

A Study on the Fabrication of Bi System Thick Film Using Melting Process

이 상 현*
(Sang-Heon Lee)

Abstract - BiSrCaCuO films were prepared on MgO single substrate at 885°C by melt process. The films showed superconductivity above liquid nitrogen temperature ($T_c = 96K$). To investigate the effect of a melting temperature on the forming of the surface texturing, the samples were prepared under various temperature. The used powder was of high T_c phase. It implies that the origin of the properties due to the heat treatment.

Key Words : BiSrCaCuO, Thick films, Melting process

1. 서 론

일렉트로닉스와 전기에너지에의 응용은, 초전도의 실용화에 핵심이며 그중에서 초전도재료의 후막화와 선재화는 각각의 기본기술이 된다. 특히 후막형 초전도체는 전자산업에의 응용뿐 아니라, 초전도 발현 메커니즘의 해명, 박막조성의 나노 제어에 의한 신 물질의 출현등을 기대할 수 있다. 액체질소 비등점(77k) 보다 높은 전이온도를 갖는 산소 결합형 perovskite결정구조를 갖는 YBaCuO계, BiSrCaCuO계 및 TlBaCuO계등의 산화물 고온 초전도체가 발견된 이후, 기초물성의 해명 및 응용화를 위한 연구가 광범위 하게 수행 되고 있다. 초전도 후막은 전자 프린트배선 재료와 자기 실드응용 소재로서 다결정 기관재료, 진공장치를 필요로 하지 않는 low cost 박막합성 process등의 관점에서 연구개발의 관심이 높아지고 있다. 특히 고온 초전도 후막 선재는 전기 에너지의 발전, 저장 및 수송등 여러 전력 계통분야에 응용 될 것이 기대되어 많은 연구가 이루어지고 있다. 초전도체의 전기에너지 소재 적용은 초전도 실용화의 핵심이 되는 기술로서 초전도 후막과 선재화는 근간이 되는 기반기술이다. 초전도 후막 선재는 전기저장, 송전선, 및 초전도 자석등에 응용하는 연구가 진행 되고 있는데, 벌크 재료를 이용한 선재화 방법에 비해 초전도 물성이 우수하므로 실용화에 충분한 가능성이 있다. 초전도 후막 합성 기술은 전류 통전 효과의 향상을 개선할 수 있는 전기 에너지 응용을 위한 기초기술이며 초전도 메커니즘의 해석과 조성 제어 해석에 있어서 필요한 기술이다. 고온 초전도 후막은 MgO, SrTiO₃등의 단결정 기관위에 산화물을 피막하는 제법으로 합성 된

다. 초전도체를 선재화하는 방법으로는 고상법, 액상법, 및 기상법이 있다. 고상법에는 피복가공 (powder in tube)과 결합제를 첨가하는 방법이 있다. 액상법에는 도포법과 스프레이법등이 있다. 초전도 기상 합성법은 Sputter, CVD, PLD 등의 증착법으로 제작되고 있으나 합성장치와 장치를 구성하고 있는 구성요소가 고가이므로 전력계통에 적용을 위하여 제조원가의 가격 탄력성에서 개선이 필요하다.

초전도 후막은 제작법, 조성, 성막 조건과 열처리 조건등의 제작 요소등으로 인하여 초전도 임계전류밀도(J_c) 및 임계온도 (T_c)등의 초전도 기초 물성이 개선 된다.

수분에 대하여 내성이 열악한 YBaCuO계 초전도체는 전력기기에 적용시 경년변화를 가져와 특성이 크게 저하되는 성질이 있다. 따라서 본 연구에서는 YBaCuO계 초전도체에 비하여 수분에 대한 내성이 우수한 BiSrCaCuO 초전도후막을 합성하고자 한다.

본 연구의 목적은 화학적 process 중에서도 값싸고, 시료 제작이 용이한 화학 액상법을 개발하여, 균질하고 미세한 초전도 전구체를 합성하여 고온 초전도체의 원료로서 활용할 수 있도록 한다. 전력기기에 활용할 수 있도록 초전도 특성을 향상시켜 전력기기에 적용을 위한 실용적인 초전도 thick film 기법을 개발하고자 한다.

