

The application of hydrated fine MgO particles for flux pinning center in the HTS-BSCCO system

S.H. Kim^{*,a,b}, C.J. Kim^a, J.K. Chung^a, S.C. Park^b, J.M. Yoo^b, J. W. Ko^b

^a Gyeongsang National University, Chinju, Korea

^b Korea Institute of Machinery & Metals, Changwon, Korea

Received 20 August 2001

수화된 미세 MgO 입자의 첨가에 의한 HTS-BSCCO계에서 flux pinning center의 적용

김성환^{*,a,b}, 김철진^a, 정준기^a, 박성창^b, 유재무^b, 고재웅^b,

Abstract

To introduce flux pinning center in HTS-BSCCO system, nano-size MgO particles were uniformly distributed within the Bi-2223 grain by partial hydration of MgO. The existing method MgO doped Bi-2223 used nano-size MgO powders, which resulted in agglomeration during mixing or grain growth during heat-treatment due to the high surface energy of the fine particles. By hydration of the MgO surface, the agglomeration of the MgO powders was avoided and the size of remaining MgO core was controlled by changing hydration medium and time. The thin film obtained by spin coating of $(\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4})\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_3\text{O}_y$ nitrate solution mixed with hydrated MgO showed the even distribution of nano-size MgO particles in the Bi-2212 grains.

Keywords : Flux pinning center, nano -size MgO particle, hydration, spin coating, Bi -2212

I. 서 론

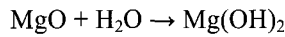
BSCCO계 고온 초전도체의 액체질소 온도에 서 임계 전류밀도 향상 및 자장 열화의 최소화를 위해서 플럭스 피닝 센터(flux pinning center)로 적용한 연구가 많이 수행되고 있다. 최근에 이온 빔 조사에 의한 입자의 결함을 형성시켜 그 효과를 보고 있으나 이 방법은 값이 비싸고 소형의 박막 시편에만 가능한 단점이 있다. 반

면에 초전도체 성분 이외의 미세 입자를 첨가하여 플럭스 피닝 센터로 적용한 사례들이 많고 특히, MgO nano-rod 나 나노 입자를 첨가시켜 플럭스 피닝 센터로 도입하여 그 효과를 보고 있는 경우가 있다 [1,2]. 물리적 혼합법에 의한 나노(nano) 크기의 입자를 첨가할 경우 미세한 입자의 높은 비표면 에너지 때문에 응집이 발생되어 초전체 내부에 거대한 입자로 존재한다. 거대 입자의 존재는 초전도 입자의 연결성을 감소시키거나 배열성을 저하시켜 오히려 임계전류를 저하시키는 원인이 되기도 한다 [3]. 본 실험에서는 나노 MgO 입자의 응집

*Corresponding author. Tel : +82 55 280 3346

e-mail : jimsung@hanmail.net

을 방지하고 보다 미세한 크기를 얻기 위해서 수화시킨 MgO를 첨가하여 보다 효과적인 플러스 피닝 센터로 도입하고자 하였다. 실제 MgO의 수화과정을 통해 Nakayama [4]는 수백 nm 크기의 MgO 입자를 금속 기지내에 수십 nm 크기로 분산시켰고, K. S. Min [5]은 CaO 입자를 다양한 수화방법을 통해 입자를 미세화하고 형상을 조절할 수 있다고 보고하였다. MgO의 수화반응 화학식은



으로 표현된다.

본 실험에서는 Table 1 에서의 수화시간과 수화용매를 조절하여 MgO 입자를 수화시키고 이것을 BSCCO계 초전도체에 첨가하여 플러스 피닝 센터로 적용하였으며 더 나아가 임계전류 향상 및 자장열화를 최소화하고자 하였다. 초전도 입자 내에 분포되어 있는 미세 MgO 입자의 이차원적인 관찰을 위하여 회전 증착기 (spin coater)를 이용하여 박막을 제조하였다. 정성분석으로 X-선 회절 분석(XRD)와 EDS (Energy dispersive spectroscopy)로 분석하였고, 미세구조 및 나노 MgO 입자의 분포와 크기를 주사전자 현미경(SEM), 투과전자 현미경(TEM)으로 관찰하였다. 또, 초전도 상형성 및 유기물의 제거 온도를 예측하기 위해 열차 열분석(DTA) 및 급냉 실험을 행하였다.

