

PJL 법에 의한 Bi계 고온 초전도체의 개발

정진인*, 박응필*, 이준웅**
 (*동신대학교 전기전자공학과, **광운대학교 전기공학과)

Development of Bi-system High-T_c Superconductor by PJL Method

Jin-In Jung*, Yong-Pil Park* and Joon-Ung Lee**

(*Dept. of Electrical & Electronic Eng. Dongshin Univ., **Dept. of Electrical Eng. Kwangwoon Univ.)

Abstract - Bi-system high-T_c superconductors with the nominal composition (Bi_{0.7}Pb_{0.3})₂-Sr₂Ca₂Cu₃O_x have been prepared by PJL method.

The critical temperature(offset temperature) of the sample annealed for 13 hours in air was 102K. And the results of X-ray diffraction(XRD) patterns, scanning electron microscope (SEM) images and energy dispersive X-ray (EDX) spectra analyses, it was found that PJL method is so effective to reduce the heat treatment period.

1. 서 론

고온 산화물 초전도체로서 초전도 응용분야의 연구개발에 중추적인 역할을 담당하고 있는 Bi계 초전도체는 임계온도를 상승시킬 수 있는 기본 구조를 포함하고 있고, 독성이 없으며 수분에 대해 안정된 특성을 나타낸다. 특히 초전도 전류가 흐르는 방향으로 결장이 성장하기 때문에 쉽게 선재가공을 할 수 있는 커다란 이점을 지니고 있다. 하지만, 고온상 형성의 열처리 범위가 좁고 고온 단일상의 제조에 어려움이 많아 이를 개선하기 위해 많은 연구가 진행되고 있다.

그 결과로서 이상적인 고온상의 조성보다 Ca와 Cu를 더 첨가하여 장시간 열처리하는 방법(1-2), 공기압보다 높은 O₂ 분압 또는 낮은 O₂ 분압 하에서 열처리하는 방법(3-4) 및 Pb를 첨가 혹은 치환시키는 방법(5-7) 등이 제시되었다. 그러나, 고온상 형성에는 장시간의 열처리 조건이 요구되어 실용화의 장애 요인으로 지적되고 있는 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 그 동안의 연구결과를 바탕으로 (Bi,Pb)SrCaCuO 초전도체에서 고온상 형성에 요구되는 열처리 시간을 최대한 단축시킨 시편을 제작, 그 결과를 간단하게 이미 보고(8)하였고, 더욱 안정된 고온상 형성을 위한 실험을 통하여 계속적인 보고를 하고자 한다.

2. 본 론

2.1 실험

2.1.1 시편 제조

본 실험에서는 Bi₂O₃, PbO, SrCO₃, CaCO₃ 및 CuO 분말을 사용하여 고상반응법(solid state reaction method)으로 시편을 제작하였으며, 시편의 조성은 (Bi_{0.7}Pb_{0.3})₂Sr₂Ca₂Cu₃O_x가 되도록 하였다. 혼합·분쇄 과정을 거친 분말은 전기로(LINDBERG/BLUE M, CC59256PCOMC) 내에서, 본 연구팀이 고안한 PJL 법(8)으로 열처리를 하여 시편을 제작하였다.

2.1.2 측정

시편에서 고온상의 생성·전이는 CuK-α1 타겟을 사용하여 2θ = 2~60° 범위에서 측정된 X선 회절

(XRD; RIGAKU, D/MAX-2400) 패턴으로부터 분석하였고, 시편의 결정 형태, 크기 및 성장 양상은 주사전자현미경(SEM; HITACHI, S-4700)을 사용하여 그 파단면을 2,000배의 배율로 관찰하였으며, 시편 각 부분에 대한 조성은 주사전자현미경의 부속인 에너지 분산형 X선 분광기(EDX)로 분석하였다.

