

급속반응공정에 의한 동 테이프 Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ 초전도 후막 제조

Fabrication of Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ Superconducting Films by the LiReac-PreCu Method

성태현*, 한상철*, 한영희*, 이준성*, 최희락**

Tae-Hyun Sung*, Sang-Chul Han*, Young-Hee Han*,
Jun-Sung Lee* and Hee-Lack Choi**

Abstract: Well oriented Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ superconducting thick films were fabricated on copper tape by LiReac-PreCu (liquid reaction between a Cu-free precursor and Cu tape) method. Cu-free precursor powder which is composed of Bi₂SrCaO₅ was printed on a copper tape by screen printing and was heat-treated. The specimens were partially in a molten state at the heat treatment temperature (850°C~870°C). The heat treatments for the reaction were performed in air or low oxygen pressure in several stages. XRD analyses of the resulting Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ superconducting tapes show that the Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ phase is dominant and a small amount of Bi₂Sr₂CuO₆ phase is detected. Both phases are aligned in the c-axis direction.

Key Words: superconductor, copper tape, rapid processing, screen printing, Cu-free precursor

1. 서 론

최근 고온초전도 기술이 상업화의 박차가 급속도로 가하여지는 데는 실용화 차원의 고온초전도 선재가 개발되고 있으며, 이미 미국 전력회사에서는 2000년에 초전도 케이블을 설치하겠다고 선언하였다[1].

이는 초전도 선재기술이 상용화 차원에 접근하였음을 말해 주는 것이다. 상용화 단계에서 무엇보다도 중요한 것이 제조공정 및 재료의 비용 문제이다. 고온초전도체 중 Bi계 초전도체는 수분에 강하며, 고유 결정구조와 재료 특성상 선재화하기 쉽다는 장점을 이용하

여 현재 km급의 선재가 개발되고 있고 국내·외에서도 Ag나 Ag합금을 피복재로 하는 powder in tube(PIT)법을 이용하여 양질의 초전도 선재를 개발 중에 있다[2]. 그러나 은피복을 사용한 PIT법은 수차례의 압연과 수습 시간의 열처리공정을 거쳐야 하기 때문에 제조시간이 길고 장비가 대형화되며 대량생산에 문제점이 있다. 또한 은을 피복재로 사용하기 때문에 초전도 선재 재료비 중 75% 이상을 은값이 차지하게 되고 차후에 상용화할 때 경제성이 문제가 된다.

본 연구에서는 경제성을 고려하여 Cu를 피복재로 사용하였고 제작시간을 단축하고 수차례의 압연과정을 생략하기 위하여 용융응고반응을 이용하여 초전도 후막을 제조하였다. Cu를 피복재로 사용하기 위해서는 초전도 선재를 제조하기 위한 열처리 시에 Cu가 산화되는 문제를 해결해야만 한다. 이에 대한 해결방법은 산화되는 CuO를 초전도 합성에 필요한 성분인 CuO의 공급원으로 이용하는 것이다. 이런 방법을 사용하였을 때에는 적지 않은 문제점이 생각되어질 수 있다. Bi-Sr-Ca-Cu-O 계에 대한 정확한 상태도가 아직까지 정립되지 않은 점과 시간에 따라 Cu 기판의 계속적인 산화로 인하여 후막의 CuO 조성이 변하기 때문에 초전도 후막을 성장시키는 데는 적지 않은 문제점이 있다. 본 논문에서는 이런 점들을 고려하여 단시간 내에 생성되는 Cu₂O와 CuO를 이용하여 피복재로 은(Ag) 대신 동(Cu)을 사용하고 Cu 위에 Cu-free전구체, Bi-Sr-Ca-O 혼합분말을 코팅하여, 저산소압 또는 공기 중에서 수분간 열처리하여 결정학적 c-축으로 잘 배향된 Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ (이하 Bi2212라 함) 초전도 후막을 제조하였다. 제조된 후막의 상분석 및 일정한 열처리 온도에서 열처리 시간에 따른 표면 미세조직의 변화와 초전도 특성 등을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 동을 포함하지 않는 전구체 제조

실험에 사용한 원료분말은 순도 99.99%의 Bi₂O₃, CaCO₃와 99.9%의 SrCO₃이다. 이 분말들을 Bi₂SrCaO₅가 되도록 측량한 후 planetary mill을 이용하여 분쇄 및 혼합하고 800°C에서 하소한 후 분쇄한 분말을 준비하였다. 표 1에서 제시하듯이 준비된 원료

* 정 회 원 : 한국전력공사 전력연구원

** 비 회 원 : 부경대학교 재료공학과

원고접수 : 1999년 3월 09일

심사완료 : 1999년 4월 20일

분말과 유기물 첨가제를 표의 나타난 비율로 마노 유발에 넣고 붓을 이용하여, 덩어리를 깨는데 필수적인 전단 응력을 가함으로써 적당한 점도와 좋은 혼합상태의 paste를 만들었다. Screen printing은 150 mesh 실크스크린과 탄력성이 좋은 고무 squeezer를 이용하여 1~4번을 printing하였다. 한번 printing했을 때 후막의 두께는 약 20-25 μm 정도였다.

