

소결 후 열처리 조건이 Bi(Pb)SrCaCuO 계 초전도 특성에 미치는 영향

Influence of Firing Conditions after Sintering Treatment
on Superconducting Characteristics of Bi(Pb)SrCaCuO System

박 용 필* · 이 성 우* · 이 준 웅*

Yong-Pil Park · Sung-Woo Lee · Joon-Ung Lee

요 약

소결 후 냉각 및 Annealing이 Bi(Pb)SrCaCuO계 초전도체의 특성에 미치는 영향에 대해 연구하였다.

소결 후 시편을 500[°C]에서 5[hr] Annealing 함으로써,

- 1) 미세조직이 치밀화 되었으며 고온상의 체적비가 증가하였다.
- 2) 임계온도 및 전류밀도 특성이 향상되었다.

ABSTRACT

The influence of cooling and annealing after sintering treatment on the superconducting characteristics of the Bi(Pb)SrCaCuO system was investigated.

The best specimen may be fabricated when annealed at 500[°C] for 5[hr] after sintering treatment ;

- 1) The microstructure of the sample was dense and the volume fraction of high- T_c phase increased.
- 2) The critical temperature and critical current density of the sample improved.

* 광운대학교 전기공학과

1. 서 론

Maeda 등에 의해 임계온도 약 110K의 고온상과 80K의 저온상을 포함하고 있는 Bi-Sr-Ca-Cu-O 초전도체가 합성된 이후¹⁾ 고온상의 체적비가 높은 초전도체를 제작하기 위하여 많은 연구가 이루어졌다.^{2~7)}

그 결과 Takano 등은 Bi에 Pb를 부분적으로 치환함으로써 고온상의 체적비가 높은 초전도체의 제작이 용이함을 보고한 바 있으며²⁾, Endo 등은 공기압보다 낮은 산소압 분위기에서 Bulk 시편을 소결하여 고온상의 체적비가 증가된 초전도체를 제작, 그 특성을 보고한 바 있다.³⁾ 또, Matsuda 등은 임계온도와 임계전류밀도 특성에 미치는 Annealing 효과에 대하여 보고한 바 있다.⁶⁾

이와같은 연구에도 불구하고 고온초전도체를 실용화하기 위해서는 아직까지 해결해야 할 점이 많이 남아있다.

본 연구에서는 고온초전도체를 제작하는 공정이 임계온도 및 전류밀도 특성과 고온상의 체적비 증가에 매우 중요한 영향을 미치게됨을 감안하여 1차 소결한 Pellet에 대해 냉각조건 및 Annealing 조건을 다양하게 변화시킨 시편을 제작, 그 특성을 보고하고자 한다.

2. 실험

2-1. 시편의 제작

본 실험에서는 표 1에 나타난 Bi₂O₃, PbO, SrCO₃, CaCO₃ 및 CuO 분말을 전자천평을 사용하여 (Bi_{0.7}Pb_{0.3})SrCaCu_{1.5}O_x의 조성이 되도록 Mole 비에 따라 칭량한 후 마노유발을 사용, 혼합·분쇄하였다.

혼합분말은 열분석과 X선회절 패턴 분석에 의하여 결정된 최적 하소온도 820[°C]⁴⁾로 공기중에서 24[hr] 동안 하소시켰으며,

표 1. 사용분말
Table 1. Raw materials

Powder	Purity[%]	제 조 회 사
Bi ₂ O ₃	99.99	Aldrich Chemical Co.(U.S.A.)
PbO	99.99	Aldrich Chemical Co.(U.S.A.)
SrCO ₃	99.995	Aldrich Chemical Co.(U.S.A.)
CaCO ₃	99.995	Aldrich Chemical Co.(U.S.A.)
CuO	99.995	Aldrich Chemical Co.(U.S.A.)

