Bi-Sr-(Ca, Cd)-Cu-O 비정질체의 체적변화에 따른 결정화 과정 연구

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

Studies of the Crystallization through Volume Change from Bi-Sr-(Ca, Cd)-Cu-O Amorphous Materials

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 crystallization mechanism of an amorphous $Bi_2Sr_2Ca_{2-x}Cd_xCu_3O_y$ phase were studied from the relations between crystallization and volume changes by dilatometry. Further, the effect of addition of CdO on the crystallization mechanism and superconductivity] was discussed. The shrinkage of the amorphous $Bi_2Sr_2Ca_{2-x}Cd_xCu_3O_y$ occurred with the crystallization of $Bi_2Sr_2CuO_6$ phase. Furthermore, the amount of the $Bi_2Sr_2CuO_6$ phase decrease with increasing CdO content with a minimum at x=0.4. Better superconductivity was obtained in the specimens formation less amount of the $Bi_2Sr_2CuO_6$ phase during the crystallization process.

1. 서 론

고온초전도체의 실용화를 위하여서는 선재화나 막의 제조기술은 핵심기술로서 필수적으로 개발되어야 할 분야이다. 최근에 선재화는 은피복재법에 의해 새롭게 개발된 용융공정에 의해 핀고정력과 입계부분이 놀랍게 개발되었다[1]. 막의 경우, 전자공학분야 디바이스용 재료로서 기대되어지는 중요한 분야로서 여러 제조방법이 보고되어지고 있다. 초전도막 중에 Y계 초전도 막은 이미 실용화에 많이 접근되고 있으나[2,3], Bi계 초전도막은 단일상 합성 및 치밀하고 배향된 막을 얻기 힘든 것이 문제점이다. 따라서 초전도 특성 향상과 균일화를 위하여 Bi계 초전도체에 첨가물의 영향에 대하여서도 많은 연구가 수행되어지고 있다. 첨가물은 대부분이 산화물로서 절연성을 가지고 있으나, n형 반도체인 CdO[4]의 첨가의 영향에 대하여서는 보고되지 않고 있다. 이유는 Cd의 이온반경이 Ca의 이온반경과 비슷하여 쉽게 반응할 것으로 보이나, Bi-Sr-Ca-Cu-O 계와는 고상반응으로써는 반응을 하지 않고 입계에 편석되어 존재하게 된다. 본 연구에서는 조성을 보다 균일하게 치밀하고 배향된 막을 제조할 수 있는 융체초급냉법을 이용하여 Bi계 초전도 성분의 비정질 후막을 제조하였으며, 제조된 비정질 후막이 초전도 후막이 되는 결정화 과정을 열팽창계를 이용하여 분석하였으며, 초전도 특성과 비교하였다.

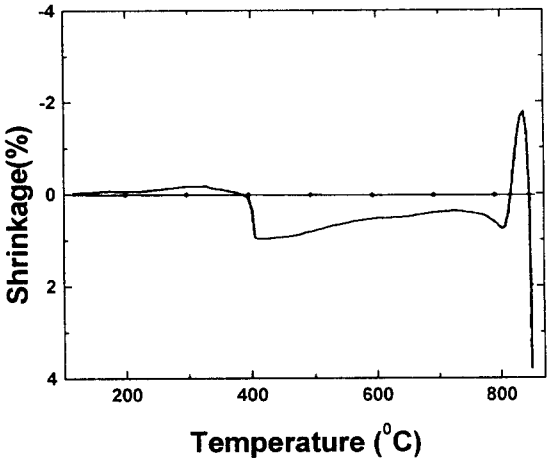

Fig. 1 Shrinkage as function of temperature for the rapidly quenched material of $Bi_2Sr_2Ca_{2-x}Cd_xCu_3O_y$ (x=0.3).

