

YBa₂Cu₃O_x 초전도체의 액상 소결과 Y₂BaCuO₅를 이용한 입자 크기 제어

노광수·이정용·위담문
한국과학기술원 재료공학과
(1990년 2월 1일 접수)

Liquid-Phase Sintering of YBa₂Cu₃O_x Ceramic Superconductor and Grain Size Control Using Y₂BaCuO₅

Kwang Soo No, Jeong Yong Lee and Dang Moon Wee

Dept. of Materials Science & Eng., Korea Advanced Institute of Science and Technology
(Received February 1, 1990)

요 약

일반적인 반복 고온 고상반응으로 제조한 YBa₂Cu₃O_x 초전도체는 고상반응시 생성된 BaCuO₂와 CuO 등이 소결중에 용융하여 입계를 따라 분포하며 과도한 입자 성장을 가져와 입자 내부에 미세한 균열을 발생시킨다. 고온 고상반응으로 제조된 YBa₂Cu₃O_x 내에 Y₂BaCuO₅를 첨가 BaCuO₂와 CuO 등 용융 불순물들과 반응시켜 불순물들을 제거하여 입계를 깨끗이하고 입자 크기를 제어하여 미세한 균열을 방지하여 임계전류밀도를 향상시켰다.

ABSTRACT

YBa₂Cu₃O_x ceramic superconductors fabricated using solid state reaction usually contain second phases, such as BaCuO₂ and CuO. These second phases are located along the grain boundaries and enhance the abnormal growth of YBa₂Cu₃O_x grains and, consequently, generate the microcracks. These second phases were reduced by adding Y₂BaCuO₅ into solid state reacted YBa₂Cu₃O_x ceramics. Y₂BaCuO₅ reacts with grain boundary second phases and reduces the grain size of the ceramics. It was observed that the critical current density was improved by adding Y₂BaCuO₅ into solid state reacted YBa₂Cu₃O_x ceramic superconductor.

1. 서 론

일반적으로 YBa₂Cu₃O_x(이하 '123'라고 명함) 고온초전도체는 적량의 Y₂O₃, BaCO₃, 그리고 CuO 분말을 혼합하여 공기 또는 산소 분위기에서 반복 고온 고상반응을 이용 합성한다. Fig. 1은 Y₂O₃-BaO-CuO 3성분계 상태도 중 상압 여러온도에서 123과 평형상태를 이루는 것으로 추정되는 고상 물질들(Y₂BaCuO₅, BaCuO₂, 및 CuO)을 나

타내는 삼성분계 상태도다¹⁾. 분말의 불균일한 혼합 등에 의해 이 고온 고상반응시 Y₂BaCuO₅(이하 '211'으로 명함), BaCuO₂(이하 '011'으로 명함), 그리고 CuO(이하 '001'으로 명함)등 소량의 이차상들이 생성되는데 이중 011과 001은 초전도체 소결온도(900℃ 이상)에서 고용반응에 의해 용융하여 입계를 따라 분포하게 되면서 입계이동을 빠르게 하여 초전도체 입자를 과도하게 성장시키며 다른 이차상인 211을 입자 내로 고립시키기 때문에²⁾ 고용

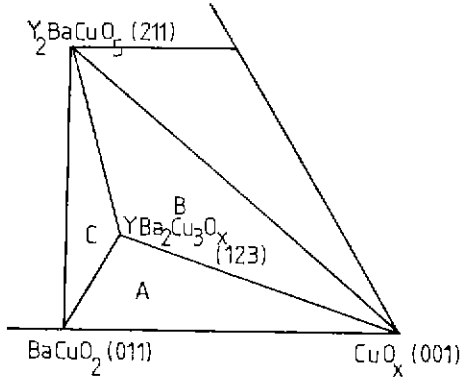
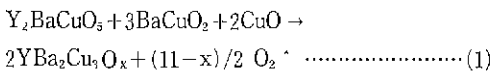