2.2. 동 테이프의 준비

동피복재법에 사용되는 Cu는 cubic 구조이고 CuO는 monoclinic 구조이기 때문에 열적 산화 후 상온까지 냉각시켰을 때 두 상 사이에 강한 접착력을 기대할 수 없다. 따라서 Cu와 CuO 사이에 격자불일치를 줄여서 접착력을 향상시키고 Cu의 확산을 조절할 수 있는 완충 층이 요구된다. 이러한 완충 층으로 고려될 수 있는 것은 첫 번째로 Cu의 열적 산화과정에서 생성될 수 있는 Cu₂O이다. Cu₂O는 Cu와 격자상수 차이는 있지만 같은 cubic 구조이고 CuO와도 강한 결합력을 유지하는 것으로 예비실험 결과 확인되었기 때문에 그 두께를 적당히 조절하면 냉각 후에도 강한 접착력을 유지할 수 있는 Cu/Cu₂O/CuO 3층 구조를 예상할 수 있다. 두 번째로 가능한 완충 층으로는 Cu와 전율고용체를 이루는 Ni를 Cu 동판 위에 도금하여 기판으로 사용하는 것이다. Cu/Ni 기판 위에 Cu-free 전구체인 Bi-Sr-Ca-O (이하 BSCO) 혼합분말을 입히고 초전도 상을 형성시키기 위한 열처리를 하게 되면, Cu가 Ni층을 통하여 확산함으로써 BSCO 분말 층에 공급되기 때문에 Ni 도금 층의 두께를 조절하면 반응에 참가하는 Cu의 양을 조절할 수 있게 된다. 또한 Cu 위에 격자상수가 거의 유사한 Cu-Ni 고용 층이 형성되기 때문에 Cu와의 결합력 면에서도 훌륭한 완충 층이 될 가능성이 높다. 따라서 본 논문에서는 Cu/Cu₂O/CuO 3층 구조를 제작할 수 있는 열적 산화공정을 개발하고 Cu에 Ni를 전기영동법으로 도금함으로써 2가지 기판을 제작하였다.

2.2.1. Cu/Cu₂O/CuO 기판 제작

크기가 1 cm×1 cm×1 mm인 Cu 기판을 1 μm 알루미늄 분말을 사용하여 표면이 경면이 되도록 연마한 다음 원통형 로에서 Cu₂O가 형성될 수 있는 조건인 300°C(O₂)와 1020°C(air)에서 다양한 시간 동안 산화시켰다. 열적 산화 시간은 300°C(O₂)에서는 1

표 1. 페이스트의 원료분말과 유기물 첨가제.

Table 1. Organic additives and precursor in the paste.

성분	기능	원료분말 및 첨가제	무게비율 (wt%)
결합제	green strength 향상	Ethyl cellulose	3
가소제	성형성 향상	Glycerol	0.8
분산제	계면의 흡착성 조절	Triolein	0.2
용매	유동성	Butyl carbitol + Terpeneol	26
원료분말	초전도형성 반응	Bi-Sr-Ca-O 혼합 분말	70

시간, 5시간, 10시간, 그리고 20시간으로 하였고 1020°C(air)에서는 20 분간과 1 시간으로 하였다. 열처리 후 냉각은 공기 중으로 시편을 집어내는 급냉과 노내에서 식히는 노냉으로 하였다. 산화 막 구조는 XRD를 이용하여 확인하였고 산화 막의 두께는 galvanostatic method와 SEM을 사용하여 측정하였다. 산화 막과 Cu와의 접착력은 산화 후 시편 표면에 충격 또는 전단응력을 가하여 유추하였다.

2.2.2. Cu/Ni 기판 제작

Cu판을 Cu의 공급원으로 이용하여 초전도상을 형성시키기 위한 기판의 제작조건은 본 연구에서 추구하고 있는 다음과 같은 목적에 부합되도록 선정되어야 한다. 첫째는 형성된 초전도 상과 Cu판과의 결합 강도가 강해야 하며 둘째로는 초전도 단일상(Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ 또는 Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀)을 형성시켜야 하고 셋째로 Cu판 위에 형성된 초전도상의 결정 배향이 임계전류밀도를 증가시키는 특정한 방향으로 나열되어야만 한다.

위 세 가지 목적 중 첫 번째인 초전도 상과 Cu판과의 결합 강도 문제는 Cu판을 300°C 산소분위기에서 산화시켜서 Cu판에 접착력이 좋은 얇은 산화막을 형성하여 해결할 수도 있지만 최종적으로 Cu-free 분말을 그 위에 입히고 800°C 이상의 고온에서 열처리할 때 이 온도에서 산화물의 주류를 이루는 CuO가 초전도 형성반응에 참가하여 300°C에서 형성된 산화막이 완충 층으로서의 역할을 못할 가능성이 크다. 따라서 800°C 이상의 고온에서도 견딜 수 있는 완충 층으로 Ag, Au 그리고 Ni와 같은 금속을 Cu판 위에 도금하는 것을 생각할 수 있다. Ag와 Au는 가격 때문에 완충 층으로 적당하지 못하고 Ni는 Cu와 전율고용체를 형성하기 때문에 제 2상을 형성하지도 않고 격자상수도 유사하여 Cu판과의 접착력에는 문제가 없을 것으로 예상할 수 있다. Cu 기판 위에 Ni 완충 층의 형성은 전기영동법을 이용하였고 도금 두께는 2 μm 를 선택하였다.

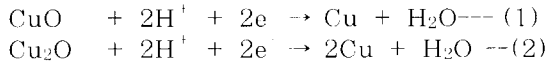
2.3. 열처리 공정

이 후막을 500-600°C에서 수분간 열처리하여 유기물 첨가제의 제거와 구리 산화막을 형성시킨 후, 820°C-880°C의 다양한 분위기(질소, 산소, 공기, 저산소압)에서 수분간 열처리하였다. 가열 및 냉각은 급열 및 급랭하였다. 열처리한 막의 결정구조는 XRD를 이용하여 확인하였고 미세구조는 광학현미경을 이용하였다. 제작된 초전도 후막은 직류4단자법에 의하여 전기적 특성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 동 테이프의 산화막 분석

