

## Cu-free 전구체를 이용한 동 테이프 위의 Bi2212 초전도 후막의 급속 제조

### Rapid Fabrication of Bi2212 Superconducting Films on Cu Tape with Cu-free Precursor

한상철, 성태현, 한영희, 이준성, 김상준

(Sang-Chul Han, Tae-Hyun Sung, Young-Hee Han, and Sang-Jun Kim)

대전광역시 유성구 문지동 103-16, 한전전력연구원 전력계통연구실

#### Abstract

A Well oriented  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  (Bi2212) superconductor thick films were formed successfully on a copper substrate by liquid reaction between a Cu-free precursor and Cu tape using method in which Cu-free BSCO powder mixture was printed on copper plate and heat-treated. And we examined the mechanism for the rapid formation of Bi2212 superconducting films from observing the surface microstructure with heat-treatment time. At heat-treatment temperature, the printing layer partially melt by reacting with CuO of the oxidizing copper plate, and the nonsuperconducting phases present in the melt are typically Bi-free phases and Cu-free phases. Following the partial melting, the  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  superconducting phase is formed at Bi-free phase/liquid interface by nucleation and grows. It was confirmed that the phase colony from the phase diagram of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -(SrO+CaO)/2-CuO system is similar to the observed result.

**Key Words(중요용어):** Bi-system superconductor, copper tape, rapid processing, partial melting, Cu-free precursor

#### 1. 서론

고온초전도 기술의 응용 분야 중 송전선, 초전도 자석, 에너지 저장 장치 등의 선재 및 벌크를 이용한 부분은 박막 분야에 비하여 규모가 대규모이며, 파급효과가 크기 때문에 많은 관심과 연구가 이루어지고 있다.[1,2] 이 중에서 실용화 단계에 있어서 선재 개발은 가장 중요한 핵심 기술 중에 하나이다. 초전도 선재의 성공적 실용화를 위해서는 고임계 전류밀도와 훌륭한 기계적 신뢰성을 갖는 장선재와 저렴한 제작비용을 만족해야만 한다. 초전도체 중 Bi계 초전도체는 수분에 강하며, 고유 결정 구조와 재료 특성상 선재화하기 쉽다는 장점을 이용하여 현재 km급의 선재가 개발되고 있고 국내·외에서도 Ag나 Ag합금을 피복재로 하는 powder in tube(PIT)법을 이용하여 양질의 초전도 선재를 개발 중에 있다[3]. 그러나 은피복을 사용한 PIT법은 수 차례의 압연과 수십 시간의 열처리공정을 거쳐

야 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 압연 과정을 생략하기 위하여 용융응고반응을 이용하여 초전도 후막을 제조하였다. Cu를 피복재로 사용하기 위해선 초전도 선재를 제조하기 위한 열처리 시에 Cu가 산화되는 문제를 해결해야만 한다. 이에 대한 해결방법은 산화되는 CuO를 초전도 합성에 필요한 성분인 CuO의 공급원으로 이용하는 것이다. 즉, Cu 기판 위에 Cu-free Bi-Sr-Ca-O 혼합분말을 입혀서 열처리하여 초전도 후막을 합성하는 방법이다. Bi-Sr-Ca-Cu-O 계에 대한 정확한 상태도가 아직까지 정립되지 않았고 시간에 따라 Cu 기판의 계속적인 산화로 인하여 후막의 CuO 조성이 변하고

있는 상황이 때문에 잘 배향된 초전도 단상 조직을 얻기 위한 조건을 찾기는 쉽지 않다. 본 논문에서는 현재까지 연구된 열처리조건과 표면미세조직 및 초전도특성을 언급하고 짧은 열처리시간 안에 결정학적 c-축으로 잘 배향된  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8(\text{Bi}2212)$  초전도 후막이 형성되는 과정을 일정한 열처리온도에서 열처리시간에 따른 표면미세조직의 변화를 관찰하여 분석하였다.

## 2. 실험방법

크기가  $1\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 1\text{ mm}$ 인 Cu 기판을  $1\ \mu\text{m}$  알루미늄 분말을 사용하여 표면이 경면이 되도록 연마하였다. 원료분말은  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  분말을  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_1\text{Ca}_1\text{O}_z$ (이하 BSCO)의 조성( $x=0, 0.5, 0.7$ )이 되도록 측량한 후 planetary mill을 이용하여 분쇄 및 혼합하여 준비하였다. 준비된 원료분말과 유기물 첨가제를 적당한 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 1회 프린팅 하였다. 한번 프린팅 했을 때 후막의 두께는 약  $20\text{-}25\ \mu\text{m}$  정도였다. 이 후막을  $820^\circ\text{C}$ - $880^\circ\text{C}$ , 공기 중에서 다양한 시간동안 열처리하였다. 가열 및 냉각은 급열 및 급냉하였다. 열처리 후막의 결정구조는 XRD를 이용하여 확인하였고 미세구조는 광학현미경을 이용하였으며 cryocooler를 사용하여 임계온도를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 Cu 기판에  $\text{Bi} : \text{Sr} : \text{Ca} = 1.5 : 1 : 1$ 인 전구체 분말을 1회(약  $25\ \mu\text{m}$ ) 프린팅하여  $845^\circ\text{C}$ , 공기중에서 50초간 열처리한 시편의 표면 미세조직이다. 그림 2는 그림 3의 미세구조를 갖는 시편의 온도-저항 그래프로서 임계온도는  $76\text{ K}$ 이다.

