

Bi계 초전도 후막의 배향과정에 CdO 첨가의 영향

한영희, 성태현, 한상철, 이준성, 정상진
대전광역시 유성구 문지동 103-16, 전력연구원 전력계통연구소

The Effects of CdO Addition on the Orientation Process of Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconducting Thick Film

Young-Hee Han, Tae-Hyun Sung, Sang-Chul Han, Jun-Sung Lee, and Sang-Jin Jung

103-16 Munji-dong, Yusong-ku, Taejon, Korea 305-380,
Power System Laboratory, Korea Electric Power Research Institute

yhhan@kepri.re.kr

Abstract - The orientation mechanism of an amorphous $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Cd}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ phase were studied by using the dilatometry. The amorphous $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Cd}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ samples brought about a volume shrinkage at the onset of the crystallization of a $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$ phase around 400°C . The random crystal growth of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ phase around 800°C yielded a rapid volume expansion and after then samples shranked, accompanied with the crystal orientation. The $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Cd}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($x=0.4$) sample exhibited the best-oriented structure because the liquid phase formed seemed to have the lowest viscosity which would contributed to the easy collapse of the card-house structure.

1. 서 론

Bi 고온초전도 후막이 응용분야에 사용될 때 비정질 재료로부터 제조된 후막에 대하여서는 반드시 결정화 과정 및 후속 열처리에 따른 체적변화를 고려하여야만 하는 것은 저자들이 본 학술대회에서 “Bi-Sr-(Ca, Cd)-Cu-O 비정질체의 체적변화에 따른 결정화 과정 연구”라는 제목으로 발표할 논문에서 더욱 확실하게 했다[1]. 일반적으로 비정질체가 결정화 과정에서 체적변화가 일어나는 것은 알려져 왔으나, 이 논문에서 결정화 과정에서 수축된 양에 따라 생성되는 결정상의 양을 알아내었고 이 수축량과 초전도 특성과의 관계에 대하여서도 설명하고 있다. 또한 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 에 Ca 대신 Cd를 첨가하여 초전도 전이 온도도 상승시키고 전이폭도 좁게 되는 등 초전도 특성에 관한 보고도 하였다.

본 논문에서는 용체초급냉법에 의해 제조된 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Cd}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ 비정질체가 결정화 과정을 거쳐 배향된 미세구조를 형성하게 되기까지 열팽창측정기를 이용하여 미세구조에 미치는 CdO 첨가효과에 대하여 보고하도록 하겠다.

2. 실험방법

실험에 사용한 원료분말과 제조 방법에 대하여서는 본 학술대회에서 “Bi-Sr-(Ca, Cd)-Cu-O 비정질체의 체적변화에 따른 결정화 과정 연구”라는 제목으로 자세히 발표할 예정이다. 승온 중의 체적변화는 열팽창측정기를 이용하였으며, 미세조직 관찰은 주사형전자현미경 (SEM)을 사용하였다.

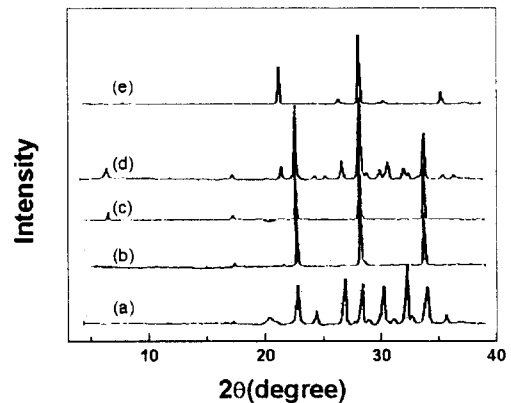


Fig. 1 X-ray powder diffraction pattern of the $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Cd}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ films after being annealed at 870°C for 5 h :

- (a) $x=0.0$ full scale 0.8 kcps,
- (a) $x=0.2$ full scale 10 kcps,
- (a) $x=0.4$ full scale 40 kcps,
- (a) $x=0.5$ full scale 4 kcps,
- (a) $x=0.6$ full scale 10 kcps.

