

이중층 시료에서 확산을 이용한 BiPbAgSrCaCuO 초전도체 개발 및 초전도상 성장기구

Development of BiPbAgSrCaCuO Superconductor used diffusion of dual layer and The growth mechanism process of superconducting phase

최성환*, 강형근, 유현수, 유종주, 최명호, 김민기, 최효상, 한태희,
박성진, 황종선, 한병성** 전북대학교 대학원 ** 전북대학교 부교수

S. H. CHOI, H. G. GANG, H. S. YU, J. J. YU, M. H. CHOI, M. K. KIM,
H. S. CHOI, T. H. HAN, S. J. PARK, J. S. HWANG, B. S. HAN

Department of Electrical Engineering, Chonbuk Univ.

Abstract

we prepared 70K new BiPbAgSrCaCuO superconductor used diffusion of dual layer which composed of SrCaCuO and BiPbAgCuO compound. This method is used permeation and diffusion on partial melting point of BiPbAgCuO compound.

Samples were analyzed by means of X-ray diffraction analysis, Thermal analysis, critical temperature and scanning electron microscopy.

It was found that the best results were obtained for spread volume (A:B = 1: 0.6) and sintring time 210hours.

I. 서론

1957년 금속이나 금속간 화합물 초전도체의 거동을 완벽하게 설명할 수 있는 BCS이론이 발표되면서 시작된 초전도체에 대한 연구는

당시 임계온도가 너무 낮았기 때문에 별로 주목을 받지 못하였다^{1,2)}. 또한, 임계온도 40K 이상은 거의 불가능하다는 이 이론의 예상에 맞게 1973년까지의 연구수준도 임계온도(Tc) 23K인 Nb₃Ge가 발표되는 정도였다. 그러나 새로운 초전도물질을 산화물에서 찾아 보려는 끈질긴 연구 끝에 1986년 Bednorz와 Muller에 의해³⁾ 임계온도(Tc)가 30K정도인 La-Ba-Cu-O계 산화물 초전도체를 발견함으로써 초전도 현상에 대한 이론 및 고온초전도재료 개발에 시발점이 되었으며 이듬해에는 Chu등에 의해 90K의 임계온도를 갖는 Y-Ba-Cu-O계 산화물 초전도체가 발견되었다. 그 다음해인 1988년초 Maeda등^{4,5)}은 임계온도100K 이상에서 초전도성을 보이는 Bi-Sr-Ca-Cu-O계 산화물 초전도체를 발견하여 주목을 끌었다. 그러나 이 물질은 항상 고온상(Tc=110K)과 저온상(Tc=75K)이 섞여 제작되는 결점이 있어 Tc가 높은 고온상만을 분리, 제작하기 위한 많은 노력이 경주되었다. 그러던중

Green등^[6]과 Takano등^[7]에 의해, 구조식상에서 Bi의 가장자리에 Pb가 일부 치환된 ($Bi_{1-x}Pb_x$)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_y의 시료를 장시간 열처리하는 방법으로 고온상의 체적분율을 높이긴 하였으나 여전히 저온상이 불순물의 형태로 시료내에 잔존하고 있다는 것과 너무나 긴 장시간의 열처리에 의해 시료내의 원소들의 증발 현상이 우려되는 문제점이 대두되었다. Endo등에 의해 출발 조성의 적절한 선택과 낮은 산소분압을 이용하여 고온상만을 완전히 분리시키는데 성공을 거두고 있긴 하지만 장시간 열처리의 문제점은 남아 있는 상태이다. 최근 Hongbao등^[8]과 Chandrachud등^[9]은 Bi계에 Pb와 Sb를 동시에 부분치환에 의해 130K이 초전도성을 발견했다는 보고를 하였으며, 그들은 그 계가 여태까지 알려진 Bi계의 구조와는 조금 다른 구조를 가진 것이라 주장하였다.

본 연구에서는 새로운 방법인 Sr-Ca-Cu-O^[10]와 Bi-Pb-Ag-Cu-O 이중층 시료를 확산을 통하여 초전도체를 개발하였고 Bi-Pb-Ag-Sr-Ca-Cu-O계 초전도체의 초전도상 성장기구를 규명하고자 하였다.

