었던 $x=0.4$ 인 sample에서는 판상 이외의

(C) 부분에서 Pb가 다량 검출되는데, 이 영역이 $2\theta = 17.8^\circ$ 에서 관측되던 미반응한 Ca_2PbO_4 의 영역으로 판단되어진다.

3 - 2. 소결시간에 따른 2223 및 2212 phase의 생성·전이

그림 3-3은 Pb doping 량 $x = 0.3$ 으로 고정된 후 소결 시간을 24~264 hr로 변화시켜 제조한 sample을 분쇄한 분말에서 측정된 XRD pattern이다. 그림에서 2223 phase는 H, 2212 phase는 L로 표기하였으며 소결과정 중 관찰되는 Ca_2PbO_4 , Ca_2CuO_3 및 CuO의 회절피크도 함께 표시하였다. XRD pattern으로부터 소결 초기 단계에는 2223 phase의 회절피크를 소량 관찰할 수 있으나 2212 phase가 주된 생성상으로 관찰된다. 그러나 소결 시간을 증가시킴에 따라 2212 phase의 회절피크는 점차 약화되며 2223 phase의 회절피크가 상대적으로 강해지고 있음을 알 수 있다. 소결 시간이 증가함에 따라 각각의 상들은 생성비율이 변화되고 있는데, 2223 phase의 생성 mechanism을 분석하기 위하여 XRD pattern으로부터 소결 시간에 따른 2223, 2212, Ca_2PbO_4 , Ca_2CuO_3 및 CuO phase의 상대량을 환산하여 그림 3-4에 나타내었다. 소결 초기 단계에는 2212 phase, Ca_2PbO_4 , Ca_2CuO_3 및 CuO의 생성비율이 높아 상대적으로 2223 phase의 형성이 미약한 것을 알 수 있는데, 소결이 진행됨에 따라 Ca_2PbO_4 , Ca_2CuO_3 및 CuO의 생성이 감소되는 반면 2223 phase의 상대비율이 증가하는 것을 관찰할 수 있다.

이상의 현상으로부터 고온, 저온상의 이론조성을 2223 및 2212로 전제하면 고온상 생성의 mechanism을 다음과 같이 추론할 수 있다. 즉, 소결 초기에 생성된 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 의 저온상은 소결이 진행되는 동안 Ca와 Cu의 부족량을 공급받아야 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 의 고온상으로 전환될 수 있게 된다. 따라서 소결이 진행되는 동안 Ca 및 Cu의 화합물인 Ca_2PbO_4 , Ca_2CuO_3 및 CuO가 2212의 저온상과 결합하여 Ca와 Cu를 제공함으로써 2223의 고온상을 형성하게 된다. 2212 → 2223의 전환 반응은 반응속도가 늦어 장시간의 소결 시간이 요구되어지므로 소결 시간이 짧은 시편에서는 고온상의 생성비율이 낮게 산출되며 Ca, Cu 화합물의 상대량이 높게 환산되는 것으로 생각된다. N.Kijima 등은 소결이 진행되는 동안 $2\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x \rightarrow \text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x + \text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$ 의 반응이 반복됨으로써 고온상이 증가될 것이라는 이론을 제시하였으나⁸⁾ 본 실험에서는 소결 과정 동안 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$ 의 생성($2\theta = 7.3^\circ$)이 관찰되지 않아 그들의 제안과는 다소 차이가 있다.

4. 결 론

- 1) 2223 phase의 생성과 관련된 Ca_2PbO_4 는 800°C 이하에서 형성되며, 소결과정 중에는 sample 내에서 액상으로 존재하는 것으로 판단된다.
- 2) 소결 초기 단계에는 2212, Ca_2PbO_4 , Ca_2CuO_3 및 CuO phase 등이 생성되나 소결이 진행됨에 따라 2212 phase는 Ca, Cu의 결핍량을 Ca_2PbO_4 , Ca_2CuO_3 및 CuO로부터 공급받아 2223 phase를 생성하는 것으로 생각된다.
- 3) 2223 phase의 생성 반응에는 장시간의 소결이 요구되며 120 hr 이상 소결한 경우 2223 phase의 점유비가 2212 phase의 점유비를 초과하게된다.
- 4) 소결 시간을 증가시킴에 따라 2223 phase의 체적비는 증가하여 264 hr 소결한 시편에서 임계온도는 108 K로 측정되었으며, Bi, Sr, Ca 및 Cu가 복합적으로 구성되어 있는 얇은 판상결정들이 2223 phase의 형성에 주된 역할을 함을 확인하였다.
- 5) 2223 phase의 체적비가 높은 초전도체를 제조하기 위해서는 소결 후 sample을 적절히 annealing 하여야 하며, 500°C 에서 5 hr annealing한 경우 최대의 열관성효과를 얻을 수 있었다.

