

Magnetic properties of polycrystalline Tl-1223 superconductor

R. Baek^a, J. H. Lee^a, Y. C. Kim^{*a}, D. Y. Jeong^b

^a Pusan National University, Busan, Korea.

^b Korea Electrotechnology Research Institute, Changwon, Korea.

Tl-1223 다결정 초전도체의 자기적 특성.

백 련^a, 이준호^a, 김영철^{*a}, 정대영^b

Abstract

Polycrystalline Tl-1223 superconductors with a chemical composition of (Tl,Pb,Bi) (Sr, Ba)₂Ca₂Cu₃O_x were synthesized by the solid state reaction method. The optimum chemical composition was Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2.2}Cu₃O_x. And the optimum sintering temperature and time were 905°C and 7.5h, respectively. The sample was evaluated for their superconducting properties by magnetization measurement. The critical temperature T_c is 120 K and the critical current density J_c (T=5K, 0T) is estimated to be ~10⁵A/cm² for Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2.2}Cu₃O_x.

Keywords : Polycrystalline Tl-1223, magnetization

1. 서론

고온초전도선재를 제작하기 위하여 먼저 덩어리(bulk)시료를 제작해야 하는데 4가지 종류의 고온초전도체가 사용 가능하다. 즉, Y계 초전도체, Bi계 초전도체, Tl계 초전도체, Hg계 초전도체이다. 이때 고온 초전도 선재가 77K와 고자장 하에서도 높은 임계전류밀도를 가지기 위해서는, 먼저 자속 고정 에너지가 비교적 높아 [1] 그 비가역선의 위치가 비교적 높은 YBCO상이나 Tl-1223상 고온초전도 물질을 사용하여야 하는데, 이때 그 고온초전도 입자를 일축이나 이축방향으로 정렬시킴으로써 약결합을 제거하여야 한다. Y계열(Y-123)은 자기장 하에서 가장 높은 J_c를 나타내지만 [2], 부서짐이

심해서 선재로의 제작이 어렵고, Bi계열(Bi-2212와 Bi-2223)은 선재로써 제조가 가능하나 77 K에서 매우 약한 flux pinning을 보이기 때문에 선재로써 부적합하다 [3].

Tl₂Ba₂Ca₁Cu₂O_x(Tl-2212)는 77K에서 낮은 J_c를 보이고, Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O_x(Tl-2223) 역시 77K에서 약한 flux pinning을 보이므로 [4] Tl-1223와 Tl-1212를 택하게 된다.

그 중에서 Tl-1223는 Bi-2223나 Tl-2212, Tl-2223와 비교해서 매우 높은 J_c를 나타낼 뿐만 아니라, 두 개의 절연층을 가져 c축 방향으로의 큰 이방성을 가지는 그들에 비해서 Tl-1223는 3개의 CuO₂면 사이에 1개의 절연층 (Tl-O)을 가지므로 c축 방향으로의 강한 Josephson 결합으로 인해 자기적 이방성이 상대적으로 적은 편이다.

본 연구에서는 TlBa₂Ca₂Cu₃O_x의 변형인 (TlPbBi)(SrBa)₂Ca₂Cu₃O_x 덩어리 초전도체를 제

*Corresponding author. Tel : +82 51 510 2224

e-mail : yckim@pusan.ac.kr

조하고, 그 물리적 특성을 측정하였으며, Bean 모델을 적용하여 입계간 임계전류 밀도를 구하였다.

