

YBCO 고온 초전도체의 Rietveld 해석연구

Rietveld Analysis of YBCO superconductor

채 기 병	명지대학교 전자공학과
이 상 운	명지대학교 전자공학과
소 대 화	명지대학교 전자공학과
樊 占 國	中國東北大學有色冶金系

Kee Byung Chae	Electronics Eng., Myongji Univ.
Sang-Woon Lee	Electronics Eng., Myongji Univ.
Dae-Wha Soh	Dept. of Electronics Eng., Myongji Univ.
Fan Zhangguo	Northeastern Univ. of P.R China

ABSTRACT

In this paper, it is examined and confirmed that the R factor, which is compensated after analyzing the characteristics of superconductor resulted from this experimented theory with the computer simulation, is refined to $R_{wp}=8.83[\%]$, $R_p=6.47[\%]$, $R_t=10.08[\%]$, $RF=7.19[\%]$, $R_E=3.76[\%]$, and on the basis of these experimental data, the significant parameter such as the scale factor(s) and the zero point shift(Z) and FWHM value(U,V,W) are optimized as follows: $S=2.0827E-3$, $Z=0.2146$, $U=4.2761E-2$, $V=1.7983E-2$, and $W=2.6768E-2$.

1. 서론

1913년 Bragg가 분말 X-선 회절법을 이용한 이래 재료 개발의 기반을 이루는 해석 기술은 현재 큰 변화를 맞이하고 있다. 초미립자 분말 해석법으로 X선 및 중성자 회절 무늬를 이용하는 프로파일 해석법으로 1969년 Rietveld에 의하여 연구 발표된 리트벨트 해석법(Rietveld Analysis Method)이 출현하게 되었다. 리트벨트법에서는 분말 회절 전체의 패턴을 이루는 숫자화된 자료의 하나 하나를 측정점으로 분석하여, 결정구조의 모델로부터 구조변수, 회절운동, 회절 곡형의 변수 등을 이론적 회절패턴이 측정된 패턴과 최적화 되도록 하여, 이로부터 결정구조의 중요한 정보를 얻을 수 있는 정밀화 방법론이다. 최근 리트벨트법은 물질의 결정구조를 해석하는 기법으로 Rietveld 해석을 위한 프로그램을 Izumi가 개발한 RIETAN(RIETveld

Analysis)을¹⁾ 이용하여 결정성장이 어려운 시료, 고온 혹은 저온에서 구조가 변화하는 시료, 결정결함이 많은 시료에 대하여 정확한 결정구조 해석이 가능하게 하였다. 특히 산화물 고온 초전도체의 해석에 있어서 1987년 초전도체의 구조의 해석을 Rietveld 법을 이용함으로써 평균적인 결정구조를 해석하는데 큰 주목을 받았으며,^{2,3)} 이후로는 미지의 구조에도 적용 가능하여 최적의 해석 정보를 얻을 수 있을 것으로 사료된다. 초전도 현상은 1911년 네덜란드 H.K Onnes에 의해 수은의 전기저항이 액체헬륨으로 냉각하는 과정에서 처음 발견되었고,^{4,5)} 그 후 계속적인 연구가 꾸준히 이루어져 왔으며, 1986년 Bednorz와 Muller에 의한 La-Ba-Cu-O 산화물 고온초전도체가 발견되기까지 초전도 전이온도가 30K를 갖는 초전도 현상이 관측되면서, 1987년 C. W. Chu에 의한 98K의 Y-Ba-Cu-O계 초전도체 개발의 성공으로 실용화에 적합한 초전도체 개발의 응용에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.⁶⁾ 여기서 Y-B-C-O계 고온 초전도체의 성공으로 초전도체 실용화에 큰 전환기를 맞게 됨에 따라, 특히 $YBa_2Cu_3O_x$ 의 경우 Y, Ba, Cu의 조성비가 1:2:3의 사방정계(orthorhombic)의 구조를 갖는 1-2-3상(phase)의 화합물질로 구성되어 있는,⁷⁾ 고온 초전도현상의 기본적인 물성이해를 위한 결정구조, 평형상태로 물리적, 화학적분석등을 제조 조건의 변화에 여러가지의 취성극복을 위한 연구병행으로 재료구성 및 미세조직을 분석하는데 큰 관심분야로 부각되었다. 본 논문에서는 고상법에 의하여 제작한 X선회절분석 결과와 $YBa_2Cu_3O_x$ 의 초전도체에 대한 측정패턴을 RIRTAN 프로그램에 응용하여,⁸⁾ 시뮬레이션 결과를 분석하는 방법으로 최적의 구조해석에 필요한 파라미터를 구현하여 초전도 특성 및 결정구조를 정밀화할 수 있는 R인자를 보정하는 과정의 시뮬레이션을 수행하였다.^{9,10,11)}

