

Bi-(Pb)-Sr-Ca-Cu-O계 초전도체의 Sb 첨가 효과

Effect of Sb doped in Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Superconductor

* ** ***
한태희, 김민기, 최성환, 최효상, 황종선, 한병성, 김동필

* : 전북대학교 전기공학과 ** : 전북대학교 부교수
***: 전북대학교 교수

T. H. HAN, M. K. KIM, S. H. CHOI, H. S. CHOI,
J. S. HWANG, B. S. HAN, D. P. KIM

Department of Electrical Engineering, Chonbuk Univ.

ABSTRACT

Bi-Sr-Ca-Cu-O superconducting system have the low and high T_c phases. In order to get the superconductor above critical temperature 100 K, we added with Pb and sintered for a long time about 200 hrs.

In this study, the influence of superconducting characteristics on the Bi(Pb)SrCaCuO system doped Sb was investigate too. Adding Sb of 0.1 mol, the sintering time is short than that doped Pb only. We could get the critical temperature 102 K at sintered for 24 hrs and 109 K for 210 hrs.

I. 서론

1911년 네덜란드의 Kamerlingh Onnes교수가 수은의 전기저항을 측정하던중 4.2 K 부근에서 전기저항이 zero가 되는 초전도 현상을 최초로 발견한 이래 여러 금속과 합금에서도 초전도 현상이 확인 되었지만 임계온도가 매우 낮아 실용화가 곤란하였다.

그러던중 1986년 4월 IBM의 Bednorz와 Muller가^[1] La - Ba - Cu - O혼합 산화물에서 임계온도가 30K인 초전도체를 개발함으로써 초전도 현상의 이론 및 초전도성 재료 개발에 새로운 전기를 맞이하게 되었다. 이 후 Barium을 Strontium으로 치환함으로써 임계온도를 약 40K 까지 올릴 수 있었고 Chu.등은 이 물질에 높은 압력(1.2GPa)을 가하면 저항이 떨어지기 시작하는 온도(Onset temperature)가 52 K까지 이동하는 것을 발견하였으며 최근에는 100 K 이상인 Bi-Sr-Ca-Cu-O계를^[2] 개발하게 되었다. 비록 이들 Bi-Sr-Ca-Cu-O계 초전도체가 다른 산화물 초전도체와 비교하여 볼때 높은 임계온도를 갖고 있지만 T_c 가 80K인 저온 초전도상과 105 K인 고온 초전도상이 혼합되어 있어 T_c 가 100 K 이상인 단일의 고온 초전도상^[3]을 합성하기위한 연구가 활발히 진행 되어 왔었다. 최근Takano등은 Bi계에 Pb를^[4-6] 첨가함으로써 고온 단일상이 향상되고 T_c 가 안정된 고온 초전도상을 얻는데 성공하였다.

본 연구에서는 임계온도가 높은 초전도체를 얻기 위하여 Bi-Sr-Ca-Cu-O계에 Pb를^[4-6] 첨가한 후 소결 분위기, 소결시간 등을 변화시키면서 단일 고온상을 만드는데 필요한 최적조건을 산출하고 기본적인 물성 연구 및 초전도상의 안정화 확립등의 연구를 수행 하였다. 한편 단일 고온상을 촉진시키기 위하여 Bi-(Pb)-Sr-Ca-Cu-O계 초전도체에 Sb를 첨가한 후 Pb첨가시와 같은 조건 하에서 시료를^[7-10] 제작한 후 초전도 특성을 측정 비교함으로써 임계온도가 보다 개선된 Bi계 초전도체를 합성할 수 있었다.

II 실험 방법

시료는 99.99% 순도를 가진 Aldrich사 제품의 Bi_2O_3 , PbO , Sb_2O_3 , SrCO_3 , CaO , CuO 분말을 사용하여 고상 반응법 (solid state reaction)으로 제작하였으며 제작과정은 그림 1과 같다.