Cu판을 300°C(O₂)에서 1 시간과 10 시간 산화시킨 산화 층은 Cu와의 접착력이 좋고 두께가 매우 얇아서 투명한 빛깔을 나타내며 이 때의 Cu 테이프의 열처리에 따른 산화층의 구조의 변화를 분석하기 위하여 galvanostatic reduction method로 potential-curve를 측정하였다. Cathode에 일정한 전류를 흘려 금속표면에 존재하는 산화물을 환원시키는 과정에서 cathodic potential-time curve를 측정한 결과 2개의 potential step을 나타내어 2개이 산화층이 있어 CuO/Cu₂O/Cu의 순서로 산화층이 형성되었음을 알 수 있었다. 이 반응에 대응되는 반응식은



Cathode에 전류가 일정하게 유지되므로 그 유지 시간을 측정할 후 아래 식(3)을 이용하여 산화층의 두께를 계산할 수가 있다.

$$\delta = \frac{QV}{nF} = \frac{itV}{nF} \text{-----} (3)$$

- δ : 산화막의 두께 (Å)
- Q : cathodic charge
- V : 산화물의 몰부피
- n : 원자가
- F : Faraday 상수 (96478 C/mol)
- i : 전류밀도 (mA/cm²)
- t : 시간 (sec)

위 식으로부터 Cu₂O의 경우는 δ (Å) = 12.4 × i × t 이고 CuO의 경우는 δ (Å) = 6.4 × i × t이다. 산화 막 두께 측정 실험 시 사용한 전류밀도 i는 0.5 mA/cm²이다. 이 결과로부터 산화 막의 두께를 계산해 보면 표 2에 나타내었다.

표 2. 산소분위기 300℃, 열처리시간에 따른 산화층 두께 변화.

Table 2. Thickness of Cu oxidation layer at 300℃ in O₂.

	전체 산화막	Cu ₂ O	CuO
1 시간 산화 시편	4591 Å	~ 4222 Å	~ 369 Å
10 시간 산화 시편	4163 Å	~ 3443 Å	~ 720 Å

약간의 오차는 있지만 1 시간과 10 시간 산화시킨 시편의 산화 막 두께는 비슷하지만 초전도 형성반응에 참가하는 CuO층이 약간 더 두꺼운 10 시간 산화시킨 시편을 본 실험에서 사용하였다. 이러한 결과는 산화 초기에는 Cu₂O가 성장하다가 어느 정도의 두께에서 포화가 일어나고 그 이상의 시간에서는 CuO가 형성되어 성장하는 것으로 생각된다. 300℃에서 산화시킨 시편에서 Cu와 산화막의 접촉력이 좋은 이유는 산화막의 두께가 얇기 때문에 Cu와 산화 막 계면에서 박리가 일어나는 것보다 산화막이 늘어나서 Cu와의 격자상수 차이를 줄이는 것이 에너지 면에서 안정하기 때문이라 생각한다.

Cu₂O만 형성되는 것으로 알려진 1020℃에서 Cu 판을 20 분간 산화시킨 후 급랭시킨 산화막을 보면 산화막의 표면에 크랙이 발생하고 약간의 충격을 표면에 가했을 때 산화막이 Cu로부터 쉽게 떨어져 나갔다. SEM을 이용하여 산화막의 두께를 측정해 보면 약 수백 μm 정도로서 그 두께가 너무 두꺼워서 Cu와 Cu₂O의 격자상수 차이를 극복하지 못하고 떨어지는 것으로 생각된다. 이상의 결과로부터 Cu-free 전구체인 BSCO분말을 printing할 기판은 동 테이프를 300℃ 흐르는 산소 분위기에서 10 시간 산화시킨 것으로 선정하였다.

3.2. 산화된 동 테이프를 이용한 Bi2212 초전도 후막 제조

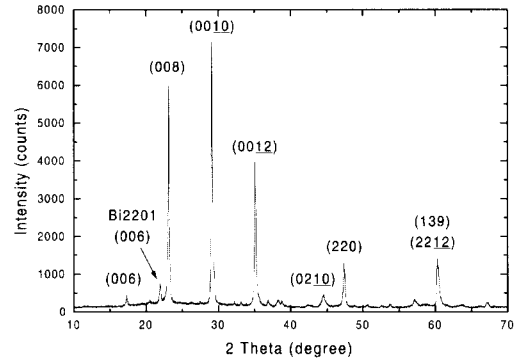


그림 1. 300℃, O₂ 분위기에서 20 시간 산화한 동판 위에 screen printing으로 코팅한 시편을 855℃, 4 분간 열처리한 시편의 X-선 회절실험 결과.

Fig. 1. XRD pattern of the sample screen printed on pre-oxidized Cu plate at 300 °C for 20 h and reacted at 855°C in O₂ for 4 min.

코팅을 한 시편을 여러 열처리 조건에 의하여 제조하여 본 결과, Bi₂Sr₂CaCu₂O₈상을 얻기까지에는 우선적으로 Bi₂SrCuO₆ (이하 Bi2201)상과 CuO 상이 많이 혼재되어 있음을 알았다. 먼저 CuO 상의 출현을 억제시키기 위하여 저산소압의 열처리 분위기와 buffer 층의 두께를 조절하였으며, Bi2201 상의 생성을 억제시키기 위하여 열처리 시간을 늘였다. 그 이유로서는 Bi2212 생성 기구를 고려할 때, 기판과 코팅된 분말 사이에는 액상 반응에 의하여 초전도상을 생성하게 되는 데, 먼저 Bi2201 상이 생성되고 그 후에 Bi2212 상이 생성됨을 알았다. 이는 비정질체로부터 Bi2212상이 결정화되는 과정과 비슷하다(3,4).