또한, 시편의 전기저항에 대한 온도 의존성을 파악하기 위하여 4단자법(four probe method)으로 임계온도를 측정하였으며, 본 실험에서는 전기저항이 완전히 0이 되는 온도를 임계온도로 설정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 PJL 법으로 제작한 시편의 X선 회절 패턴이다. 관찰된 고온 및 저온상을 각각 2223, 2212로 표기하였으며, 소결과정 중 관찰되는 Ca₂PbO₄와 반도체상의 회절 피크도 함께 표시하였다. 시편에서는 고온상과 저온상이 공존하는 전형적인 혼합상의 형상을 띄고 있으나 고온상의 체적비가 큰 것을 알 수 있으며, 미약하게 Ca₂PbO₄상의 생성 및 Bi₂O₂에 의해 겹으로 쌓인 Cu-O층으로 판단되는 반도체상의 회절 피크치도 관측되었다.

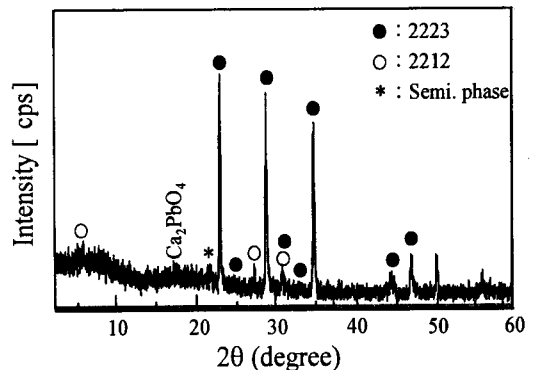


그림 1. 시편에 대한 XRD 패턴
 Fig. 1. XRD pattern for the sample

그림 2는 시편의 파단면을 2,000배의 배율로 촬영한 SEM 사진이다. 시편에서의 결정 성장의 방향은 다소의 등방성(isotropy)을 지닌 이방성(anisotropy)을 띄고 있으나 고온상 형성에 주된 역할을 하는 판상 결정들이 시편의 주를 이루고 있는 것으로 관찰되었으며 성장 양상도 양호한 것으로 판단된다. 즉, X선 회절 패턴의 고온상 피크와 일치되는 소견을 보이고 있다. 또한, 그림에서의 길게 뻗은 일직선의 판상 결정들이 선재 가공되었을 때 초전도 전류의 흐름을 원활하게 하는 것으로 판단된다.

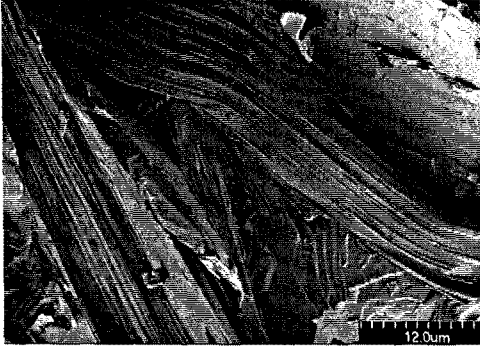


그림 2. 시편의 SEM 사진
Fig. 2. SEM photograph of the sample

또한, SEM 사진의 판상결정 부분의 조성을 EDX로 분석한 결과, 표 1에 나타난 것처럼 Ca이 약간 부족하고 Cu는 다소 과다한 비율을 보이고 있다. 그러나, Bi계 초전도체의 이론적인 고온상의 조성 2223에 근사한 값을 나타내고 있다.

표 1. 각 원소들의 원자 구성비
Table 1. Composition ratio of the atomic

Element	Line	Atomic%
Bi	Ma	18.87
Pb	Ma	1.99
Sr	La	18.44
Ca	Ka	11.53
Cu	Ka	30.02
O	Ka	21.16

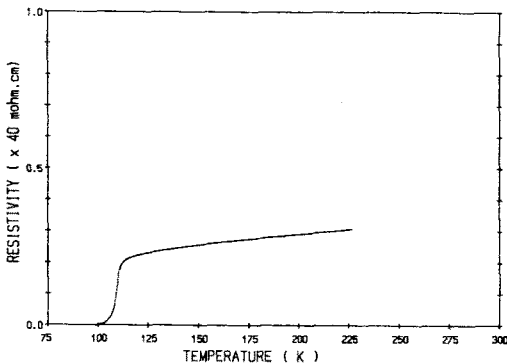


그림 3. 시편에 대한 전기저항
Fig. 3. Electrical resistivity for the sample

그림 3은 PTL 법으로 13시간 열처리하여 제작한 시편의 온도에 따른 저항률의 변화를 나타낸 곡선이다. 본 연구팀에서 제작한 시편 모두 액체질소 온도 이상에서 전기저항이 0이 되었으며, 총 13시간의 열처리 조건으로 제작한 시편에서 102K의 임계온도가 측정되어 시편 중 가장 높은 수치를 나타내었다. 이는 M. Takano 등 [9]이 Bi계에 Pb를 첨가하여 보고한 임계온도(107K)