2. 실험방법

시료를 만들기 위해서 99.9%이상의 순도를 갖는 Tl_2O_3 , Bi_2O_3 , PbO , $SrCO_3$, $BaCO_3$, $CaCO_3$, CuO 를 사용하였다. 먼저 휘발성이 강한 Tl_2O_3 와 PbO , Bi_2O_3 를 제외한 prepowder를 제조하기 위하여 $SrCO_3$, $BaCO_3$, $CaCO_3$, CuO 를 화학양론비에 맞추어 칭량하여 plastic jar에 zirconia ball과 함께 24시간 동안 건식 ball milling하였다. 이 혼합물을 alumina crucible에 담아 box furnace에 넣은 후 $307^\circ C/hr$ 의 속도로 $920^\circ C$ 까지 승온한 후 24시간 동안 하소한 후 agate mortar와 pestle을 사용하여 미분쇄하는 공정을 3번 반복하였다. 이 하소 분말에 Tl_2O_3 와 PbO , Bi_2O_3 를 첨가한 후 24시간 동안 ball milling 한 후 이 혼합 분말을 초경합금 molder에 넣어 pressing하여 pellet으로 제조하였다. 이렇게 제조한 pellet을 밀봉된 알루미늄 도가니에 넣고 $905^\circ C$ 에서 7.5시간 열처리한 후 공기중에서 급냉하였다. 또한 최적의 화학조성을 찾기 위해 6가지의 조성으로 시료를 제작하였고, 시료명과 화학조성은 Table 1에 나타내었다.

3. 결과 및 논의

다결정 시료를 만들기 이전에 최적의 열처리 조건을 찾기 위해서 $TlBa_2Ca_2Cu_3O_x$ 의 변형인

Table 1. The chemical composition of samples.

조성명	시료명	화학 조성
A	I-2	$Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2.2}Cu_3O_x$
B	II	$Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_2Cu_3O_x$
C	III	$Tl_{0.6}Pb_{0.3}Bi_{0.3}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2.2}Cu_3O_x$
D	IV	$Tl_{0.6}Pb_{0.3}Bi_{0.3}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_2Cu_3O_x$
E	V	$Tl_{0.8}Pb_{0.4}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2.2}Cu_3O_x$
F	VI	$Tl_{0.8}Pb_{0.4}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_2Cu_3O_x$

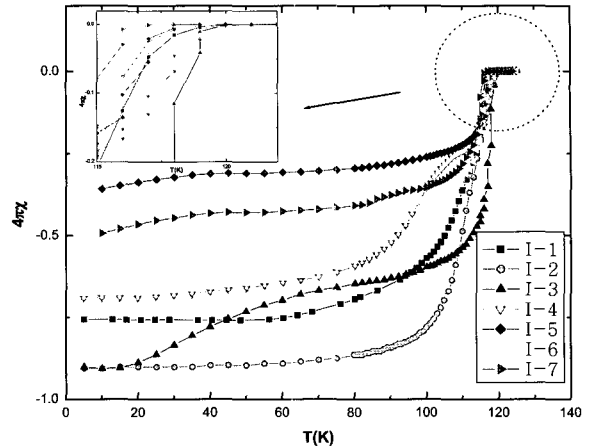


Fig. 1. Magnetic susceptibility for seven samples with composition A. The inset shows the $T_c(\text{onset})$ of seven samples over the temperature range 115 to 125K.

Table 2. The sintering condition of sample with composition A.

시료명	열처리온도[$^\circ C$]	열처리시간[hr]
I-1	905	6
I-2		7.5
I-3		9
I-4		10
I-5	900	7.5
I-6	910	
I-7	915	

($TlPbBi$)($SrBa$) $_2$ $Ca_2Cu_3O_x$ 덩어리 초전도체를 제조하여 sintering 온도와 시간을 각각 변화시켜 조건을 찾았다. Table 1의 조성A를 갖는 pellet을 제조한 후 $905 \sim 915^\circ C$ 에서 6~10시간 열처리하여 시료를 제조한 후, 이 시료 각각에 대한 자화율을 측정하였고, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1의 insert 그림은 각 시료의 초전도 전이개시온도(superconducting transition onset temperature)를 나타내기 위하여 115~125K 범위를 확대하여 나타낸 그림이다. 이때의 시료의 번호와 열처리 이력을 Table 2에 나타내었다.