그림 1은 300℃, O₂ 분위기에서 20 시간 산화한 동판 위에 Cu-free BSCO 분말을 screen printing으로 100 μm 코팅한 시편을 855℃, 4 분간 열처리한 시편의 X-선 회절실험 결과이다. 그림에서 나타난 바와 같이 CuO나 Cu₂O 피크는 거의 데이터 상에 나타나지 않는 정도의 극 미량으로만 존재한다. 주성분은 Bi2212상이며 (0 0 l) 방향으로 정렬되어 있고 피크 세기의 최대치는 (0 0 10)에서 나타났다. 제 2 상으로는 Bi2201이며 비량이지만 (0 0 l) 방향으로 정렬되어 있다. 제조된 막의 초전도 특성을 그림 2에 나타내었다. Bi2212 초전도상이 80 K에서 초전도 전이온도를 나타내나 약 60 K 정도의 전이온도를 나타내고 있다.

3.3. Cu/Ni 테이프를 이용한 Bi2212 초전도 후막 제조

동 테이프의 빠른 산화력으로 인하여 산화동의 양 조절과 초전도 후막 형성의 재현성을 높이기 위하여 동 테이프가 산화하는 속도를 억제하기 위하여 산화 처리되지 않은 상태의 동 테이프 표면에 Ni을 코팅하여 그 위에 BSCO 전구체 액을 screen printing하는 방법을 시도하였다. 여기서 Ni의 역할은 가열 및 냉각 시 초전도체와의 계면에서 열응력 발생을 최소화하고 동판의 표면에 피막형태로 도포되어 있으므로 올라오

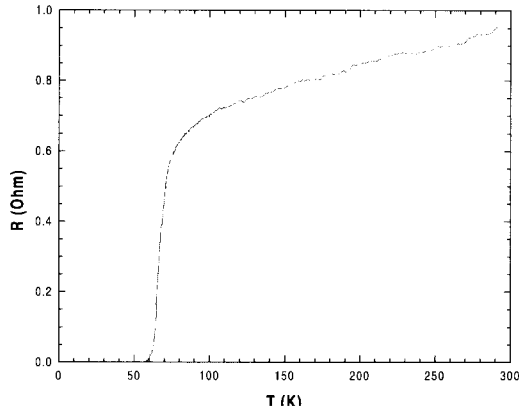


그림 2. 동판 위에 screen printing으로 코팅한 시편을 O₂ 분위기에서 855°C, 4 분간 열처리한 시편의 직류4단자법에 의한 전기적 특성 결과.
Fig. 2. Electric resistance(ohm) vs temperature(K) for the sample screen printed on Cu plate and annealed at 855°C for 4 min in O₂.

는 Cu의 양을 줄여서 반응시간을 연장하여 충분히 열처리 공정을 조절할 수 있도록 한다.

또한 Ni 피막을 덜 산화시키고 Cu의 산화량을 조절하기 위하여 Ni 피막을 사용한 시료들은 고온 열처리 시 12N₂ + O₂의 분위기 내에서 하였다. 그림 3은 동판의 표면에 Ni를 코팅하여 855°C, 12N₂ + O₂ 분위기에서 30 분간 열처리 후 급랭한 시료에 대한 X-선 회절실험 결과이다. 여기서 주성분은 Bi2201이고 제 2상은 Bi2212이다. 이 시료 역시 (0 0 l) 피크가 발달된 것으로부터 c-축이 동판에 수직인 방향으로 성장한 것을 알 수 있다. 실험 데이터에 CuO 피크가 존재하고 Bi2201상이 주성분인 것으로부터 표면으로 올라와서 산화된 Cu가 아직 완전히 반응하지 않은 것으로 생각하여 같은 조건에서 반응시간을 점차로 늘렸다. 반응시간이 35 분간인 시료의 X-선 실험 결과를 그림 4에 나타내었다. CuO에 해당하는 피크는 확인하기 어려울 정도로 작아졌고 30 분간 열처리의 주성분이었던 Bi2201이 여기서는 제 2상으로

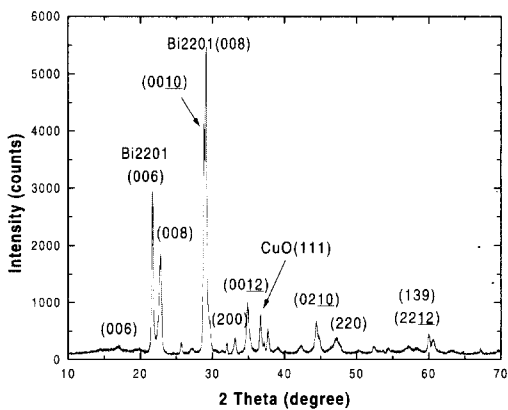


그림 3. Ni을 도금한 동판 위에 screen printing으로 코팅한 시편을 12N₂ + O₂ 분위기에서 855°C, 30 분간 열처리한 시편의 X-선 회절실험 결과.
Fig. 3. XRD pattern of the sample screen printed on Ni coated Cu plate and reacted at 855°C in 12N₂ + O₂ for 30 min.

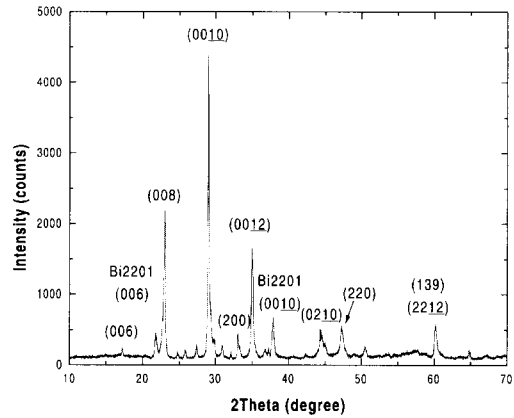


그림 4. Ni을 도금한 동판 위에 screen printing으로 코팅한 시편을 12N₂ + O₂ 분위기에서 855°C, 35 분간 열처리한 시편의 X-선 회절실험 결과.
Fig. 4. XRD pattern of the sample screen printed on Ni coated Cu plate and reacted at 855°C in 12N₂ + O₂ for 35 min.