Fig 1 Ternary phase diagram showing the solid phases which are in equilibrium with 123 at various temperatures in air

물질과 211이 다시 만나 반응 123으로 될 확률은 극히 희박하므로 반복 고상반응시 생성된 이차상들을 완전히 제거하기 힘들다. 또한 냉각시 초전도체의 결정구조에 따른 열팽창 계수의 이방성 때문에 생기는 내부 응력에 의해 큰 입자의 다결정 초전도체 입자와 입제에는 미세한 균열 (microcracks)들이 발생하게 된다. 이들 입제를 따라 분포하는 이차상들과 미세한 균열들은 재료내의 초전류 통과 면적을 감소시키므로³⁾ 일반적으로 반복 고온 고상반응으로 합성한 123 초전도체의 경우 액체질소 기화온도(약 77K)에서 100A/cm² 정도의 임계전류밀도가 관측되는데 이 수치는 단결정 재료⁴⁾나 입자 방향을 일정하게 배열한 비탁⁵⁾ 등의 임계전류밀도 값의 10³배 이상 낮은 값이다. 최근에 저온 소결⁶⁾, 물리 화학적 미분계조⁷⁾ 등을 이용하여 이차상 생성을 억제하여 임계전류 밀도를 증가시키려는 연구가 여러 곳에서 진행 중이다.

123 입제에 011과 001 고용 이차상들이 존재하는 경우 입제 근처에 약간 과량의 211이 존재한다면 이 211은 이차상들과 다음과 같은 반응식으로 반응하여 123을 생성하고, 반응하고 남은 211의 용융온도(1350°C 근방)는 초전도체 소결온도보다 높기 때문에 용융하지 않아 입제를 따라 분포하지 않을 것이다.



또한 소결온도에서 액상이 존재하지 않으므로 과도한 입자성장을 막을 수 있어 열팽창계수의 이방성 때문에 생기는 내부응력에 의한 미세한 균열을 막을 수 있을 것으로

기대된다. 본 연구에서는 미세구조 분석 및 시차 열 분석기(Differential Thermal Analyzer)를 사용하여 반복 고상반응 방법으로 합성한 123 내의 이차상들의 종류와 그 용융온도를 조사하고 합성된 123분말에 211분말을 첨가 소결하여 이차상들과 211을 반응시켜 123으로 만들어 이차상을 제거, 입자성장을 제어하고 재료내의 미세한 균열을 방지하여 임계전류밀도를 향상시키려 한다.

2. 실험방법

2.1. 원료 합성 및 시편제조

YBa₂Cu₃O_x와 Y₂BaCuO₅ 원료분말을 제조하기 위하여 시약급(99% 순도이상) Y₂O₃, BaCO₃, 그리고 CuO 분말을 600°C 근방에서 10시간 이상 건조시킨 후 agate mortar 과 pestle 로 분쇄하여 100mesh 체를 통과한 원료분말을 적량 무게비로 달아 agate mortar 과 pestle 로 10gram 당 1시간씩 분쇄 혼합하였다. 분쇄 혼합시 공기 중의 습기에 의해 미분들이 결합하여 혼합효율을 감소시키는 것을 방지하기 위해 분쇄 혼합은 건조된 질소 분위기에서 행하였다. 혼합된 분말 10gram 을 직경 1.9cm steel mould에서 약 20MPa 압력으로 성형한 후 단결정 MgO 위에 놓고 123의 경우 890°C에서, 211의 경우 1150°C에서 24시간 반응시켰다. 냉각 후 시편들을 agate mortar 과 pestle 로 30분간 분쇄하여 위와 같은 방법으로 성형한 후 제반응시켰다. 2차 반응 후 30분간 분쇄된 123분말에 각각 0, 1, 5, 10, 20% 무게비로 211 분말을 첨가하여 agate mortar 과 pestle 을 이용하여 10gram 당 1시간씩 혼합하였다. 약 2gram 의 123-211 혼합분말을 직경 1.9 cm steel mould에서 40MPa 의 압력으로 두께가 약 0.15 cm 되는 pellet 형 시편을 성형한 후 여러 조성의 시편을 동시에 950°C 관형로에서 산소를 100cc/min 로 통과시키면서 24시간 소결한 후 1°C/mm 로 냉각 550°C에서 3시간 annealing 시킨 후 상온까지 노 내에서 자연 냉각시켰다.

