

Rietveld 해석법에 의한 YBCO 초전도체의 결정 구조 전이 연구

The crystal structure transition in YBCO
superconductor by Rietveld analysis Method

채 기 병*	명지대학교 전자공학과
전 용 우	명지대학교 전자공학과
소 대 화	명지대학교 전자공학과

Kee-Byung Chae,*	Electronics Eng MyongJi Univ.
Yong-Woo Jeon,	Electronics Eng MyongJi Univ.
Dae-Wha Sho,	Electronics Eng MyongJi Univ.
樊 占 國	(中國 東北大學)

ABSTRACT

In this paper, we have tried to focus on the optimum conditions of crystal structure parameters on YBCO high Tc oxide-superconductor as an excellent electronic parts.

When we verify the characteristic improvement of superconductance and accurate reproduction and so forth, we have made use of RIETAN. We have varied the lattice constant with oxygen content from 6.0 to 7.0 as for transition of orthogonal structure and tetragonal structure for the superconductor.

As the result of above, we have proved that transition from orthogonal structure to tetragonal structure is made at the point of 6.6(oxygen content) by using the simulation.

1. 서 론

최근의 급속한 산업의 발전에 따라 우수한 기능을 지닌 신소재들의 개발이 절실히 요구되고 있다. 이와함께 요구되는 특성을 충족시키는 재료개발을 위하여 결정 구조를 비롯한 여러가지의 정밀분석은 필수적이며, 특히 전자재료에 대한 새로운 결정학적 특성을 정밀화하여

체계화할 수 있는 연구들이 더욱 절실히 요구되고 있다.

리트벨트 해석을 위한 프로그램은 1969년 Rietveld법이 처음 발표된 이후 리트벨트 해석을 위한 컴퓨터 패키지로서 널리 이용되고 있다.¹⁾ 따라서 최근 물질의 결정구조를 해석하는 기법으로서 전술한 리트벨트 해석법이 주로 쓰이는데, 이를 위하여 일본의 Izumi가 개발한 RIETAN(RIETveld ANalysis)프로그램이 소개되어 있다.²⁾ RIETAN 시스템은 결정 성장이 어려운 시료, 고온 혹은 저온에서 구조가 변화하는 시료 및 결정결함이 많은 시료에 대해서도 정확한 결정구조의 해석이 가능하도록 구성되어 있다. 특히 산화물 고온 초전도체의 해석에 있어서, 1987년의 Izumi의 연구 보고서에 의하면, 초전도체의 구조해석에 리트벨트법을 이용함으로써 크게 주목을 받았으며, 이후 미지의 결정구조해석에도 적용 가능성 여부에 대한 관심이 모아지고 있다.

또한 1987년 C.W Chu에 의한 98K의 Y-Ba-Cu-O계 초전도체 개발의 성공이후로, 실용화에 적합한 초전도체 개발에 관한 많은 연구가 활발히 진행되고 있다.

특히 $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ 의 경우 Y:Ba:Cu의 조성비가 1:2:3의 사방정계(orthorhombic)의 구조를 갖는 1-2-3상(phase)의 화합물질로 구성되어 있으며, 제조가 용이하여 고온 초전도현상의 기본적인 물성이해를 위한 연구에 많이 사용되고 있다. 또 결정구조 및 물리적, 화학적 분석 등을 제조 조건의 변화에 대한 연구도 다수 이루어졌다. 이와함께 여러 가지의 취성극복을 위한 연구병행으로 새로운 재료의 구성 및 그 미세조직을 분석하는데 큰 관심분야로 부각되었다.⁴⁾

본 논문에서는 정방정과 사방정의 상전이 파라미터에 대한 미세한 정보 분석방법의 일환으로 산소원자 위치를 시뮬레이션 하여, 그에 대한 구조변화를 확인하였다.

