

論 文

초전도 세라믹 Y-Ba-Cu-O계의 구조적 상전이와
분해거동에 관한 연구

이 민 호 · 이 민 상 · 김 양 수* · 진 영 철*

전북대학교 공과대학 공동시험소

*전북대학교 공과대학 금속공학과

A Study on the Structural Phase Transition and Decomposition Behavior of the
Superconducting Ceramic Y-Ba-Cu-O System

M.H. Lee, M.S. Lee, Y.S. Kim* and Y.C. Jin*

Eng. Lab., College of Eng., Chonbuk National University,

*Dept. of Metallurgical Eng., Chonbuk National University,

ABSTRACT

In this study, the structural phase transition and decomposition of superconducting ceramic, Y-Ba-Cu-O system was studied.

The results of the study are as follows.

The high T_c superconductor $Y_2Ba_2Cu_3O_{7-x}$ is made in solid state reaction of O_2 atmosphere and the value of x in $Y_2Ba_2Cu_3O_{7-x}$ is 0.1~0.2.

The transition temperature of tetragonal-orthorhombic phase of $Y_2Ba_2Cu_3O_{7-x}$ appear at 790°C ~ 900°C .

In the result of measuring the electrical resistance of sample annealed in O_2 atmosphere, the electrical resistance show zero at 92 K and the best superconductor, $Y_2Ba_2Cu_3O_{7-x}$ (Y 123) can be made.

1. 서 론

초전도 현상은 1911년 네델란드의 Kamerlingh Onnes가 수은의 전기저항을 측정하던 중 액체헬륨의 기화온도인 4.2 K 부근에서 전기저항이 완전히 없어지는 현상을 관찰함으로써 최초 발견되었다¹⁾. 그후 1973년 게르마늄과 니오븀의 합금(Nb₃Ge)이 23.3 K에서 초전도체가 되는 것을 발견하게 되면서부터 높은 온도에서의 초전도현상의 가능성을 찾게 되었다²⁾. 1986년 4월 Bednorz와 Muller^{3,4)}가 임계온도(T_c)가 30 K인 La-Ba-Cu-O산화물 초전도체를 발표하였으며, 동년 12월에

Chu⁵⁾, Tanaka group^{6,7)}등에 의해 확증되었다. 초전도에 대한 연구는 계속되어 여러 group에 의해 바륨을 스트론튬으로 치환하면 T_c 를 약 40 K까지 올릴 수 있었고⁸⁻¹¹⁾, 이 물질에 높은 압력 (1.2 Gpa)을 가하면 저항이 떨어지기 시작하는 온도(Onset Temperature)가 52 K까지 이동하는 것을 보고하였다¹²⁾. 1987년 3월 Chu와 그의 연구팀에서 발표한 Y-Ba-Cu-O산화물 소결체는 T_c 가 90 K이며 이는 액체질소의 비등점(77 K) 이상에서 초전도성이 나타나는 것이 발견되었다¹³⁾.

따라서 Y-Ba-Cu-O계에 대해서는 시료의 합성방법¹⁴⁻¹⁶⁾, 구조해석¹⁷⁻²⁰⁾, 제반물성연구²¹⁻²⁴⁾ 및 상입

화²⁵⁻²⁷⁾ 등에 관하여 전분야에 걸쳐 연구가 진행되고 있다. 이 Y-Ba-Cu-O계는 분위기중의 수분과 관계되어 불안정한 화합물이 되므로 화학적 안정성이나 고온에서의 분해거동을 알기 위해서는 화학적측면 뿐만 아니라 소결체나 단결정 박막 등의 제조법과 그 사용조건의 결정이 불가피한 과제이다. 또한 초전도체는 원료의 분말 상태, 소결온도 및 시간도 중요한 인자가 된다.

본 연구에서는 세라믹 계통의 고온초전도체인 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 의 시료 제작시 최적조건을 찾기 위하여 DTA, TG, XRD분석을 하고 전기저항 측정용 하며 SEM을 관찰함으로써 초전도체의 구조적 상전이와 분해거동을 규명하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 원료분말제조 및 시료제작

$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 시료를 제작하기 위해 Aldrich Chemical Co.의 Y_2O_3 (99.99%), $BaCO_3$ (99.9%), CuO (99.99%)를 양이온의 비가 1:2:3이 되도록 칭량한 후 마노사발에서 혼합하였다.