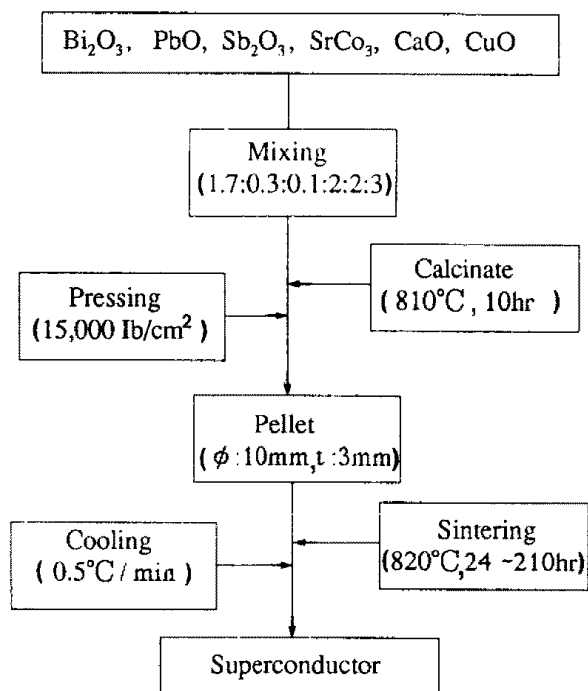


그림 1 시편제작 공정도

Fig. 1. Flow chart for sample preparation

평균입자가 20 ~ 50 μm 인 분말들을 정확한 몰비로 칭량한 후 아세톤을 용매로 막자사발을 이용하여 분쇄, 혼합한 후 상온에서 건조하였다. 혼합된 분말들은 공기 분위기에서 810°C로 10시간 하소하였으며 이때의 가열비는 0.5°C/min으로 하였다. 하소로 인하여 굳어진 덩어리를 다시 미세한 분말로 분쇄한 후 이들을 1g씩 정량하여 15,000 kg/cm²의 압력으로 압축하여 직경 1cm 두께 0.3cm인 원판모양의 pellet을 만들었다.

이들 pellet을 알루미늄 보트에 넣은 후 820°C의 산소 분위기에서 24, 48, 72, 210시간 동안 소결시킨 후 축출하여 상온까지 냉각 하였으며 육안으로 초전도 현상을 미리 알아 보기위하여 시편을 액체질소 온도로 냉각시킨 후 영구 자석위에 올려 놓아 Meissener 효과를 확인 하였다.

각각의 시편들의 미세 조직을 관찰하기 위하여 광학 현미경과 주사전자 현미경을 이용하여 표면을 관찰 하였으며, 열분석, X-ray 회절, 전기저항 및 임계전류밀도를 측정 비교 하였다.

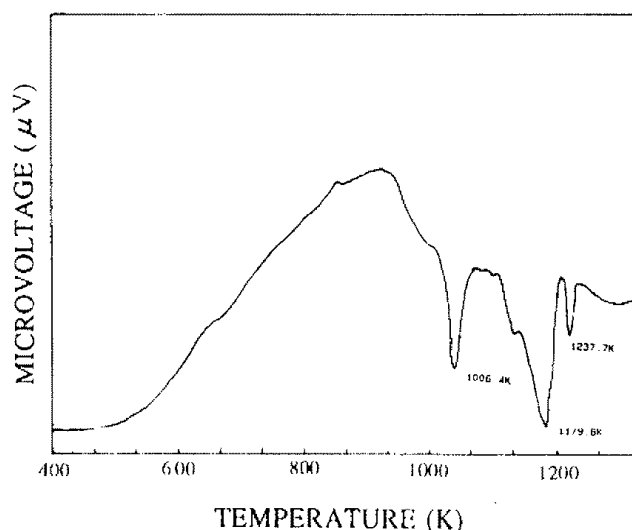


그림 2. $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sb}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$ 초전도체의 열분석 곡선

Fig. 2. Thermal analysis curve of $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sb}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$ system.

III. 실험 결과 및 고찰

온도 변화에 따른 시료의 흡열 및 발열 반응을 측정하여 적정 열처리 온도를 산출하기 위한 열분석을 수행 하였다. 열처리 하지 않는 $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$ 분말을 상온에서 1040°C 까지 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 상승하였을 경우 아래와 같은 열분석곡선(그림 2)을 얻었다.

이 곡선에서 3개의 흡열 피크가 관측되는데 739°C 에서는 탄소의 열분해반응에 의한 것이며, 915°C 와 963°C 는 각각 Bi_2O_3 , Sb_2O_3 의 용융에 의한 것으로 해석할 수 있다.

