

## Fabrication of Bi System Superconducting Films on Cu Tape with Melt-Quenched Cu-free Materials

### Cu-free 비정질체를 이용한 동 테이프 위의 Bi계 초전도 후막 제조

Tae-Hyun Sung, Sang-Chul Han, Young-Hee Han,  
Jun-Seong Lee, and Sang-Joon Kim

성태현, 한상철, 한영희, 이준성, 김상준

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

대전광역시 유성구 문지동 103-16, 전력연구원, 전력계통연구소

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  superconducting films were rapidly fabricated on copper tape by liquid reaction between a Cu-free precursor and Cu tape (LiReac-PreCu) method. Those thick films were well oriented along the c-axis. The precursor was made by melt-quenched technology using twin roller. The melt-quenched films were transparent and glossy yellow in appearance. These films which were the composition of  $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_y$ ,  $\text{Bi}_3\text{Sr}_2\text{CaO}_z$  were placed on copper tape and then heated at various temperatures for several minutes in air. They were analyzed using X-ray powder diffraction, SEM, a DC four-probe method. The mechanism of superconducting phase formation from the melt-quenched precursor on Cu tape was studied

### 1. 서론

고온초전도 선재 개발은 이미 상업화 수준에 도달하여 미국 EURUS사에 의하면 Bi계 초전도 선재  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 의 1 m 당 19.75 \$의 가격을 제시하고 있는 단계이다. 선재 제조 기술의 공정 개발은 그 파급효과의 막대함으로 인하여 여러 연구 그룹에서 막대한 연구자금의 투자로 진행되어 오고 있다. 그러나 Bi계 초전도 선재의  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 와  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 의 조성과 관계

없이 공통된 문제점은 고온초전도체가 세라믹스로 이루어져 있어 부서지기 쉬운 재료이기 때문에 피복재로 금속을 사용하는데 이 금속을 비싼 은(Ag)을 사용하고 있다는 것이다. 또한 고상반응 공정을 사용하기 때문에 그 공정시간이 길고 점차 그 선재의 굵기를 줄여가기 때문에 여러 단계의 공정을 반복해야 되는 번거로움이 있고 이 또한 공정시간이 길어져 공정비용이 많이 드는 단점이다. 우리 연구팀이 발표한 바에 따르면, 동(Cu)을 포함하지 않는 전구체를 스크린 프린팅법

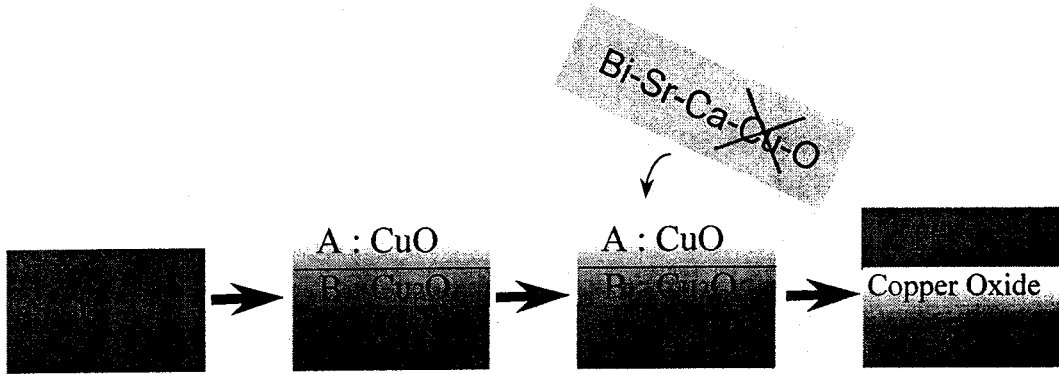


Fig. 1 Schematic diagram of processing for Bi-superconducting thick film on Cu tape.

에 의해 동판 위에 코팅한 후 소정의 열처리 조건에 의해 반응시켜 고온초전도 후막을 생성하는데 성공하여 보고한 바 있다[1]. 이 때의 반응은 고상반응과 액상반응이 혼합되어 다소 균일한 초전도막의 생성에 어려움이 있다. 한편 Bi계 고온초전도체가 다성분계로 균일한 초전도체를 얻기 위하여서는 장시간의 반응시간이 필요하기 때문에 이를 개량하기 위하여 급열급냉법이 개발되어 응용된 보고가 있다[2]. 고상반응법으로는 고용시킬 수 없는 Cd 원소를 급열급냉법에 의해 고용시켜 그 첨가 효과에 대해서도 보고된 바 있다[3]. 이러한 급열급냉법의 이점을 이용하여 비정질막을 생성한 후 동 테이프와 반응시켜 고온초전도 후막을 생성시킨 결과를 보고하고자 한다.