2.2. 측정

각 반응 후 X-선 분말 회절법을 사용하여 원하는 상의 생성을 확인하였다. 시편의 일부를 자른 후 mounting 하여 물에 의해 시편이 변화되는 것을 막기 위해 ethanol 을 사용하여 연마하였다. 편광현미경에 관측 촬영된 미세구조에 여러 개의 선을 긋고 입자당 차지하는 평균거리를 환산하여 평균입자 크기를 측정하였다. 편광현미경과 전자현미경 분석을 사용하여 미세구조 상의 이차상들의 종류

를 관측하였다. 소결된 시편을 diamond saw 를 사용하여 1mm×1mm×15mm 크기의 bar 로 절단하여 긴기적 성질 측정용 시편을 제작하였다. 전기저항과 임계전류밀도는 4 point 방법으로 측정하였다. 전기저항 시편의 경우 시편 표면에 4개의 작은 Indium 금속을 압착한 후 백금선을 Indium 금속 내에 넣어 압착하므로 전기접점을 만들었다. 임계전류밀도 시편의 경우 전류접점은 접촉저항을 줄이기 위하여 시편의 양단에 sputtering 방법으로 수 μm 의 Ag 피막을 형성한 후 Indium-Gallium 금속으로 감싸 Cu 전극과 접촉시켰다. 임계전류밀도는 전위차가 1μV/cm 일 때의 전류를 측정하여 현미경으로 측정된 시편의 면적을 이용 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. X-선 회절 분석

원료분말을 반복 고온 고상반응시킬 때, 각 반응 후 X-선 분말 회절법을 사용하여 원하는 상이 생성되었는가를 확인하였는데 X-선 분말 회절법의 분해능으로는 1차 반응 후 이차상들에 의해 발생하는 peak 들을 관측할 수 없을 정도로 순수한 123과 211 재료들이 제조되었다. 이 실험에서 제조한 123 분말과 211 분말의 X-선 peak 들은 문헌 8에 발표된 123과 211 분말들의 X-선 peak 들과 일치하였다.

3.2. 시차 열분석

123 원료 분말 제조시 국부적으로 불균일한 혼합은 이차상들을 발생시키고 이 이차상들은 재료의 소결온도 근방에서 용융하여 123 입계에 분포하게 되는데 이들의 용

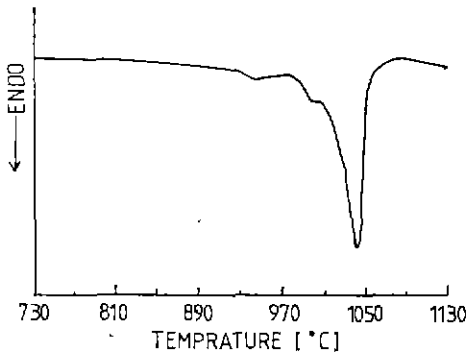


Fig. 2. A DTA curve of a solid state reacted YBa₂Cu₃O_x sample.