R_i (intergrated intensity R-factor), R_e (structure R-factor) 등이 있으며, 일반적으로 구조정산이 만족하게 이루어진 경우 R 인자는 감소하게된다. 결과적으로 Rietveld 해석법에서 파장을 고정하고 2θ 를 변화시키면 관찰한 통상의 분말 회절부의 관찰법이 사용되기 때문에 이용이 쉽게되어 매우 유용하게 진보된 결정구조 분석을 할수있을것이다.

3. 실험 방법

3.1 RIETAN 의 구성

Rietveld 분석 프로그램은 FORTRAN-77으로 작성되어 있으며, 첫째 결정학 자료와 산란인자가 수록되어 있는 자료, 둘째 관측된 X-선 회절 패턴 자료와 정밀화 조건및 변수등이 수록된 자료, 셋째 이상의 자료와 함께 실행할 수 있는 반사의 계산 강도 y_i 가 계산되고 그 결과를 출력하게 된다. X-ray 회절무늬를 Rietveld 해석법으로 분석하는 과정은 먼저 변수의 정밀화 순서에 따라 계산된 회절무늬의 변화를 시뮬레이션 한다.¹³⁾ 그 다음 회절피크의 위치에 관계되는 영점이동, 격자정수를 정밀화하고, 높이에 관계되는 척도인자 및 백그라운드 인자를 정밀화하여 개략적인 회절 피크의 위치와 크기를 결정한다. 그리고 회절 피크의 모양에 관계되는 파라미터를 정밀화하면 분산된 피크에 관계되는 파라미터를 감소시킬 수 있다. 또한 결정구조에 관계되는 원자의 좌표자리의 점유율, 열진동 인자등을 정밀화하면 결정의 구성및 위치에 대한 정보를 포함하는 R인자가 감소되어 정밀화가 완료된다. 결국 Rietveld해석에 의해 시뮬레이션이 진행되면 격자구조의 그래픽 및 원자간 거리와 각도를 계산할 수 있게 된다. 따라서 RIETAN이 실행되는 프로그램 과정을 플로우차트로 다음과 같이 그림1에 나타내었다.

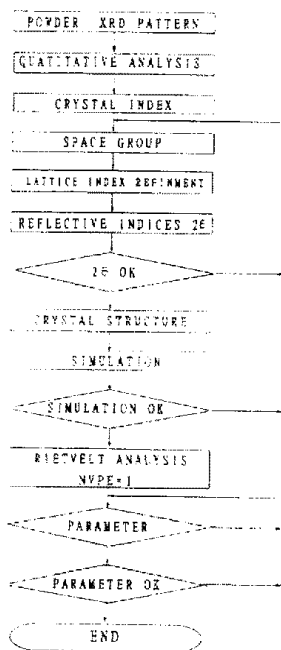


그림1. RIETAN을 이용한 리트벨트 해석법의 흐름도
Fig.1. Flow chart of the Rietveld analysis using RIETAN.