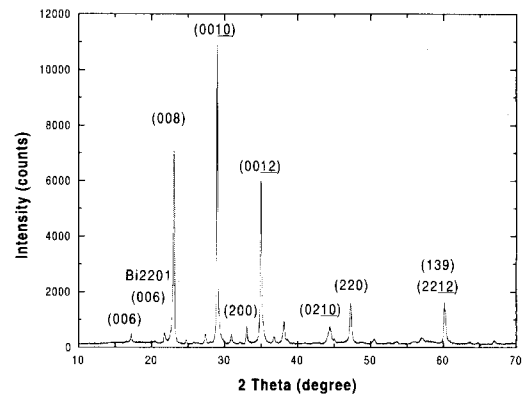


그림 5. Ni을 도금한 동판 위에 screen printing으로 코팅한 시편을 12N₂ + O₂ 분위기에서 855°C, 40 분간 열처리한 시편의 X-선 회절실험 결과.
Fig. 5. XRD pattern of the sample screen printed on Ni coated Cu plate and reacted at 855°C in 12N₂ + O₂ for 40 min.

작아졌다. 그러나 아직 Bi2201 피크가 어느 정도 크므로 이를 좀 더 줄이기 위하여 열처리 시간을 40 분간으로 늘렸다(그림 5). 표면의 X-선 회절 분석 결과로 시편은 완벽한 단성분의 Bi2212 상은 아니나 비교적 잘 배향되어 있고 대부분이 Bi2212 상임을 알 수 있다.

그림 5에 나타낸 시편의 직류4단자법에 의한 전기적 특성 결과를 그림 6에 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이 초전도 전이 온도가 약 60 K 정도로 Bi2212 상의 초전도 전이 온도 80 K에는 미치지 못하나 초전도체의 특성인 전기저항이 영이 되는 것을 확인할 수 있었다.

3.4. 산화시키지 않은 Cu 테이프를 이용한 Bi계 초전도 후막 제조

그림 7은 산화시키지 않은 Cu 테이프 위에 BSCO 혼합 분말을 1회(약 25 μm) 인쇄한 후막을 820°C에

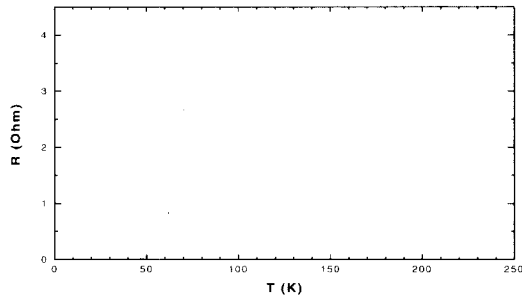


그림 6. Ni을 도금한 동판 위에 screen printing으로 코팅한 시편을 $12N_2 + O_2$ 분위기에서 $855^\circ C$, 40 분간 열처리한 시편의 직류4단자법에 의한 전기적 특성 결과.

Fig. 6. Electric resistance(ohm) vs temperature (K) for the sample screen printed on Ni coated Cu plate and annealed at $855^\circ C$ for 40 min in $12N_2 + O_2$.

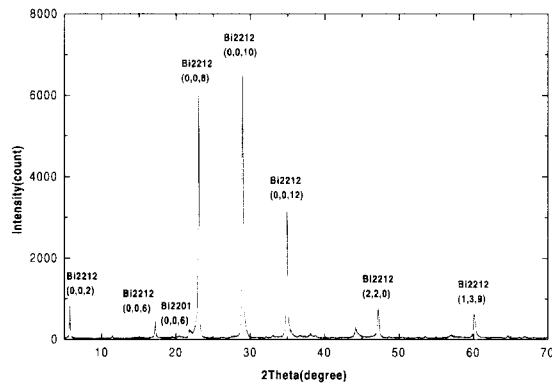


그림 7. 동판 위에 screen printing으로 코팅한 시편을 공기 중, $820^\circ C$ 에서 1 분간 열처리 후 다시 $870^\circ C$ 에서 50초간 이어 $830^\circ C$ 에서 3 분간 열처리한 시편의 X-선 회절실험 결과.

Fig. 7. XRD pattern of the sample screen printed on Cu plate and reacted at $820^\circ C$ for 1 min \rightarrow $870^\circ C$ for 50 sec \rightarrow $830^\circ C$ for 3 min in air.

서 1분간 열처리 한 다음 $870^\circ C$, 공기 분위기에서 50초간 열처리한 후, $830^\circ C$ 에서 3분간 열처리한 시편의 X-선 회절실험 결과이다. $820^\circ C$ 에서 1차로 1분간 열처리하는 것은 전구체 분말 내의 탄산염(carbonate)을 분해시키고 인쇄한 후막과 반응할 Cu 산화층을 형성시키기 위한 것이다. $830^\circ C$ 에서 3분간 3차 열처리하는 것은 $870^\circ C$ 에서 2차 열처리 후 잔류하고 있는 액상을 초전도 상으로 변태시키기 위한 것이다.

그림 7에서 나타난 바와 같이 CuO나 Cu_2O 피크는 거의 데이터 상에 나타나지 않는 정도의 극 미량으로만 존재하고 있음을 알 수 있다. 주성분은 Bi2212 상으로서 (0 0 l) 방향으로 정렬되어 있고 제 2상으로는 소량의 Bi2201상이 존재하고 있다. 그림 8은 그림 7의 결과를 나타냈던 시편의 주사형 전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰한 표면 미세조직이다. Bi2212 상의 미세조직이 (0 0 l) 방향으로 잘 정렬

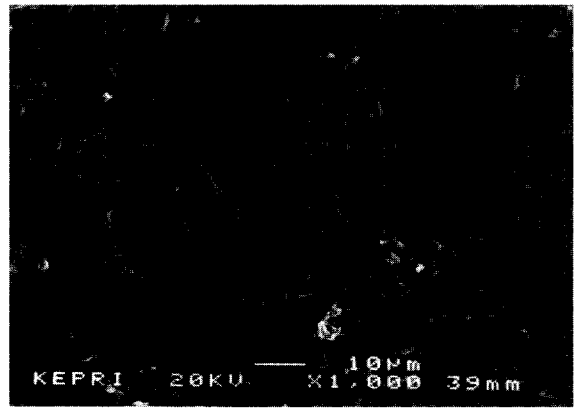


그림 8. 동판 위에 screen printing으로 코팅하여 공기 중, $820^\circ C$ 에서 1 분간 열처리 후 다시 $870^\circ C$ 에서 50초간 이어 $830^\circ C$ 에서 3 분간 열처리한 시편표면의 주사형전자현미경 미세조직 사진.