2.2. 열분석

원 분말인 Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO 의 온도에 따른 중량감소를 측정하기 위하여 1100°C까지 공기중에서 10°C/min으로 TG측정을 하였고, 이 세가지 분말에 양이온의 비가 1:2:3이 되도록 섞어서 건조시킨 후 1200°C까지 공기중에서 5°C/min으로 DTA-DTG로 열분석을 하였다.

2.3. 온도에 따른 상변화 및 조직관찰

온도에 따른 상변화를 관찰하기 위해 DTA곡선의 흡열과 발열 peak에서 790, 900, 940, 1000, 1100°C로 10 hr동안 공기중에서 하소시킨 후 압축기로 압축(50001 b/cm²)하여 pellet(지름 12 mm, 두께 5 mm)으로 만든 다음, 540°C로 10 hr동안 공기중에서 어닐링한 후 X-선 회절로 상변화를 조사하였고 주사전자현미경으로 조직을 관찰하였다.

2.4. 분위기에 따른 상변화 및 조직관찰

혼합된 분말 원료를 O_2 , Air, Ar, N_2 , O_2+Ar ($O_2:Ar=1:1$)을 사용하여 900°C에서 10 hr동안 하소한 후 냉각시켰다. 이 시료를 마노사발에서 분쇄한 후 압축기로 압축(50001 b/cm²)하여 pellet으로 만든 후 하소와

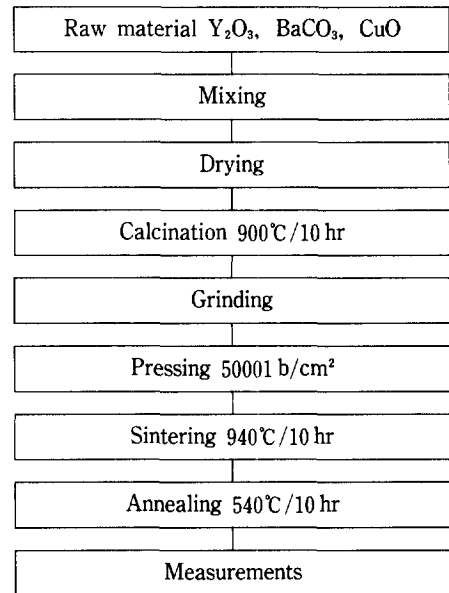


Fig. 1. Block diagram of sample preparation.

같은 분위기에서 940°C에서 10 hr동안 소결하였다. 각 분위기에서 가열한 이들 시편을 소결시와 같은 분위기에서 540°C 10 hr동안 어닐링한 후 상온까지 냉각시켰다. 이 과정은 Fig.1과 같다. 상기 시편은 X-선 회절 분석과 주사전자현미경으로 결정구조와 미세조직을 관찰하였다.

2.5. 저항측정

저항측정은 온도를 서서히 변화시켰을 때 양단자에 일정한 전류를 보내면서 이때 여기되는 전압차를 측정하는 4 단자법으로 시편을 1×10^{-7} torr 정도의 진공 석영관 내에서 -196°C ~ 20°C의 온도범위에서 수행하였고 냉각속도는 3°C/min으로 유지하였으며 상온이하의 저온은 액체질소를 넣은 보온병을 사용하였다. 온도변화에 따른 시편의 저항값의 변화는 X-Y recorder에 의해 자동 기록하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열분석 및 온도에 따른 상변화

Fig.2는 공기중에서 Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO 를 10°C/min으로 가열하면서 측정한 TG곡선이다. 이 곡선들에서 나타난 것처럼 Y_2O_3 는 1000°C 이상이 되어도 안정하

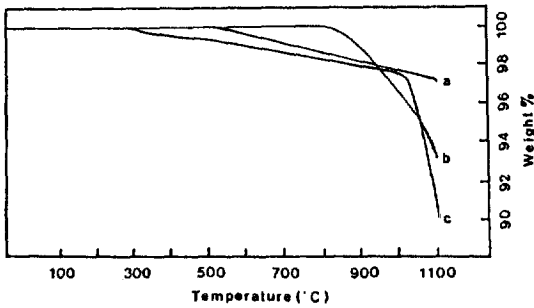


Fig. 2. TG curves in (a) Y_2O_3 , (b) $BaCO_3$, and (c) CuO .