산소량에 따라 변화하는 관련 파라미터의 O_1 에서부터 O_5 에 이르는 격자상수 a, b 및 c의 변화를 산소 함유량에 의한 반응에 대하여 YBCO 초전도체의 구조분석 자료를 최적화 하기 위하여, X선 회절분석에 의한 패턴 데이터를 RIETAN에 적용하는 해석방법을 이용하였다.⁵⁾

2. 실험

리트벨트 해석법을 적용한 RIETAN 프로그램을 실행하기 위하여, 먼저 고온초전도체를 고체상태 제작법으로 920°C에서 24시간 열처리하여 시편을 제작한 후, X선 회절분석에 의한 패턴을 관측하였으며, 그 패턴의 데이터를 입력으로 하여 리트벨트 해석에 필요한 파라미터

들을 최적화 하는 방법에 대해서 실험하였다.

혼합한 시료는 충분히 자연건조한 후 850°C에서 하소(calcination)하였다. 그 후 다시 분쇄, 혼합하여 $1[t/cm^2]$ 의 압력으로 성형하였다.

시편의 크기는 직경 50.8mm, 두께 50mm정도로 제작하였으며, 성형된 시편은 다시 알루미늄 보트에 넣어 전기로에서 920°C로 24시간 소결한후 로냉(furnace cooling)하였다.⁶⁾ 냉각과정에서 750°C에서 12시간, 400°C에서 4시간 열처리를 하였으며, 이때의 상승 및 냉각속도는 모두 1°C/min로 하였다.

제작된 시편은 4점접 방식을 이용하여 전기저항을 측정하고, X-Y기록장치에서 온도와 전위차를 구하였으며,⁷⁾ X선 회절분석 및 주사전자현미경으로 관찰하였다.

본 연구에서는 Izumi가 개발한 RIETAN 시스템을 이용하여, 정밀화를 위한 주요 파라미터로 회절피크의 위치에 관계되는 영점이동 파라미터와 격자정수 파라미터에 따른 척도인자 및 백그라운드 인자를 정밀화하여, 회절 피크의 위치와 크기를 결정하는 방법으로 그림 1과 같이 시뮬레이션을 수행하였다.

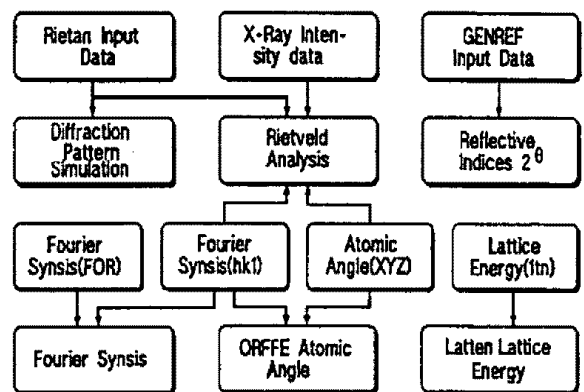


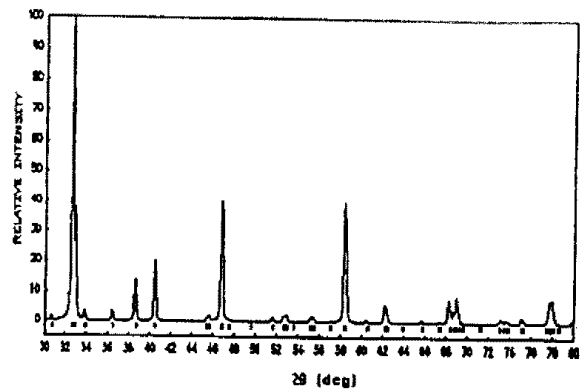
Fig.1. Block diagram of RIETAN system.