4. 결과및고찰

YBCO초전도체의 X선 회절분석에 의한 RIETAN프로그램을 이용하여 Rietveld해석후 변수정밀화를 위한 과정으로 먼저 $Y_1Ba_2Ca_3O_x$ 초전도체의 시뮬레이션으로 Control Data의 NBEAM=1, NMODE=3인 경우 Background를 고정하여 시뮬레이션 한 결과를 그림 2에 나타내었다. 시뮬레이션 결과는 선원 으로 CU를 사용하고 $K\alpha_1$ 피크 강도와 $K\alpha_2$ 피크 강도 비는 0.497 그리고 모노크로메터사용시의 편광보정식에 포함되는 계수로 CTHM은 0.8049를 입력하고 실험하여, $2\theta=34^\circ$ 부근에서 최대피크를 나타내고있다. 또한, YBCO 초전도체를 고상법을이용하여 제작한 시편의X선 회절분석 피크의 측정값을 그림3에나타냈으며, XRD 측정결과에서도 $2\theta=34^\circ$ 의 최대 피크를 관찰함으로써 그림2의 시뮬레이션 피크와의 일치됨을 관찰할수있었다.

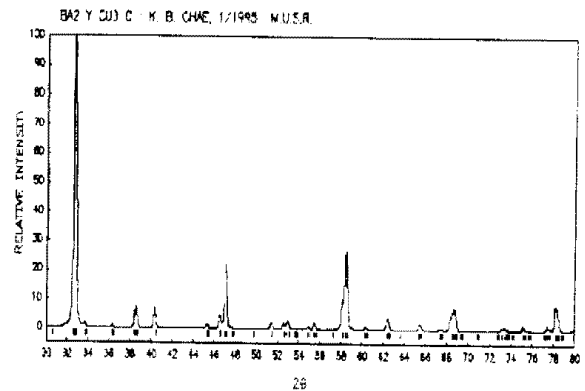


그림2. 리트벨트 해석에의한 YBCO초전도체의 시뮬레이션 결과
Fig.2. Simulation results of YBCO superconductor at Rietveld analysis.

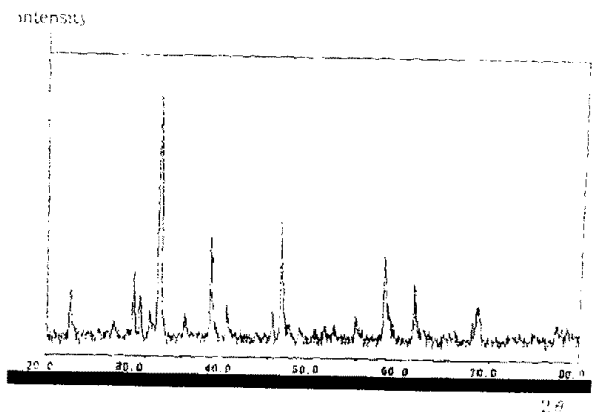


그림3. YBCO 초전도체의 X선 회절 패턴
Fig.3. XRD pattern of YBCO superconductor.

일반적으로 산화물화합물체의 결정구조는 제작공정의 온도 조건에따라 예민한 변화의 특성을 갖게된다. 초전도체에서도 이미 발표된바와같이 온도조건에따라 정방정구조

2. Rietveld 해석법

초미립자의 구조 평가법으로 Rietveld 해석을 위한 기본조건으로 관찰된 강도 y_{io} 와 계산강도 y_{ic} 의 가장 접근한 값을 결정구조의 정보로 취하는 것이다. 결국 Rietveld 해석의 기본원리는 관측된 강도 y_{io} 와 계산된 강도 y_{ic} 의 차를 제공한 변수의 양(quantity)벡터가 최소화되는 가장 근접한 값으로 회절선의 형상을 기술하기 위하여 물리적 의미를 함축하는 함수를 선정하고, 또한 회절음영에 의한 세기는 각 구간점에서 측정된 음영회절 세기의 분포를 잘 나타낼 수 있는 다항식 함수로 표현된다.¹²⁾ 이 함수의 각 항에 대한 계수는 최소자승(least-square)법 절차에 의해 결정구조의 정보를 취하는 것으로 다음과 같이 나타낼수 있다.