2. 실험방법

precursor 재료로는 순도 99.9%의 Bi₂O₃, SrCO₃, CaCO₃, CuO를 사용하였다. 순도 99.7%의 Zr을 첨가 하였으며, 질산 수용액에 용해 될 수 있는 순도 99%의 ZrO(NO₃)₂ · 2H₂O를 사용하였다. 원료 분말을 물비로 평량후, 혼합하여 질산에 용해한 후, 시트르산 수화물(C₆H₆O₇ · H₂O, 특급시약, 함량 61%) 및 에틸렌글리콜((CH₂OH)₂, 특급시약, 순도 99.5%)을 첨가하였다. 시트르산 및 에틸렌글리콜은 출발 원료중에 포함되는 금속이온의 총 원자가수 및 polymer상 화합물의 최

* 정 회 원 : 선문대 공대 전자공학부 부교수 · 공박

E-mail : shlee@sunmoon.ac.kr

접수일자 : 2009년 7월 24일

최종완료 : 2009년 8월 4일

적비에 대응하는 필요량을 첨가하였다. 혼합용액을 hot plate위에 놓고 약 90°C의 온도에서 2~3 시간 가열 각반 하여 원료분말을 합성 하였다. MgO (100)을 기판으로 하여 HCl과 H₂O₂의 혼합 용액에서 세척하여 기판 표면의 불순물을 제거하였다. 기판의 온도는 850°C-980°C를 유지 하여, 5시간 열처리 하였다. BiSrCaCuO 초전도후막의 결정구조를 알고자 Rigaku사의 x-ray diffraction을 사용하였고, 초전도 후막의 온도에 따른 저항을 측정하기 위하여 측정부분에 실리콘 다이오드 온도센서를 설치하여 온도변화와 저항과의 관계를 AC 4단자법을 이용하여 전기저항을 측정하였다. 전류 및 전압 단자는 접촉저항을 줄이기 위하여 In을 전극 재료로 사용하였고, 리드선은 약 0.08mmΦ의 구리선을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

직류 four point probe법을 이용하여 Bi계 초전도 후막의 저항의 온도 의존성을 측정하였다.

Fig. 1에 Bi계 초전도 후막의 저항의 온도 의존성을 나타낸다. 845°C에서 100시간 소결한 Bi계 초전도 소결체의 저항의 온도 의존성 결과이며 저항은 온도의 저하와 더불어 급속적으로 감소하고 있다. 측정된 임계온도(Tc)는 107K이다. MgO(100)기판위에 885°C에서 30분 용융한후 845°C에서 50시간 열처리 한 Bi계 초전도 후막의 저항의 온도 의존성을 나타내며 약 96K에서 전기저항의 0이 되었다. MgO(100)기판위에 980°C에서 30분 용융한후 845°C에서 50시간 열처리 한 Bi계 초전도 후막의 저항의 온도 의존성은 시료의 저항은 110K에서 급격히 감소하기 시작하여 102K부근에서 꼬리를 끌며 78K에서 저항이 0이되었다.

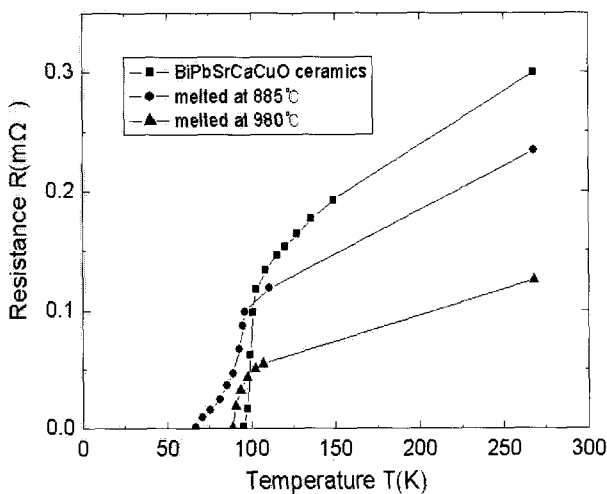


그림 1 Bi계 초전도 후막의 저항의 온도 의존성
Fig. 1 Temperature dependence of resistance on the BiSrCaCuO superconducting thick film.

