

용융공정으로 제조한 Y-Ba-Cu-O/BaCeO₃ 초전도체의 자화특성

김찬중 · 박해웅 · 김기백 · 홍계원

한국원자력연구소 초전도연구팀

Magnetization Characteristics of Melt-textured Y-Ba-Cu-O with BaCeO₃ Addition

Chan-Joong Kim, Hai-Woong Park, Ki-Baik Kim and Gye-Won Hong

Superconductivity Research Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute

초 록 BaCeO₃를 첨가하여 용융공정으로 제조한 단결정형 YBa₂Cu₃O_{7-x}(1-2-3) 초전도체의 온도에 대한 자화특성을 연구하였다. 고상반응법과 용융공정으로 0에서 30wt.% BaCeO₃를 1-2-3 결정 내에 미세 분산시켰다. 초전도체의 자화특성은 VSM(vibrating sample magnetometer)을 사용하여 77K, 60K, 40K와 20K, 2 Tesla 자장범위에서 측정하였다. BaCeO₃를 첨가하지 않은 경우나 5wt.% BaCeO₃를 첨가한 1-2-3 결정의 경우, 77K, 외부자장이 증가시 자화율 차이가 증가하는 비정상 자화특성이 관찰된다. 측정온도가 60K에서는 제 2차 최대점이 나타나는 자장값이 고자장쪽으로 이동한다. 20K와 40K의 저온에서는 비정상자화특성이 2 T의 자장범위까지 관찰되지 않았다. 15wt.%와 20wt.% BaCeO₃ 첨가한 시편에서는 자장이 증가하면 자화율차이가 단순히 감소한다. Y-Ba-Cu-O의 flux pinning 기구를 BaCeO₃ 첨가에 의한 미세조직변화로 설명하였다.

Abstract Influence of BaCeO₃ addition on magnetization characteristics of melt-textured Y-Ba-Cu-O superconductor was investigated. Fine BaCeO₃ particles were dispersed within the superconducting 1-2-3 matrix by means of the solid-state reaction using powders and melt-texture processing. Magnetization hysteresis curves for the single-crystalline 1-2-3 samples were obtained by using a vibration sample magnetometer, at temperature of 77K, 60K, 40K and 20K and at the magnetic field from 0 to 2 Tesla. In the undoped 1-2-3 sample and the sample containing 5 wt.% BaCeO₃ addition, anomalous magnetization behavior, which is characterized by a second peak at an intermediated magnetic field, was observed at 77K. The second peak shifted toward higher magnetic fields when temperature was lowered to 60K. In the samples containing more than 10 wt.% BaCeO₃, however, the secondary peak effect disappeared. The variation of magnetization behavior due to the addition of BaCeO₃ is discussed with the microstructure related to oxygen diffusion.

1. 서 론

고온 산화물 초전도체를 실용화하려면 몇가지 기본적인 물성항상이 요구된다. 응용분야에 따라 요구되는 물성의 기준치가 다르기는 하나 전류밀도(J_c)의 경우 약 10⁴A/cm² 이상이 요구된다. 그러나, 일반적인 세라믹 합성 공정으로 제조된 산화물 초전도체의 임계전류밀도는 매우 낮다[1]. 그 원인으로 여러가지 요인이 있겠지만, 그 중 가장 심각한 영향을 주는 인자는 초전도입계의 약결합(weak link)이다.

Y-Ba-Cu-O 초전도체를 고상소결법으로 제

조하면 초전도입자들이 불규칙하게 성장/배열되며 결정입계의 대부분은 고각입계(high angle grain boundary)가 된다. 소결중에 이들 고각입계에는 몇 Å 두께의 전위(dislocation)가 존재하는데 그 두께가 Y-Ba-Cu-O의 coherence length와 비슷하다. 따라서 전자의 흐름이 초전도 결정내부에서 원활하더라도 입계에서 전자의 이동이 어렵게 되므로 전체적인 초전도 흐름이 억제된다. 뿐만 아니라, 입계에서 화학조성이 불균일하거나 원자의 불규칙 배열, 입계에서의 전류의 이방성, 입계에 존재하는 제 2상 물질, 입계간의 약한 결합과 미

세균열등의 결함이 존재할 때 초전도 흐름에 유해한 결과를 초래한다. 이러한 입계의 약결함으로 인해 결정내에서 많은 전류가 흐르더라도 시료전체에 흐르는 전체 전류는 매우 작게 된다. 특히 외부에서 작용하는 자장이 있을 때 이 현상은 더욱 가속된다[2]. 일반적으로 소결한 시편의 J_c 는 수백 A/cm²이나 약 100Gauss 정도의 약한 자장이 외부에서 가해진 J_c 가 수십 A/cm² 정도로 급격히 감소한다.