3. 결과 및 고찰

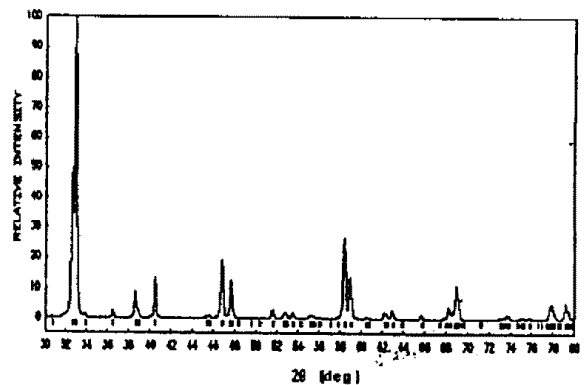
본 실험은 리트벨트 해석을 이용하여 YBCO 초전도체의 정방정 구조에서 사방정 구조의 상전이 관계를 시뮬레이션에 의해 증명하였다. $Y_1Ba_2Ca_3O_x$ 초전도체의 시뮬레이션 결과로서 컨트롤 데이터 NBEAM=1, NMODE=3의 경우이며, 백그라운드를 고정하여 시뮬레이션 한 결과를 나타낸 것이다. 시뮬레이션 결과는 선원으로 CU를 사용하였고, $K\alpha_1/K\alpha_2$ 피크 강도의 비는 0.497, 그리고 모노크로미터 사용시의 편광보정계수 CTHM은 0.8049를 입력하여 실험하였으며, 이 경우의 최대피크는 $2\theta=34^\circ$ 부근에서 발생하였다. 한편, 시편의 XRD 측정결과에서도 $2\theta=33^\circ$ 에서 최대 피크가 관찰됨으로써, 시뮬레이션된 결과의 피크와 근접함을 알 수 있으며, 정밀화후의 시뮬레이션 피크에 대하여 분석하였다. 일반적으로 복합산화물의 결정 구조는 제작공정의 온도조건에 따라 민감한 변화의 특성을 갖는다. 초전도체에서도, 앞에서 언급한 바와같이, 온도조건에 따라 정방정구조와 사방정구조의 민감한 반응을 나타내고 있음을 알 수 있다.⁸⁾ 공간군에 따라서 다르겠지만 그림 2에서와같이 (a)는 정방정구조로서 피크가 $2\theta=32.587^\circ$ 에서 32.908° 로, (b)는 사방정구조로서 $2\theta=32.877^\circ$ 에서 32.908° 로 전이되었음을 관찰할 수 있다. 아울러, RIETAN 시스템으로 정밀화된 파라미터를 분석하므로써, 정방정 구조의 상전이에 관련되는 산소와 사방정 구조에서 상전이에 관계되는 산소를 시뮬레이션하여 원자자리에 의한 총 산소량을 계산하였다.

또한, 동일조건에서 X선 회절분석으로 NBEAM=1과 리트벨트 해석결과를 출력하고 분석하기 위하여 NMODE=1에 대한 R인자를 정밀화하고, 보정된 파라미터를 입력함으로써

R인자 및 그에대한 g.o.f 값을 계산하여 정밀화하였다.



(a) Simulated XRD pattern of tetragonal phase



(b) Simulated XRD pattern of orthorhombic phase

Fig.2. XRD patterns of $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ superconductor.

리트벨트 해석과정에서 화합물의 R인자는 일반적으로 10이하의 값을 얻게되면 최적화값으로서 신빙성이 있는 자료로 인정 된다. 본 실험에서 정밀화된 최적값을 얻기 위하여 정밀화 과정을 반복 수행한 결과 R_{wp} 값이 10[%]이하인 8.83[%]의 정밀화 R인자를 얻을 수 있었고, 정밀화된 R인자에 대한 적합성(g.o.f)은 계산결과 1에 상당히 접근하는 2.35로 계산되어 최적

화된 값으로 결정하였다. 각각의 정밀화된 R값에 대한 YBCO의 정밀화된 패턴으로 그림 3에 제시하였다.

그림에서 정밀화의 정도에 따라 측정치와 계산치의 차이값으로 나타나는 ΔY 의 형태가 감소하여 최적화 됨을 확인할 수 있다.

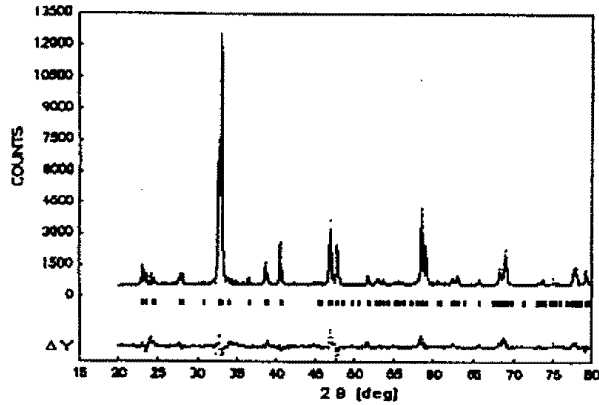


Fig.3. Refined patterns by Rietveld analysis of YBCO superconductor.