여기서 I-2시료가 단상의 $Tl-1223$ 상만으로 구성되어 있을 뿐만 아니라 가장 높은 비율의 $Tl-1223$ 상을 함유하고 있는 것을 의미하는 가

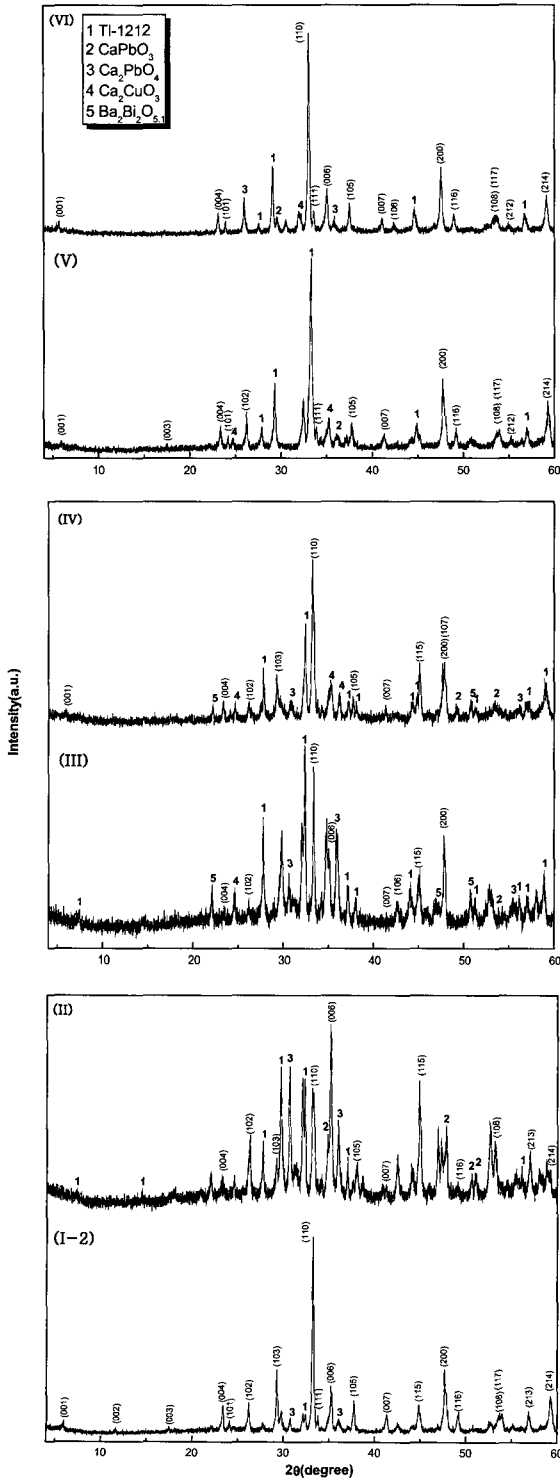


Fig. 2. XRD pattern in sample I-2 ~ VI.

장 높은 자화율을 나타내어, 이 I-2 시료를 제조하기 위하여 사용한 열처리 공정인 905°C에서 7.5시간의 열처리 공정을 Table 1에서 보여주는 각기 다른 조성 시료의 제조공정으로 선택하였고, 시료명은 Table 1에서와 같이 I-2 ~ VI으로 나타내었다.

Fig. 2에 905°C에서 7.5시간 열처리한 시료 I-2 ~ VI에 존재하는 상을 분석하기 위하여 X-ray 회절 패턴을 나타내었다. 대체적으로 주 peak은 Tl-1223상을 보이고 있으나, 시료 II~IV는 2차상인 Tl-1212 상이 다량 존재하고 있고, Ca나 Pb를 포함한 불순물이 다량 존재하는 것을 알 수 있다. 시료 I-2, III, V는 Ca를 0.2mole 과량 첨가한 조성의 시료로서 그 결과가 Ca를 과량 첨가하지 않은 조성의 것보다 불순물이 적은 것으로 나타나고 있어 Tl-1223상의 생성, 성장에 과량의 Ca첨가가 요구되는 것을 알 수 있다.