표 2. 시편의 열처리 조건
Table 2. Conditions of thermal treatment in sintered samples

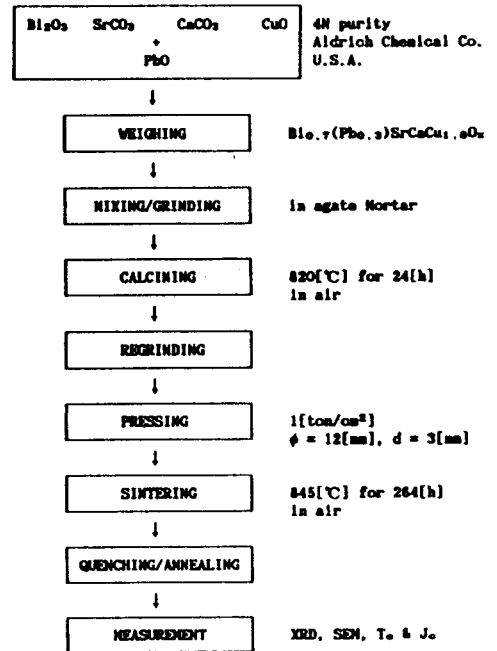
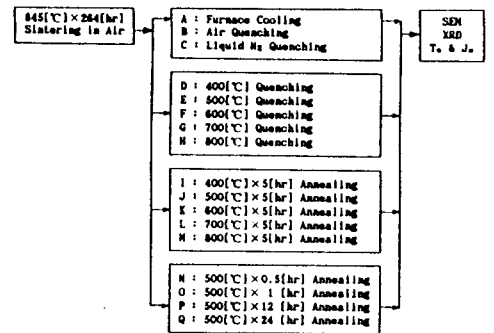


그림 1. 시편 제작 공정도
Fig.1. Flow chart for sample's fabrication

재분쇄한 후 $1[\text{ton}/\text{cm}^2]$ 의 압력을 가해 직경 $12[\text{mm}]$, 두께 $3[\text{mm}]$ 의 원판형 Pellet으로 성형하였다.

Pellet은 시차열분석을 통해 결정한 최적 소결온도 $845[^\circ\text{C}]$ 로 공기중에서 $264[\text{hr}]$ 소결한 후 표 2와 같이 냉각 및 Annealing 과정을 거쳐 A~Q의 시편으로 제작하였다.

그림 1은 시편의 제작공정도이다.

2-2. 측 정

최적 하소 및 소결온도는 이미 보고한 바와 같이 시차열분석(DTA, HARROP LABORATORIES ; DT-716, TA-700)과 X선 회절(XRD, RIGAKU ; RAD-C)패턴 분석을 통해 결정하였다.⁴⁾

시편의 결정형태, 크기 및 성장 양상은 주사전자현미경(SEM, JEOL ; JSM-35CF)을 사용 그 과단면을 $2,000$ 배의 배율로 관찰하였으며, 고온상 및 저온상의 생성과 전이는 $\text{CuK}\alpha$ 타겟을 사용, $2\theta=3\sim 60^\circ$ 범위에서 관측된 XRD패턴으로 분석하였다.

시편의 임계온도(T_c ; Critical Temperature) 및 임계전류밀도(J_c ; Critical Current Density)는 시편을 $1 \times 1 \times 10[\text{mm}^3]$ 의 Bar형태로 절단하여 액체질소온도 (77K)까지 강온시킨 후 자장을 가하지 않은 상태에서 4 단자법으로 측정하였다.

3. 실험 결과 및 검토

3-1. 냉각조건 변화에 따른 특성

제작된 시편 중 먼저 A, B 및 C 시편의 미세구조, 상변이 및 임계특성을 비교하였는데, 사진 1은 각 시편의 과단면에 대한 SEM 사진이다. 사진으로부터 A, B, C 시편 모두 이방성을 띄며 성장한 수 십 $[\mu\text{m}]$ 의 관상결정으로 구성되어 있음을 알 수 있는데, 전기로 내에서 상온까지 서냉한 시편



사진 1. 냉각조건에 따른 SEM 사진
Photo.1. SEM photographs observed under different cooling conditions

A나 공기중에서 급냉한 시편 B에 비해 액체질소로 급냉한 C 시편이 결정성장면에서 가장 미약한 것으로 관찰되었다.

특히 소결 후 공기와와의 접촉시간이 가장 짧았던 C 시편은 A,B 두 시편에 비해, 결정의 성장방향이 다소 등방성을 띄고 있음을 관찰할 수 있다. 이는 결정성장시 결정

상호간에 충돌이 있는 경우, 성장이 정지되거나 방향을 전환하여 성장하는 Mechanism으로 판단할 수 있다.