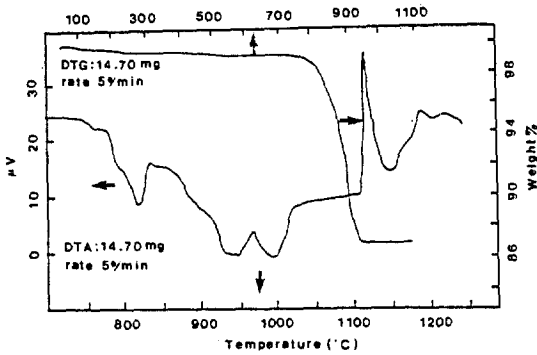


Fig. 3. DTA(lower) and DTG(upper) curves of raw material in air.

며, $BaCO_3$ 는 $850^\circ C$ 이상이 되면 $BaCO_3 = BaO + CO_2$ 로 열분해하고 CuO 는 $950^\circ C$ 까지는 거의 중량감소가 없다가 그 이상에서 $2CuO = Cu_2O + 1/2 O_2$ 로 분해가 진행됨에 따라서 약간의 중량감소를 보인다. Fig.3은 Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO 의 양이온의 비가 1 : 2 : 3이 되도록 섞은 시료의 열분석 곡선을 나타낸 것이다. 이 곡선에서 나타난 것처럼 DTA결과 $750^\circ C$ 이전까지는 반응이 없고 흡열 peak가 $790, 900, 940, 1000^\circ C$ 에서 나타나고 $965^\circ C$ 에서 약간의 발열 peak가 나타나며 $1100^\circ C$ 에서 명백한 발열 peak가 나타났다. DTG결과 $700^\circ C$ 이전까지는 실질적인 중량감소가 없다가 $800^\circ C$ 이후에 중량감소를 보였다. 이는 탄산바륨의 열분해에 기인하여 $800^\circ C \sim 900^\circ C$ 에서 가장 빠른 중량감소를 보이다가 $1000^\circ C$ 이후에서는 완전한 분해로 인하여 그 이상의 중량감소가 없었다. 흡열 peak와 발열 peak인 $790, 900, 940, 1000, 1100^\circ C$ 에서 DTA가열속도 ($5^\circ C/min$)와 같은 속도

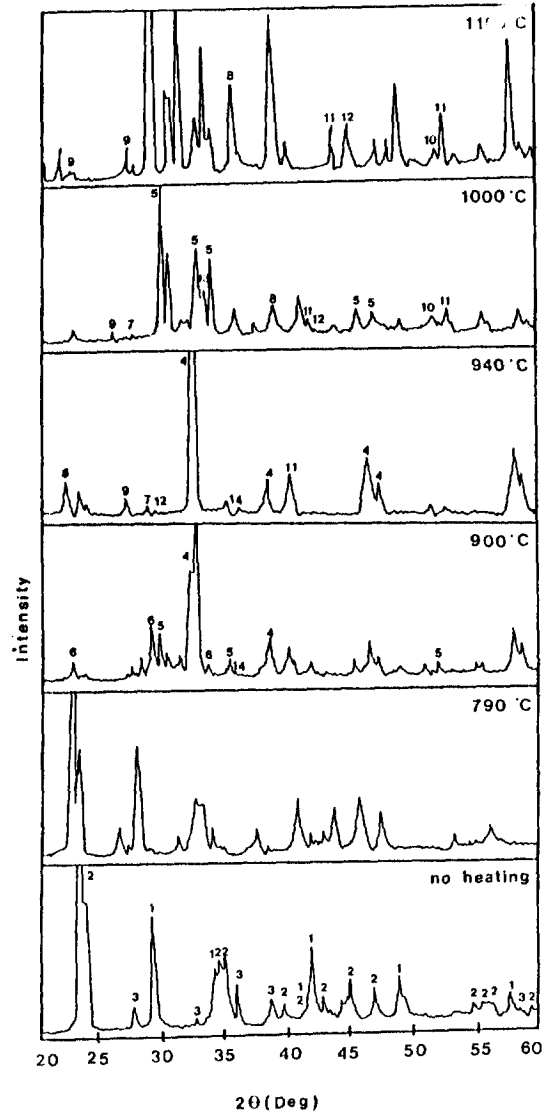


Fig. 4. XRD patterns of mixed raw material calcined for 10 hours.

