

Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O 초전도상의 안정화에 미치는 소결시간의 영향

형경우 · 박성호 · 이두원 · 한태종* · 최범식* · 김창은**

전주대학교 이공대학 화학과

*전주대학교 이공대학 물리학과

**연세대학교 공과대학 세라믹공학과

(1991년 12월 2일 접수)

The Effect of Sintering Time on the Stabilization of the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Superconducting Phase

K.W. Hyung, S.H. Park, D.W. Lee, T.J. Han*, B.S. Choi* and C.E. Kim**

Dept. of Chemistry, Jeon Ju Univ.

*Dept. of Physics, Jeon Ju Univ.

**Dept. of Cer. Eng., Yonsei Univ.

(Received December 2, 1991)

요 약

210시간의 장시간에 걸쳐 소결한 시료로부터 안정한 $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 계 고온 초전도상을 얻었으며, XRD, SEM을 통하여 분석한 결과 $a=b=5.44\text{\AA}$, $c=37.18\text{\AA}$ 의 격자상수를 가지는 정방정계로 이루어진 판상구조임을 규명할 수 있었다. 비저항과 임계온도를 측정하였고, 소결시간의 변화에 따른 자화율 측정결과로부터 고온 안정상의 분율이 큰 시편을 합성할 수 있는 최적 소결시간을 알 수 있었다.

ABSTRACT

A high- T_c superconducting phase was obtained using long sintering time of 210 hours. From XRD and SEM analyses, it could be confirmed that the particles were plate phase, of which the structure is tetragonal system with lattice parameter $a=b=5.44\text{\AA}$, $c=37.18\text{\AA}$. Resistance and current density measurements were carried out using 4 probe method. The experimental data revealed that the stable high- T_c superconducting phase was easily formed by addition of Pb to Bi-system. Therefore, we could find the sintering condition to synthesis the system having the largest fraction of high T_c phase.

1. 서 론

Y-계 초전도체와는 달리 희토류 원소가 포함되지 않은 새로운 Bi-계 고온 초전도체는 원료의 가격이 저렴하고 손쉽게 구할 수 있기 때문에 이러한 산화물 초전도체계를 합성하려는 연구들이 시도된 바, Michel¹⁾이 Bi-Sr-Cu-O계에서 20 K의 초전도현상이 일어남을 보고한 후 Maeda²⁾ 등이 이런 삼성분계에 Ca를 첨가한 Bi-Sr-Ca-Cu-O계에서 85 K의 초전도성을 발견하였으며 또한 110 K의 T_c 를 갖는 고온 초전도체상이 있음이 확인되었다. 그 후 Bi계 초전도체에 대한 연구가 활발히 진행되었으며 특히 Bi계 초전도체는 Y계 초전도체에 비해 열 및 습기

등의 노출에 대한 저항이 커서 그 실용성이 더욱 클 것으로 사료되어 더욱 주목을 받게 되었다.

이러한 연구결과들을 살펴보면 Bi계 초전도체는 다양한 조성으로 초전도성을 나타내는데 Hazen³⁾ 등은 $\text{Bi}_n\text{Sr}_1\text{Ca}_2\text{Cu}_n\text{O}_7$ 계가 1113의 조성에서 초전도성을 나타내며 격자상수가 $a=5.41\text{\AA}$, $b=5.44\text{\AA}$, $c=30.78\text{\AA}$ 인 정방정계임을 보고하였다. Tarascon⁴⁾ 등은 110 K의 임계온도를 가지는 고온상의 조성이 2223이며, 일반식 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_7$ 로 표시되는 Bi계에서 $n=2$ 일 때 $c=30.7\text{\AA}$, $T_c=85$ K이며 두개의 Bi-O층 사이에 3개의 CuO_2 층이 존재하게 되는 저온상이 형성되고, $n=3$ 일 때 $c=37.1\text{\AA}$, $T_c=110$ K이며 두개의 Bi-O층 사이에 3개의 CuO_2 층이 존재하게

되는 고온상이 형성됨을 규명하였다.