2. 실험방법

실험에 사용한 원료분말은 순도 99.99%의 Bi_2O_3, $CaCO_3$, CuO와 99.9%의 $SrCO_3$, CdO이다. 이 분말들을 $Bi_2Sr_2Ca_{2-x}Cd_xCu_3O_y$ (x= 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 1.0, 2.0)이 되도록 칭량한 후 메노유발에서 혼합한 후 시편분말로 하였다. 이 분말을 공기중 800℃에서 12 시간 하소한 후 이것을 분쇄하여 봉상으로 성형하였다. 성형 압력은 294 MPa로 3분간 CIP를 행하였다. 제조된 봉상형상은

직경 약 2.5 mm에 길이 150 mm이었다. 이 시편을 약 1100℃에서 용융시킨 후 낙하시켜 twin roller를 통과시키는 용융초급냉법에 의해 비정질 후막을 제조하였다. 얻어진 비정질 후막의 두께가 약 20 ㎛ 정도이므로 결정화 과정 및 열처리 과정에서의 체적변화를 보기에는 측정상 어려움이 있어 분쇄하여 봉상시편을 제작한 후 열팽창계를 이용하였다. 후막시편은 MgO 단결정의 (100)면에 놓아 870℃, 5 시간 열처리 후 직류4단자법에 의하여 전기적 특성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 수축량과 생성량과의 비교

비정질 후막 $Bi_2Sr_2Ca_{2-x}Cd_xCu_3O_y$ (x= 0.3)시편의 열팽창계의 결과를 그림 1에 나타내었다. 330℃ 부근까지는 거의 직선적으로 팽창하지만, 그 이상 가열되면, 시편 제조시 급냉에 의해 발생한 잔류응력이 완화되어짐에 따른 완만한 수축현상이 나타난다. 400℃ 부근에 약 1%의 급격한 수축이 일어났다. 이 수축은 비정질체의 밀도가 피코노메터에 의해 측정한 결과 4.97 g/㎤이었고 $Bi_2Sr_2CuO_6$(이하 2201)상의 계산값이 7.02 g/㎤인 것과 400℃ 부근에서는 첨가된 어떠한 조성의 증발도 생각할 수 없는 점으로 미루어보아 수축현상은 비정질체로부터 2201상의 결정화에 따른 체적변화량으로 생각되어질 수 있다. 이 결과로 그 온도의 체적 수축량은 그 온도에서 생성된 2201상의 생성량과도 같다고 생각할 수 있다. 이 수축은 420℃부근에서 멈추고 다시 직선적으로 팽창하여 730℃부근부터 수축이 시작되고 있다. 그 후 820℃부터는 급격한 팽창이 나타난다.

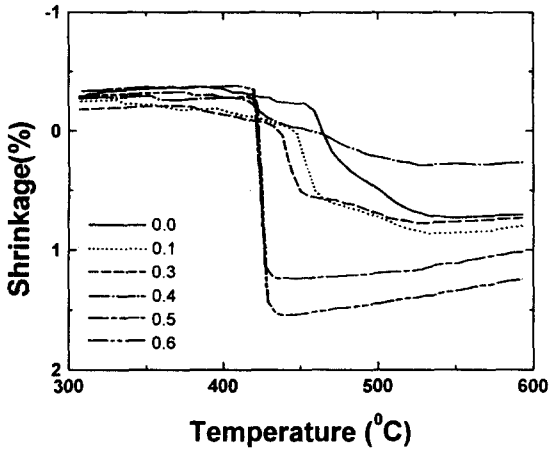

Fig. 2 Shrinkage as functions of temperature for the amorphous $Bi_2Sr_2Ca_{2-x}Cd_xCu_3O_y$.

이 온도 영역에서는 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$(이하 2212)상의 결정성장이 현저하게 나타나 2212상의 판상결정이 불규칙하게 성장하여 공극이 많은 card-house 구조를 형성하였기 때문이라 생각된다. 더욱 가열하면, 845℃부터 급한 수축곡선이 나타나나 이는 액상 생성에 따른 수축으로 생각된다. 이 부분에 대하여서는 "Bi계 초전도 후막의 배향과정에 CdO 첨가의 영향"라는 제목으로 본 학술대회에서 발표할 예정이다[5].