II. 실험 방법

화학량론적인 비가 $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_3\text{O}_y$ 로 분무 건조된 분말을 증류수와 질산으로 완전히 용해시켜 초전도 용액을 만들었다. 이 용액에 Table 1의 조건으로 수화시킨 MgO 졸용액을 초전도 용액과 혼합하였다. 혼합과정은 스핀 코팅(spin coating)을 위한 점도 조절을 위하여 10 wt% PVA(Poly Vinyl Alcohol) 용액을 초전도 용액에 25 vol% 첨가하여 1시간 동안 교반하였다. 스핀 코팅을 위한 기판은 BSCCO 선재의 피복재로 이용되는 순수 은을 판막화하여 알코올 세척후 820 °C에서 2시간 열처리하여 스핀 코팅을 실시하였다. 스핀 코팅은 회전속도 500

rpm, 20 sec로서의 젖음 과정과 2600 rpm, 30 sec의 흡착 과정의 2단계로 실시하였다. 스핀 코팅의 변수로 작용한 요소는 용액의 점도, 기판의 표면 조도, 회전속도와 시간 등 다양하다. 본 실험에서의 스핀 코팅을 위한 최적의 점도를 유지하면서 유기물 첨가를 최소화 하기 위하여 10 wt% PVA용액을 초전도 용액에 대해 25 vol% 첨가한 용액을 제조하였다. 이 용액을 25 °C에서 Capillary viscometer로 점도를 측정해 본 결과 물에 대한 상대 점도가 약 1.5 였다. 그리고 유기물의 분해 및 초전도 상형성 온도를 예측하기 위해 $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_3\text{O}_y$ 에 물로 수화시킨 MgO 3 wt%와 PVA 25 vol%를 첨가한 용액을 160 °C에서 건조하여 분말로 만들고 이 분말을 분쇄한 후 100 ~ 900 °C 범위에서 시차 열분석 및 급냉 실험을 행하였다. 실험결과 800 ~ 820 °C부근에서 Bi-2212 상이 형성되었다. 따라서 순수한 Bi-2212 상을 얻기 위하여 800 °C에서 2시간 열처리 하였다. 이것은 박막의 특성상 보다 낮은 온도에서 초전도 상이 형성되었고 휘발을 최소화 하기 위한 시간과 온도였다. 초전도 상형성 및 입자배열을 확인하기 위하여 X-선 회절 분석하였고 이후 Bi-2212 grain 내에 MgO 입자 크기 및 분포를 주사전자 현미경 및 투과전자 현미경으로 관찰하였다. 그리고 EDS(Energy dispersive Spectroscopy)를 통해 미세 나노 입자가 MgO임을 확인하였다. 그리고 사진 분석을 통해 입자 크기를 측정하였다.

Table 1. Experimental factors of hydration of MgO.

Experimental Factors of Hydration					
Time(minutes)	5	10	20	30	60
Solvents	H ₂ O	CH ₃ OH	CH ₃ CH ₂ OH+Citric	H ₂ O+CA [#]	