이와같이 Bi계는 전이온도가 80 K 정도인 저온상과 110 K 정도인 고온상이 혼합되어 있으므로 적절한 열처리 조작으로 고온상만이 있는 Bi계 초전도체를 합성하는 임계온도 및 임계전류를 증가시켜 그 유용성을 증가시킬 수 있을 것으로 판단되어 단일 물질을 합성할 수 있는 합성방법에 관한 연구가 의미를 갖는다고 본다.

고온 초전도상을 증가시키는 효과적인 방법중의 하나로써 Bi 대신 전이금속을 부분적으로 첨가하는데, 이들에게 대한 초전도 전이온도 및 전자기적 성질을 향상시키고자하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 지금까지 알려진 대표적인 첨가제는 Pb이며 초전도 전이온도를 126 K까지 올릴 수 있는 것으로 보고된 바 있다⁵⁻⁷⁾. Bi계의 초전도체에서 Pb의 부분치환이 미치는 영향은 명확하지는 않으나 Chavira⁸⁾ 등은 저온상과 중간물질의 반응축진으로 인한 고온상의 생성을 촉진시키며 신속한 고온상의 분율이 증가된다고 보고한 바 있다. 그러나 이러한 Pb가 치환된 Bi계의 초전도체의 합성에 관한 연구결과들⁹⁻¹²⁾ 살펴보면 열처리 조건이 Bi계 초전도체 합성의 중요한 관건임에도 불구하고 서로 다른 열처리 조건에서 시편들이 제작된 바 Bi계 초전도체의 합성에 필요한 최적 열처리 조건에 대한 연구가 뒷받침되어져야 할 것으로 판단된다.

따라서 본 연구는 Bi-Sr-Ca-Cu-O계에 Pb를 첨가시켰을 때 생성되는 고온 초전도상의 생성기구를 토의 연구하고 아울러 고온상의 분율을 높이는 최적 열처리 조건을 정립하는데 그 연구 목적을 두고 있다.

2. 실험방법

2.1. 시료제조

산화물 초전도체를 제조하는 방법에는 고상반응법(solid state reaction), 공침법(coprecipitation), 졸-겔법(sol-gel method), polymeric precursor method 등이 있으나, 본 실험에서는 고상반응법을 수행하여 적당한 조성의 Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O계의 산화물 초전도체를 합성하였다.

시료의 제조는 99.99% 이상의 순도를 가진 Bi₂O₃, PbO, SrCO₃, CaCO₃, CuO 원료를 사용하였으며 이들을 chemical balance를 사용하여 원하는 몰비가 되도록 칭량, 혼합하였고 이 분말들을 alumina boat에 넣은 후 공기 분위기에서 810°C로 10시간 하소하였으며, 이때의 heating rate는 1.5°C/min으로 하였다. 하소하여 얻은 덩어리를 다시 미세한 분말로 분쇄하고 이 분쇄한 분말을 1g씩 취하여 8000 lb/cm²의 압력으로 성형하여 disc 모

양의 pellet을 얻은 후, 이들 pellet을 alumina boat에 넣어 840°C에서 72~300시간까지 소결하였다.

소결시키면서 소결시간에 따른 변화를 알아보기 위하여 시간별로 추출하여 급냉시키고 액체질소 온도로 충분히 냉각시킨 후 자석위에 올려놓아 Meissner effect 및 분석장치를 통하여 확인하였다.