$$R = \sum W_i (y_{io} - y_{ic})^2 \text{ ----- (1)}$$

여기서 y_{io} 는 i 단계에서 관측된 강도이며, y_{ic} 는 계산된 강도이다. 또한 W_i 는 통계적 가중인자로써, 최적화되는 회절패턴의 모든 데이터 포인트 이상에서 실행되어 관측된 강도의 각 단계 회절 패턴을 단계 펄스 background와 브래그 반사에 의하여 구성되어, complex 회절 패턴과 Rietveld 해석에서 background계수를 분석변수로 background강도를 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$Y_{ic} = B_0 + B_1 TT_i + B_2 TT_i^2 + B_3 TT_i^3 + B_4 TT_i^4 + \dots \text{ (2)}$$

여기서 $TT_i = 2\theta_i - 90.0$ 이며 계수 B는 Rietveld 해석 과정에서 최소자승법에 의해 결정되어 Fourier 급수를 제공한다. 즉

$$Y_{ic} = B_1 + \sum B_j \cos(2\theta_{j-1}) \text{ ----- (3)}$$

만약 peak모양이 잘 나타난다면 background는 complex 패턴에 대하여 적합하다고할 수 있으나, peak가 부정확하면 다른 파라미터의 표준편차의 결과로써 강도는 원자의 위치와 다른 구조 파라미터에 의해 결정된다. 분말 X-선 회절 분석에 의하여 관측된 i번째 peak의 관측된 강도 y_{io} 는 다음과 같이 계산된 강도 y_{ic} 로 모델화할 수 있으며, y_{ic} 는 Bragg 반사 강도 y_{iBc} 와 백그라운드 강도 y_{ibc} 의 합으로 나타낼수있다.

$$y_{ic} = y_{iBc} + y_{ibc} \\ = \sum S_j |F_k|^2 m_k P_k L(\theta_k) G(\theta, \theta_k) + y_{ibc} \text{ ----- (4)}$$

여기서 k는 계산된 i번째 Bragg강도 y_{iBc} 에 기여하는 peak 번호, S_j 는 j상(phase)의 척도 인자(scale factor), F_k 는 구조 인자(structure factor), m_k 는 다중도

(multiplicity), P_k 는 우선배향 보정 인자, $L(\theta_k)$ 는 Lorentz 편광 인자, $G(\theta, \theta_k)$ 는 회절선의 모양 함수이다. Rietveld 해석법에서 정밀화된 변수는 전체 회절 패턴에 관련 있는 변수로 영점이동(zero point shift)과 백그라운드 변수가 있다. 먼저 전체 회절 패턴을 구성하기 위하여 적절한 곡형 함수와 2θ에 대한 의존성 그리고 곡선의 비대칭성이 고려 되어야 한다. 여기서 시료에 따른 변수가 있다면 편향성, 입자의 크기, 응력 변형등에 의한 영향이 계산과정에 포함된다. 분말 X-선 회절에서 곡형함수의 변수는 회절선의 위치($2\theta_k$)와 회절세기의 절반에서 곡선의 넓이인 반가폭(FWHM : H_k)이다. 일반적으로 분말 X-선 회절 분석에서 곡형함수는 Gauss곡선(G_{ik})과 Lorentz 곡선(L_{ik})의 복합형을 표현하는 pearsonVII과 Pseudo-Voigt함수가 많이 사용된다. 여기서 $H_k(G)$ 와 $H_k(L)$ 는 Gauss와 Lorentz 성분의 반가폭으로, $H_k(G)$ 는 반가폭 변수 U.V.W로 표현되며 θ_k 의 함수이다. 이들 함수는 중심위치에 자리할 회절선에 대하여 대칭적인 곡선형을 가진다. 곡형 함수의 각 의존성은 곡선 넓이의 변화로써

$$H_k(G) = [U(\tan \theta_k - q)^2 + V(\tan \theta_k - q) + W]^{1/2} \text{ ----- (5)}$$