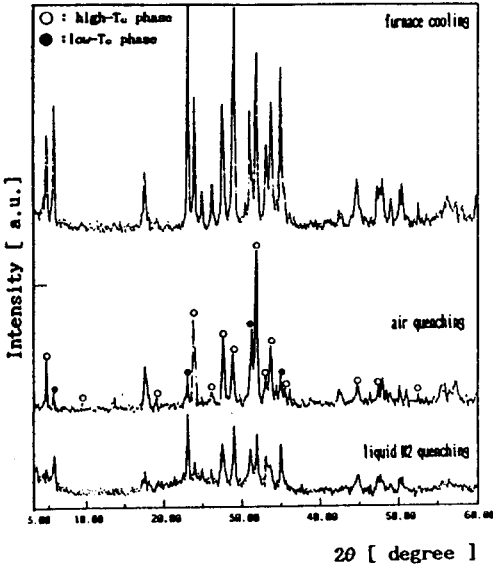


그림 2. 냉각조건에 따른 시편의 XRD 패턴
Fig.2. XRD patterns of the samples according to different cooling conditions

그림 2는 A, B, C 시편을 분석한 분말의 XRD 패턴이다. 냉각시 공기와의 접촉 시간이 가장 길었던 A 시편은 회절각 전반에 걸쳐 Peak의 상대강도는 가장 강하나 고온상과 함께 성장한 저온상의 Peak가 관찰되며, 공기 접촉시간이 가장 짧았던 C 시편은 Peak의 상대강도가 가장 약하며 저온상이 주종을 이루고 있음을 알 수 있다. 또한 공기 중에서 급냉한 시편 B의 경우, 고온상이 주를 이루고 있는데 XRD 패턴으로부터 약 87[%]의 고온상의 체적비를 환산할 수 있었다.

SEM 사진과 XRD 패턴을 분석해볼 때 소결 후 산소공급이 고온상의 생성 및 전이와 밀접한 관계가 있음을 나타내고 있다.

즉, 냉각과정 중 과도한 산소의 공급이나 급속한 차단은 고온상의 체적비가 높은 초전도체의 제작에 장애가 됨을 알 수 있다.

또한 A, B 두 시편의 임계온도 T_c는 각각 107K, 108K 로 높은 수치를 나타냈으나, C 시편은 Onset 온도는 두 시편과 차이가 없었지만 Offset 온도는 94K 로 두 시편에 비해 낮은 수치를 나타냈다.

이는 소결 후 산소공급의 급속한 차단으로 인해 결정성장이 억제된 C시 편에 비해 A, B 시편과 같이 판상결정의 성장이 양호한 시편에서는 높은 임계온도가 관측될 수 있음을 의미하며, 이미 보고한 바와 같이⁴⁾ 이 판상의 결정들이 고온상 형성에 기여함을 알 수 있다.

임계전류밀도 J_c는 A, B, C 시편에서 각각 11.1[A/cm²], 13.3[A/cm²] 및 0.1[A/cm²]로 비교적 낮게 측정되었는데, 판상결정들 사이의 약한 결합력이 J_c를 저하시킨 원인으로 생각된다.

따라서 A, B, C 세 시편 중 가장 특성이 우수한 B 시편의 제작조건을 Model로 하여 급냉시의 온도 변화에 따른 특성을 고찰하였다.

D~H 시편은 1차 소결한 Pellet을 전기로 내에게 5[°C/min]의 속도로 강온시킨 후 400, 500, 600, 700 및 800[°C]의 각각 다른 온도에서 Air Quenching 시켜 제작한 것으로 사진 2는 이들의 파단면을 2,000배의 배율로 관찰한 SEM 사진이다.

사진으로 부터 D~H의 각 시편들은 결정성장 양상에는 큰 차이가 없으며 판상으로 불규칙하게 성장한 결정들을 관찰할 수 있다.

또한 XRD 패턴을 분석한 결과, 회절각 전반에 걸쳐 Peak의 위치나 상대강도에는 큰 변화가 없었으며 고온상의 체적비도 500[°C]의 온도로 공기중에서 급냉시킨 시