최근, 산화물 초전도체를 일방향으로 성장하여 입계의 약결함을 제거시킨 새로운 공정이 Jin 등에 의해 개발되었다[3]. 이 공정은 YBa₂Cu₃O_{7-x}(1-2-3) 조성의 초전도 분말을 1000°C 이상으로 가열하여 Y₂BaCuO₅(2-1-1)과 Ba-Cu-O 액상으로 부분 용융(partial melting)시킨 후 다시 1-2-3 상이 생성되는 온도로 서서히 냉각시켜 초전도입자들을 일방향으로 성장시키는 방법이다. 용융 후 서냉시 초전도 입자들이 일방향으로 배열(texture formation)되므로 이 공정의 이름을 melt-texture growth(MTG)[3]라 부른다. 1-2-3 초전도입자들이 결정구조의 c-축에 수직한 방향으로 적층/성장하므로 최종적인 미세조직은 일정영역(domain)내에서 초전도입자들이 일방향으로 배열된 형태가 된다. 이 공정으로 만들어진 초전도체의 임계전류밀도는 자장이 없는 상태에서 17000A/cm², 1T의 자장하에서는 4000A/cm²로 보고되었다[3]. 용융공정으로 제조한 초전도체가 고상 반응법으로 제조된 초전도체와 비교하여 상대적으로 높은 임계전류밀도를 갖는 이유는 초전도입자들이 일방향으로 배열함으로써 약결합한 고각입계의 생성이 억제되기 때문이다.

일방향성장기술과 더불어, 산화물 초전도체의 J_c 를 높이기 위한 효과적인 방법중의 하나는 초전도상 내부에 미세한 제2상을 분산시키는 방법이다. Murakami등 [4]에 의하면, Y-Ba-Cu-O에 2-1-1을 첨가하면 임계 전류밀도가 향상된다 하였다. 1-2-3와 2-1-1 사이의 계면이 flux pinning sites로 작용한다고 제안된바 있다[5]. 이와는 반대로, 1-2-3/2-1-1 계면주위에서 관찰되는 적층 결함이나 전위등이 1-2-3상의 flux pinning site로 작용한다는 주장이 제기되었다[6]. 또한 Jin 등의 보고 [7]에 의하면, 2-1-1 첨가가 1-2-3의 미세조

직을 향상시키지만 임계전류밀도에는 큰 영향을 주지 않았다 하였다. 이 경우 2-1-1의 함량을 조절하면서 그 크기를 8000Å까지 아주 작게 조절하였음에도 불구하고 2-1-1 첨가에 따른 임계전류의 변화는 관찰되지 않았다. 1-2-3 입자내에 조대한 2-1-1 입자들이 포획된 경우에는 오히려 임계전류밀도가 감소하기도 한다[8]. 따라서 2-1-1상의 flux pinning sites로서의 역할을 확립하기 위해선 그 크기 및 계면에서의 결함농도등에 대한 체계적 연구가 필요하다.

1-2-3상의 J_c 증가와 더불어, 제2상물질을 첨가하면 또 다른 유익한 효과를 기대할 수 있다. 2-1-1 첨가는 (1) 불완전한 포정반응으로 인한 잔류액상을 제거하여 주고 [9] (2) 상전이나 열충격에 의한 미세균열의 생성 및 전과억제[9], (3) 초전도 결정입계의 생성을 촉진하여 산소확산을 촉진하며[4, 9, 10], (4) 1-2-3 기지내에 2-1-1 입자의 미세분산으로 인하여 초전도체의 파괴인성치를 상승[11]시키는 유익한 효과를 준다. 이 결과들은 어떠한 제 2상 물질이라도 그것이 초전도상과 반응없이 초전도기지내에 미세분산된다면 초전도체의 제반특성이 향상될 수 있음을 의미한다.