CaO에 대하여 CdO를 치환첨가한 시편의 결정화에 따른 수축현상을 그림 2에 나타냈다. CdO를 첨가하면 수축이 시작하는 온도가 낮아지며 수축량이 변화하는 것을 알 수 있다. 이 경우 수축은 비정질체가 2201상의 결정화 과정에서 비정질체와 2201상의 밀도차에 의한 것으로 그 수축량은 2201상의 생성량으로 계산될 수 있다. CdO 치환 첨가량에 대한 수축량과 그 값으로부터 계산된 2201상의 생성량을 그림 3에 나타냈다. CdO를 첨가함에 따라 수축량은 감소하여 x=0.4에서 최소값을 나타냈으며(그림 3(a)), 이는 2201상의 생성량도 x=0.4에서 가장 적게 생성되었다는 것을 의미하게 된다(그림 3(b)).

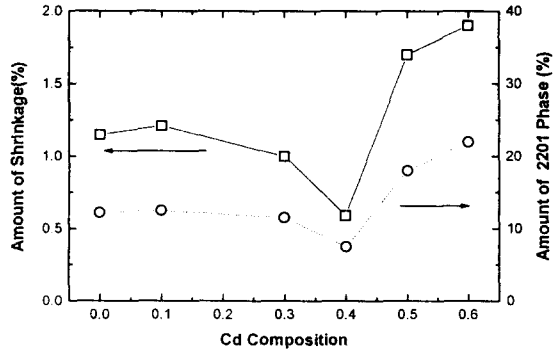

Fig. 3 Amount of shrinkage and 2201 phase for the amorphous $Bi_2Sr_2Ca_{2-x}Cd_xCu_3O_y$.

3.2 CaO와 CdO와의 고용관계

CaO-CdO의 고용관계를 조사하기 위하여 융체초급냉법에 의해 제조된 비정질 시편을 870℃, 5 시간 열처리하였다. 재가열한 시편을 분쇄하여 X선회절법에 의해 2212상의 격자정수의 변화를 조사하여 그 결과를 그림 4에 나타내었다. 무첨가 시편의 경우가 a_o=5.407 Å, b_o=5.403 Å, c_o=30.81 Å임에 비하여 Cd 원소를 첨가함에 따라서 a, b축은 거의 변화하지 않았지만, c축은 늘어나고 있는 것을 알 수 있다. 이 결과로부터 만일 CdO를 Bi-Sr-Ca-Cu-O 계에 첨가한 경우, 고용되지 않았다면 CdO가 입계에 편석됨에 따라 격자정수 a, b, c 축의 변화는 주지 못하였을 것이다. 그렇다면 CdO는 2212 상의 격자에 Cd가 고용되었거나, 혹은 Bi, Sr, Ca의 양이온 위치의 이온분포가 변화된 것으로 생각되어질 수 있다. 단순하게 Ca을 Cd 원소가 치환하였다면 Cd^{+2} 이온은 Ca^{+2} 이온보다 작기 때문에 격자정수는 줄어들어야만 되나 c축이 증가한 그림 4의 결과와는 직접적으로 대응하지 않는다. 따라서 CdO 첨가는 다른 양이온 분포의 변화도 더불어 일으킨 것으로 고려되어 진다.

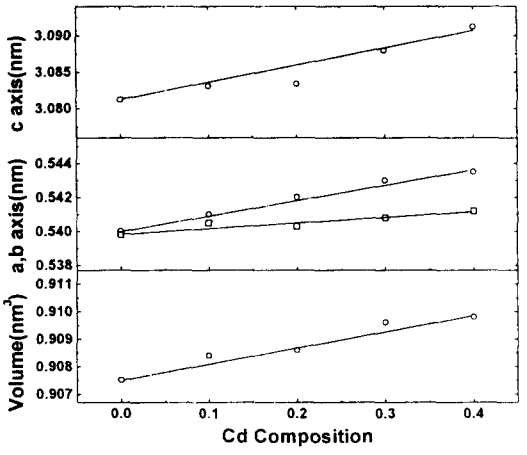

Fig. 4 Lattice parameters of a, b, and c axes and volume of 2212 phase as a function of Cd content in the system of $Bi_2Sr_2Ca_{2-x}Cd_xCu_3O_y$.