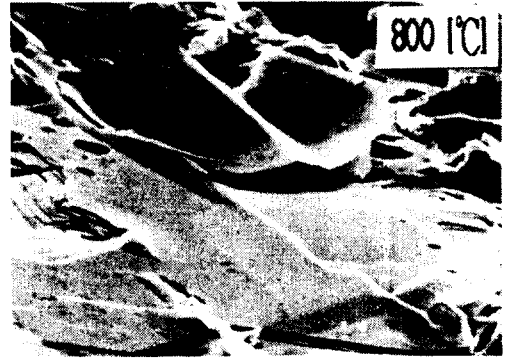
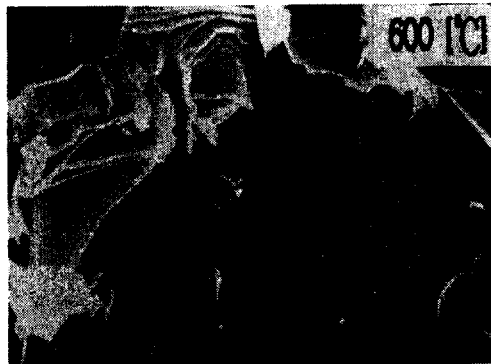
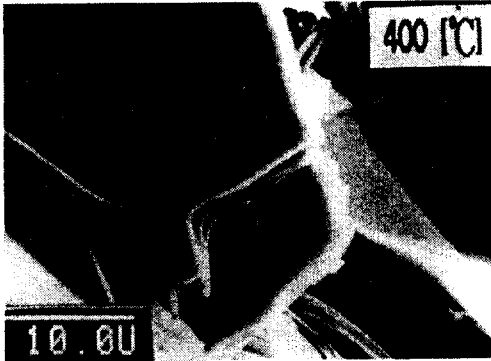


사진 2. 400~800[°C]의 온도로 공기중에서 급냉한 시편의 SEM 사진

Photo.2. SEM photographs of the air quenched samples under temperature between 400 and 800 [°C]

편 E가 89[%]로 가장 높은 수치를 보였으나 기타의 시편과 큰 차이가 없었다.

이 결과는 Narumi등이 1차 소결한 시편을 액체질소로 냉각한 후 산소 분위기에서 5[hr] Annealing하여 얻은 특성과 유사한 데⁹⁾ 대체로 저온상은 급냉시의 온도에는 큰 영향을 받지 않고 안정되어 있는 것으로 판단된다.

한편 임계온도는 그림 3과 같이 D~H시편 모두 100K 이상의 값을 나타내었으며 500[°C]에서 급냉한 시편이 107K로 가장 높은 수치를 보이고 있다.

임계전류밀도는 0.3~3.3[A/cm²]로 시편 모두 매우 낮은 수치를 보이고 있는 데 이 까닭은 A~C 시편과 마찬가지로 결정 상호간의 약한 결합이 원인이 되어 전류통로가 원활하게 구성되지 못함에 있는 것으로 사료된다.

이상의 냉각조건 변화에 대한 제 특성을 비교·분석할 때 Bi계 초전도체는 제작시 Y계 초전도체에 비해 산소공급의 영향을 적게 받으나, 적당한 산소공급에 의해 물질이

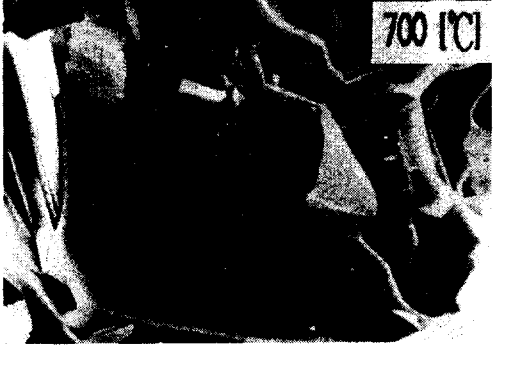
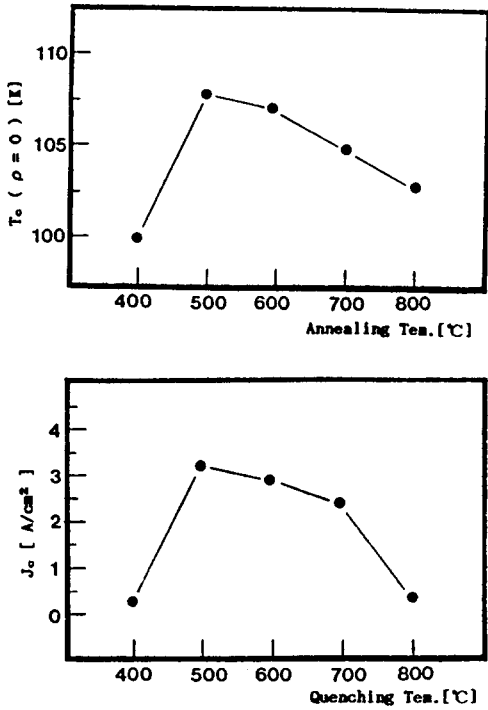


그림 3. 400~800[°C]의 온도로 급냉한 시편의 T_c 및 J_c.