로 가열하여 10 hr 동안 유지 후 서냉시킨 시료의 X-선 회절 분석결과는 Fig.4와 같다. 여기서 알 수 있듯이 $790^\circ C$ 까지 가열된 시료에서는 거의 반응이 일어나지 않고 원시료인 $Y_2O_3, BaCO_3, CuO$ 만이 나타났다. $900^\circ C$ 까지 가열된 시료에서는 Y123 상이 나타나기 시작하여 $1000^\circ C$ 이상되면 사라지며, $900^\circ C$ 나 $940^\circ C$ 에서는 semiconducting으로 알려진 Y132 상이 나타나고 $1000^\circ C$ 에서는 사라짐을 알 수 있다. Insulating Y211 상

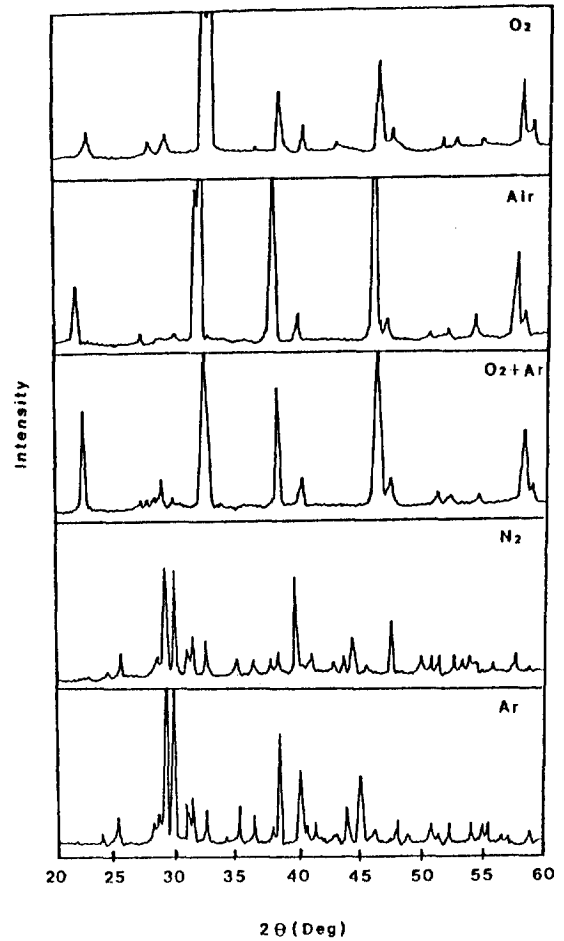
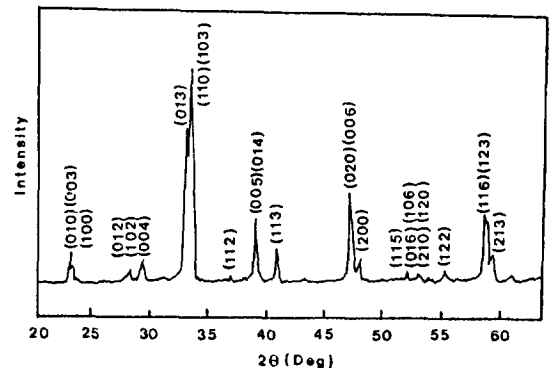
Table 1. Semiquantitative XRD Results on the Existing Phase.

mark	phase	Temperature(°C)				
		790	900	940	1000	1100
1	Y ₂ O ₃	⊙				
2	BaCO ₃	⊙				
3	CuO	⊙				
4	Y ₁ Ba ₂ Cu ₃ O _{7-x}		⊙	⊙		
5	Y ₂ Ba ₁ Cu ₁ O ₅		⊙	⊙	⊙	
6	Y ₁ Ba ₃ Cu ₂ O _{7-y}		⊙	⊙		
7	Cu ₂ Y ₂ O ₅			⊙	⊙	
8	BaCuO ₂				⊙	
9	BaY ₂ O ₄			⊙	⊙	⊙
10	Ba ₂ Y ₂ O ₅				⊙	⊙
11	Ba ₄ Y ₂ O ₇			⊙	⊙	⊙
12	Ba ₃ Y ₄ O ₉			⊙	⊙	⊙
13	Cu ₂ O				⊙	⊙
14	BaO	⊙				