REFERENCES

1. H.Maeda, T.Tanaka, M.Fukutomi and T.Asano, " A New High- T_c Oxide Superconductivity without a Rare Earth Element", Jpn. J. Appl. Phys, Vol. 27, No. 2, pp. L209-L210 (1988)
2. J.M.Tarascon, Y.LePage, L.H.Greene, B.G.Bagley, P.Barboux, D.M.Hwang, G.W.Hull, W.R.McKinnon and M.Giroud, " Origin of the 110K superconducting transition in the Bi-Sr-Ca-Cu-O system ", Phys. Rev.B, Vol. 38, No. 4, pp. 2504-2508(1988)
3. J.M.Tarascon, W.R.McKinnon, P.Barboux, D.M.Hwang, B.G.Bagley, L.H.Greene, G.W.Hull, Y.LePage, N.Stoffel and M.Giroud, " Preparation, structure, and properties of the superconducting compound series $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ with $n = 1, 2, \text{ and } 3$ ", Phys.Rev.B, Vol.38, No.13, pp.8885-8892(1988)

4. A. Sumiyama, T. Yoshitomi, H. Ende, J. Tsuchiya, N. Kijima, M. Mizuno and Y. Oguri, " Superconductivity of $\text{Bi}_{0.25-y}\text{Sr}_{0.25-y}\text{Ca}_{0.2y}\text{Cu}_{0.50x}$ ($y=0.1, 0.125, 0.15$)", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 27, No. 4, pp. L542-L544 (1988)
5. N. Kijima, H. Endo, J. Tsuchiya, A. Sumiyama, M. Mizuno, and Y. Oguri, "Structural Properties of Two Superconducting Phase in the Bi-Sr-Ca-Cu-O System", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 27, No. 5, pp. L821-L823(1988)
6. 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)
7. 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)
8. N. Kijima, H. Endo, J. Tsuchiya, A. Sumiyama, M. Mizuno, and Y. Oguri, " Reaction Mechanism of Forming the High- T_c Superconductor", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 27, No. 10, pp. L1852-L1855(1988)
9. Y. P. Park, G. Y. Hwang and J. U. Lee, " Superconducting Phenomena of the $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ Systems ", KIEEME, Vol. 4, No. 2(1991)
10. S. Koyama, U. Endo and T. Kawai, "Preparation of Single 110K phase of the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Superconductor", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 27, No. 10., pp. L1861-L1863(1988)
11. S. Narumi, H. Ohtsu, I. Iguchi and R. Yoshizaki, " Synthesis of 110K Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O Oxide Superconductors", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 28., No. 1, pp. L27-L30(1989)
12. A. Maeda, K. Noda, K. Uchinokura and S. Tanaka, " Study on the Preparation and the Physical Properties of a 110K $(\text{Bi}, \text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ Superconductor", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 28., No. 4, pp. L576-L579(1989)

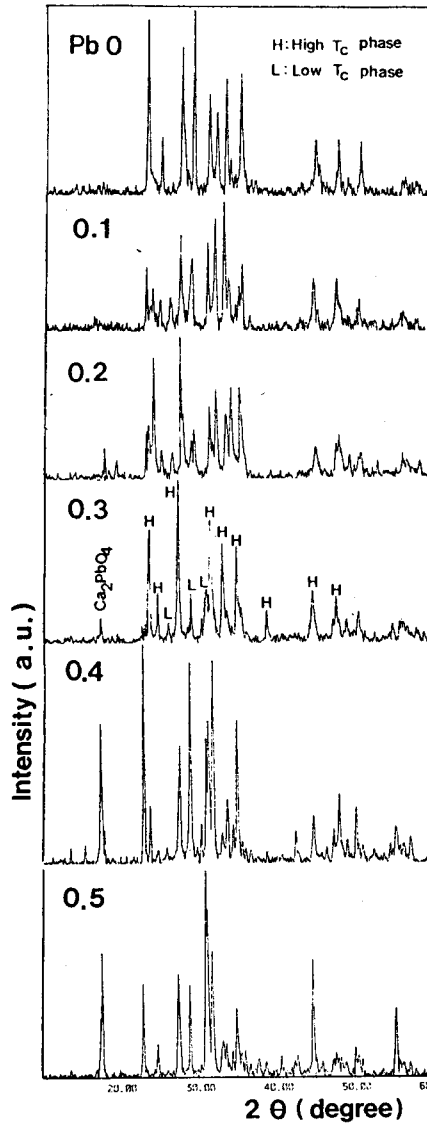


그림 3-1. $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($x = 0 \sim 0.5$) 시편의 XRD 패턴