평가는 직류4단자법을 이용하였다.

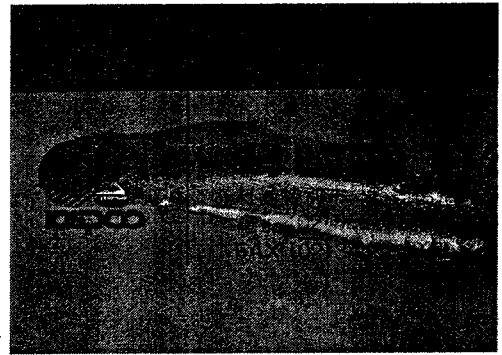


Fig. 2 Photograph of rapidly melt-quenched Bi<sub>2</sub>SrCaO<sub>5</sub> film.

## 2 실험방법

실험에 사용한 원료분말은 순도 99.99%의 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>와 99.9%의 SrCO<sub>3</sub>이다. 이 분말들을 Bi<sub>2</sub>SrCaO<sub>5</sub>, Bi<sub>3</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>O<sub>6.5</sub>, BiSrCaO<sub>3.5</sub>가 되도록 측량한 후 planetary mill을 이용하여 분쇄 및 혼합하고 1100℃에서 30분 용융시킨 후 twin roller를 이용하여 급랭시켰다. 얻어진 필름들을 동 테이프에 올려놓고 소정의 온도로 가열되어 있는 로에 급열시켜 급속반응을 유도하였다. 그 모식도를 그림 1에 나타내었다. 급속과 세라믹스의 열팽창계수의 차이를 고려하여 CuO/Cu<sub>2</sub>O 층의 중간층 형성을 유도하였다. 열처리된 시편의 미세조직은 광학현미경, 주사형 전자현미경(SEM)을 이용하였으며, 상분석을 위하여는 X선 회절분석기를 이용하여 평가하였다. 후막의 초전도특성

## 3. 결과 및 고찰

등을 포함하지 않는 조성(Bi-Sr-Ca-O)의 전구체를 급열급냉시킨 필름을 그림 2에 나타내었다. 필름의 색깔은 노란빛을 띄었고 투명하였으며, 길이는 약 5 cm 정도의 필름들이 얻어졌다(그림 2). 필름의 표면은 균일하고 광택 빛을 띄고 있었다. 시편의 표면과 파단면의 미세조직을 주사형 전자현미경을 이용하여 관찰하였다. 그림 3은 제조된 비정질막이 약 5 μm 두께의 균일한 막임을 잘 보여주고 있다. 얻어진 필름을 동판에 올려놓은 후 소정의 온도로 이미 설정된 로에 급열급냉하여 열처리하였다. 전구체의 조성이 Bi-Sr-Ca의 조성비가 1:1:1인 경우와 1.5:1:1인 경우는 동판과 반응하지 않아 올려놓았던 필름은 접착되지 않고

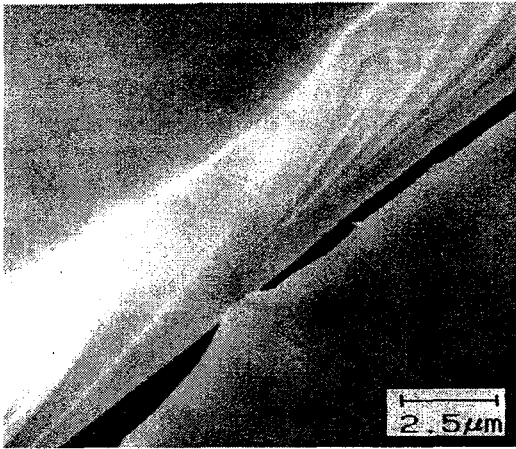


Fig. 3. Scanning electron photomicrographs on the roled and fractured surfaces of the as-prepared films by the rapidly melt-quenching technique.