융온도를 측정하기 위하여 시차 열분석을 이용하였다. Fig.2는 2차 반복 고온 고상반응 후 123 분말의 시차열분석 결과다. 3개의 흡열반응 peak 들이 관측되었는데 925°C 근방에서 시작해서 945°C 근방에서 최대점을 보이는 peak 는 Fig.1의 상평형도 B 지역에서의 001+123→I+211 반응의 용융에 따른 흡열 peak 로 추정되며 980°C 근방에서 시작 995°C 근방에서 최대점을 보이는 peak 는 상태도 C 지역에서의 011+123→I+211 반응의 용융에 따른 흡열 peak 로 추정된다⁹⁾. 이와 같은 관측은 재료 부분적으로 001이나 011 등이 이차상들로 존재함에 따라 123과 반응하여 용융반응을 일으키는 것으로 추정된다. 1000°C 이상에서 관측된 큰 peak 는 123→I+211 peritectic 반응의 용융에 따른 흡열로 추정된다.

3.3. 미세구조

광학현미경과 전자현미경 및 EDXS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)를 사용하여 미세구조 상의 이차상들의 종류를 관측하였다. Fig.3(a)와 (b)는 1000°C에서 소결한 123 재료를 광학현미경으로 관측한 미세구조이다.

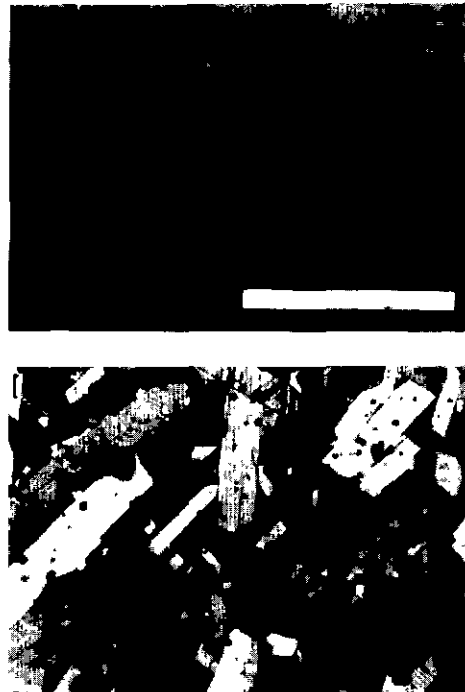


Fig. 3. Optical images of the microstructure of a YBa₂Cu₃O_x sample sintered at 1000°C with (a) unpolarized beam and (b) polarized beam. The white bar represents 100μm.

평균 입자크기 $28\mu\text{m}$ 과 평균 aspect ratio 3.5로 큰 입자 사이에 적은 입자들로 이루어진 것이 관측되었으며 큰 입자 내부와 입계를 따라 미세한 균열들이 관측되었다 또한 123 입자 사이에는 'A'로 표시된 흰색의 이차상들이 입계를 따라 분포되었고 123 입자 형태와는 다르게 생긴 'B'로 표시된 회색의 이차상들이 관측되었으며 123 입자 내부에 'C'로 표시된 기공들과 'D'로 표시된 원형의 이차상들이 관측되었다. 이들 입자 내부에 고립된 기공들과 이차상들은 123 입자 성장속도가 빨라서 입제 이동시 이들이 입계를 따라 입자 3각 점으로 이동하지 못하고 고립된 것으로 추정되며 적은 양의 액상에 의해 비정상적으로 입자가 성장하는(abnormal grain growth) 재료에서 흔히 관

측된다.

Fig.3(b)는 Fig.3(a)와 동일한 부분을 편광현미경으로 관측한 미세구조로서 입자 내부의 사선무늬들은 123 입자들이 tetragonal 구조에서 orthorhombic 구조로 상변태할 때 생긴 transformation twin 들이다.

