

Y-Ba-Cu-O계 초전도체의 상변화에 따른 특성연구

A study on the properties in phase change of Y-Ba-Cu-O system superconductor

조 보 연*
채 기 병
강 기 성
소 대 화

명지대학교 전자공학과
명지대학교 전자공학과
명지대학교 전자공학과
명지대학교 전자공학과

Bo-Yeon Jo* Dep. of Electronics Eng. Myong Ji Univ.
Kee-Byung Che Dep. of Electronics Eng. Myong Ji Univ.
Ki-Sung Kang Dep. of Electronics Eng. Myong Ji Univ.
Dae-Wha Soh Dep. of Electronics Eng. Myong Ji Univ.

ABSTRACT

In this paper, an experiment about the fabrication method of superconductor was made in order to obtain crystal structure by making High T_c superconductor Y₁Ba₂Cu₃O_x to which Y₂Ba₁Cu₁O_x of nonsuperconductor phase was added.

211 phase, which can approach crystal structure and growth-orientation, was used as seed in the 123 phase which shows the properties of superconductor.

Therefore crystal growth effect was able to be attained. And the effect is expected to eliminate the crack in the growth-process and to improve electrical properties by adding Ag to High T_c superconductor Y₁Ba₂Cu₃O_x combined with Y₂Ba₁Cu₁O_x.

1. 서론

최근 산업의 급속한 발전에 따라 고기능성 및 다기능성의 새로운 신소재 개발이 요구되고 있고, 또한 물리학 및 반도체 관련분야에서 고온 초전도체의 초전도 특성 개선 및 물리적 특성과 전기적 특성등에 대한 연구 개발에 더욱 관심이

모아지고 있다. 초전도 현상은 1911년 네덜란드 H.K Onnes에 의해 수은의 전기저항이 액체헬륨으로 냉각하는 과정에서 처음 발견되었고, 그후 계속적인 연구가 꾸준히 이루어져 왔으며, 1986년 Bednorz와 Müller에 의한 La-Ba-Cu-O 산화물 고온초전도체가 발견되기까지 초전도 전이온도가 30K를 갖는 초전도 현상이 관측되면서, 1987년 C.W Chu에 의한 90K의 Y-Ba-Cu-O계 고온초전도체의 성공으로 초전도체 실용화에 큰 전환기를 맞게됨에 따라 고온 초전도체현상의 기본적인 물성이해를 위한 결정구조, 평형상태로의 물리적, 화학적분석^[1] 등을 제조 조건의 변화에 여러가지의 취성극복을 위한 연구병행으로 재료구성 및 미세구조^[2]를 분석하는데 큰 관심 분야로 부각되었다. 따라서 대표적인 고온 초전도체로써 Y-Ba-Cu-O계의 결정구조^[3]를 X-선 회절 및 중성자 산란 실험으로 그 구조를 살펴보면 ABO₃ 구조를 갖는 페롭스카이트(Perovskite) 결정구조를 이루고 있다. 특히 Y₁Ba₂Cu₃O_x의 경우 Y, Ba, Cu의 조성비가 1:2:3의 사방정계(orthorhombic)의 구조를 갖는 123상(phase)의 화합물질로 구성되어 있다. 또한 초전도체는 페롭스카이트구조가 c축 방향으로 세층 쌓인 형태의 123상 Y₁Ba₂Cu₃O_x 단위격자는 고온초전도체로 사방정계 결정구조임을 알 수 있다.

본 논문에서는 고상합성법으로 123상에 211상을 첨가하여 상변화^{[4][5]}에 따른 Y-Ba-Cu-O계 초전도체의 특성에 대하여 연구하여, 임계전류밀도^{[6][7]}를 향상시킬 수 있는 방법으로 입자들이 일정방향으로 성장을 통하여 평균 입자크기를 증가시킬 수 있어 전체 입계의 면적을 감소시키는 방법에 대하여 연구하였다.