이와 같이 1분 이내에 미세구조가 c-축으로 잘 배향된 Bi-2212 초전도 상이 형성되는 결과는 기존의 기판 위에 Bi-2212 초전도 분말을 입힌 다음 부분용융을 이용하여 수 시간에 걸쳐서 열처리하는 것과 비교하면 경이로운 결과이다.

막 표면의 미세조직이 결정학적 c-축으로 잘 배향되고 단상의 초전도 상을 얻기 위한 필요조건은 초전도 형성 반응이 액상이 존재하는 상태에서 진행되어야 하고 적절한 양의 액상이 존재해야 한다는 것이다. 이러한 관점에서 전구체 분말 내의 Bi는 액상형성의 용이성에 영향을 끼친다. 열처리온도가 높을수록 액상형성이 용이하겠지만 Bi-free 상과 같은 원하지 않는 상들이 형성될 가능성이 높고

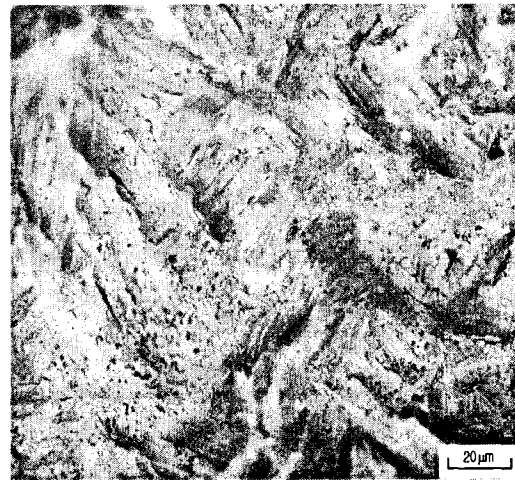


Fig. 1. SEM image for the surface of  $\text{Cu}/\text{Bi}_{1.5}\text{SrCaO}_x$  mixture powder heat-treated at  $845^\circ\text{C}$  for 50 sec in air.

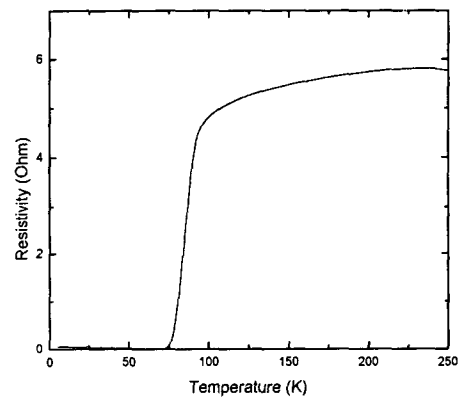


Fig. 2. Electric resistance vs Temperature graph of  $\text{Cu}/\text{Bi}_{1.5}\text{SrCaO}_x$  mixture powder heat-treated at  $845^\circ\text{C}$  for 50 sec in air.

Cu 기판이 과도하게 산화되는 경향이 있다. 또한 전구체분말 내에 Bi 양이 많으면 미세조직이 결정학적 c-축으로 잘 배향된 Bi-2212 초전도 상을 얻기는 용이하지만 잔류액상이 남아 있는 문제점이 있어서 Bi2212 단상을 얻기가 힘들다. Bi 양이 적으면 중간 반응과정에서 액상량이 적기 때문에 배향된 초전도 후막을 얻기 힘들뿐만 아니라 초전도 형성 반응도 매우 느려져서 구리 기판의 과도한 산화문제가 발생하게 된다.