EG^{*}: Ethylene Glycol solution, CA[#]: Citric Acid

III. 결과 및 고찰

나노 MgO와 PVA가 첨가된 BSCCO 초전도에서의 열적 변화를 시차 열분석을 행한 결과를 Fig. 1에서 나타내었다. 이것을 토대로 급냉

실험을 행한 결과 306 °C의 발열 peak은 유기물의 연소점이고 465 °C의 흡열 peak은 OH기가 산화되는 온도였다. 550 ~ 600 °C에서의 흡열 peak는 질화계 혼합물들이 탄산기와 산화물로 바뀌는 온도 범위였으며 또한 이 온도 영역에서 초전도 2차상들이 생성되었다. 826 °C에서는 BSCCO 초전도체가 부분 용융하기 시작하는 온도로서, 이 온도 부근에서 Bi-2212 상이 형성되었다. 스핀 코팅된 시편들은 800 °C에서 2시간 동안 열처리하여 Bi-2212 초전도 박막을 만들었다. 열처리시 주의해야 할 것은 826 °C 이상에서 장시간 열처리시 얇게 증착된 초전도 성분의 휘발로 인한 Bi-2201 상이 주상이 되거나 증착막이 관찰되지 않는 경우가 있다. 이러한 이유에서 장시간의 열처리 및 작은 온도 범위에서 형성되는 BSCCO 계 고온 초전도상인 Bi-2223 상은 얻기가 어려웠다. 분석된 X-선 회절분석 결과를 Fig. 2에서 보여주고 있다. X-선 회절에서 대부분이 주 peak가 Bi-2212 (002) 면으로 나타났다. 판상인 Bi-2212 상이 온 계면을 따라 성장해 있음을 확인할 수 있고 배열성이 양호한 박막을 얻을 수 있었다. 그리고 부분적으로 Bi-2201 상이 나타나는데 서로 다른 수화용매의 첨가로 인한 점도의 차이에서 비롯되어 스핀 코팅시 초전도 성분 물질의 낮은 증착 밀도에서 기인된 것으로 사료된다.

Table 1에서의 MgO 의 수화시간을 달리한 시편을 800 °C에서 2시간 열처리하여 MgO 의 입자크기 및 분포를 살펴보았다. 시간에 대한

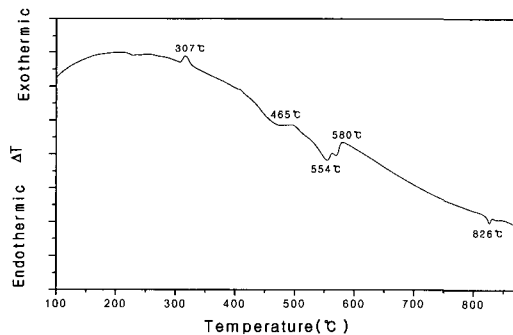


Fig. 1. Differential thermal analysis(DTA) curves for dried powder mixed solution 'Bi-2223+3wt%MgO+ 25vol%PVA (10wt%)'

입도변화를 Fig. 3에서 주사전자 현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 4 (a) ~ (f)에서 나타 내었다. 분포된 미세 MgO 입자는 수화 시간의 증가에 따라 입자 크기가 감소해 감을 알 수 있다. 그리고 극히 짧은 수화시간에서는 수백 마이크로 크기의 MgO 응집체가 형성되는데 이것은 초

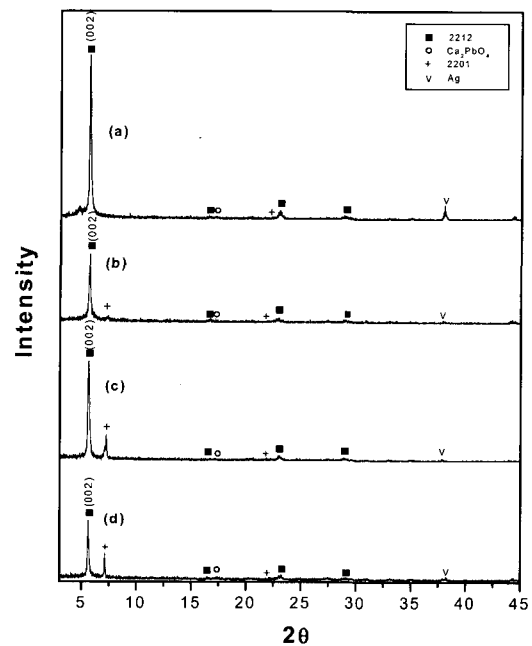


Fig. 2. XRD patterns for the thin films heat treatment at 800 °C for 2 hours. The Hydration solvents of MgO particle (a) H₂O+CA[#], (b) CH₃CH₂OH+ EG^{*}, (c) CH₃OH, and (d) H₂O.