이결과로부터 본 연구에서 합성한 Bi계 초전도 후막의 초전도 특성은 용융온도에 의하여 변화하고 있음을 알 수 있다. 용융법에 의한 Bi계 초전도 후막의 합성에 있어서 초전

도 시료가 완전히 용해되는 고온보다는 용점 부근에서 용융한 초전도 시료가 low Tc Phase보다 high Tc phase를 나타내는 초전도 체적의 비율이 크게 향상되고있음을 추론할 수 있다.

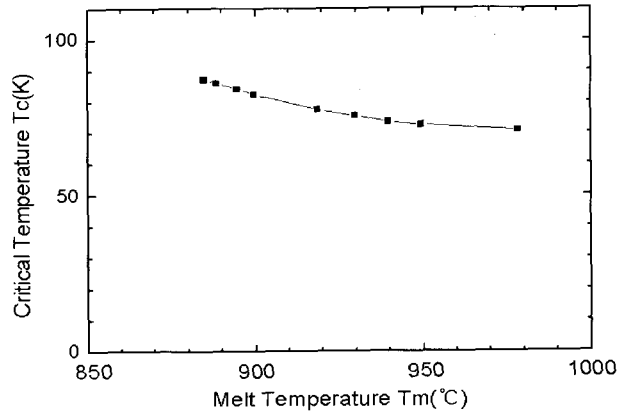


그림 2 Bi계 초전도 후막의 저항의 온도 의존성
Fig. 2 Temperature dependence of resistance on the BiSrCaCuO superconducting thick film.

Fig. 2에서는 각각의 용융온도에 의한 Bi계 초전도 후막의 임계온도 Tc의 변화를 나타내고 있다. 그림에서 초전도 시료를 용융하는것에 의하여 Bi계 초전도 후막의 임계온도 Tc의 변화는 Bi계 초전도 소결체의 Tc(107K)와 비교하여 전체적으로 감소하며 용융온도와 상승함에 따라 Tc가 감소하고있는 것을 알 수 있다.

본 연구에서는 Bi계 초전도 후막의 Meissner효과에 의한 초전도체의 반자성을 측정하기 위하여 자기 천평을 이용한 Bi계 초전도 후막의 자화률을 측정하였다. Meissner효과는 외부 자기로부터 초전도체가 초전도 내부의 자기력선을 배제하는 현상으로 인하여 발생하는 현상이다. Meissner효과를 관측하는 가장 기본적인 방법이 초전도체의 외부 자장을 인가하면서 초전도 시료의 반자성을 측정하는 방법이다. 초전도체가 반자성을 나타내고 있는 것은 주지의 사실이다. 초전도 소결체는 초전도 시료의 반자성을 확인하기 위하여 자기부상이라는 간단한 측정법이 이용되고 있다. 박막형 초전도 시료에서는 자기 부상이라는 수단외에 초전도 시료의 자계를 인가하면서 나타나는 초전도체의 반자성을 측정하였다. 따라서 본 연구에서는 초전도체의 반자성을 측정하기 위하여 자계 인가중에 초전도 시료의 자화률을 측정하였다. 본연구에서 이용한 Bi계 초전도 후막의 자화률의 측정방법을 기술한다. 자장을 인가하지 않는 상태에서 Bi계 초전도 시료를 액체질소 온도인 77K으로 냉각하였다. 약 70G의 외부 자계를 인가하면서 초전도 시료의 주위온도를 서냉하여 자화율을 측정하였다. 측정된 시료가 양질인 경우는 자화률의 변화는 setp상태로 sharp하게 변화하며, 불 균질한 시료의 경우는 board하게 특성이 나타나고 있음을 확인할 수 있다.

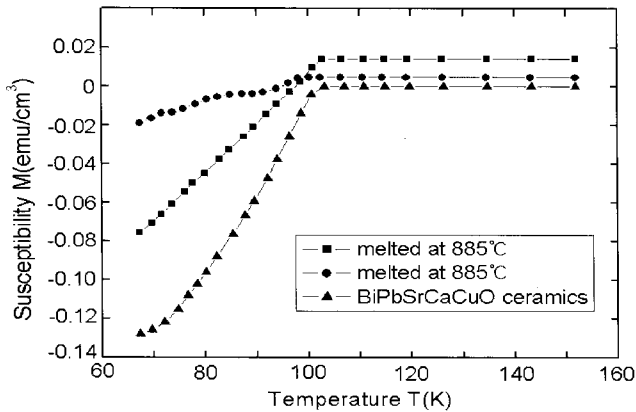


그림 3 초전도 후막 시편의 자화율.