2.2. 분석 및 특성 측정

시편 제작의 적절한 열처리 조건을 알아보기 위하여 열분석장치(Dupont 1090)를 이용하여 TGA 및 DTA 연구를 수행하였다. 한편 소결된 시편의 X-선 분말 회절장치(Phillips PW. 1710, CuKα)를 사용하여 3-60°의 회절각(2θ)을 얻어 분석하였다. 시편의 결정의 성장상태, 입자의 크기 등 미세구조를 SEM(Hitach X-650) 관찰하였으며, 시료의 전기적 성질을 ac 4단자법으로 측정하였고 SQUID magnetometer를 이용하여 자화율을 측정하였으며 X-선 회절분석으로 얻어진 자료와 비교 분석하여 시편의 고온상과 저온상의 분율을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr₂Ca₂Cu₃O₇계의 출발물질에 대한 열분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 열처리를 하지 않은 시료로써 그 결과를 보면 600°C 부근에서부터 분해반응이 시작되어 810°C에 이르러 큰 중량감소를 보이고 있는데 이는 SrCO₃와 CaCO₃의 분해반응이 일어남으로써 CO₂ 기체로 유리됨을 알 수 있다. 이러한 현상은 TGA의 중량감소로부터 확인할 수 있는데 분해반응이 거의 끝난 850°C까지의 중량감소가 약 16%에 이르고 있으며 이는 양론적으로 계산한 결과인 15.8%와 잘 일치하고 있다. 따라서 이와같은 결과로부터 810°C에서 장시간 1차 하소함으로써 분해반응이 끝난 시료를 다시 분쇄한 후 DTA 결과에서 볼 수 있듯이 부분적으로 Pb의 용융이 일어나는

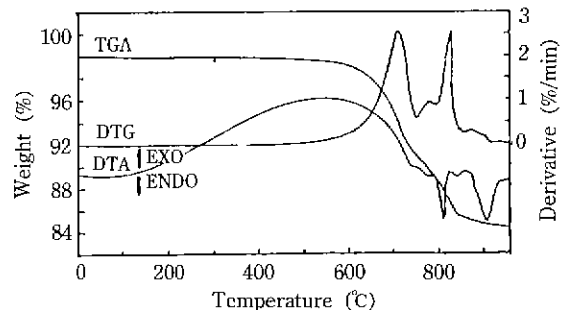


Fig. 1. Thermal analysis of the raw material.

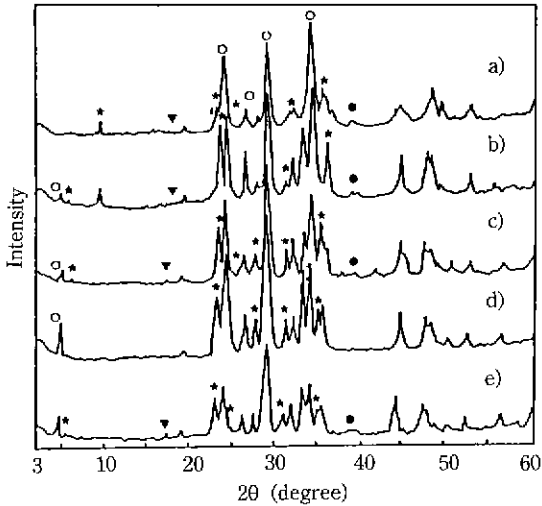


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$.
 a) 72 hrs b) 120 hrs c) 150 hrs d) 210 hrs e) 240 hrs
 ★: low T_c phase ○: high T_c phase
 ▼: Ca_2PbO_4 ●: Ca_2CuO_3