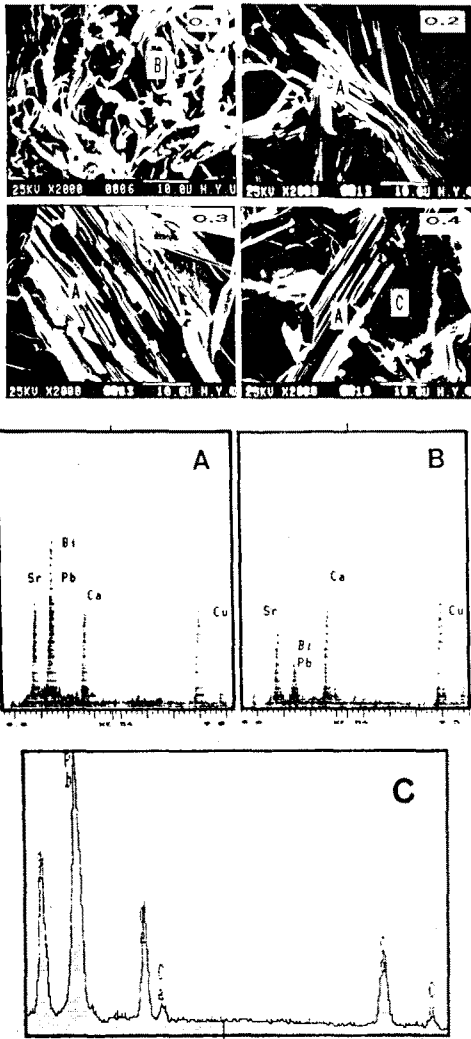


그림 3-2. Pb 함량 $x = 0.1 \sim 0.4$ 인 시편의 SEM 사진 및 EDAX 패턴

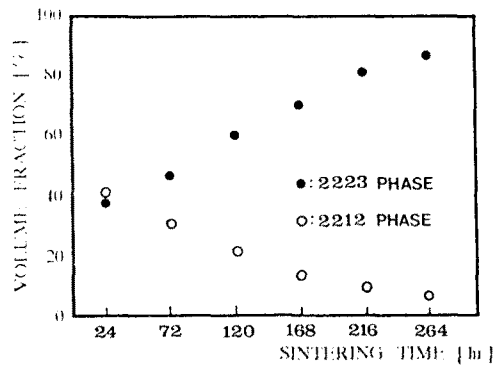
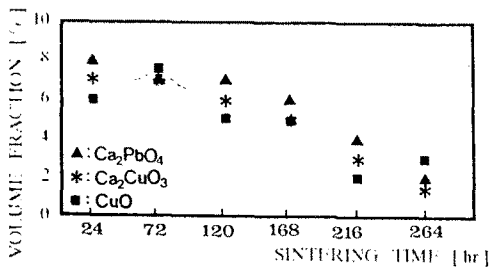


그림 3-4. 소결시간에 따른 각 상의 체적비

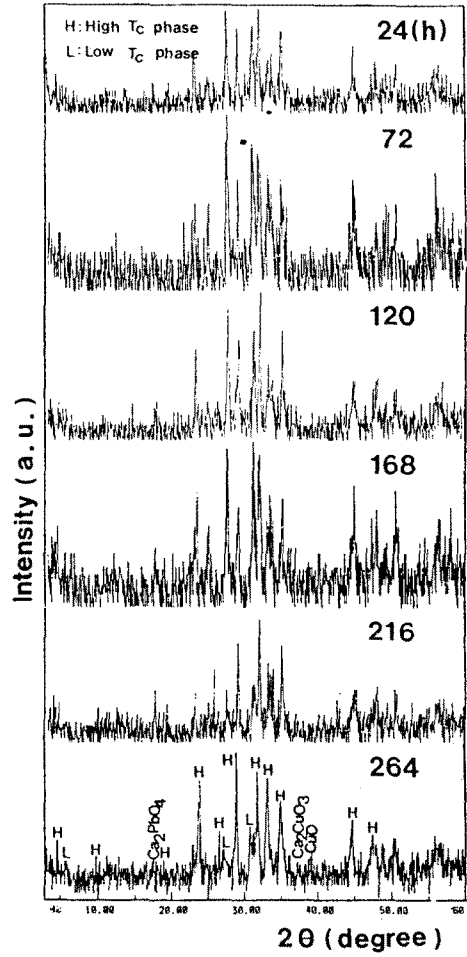


그림 3-3. 소결시간에 따른 시편의 XRD 패턴