II. 실험방법

고온 산화물 초전도체 제조 방법에는 고상합성법, 공침법, 졸겔법등 여러가지 방법이 있으나, 본 논문에서는 고상합성법을 이용하여 123상과 211상을 제조하여 제특성을 조사하였으며, 211상을 Seed로 이용하여 123상에 적층시키는 방법으로 Y-Ba-Cu-O계 초전도체를 제작하였다.

본 실험에서는 123상과 211상 초전도체의 특성을 알아보기 위하여 Y-Ba-Cu-O계 초전도체의 화합물인, Y_2O_3 (99.99%), $BaCO_3$ (99.9%), CuO (99%) 시료분말을 각각 몰비에따라 1:2:3, 2:1:1이 되도록 정확히 칭량한뒤, 마뇌유발(mortar)에서 2시간 동안 혼합하였으며, 혼합한 시료를 자연건조한후 $500Kg/cm^2$ 의 압력으로 1차 성형한후 $850^\circ C$ 에서 하소하였다. 그후 다시 분쇄하여 $1000Kg/cm^2$ 압력으로 2차성형하였다.

시편의 크기는 직경 10mm, 두께 2mm이고, 성형된 시편은 알루미늄 보트에 넣어 튜브형 전기로에서 $980^\circ C$ 에서 20시간 소결한후 노냉하였다. 냉각과정중 $750^\circ C$ 에서 12시간, $400^\circ C$ 에서 4시간 동안 열처리(annealing)를 하였다. 상승과 냉각속도는 $1^\circ C/min$ 조건을 주었다. 123상과 211상에 대한 각각의 소결전후의 XRD와 소결후의 SEM을 조사하였고, 제조된 시편중 211상 시편을 분쇄하여 123상 분말과 적층시키는 방법과 또는 211상 시편 자체를 1:2:3상 분말과 적층시키는 방법으로 제작하였으며, 이것에 대한 각각의 SEM과 XRD분석을 통하여 제특성을 비교하였다.

그림 1은 $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ 및 $Y_2Ba_1Cu_1O_x$ 시편의 소결과정을 나타냈으며, 그림 2에서는 시료의 합성및 시편제조과정을 나타냈다.

POWDER WEIGHT	
POWDER MIXING	in Mortar(3hrs)
PRESSING 1	$500Kg/cm^2$
CALCINATION	$850^\circ C$ in air
GRINDING	in Mortar
PRESSING 2	$1000Kg/cm^2$
SINTERING	$980^\circ C$ in air 20hrs
COOLING	Furnace in cooling
ANNEALING	$750^\circ C$ 12hrs
ANNEALING	$400^\circ C$ 4hrs
TEST	

그림 2. $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ 와 $Y_2Ba_1Cu_1O_x$ 의 시료 합성 및 시편 제조과정

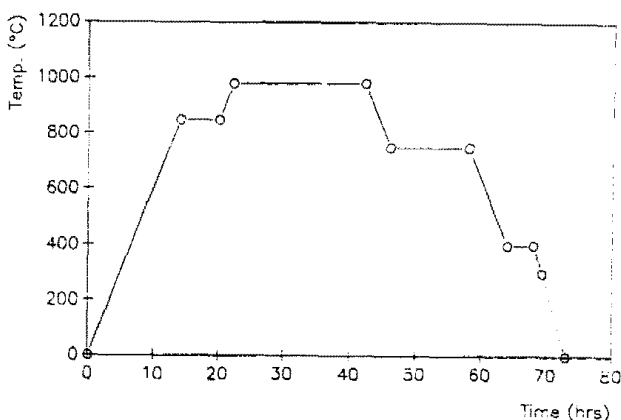


그림 1. $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ 와 $Y_2Ba_1Cu_1O_x$ 의 소결과정

다음은 211상을 첨가한 Y-Ba-Cu-O계 초전도체 제작방법으로 미리 제작된 211상 시편을 분쇄하여 123상 분말과 함께 적층하는 방법 또는 211상 시편 그대로 123상 분말과 함께 적층하는 방법을 선택하여 성장시켰다. 소결조건은 그림1과 같은 조건하에서 수행하였으며, 211상 시편과 123상의 시료합성 및 시편제조 과정은 그림 3에 나타내었다.