840°C로 2차 열처리하여 소결 시편을 제작하였다. Bi계에 Pb를 첨가한 시편들의 XRD 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 합성된 시료의 구조와 단일상의 형성여부 및 분율을 알아보기 위하여 각각의 peak에 시행오차법을 이용하여 Miller 지수를 할당하였다. 할당된 h, k, l값과 $1/d^2 = (h^2 + k^2)/a^2 + 1/c^2$, 그리고 실험적으로 얻은 회절각 2θ를 이용하여 d_{calc} 를 구하였고 Nelson and Riley의 외삽함수를¹³⁾ 이용하여 정확한 격자상수를 구하였다. 210 시간 소결시킨 시편의 Nelson-Riley plot한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 이러한 방법으로 구한 격자상수는 $a=b=5.44\text{Å}$, $c=37.18\text{Å}$ 으로 보고된 결과와¹⁴⁾ 일치하였으며 c 축의 격자상수가 a, b축에 비해 긴 tetragonal 구조임을 확인할 수가 있었다. Fig. 2의 결과를 살펴보면 $2\theta=4.7^\circ$ 부근에서 나타나는 고온상의 특성 peak와 $2\theta=5.8^\circ$ 부근에서 나타나는 저온상의 특성 peak가 함께 나타나고 있음을 볼 수 있다. 이러한 결과는 Tsuchya 등에 의해 보고된 결과와¹⁵⁾ 일치하는 것으로써 합성된 계들이 단일상을 형성하지 못하고 고온상과 저온상이 공존하고 있음을 알려준다. peak의 강도로 분석한 고온상과 저온상의 분율은 210시간까지는 소결시간이 길어짐에 따라 고온상의 분율이 증가하다가 다시 240시간에서는 감소하는 결과를 보이고 있으며 또한 210시간까지는 초전도체가 아닌 PbCa_2O_4 와 Ca_2CuO_3 에 해당하는 peak의

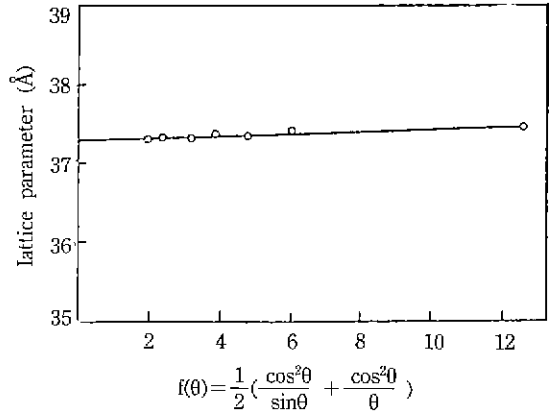


Fig. 3. Plot of the lattice parameter vs Nelson-Riley function of the $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$.

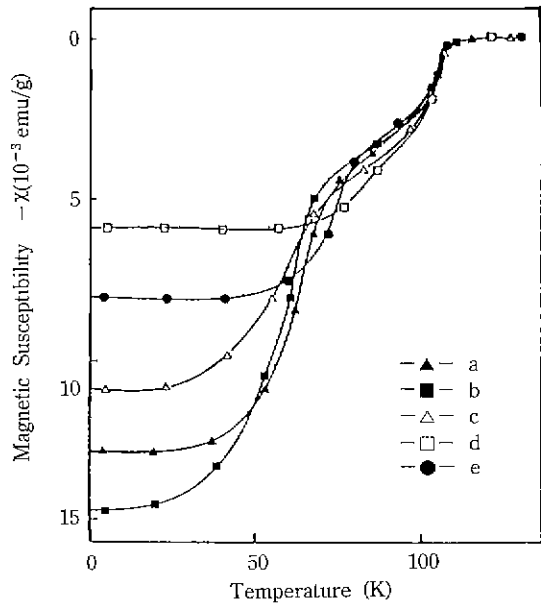


Fig. 4. Temperature dependence of the magnetic susceptibility of $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$.
 a) 120 hrs b) 150 hrs c) 170 hrs d) 210 hrs e) 240 hrs

강도가 점차 감소하다가 240시간 이상에서는 다시 증가하는 경향을 보이고 있다. 고온상과 저온상의 분율을 보다 자세히 측정하고자 SQUID magnetometer를 이용하여 자화율을 측정하였는데 BiSrCaCuO 에 Pb를 doping시킨 $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 계 시편을 소결시간에 따라 실온에서부터 10 K까지 측정된 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이때 자기장의 세기를 20 Oe로 고정하였는데 전기