II. 실험 방법

1. 시료제작

본 실험을 위한 시료는 Aldrich사 제품(순도 99.99%)인 Bi₂O₃, PbO, AgO SrCO₃, CaO, CuO를 사용하였다.

본 실험은 이중층 시료의 확산을 이용하여 새로운 초전도체를 제작하였으며 제작과정을 그림 1에 나타내었다. 이것은 A조성과 B조성이 확산기구를 통하여 초전도체를 제조하는 방

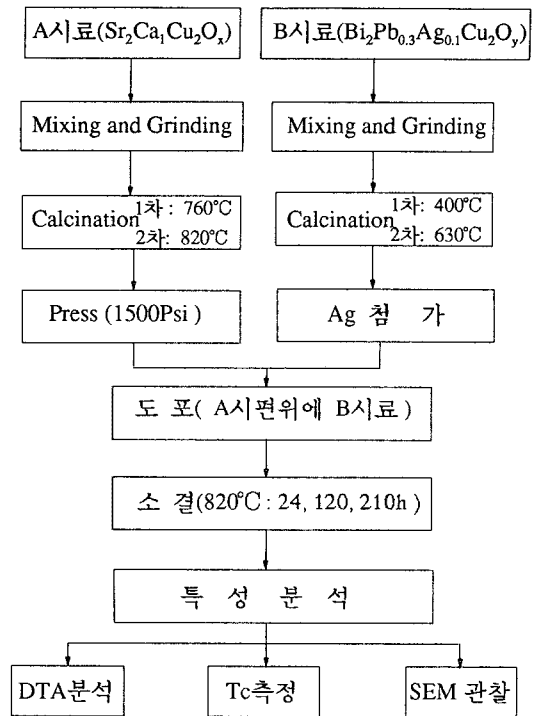


Fig. 1 Flow chart for sample preparation

식으로 먼저 A시료는 Sr₂Ca₁Cu₂O_x, B시료는 Bi₂Pb_{0.3}Ag_{0.1}Cu₂O_y조성이 되도록 각 시료의 mol비로 정확히 칭량한 후 좋은 혼합을 위하여 A시료를 먼저 아세톤을 용매로하고 막자사발을 이용하여 분쇄와 혼합을 동시에 행하였다. 상온 건조된 시료를 전기로에서 공기분위기로 760°C 6시간동안 1차 하소하여 분쇄한 후, 820°C에서 12시간동안 하소 하였다. 하소온도 및 열처리온도는 열분석실험을 근거로 하였다. 하소로 인해서 굳어진 덩어리를 다시 미세한 분말로 분쇄한 후 1g씩 정량하여 직경 10 mm원형 mold에서 1500 Psi압력으로 15초 동안 유지하면서 성형하였다. A시료에 B시료를 도포하기 위해 먼저 B시료 A시료와 동일한 방법으로 혼합과 분쇄를 하였다. 이 시료를 상온에서 건조후 400°C에서 6시간동안 1차 하소한 후 분쇄하여 630°C

에서 10시간동안 2차 하소를 행하였다. 하소 후 $\text{Bi}_2\text{Pb}_{0.3}\text{Cu}_2\text{O}_7$ 시료에 $\text{Ag}_{0.1}$ 를 첨가하여 미세하게 같은 후 B시료를 A시료에 도포하였다.

위 방법을 통해 만들어진 시료를 약한 산소부분압에서 열처리를 하였다.

확산에 영향을 주는 B시료의 온도에 따른 질량 감소를 측정하기 위하여 승온속도 $10^\circ\text{C}/\text{min}$.로 열을 가하면서 900°C 까지 DTA-TGA 측정을 하였다.

또한 제작된 Pellet을 $3\text{mm} \times 10\text{mm}$ 크기 직육면체로 절단하여 저항을 측정하였고 일부는 XRD와 주사전자현미경을 이용하여 특성을 분석 하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 열분석 실험 분석

확산에 영향을 주는 B시료의 온도에 따른 질량 감소를 측정하기 위하여 900°C 까지 승온속도 $10^\circ\text{C}/\text{min}$.로 열을 가하면서 DTA-TGA 측정을 하였다.