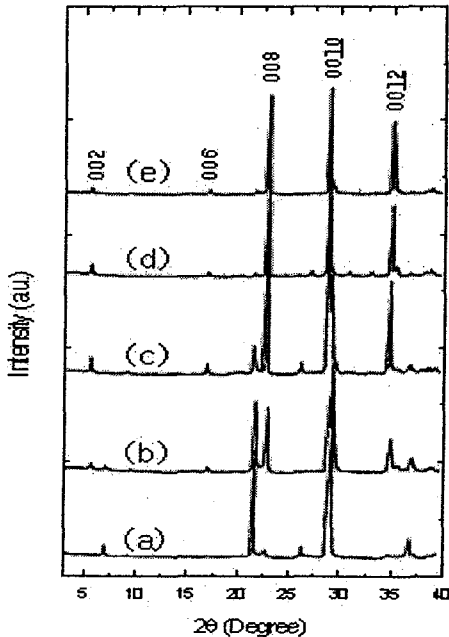


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of  $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_5$  samples on copper tapes heated in air at  $850^\circ\text{C}$  for various times indicated : (a) 5 min, (b) 1 min, (c) 5 min, (d) 15 min, and (e) 60 min.

결정화되어 광택을 잃어버리고 짙은 노란색을 나타내었으며, 동 테이프도 산화되어 검은 색으로 산화동의 피막을 보였다.  $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_5$ 의 경우, 동 테이프 위에 올려놓은 후  $850^\circ\text{C}$ 로 설정된 로에 0.5 분부터 1 분, 5 분, 10 분, 15 분, 20 분, 60 분간 각각 급열급냉시켜 초전도 후막을 제조하였다. 얻어진 시편의 XRD분석 결과를 그림 4에 나타내었다. 30 초간 열처리한 시편은 c축 방향으로 잘 배향된 반도체상임을 알 수 있다(그림 4(a)). 시간이 경과됨에 따라 1 분부터 점차 초전도상이 나타나 15 분간 열처리한 시편에서는 완전히 초전도상으로 변화된 것을 알 수 있다. 이 결과에 의하면 동을 포함하지 않는 전구체를 동 테이프에 코팅한 후 열처리를 할 경우 반응기구는 처음에 반도체상이 형성된 후 초전도상으로 변화하는 것으로 생각될 수 있다. 그러나 이 반응이 액상이 관여하는 반응임을 고려하면, 시편이 가열됨과 동시에 전구체 필름과 동 테이프 사이에 액상이 먼저 형성되는 단계가 30 초간 열처리되었을 때 해당되며 만일 이 때에 급랭을 하게 되면 냉각되는 단계에서 반도체상이 형성된 것으로 생각되어, 초전도상이 형성될 때 필연적으로 반도체상을 거쳐 초전도상이 형성된다고 생각해서는 안 될 것이다. XRD 결과 얻어진 시편은 모두 c축으로 잘 배향된 시편임을 알 수 있으며(그림 4) 일

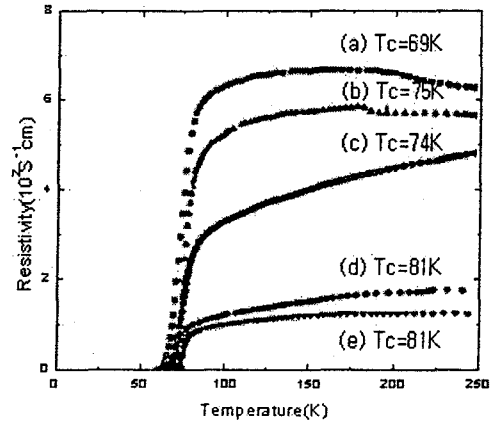


Fig. 5. Resistivity of  $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_5$  samples on copper tapes heated in air at  $850^\circ\text{C}$  for various times indicated : (a) 5 min, (b) 60 min, (c) 10 min, (d) 20 min, and (e) 15 min.