Fig. 8. SEM image for the surface of the sample screen printed on Cu plate and annealed at $820^\circ C$ for 1 min \rightarrow $870^\circ C$ for 50 sec \rightarrow $830^\circ C$ for 3 min in air.

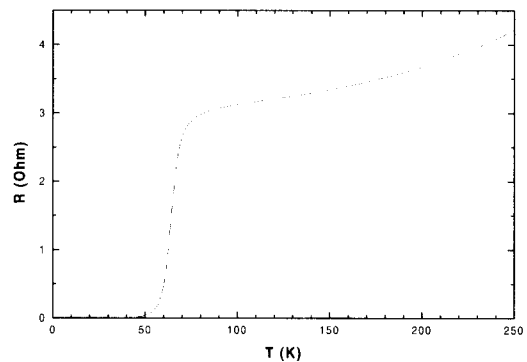


그림 9. 동판 위에 screen printing으로 코팅하여 공기 중, $820^\circ C$ 에서 1 분간 열처리 후 다시 $870^\circ C$ 에서 50초간 이어 $830^\circ C$ 에서 3 분간 열처리한 시편의 직류4단자법에 의한 전기적 특성 결과.

Fig. 9. Electric resistance(ohm) vs temperature(K) for the sample screen printed on Cu plate and annealed at $820^\circ C$ for 1 min \rightarrow $870^\circ C$ for 50 sec \rightarrow $830^\circ C$ for 3 min in air.

되어 있고 XRD 결과와 일치하는 것을 알 수 있다.

그림 9는 그림 8 시편의 온도-저항 그래프이다. 임계온도는 약 74 K 정도에서 시작하고 70 K 아래에서 저항감소가 완만해 지는 것은 소량의 Bi2201상의 영향인 것으로 사료된다.

Cu 기판 위에 Cu-free 전구체인 BSCO 분말을 후막으로 입혀서 고온에서 열처리하여 초전도 막을 형성시키는 본 실험은 Cu 기판의 산화로 형성된 CuO가 BSCO 분말과 반응하여 초전도 상을 형성하는 것이다. 따라서 잘 배향된 Bi2212 초전도 단상을 성공적으로 제조하기 위해서는 전구체 분말의 조성, 가열속도, 열처리온도, 열처리시간, 후막의 두께 그리고 분위기와 같은 조건을 잘 조합하여 최적의 조건을 도출해 내야한다. 그러나 실험적으로 이러한 최적의 조건을 찾는 것은 경우의 수가 너무 많기 때문에 현실적으로

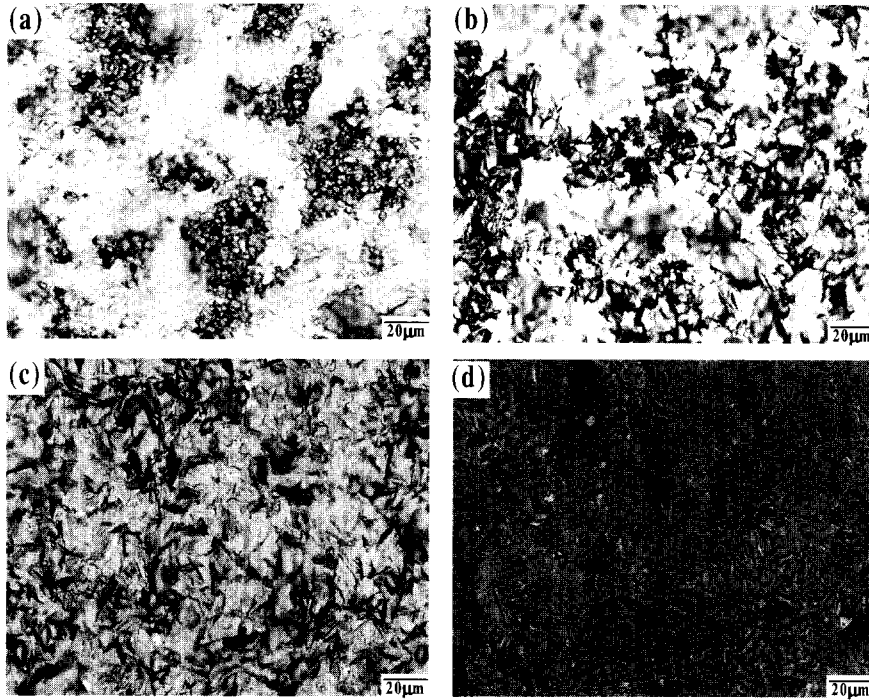


그림 10. Cu 테이프에 BSCO 하소분말을 인쇄한 후막을 550°C에서 5분간 열처리한 다음 870°C 공기 중에서 (a) 35 초, (b) 40 초, (c) 45 초, (d) 50 초 동안 열처리한 시편 표면의 광학현미경의 미세조직 사진.

Fig. 10. Optical image for the surface of the sample screen printed with BSCO calcination powder on Cu plate and heat-treated at 550°C for 5 min → 870°C for (a) 35 sec, (b) 40 sec, (c) 45 sec, and (d) 50 sec in air.