그림에서 압축성형시 압력조건이 다른것은, 첫번째 방법에서는 분쇄된 211상을 적층시켰기 때문에 $1000Kg/cm^2$ 압력을 이용하여 압축성형하여 소결하였고, 두번째 방법에서는 그림 3에서 알 수 있듯이 압축성형시 $500Kg/cm^2$ 으로 준 이유는 211상 시편의 깨짐을 방지하기 위한 방법이다.

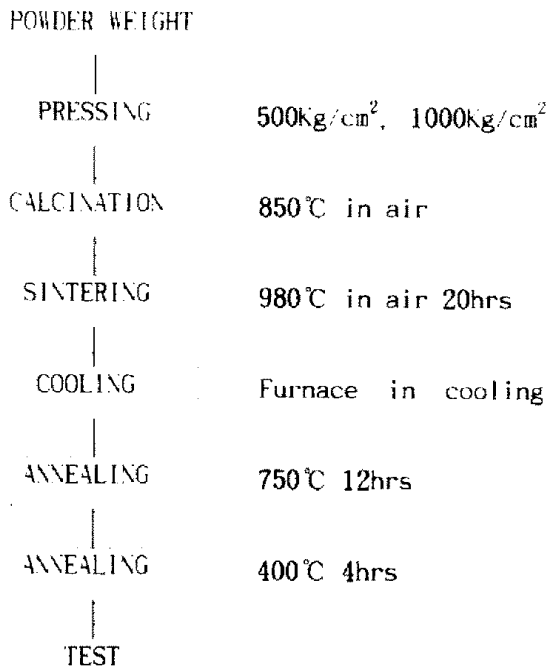
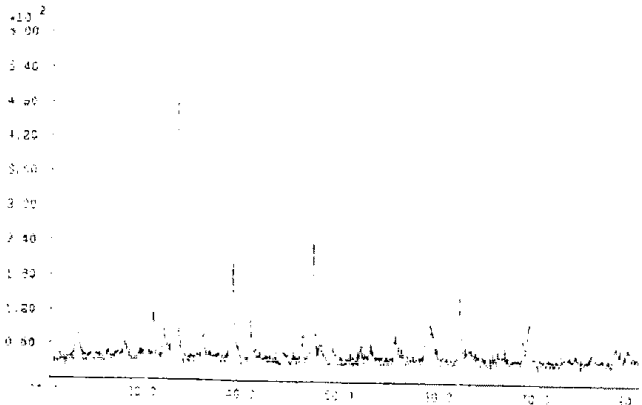


그림 3. 123상 분말에 211상을 적층시킨 시료의 합성 및 시편 제조 과정

III. 결과 및 고찰

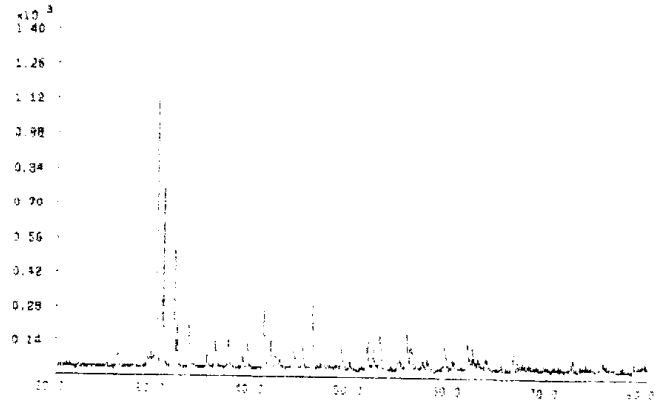
본 실험에서는 고상합성법에 의한 $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ 초전도체와 비초전도성의 형성에 따라 차이를 나타내는 임계전류밀도를 향상시킬 수 있는 제작방법에 대하여 연구하였다.