본 연구에서는 초전도체의 임계전류밀도에 대한 제 2상 첨가 효과를 알고자, BaCeO₃를 첨가한 Y-Ba-Cu-O 초전도체의 자화특성을 연구하였다. 임계전류특성에 미치는 제 2상 첨가효과를 알고자 BaCeO₃의 첨가량을 0에서 30wt.%까지 증가시켜 초전도-BaCeO₃ 복합체에 대해 온도에 따른 자화특성을 측정하였다. 또한 BaCeO₃를 첨가에 따른 상생성과 미세조직변화에 대하여 연구하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용된 1-2-3 분말은 99.9% 순도의 Y₂O₃, BaCO₃와 CuO분말을 사용하여 고상반응법으로 제조한 것이다. 저울에서 정량한 분말을 아세톤을 용매로 4시간동안 ball-milling하여 균일하게 혼합하였다. 혼합분말은 알루미늄 도가니에서 공기중 890°C에서 40시간 하소하였으며, 각 10시간마다 로에서 꺼내어 분쇄/재열처리 후 로냉하였다. 하소분말은 다시 막자사발에서 분쇄하여 200mesh

sieve를 통과시켜 75마이크론이하의 분말을 분리하였다. 1-2-3 분말에 첨가하는 물질로 CeO₂를 선택하였는데, 이는 Ce이 Y과 특성이 유사한 희토류 분말로 초전도체와의 반응이 거의 없다고 알려져 있기 때문이다^{12~14}). 또한 이 물질은 Ba과 반응하여 미세한 BaCeO₃를 생성하며 초전도상의 생성반응에는 거의 영향을 미치지 않는다. 순도 99.5%인 CeO₂ 분말을 BaCO₃와 반응시켜 BaCeO₃를 만들었다. 1-2-3 분말과 BaCeO₃를 무게비로 최대 30wt.%까지 mortar milling으로 혼합한 다음 몰드에 넣어서 일축/등축압축으로 디스크형 성형체를 제작했다. 성형체는 공기중 950°C에서 5시간 소결한 후 로냉하였다. 이후 시편을 1-2-3 상이 액상과 2-1-1상으로 분해되는 포정온도(~1000°C) 이상에서 30분간 유지한 후, 50°C/h의 속도도 1000°C로 냉각시켰다. 이 시편을 다시 1~3°C/h 속도로 990~960°C로 냉각시킨 후 10시간 유지하였다. 이 단계에서 액상과 2-1-1 상의 포정반응으로 수 mm 크기의 1-2-3 결정이 성장한다. 자세한 열처리 공정은 Fig. 1에 도식화하였다. 용융공정으

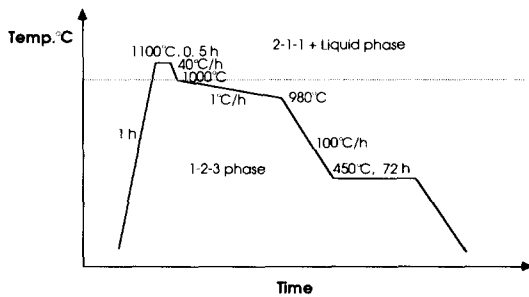


Fig. 1. Schematic illustration of the applied melt-texture processing

로 제조된 1-2-3 시편을 알루미나 mortar에서 분쇄하여 단결정형 시료들을 채취하여 자화특성실험에 사용하였다. 이후의 공정은 고온에서 생성된 1-2-3 정방정상을 초전도상인 사방정상으로 변태시키기 위한 과정으로, 관상로에서 산소를 흘려 주면서 450°C에서 72시간 유지한 후 로냉하였다.

하소, 소결 및 용융공정 후 생성된 상은 구리 target을 사용한 X-선회절법으로 확인하였다. 미세조직은 미세연마된 표면에 대하여 편광광학현미경과 주사전자현미경(SEM)으로 조

사하였다. 각 시료에서 분리해 낸 초전도 결정에 대한 자화특성곡선을 77K, 60K, 40K와 20K의 온도에서 VSM(vibration sample magnetometer)로 측정하였다. 이 때 측정시편에 대해 자장의 방위를 변화시키면서 자화곡선을 얻었다. 실험의 상세한 부분에 대해선 본문에 언급하기로 한다.

