

Spray Pyrolysis에 의한 초전도 합성

논문

59-1-21

Fabrication of Superconducting Thick Film by Spray Pyrolysis Method

이 상 현*
(Sang-Heon Lee)

Abstract - In this paper the effect of constituent content on superconductivity and phase in BiPbSrCaCuO system was reported. The zero resistance temperature reaches as high as 100k when dopant Sb was decreased dramatically with increasing Sb content in BiPbSrCaCuO system while the corresponding phase was changed fundamentally.

Key Words : BiPbSrCaCuO system, Thick films, Spray pyrolysis

1. 서 론

21세기 들어와 전력수요 증가에 따른 전원확보, 그리고 지구 환경 문제에 따른 CO₂ 규제 등 이러한 문제점을 해결하기 위하여 공해 요인이 적으며, 에너지 변환 효율이 높은 새로운 발전 방식 즉, 원자력 관련 초전도의 연구가 급속히 요구되고 있는 실정이다. 에너지 분야에 혁신적인 기술혁명을 일으킬 고온 초전도체가 개발됨에 따라 국내에서의 소재 개발 및 실용화 기술개발이 시급하게 되었다. 초전도체는 발전기, 송전케이블, 전기저장 등 전력시스템과 핵융합, MHD 발전 등 신에너지 개발분야에 핵심적 소재로 사용되며, 그 외에 자기부상 운반장치, 핵자기 단층촬영, 중요자원 회수용 자기 분리 장치, 초고속 연산 컴퓨터, 고감도 계측기 등 산업전반에 응용된다.

본 연구에서는 산화물 초전도체의 응용분야의 하나로 에너지 저장용 초전도 시스템을 개발하기 위하여 우수한 자기적 특성을 보이는 BiPbSrCaCuO 계 고온초전도체료를 제작하고자 하였다. 이를 위하여 spray pyrolysis의 여러 공정변수의 변화에 따라 제조된 초전도체의 특성을 시험하여 공정조건을 확립하였으며, 이 초전도체의 자기 역학적 특성을 분석 평가하였다. 이와 함께 소규모 에너지 저장용 초전도 시스템을 설계하고 그 특성을 예측하였으며 고온초전도체를 에너지 저장용 초전도 시스템에 적용하기 위한 예비 연구를 수행하였다. 초전도 프로세스연구는 초전도 선제화 기술, bulk합성기술로 크게 구분할 수 있다. 전자의 연구는 초전도 분말을 충전하여 인발 가공후 가열 열처리를 하는 방법이다. 이들 합성 방법에 의하면 액체질소의 온도하에서 높은 전류임계밀도(J_c)를 얻을 수 있다. 벌크를 선재로 활용하는 작업에 큰 문제가 되는 요인으로는 임계전류(J_c)이다. 벌크

및 선재의 J_c는 많은 연구자의 노력으로 인하여 급속히 초전도체 재료의 J_c 값과 같은 정도까지 향상 시킬 수 있었다. 특히 자계가 인가되는 동안 초전도 시료에서 발생하는 J_c는 입자간의 weak link, 결정의 이방성 및 pinning center등의 영향을 받는다. 화학 액상법의 특징은 균일한 전구체의 합성이 가능하며 균일하고 미세한 입자의 제작이 간편하다. 이러한 특징을 활용하여 산화물 초전도체의 제작 프로세스를 확립하며 출발 물질 및 미세 입자의 성질과 성능이 초전도체에 미치는 전기적 특성의 영향을 규명할 필요가 있다. 화학 액상법으로 합성한 초전도 입자의 성질과 성능을 평가하는 수단으로서 spray pyrolysis를 이용한 초전도체를 합성하여 초전도물성을 연구 하였다.

2. 실험 방법

precursor 재료로는 순도 99.9%의 Bi₂O₃, SrCO₃, CaCO₃, CuO를 사용하였다. 혼합용액을 hot plate위에 놓고 약 90°C의 온도에서 2~3 시간 가열 각반 하여 원료분말을 합성하였다. 미세 입자를 spray로 MgO (100) 기판에 분사하여 미세 입자 후막을 합성하는 방법을 활용 하였다. gas중에 증발한 고온 초전도의 원소입자를 사용하였고 각각의 원소가 균일하게 혼합한 초전도 후막을 합성하였다. 후막의 조성과 제어를 명확하게 하기 위하여 Bi계 미세입자를 출발 원료로 하였다. 용액중에 초전도 입자들이 부유하며 혼합된 용액을 spray관에 유송하여 노즐로부터 기판에 분사하여 초전도 미세 입자가 축적된 초전도 thick film을 합성 하였다. 초전도체의 조직은 SEM으로 관찰하였으며 전기저항의 전이온도와 임계전류 밀도는 4단자법으로 자화율은 자화 유도법으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

고온 초전도 조성으로 평균입자 1μm이하의 BiPbSrCaCuO 입자를 혼합용기에 넣어 노즐로부터 기판에 분사한다. 기판위에 축적한 BiPbSrCaCuO thick film을 합성하였다. 기판의

* 정 회 원 : 선문대 공대 전자공학과 부교수 · 공박

E-mail : shlee@sunmoon.ac.kr

접수일자 : 2009년 11월 20일

최종완료 : 2009년 12월 3일

재질은 MgO이며 히타로 400℃까지 가열 하였다. 그림 1에 내경 1mm의 spray 노즐을 통하여 형성한 as depo thick film과 열처리막의 단면 형상을 제시한다.