단 초전도상이 형성된 시편을 계속적으로 열처리를 하여도 기관인 동(Cu)이 산화되어 시편 표면으로 석출되지 않는 것으로부터 동 테이프는 초전도막에 의해 잘 코팅되어 있는 것을 알 수 있다. 그림 4(a) 결과에서 X선 회절패턴이 c축으로 잘 배향된 것으로부터 시편이 열처리되면 30 초만에 이미 충분한 액상이 전구체와 동테이프 사이에서 생성되고 있음을 알 수 있다. 이 시편들의 직류4단자법에 의한 전기적 특성 결과를 그림 5에 나타내었다. 초전도 전이온도가 850℃ 5분 열처리한 시편이 69 K를 나타낸 것으로부터 시간이 증가하면 점차 높아져 10 분간에 75 K, 20 분간에는 81 K까지 증가하였다가 이 후 60 분간으로 열처리 시간이 증가하면 초전도 전이온도도 75 K로 다소 감소하였다. 그러나 동 테이프의 활발한 산화성을 고려할 때, 60 분간이나 경과한 시편에서도 초전도 특성이 파괴되지 않고 XRD의 결과나 전기적 특성이나 모두 잘 초전도 특성을 나타내었다.

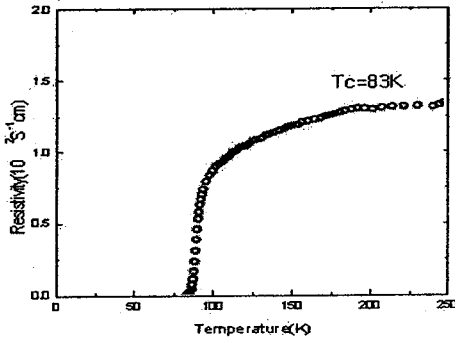


Fig. 6. Resistivity of  $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_5$  sample on copper tape heated at 855℃ for 20 min in air.

그림 6은 그림 5의 (d)의 경우 850℃ 20분간 열처리하였을 때 81 K로 좋은 결과를 보여 850℃ 20분간 열처리한 시편의 전기적 특성을 나타내었다. 초전도 전이온도가 83 K를 보였다.

그림 7에 특수 처리한 동 테이프를 사용하여 열처리 시간을 5분간으로 고정하고 열처리 온도를 변화시킨 결과를 나타내었다. 820℃부터 열처리 온도가 840℃까지 증가할수록 실온 전기저항값도 감소하고 초전도 전이온도도 76 K로 증가하다가 850℃에서 실온 저항값도 증가하고 초전도 전이온도도 68 K로 감소하였다.

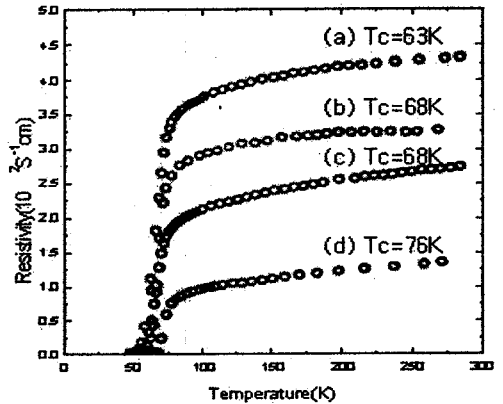


Fig. 7. Resistivity of  $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_5$  sample on copper tape heated for 5 min in air at various temperatures indicated : (a) 820℃, (b) 850℃, (c) 835℃, and (d) 840℃.

#### 4. 결론

동을 포함하지 않는 비정질 전구체 필름을 동 테이프에 반응시켜  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 의 고온초전도 후막 제조에 성공하였다. 제조된 고온초전도 후막은 c축으로 잘 배향되었으며, 초전도 전이온도는 최고 855℃ 20분간 열처리한 시편에서 83 K를 나타내었다.

전구체와 동 테이프 사이에 액상반응의 유도과 적절한 열처리 조건을 개발함에 따라 강력한 산화력을 가진 동을 이용함에도 산화동으로 인한 초전도상의 파괴나 저해하는 요인을 잘 제거할 수 있었다.

향후 장선화를 위하여서는 더욱 안정적이고 최적조건을 찾기 위하여 계속적으로 연구를 추진해 나갈 계획이다.

#### 참고문헌

- [1] 성태현, 한상철, 한영희, 이준성, 최희락, 한국 초전도·저온공학회논문지, 1 (1999) 7-14.
- [2] M. Yoshimura, T.H. Sung, Z. Nakagawa, and T. Nakamura, Japanese Journal of Applied Physics, 27 (1988) L1877-1879.
- [3] T.H. Sung, Z. Nakagawa, S. Arima, Y. Ikuma, Y. Ohaya, N. Ishizawa, and M. Yoshimura, Seramikkusu Ronbunshi 97 10 (1989) 1005-1008 [in Japanese].