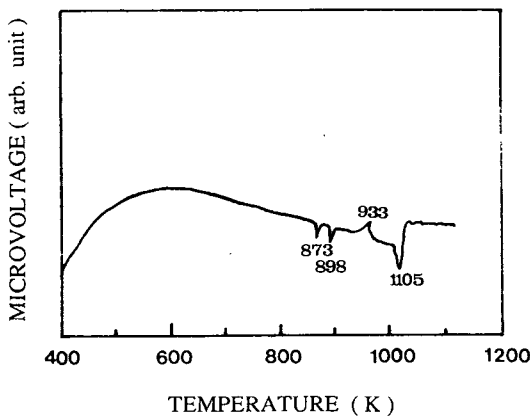


Fig. 2 Thermal analysis curve of $\text{Bi}_2\text{Pb}_{0.3}\text{Cu}_2\text{O}_7$ sample 이 측정은 하소, 소결 조건을 산출하기 위하여 하소하지 않은 $\text{Bi}_2\text{Pb}_{0.3}\text{Cu}_2\text{O}_7$ 조성의 혼합 분말을 상온에서 900°C 까지 $10^\circ\text{C}/\text{min}$.의 승온속도로

가열하여 그림 2 와같은 열분석 곡선을 얻었다. 이 결과에서 3개의 흡열 피크와 1개의 발열피크가 관측되었다. 이것은 $600, 625^\circ\text{C}$ 에서 관측되는 흡열피크는 Bi_2O_3 의 열분해에 의한 용융중산소의 제거과정에 따른 흡열반응으로 분석되며, 832°C 의 흡열피크는 혼합상태의 PbO 의 용융에 따른 흡열반응으로 해석된다.

본 연구에서는 Bi_2O_3 와 PbO 가 용융되지 않는 625°C 이하에서 하소를 수행하고 소결은 용융온도부근에서 수행하였다

2. 임계온도 분석

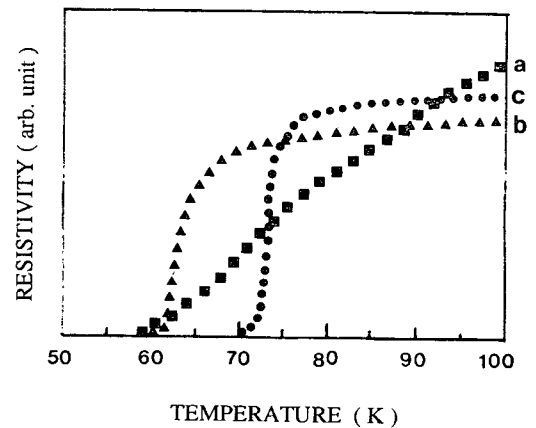


Fig. 3 Critical temperatures of BiPbAgSrCaCuO system sintered at 820°C with spread volume (A : B)
(a) 1 : 0.2 (b) 1 : 0.4 (c) 1 : 0.6

그림 3, 4에서와 같이 이중층 시료의 확산을 이용한 시료를 4단자법을 이용하여 임계온도를 측정하였는데 도포량에 따른 임계온도(그림 3)는 $\text{Bi}_2\text{Pb}_{0.3}\text{Ag}_{0.1}\text{Cu}_3\text{O}_7$ 의 도포량이 많아 질수록 증가함을 알 수 있었다. 이는 Bi계의 고온상은 부분용해 상태의 환경에서 성장을 잘 한다는 것은 사실로서, Pb가 Bi계에 첨가되었을때 CaPbO_4 의 불순물이 형성되고 이 상은 시료가 소결되는 등

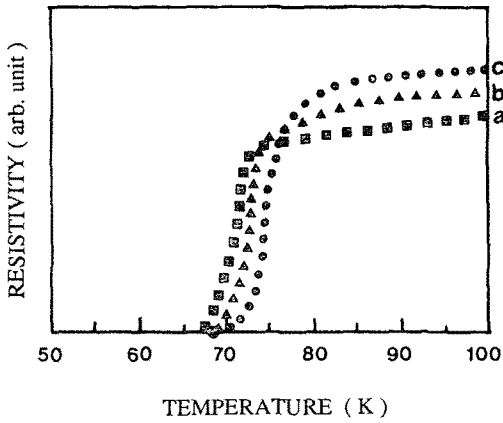


Fig. 4 Critical temperatures of BiPbAgSrCaCuO system sintered at 820 °C with sintering time for
 (a) 24 hours (b) 120 hours (c) 240 hours