본 실험은 산소원자 위치결정을 위한 리트벨트 해석방법으로서 RIETAN 시스템으로 격자상수와 산소 함유량을 변화시켜 정방정구조에서 사방정구조로 전이되는 $2\theta = 30 \sim 34^\circ$ 의 구간을 세부적으로 시뮬레이션을 수행하여 그 전이점을 얻었다. 한편, $T_c = 90K$ 부근에서 초전도 전이를 하는 사방정구조의 $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ 을 일정한 산소 분압하에서 열처리하면 산소함량에 따라 어떤 특정온도에서 정방정 구조로 그 결정구조가 전환될 수 있다. 이 관계를 확인하기 위하여 산소함량에 따라서 민감하게 변화하는 범위 즉 산소함량 6.0에서 부터 7.0까지의 변화 관계를 시뮬레이션 하였다. 그 결과 산소함량 6.0에서 6.5까지는 정방정구조를 갖으며, 산소함량 6.6에서 부터 사방정구조로 전이됨을 확인하였고, 이 구조는 산소함량 7.0까지 계속되며, 그 과정의 결과를 그림 4에 나타내었다.

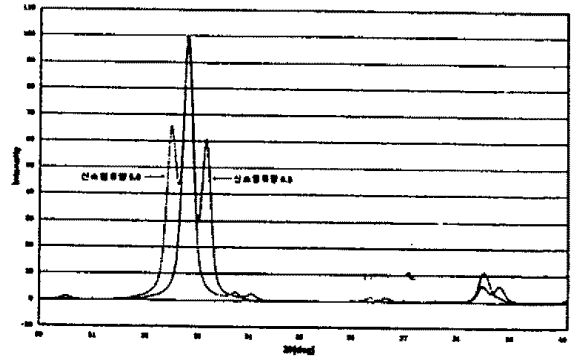


Fig.4. Variation of (110) and (103) XRD peaks simulated by Rietveld analysis.

따라서, 본 실험에서는 RIETAN 프로그램의 시뮬레이션에 의한 변화과정을 산소함량과 격자상수의 관계를 적용하여 기존 자료와 비교, 조사함으로써,⁹⁾ 각각의 구조분석 파라미터를 최적화할 수 있고, 이 관계를 제작방법에 응용할 수 있는 중요한 전이관계를 연구, 제시하였다. 그리고, 90K 부근에서 초전도 전이를 하는 1-2-3 화합물의 결정학적 구조는 Pmmm 공간군에 속하는 사방정구조로서 이상적인 페롭스카이트구조임을 확인하였으며, 결정학적으로 산소이온자리 (1/2,0,0)와 (0,1/2,0)의 변화 관계를 각각 비교 조사하였다. 위의 결과와 함께 YBCO 초전도체의 산소함량의 변화에 대한 격자상수의 관계는 사방정 구조와 정방정 구조에서 산소의 위치 및 그에 따른 격자구조의 변화에서 알 수 있듯이, 구조의 전이과정에서 격자상수 a, b 및 c의 변화가 있음을 열처리 온도에 따라서 실험적으로 연구한 결과가 보고된바 있다.¹⁰⁾

본 연구에서는 이들의 관계를 산소의 함유량과 연관시켜 산소함유량의 변화에 대한 격자상수를 계산하여 비교하였고, 산소함유량이 6.0에서 7.0까지 변화하는 과정에서 정방정구조와 사방정구조의 전이점 Oc(orthorhombic critical point)을 실험하여, 그림 5에 제시하였다. 이 결

과는 산소에 대한 민감한 반응을 분석할 수 있도록 산소원자의 위치결정에 있어서 중요한 변수로 이용될 수 있으며, 그 전환점이 $O_c=6.6$ 임을 리트벨트 해석법에 의한 RIETAN 시스템으로 증명하였다.