Fig.4는 1000°C 에서 소결한 123 재료를 전자현미경으로 관측한 미세구조(a)와 미세구조에 표시된 각 점들에서 발생하는 X-선을 EDXS를 이용 분석한 결과이다. 점 'A'는 Y, Ba 그리고 Cu 로 이루어져 있는 것으로 미루어 볼 때 123 입자로 추정된다. 123 입계를 따라 분포되어 있는 이차상 내의 점 'B'는 Ba와 Cu로 이루어져 있는 것으로 미루어 볼 때 011이 용융되어 123 입계에 침투된 것으로 추

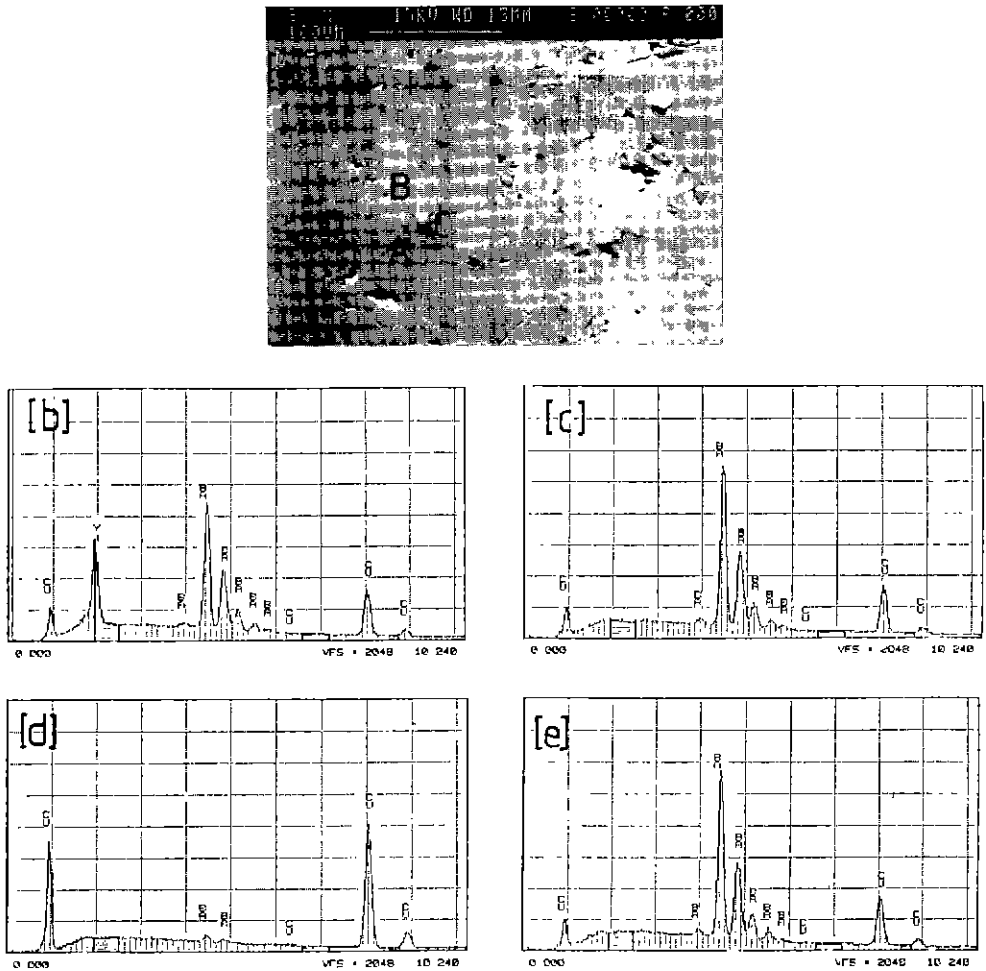


Fig.4. (a) A SEM image of the microstructure of a $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ sample sintered at 1000°C . EDXS spectra generated from the points: (b) 'A', (c) 'B' (d) 'C' and (e) 'D'.