Fig. 3 Susceptibility of superconducting thick film sample.

Fig. 3에는 Bi계 초전도 소결체 및 Bi계 초전도 후막의 자화율을 나타내고 있다. Fig. 3(c)는 845°C에서 100시간 열처리한 Bi계 초전도체의 자화율 측정결과이다. 자화율 측정에서 on set 온도 (자화율이 -로 변화하는 온도)는 약 107K이며, 이결과는 저항의 온도의존성 결과와 일치하고 있다. Fig. 3(a), (b)는 용융법에 의한 Bi계 초전도 후막의 자화율 특성을 나타내고 있으며, 특성 Fig. 3(a)는 885°C에서 용융한 Bi계 초전도 후막의 자화율의 온도 의존성을 나타내며 약 105K에서 초전도 시료는 반자성을 나타냈다. Fig. 3(b)는 980°C에서 용융한 Bi계 초전도 후막의 자화율의 온도의존성 결과이며, 초전도 시료의 반자성은 103K에서부터 나타났다. 이결과로부터 초전도 시료의 반자성을 나타내는 온도 영역에 있어서 Bi계 초전도 후막의 자화율의 변화는 Bi계 소결체의 자화율 특성과 비교하여 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 980°C의 용융온도에서 용해한 자화율의 특성 Fig. 3(c)와 비교하여도 885°C 용융온도 부근에서 열처리한 자화율의 특성 Fig. 3(a)의 특성이 step 형태로 양호하게 변화하고 있음이 관측되었다. 용융법에 의하여 합성한 Bi계 초전도 후막에 있어서 초전도 시료를 완전히 용해하는 시료의 반자성을 나타내는 초전도 영역의 비율이 감소하고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

본 논문에서는 MgO(100)기판위에 용융 프로세스에 의한 Bi계 초전도 후막을 합성하며 용융온도를 parameter로 하여 Bi계 초전도 후막의 최적 합성조건을 도출한다. 각각의 용융온도에 대한 Bi계 초전도 후막을 XRD 회절분석에 의하여 결정배향을 분석하였으며, 초전도체의 자화율을 자기 천평을 이용하여 측정하였다. SEM을 이용하여 Bi계 초전도 후막의 표면상태를 관측함으로써 용융법에 의한 Bi계 초전도 후막을 평가하였다. 본 연구에서는 합성한 용융법에 의한 Bi계 초전도 후막은 초전도 시료의 초전도 특성이 용융온도에 의존하여 변화하고 있는 것을 알 수 있었다. 따라서 각각의 용

융온도에 있어서 Bi계 초전도 후막의 초전도 물성을 조사함에 따라 본 연구에서 관측된 Bi계 초전도 후막의 용융 온도의존성을 고찰하였다.

감사의 글

The Neutron Beam Application Lab carried out this works which was supported by the Korea Science and Engineering Foundation(KOSEF) through the National Research Laboratory Program funded by the Ministry of Science and Technology (Grant number M1060000024806J000024810).

참 고 문 헌

- [1] M.Nisenoff, J.C.Ritter, G.Prince and S.A.Wolf, FED Journal, vol.3, Suppl. 1, pp.35-43, 1993
- [2] Y.Taur, J.H.Classen and P.L.Richards, Appl. Phys. Lett., vol.24, pp.101-103, 1974
- [3] A.Zanota, E.P.Kvam, D.Balkin, P.J.McGinn, J.Appl.Phys. Lett, Vol.62, p.2722 (1993).
- [4] Z.L.Wang, A.Goyal, D.M.Kroeger, Phys.Rev., Vol.47, p.76(1993).
- [5] K.B.Alexsander, A.Goyal, D.M.Kroeger, V.Salvamanickam, K.Slama, Phys.Rev., Vol.45, p.5622 (1993).
- [6] A.Zanota, E.P.Kvam, D.Balkin, P.J.McGinn, J.Appl.Phys. Lett, Vol.62, p.2722 (1993).

저 자 소 개



이 상 헌 (李尙憲)

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