또한 시료 V와 시료 VI은 Bi를 첨가하지 않은 시료이며, 비교적 단일상을 보이고 있으나, 시료 V은 Tl-1212상이 다량으로 나타나고 있다 Tl-Pb-Bi-Sr-Ba-Ca-Cu-O 조성계에서의 열처리에 따른 상 생성과 성장에 관한 Jeong 등의 연구 결과를 살펴보면 [5,6,8], Tl의 부분치환을 위하여 첨가한 Bi는 Tl-1223상의 생성, 성장에 가담하여 가장 먼저 Tl-1223상 결정구조에 들어가지만 Pb는 flux로서 Tl-1223상의 생성, 성장 온도를 약간 낮추어 Tl-1223상의 생성, 성장 반응을 안정화시키지만 이 성장 반응의 속도를 느리게 하는 것으로 생각되고, 본 연구의 XRD 결과에 근거하여 I-2시료가 가장 높은 Tl-1223상의 분율을 낳았다고 볼 수 있다.

조성이 다른 6개 시료의 미세조직과 입자모양의 변화를 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)을 이용하여 알아보았고, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3의 a)는 시료 I-2를 3000배 확대한 사진으로 전반적으로 Tl-1223의 전형적인 판상을 보이고 있으나 입자들의 방향이 무질서하게 배열되어 생기는 기공들이 J_c 의 향상을 저하시키는 요인이 된다. b)는 시료II를 3000배 확대한 사진으로 Ca의 함량이 정량인 조성의 시료로서, 시료 I-2와 비교하면 약간 더 얇은 판상 입자가 존재하는 것을 알 수 있는데, 이것은 Tl-1212상 입자로 생각되며,

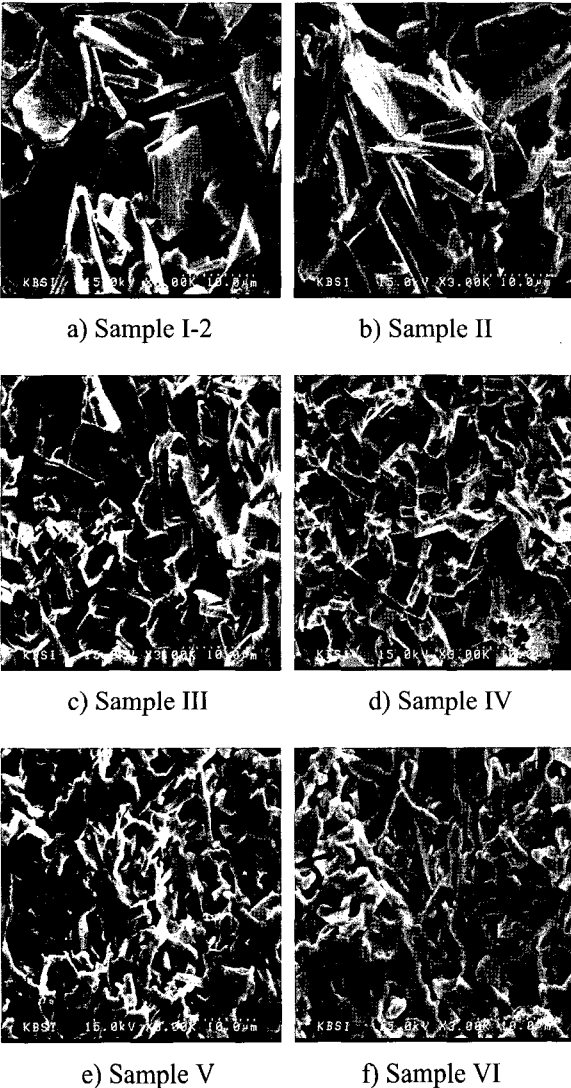


Fig. 3. SEM image of samples I-2 ~ VI.