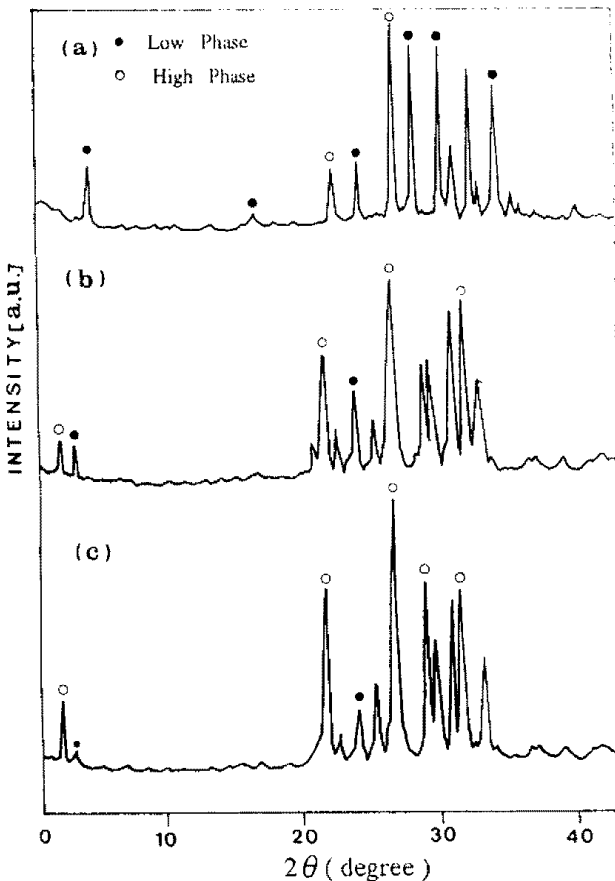


그림 3. $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$ 초전도체를 820°C 에서 소결하였을 때 X-ray 회절 패턴.

(a) 24 시간 (b) 48시간 (c) 210시간

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$ system sintered at

(a) 24 hours (b) 48 hours (c) 210 hours

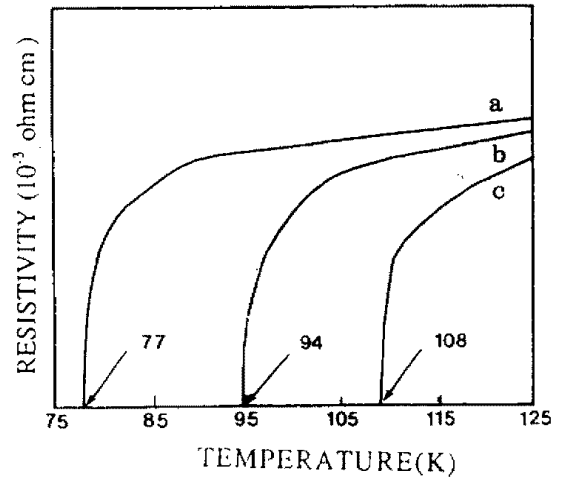


그림 4. 820°C 에서 소결시간에 따른 $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$ 초전도체의 임계온도

(a) 24 시간 (b) 48시간 (c) 210시간

Fig. 4. Critical temperatures of $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$ system which were sintered at 820°C for (a) 24 hours (b) 48 hours (c) 210 hours

이들 열분석 결과를 토대로 본 연구에서는 Bi_2O_3 가 용융되지 않은 830°C 온도 아래에서 하소 및 소결을 행하였다.

그림 3은 820°C 에서 24, 48, 210시간 동안 소결하였을 때 $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$ 초전도체의 X선 회절 패턴으로 24시간 소결하였을 때는 2212인 저온상이 주류를 이루었으며 소결시간이 증가할수록 고온상이 증가하며 210시간 동안 소결하였을 때는 저온상인 2212상의 피크 강도가 저하되고 고온상인 2223상의 피크가 증가 하였다.

소결시간에 따른 결정상태 변화를 주사전자 현미경을 이용하여 조사하였다. 820°C 에서 24, 48, 210시간 소결한 경우의 Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O계 초전도체에서 소결 초기에 나타난 상들은 고온상과 저온상들 공존해있으나(사진 1a) 소결시간이 증가할수록 저온상을 나타내는 막대형들이 사라지는 반면 고온상을 나타내는 판상들이 증가하였고(사진 1b) 소결시간이 길어질수록 판상들이 더욱더 성장해 감을 볼 수 있었다(사진 1c).



(a)



(b)



(c)

사진. 1. 소결시간에 따른 $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$ 초전도체의 주사전자 현미경 사진
(a) 24시간 (b) 48시간 (c) 210시간

Photo. 1. SEM photographs of $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$ system which were sintered for
(a) 24 hours (b) 48 hours (c) 210 hours

Pb와 Pb+Sb을 첨가한 시료들의 소결시간에 따른 임계온도를 4단계법을 이용하여 질소온도하에서 그림 4, 6과 같이 얻었다.

Pb만 첨가된 시료(그림4)의 경우 소결시간이 24시간인 시료는 77K였고, 48시간 소결시는 94K, 72시간에서는 102K, 최종 210시간 소결하였을 경우에는 108K의 온도를 나타냈다.