3. 결과 및 고찰

3.1 상의 동정과 배향도

초급냉비정질 후막을 MgO 단결정의 (001)면상에 놓고, 870°C 에 가열시켜 놓은 로 속에 집어넣음으로 급열시켜 5 시간 재가열한 시편의 X선회절

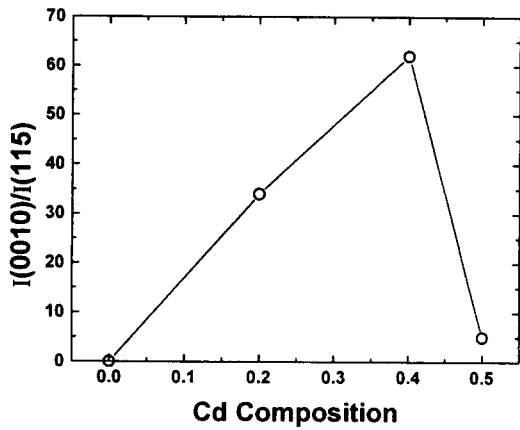


Fig. 2 The relation between (0010) peak and (115) peak of 2212 phase with increasing Cd contents.

분석 결과를 그림 1에 나타내었다. 결정상은 2212상이고 CdO의 첨가량이 $x=0.4$ 까지 증가함에 따라 (00 l)면의 회절강도가 증가하고 (00 l)면의 배향도가 증가하고 있는 것을 알았다. 시편 분말의 X선회절분석 결과 피크 강도가 가장 높은 (115)에 대하여 (00 l)면으로 배향하였을 때 가장 높은 피크강도를 보인 (00 10) 피크의 면적의 비를 그림 2에 나타내었다. CdO의 첨가 $x=0.4$ 에서 최대값을 보이고 있는 것을 알 수 있다. 이 결과로부터 CdO 첨가함에 따라 시편의 배향도가 향상하는 이유를 입자가 어떻게 MgO의 (001) 면 위에 배향해 가는가를 보고하도록 하겠다.

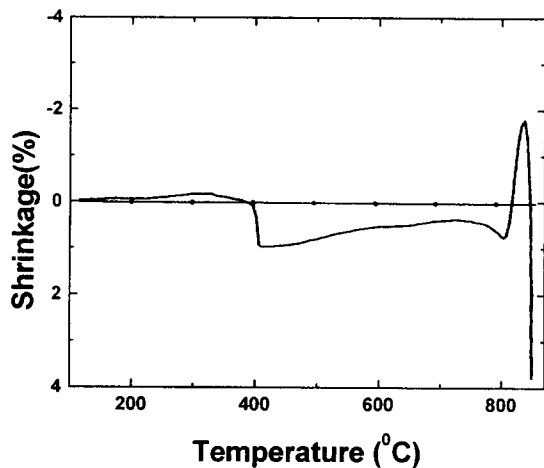


Fig. 3 Shrinkage as function of temperature for the rapidly quenched material of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Cd}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($x=0.3$).

3.2 열팽창계 측정 결과

배향도를 조사하기 위하여서는 결정화 과정이 매우 중요하다. 이 결정화 과정에 대하여서는 본

학술대회에서 “Bi-Sr-(Ca, Cd)-Cu-O 비정질체의 체적변화에 따른 결정화 과정 연구”라는 제목으로 발표할 예정이다[1]. 용체초급냉법에 의해 제조된 비정질 후막은 온도를 올리면 최초로 2201상이 결정화되며 그 후에 2212상이 결정화되는 것은 TG-DTA분석과 XRD분석에 의해 이미 발표하였으며[2], 이 결정화 과정 중에 체적변화 및 그것에 미치는 CdO 첨가영향에 대한 내용을 발표할 예정이다.

제조된 비정질 후막 성분($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Cd}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$) 중 CdO의 첨가량이 $x=0.3$ 시편의 열팽창측정계에 의한 승온과정 중의 체적변화 결과를 그림 3[1]에 나타내었다. 400°C부근부터 2201상의 결정화에 의한 수축이 나타나고 있다. 더욱 온도를 상승시키면 시편의 열팽창에 의해 팽창하고 730°C부근부터 시편의 소결현상에 의한 수축이 나타나지만, 820°C부터 팽창이 시작되고 있다. 이 팽창의 원인은 팽창이 시작하기 전과 팽창이 가장 많이 된 부분에서 각각 급냉시켜 시편의 과단면을 주사현미경으로 관찰한 결과 팽창이 시작하기 전의 시편에서는 판상결정이 관찰되지 않았으나, 팽창이 극심한 시편의 경우는 판상결정이 불규칙하게 성장하고 있는 것을 알 수 있었다. 이 판상결정은 EDX 측정결과 2212상인 것을 알았다. 이것으로부터 820°C부터의 팽창은 이 판상결정의 불규칙 성장에 따라 생성된 공극 때문이라 추정된다.