은 900°C에서 나타나기 시작하여 1000°C에서 최대로 나타나다가 그 이상에서는 감소함을 알 수 있다. 한편 몇 개의 중간상, 즉 barium cuprate, yttrium cuprate, barium yttriates도 반응하는 동안 형성되었다. 900°C나 940°C에서는 Y 123, Y 132, Y 211 상이 공존하지만 940°C에서 10 hr동안 산소중에서 소결한 후에는 Y 123 상이 지배적으로 형성되었다. 온도에 따라 형성된 상을 Table 1에 나타내었다.

3.2. 분위기에 따른 상변화

Fig.5는 Ar, N₂, Ar+O₂, Air, O₂ 등의 각 분위기에서 900°C에서 10 hr동안 하소한 후 940°C에서 10 hr동안 소결한 다음 540°C에서 10 hr 어닐링하여 만들어진 시료의 X-ray pattern을 나타낸 것으로, Ar이나 N₂분위기에서는 절연체 Y 211 상과 약간의 중간상이 지배적으로 존재하나 Ar+O₂나 Air분위기에서는 중간상이 점차로 없어지면서 초전도체와 유사한 peak들이 나타남을 알 수 있다. O₂분위기에서 나타난 peak는 Fig.4의 900°C peak와 비슷한 각도에서 나타남을 알 수 있으며, 미반응된 Y₂O₃, BaCO₃, CuO의 회절선이 나타나지 않는 것으로 보아 하소시에 미반응된 화합물이 소결중에 반응을 일으키며, 합성반응과 더불어 입자성장도 함께

**Fig. 5.** XRD patterns of sintered samples at various atmosphere.**Fig. 6.** X-ray diffraction patterns of sintered samples at O₂ atmosphere.

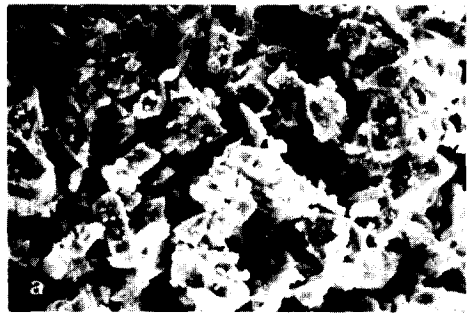
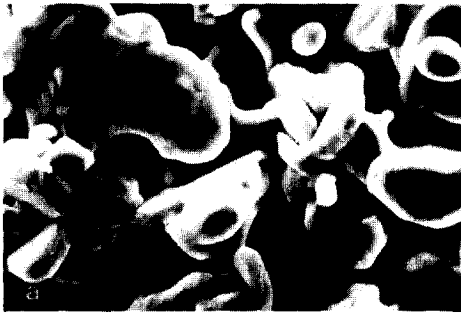


Photo.1. SEM photographs of $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$.
(a) not annealing, (b) annealing for $540^\circ C \times 10$ hr.

일어난 것을 알 수 있다. 또한 O_2 분위기에서 얻어진 X-ray pattern의 회절선에 면지수를 표시하여 Fig.6에 나타내었다.

3.3. 미세조직 관찰

Photo.1(a)는 공기중 $900^\circ C$ 에서 10hr동안 하소 후 $940^\circ C$ 에서 10hr동안 소결한 주사전자현미경 사진이고 Photo.1(b)는 이 시편을 $540^\circ C$ 에서 10hr동안 어닐링한 후의 사진이다. 어닐링하지 않은 시편에서는 기공이 많이 존재하나 어닐링한 후에는 이 기공들이 사라졌음을 알 수 있다. 이와 같이 입자사이에 기공이 많이 존재하면 소결 후에도 조직이 치밀하지 않으며 전류가 흐를 수 있는 면적이 작아 단위면적당 초전도성을 파괴하지 않고 흐를 수 있는 전류값(임계전류밀도)이 작아지게 되므로 소결 후에는 어닐링을 할 필요가 있다. Photo.2는 $790, 900, 940, 1000^\circ C$ 에서 10hr동안 하소한 후 $540^\circ C$ 에서 10hr동안 어닐링시킨 시편의 주사전자현미경 사진이다. 이 사진으로부터 알 수 있듯이 온도가 높아 질수록 결정립 성장이 일어났으며 특히 $940^\circ C$ 를 전후로



Photo. 2. SEM photographs of $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$.
(a) calcination at $790^\circ C$, (b) calcination at $900^\circ C$, (c) calcination at $940^\circ C$, (d) calcination at $1000^\circ C$.