보다 다소 낮은 수치를 나타내고 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 단시간의 열처리 과정으로 Bi계 초전도체를 제작하여 X선 회절패턴, 미세구조, 결정형태, 조성 및 임계온도 등을 분석하였다. 시편은 고온상을 나타내는 판상결정이 주를 이루며 미량의 저온상과 불순물상들이 혼합, 형성되어 있음을 확인할 수 있었다.

제작된 시편에서 측정된 최고 임계온도는 102K로 측정되었고, 임계온도는 고온상의 체적비보다 결정의 성장 형태와 밀접한 관계가 있음을 확인하였으며, 판상결정 부분에서의 조성이 고온상의 이론 조성에 거의 일치함을 알 수 있었다.

한편, 미세조직, 고온상의 체적비 및 임계특성이 우수한 초전도체를 제작하기 위해서는 최적 온도에서의 열처리 과정이 필요하였으며, 본 연구팀은 좀더 체계적인 실험을 통하여 더욱 안정된 단시간 열처리 조건의 도출로 초전도체 응용에 진일보 하고자 한다.

(참 고 문 헌)

- [1] A. Sumiyama, T. Yoshitomi, H. Ende, J. Tsuchiya, N. Kijima, M. Mizuno and Y. Oguri, "Superconductivity of $\text{Bi}_{0.25-\gamma}\text{Sr}_{0.25-\gamma}\text{Ca}_{0.2}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_x$ ($\gamma=0.1, 0.125, 0.15$)", Jpn. J. Appl. Phys., vol. 27, No. 4, pp. L542-L544, 1988.
- [2] T. Komatsu, R. Sato, C. Hirose, K. Matusita and T. Yamashita, "Preparation of High-Tc Superconducting Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Ceramics by the Melt Quenching Method", Jpn. J. Appl. Phys., vol. 27, No.11, pp. L2293-L2295, 1988.
- [3] U. Endo, S. Koyama and T. Kawai, "Preparation of the High-Tc Phase of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Superconductor", Jpn. J. Appl. Phys., vol. 27, No. 8, pp. L1476-L1479, 1988.
- [4] T. Komatsu, K. Imai, R. Sato, K. Matusita and T. Yamashita, "Preparation of High-Tc Superconducting Bi-Ca-Sr-Cu-O Ceramics by the Melt Quenching Method", Jpn. J. Appl. Phys., vol. 27, No. 4, pp. L533-L535, 1988.
- [5] M. Mizuno, H. Endo, J. Tsuchiya, N.-Kijima, A. Sumiyama and Y. Oguri, "Super conductivity of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{Pb}_x\text{O}_7$ ($x=0.2, 0.4, 0.6$)", Jpn. J. Appl. Phys., vol. 27, No. 7, pp. L1225-L1227, 1988.
- [6] T. Uzumaki, K. Yamanaka, N. Kamehara and K. Niwa, "The Effect of Ca_2PbO_4 Addition on Superconductivity in a Bi-Sr-Ca-Cu-O System", Jpn. J. Appl. Phys., vol. 28, No. 1, pp. L75-L77, 1989.
- [7] Park Yong-Pil, Hwang Gyo-Young and Lee Joon-Ung, "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. 3, pp. 201-210, 1991.
- [8] Jung Jin-In, Lee Joon-Ung and Park Yong-Pil, "A Study on the Phase Formation Process in Bi-system Superconductor with Heat Treatment Conditions", KIEEME, 계세 예정, 1999, 11.
- [9] M. Takano, J. Takada, K. Oda, H. Kitaguchi, Y. Miura, Y. Ikeda, Y. Tomii and H. Mazaki, "High-Tc phase promoted and Stabilized in the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O System", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 27, No. 6, pp. L1041-L1043, 1988.