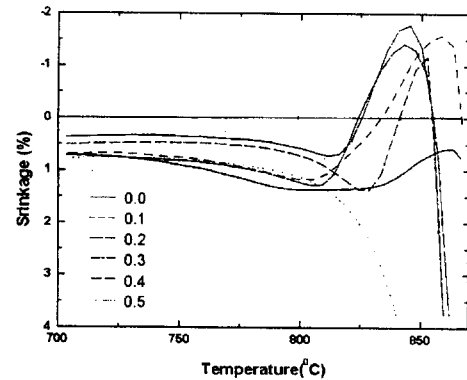


Fig. 4 Shrinkage as functions of temperature from 500°C to 700°C for the rapidly quenched materials.

3.3 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 상의 배향기구

이렇게 불규칙하게 성장된 2212상이 어떻게 MgO (001)면에 배향해 가는 것을 열팽창측정계를 이용하여 조사하였다. 그림 4에 소결이 시작되는 700°C부터 870°C까지의 승온열팽창측정의 결과를 나타냈다. 800°C부근의 팽창을 보면 CdO를 첨가한 시편과 CdO를 첨가하지 않은 시편을 비교하면 CdO를 첨가한 시편의 경우가 급격히 팽창하고 있으며 CdO 첨가량을 $x=0.5$ 이상인 경우 시편의 팽창은 보이지 않고 온도의 증가와 더불어 계속적으로 수축함을 알 수 있다. 그림 5에 800°C 부근의 팽창을 CdO 첨가 조성에 대한 시편의 팽창량을

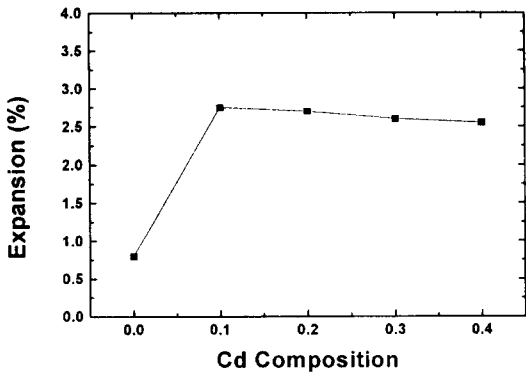


Fig. 5 Amount of expansion due to random crystal growth of 2212 phase for the amorphous $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Cd}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$.

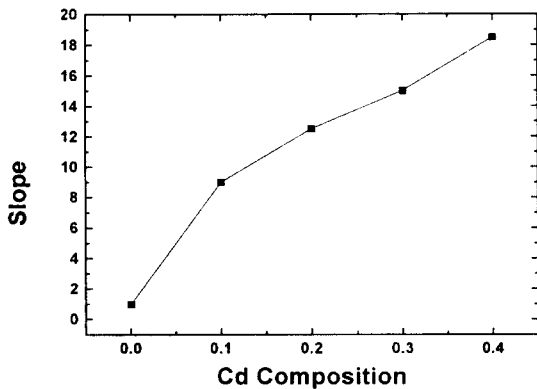


Fig. 6 Amount of slopes of shrinkage curves after expansion for the amorphous $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Cd}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$.

나타내었다. 첨가하지 않았던 시편에 대하여 CdO를 첨가함에 따라 팽창량은 급격히 증가한 것을 알 수 있다. 그러나 이 팽창량은 CdO 첨가량을 계속적으로 증가시켜도 거의 변화하지 않는 것을 알았다.

그림 4에서 팽창한 후 급격히 수축함은 알 수 있다. CdO 첨가량에 대한 수축 곡선의 기울기를 그림 6에 나타내었다. 시편에 CdO를 첨가함에 따라 점차 증가하여 $x=0.4$ 인 경우가 최대값을 갖는 것을 알 수 있다. 이 기울기가 크다는 것은 생성된 액상의 점도가 낮다는 것에 대응하여 $x=0.4$ 인 경우가 제일 점도가 낮아 재배열이 가장 일어나기 쉬웠을 것으로 생각된다.