안 용점이 낮은 액상을 이루어 고온의 생성 및 성장에 필요한 각종원소의 확산 통로가 되기도 하고^[11] 그 자신 역시 고온상을 이루는 원소의 공급처가 되어 고온상의 성장을 돕는것으로 사료된다. 이와같이 용융점이 낮은 Bi와 Pb원소를 갖는 B성분은 소결 초기에 A 성분에 침투되어 소결되는 동안 용점이 낮은 액상을 이루어 다른 원소와 확산을 통한 초전도 핵성장을 행하며, 장시간에 걸친 소결은 확산을 광범위하게 이루어 시료 전체에 걸쳐 초전도체가 되도록 한다. 따라서 도포량의 증가는 확산 통로 매개체의 양을 결정하고 소결 시간은 확산되는 정도를 결정하기 때문에 장시간의 소결은 시료 전체적인 초전도화를 유도한다.

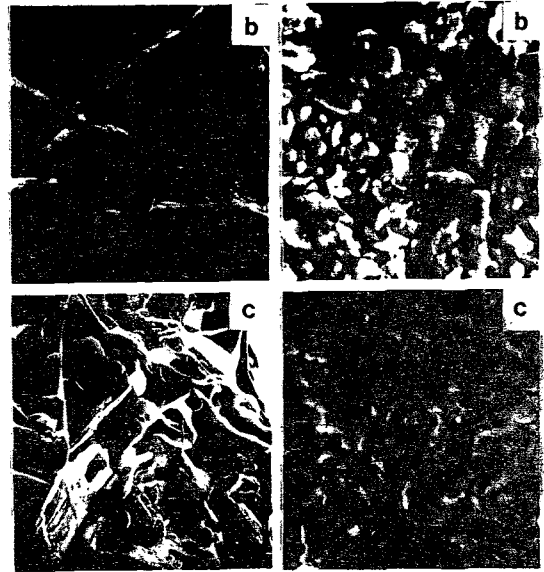


Fig. 5 SEM photographs of BiPbAgSrCaCuO system with spread volume (upper, lower layer)
 (a) 1:0.2 (b) 1:0.4 (c) 1:0.6

3. 주사 전자현미경 사진 분석

소결이 끝난 시료를 주사 전자현미경을 이용해 B시료 도포량과 소결시간에 따른 변화를 관찰 하였다. 그림 5는 B시료(BiPbAgCuO)의 도포량에 따른 시료의 상, 하면의 사진과 파면의 사진으로 이 시료는 초기 B시료의 Bi, Pb의 용융을 통한 초기침투와 후기확산 과정을 통하여 그림 6에서 보는바와 같이 중간부위에서 판상의 초전도체가 성장됨을 알 수 있었다. 그림 6는 도포량 및 소결시간에 따른 시료의 상, 하면의 사진과 파면의 사진으로써 이 사진을 통해 소결시간이 증가하고 도포량이 증가함에 따라 초전도 판상구조가 증가함을 관찰할 수 있었다. 이를 통해 우리는 확산을 통해 공급된 원소간에 핵생성 및 성장이 이루어지고 있음을 확인할 수 있었다.