Fig.3. T_c and J_c of the air quenched samples under temperature between 400 and 800[°C]

동이 용이해지며 이로 인해 상변이가 이루어지는 것으로 판단할 수 있다. 이는 Endo 등이 낮은 산소압 하에서 제작한 초전도체의 특성 보고와도 일치하는 것이다.³⁾

3-2. Annealing 조건 변화에 따른 특성

냉각조건 변화에 따른 실험결과를 고려, 산소공급의 영향을 관찰하기 위하여 1차 소결한 Pellet을 전기로 내에서 5[°C/min]의 속도로 강온한 후 400, 500, 600, 700 및 800[°C]의 각각 다른 온도로 5[hr] 동안 Annealing 하여 I~M의 시편을 제작하였다.

사진 3은 이들의 파단면을 2,000배의 배율로 촬영한 것이다. Air Quenching 시켰던 시편들에 비해 고온상의 판상결정들은

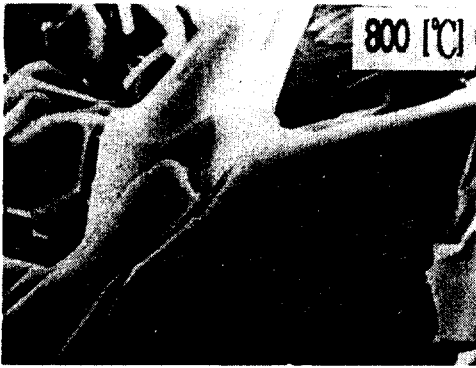


사진 3. 400~800[°C]에서 5[hr] 동안 annealing한 시편의 SEM사진

Photo.3. SEM photographs of the samples annealed under temperature between 400 and 800[°C] for 5 hours

그 성장상태가 양호하며 조직도 치밀화되어 있음을 알 수 있다. 시편들 사이에 큰 차이는 없으나 500[°C]에서 5[hr]동안 Annealing한 시편 J가 제작된 시편 중 결정성장의 양상이 가장 우수하며 조직도 매우 치밀화한 것을 알 수 있는데, 소결 후 적절한 산소공급과 열에너지에 의해 시편의 미세조직에 변화가 진행된 것으로 판단할 수 있다.

I~M의 시편을 분쇄한 분말로부터 측정된 XRD 패턴을 그림 4에 나타내었다.

500~600[°C]의 Annealing 온도를 경계로 저온상의 생성을 관찰할 수 있으며, 고온상 형성과 밀접한 관계가 있는 Ca_2PbO_4 피크($2\theta=17.8^\circ$)의 강도가 Annealing 온도 감소에 따라 상대적으로 감소하고 있다.

또한 700[°C]이상에서 시편을 Annealing한 경우에는 264[hr]을 초과하여 소결한 시편에서 측정되었던 패턴과 마찬가지로 급격히 성장한 저온상을 관찰할 수 있다.

이상의 결과는 고온상 생성시 Ca_2PbO_4 의 촉매작용⁴⁾을 고려할 때 Annealing에 의해

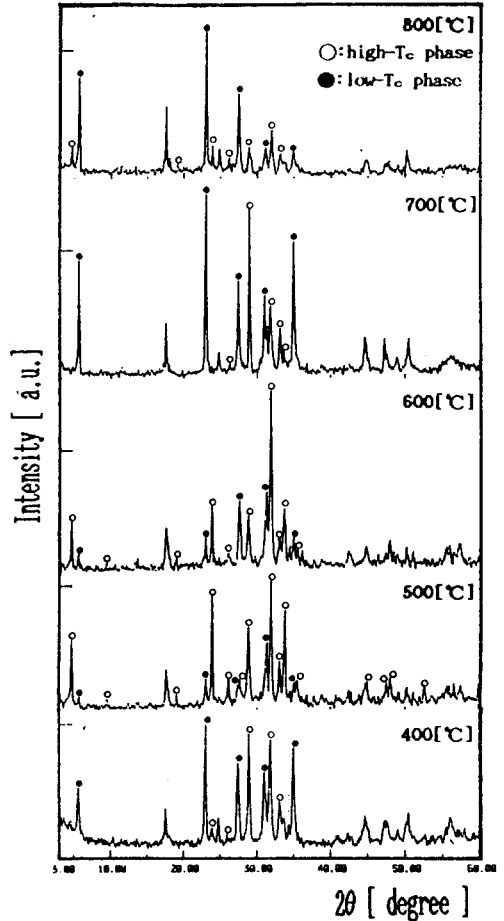


그림 4. 400~800[°C]에서 5[hr] annealing 시편의 XRD 패턴

Fig.4. XRD patterns of the samples annealed under temperature between 400 and 800[°C] for 5hours

고온상의 성장이 진행되고 있음을 나타내며, 500~600[°C]의 온도를 경계로 하여 고온상이 파괴되거나 저온상으로 전이됨을 의미한다.