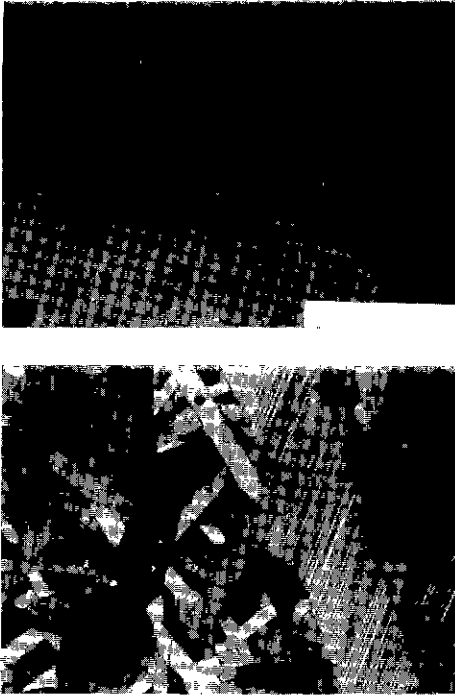


Fig. 5. Optical images of the microstructure of a YBa₂Cu₃O_x sample sintered at 950°C, with (a) unpolarized beam and (b) polarized beam. The white bar represents 3 μm.

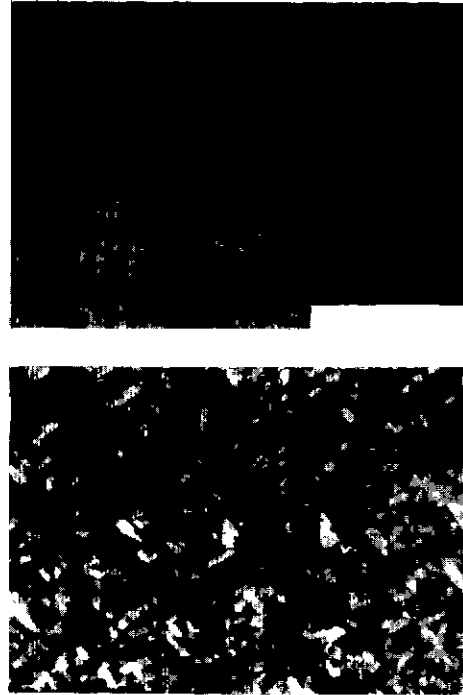


Fig. 6. Optical images of the microstructure of a 5% Y₂BaCuO₅-95% YBa₂Cu₃O_x sample sintered at 950°C, with (a) unpolarized beam and (b) polarized beam. The white bar represents 3 μm.

정되며 123 입자 형태와는 다르게 생긴 이차상 내의 점 'C'는 Cu로만 이루어져 있는 것으로 미루어 볼 때 001이라고 추정된다. 입자 내부의 이차상 내의 점 'D'는 점 'B'와 같이 Ba와 Cu로 이루어져 있어 BaCuO₂가 123 입자 내로 고립되었다고 추정할 수 있다.

반복 고온 고상반응으로 형성한 123 재료에 011과 001이 입계에 이차상들로 존재하는 경우 211을 첨가 반응식 (1)을 이용하여 123으로 만들면 이차상들의 양이 감소하여 입계가 깨끗해지고 입계를 따라 분포하는 용융 이차상 때문에 생기는 과도한 입자성장을 막을 수 있어 123 입자 내외 입계의 미세한 균열을 방지할 수 있을 것이다. Fig. 5(a)와 (b)는 950°C에서 소결한 123 재료의 미세구조다. 소결온도가 50°C 낮아짐에 따라 1000°C에서 소결한 재료에 비해 평균 입자크기 11.5 μm 근처의 작은 입자크기를 가지고 있고 123 입자 내부와 입계의 미세한 균열도 적게 관측되었다. Fig. 6(a)와 (b)는 5%의 211을 첨가한 123을 950°C에서 소결한 재료의 미세구조이다. Fig. 5(a)와 6(a)를 비교해 보면, 211을 첨가하지 않은 재료(Fig.