실질적으로 시편은 일정 온도, 일정 시간 동안 열처리 후 냉각하여 초전도 특성 및 배향도를 평가하게 되므로 승온 곡선만으로는 초전도 특성 평가를 위해 분석되는 시편의 상태를 미루어 판단할 수가 없다. 따라서 CdO의 첨가량에 따라 $x=0.0$ 부터 $x=0.4$ 까지 시편을 870°C , 2시간 유지한 후 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 냉각시켜가면서 열팽창측정 하였다. 측정 한 결과는 승온 시 870°C 까지의 경우는 그림 3에

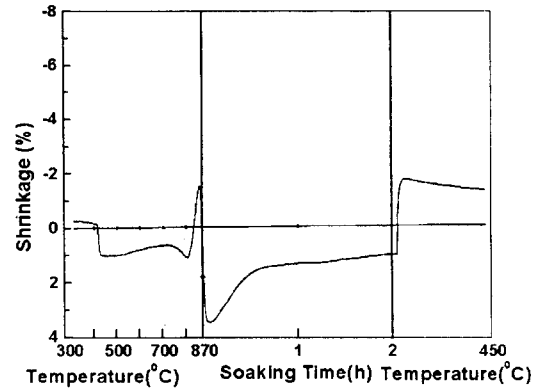


Fig. 7 Shrinkage as function of temperature and soaking time for the amorphous $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Cd}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$: ($x=0.1$).

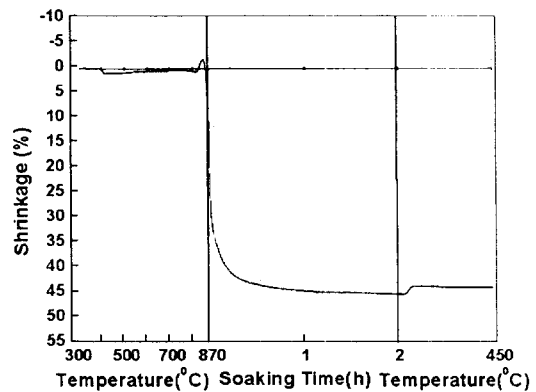


Fig. 8 Shrinkage as function of temperature and soaking time for the amorphous $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Cd}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$: ($x=0.4$).

서 나타난 결과와 같았지만, 870°C 에 유지하면서부터 시편에 따라 다른 양상을 보였다. $x=0.0$ 과 0.1, 0.2의 경우는 그림 7과 같이 870°C 에서 유지하기 시작하자 다시 팽창이 시작하였고 또한 냉각에서도 850°C 부근에서 팽창이 나타난다. 870°C 에서 유지함에 따라 나타나는 팽창은 그림 3에서의 820°C 부근에서 볼 수 있는 것과 같이 판상결정의 불규칙한 성장에 의한 것으로 생각된다. 이 결정성장은 820°C 부근으로부터 성장을 시작하였으나 액상의 출현으로 체적수축이 급격히 일어나 종합적으로는 수축하는 것으로 나타났다. 870°C 에서 유지함에 따라 생성되는 액상이 멈추자 그 때까지 숨겨져 있던 2212상의 불규칙한 결정성장이 계속하여 나타나게 된 것으로 생각된다. 냉각에 의해 나타난 팽창은 생성된 액상의 응고과정에서 나타난 것으로 생각된다. 그러나 일반적으로는 액체로부터 고체가 되면 수축되어야 마땅하나 본 연구에서는 팽창하고 있다. 이는 액상이 응고될 때 원래의 결정구조가 불규칙하게 성장되어 있는 상태에서 응고하게 될 경우에는 그 결정구조의 골격대로 성장하게 되어 많은 공극을 포함한 불규칙 응고로 인하여 팽

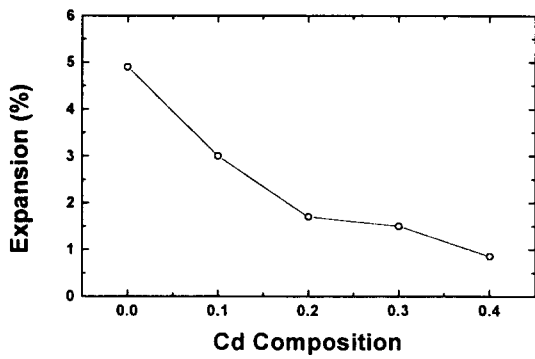


Fig. 9 Amount of expansion due to solidification from the liquid phase after annealing at 870°C for 2 h for the amorphous $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Cd}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$.

창하게 보인 것으로 생각된다.