즉, Annealing시 과다한 열에너지는 고온상의 체적비를 감소시키는 결과를 가져오며 Ca_2PbO_4 의 생성을 촉진하게 된다.

또한 XRD 패턴 분석으로는 500[°C]에서 Annealing한 J 시편이 고온상의 체적비

가 약 92[%]로 제작된 시편 중 고온상의 점유비율이 가장 높으며 단일상에 가까운 초전도체로 전이했음을 알 수 있다.

따라서 SEM 사진 및 XRD 패턴 분석에 의하면 소결 후 Annealing에 의하여 결정 성장의 열관성 효과를 최대로 얻을 수 있는 온도는 500[°C]로 판단된다.

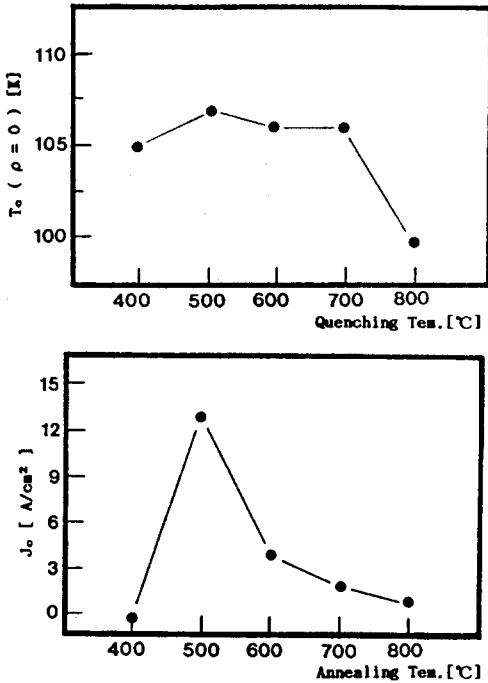


그림 5. 400~800[°C]에서 5[hr] 동안 annealing 한 시편의 T_c 및 J_c .

Fig.5. T_c and J_c of the samples annealed under temperature between 400 and 800[°C] for 5 hours

그림 5는 이들 시편의 임계특성을 측정된 결과로 I~M 시편 모두 T_c 는 100K이상의 값을 보이고 있으며, 500[°C]에서 Annealing한 시편의 T_c 는 108K로 공기중에서 급냉시켰던 시편과 마찬가지로 매우 높은 수치를 나타내고 있어 SEM사진이나 XRD 패턴 분석의 결과와 일치하고 있다. 그러나 고온상의 체적비가 낮았던 I, L 및 M 시편

에서도 T_c 는 100K 이상으로 관측되었는데 이는 고온상의 체적비와 임계온도 사이에는 반드시 비례관계가 성립하고 있지 않으며, 임계온도의 확립에는 결정성장의 양상이 큰 기여를 함을 의미한다.

즉, 고온상의 체적비가 낮은 시편에서도 판상결정의 크기가 수 십[μ m]으로 성장한 경우에는 높은 T_c 가 관측될 수 있으며 이는 초전도 특성 해석시 세심한 주의가 필요함을 뜻하는 데, 본 연구팀에서도 이의 규명에 관심을 가지고 연구 중이다.

한편, 임계전류밀도 J_c 를 측정된 결과 미세조직, 고온상의 체적비 및 T_c 가 가장 우수했던 500[°C]에서 Annealing한 시편 J에서 13.0[A/cm²]의 측정치를 얻었으며 기타의 시편에서는 0~4.1[A/cm²]로 낮은 수치를 나타냈다.

우수한 조직 양상과 높은 T_c 에도 불구하고 J 시편은 실용화 단계에 못미치는 낮은 J_c 를 나타내고 있는데 이의 개선과 원인 규명은 큰 과제로 생각된다.

따라서 미세구조, 고온상의 체적비 및 임계특성이 가장 우수한 500[°C]를 Annealing 온도로 고정한 후 Annealing 시간 변화에 따른 특성을 고찰하기 위해 N~Q의 시편을 제작하였다.