5(a)에 비해 211을 첨가한 재료(Fig. 6(a))에서는 입계나 입자에 미세한 균열을 거의 관측할 수 없었으며 평균 입자크기 2.4 μm 근처의 적은 입자크기를 가지고 있었다. Fig. 7은 950°C에서 소결한 123재료에 첨가한 211의 양에

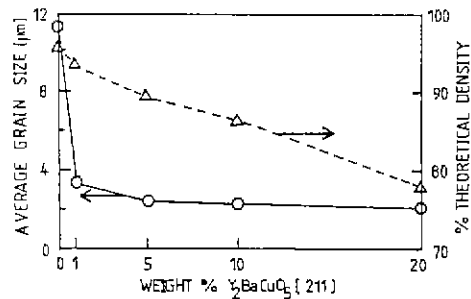


Fig. 7 A relationship between the amount of Y₂BaCuO₅ addition and the average grain size and the % of theoretical density of YBa₂Cu₃O_x samples.

따른 입자크기 변화와 밀도 현화 관계를 그린 것이다. 1%의 211을 첨가함에 따라 급격히 입자크기가 감소하였으며 211이 1% 이상 증가하면, 입자크기가 서서히 감소되었다. 입자크기 변화와는 다르게 211의 양이 증가함에 따라 거의 일정하게 밀도가 감소하는 것이 관측되었다. 이 관계와 Fig.6의 미세구조 관측으로 미루어 볼 때 첨가한 211은 입계에 존재하는 001과 011 이차상들과 반응하여 123의 과도한 입자 성장을 방지하며 작은 입자크기는 그에 따라 123 입자 내부와 입계에 미세한 균열을 방지하는 효과가 있음이 밝혀졌다.

3.4. 임계전류밀도 및 전기적 성질

123 입계를 따라 분포하는 고용 이차상들과 입자 내부와 입계의 미세한 균열은 재료 내의 초전류 통과 면적을 감소시키므로 재료의 임계전류밀도를 감소시킨다. 미세구조 관측에 의하면 211의 첨가는 입계 이차상을 감소시키며 입자 내부와 입계의 미세한 균열을 감소시키므로 초전류 통과 면적을 증가시켜 재료의 임계전류밀도를 향상시킬 것으로 기대된다.

Fig.8은 123 재료 내의 211의 양과 임계전류밀도 그리고 상온에서의 저항 관계를 보여준다. 1% 211을 첨가한 123 재료의 경우 임계전류밀도가 211을 첨가하지 않은 123 재료에 비해 약간 감소하였으나 211량이 증가함에 따라 임계전류밀도가 증가하였다. Fig.8의 123 재료에 211을 첨가함에 따른 임계전류밀도 증가는 Fig.8의 211 첨가에 따른 입자크기 변화에서 보여준 관측과 Fig.6의 211 첨가에 따른 미세한 균열 감소에서 예측할 수 있었던 것이다. 211 첨가량 증가에 따라 미세한 균열이 감소하고 입계가 깨끗해진다면 초전도 전류가 통과할 수 있는 면적이

증가하므로 임계전류밀도가 증가할 것이다 20%의 211을 첨가한 123 재료의 경우 임계전류밀도가 5%와 10%의 211을 첨가한 123 재료보다 감소하는 것은 Fig.7에서 보는 것과 같이 밀도가 과도하게 감소함에 따라 초전류 통과 면적이 감소하기 때문으로 보인다. Fig.7에서의 밀도 감소를 감안할 때 밀도가 감소하면 기공이 증가하게 되고 재료 내로 전류가 통과할 수 있는 면적이 줄어들 것인데 5%와 10%의 211을 첨가한 123 재료의 임계전류밀도가 211을 첨가하지 않은 123 재료에 비해 증가했다는 것은 입계가 깨끗해졌고 미세한 균열이 감소했다는 것을 의미한다. 1% 211의 경우는 순수한 재료에 비해서 약간의 감소를 관측하였는데 이 시편을 diamond saw 로 절단할 때 동일한 절단면의 다른 조성의 시편에 비하여 약 5배 이상의 시간이 소요되었다. 이 관측은 이 시편 내에 미세한 균열과 기공이 총 량이 다른 조성의 시편들에 비하여 상대적으로 적인다는 것을 나타낸다. 1%의 211을 첨가한 123 시편의 임계전류밀도 감소는 좀 더 연구가 필요할 것으로 본다. 또한 10% 이내의 211을 첨가하여 반복 고온 고상반응시킨 123 재료의 임계전류밀도를 약 3배 정도만 향상시킬 수 있었을 뿐 초전도체를 실용화 할 수 있는 임계전류밀도 값($10^4 A/cm^2$ 이상)에는 훨씬 못 미치는 결과이다.