$$H_k^2 = U \tan \theta_k + V \tan \theta_k + W \text{ ----- (6)}$$

로 표현된다. U.V.W는 주어진 시료에 대한 회절기의 구성과 곡형함수에 관련되는 변수이다. 이와같이 Rietveld법은 결정상의 구조변수에 관한 자료를 바탕으로 회절패턴을 계산하여 측정된 회절패턴과 비교한다. 이 비교에서 각 측정점 (i)에서 측정세기 (y_{io})와 계산세기 (y_{ic})의 차이로써 표현되며, 미지의 구조 변수는 그차이가 전체 회절 패턴에서 최소값을 가질때 구하여 진다. 이 결과의 오차는 예상표준 편차(Estimated Standard Deviation, ESD)로 표시되며, Rietveld 정산의 결과는 다음과 같은 잔류값에 의하여 통계적으로 평가 된다.

$$R_{wp} = \frac{\sum_i W_i (y_{i.o} - y_{i.c})^2}{\sum_i [W_i y_{i.o}^2]^{1/2}} \text{ ----- (7)}$$

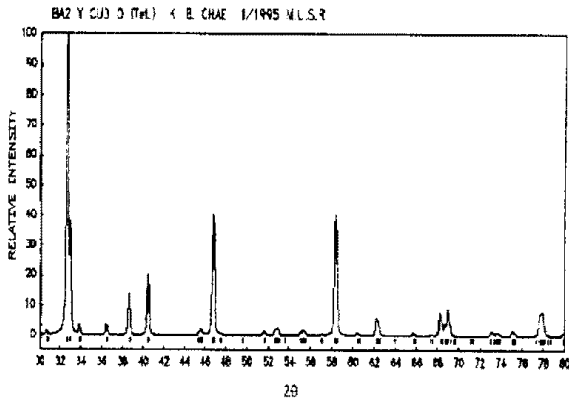
$$R_p = \frac{\sum_i |y_{i.o} - y_{i.c}|}{\sum_i y_{i.o}} \text{ ----- (8)}$$

$$R_I = \frac{\sum_i |I_{ko} - I_{kc}|^2}{\sum_i I_{ko}} \text{ ----- (9)}$$

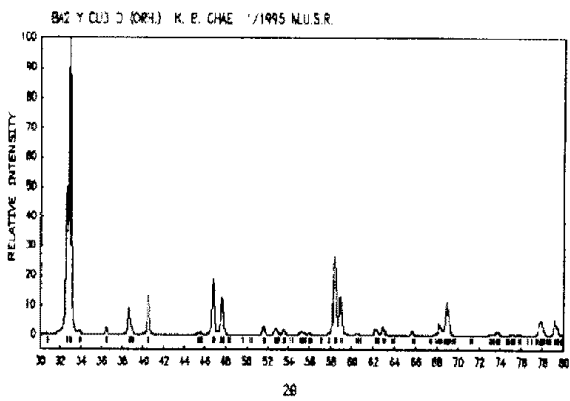
$$R_F = \frac{\sum [I_{K(o)}]^{1/2} - [I_{K(c)}]^{1/2}}{\sum [I_{K(o)}]^{1/2}} \text{ ----- (10)}$$

측정값과 계산값의 척도를 알수있는 R 인자(R-factor)로써 R_{wp} (weightedn pattern R-factor), R_p (pattern R-factor),

와 사방정구조의 민감한반응을 알수있었다. 따라서 공간 군에따라서 다르겠지만 그림4에서와같이 (a)의 정방정구조에서 $2\theta=32^\circ$, $2\theta=48^\circ$, $2\theta=59^\circ$, $2\theta=69^\circ$ 부근에서의 피크형성이 (b)의사방정구조와 다른형태로써 시뮬레이션됨을 알수있다.