Bi2212 초전도 상이 형성되고 빠르게 성장하는 과정은 다음과 같이 설명될 수 있다. 구리 기판 위에 프린팅 된 Cu 없는 전구체 분말이 용융되기 위

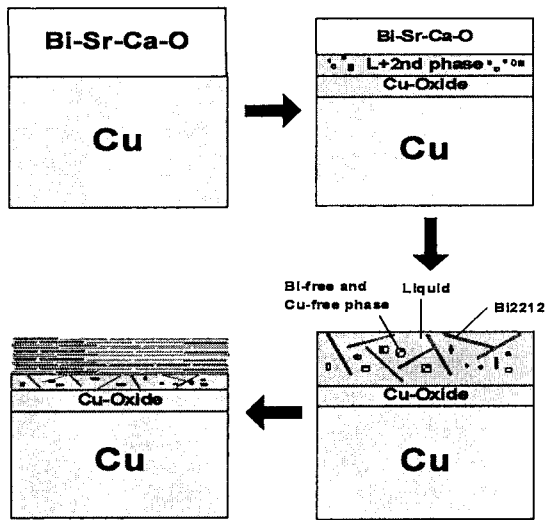


Fig. 3 . Schematic diagram of Bi2212 superconductor formation reaction with heat-treatment time

해선 CuO 성분을 공급받아야만 한다. CuO 성분은 열처리 초기에 다공성의 프린팅 층을 통한 산소 공급에 의해서 구리 기판이 산화되어 형성되고 동시에 CuO 층과 접촉하고 있는 전구체 분말이 CuO를 공급받아서 부분용융이 일어나기 시작한다(그림 3). 부분용융이 일어날 때 존재하는 상들은 Bi-rich 액상, Bi-free 상, Cu-free 상 그리고 Ca가 과다하게 첨가되었기 때문에 CaO가 존재할 것으로 추측된다. 구리 기판의 산화로 CuO를 공급받고 전구체 분말로서 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, 그리고 SrCO<sub>3</sub>를 사용하는 본 연구에서는 정해진 온도에서 일정 시간동안 열처리하여 c-축으로 잘 배향된 Bi2212 초전도 상이 빠르

게 형성되는 과정을 설명하기 위해선 두 가지 변수를 고려해야 한다. 첫 번째는 부분용융 후에도 CuO가 계속 공급되기 때문에 구리 기판 위의 부분용융막의 총조성이 CuO가 증가하는 방향으로 변한다는 것이고 두 번째는 열처리 초기에 CuO와 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 반응하여 국부적으로 용융이 일어날 때 전구체 분말 내의 CaCO<sub>3</sub>와 SrCO<sub>3</sub>가 급격하게 액상 내로 용해되면서 카보네이트가 분해되어 짧은 시간 안에 다량의 액상형성을 가능하게 해 줄 수 있다는 점이다. 이 이후의 상군의 변화는 상태도로부터 유추할 수 있다.

그림 4는 850℃, 공기 중에서 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(SrO+CaO)/2-CuO 계의 상태도이다[4]. 상태도에서 보는 바와 같이 혼합 전구체 분말(Bi<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>) 내의 Bi 양이 2~1.3인(2:점선, 1.5:1점쇄선, 1.3:2점쇄선) 경우 CuO의 양이 적을 때에는 Cu-free 상 + (Sr,Ca)O + 액상이었다가 CuO의 양이 증가하면 Bi-free 상과 Bi2212 상이 나타났다가 CuO 양이 더욱 증가하면 CuO + Bi2223 + 액상이 공존하는 상태에 도달하게 된다. 그러나 Bi2223 상은 형성속도가 매우 느리기 때문에 본 실험과 같이 열처리 시간이 짧은 경우에는 CuO + Bi2212 + 액상이 공존하는 준 안정상태를 유지할 것이다. 본 실험에서 CuO 양의 증가는 일정한 온도에서 열처리 시간의 증가와 같게 생각할 수 있다. 실험 조성 영역에서 최종적인 상 집단은 같지만 전구체 분말 내의 Bi 조성에 따라서 집단 내의 각상의 상대적인 양은 상태에서 지렛대 법칙으로 유추할 수 있듯이 매우 다르다. 이러한 유추는 Bi의 양이 줄어들수록 잔류하는 액상과 제 2상이 줄어드는 결과와 일치한다.