4. 결 론

- 1) 일반적인 반복 고온 고상반응으로 제조한 123 초전도 재료는 고상반응시 생성되는 이차상들이 용융 입계 사이에 분포되고 미세한 균열이 생성에 따라 초전류 통과 면적이 감소하여 임계전류밀도가 낮아진다
- 2) 현미경분석에 의하면 이들은 $BaCuO_2$ 와 CuO 로 되었으며, 시차 열 분석에 의해 이 이차상들이 약 $945^\circ C$ 근방에서 용융됨이 관측되었다
- 3) 반복 고온 고상반응으로 제조한 211을 첨가하므로써 이 이차상들을 제거할 수 있어서 입계를 깨끗이 할 수 있었으며 과도한 입자 성장을 방지하므로 입자 내부와 입계에 미세한 균열을 방지할 수 있었고 이에 따라 임계전류 밀도를 약 3배 향상시킬 수 있었다.

REFERENCES

1. R.S. Roth, K.L. Davis and J.R. Dennis, "Phase Equilibria and Crystal Chemistry in System Ba-Y

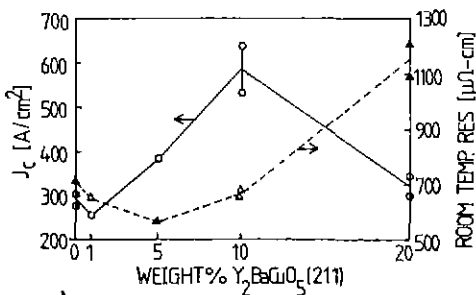


Fig.8. A relationship between the amount of Y_2BaCuO_5 addition and the critical current density and the room temperature resistivity of $YBa_2Cu_3O_x$ samples.

- Cu-O," *Adv. Cer. Mat.*, **2**, 303-312 (1987).
2. R.W. McCallum, et. al, "Problems in the Production of YBa₂Cu₃O_x Superconducting Wire," *Adv. Cer. Mat.*, **2**, 388-400 (1987).
 3. J.W. Ekin, "Transport Critical Current in Bulk Sintered YBa₂Cu₃O_x and Possibilities for its Enhancement," *Adv. Cer. Mat.*, **2**, 586-592 (1987).
 4. H.J. Scheel and F. Licci, "Crystal Growth of High Temperature Superconductors." *MRS Bull.*, **13**, 56-59 (1988).
 5. R.B. Laibowitz, "High T_c Superconducting Thin Films." *MRS Bull.*, **16**, 58-62 (1989).
 6. K. No, J.D. Verhoeven, R.W. McCallum and E.D. Gibson, "Grain Size Control in Powder Processed Y₁Ba₂Cu₃O_x," *IEEE Trans. Mag.* **25**, 2184-2187 (1989).
 7. W.J. Nellis and L.D. Woolf, "Novel Preparation Methods for High T_c Oxide Superconductors," *MRS Bull.* **16**, 63-66 (1989)
 8. R. Jones, et. al., "Synthesis, Chemistry, Electronic Properties and Magnetism in the Y-Ba-Cu-O Superconductor Systems," in Chemistry of High-Temperature Superconductors, *American Chemical Society*, pp A1-A17 (1987).
 9. T. Aselage and K. Keefer, "Liquidus Relations in Y-Ba-Cu Oxides," *J. Mat. Res.* **3**, 1279-1291 (1989).