Annealing 시간이 증가함에 따라 사진 4와 같이 결정은 판상으로 성장하나 12[hr]



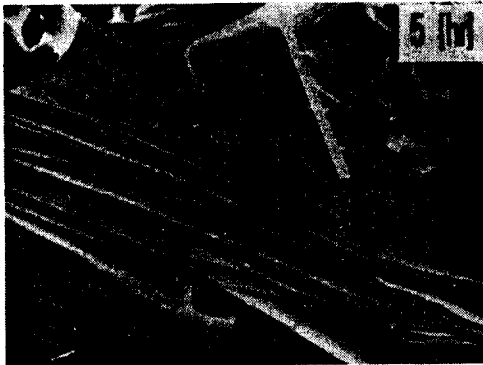


사진 4. 500[°C]에서 0.5~24[hr] annealing한 시편의 SEM사진

Photo.4. SEM photographs of the samples annealed under temperature, 500[°C] for 0.5~24 hours

또한 XRD 패턴을 분석한 결과 그림 6과 같이 5[hr] Annealing한 시편을 제외한 전 시편에서 고온상과 저온상의 혼재를 확인할 수 있으며, 5[hr]을 초과하여 Annealing한 시편에서는 Annealing 시간의 증가에 따라 저온상의 피크가 급격히 성장한 것을 관찰할 수 있다. 이는 SEM 사진에서 등근형태로 관찰되던 변형된 결정들이 열에너지의 증가에 의해 저온상으로 전이해가는 과정으로 판단할 수 있으며, Annealing 온도를 변화시킨 시편에서 분석할 수 있었던 결과와 같이 과도한 열에너지는 고온상을 저온상으로 전이시키는 것으로 생각되어 진다.

각 시편의 임계특성을 측정하여 그림 7에 나타내었다. 5[hr] Annealing한 시편을 경계로 특성이 급격히 악화된 것을 알 수 있는데, SEM 사진 및 XRD 패턴 분석 소결과 마찬가지로 열에너지에 의한 결정형태의 파괴가 주된 원인으로 사료된다. 특히 5[hr]을 초과하여 Annealing한 시편에서는 J_c가 전혀 측정되지 않고 있어 임계전류 밀도는 열적 변화에 매우 민감한 특성을 보이고 있음을 알 수 있다.

이상 Annealing한 시편에서는 Grain Boundary가 열에너지에 의해 등근 형태로 변형된 것을 관찰할 수 있다.

즉, 판상으로 성장하던 결정이 과도한 열에너지에 의해 용융되는 것으로 판단되며 본 실험의 경우에는 5[hr] 정도 Annealing한 시편이 가장 우수한 조직을 보이고 있다.

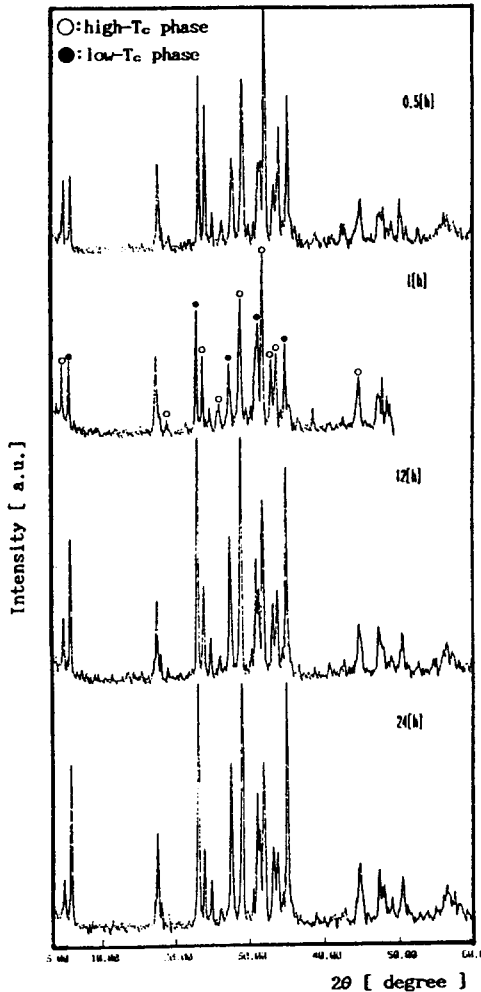


그림 6. 500[°C]에서 0.5~24[hr] annealing한 시편의 XRD 패턴
 Fig.6. XRD patterns of the samples annealed under temperature, 500[°C] for 0.5~24hours

이상과 같이 Annealing 조건을 변화시킨 시편의 제 특성을 분석한 결과, 소결 후 적절한 온도와 시간으로 시편을 Annealing 함으로써 미세조직, 고온상의 체적 및 임계 특성에 변화를 가져올 수 있음을 확인하였으며 이는 결정의 성장 양상 및 변형에 주된 원인이 있는 것으로 판단된다.