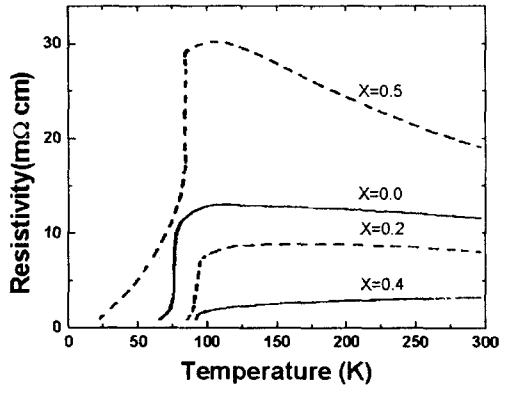

Fig. 5 Temperature dependence of the resistivity of the $Bi_2Sr_2Ca_{2-x}Cd_xCu_3O_y$ films after annealing at 870℃ for 5 h.

3.3 생성량과 초전도 특성과의 비교

비정질 후막의 시편들을 MgO 단결정 위에 놓고 870℃로 가열된 로에 급열시켜 열처리 한 후 시편들을 직류4단자법에 의해 전기저항율을 측정한 결과를 그림5에 나타냈다. 전기저항율을 비교하여 보면, x=0.0인 경우 Tc=67 K을 나타낸 것에 비하여 CdO를 첨가함에 따라 Tc가 증가하고 초전도 전이폭도 좁아져 x=0.4인 경우 Tc=87 K으로 최고값을 나타냈다. 그러나 x=0.5 이상에서는 2201상이 공존하기 때문에 Tc가 저하하여 x=0.5인 경우 Tc=21 K를 나타내고 x=0.6 이상에서는 반도체 특성을 나타내었다. 즉 비정질체로부터 결정화과정에 따라 생성된 2201상이 적은 x=0.4의 시편에서는 가장 좋은 초전도 특성을 나타내었고 2201상의 생성량이 많았던 x=0.5, 0.6 시편에서는 초전도 특성이 열화되거나 반도체 특성을 나타내게 되는 것을 알았다. 따라서 비정질체로부터 일단 2201상으로 결정화가 되면, 2212의 초전도상이 생성되기 힘들다는 것을 알았다.

4. 결 론

(1) $Bi_2Sr_2Ca_{2-x}Cd_xCu_3O_y$ 비정질 후막은 2201상의 결정화에 따라 급격한 수축을 나타낸다.
(2) CdO를 첨가함에 따라 결정화에 의한 2201상의 생성량을 x=0.4의 경우 최소값을 보였다.
(3) 비정질체로부터 결정화 과정에서 2201상의 생성량이 적은 시편에서 좋은 초전도 특성을 나타냈다.

[참 고 문 헌]

[1] L. Hua, Y.Z. Wang, C. Zhang, Z.Q. Yang, G.W. Qiao, Y.C. Chuang, J.M. Yoo, H.S. Chung, and H.D. Kim, "The Role of Bi-2223 in Bi-2223 Ag-sheathed tapes fabricated by a controlled melt process" Physica C, 282-287, p. 2601-2602, 1997
[2] Yu. A. Boikov, T. Claeson, D. Erts, F. Birdges, and Z. Kviky, "CeO_2 compatibility with $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ in superconducting film multilayers" Phys. Rev. B, 56, p. 11312-11319, 1997.
[3] A.G. Zaitsev, G. Ockenfuss D. Guggi, R. Wordenweber, and U. Kruger, "Structural perfection of (001) CeO_2 thin films on (1102) sapphire" J. Appl. Phys. 81 p.3069-3072, 1997
[4] 久保亭五, 長倉三郎, 井口洋夫, 江澤 洋, 理化學辭典, 제 4판, 岩波書店, pp.493, 1991
[5] 한영희, 성태현, 한상철, 이준성, 정상진, "Bi계 초전도 후막의 배향과정에 CdO 첨가의 영향" 한국초전도 저온공학회 학술발표회, 1999 출판예정