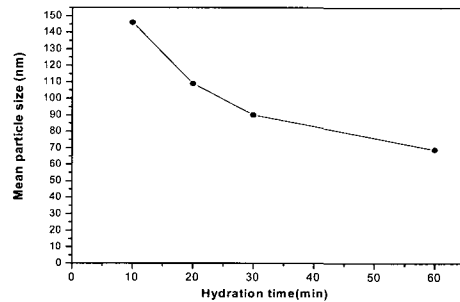


Fig. 3. Mean MgO particles size with hydration time. Hydrated solvent 'water'.

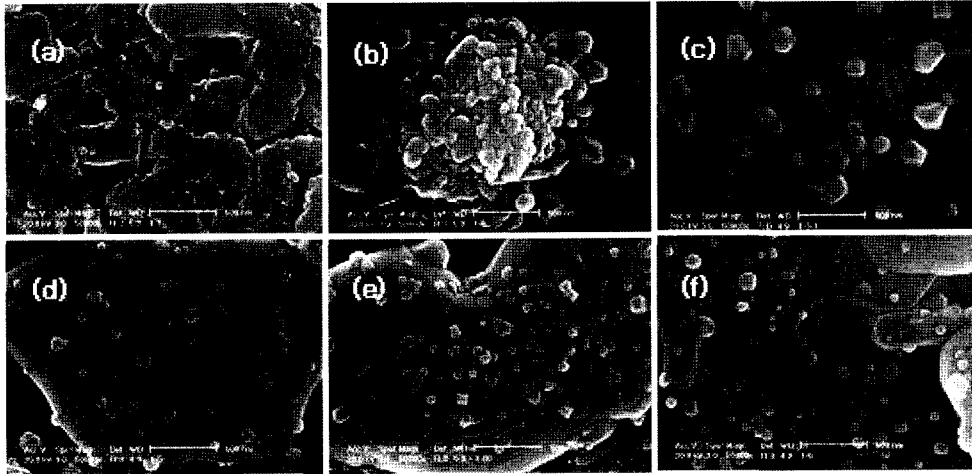


Fig. 4. SEM micrographs of the specimen after heat-treatment at 800 °C for 2hours(X50k). The micrographs show evenly distributed MgO particles in the HTSC-grain.. Hydration time (a) no MgO ,(b) 5min, (c) 10min, (d) 20min, (e) 30min, and (f) 60min.

전도의 연결성을 떨어뜨려 임계 전류밀도(J_c)를 감소시키는 요인으로 작용한다. 그리고 H_2O 로 60분 수화시 평균 입자 크기가 약 70nm 인 MgO 입자가 Bi-2212 입자내에 분포하고 있음을 알수 있다. 또 기존의 물리적인 혼합 방식에서는 대부분의 MgO 입자가 초전도 입계에 집적되는 것에 반해 본 실험에서의 MgO 분포는 입자 내에 있다. 이것은 약결합의 입자들간의 연결성을 저하시키지 않고, 보다 효과적인 플럭스 피닝 센터로 적용되리라 사료된다. 특히, 그 크기가 BSCCO 계 초전도체의 coherence length(ξ)보다 작은 10 ~ 20nm 이하로 조절될 경우 초전도의 입자의 연결성을 감소시키지 않으면서 즉, 불순물의 첨가로 인한 임계 전류 밀도 저하현상을 최소화하면서 효과적인 플럭스 피닝 센터로 작용되리라 사료된다.

Fig. 5에서 수화 용매에 따른 MgO 의 입자형상을 보여준다. Fig. 5와 Fig. 6의 사진은 수화 용매가 CH_3OH 에 대한 것으로 10 nm의 크기를 가진 구형 입자와 약 30 ~ 100 nm 크기의 사각형의 형상을 가지는데 구형입자는 $Mg(OH)_2$ 에 의해 둘러 쌓인 MgO 입자가 분산되어 나타난 것이고 사각형은 Mg^{2+} 이온들의 재결정화에 의하여 생성된 상이라 사료된다. 따라서, BSCCO 계 초전도체에 수화된 MgO의 첨가시 문제점은 입자의 응집에 의한 요소 보

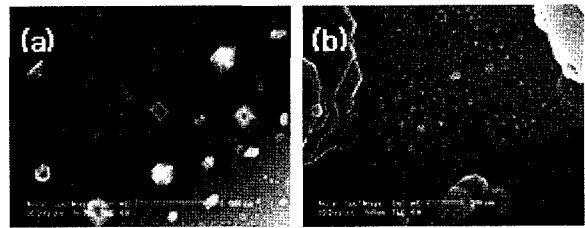


Fig. 5. SEM micrographs showing the different shapes of nano MgO particles in Bi-2212 grain depending on the kinds of hydration medium (a) CH_3OH & $CH_3CH_2OH +EG^*$, (b) H_2O+CA .