따라서 임계전류밀도를 향상시키기 위하여 가압 소결이나 입자의 일정 방향 배열을 형성하는 Texture 조직을 만들거나 혹은 입자성장을 이용하여 전체입자수를 감소시키고, 평균입자크기를 증가시킴으로서 입계의 총면적을 감소시킬 수 있는 방법을 연구하였다. 그중 입자성장법을 이용하기 위하여 123상의 초전도체에 211상의 비초전도성을 Seed로 이용하여 성장할 수 있는 초전도체를 제작하였다.



(a) $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ 시편의 X-ray 분석결과

먼저 그림 4에서는 123상의 $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ 초전도체의 X-ray 분석으로 고온초전도체의 2θ peak와 일치되는 패턴을 분석하고, 또한 비초전도성의 211상의 X-ray 패턴을 비교하였다. 그리고 그림 5에서는 123상의 표면사진과 211상의 표면을 비교하여 각각의 특성을 관찰하였다.

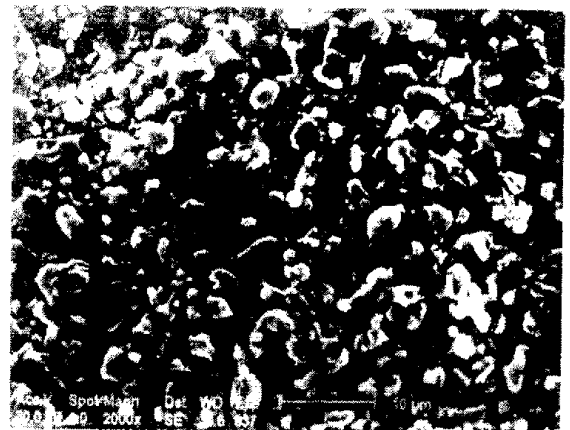


(b) $Y_2Ba_1Cu_1O_x$ 시편의 X-ray 분석결과

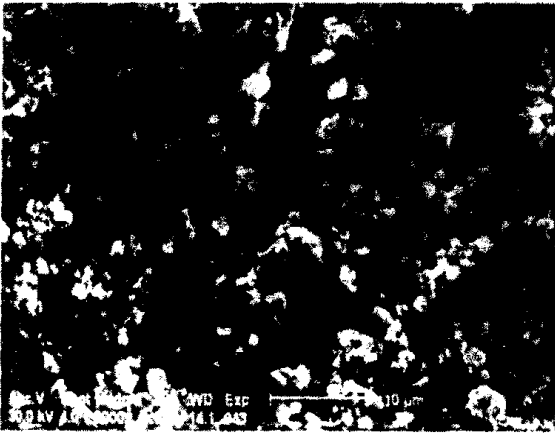
그림 4. 123상 및 211상의 X-ray 분석결과

위의 그림 4. (a)에서 23.92250에서의 피크, 즉 Y_2O_3 가 감소되는 것을 알 수 있는데 이러한 감소는 초전도체특성을 향상시킨다. 그리고 최대피크(29.92250)에서 $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ 가 나타남을 알 수 있다.

한편 그림 4. (b)에서 최대피크(32.92250)에서 $Y_2Ba_1Cu_1O_x$ 가 나타나고 있음을 확인 할 수 있으며 그밖에 여러 피크에서 $Y_2Ba_1Cu_1O_x$ 가 나타나고 있다.



(a) $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ 시편의 표면사진



b) $Y_2Ba_1Cu_3O_x$ 시편의 표면사진

그림 5. 123상 및 211상의 표면사진

위의 그림 5. (a)는 $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ 시편의 표면사진을 나타낸것으로써 초전도입자가 성장된 입자형태를 확인할 수 있고, 그림 5. (b)에서는 비초전도체(211상)의 입자형태를 확인할 수 있다. 이와같은 표면 비교분석에 의해서 입자형태의 차이를 관찰 할 수 있다.