하여 그 이상의 온도에서는 결정립이 크게 성장하였다.

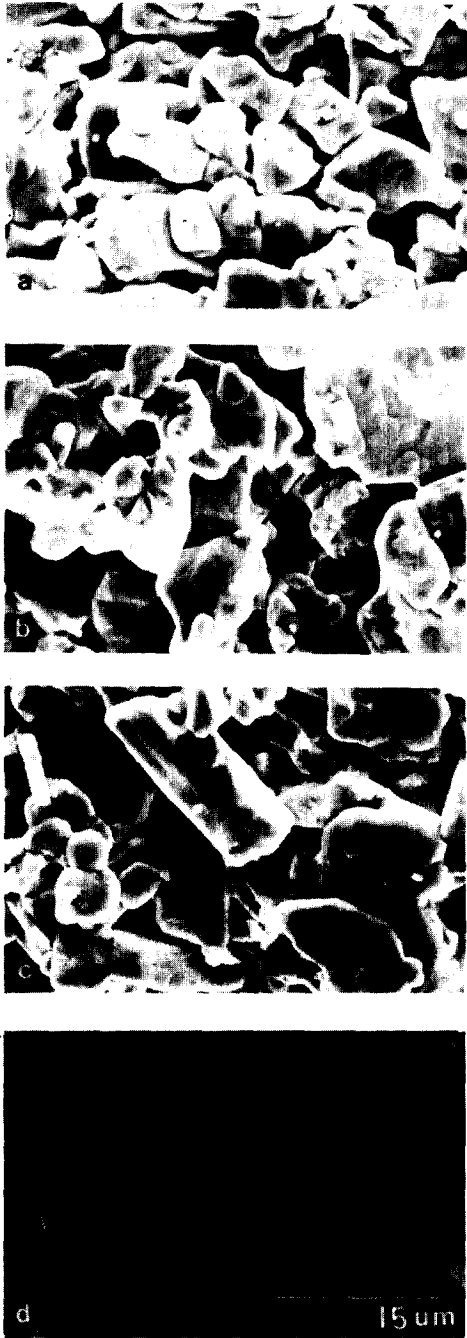


Photo. 3. SEM photographs of $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$.
 (a) Ar atmosphere, (b) N_2 atmosphere,
 (c) Ar+ O_2 atmosphere, (d) O_2 atmosphere.

790°C에서 하소한 시편의 사진은 작은 입자들이 응집되

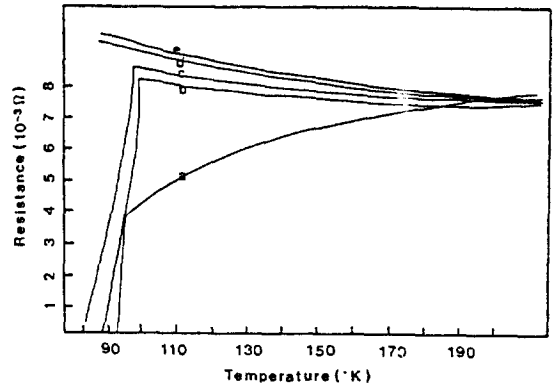


Fig. 7. Relationship between resistance and temperature.

(a) O_2 atmosphere, (b) Air atmosphere, (c) Ar+ O_2 atmosphere, (d) N_2 atmosphere, (e) Ar atmosphere.

어 있는 구조이지만 900°C에서는 790°C에서 하소하였을 때 관찰되었던 작은 입자들이 응집된 덩어리로 바뀌었다. 1000°C에서 입체에 국부적으로 관찰된 소량의 제2상은 초전도상이 아니며 임계전류밀도를 저하시키는 원인이 된다. Photo.3은 노분위기에 따라 제작된 시편의 주사전자현미경 사진이다. Ar, N_2 , O_2 +Ar분위기에서 제작된 시편의 사진은 제2상이 많이 형성되었으나 O_2 분위기에서 제작된 시편은 거의 볼 수가 없다.