그림 5의 (a)-(d)는 Cu 기판에 Bi : Sr : Ca =

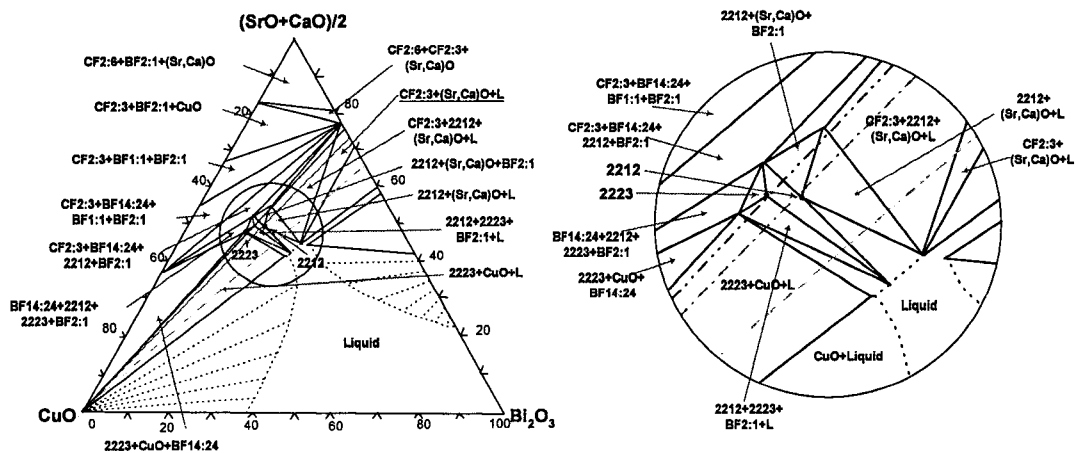


Fig. 4. The phase diagram of the (SrO+CaO)/2-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO section through the system Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SrO-CaO-CuO at 850℃ in air

1.5 : 1 : 1인 전구체 분말을 2회(약 50  $\mu\text{m}$ ) 프린팅 하여 850 $^{\circ}\text{C}$ , 공기중에서 40, 45, 50, 그리고 55초간 열처리한 시편의 표면 미세조직이다. 850 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리한 이유는 그 온도에서 알려진 상태도와 비교하기 위해서이고 2회 인쇄한 이유는 액상량 증가로 상변화 관찰이 용이하기 때문이다. 40초간 열처리한 시편은 액상과 제 2상(Cu-free상, (Ca,Sr)O상)으로 구성되어 있고 45초에서 Bi2212상이 핵형성되기 시작하여 성장하기 시작한다. 55초간 열처리하면 후막 표면 전체는 Bi2212상으로 덮히게 된다. 이와 같은 상변화는 상태도에서 CuO 조성변화에 따른 상변화와 유사하다.

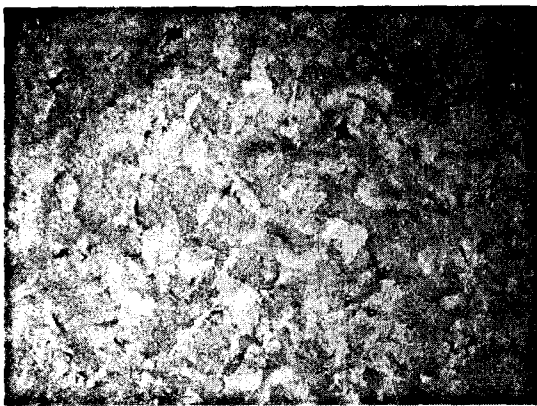
#### 4. 결론

Cu 기판 위에 Cu 없는 Bi : Sr : Ca = 1.5 : 1 : 1인 전구체 혼합분말을 인쇄한 다음 열처리하여 임계온도가 76 K인 Bi2212 초전도 후막을 성공적으로

제조하였다. 열처리시간 1분 안에 초전도 후막이 제조될 수 있는 것은 부분용융상태를 거치기 때문이다. 상태도서 유추한 상변화와 850 $^{\circ}\text{C}$ , 공기중에서 40-55초간 열처리한 시편의 시간에 따른 상변화가 거의 일치하는 것을 알 수 있었다.

#### 참고문헌

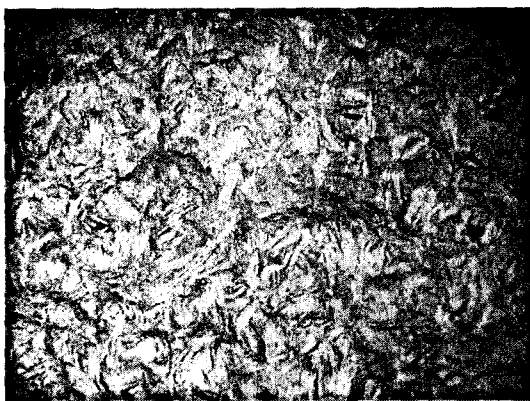
1. R. Hawsey and J. Daley, JOM, **47** (1995) 56.
2. W. E. Brockenborough and A. P. Malozemoff, JOM, **47** (1995) 59
3. J.M. Yoo, J.W. Ko, and H.S. Chung, Submitted to Physica C.
4. P. Majewski, "Phase diagram studies in the system Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O-Ag" Supercond. Sci. Technol., **10** (1997) 453.



(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 5. Optical image for the surface of Cu/Bi<sub>1.5</sub>SrCaO<sub>x</sub> mixture powder heat-treated at 850 $^{\circ}\text{C}$  for (a) 40 sec, (b) 45 sec, (c) 50 sec, and (d) 55 sec in air. ( $\times 200$ )