이는 TI-1223상을 형성함에 있어 과량의 Ca 첨가가 요구됨을 알 수 있다. c)와 d)는 TI의 함량을 줄이고 Pb와 Bi의 함량을 늘린 시료의 SEM 사진으로 Pb와 Bi의 함량이 적은 시료와 비교해 볼 때 초전도 입자가 적게 생성되었고, 불순물도 많은 것을 알 수 있다. 반면 e)와 f)는 Bi를 첨가하지 않고 Pb의 함량을 크게 한 시료의 SEM 사진이다. Bi의 미 첨가로 인하여, e)와 f)의 시료는 TI-1223상 형성속도가 늦어지게 되어 판상이 뚜렷하게 형성되지 않은 것으로 사료된다.

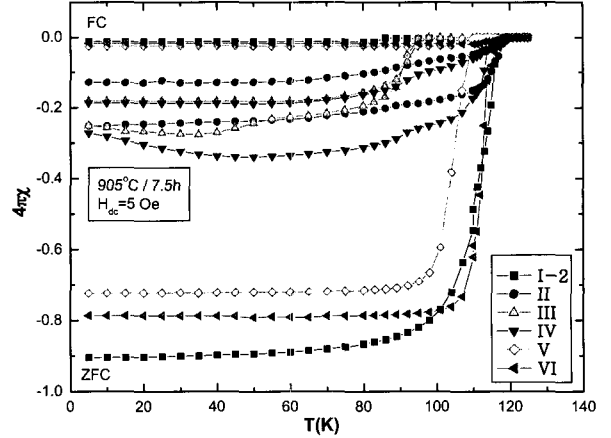


Fig. 4. Normalized magnetic susceptibility for polycrystalline TI-1223.

Fig. 4는 5Oe의 자기장을 걸어주었고, Zero field cooling과 Field cooling의 결과를 나타내었다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 시료 I-2의 임계온도가 120K로 가장 높게 나타났다. ZFC 자화율 값은 -1일 경우 완전한 초전도체로서 시료 I-2의 경우 다른 시료들에 비해 그 값이 -1에 가까워 초전도 성이 더 강하다고 볼 수 있다. 시료 V와 시료 VI는 Bi를 첨가하지 않은 시료로 TI-1212상이 형성된 것으로 보인다. Fig. 4에서 시료 II, III, IV와 시료 I-2, V, VI의 자화율 값이 현저하게 차이가 나는 것을 볼 수 있는데, 시료 II, III, IV는 TI-1223 고온 초전도 상이 작게 형성되었음을 나타낸다.

자화율 측정을 통해 임계온도가 높고 자화율 값이 -1에 가장 가까운 시료 I-2의 자기이력 곡선을 자기장을 0에서 65kOe 까지 높였다가 다시 자기장을 감소시키면서 -65kOe 까지 감소시킨 후 다시 0까지 증가하여 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5로부터 임계전류밀도 J_c 를 계산하였고, Bean 모델에 의한 [7] 임계전류 밀도를 다음의 식 (1)으로부터 구하였다.

$$J_c = 20 \frac{\Delta M}{d} \quad (1)$$

Bean 모델은 어떤 임계 전류밀도까지는 전혀 손실이 없는 전류가 흐를 수 있고 임계전류 밀도 이상에서는 손실을 동반한 전류가 흐른다고 가정한 것인데, 초전도체 내에서는 어

는 곳이나 가해주는 전류와 같은 전류가 흐르고, 또한 어떤 점에서 균일하게 가해진 자기장 (H)에 의존하는 임계전류밀도가 존재한다고 가정하였다. 식 (1)에서 $\Delta M = M^+ - M^-$ 이며, M^+ 와 M^- 는 고정된 온도에서 자기장을 증가시켰을 때와 감소시켰을 때 측정된 자화의 값이고, d 는 시료의 두께이다.

Fig. 6은 5, 10, 20, 36, 52, 68, 84K의 온도에서 측정된 시료 I-2의 임계전류 밀도 J_c 를 보여준다.