열처리된 thick film이 수축이 적은 관계로 as depo thick film은 치밀하게 형성 되었다. thick film의 두께는 100um를 나타낸다. as depo thick film을 전기로에 세트하여 온도 800℃까지 가열 하여 20hour를 유지하였다. 승온속도는 5℃/min이며 열처리 조건은 BiPbSrCaCuO 다결정이 형성되는 온도에서 수행하였다. as depo thick film과 온도 750℃, 770℃, 800℃ 까지 대기중에서 10hour를 유지하며 열처리된 thick film을 관찰하였다. as depo thick film에서는 미세입자의 형태를 나타내며 열처리 조건에 따라 thick film의 X선 회절결과를 측정하였다. 730℃의 조건에서는 2212 phase를 나타내며, 770℃의 조건에서 2223 phase가 현저히 발생하고 있는 것으로 사려된다.

고온상의 생성을 용이하게 하기 위하여 Bi의 일부를 Pb로 치환하고 혼입하였다. as depo thick film에서는 Pb가 감소하고 있으나 열처리온도의 상승과 함께 Bi에 대한 Pb의 감소비율이 증가 한다.

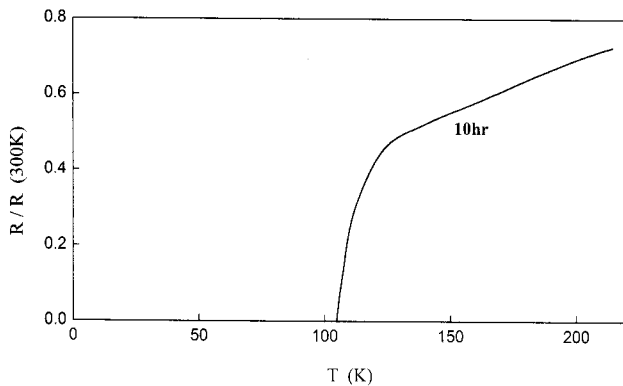


그림 1 초전도 후막 시편의 온도 의존성
Fig. 1 Temperature dependency of the resistance of BiPbSrCaCuO thick film sample.

그림 1에는 열처리 온도를 변화 시킨 thick film의 전기저항의 온도 의존성을 나타낸다. 온도 범위에서 Tc(on)은 110K 이었으며 770℃ 열처리 thick film에서 105 K을 나타낸다. 열처리 조건을 770℃로 일정하게 하여 전기저항의 온도 의존성을 측정한 결과 Tc (end)는 105K로 나타내었다.

임계전류밀도 (Jc)는 770℃에서 10 hour를 유지한 thick film에서 77 K에서 150 A/cm² (zero magnetic field)가 얻어졌다. 그림 2에는 770℃ 열처리 thick film의 자화율의 온도 의존성을 측정한 결과를 나타낸다. 그림에서 자화율 측정으로 on set 온도는 저항의 온도 의존성을 측정한 그림 2의 결과와 일치 한다. 본 연구에서는 10mm의 tape형 thick film을 형성 하였다. spray 방법을 이용하여 MgO 위에 형성 하였다. 온도 770℃에서 10 hour 유지한 열처리 thick film은 Tc (end) 100K의 임계온도를 나타낸다.

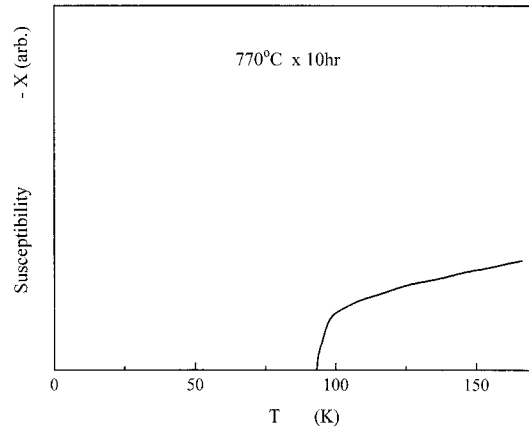


그림 2 BiPbSrCaCuO 초전도체의 자화율 특성
Fig. 2 Temperature dependency of the susceptibility of BiPbSrCaCuO thick film sample.

3. 결 론

BiPbSrCaCuO 고온 초전도 조성의 미세 입자를 이용하여 spray pyrolysis 법을 이용하여 선상 및 tape형의 BiPbSrCaCuO thick film을 제작하였다. thick film은 770℃ 10hours의 열처리로 Tc(end)는 100K의 임계온도를 나타낸다. thick film의 임계전류밀도는 150 A/cm² 로 측정되었다. thick film은 초전도 tape 선재의 재료로서 개발이 기대된다.

감사의 글

Neutron Beam Application Lab carried out this works which was supported by the Korea Science and Engineering Foundation (KOSEF) through the National Research Laboratory funded by the Ministry of Science and Technology (Grant number M1060000024806J00024810).

참 고 문 헌

- [1] F.C.Moon, "Magnetic Forces in High-Tc Superconducting Bearing", Appl.Electromagnetics in Materials. vol.1,pp.29-35. 1990
- [2] M.Haruta, T.Fujiyoshi, T.Sueyoshi, pinning K.Miyahara, T.Ikegami., K.Ebihara, R.Miyagawa, N.Ishters in hsuperconductor"igh Tcigawa, S.Awaji, K.Watanabe, "Influence of columnar defects on pinning parameters", Physica C, vol.412-414, pp.511-514, 2004.
- [3] M.Nisenoff, J.C.Ritter, G.Prince and S.A.Wolf, "Space application of high temperature superconductivity", FED Journal, vol.3, Suppl. 1, pp.35-43, 1993 2003

저 자 소 개



이 상 헌 (李尙憲)

1962년 8월 6일생, 1989년 일본 TOKAI
대 전자공학과 졸업, 1994년 동대학원 전
자공학과 졸업(공학). 현재 선문대 전자공
학과 교수)