불가능하다. 따라서 각 조건이 초전도 형성반응에 끼치는 영향을 파악하고 초전도 상이 어떻게 형성되는지를 분석하는 것이 최적의 조건을 찾는 첫 단계라고 할 수 있다.

막 표면의 미세조직이 결정학적 c-축으로 잘 배향된 초전도 상을 얻기 위한 필요조건은 초전도 형성 반응이 액상이 존재하는 상태에서 진행되어야 한다는 것이다. 이러한 관점에서 전구체 분말 내의 Bi는 액상형성을 촉진시키는 역할을 한다. 열처리온도가 높을수록 액상형성이 용이하겠지만 Bi-free 상 즉 Sr-Ca-Cu-산화물과 같은 원하지 않는 상들이 형성될 가능성이 높고 Cu 기판이 과도하게 산화되는 경향이 있다. 가열속도는 빠를수록 원하는 온도까지 가열되는 동안 중간상의 형성을 최대한 피할 수 있다. 후막의 두께에 따른 변화는 일정한 열처리 온도에서 후막이 두꺼워질수록 반응양상이 매우 달라진다. 구리 기판 위에 전구체 분말을 1-4회 인쇄한 후막을 공기 중 870°C에서 열처리해보면 1회 인쇄한 후막은 특정한 열처리시간에서 표면이 c-축으로 잘 배향된 Bi2212막을 얻었지만 인쇄 회수가 증가할수록 Bi2212상이 형성되지 않고 액상과 다양한 제2상이 공존하는 반응양상을 보였다. 이러한 반응양상에 대한 해석은 현재 진행 중이다. 열처리 분위기가 초전도 형성반응에 끼치는 영향이 아직까지 정확하게 밝혀지지는 않았지만 산소압이 높을수록 부분용융온도가 높아지고 Cu의 과도한 산화로 인하여 짧은 열처리에도 CuO가 막 표면에 형성되는 단점이 있다.

본 연구에서 채택한 Cu 테이프와 BSCO 전구체 분말의 부분 용융에 의한 Bi2212 초전도 상 형성반응은 지금까지 연구된 바가 없기 때문에 초전도 상이 형성되는지의 여부는 물론이고 그 반응기구도 밝혀진 것이 없다. 특히 열처리가 진행됨에 따라 산소의 계속적인 공급으로 인하여 Cu 기판의 산화가 지속적으로 일어나기 때문에 막의 총 조성이 변한다는 사실이 초전도 상의 형성기구를 연구하는데 어려움을 준다.

본 논문에서는 일정한 열처리 온도에서 열처리 시간에 따라 Bi2212 초전도 상이 형성되는 과정을 표면 미세조직 결과를 기초로 현재까지 연구된 초전도 반응양상만을 소개하도록 하겠다. 실험에 사용한 전구체 분말은 열처리 중에 CaCO₃와 SrCO₃의 탄산염이 분해할 때 발생하는 CO₂ 가스에 의한 영향을 제거하기 위하여 BSCO 혼합분말을 800°C에서 48시간 하소한 다음 분쇄한 분말을 사용하였다. 그림 10(a)-(d)는 Cu 테이프에 BSCO 하소분말을 1회 인쇄한 후막을 550°C에서 5분간 열처리한 다음 870°C 공기 중에서 35-50초 동안 열처리한 시편의 표면미세조직 변화를 보여주는 사진이다. 550°C에서 5분간 열처리한 이유는 Cu 기판 위에 인쇄한 paste내에 존재하는 결합제를 제거하고 2차 열처리 시에 인쇄된 Cu-free 전구체인 BSCO 하소분말과 초전도 형성반응을 일으킬 구리산화층을 형성시키기 위함이다. 그림 10(a)는 870°C에서 35초간 열처리한 표면미세조직으로서 부분용융이 일어나고 있음을 알 수 있다. 그림 10(b)에서 보듯이 40초간 열처리하면 액상과 침엽수 모양의 제 2

상 그리고 아직 표면 수직방향이 결정학적 c방향으로 배향되지 않은 Bi2212상이 혼재되어 있고 그림 10(c)에서 보듯이 45초간 열처리하면 최소한 표면부에서는 침엽수모양의 제 2상과 액상이 사라지고 아직 배향되지 않은 Bi2212상이 주류를 이루고 있다. 50초 동안 열처리하면 그림 10(d)에서 보듯이 표면 수직방향이 결정학적 c방향으로 완벽하게 배향된 Bi2212상이 형성되는 것을 관찰 할 수 있었다.