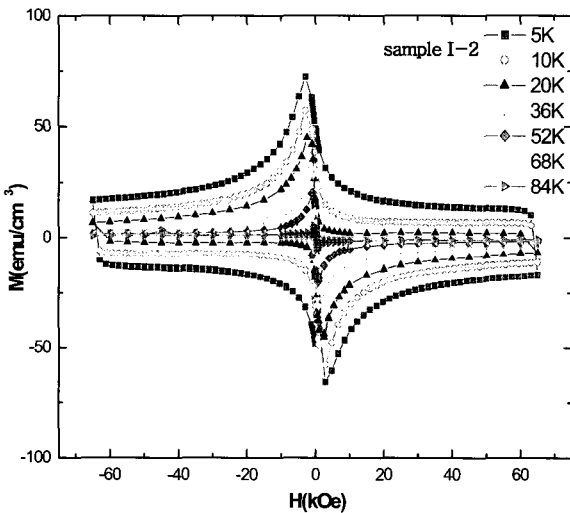


Fig. 5. M-H curve in sample I-2.

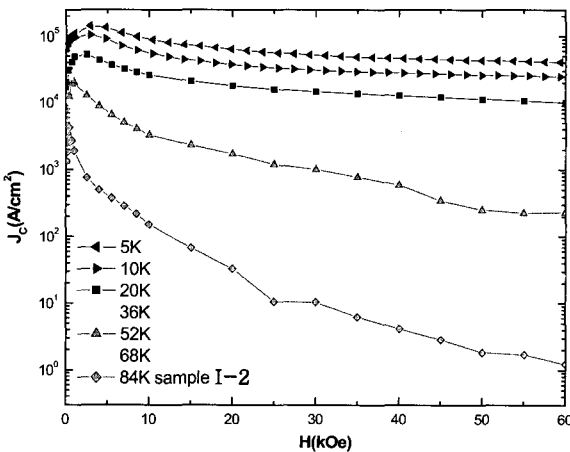


Fig. 6. Field dependence of J_c calculated using the Bean formula.

다. 시료 I-2의 J_c 는 5K 에서 자기장이 없을 때 6.47×10^4 A/cm² 이며, 각 온도에 대하여 자기장이 증가함에 따라 지수적으로 감소하고 온도가 증가함에 따라 감소하였다.

4. 결론

Tl에 Pb와 Bi를 첨가하고, Ca의 첨가량을 달리하여 $TlBa_2Ca_2Cu_3O_x$ 의 변형인 $(TlPbBi)(SrBa)_2-Ca_2Cu_3O_x$ 덩어리 초전도체를 제조하여 $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2.2}Cu_3O_x$ 조성이 가장 좋은 분율의 Tl-1223상을 나타내는 것을 알 수 있었다. XRD pattern과 SEM 결과를 통해서도 동일한 결론을 얻었으며, $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2.2}Cu_3O_x$ 조성으로 만든 시료의 임계온도 T_c 는 120K 이었고, 임계전류밀도 J_c 는 6.47×10^4 A/cm² 를 얻었다.

감사의 글

본 연구는 부산대학교 연구비에 의한 연구임.

References

- [1] R. D. Blaugher, Processing and Properties of High-Tc superconductors (Singapore : World Scientific), p271 (1993).
- [2] S. Jin, T. H. Tiefel, R. C. Sherwood, M. E. Davis, R. B van Dover, G. W. Kammlott, R. A. Fastnacht and H. D. Keith, Appl. Phys. Lett. **52**, 2074(1988).
- [3] K. Sato, T. Hikata and Y. Iwasa, Appl. Phys. Lett. **57**, 1928(1990).
- [4] M. Okada, R. Nishiwaki, T. Kamo, T. Matsumoto, K. Aihara, S. Matsuda and M. Seido, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L2345(1988).
- [5] D. Y. Jeong and M. H. Sohn, Physica C **297**, 192 (1998).
- [6] D. Y. Jeong, H. K. Kim and Y. C. Kim, physica C **314**, 139 (1999).
- [7] C. P. Bean, Phys. Rev. Lett. **8** 250 (1962).
- [8] D. Y. Jeong, H. K. Kim, Y. C. Kim, B. J. Kim, H. S. Lee, T. Tsuruta, Y. Matsui and S. Horiuchi, Physica C **330**, 169 (2000).