그림 5는 Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O계에 Sb 0.1mol을 첨가 하여 24, 48, 210시간동안 소결하였을때의 X-선 회절 패턴으로, 대부분 저온상인 2212상이 사라지고 Pb첨가와 같이 고온상이 증가하였고 최종 210시간 소결한 경우 고온상의 피크 강도가 크게 증가하였다.

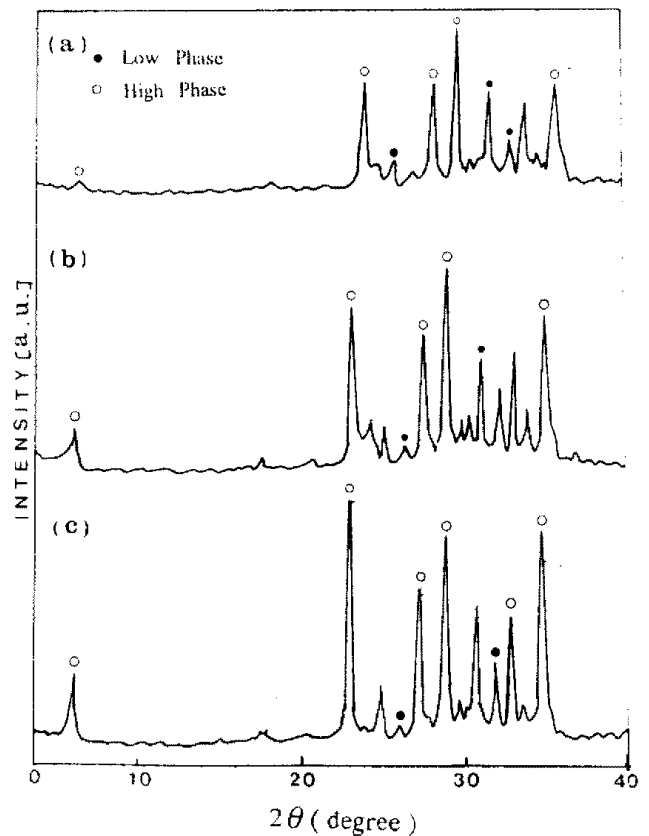


그림. 5. $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sb}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$ 초전도체를 820°C 에서 소결하였을때 X-ray 회절 패턴
(a) 24시간 (b) 48시간 (c) 210시간

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sb}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$ system which were sintered for
(a) 24 hours (b) 48 hours (c) 210 hours



(a)



(b)



(c)

사진. 2. 소결시간에 따른 $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sb}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$ 초전도체의 주사전자 현미경 사진

(a) 24 시간 (b) 48시간 (c) 210시간

Photo. 2. SEM photographs of $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sb}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$ system which were sintered for

(a) 24 hours (b) 48 hours (c) 210 hours

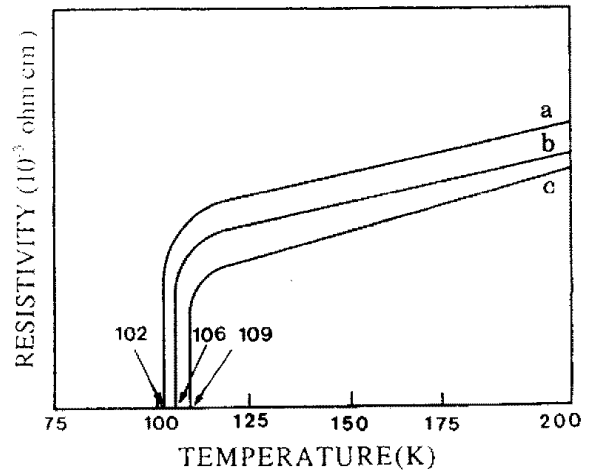


그림 6. 820°C 에서 소결시간에 따른 $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sb}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$ 초전도체의 임계온도

(a) 24 시간 (b) 48시간 (c) 210시간

Fig. 6. Critical temperature of $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sb}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$ system which were sintered at 820°C for

(a) 24 hours (b) 48 hours (c) 210 hours

그림 6은 $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$ 계에 0.1mol의 Sb을 첨가하였을때의 임계온도로 24, 48시간 소결하였을 경우 각각 102K와 106K의 온도를 얻었으며 210시간동안 소결하였을때는 109K이었다.

Bi계에 Pb만을 첨가한 경우, 소결시간이 증가할수록 임계온도가 상승하는 것과 다르게 $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sb}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$ 계에 Sb를 소량 첨가하여 소결하였을때는 대부분 임계온도가 100K이상을 나타냈다.