그림 6은 입자성장을 위한 123상의 초전도체에 Seed로 이용한 211상의 소결체 시편의 X-ray 분석결과를 나타낸것이며, 그림 7에서는 같은시편의 표면사진을 나타냈다. 그림 6에서 22.87009에서의 피크는 $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ 를 말하며, 최대피크(32.85250)에서도 발견되어진다. 그밖에 다른 피크(45.58750, 58.33750)등에서도 $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ 가 관측되어진다. 반면에 피크(29.87250, 31.22250, 38.55750)등에서 $Y_2Ba_1Cu_3O_x$ 가 관측되어진다. 결국 이와같은 결과에의하여 211상 피크가 그림 4. (b)에서와는 달리 211상이 123상으로 상변환됨에 의해 점차 줄어들고 있음을 알 수 있다.

그림 7.에서는 211상 Seed를 확인 할 수 있는데 이러한 211상 Seed는 123상 초전도체의 성장에 있어 상변화가 있다는 것을 알 수 있다.

그러나 위의 X-ray분석에서 관측되었듯이 211상이 상변화되지않고 123상에 존재하고, 또한 123상 자체에 211상의 존재를 확인 할 수 있었다.

결국 X-ray분석, 그리고 액상형태의 표면사진에의해 입계의 치밀화에 따른 소결체의 특성을 관찰할 수 있었다.

또한 균열부분 및 기공등의 부분을 추후 Ag를 첨가함으로써 더욱 치밀한 입자성장을 형성할 수 있음을 실험결과로 알 수 있었다.