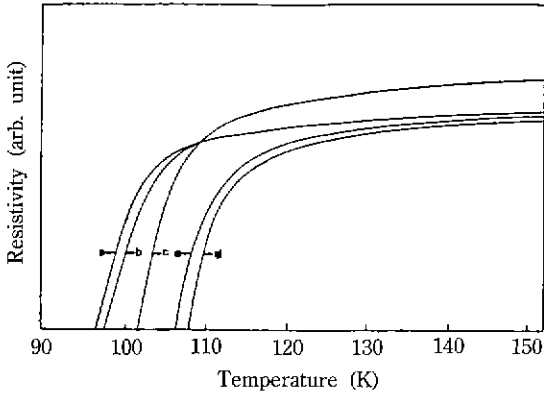


Fig. 5. Temperature dependence of the resistivity of $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$.
 a) 72 hrs b) 150 hrs c) 170 hrs d) 210 hrs e) 240 hrs

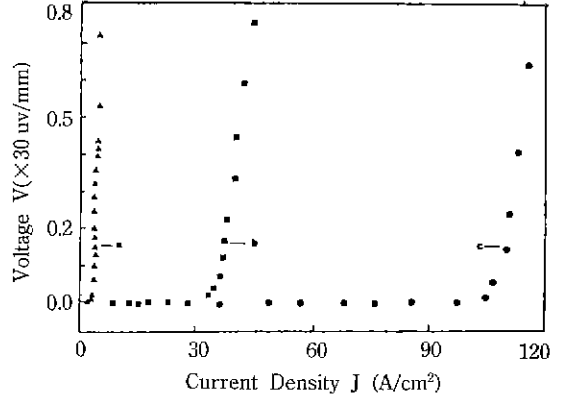


Fig. 6. The measured values of critical current densities for the $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$.
 a) 72 hrs b) 170 hrs c) 210 hrs

비저항 측정 결과와는 달리 magnetic susceptibility 결과에서는 시편내의 저온상과 고온상의 분할을 비교적 용이하게 관찰할 수 있었다. 120, 150시간에서는 고온상의 분할에 비하여 저온상이 현저히 크지만 160시간부터 고온상은 증가되며 210시간인 경우 약 75%의 고

온상이 존재케 된다. 그러나 소결시간이 240시간으로 증가될 경우 고온상의 분할이 다시 감소하게 되는 결과를 확인할 수 있는데, 이러한 결과는 XRD 결과와도 잘 일치한다. 소결시간을 달리한 시료들의 전기저항을 Fig. 5에 나타내었다. 210시간까지의 소결시간까지는 소결시