IV. 결 론

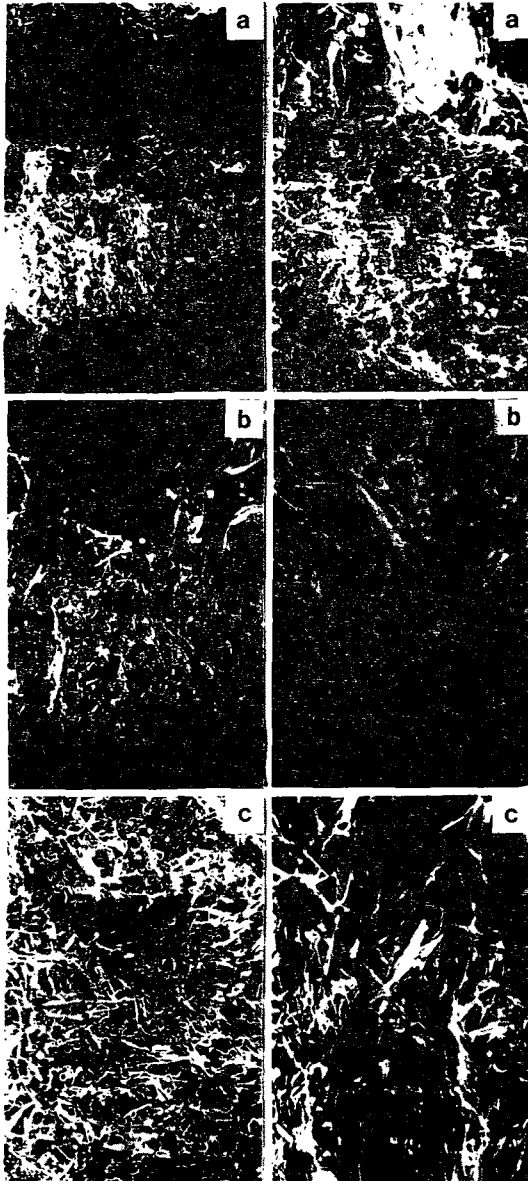


Fig. 6 SEM photographs of BiPbAgSrCaCuO system with spread volume [left] and sintering time [right] (fracture)

left : (a) 1:0.2 (b) 1:0.4 (c) 1:0.6

right : (a) 24 hours (b) 120 hours (c) 210hours

이중층 시료의 확산을 이용한 새로운 방식의 초전도체 개발 및 이를 통한 초전도 성장 기구를 규명하려 했던 본 실험의 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 기 발표된 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 초전도체에서 고온상이 부분용해상태의 조건에서 성장하는데 Pb와 Bi가 CaPbO_4 불순물상을 형성하고 이 상은 시료가 소결되는 동안 용점이 낮은 액상을 이루어 고온상의 생성 및 성장에 필요한 각종 원소의 확산통로가 되어 고온상의 성장을 돕는 것을 알 수 있었다.
2. B시료의 도포량에 따른 시료의 임계온도는 최적 0.6 g상태에서 70 K를 얻었으며 이때 소결분위기는 낮은 산소 부분압이었다.
3. 시료를 장시간 소결한 경우 24시간에서 65K, 120시간에서 68K, 210시간에서 70K의 임계온도를 얻었다.

참 고 문 헌

1. J. F. Schooley, W. Hosler and M. L. Cohen, Phys. Rev. Lett. 12, 474 (1964).
2. J. W. Sleight, J. L. Gillson and F. E. Bierstedt, Solid Stat. Commum. 17, 27 (1975).
3. J. G. Bednorz and K. A. Muller, Z. Phys. B64, 189 (1986).
4. P. Chaudhari, R. H. Koh, R. B. Laibowitz, T. R. McGuire and R. J. Gambino, Phys. Rev. Lett. 58, 2687 (1987).
5. H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano, Jpn. J. Appl. Phys. 27, L209 (1988).
6. S. M. Green, C. Jiang, Yu. Mei and C. Politis, Phys. Rev. B. 38, 5016 (1988).
7. M. Takano, J. Takada, K. Oda and H. Mazaki, Jpn. J. Appl. Phys. 27, L 1041 (1988).
8. L. Hongbao, L. Liezhao, Z. Ling and Z. Yuheng, Solid Stat. Commum. 69, 867 (1989).
9. M. R. Chandrahod, I. S. Mulla and A. P. B. Sinha, Appl. Phys. Lett. 55, 1472 (1989).

10. Hiroki Hoshizaki, Sanemasa Kawabata, Nobuaki Kawahara, Jpn. J. Phys. 29, 1444 (1990).
11. 강찬중, 공학박사 학위논문 (KAIST, 1990. 8)