사진 2는 Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O계에 Sb 0.1mol을 첨가하여 시간별로 소결한 경우로 소결시간이 증가할수록 판상형 입자들의 성장이 촉진되어 고온 초전도상의 영역이 확대되었다.

Pb와 Sb가 첨가된 Bi-Sr-Ca-Cu-O계의 임계전류밀도를 측정한 결과를 그림 7에 나타냈다. Pb만 첨가하여(그림 a) 24시간, 48시간 소결한 경우 임계전류밀도가 $15.5\text{A}/\text{cm}^2$, $16.5\text{A}/\text{cm}^2$ 로 나타났으며 210시간 소결한 경우는 $106\text{A}/\text{cm}^2$ 로 나타났다.

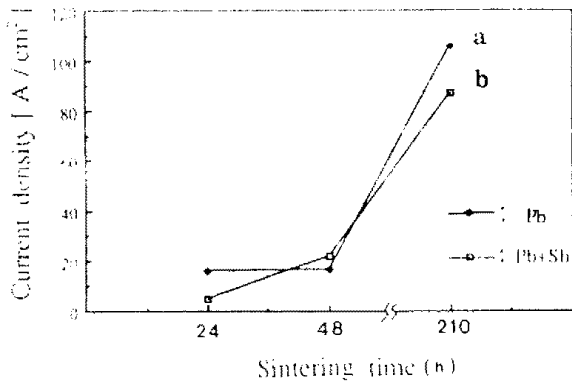


그림 7 820°C의 온도에서 소결시간에 따른 임계 전류밀도

Fig. 7. Critical current density of samples sintered at different times

Sb 0.1mol이 첨가된 시료(그림 b)를 24시간 소결하였을 경우 1.2A/cm², 48시간인 경우에는 20 A/cm² 최종 210시간 소결한 경우 86.7A/cm²으로 나타났다. Pb를 소량 첨가한 경우는 소결시간 증가에 따라 전류밀도가 큰 폭으로 증가하나, Sb을 첨가했을 경우는 전류밀도는 감소하였으며 실용화를 위해서는 열처리 조건을 고려한 지속적인 연구가 진행된다면 높은 임계온도와 전류밀도를 갖는 초전도체가 가능한 것으로 사료된다.

IV. 결론

저온상과 고온상이 함께 존재함으로써 임계온도가 낮은 Bi-Sr-Ca-Cu-O계 초전도체의 결점을 보완하기 위하여 Pb와 Sb를 첨가하여 소결시간을 변화시켜 열처리 하는 경우 소결시간과 소량의 Sb이 초전도 특성에 중요한 변수가 되는 것을 알 수 있었으며 다음과 같은 몇가지 결론을 얻었다.

- 1) 고온상을 형성하기 위하여 Pb의 첨가량은 0.3mol, Sb은 0.1mol이 최상이며 이때 소결 분위기는 산소가 최적이었다.
- 2) Bi계에 Pb를 첨가하여 장시간 소결한 경우에 100K의 임계온도를 얻었으나 소량의 Sb를 첨가한 경우 24시간에서 100K의 임계온

도, 210시간 소결한 경우 109K의 임계온도를 얻었다.

- 3) Pb를 첨가하여 210시간 소결한 경우 임계 전류 밀도는 106A/cm²이며, Sb를 첨가한 경우 86.7A/cm²을 얻었다.

참고 문헌

1. J. G. Bednorz and K. A. Muller ; Z. Phys. B 64 (1986) 189.
2. H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano ; Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L209.
3. C. Michel, H. Hervieu, M. M. Borel, A. Grandin, F. Deslands, J. Provost and B. Raveau ; Z. Physik B 68 (1987) 421.
4. S. M. Green, C. Jiang, Y. Mei, H. L. Luo and C. Politis ; Phys. Rev. B 38 (1988) 5016.
5. S. Koyama, U. Endo and T. Kawai ; Jpn. J. Appl. Phys. 27(1988) L 1861.
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. H.B. Liu, L. Z. Cao, L. Zhon, Z. J. Mao, W. J. Zhang, X. X. Li ; Solid State Commun. 78 (1991) 605 .
8. B. Dabrowski, D. R. Richards, and D. G. Hinks ; Physica C. 160 (1989) 281.
9. P. V. P. S. S. Sastary, J. V. Yakhmi and R. N. Lyer ; Solid State Commun. 71 (1991) 605.
10. C. Tingzhu, L. Jiang, F. Chengao, Y. Li, L. Yuntao, Z. Guien, M. Zhiqiang, W. Haiqian and Z. Yuheng ; Supercond. Sci. Technol. 3 (1990) 87.