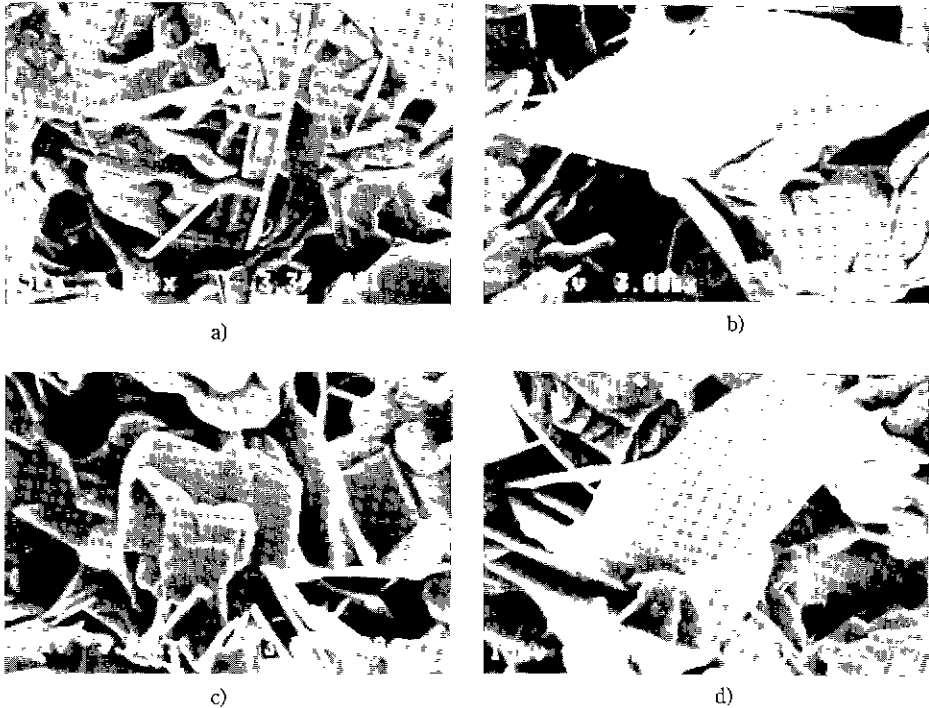


Fig. 7. Scanning electron micrographs of the sintered $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$.
 a) 120 hrs b) 170 hrs c) 210 hrs d) 240 hrs

간이 증가함에 따라 T_c 도 증가하다가 240시간에서는 다시 감소하는 결과를 보이고 있다. 77 K, H=O에서 직류 4단자법으로 측정된 임계전류밀도를 Fig. 6에 나타내었다. 72시간 소결한 시편의 임계전류밀도는 3.5 A/cm^2 으로 작으나 170시간인 경우 35 A/cm^2 로 증가하였으며 210시간에서는 106 A/cm^2 으로 가장 큰 값을 얻었다. 다른 보고된 결과와^{16,17)} 비교하면 다소 높지만 초전도체의 실용 가능한 임계전류밀도인 10^4 A/cm^2 보다는 상당히 작다. 이러한 임계전류밀도의 증가는 입자의 성장 및 치밀화에 크게 의존되므로 입자의 성장상태를 SEM을 통하여 확인하였다. Fig. 7에 나타난 결과를 살펴보면 소결시간에 따라 얇은 판상으로 성장되어있는 입자들을 확인할 수 있다. 또한 이러한 입자들의 표면에 생성되어진 기공들은 고온상의 생성과정에서 용융점이 다소 낮은 PbCa_2O_4 의 용융에 의해 발생하는 기체압에 의해 형성되는 것으로 판단되며 이러한 압력은 초전도상 입자들에게 응력을 주게 될 것이다. 따라서 입자의 성장은 제한을 받게 되며, 또한 Pb가 doping된 계에서는 액상의 생성이 용이하므로 시료의 팽창을 수반하여 고온상의 형성은 증진된다 하더라도 일부 Pb와 Bi 등의 기화로 밀도 저하와 함께¹⁸⁾ 초전도체의 치밀화가 억제되어진다. 따라서 열적으로 시편을 함성하는 방법은 weak link에 크게 의존되는 초전도체의 전류밀도 증대에는 한계가 있을 것으로 예상된다. 이러한 일치된 실험결과들을 살펴볼 때 고온 초전도상의 생성과정은 매우 느리며 각각의 원료 분말을 하나의 복합산화물로 함성하는 하소단계와 함성촉진 및 시편 치밀화를 진행하는 소결, 두 단계로 나누어 생각할 수 있다. 즉 하소단계에서는 T_c 가 80 K 정도인 저온상과 그 외의 PbCa_2O_4 등의 복합산화물이 생성되며, 소결단계에서는 이러한 복합산화물이 저온상과 반응하여 고온상을 형성하지만 열처리 시간이 길어지면 안정성이 좋지 못한 고온상이 장시간 열처리됨에 따라 다시 분해되어 고온상이 감소하게됨을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 Bi-Sr-Ca-Cu-O계에 Pb를 doping함으로써 고온상(115 K)의 초전도체를 함성하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