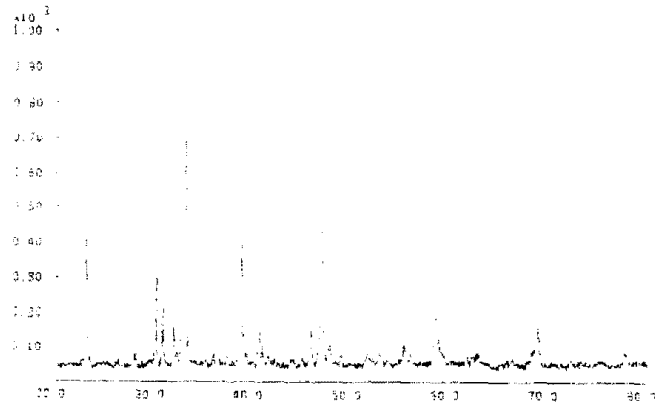


그림 6. 211상 Seed로 형성한 123상 시편의 X-ray 분석결과

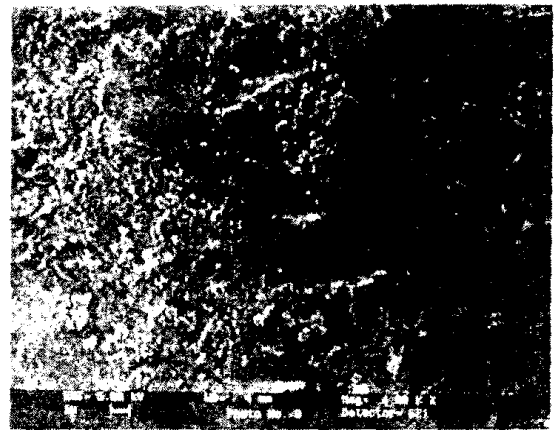


그림 7. 211상의 Seed로 형성한 123상 시편의 표면사진

그림 8.에서는 $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ 시편의 전기적특성으로 임계온도에 의한 저항변화를 나타냈으며, 또한 $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ 시편에 211상의 Seed를 첨가하여 성장한 샘플의 전기적 저항변화를 서로 비교하여 나타내었다. 그림 8.에서 알 수 있듯이 전기적특성의 차이를 관측할 수 있다. 이러한 결과는 위에서 언급한바와같이 첨가한 211상 Seed의 영향에의한 것으로서, 소결전후의 열처리 과정에서 211상이 123상으로 상변화하는데, 그중에서 상변화가 일어나지 않고 잔류하는 211상이 존재하여 제초전도특성을 저하시키는 원인이 되고, 또한 123상 자체에 존재하는 211상이 원인이 됨을 알 수 있다. 이러한 원인에의하여 결과적으로 온도특성은 123상에 비해 좋은 특성을 나타내지 못했으나 입자성장방법으로 결국 배향도를 향상시킬 수 있는 소결체를 제작함으로써 추후 제작공정방법 및 123상에 근접된 결정성장 방향을 갖는 Seed를 선택하여 초전도체를 제작하면, 임계전류밀도 향상에 큰 도움을 줄것으로 기대된다.

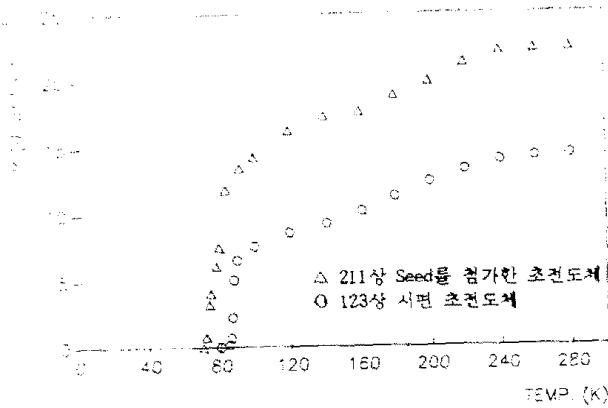


그림 8. 123상 시편 및 211상 Seed를 첨가한 초전도체의 전기적특성

IV. 결론

본 연구에서는 입자성장을 위한 $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ 초전도체에 211상의 Seed를 첨가하여 제작된 시편을 980°C에서 20시간 소결하여 입자의 결정방향에 따른 상의 변화를 실험하였다.

결국 123상의 초전도체에 211상의 Seed를 첨가하는데 있어서 123상에 가까운 상을 연구하여, 최적에 가까운 상을 선택하여 첨가하면, 입자들의 일정방향의 배열 및 성장을 통하여 입계면적을 감소시킬 수 있을 것이며 또한 추후 균열부분 및 기공에 의한 특성저하를 감소시키기 위해 Ag를 첨가하여 임계전류밀도의 향상효과를 얻을 수 있는 초전도체 제작방법으로 응용할 수 있을 것으로 기대된다.

V. 참고문헌

1. A. Barkatt, H. Hojaji, "Environmental Stability of High T_c Superconducting Ceramics", MRS BULLETIN (1993)
2. D.H. Ha, I.K. Jeong, "Micro-Raman Study of the $YBa_2Cu_3O_7$ with Y_2BaCuO_5 Dispersions", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 33, No. 4A, pp. 510-513 (1994)
3. G. Jang, W. Kim, "Effects of Pulling Direction on Directional Growth of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Superconductor", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 32, No. 11A, pp. 4956-4958 (1993)
4. S. Ikeda, T. Hatano, "Transmission Electron Microscope studies on High- T_c Superconductor $Ba_{0.7}Y_{0.3}Cu_1O_x$ ", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 26, No. 5, pp. 729-731 (1987)
5. E. Yanagisawa, T. Morimoto, "Observations of Structure, Phase and Composition on Unidirectional Solidified Y-Ba-Cu-O Sample", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 33, No. 6A, pp. 3424-3428 (1994)
6. Y. Saito, T. Noji, "Composition Dependence of Superconductivity in Y-Ba-(Ag, Cu)-O System", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 26, No. 5, pp. 832-833 (1987)
7. D. Lee, N. Chaud, "Effect of Silver and Y_2BaCuO_5 Inclusions on the Transport Current Density and its Anisotropy of Oriented-Grained $YBa_2Cu_3O_x$ / Silver Composite", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 31, No. 8, pp. 2411-2419 (1992)