3.4. 저항측정

Fig.7은 온도에 따른 저항의 변화를 나타내었다. O_2 , Air, O_2 +Ar, Ar, N_2 분위기에서 900°C에서 10 hr동안 하소 후 940°C에서 10 hr동안 소결한 시편을 540°C에서 10 hr동안 어닐링하여 만든 시편으로 저항을 측정한 결과 O_2 분위기에서 가장 좋은 초전도성을 나타내었으며 임계온도가 92K이었다.

4. 결 론

Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO를 배합하여 분위기 조건과 하소, 소결, 어닐링 온도를 변화시켜 안정한 초전도 세라믹인 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 를 만들기 위하여 Y-Ba-Cu-O계의 상안정성과 분해거동을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 고상 소결법에 의해 제조한 시편중 O_2 분위기에서

900°C에서 10 hr 하소 후 940°C에서 10 hr 소결한 다음 540°C에서 10 hr 어닐링시킨 시편에서 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ ($X=0.1\sim 0.2$)가 얻어졌다.

2) 고상 소결법에 의해 제조한 시료에서는 790°C ~ 900°C 사이에서 tetragonal 구조로부터 orthorhombic 구조로의 상전이가 있다.

3) O_2 분위기에서 어닐링한 시편의 전기저항 측정결과 92 K에서 저항이 zero를 나타내었으며 가장 우수한 물성을 갖는 초전도체를 얻을 수 있었다.

5. 참고문헌

- H.K. Onnes ; Akad. Van Weetnschppen, 14, 113 (1911) 818.
- H. Takagl, S. Uchida, K. Kitazawa and S. Tanaka ; preprint
- J.G. Bednorz and K.A. Muller ; Z. Phys., B 64, (1986) 189.
- J.G. Bednorz, M. Takasige and K.A. Muller ; E. Phys. Lett., 3 (1987) 379.
- C.W. Chu et al. ; Phy. Rev. Lett., 58 (1987) 405.
- S. Uchida et al. ; Jpn. J. Appl. Phys., 26 (1987) L1.
- H. Tagaki et al. ; Jpn. J. Appl. Phys., 26 (1987) L123.
- Z.X. Zhao et al. ; Kexue Tong Bo 32 (1987) 522.
- R.J. Cava et al. ; Phys. Rev. Lett., 58 (1987) 405.
- J.M. Tarascon et al. ; Science, 235 (1987) 1373.
- J.G. Bednorz, K.A. Muller and M. Takasige ; Science, 236 (1987) 73.
- C.W. Chu et al. ; Science, 235 (1987) 567.
- M.K. Wu et al. ; Phys. Rev. Lett., 58 (1987) 908.
- S.M. Johnson et al. ; Adv. Ceram. Mat., 2 (1987) 337.
- J. Mokittrick et al. ; Adv. Ceram. Mat., 2 (1987) 343.
- D.L. Kaiser et al. ; Appl. Phys. Lett., 51 (1987) 28.
- T. Kajitani et al. ; Jpn. Appl. Phys., 26 (1987) 1144.
- J.E. Greedan et al. ; Phys. Rev. B 35 (1987) 8770.
- F. Beech et al. ; Phys. Rev. B 35 (1987) 8778.
- R. Beyers et al. ; Appl. Phys. Lett., 50 (1987) 1918.
- R.F. Cook et al. ; Appl. Phys. Lett., 51 (1987) 454.
- S. Jin et al. ; Appl. Phys. Lett., 51 (1987) 855.
- S.I. Lee et al. ; Phys. Rev., B 35 (1987) 8705.
- T. Takabatake et al. ; Jpn. Appl. Phys., 26 (1987) 978.
- D.W. Johnson et al. ; Adv. Ceram. Mat., 2 (1987) 364.
- R.W. Macallum et al. ; Adv. Ceram. Mat., 2 (1987) 388.
- I. Iguchi et al. ; Jpn. J. Appl. Phys., 26 (1987) 1021.