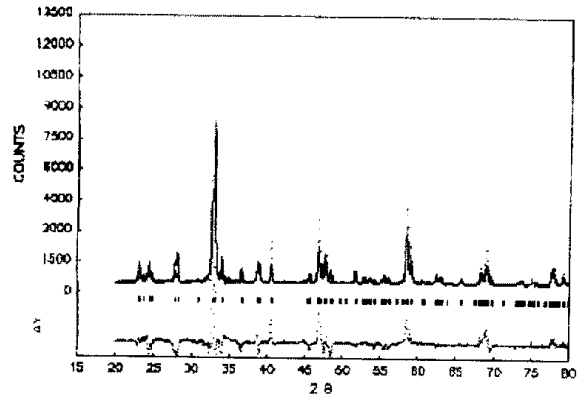


(a) Simulated results of tetragonal peak

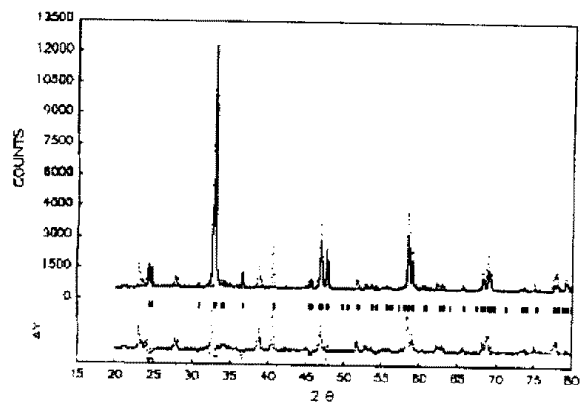


(b) Simulated results of orthorhombic peak
 그림4. 초전도체의 정계에따른 시뮬레이션결과
 Fig.4. Results profile of superconductor for crystal system.

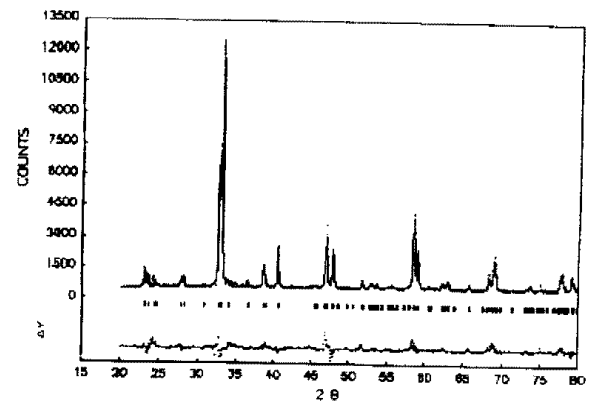
동일조건에서 X선 회절분석으로 NBEAM=1과 rietveld 해석 결과를 출력하고 분석하기위하여 NMODE=1의 경우로 R 인자를 정밀화하기위하여, 보정된 파라메터를 입력하여 시뮬레이션한결과 척도인자(Scale factor)S = 2.055×10^{-3} 이며, 반가폭의 $U = 3.374 \times 10^{-2}$, $V = -1.4748 \times 10^{-2}$, $W = 3.6267 \times 10^{-2}$ 에 대한 R인자 정밀화 값은 $R_{wp}=10.59$, $R_p=7.68$, $R_1=10.03$, $R_f=7.5$ 로써 그림5(a)에 나타내었다. 또한 척도인자 2.0588×10^{-3} 와 반가폭 $U = -1.6401 \times 10^{-2}$, $V = -8.0264 \times 10^{-4}$, $W = 3.6192 \times 10^{-2}$ 에서 $R_{wp}=9.20$, $R_p=6.73$, $R_1=8.99$, $R_f=6.31$ 의 결과를 그림 5(b)에 나타냈다. 또한 그림 5(c)에서는 최종적으로 정밀화된 비교적 양호한 최적화 값으로 척도인자 $S = 2.0844 \times 10^{-3}$, $U = 0.1011$, $V = 1.9754 \times 10^{-2}$, $W = 3.1854 \times 10^{-2}$ 에 대한 정밀화값 $R_{wp} = 8.83$, $R_p=6.46$, $R_1=10.22$, $R_f=7.24$ 를 얻을 수 있었다. 화합물의 R인자는 대체적으로 10이하의 값을 얻으면 최적화값으로 신빙성있는 자료가 될 수 있다.



(a) $R_{wp}=21.52[\%]$, $R_p=14.79[\%]$, $R_1=21.89[\%]$, $R_f=12.27[\%]$.