부분용융이 일어날 때 존재하는 것으로 생각되는 상으로는 그림 12 액상, Bi-free 상, Cu-rich 상이며 열처리시간이 증가하면 핵형성 위치를 정확히 알 수는 없지만 Bi2212상이 핵생성하여 성장하기 시작한다. 액상의 정확한 조성은 알 수 없지만 부분용융이 진행되고 있는 시편을 급랭한 다음 XRD 분석을 해 보았더니 c-축으로 완벽하게 배향된 Bi2201 상의 피크와 일치하였다. Bi2201 상은 넓은 온도 범위에 걸쳐서 안정할 수 있는 Bi, Sr 그리고 Ca의 조성범위가 크다고 알려져 있기 때문에 [5] 액상의 조성은 저온에서 Bi2201 상이 안정할 수 있는 조성 범위 내에 있을 것으로 생각된다. 후막의 표면이 c축으로 배향된 Bi2212 초전도 상이 형성되는 원인은 아직까지 명확하게 밝혀지지 않았지만 그림 10(d)의 50초간 열처리한 시편의 단면을 분석해본 결과 표면을 덮고 있는 Bi2212상 밑으로 액상과 구리 산화물 그리고 제 2상들이 존재하고 있음을 확인할 수 있었다. 이것은 Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀에 Ca 대신 Cd 원소를 첨가하여 생성된 초전도 상이 어떻게 배향되는 가를 연구한 결과 [3]와 비슷한 측면에서 고려하여 보면 일단 액상반응으로부터 생성된 Bi2212 초전도상은 배향되지 않고 불규칙적으로 성장하여 card-house 구조라 불리우는 아주 공극이 많은 구조로 형성된다. 이 공극이 많은 card-house 구조는 기반에 생성된 액상에 의하여 무너지게 되어 기관 위에 배향된 구조로 재배열하게 되고 생성된 액상이 냉각에 의하여 응고된다고 하더라도 이미 모체(matrix)가 치밀하고 배향된 구조를 형성하고 있기 때문에 응고 시 불규칙한 구조를 형성하기 보다는 배향된 구조의 배열에 따라 응고되는 것이 구조학적으로 쉬우므로 배향된 구조가 형성되게 된다. 이 결과를 미루어 고찰하면, 얇은 판상형태의 Bi2212상이 표면에서 random한 형태로 액상과 공존하다가 액상의 표면장력에 의하여 배향이 되거나 액상과 wetting되지 않아서 판상의 초전도 상이 액상 위에 떠서 배향되는 것으로 사료된다. 이러한 성장 양상에 대한 자세한 원인 및 기구는 현재 연구 진행 중이다.

4. 결 론

금속피복재로서 비싼 은 대신 동을 사용하기 위한 기초 연구로서 동 테이프 위에 buffer 층으로 산화동 층이나 Ni 층을 만들고 그 위에 Cu-free 전구체인 BSCO 분말을 screen printing 법으로 코팅한 후 열처리 공정에 의하여 c축으로 배향된 초전도막 제조에 성공하였다.

초전도상이 형성되기까지 기관과 코팅 분말사이에서 액상반응을 통하여 Bi2201 상이 생성되고 Bi2212 상이 생성됨을 알았다.

산화시키지 않은 Cu 테이프 위에도 BSCO 전구체 분말을 screen printing 하여 열처리함으로써 결정학적 c-축으로 배향된 초전도 막을 제조하였다. 그러나 전구체 분말의 조성, 가열속도, 열처리온도, 열처리시간, 후막의 두께 그리고 분위기와 같은 열처리 변수들

이 많아서 실험적으로 잘 정렬된 초전도 단상을 얻기 위한 최적의 조건을 찾는 것은 현실적으로 어려움이 많다. 표면 미세조직상의 특징적인 점은 배향된 Bi2212 상의 형성이 액상과 random한 배향의 Bi2212가 표면에 공존하는 과정을 거쳐서 이루어진다는 결과로부터 비정질체가 결정화되고 Bi2212 상의 불규칙한 결정성장 후 액상 생성에 따른 배향된 구조를 갖는 결과와 아주 유사한 배향 절차를 갖게 된다는 것을 알았다. 이러한 실험적 사실을 바탕으로 열처리 조건이 초전도 형성반응에 끼치는 영향을 파악하고 초전도 상이 어떻게 형성되는 지를 분석한다면 잘 배향된 Bi2212 단상을 얻을 수 있는 최적의 조건을 찾을 수 있을 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

- [1] Gerry George, "Detroit Edison to Install Superconducting Cable." Transmission & Distribution World, Vol. 51, No. 1, pp.40-42, 1999.
- [2] J.M. Yoo, J.W. Ko, and H.S. Chung, Submitted to Physica C.
- [3] 한영희, 성태현, 한상철, 이준성, 정상진, "Bi계 초전도 후막의 배향과정에 CdO 첨가의 영향," 한국 초전도·저온공학회 제1회 학술대회 논문집, pp.47-50, 1999.
- [4] 한영희, 성태현, 한상철, 이준성, 정상진, "Bi-Sr-Ca-Cu-O 비정질체의 체적변화에 따른 결정화 과정 연구," 한국초전도·저온공학회 제1회 학술대회 논문집, pp.51-53, 1999.
- [5] K.Schulze, P.Majewski, B.Hettich, and G.Petzow, "Phase Equilibria in the System Bi₂O₃-SrO-CaO-CuO with Emphasis on the High-T_c Superconducting Compounds," Z. Metallkde. 81, pp. 836-842, 1990.

저 자 소개

성태현(成台鉉)

1959년 10월9일 생, 1982년 한양대학교 공대 무기재료공학과 졸업. 1987년 동 대학원 무기재료공학과 졸업(공학석사), 1991년 동경공업대학 재료과학 전공(공학박사), 1991-92년 ISTEK 근무, 1992-95년 MIT Post. Doc., 현재 한국전력공사 전력연구원 책임연구원.



한상철(韓相哲)

1966년 3월26일 생, 1987년 고려대학교 공대 금속공학과 졸업, 1990년 KAIST 재료공학과 졸업(공학석사), 1995년 KAIST 재료공학과 졸업(공학박사), 현재 한국전력공사 전력연구원 선임연구원.





한영희(韓榮熙)

1965년 8월 1일 생, 1988년 서울대학교 공대 무기재료학과 졸업, 1990년 동 대학원 무기재료학과 졸업(공학석사), 현재 한국전력공사 전력연구원 선임연구원.



이준성(李俊誠)

1972년 2월 14일 생, 1995년 포항공과대학교 물리학과 졸업, 1997년 동 대학원 물리학과 졸업(이학석사), 현재 한국전력공사 전력연구원 일반연구원.



최희락(崔僖洛)

1963년 5월 14일 생, 1985년 한양대학교 공대 재료공학과 졸업, 1992년 동경공업대학교 재료과학전공(공학석사), 1995년 동경공업대학 재료과학 전공(공학박사), 1995년 KIST 세라믹 공정센터 Brain Pool 연구원, 현재 부경대학교 재료공학과 조교수.