반면, $x=0.3$ 시편의 열팽창측정기의 결과를 그림 8에 나타내었다. 870°C까지 승온하기까지는 $x=0.0$ 과 0.1, 0.2 시편들의 경우와 비슷하였으나, 870°C에 유지하기 시작하면서부터 $x=0.0$ 과 0.1, 0.2에서 보였던 팽창은 나타나지 않았다. 이것은 생성된 액상의 양과 점도에 의해 2212상의 결정이 계속하여 수축만이 나타난 것을 알 수 있다. 시편을 냉각시켰을 때 나타나는 팽창의 양도 $x=0.0$ 과 0.1의 경우에 비하여 소량이었음을 알 수 있다.

그림 9에 생성된 액상이 응고됨에 따라 발생하는 팽창량을 첨가된 CdO의 양에 따른 변화를 나타내었다. CdO를 첨가함에 따라 팽창량은 적어져 $x=0.4$ 에서 최소값을 보였다. 시편에 온도를 상승시킴에 따라 생성된 액상이 응고함에 따라 일반적으로 수축함에 비하여 본 실험에서 발생한 팽창은 기반 결정구조의 상태에 따라 응고되어 단위체적의 액체가 단위체적의 고체로 될 때는 수축이 일어날 수 있으나, 기반 미세구조의 불규칙 정도에 따라 응고에 의한 결정이 성장되므로 배향되어 있는 기반 미세구조에서 육성되는 결정의 경우는 그 배향에 따라 배향하기 쉽게 된다. 만일 응고하려는 액상이 불규칙하게 성장하려 해도 기반의 미세구조가 배향되어 있기 때문에 그 속에서 불규칙하게 성장하기란 곤란하다. 따라서 $x=0.4$ 시편의 경우가 최소값을 나타낸 것은 생성된 액상 속의 기반 미세구조가 820°C부터 성장한 2212상의 결정이 card-house 구조의 생성으로 팽창하였다가 845°C 이후 액상의 생성과 동시에 재배열될 때 잘 배향된 것으로 생각된다. 다른 시편의 경우에도 불규칙하게 성장하여 결정끼리 부딪히며 많은 공극을 만들며 성장하여 card-house 구조를 생성시켰다가 액상의 생성과 더불어 card-house 구조는 붕괴되고 결정들은 생성된 액상 속에서 무너지면서 재배열하게 되는 데, 이 때 만들어지는 액상의 점도와 양에 따라서 재배열에 의한 배향도의 차이가 발생하게 된다. X선회절 분석 결과와 주사형전자현미경의 시편 단면을 관찰한 결과 $x=0.4$ 시편의 경우

가장 좋은 배향도를 나타낸 이유는 CdO 첨가에 따라 $x=0.4$ 의 경우가 시편 내에 생성되는 액상의 점도 가장 낮아 결정들이 배향하기가 쉬웠기 때문이었다고 생각한다.

4. 결 론

- (1) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 상의 불규칙한 결정성장은 급격한 팽창을 나타낸다.
- (2) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 상의 결정성장은 CdO를 첨가하지 않았던 시편보다 첨가한 시편의 경우가 팽창하였지만, CdO 첨가량에 따라서는 변화하지 않았다.
- (3) 팽창한 후 액상 생성에 의하여 수축하였다. 수축곡선의 기울기 값 중 $x=0.4$ 시편의 경우가 최대값을 나타냈다. 이 값의 의미는 생성된 액상의 점도가 낮기 때문에 재배열하기 쉬워져, CdO의 첨가는 액상의 점도를 낮추어 재배열을 촉진시키는 역할을 한 것으로 생각된다.
- (4) $x=0.4$ 시편의 경우, 냉각에 의한 팽창의 양이 최소값을 나타냈다. 이 값의 의미는 불규칙하게 성장한 2212 상은 점도가 낮은 액상이 생성되기 때문에 그 액상 중에 재배열을 하기 쉽게 되고 일단 배향되어 있는 구조의 기반에서 액상이 응고하여도 그 배향성을 유지하는 범위 내에서 결정이 성장하게 되므로 팽창이 적게 일어나고 배향된 조직을 얻기 쉽다고 생각한다.

[참 고 문 헌]

- [1] 한영희, 성태현, 한상철, 이준성, 정상진, "Bi-Sr-(Ca, Cd)-Cu-O 비정질체의 체적변화에 따른 결정화 과정 연구" 한국초전도 저온공학회 학술발표회, 1999 출판예정
- [2] Tae-Hyun Sung, Sang-Chul Han, Seung-Ho Han, Minsoo Joo, and Jin Joong Kim, "Studies of the $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ Superconductor Formed through Crystallization from an Amorphous Material" Physica C Submitted.