(b) $R_{wp}=14.79[\%]$, $R_p=10.06[\%]$, $R_1=12.15[\%]$, $R_f=12.87[\%]$.



(c) $R_{wp}=8.83[\%]$, $R_p=6.47[\%]$, $R_1=10.08[\%]$, $R_f=7.19[\%]$

그림5. YBCO 초전도체의 리트벨트 정밀화 형태 및 R인자
 Fig.5. Rietveld refinement profile and R factor of YBCO superconductor.

5. 결론

본연구에서는 산화물초전도체의 결정구조분석을위한 전단계 실험으로 각 파라메터에 대하여 정밀화를위한 시뮬레이션을 수행한결과 제작된 시편의 측정 XRD 패턴과 실험

에 의한 계산치의 패턴이 일치됨을 확인하였다. 또한 RIETAN에 의한 계산치의 정밀화를 위한 파라미터로 척도 인자는 2.084×10^{-3} , 반가폭값으로 $\Gamma = 0.1001$, $V = 1.9754 \times 10^{-2}$, $W = 1.8547 \times 10^{-2}$ 값으로 최적화하여 보정함으로서 정밀화 R 인자는 $R_w=8.84$, $R_p=6.46$, $R_1=10.22$, $R_f=7.24$ 를 얻을 수 있었다. 따라서 YBCO 초전도체의 구조 분석을 위한 정확한 파라미터로 다양한 연구분야에 응용할 수 있을 것으로 사료되며, RIETAN을 사용할 수 있도록 배려한 표준연구소 결정구조해석그룹에 감사드립니다.

참고문헌

- 1). Yong-ill Kim, F. Izumi, "Structure refinements with a New Version of the Rietveld - Refinement Program RIETAN", J. Ceram. Soc. Japan, 102[4], pp.401-404 (1994)
- 2). D.H.HA, I.K.Jeong. "Micro-Raman Study of the $YBa_2Cu_3O_7$ with $YBa_2Cu_3O_8$ Dispersions", Jpn. j. Appl. Phys. Vol. 33, No. 44, pp.510-513 (1994)
- 3). F. Izumi, H. Asano, "Crystal Structure of a Ba-Y-Cu-O Superconductor as Revealed by Rietveld Analysis of X-Ray Powder Diffraction Data", Jpn.K. Appl. Phys. Vol.26, No5, pp.611-612 (1987)
- 4). M. Tinkham, "Introduction to Superconductivity", McGRAWHILL KOGAKUSHA, LTD (1975)
- 5). A.C. Rose-Innes, e.h. Rhoderick, "Introduction to Superconductivity", Pergamon Press (1986)
- 6). 北田定弘 "セラミツク超傳導材料". アクホ承風社 (1987)
- 7). S. Ohshima, T. Wakiyama, "Superconducting and Structural Properties of The New $Ba_{1-x}Ln_xCu_3-y$ Compound system (Ln=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Nb, Dy, Ho, Er and Yb) Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 26, No. 5, pp.815-817 (1987)
- 8). A. Simon, K. Trubenbach, "Single Crystal X - Ray Structure Analysis of $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ ", J. Solid State Chemistry 106, 128-133 (1993)
- 10). D. L. Bish, S. A. Howard, "Quantitative Phase Analysis Using the Rietveld Method", J. Appl. Cryst. 21, pp.86-91 (1988)
- 11). J.J. Capponi, C. Chailout, "Structure of the 100K Superconductor $Ba_2YCu_3O_7$ between (5 ÷ 300)K by Neutron Powder Diffraction", Europhys. Lett. , 3 (12), pp.1301-1307 (1987)
- 12). R.A. Young, "The Rietveld Method" International Union of Crystallography Oxford University Press pp 236-253, (1993)
- 13). K. Moiseev, "Oxide-Phase Simulated thermodynamics and Calculation of Thermochemical Properties of Compounds Auxiliary to Y-Ba-CuO High Tc Superconductors", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 33, No 1A, pp. 97-102 (1994)