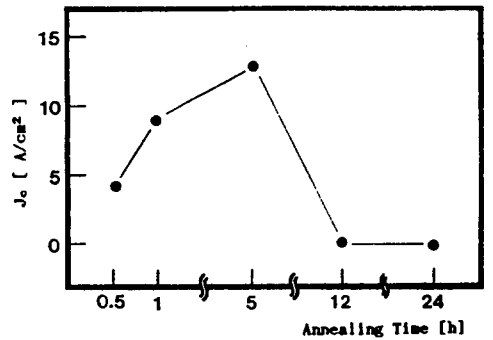
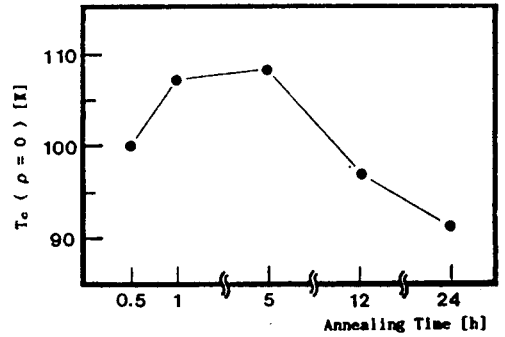


그림 7. 500[°C]에서 0.5~24[hr] annealing한 시편의 T_c 및 J_c
 Fig.7. T_c and J_c of the samples annealed under temperature, 500[°C] for 0.5~24 hours

4. 결 론

소결 후 시편의 냉각조건과 Annealing 조건을 변화시켜 제 특성을 분석·검토한 결과 ;

- 1) 소결 후 냉각조건에 따라 결정의 성장양상에 차이가 있음을 알 수 있었으며, 산소의 과다한 공급이나 급속한 차단은 고온 초전도체의 제작에 장애가 됨을 확인하였다.
- 2) 고온상의 체적비가 낮은 시편에서도 결정의 형태가 판상으로 성장한 경우에는 임계온도는 높게 관측될 수 있으며, 임계온도는 고온상의 체적비 보다 결정의

- 성장형태와 밀접한 관계가 있는 것으로 판단된다.
- 3) 시편을 적절히 Annealing 함으로써 시편내에 잔재하던 저온상의 제거가 용이하였으며, Annealing 온도 500~600 [°C]를 경계로 상변이가 이루어짐을 알 수 있었다.
 - 4) Annealing에 의해 시편의 미세조직은 변화될 수 500[°C]에서 5[hr] Annealing한 시편의 미세조직이 가장 치밀하였다.
 - 5) Annealing시 과다한 열에너지는 결정형태에 변형을 수반하며 저온상의 급격한 성장을 초래하게 되어 초전도체의 제 특성을 민감하게 저하시킴을 알 수 있었다.
 - 6) 미세조직, 고온상의 체적비 및 임계특성이 우수한 초전도체를 제작하기 위해서는 소결 후 시편을 적절히 Annealing 하여야 하며, 500[°C]에서 5[hr] Annealing한 경우 최대의 열관성 효과를 얻을 수 있었다.
 - 6) M.Matsuda, A.Kikuchi, M.Takada, M. Ishii, T.Yamashita and H.Koinuma; *Jpn.J.Appl.Phys.*, **28**, (6).L940 ~ 942, (Jun.1989)
 - 7) E.Holguim, H.Berger, K.Schenk, Liu Shaoping and F.Levy; *Solid State Commun*, **72**, (11) 1087 ~ 1091 (1989)

(1991년 9월 9일 접수)

참 고 문 헌

- 1) H.Maeda, Y.Tanaka, M.Fukutomi and T.Asano ; *Jpn.J.Appl.Phys.*, **27**, (2) L209 ~ L210 (Feb. 1988)
- 2) M.Takano, J.Takada, K.Oda, H.Kitaguchi, Y.Miura, Y.Ikeda, Y.Tomii, and H.Mazaki ; *Jpn.J.Appl.Phys.*, **27**, (6) L1041 ~ L1043 (Jun.1988)
- 3) U.Endo, S.Koyama and T.Kawai ; *Jpn.J.Appl.Phys.*, **27**, (8) L1476 ~ L1479 (Aug.1988)
- 4) Y.P.Park, G.Y.Hwang and J.U.Lee; *KIEME*, **4**, (3) (Sep.1991)
- 5) S.Narumi, H.Ohtsu, I.Iguchi and R.