초전도체를 함성시 소결시간에 따라 T_c 가 달라지며 840°C의 온도에서 210시간의 열처리 조건이 시편의 최적 함성조건이며 이러한 조건에서 함성된 고온상은 $a=b=5.44\text{\AA}$, $c=37.18\text{\AA}$ 의 격자상수를 확인하였다. 또한 시편의 자화를 측정으로부터 고온상의 분율이 약 75%에 이르는

초전도체를 얻었고 소결시간에 따라 저온상과 복합산화물과의 반응으로 고온상이 형성되며 240시간 소결시에는 다시 고온 초전도체상의 형성이 억제됨을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 1988년도 문교부 학술 연구조성비(대학부설연구소) 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. C. Michel, M. Hervieu et al., "Superconductivity in the Bismuth Strontium Copper Oxide System," *Z. Phys.*, **B68**, 421 (1987).
2. H. Maeda, Y. Tanaka et al., "Rare Earth Metal Free Oxide Superconductors with High Transition Temperature," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L209 (1988).
3. R.M. Hazen, C.T. Prewitt et al., "Superconductivity in the High- T_c BiCaSrCuO System: Phase Identification," *Phys. Rev. Lett.*, **60**(12), 1174 (1988).
4. J.M. Tarascon, W.R. McKinnon et al., "Preparation, Structure, and Properties of the Superconducting Compound Series $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}$ with $n=1, 2$, and 3," *Phys. Rev.*, **B38**, 13, 8885 (1988).
5. A. Rojek, K. Fisher et al., "The 115 K Superconductivity in Bi-Pb(Ag, Nb, Sb)-Sr-Ca-Cu Oxide," *Sol. State Comm.*, **72**(1), 113 (1989).
6. R.J. Cava, B. Batiogg et al., "Studies of $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ and Superconductivity of Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O," *Physica C*, 153-155, 560 (1988).
7. M. Takano, J. Takada et al., "High- T_c Phase Promoted and Stabilized in the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-Oxide," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**(6), L1041 (1988).
8. E. Chavira, R. Escudero, D. Rios-Jara and L.M. Leon, Preprints.
9. H. Takagi, S. Uchida et al., "High- T_c Superconductivity and Diamagnetism of Y-Ba-Cu Oxides," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**(4), L320 (1987).
10. M. Mizuno, H. Endo et al., "Superconductivity of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{Pb}_{1-x}\text{O}_y$ ($x=0.2, 0.4, 0.6$)," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**(7), L1225 (1988).
11. E. Yanagisawa, D.R. Dietderich et al., "Properties of Pb-Doped Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconductors," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**(8), L1460 (1988).
12. H. Mazaki, M. Takano et al., "Complex Susceptibility of Bi, Pb-Sr-Ca-Cu-O Superconductors," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**(9), L1639 (1988).
13. J.B. Nelson, D.P. Riley et al., "An Experimental Investigation of Extrapolation Methods in the Derivation

- of Accurate Unit-cell Dimension of Crystals," *Proc. Phys. Soc.*, **57**, 160 (1945).
14. S.G. Lee, K.S. Yi et al., "Normal-state Resistivity of the (Bi/Pb)-Ca-Sr-Cu-Oxide System," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**(11), L1902 (1989).
 15. A. Sumiyama, H. Endo, J. Tsuchiya et al., "Reaction Mechanism of Forming the High- T_c Superconductor in the Pb-Bi-Sr-Ca-Cu-O System," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**(10), L1852 (1988).
 16. R. Sato, T. Komatsu et al., "On the Formation of High- T_c Phase in Mo-doped (Bi, Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O₇ Superconductors," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**(11), L1932 (1989).
 17. R. Sato, T. Komatsu et al., "Effect of the Low-temperature Annealing on the Coupling at Grain Boundaries in Sb-doped (Bi, Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O₇ Superconductors," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**(11), L1922 (1989).
 18. C.J. Kim, H.G. Lee and D.Y. Won, "Expansion of BiSr-CaCuO Pellets," *Mat. Sci. & Eng.*, **B3**, 501 (1989).