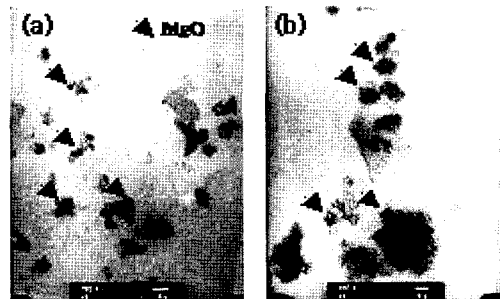


Fig. 6. TEM images of nano size MgO particles in the HTSC Bi-2212 grain. (a) X 100k, (b) X 200k

다는 입자의 재결정화에 의한 입성장이 보다 주된 요소로 생각된다. STEM(Scanning &

Transmitted Electron Microscope)에서의 EDS 분석결과 수십 나노의 미세 입자들이 MgO 입자임을 확인할 수 있었다. CH₃OH 와 CH₃CH₂OH+EG* 로 수화시킨 MgO 입자들은 그 형상이 비교적 비슷하나 크기가 균일하지 못하였고 H₂O에 소량의 Citric acid 를 첨가한 경우 평균 입도가 25 nm로 비교적 균일한 크기와 형상을 얻을 수 있었다. Fig. 6의 투과 전자현미경 사진을 살펴보면 10 ~ 20 nm의 구형입자들이 존재하고, Fig. 5의 결과를 볼 때 CH₃OH로 수화된 MgO 는 입자 크기는 10 ~ 100 nm로 비교적 불균일한 분포를 가졌다.

IV. 결 론

수화된 MgO를 첨가한 Bi-2223 용액을 스펀 코팅을 통해 박막을 만들었고 나노 MgO가 분포된 Bi-2212 상을 얻었다. H₂O에 의해 수화시킨 MgO의 경우 입자의 응집을 방지할 수 있었으며 수십 나노 크기의 입자를 얻을 수 있었다. 또한 수화시간의 증가에 따라 MgO 입자 크기는 감소하였다. 그리고 H₂O에 미량의 citric acid 를 첨가한 경우 약 25nm의 평균 입자 크기를 얻을 수 있었다. CH₃OH,

CH₃CH₂OH + EG* 로 수화 시킨 경우 사각형의 MgO 입자가 나타났고, H₂O로 첨가한 경우 원형에 가까운 입자가 형성되었다.

결론을 내리면 수화과정을 통해 나노 MgO 입자들의 응집을 방지할 수 있었고, 수십 나노 크기의 MgO 입자를 분산시킬 수 있었다.

참고문헌

- [1] B.Ni, Y. Tomishige, J. Xiong, Z. X Zhao, IEEE Trans. Appl. Supercond. 9 (1999) 2347
- [2] P. Yang, C. M. Lieber, Science 273(1996) 1836
- [3] Xinggong Wan, Yuping Sun "Enhanced flux pinning of Bi-2223/Ag tapes with nano-MgO particles addition" Physica C 307 (1998) 46-50
- [4] T .Nakayama, Y. H. Choa, T. Sekino, K. Nihara "Powder preparation and microstructure for nano-sized metallic iron dispersed MgO based nanocomposites with ferromagnetic response" Journal of the Ceramic society of Japan 108[9] 78-784 (2000)
- [5] K. S. Min, S. H. Choi "Syntesis and shape control of calcium hydroxide fine powders by hydration of calcium oxide" Journal of the Korean Ceramic society Vol.28, No.9,739-749, 1991