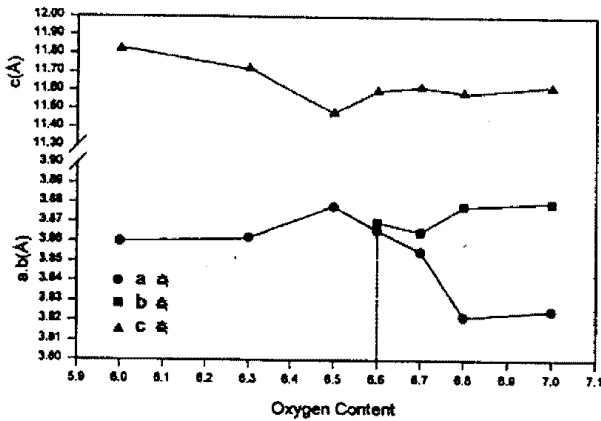


Fig.5. Oxygen dependence of lattice constants simulated by Rietveld analysis.

4. 결 론

본 연구는 페로프스카이트형의 침상구조를 갖는 YBCO 초전도체를 제작하여, X선 회절분석으로부터 $2\theta=33^\circ$ 의 최대피크와 R-T특성 측정으로부터 $T_c=88.94K$ 를 얻어, 이를 기초자료로 하여 YBCO 고온 초전도체의 결정 구조의 분석을 위한 연구로서, 각 파라미터에 대한 정밀화 및 시뮬레이션의 수행 결과, 제작된 시편의 XRD 회절 패턴과 실험에 의한 패턴을 보정하여, 다음의 결론을 얻었다.

열처리 조건에 따른 초전도체의 결정계 변화는 정방정구조에서 사방정 구조, 또는 사방정 구조에서 정방정 구조로 전이됨을 리트벨트 해석법으로 분석하였다. 산소함량을 6.0에서 7.0까지의 범위에서 변화시켰을 때 그에 따른 결정 구조의 변이과정을 산출하여 산소함량에 따른 사방정 구조의 전이점이 $O_c=6.6$ 임을 확인하였다.

References

- 1). D.B.Wiles, R.A.Young, "A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns", J. Appl. Cryst. 14, pp.149-151,1981.
- 2). Yong-il Kim, F.Izumi, "Structure Refinements with a New Version of the Rietveld-Refinement Program RIETAN", J. Ceram. Soc. Japan, 102[4], pp401-404,1994.
- 3). R. A. Young, *The Rietveld Method* International Union of Crystallography Oxford University Press pp 236-253,1993.
- 4). I. Taguchi, "Superconductivity in the Nd-Ba-Ca-Cu-O system", Jpn. J. Appl. Phys. Vol.28, No.7, pp.1210-1211,1989.
- 5). F.Izumi, H.Asano, "Rietveld Refinement of the Structure of $Ba_2YCu_3O_{7-x}$ with Neutron Powder Diffraction Data", Jpn. J. Appl. Phys. Vol.26, No.5, pp.649-651,1987.
- 6). K.B.Chae, S.W.Lee, D.W.Soh, Z.G.Fan, "Rietveld Analysis of YBCO superconductor", Proceedings of the spring symposium of KIEEME CD-11 pp 182~186, 1995.
- 7). B. D.CULLITY, *Elements of x-ray diffraction* by Addison-Wesley Publishing Company, Inc. Printed in the United States of America. 1978.
- 8). 北田定弘, *セラミックス超伝導材料*,阿克ネ承風社,1987.
- 9). C.J.Kim, H.G.Lee, I.H.Kuk, I.S.Chang, C.S.Rim, P.S.Han, D.Y.Won "The orthorhombic to tetragonal phase transition in $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{7-y}$ " Journal of Materials science 25 pp 2165~2169. 1990.
- 10). Winnie Wong-Ng, Lawrence P. Cook "x-ray studies of Helium-Quenched $Ba_2YCu_3O_{7-x}$ " Advance Ceramic Materials Vol.2. No3 B pp624~631, 1987.