3. 실험 결과

3-1. 1-2-3상과 첨가물과의 반응관계

Figure 2는 소결한 1-2-3/BaCeO₃ 복합체의

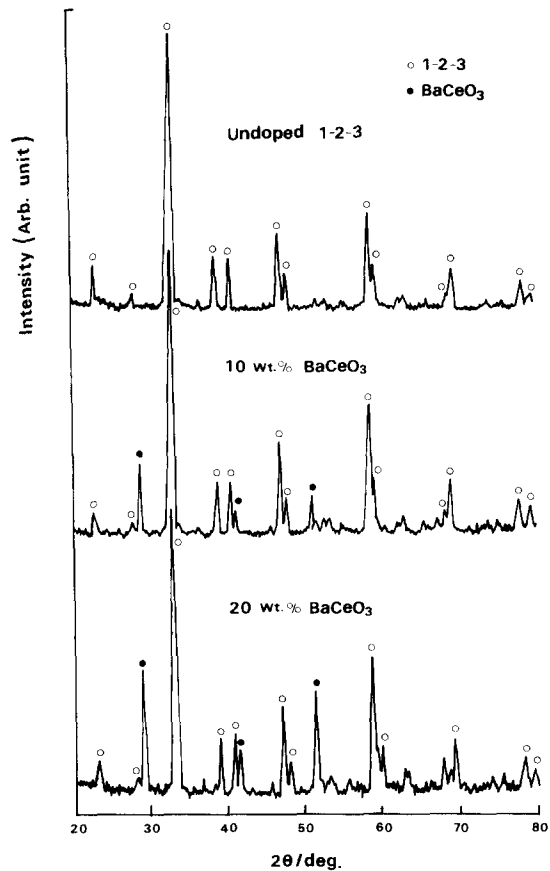
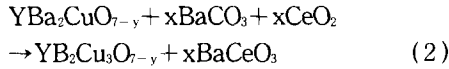
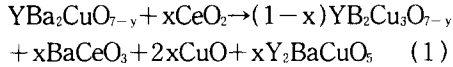


Fig. 2. Powder X-ray diffraction patterns of the calcined and sintered YBa₂Cu₃O_{7-x}/BaCeO₃ composites.

분말 X-선회절결과이다. 모든 시편에서 대체적으로 1-2-3 상이 잘 생성된 것을 알 수 있으며, BaCeO₃를 첨가한 경우에는 BaCeO₃의 회절선이 1-2-3 회절선과 함께 나타난다. 다른 제 2상 회절선들은 관찰되지 않는데, 이는 BaCeO₃상 자체가 1-2-3 상과 반응이 없음을 의미한다. CeO₂나 BaCeO₃를 1-2-3상에 첨가

하에 소결할 때의 반응식은 다음과 같다.



X몰의 CeO_2 를 1-2-3상에 첨가하여 소결할 경우, 식 (1)에서와 같이, CeO_2 가 1-2-3상의 Ba과 반응하여 x몰의 $BaCeO_3$ 를 생성한다. 이 반응의 부산물로서 2x몰의 CuO 와 x몰의 Y_2BaCuO_5 상이 생성된다. 이 반응은 공기중, 약 $930^\circ C$ 에서 일어난다¹⁴⁾. 생성된 $BaCeO_3$ 상은 Y-Ba-Cu-O의 포정온도인 $1000^\circ C$ 이상에서도 안정하며 미세입자로 액상에 분산된다. 식 (1)과 같이 CeO_2 를 첨가하여 $BaCeO_3$ 를 생성시키는 방법은 부산물로 CuO 와 Y_2BaCuO_5 이 생성되므로 균일한 미세조직을 얻기 어렵다. 따라서 식 (2)에서와 같이 CeO_2 첨가량에 해당되는 양만큼의 $BaCO_3$ 를 같이 첨가하거나, 미리 $BaCeO_3$ 를 고상반응법으로 만들어서 사용하면 $BaCO_3$ 입자들이 초진도에체 분산된 1-2-3/ $BaCO_3$ 복합체를 제작할 수 있다.

3-2 용융공정 후의 미세조직

Figure 3은 식 (2)의 반응공정으로 제조된 분말을 용융공정처리한 시편의 미세조직이다. (a)는 $BaCeO_3$ 를 첨가하지 않는 경우, (b)는 10wt.% $BaCeO_3$, (c)는 20wt.% $BaCeO_3$ 를 첨가한 경우의 미세조직이다. Fig. 3 (a)에서 알 수 있듯이, $BaCeO_3$ 첨가하지 않는 경우에는 1-2-3결정내에 제2상들이 거의 관찰되지 않는다. 소량의 2-1-1 상이 관찰되기는 하나 그 양은 X-선회절로 검출되지 않을 정도(3% 이하)로 매우 적다. 미세조직내에는 산소열처리 시 산소원자확산에 의한 쌍정이 잘 발달되어 있고 상전이시의 변태응력에 기인한 미세균열들도 관찰된다. 반면, $BaCeO_3$ 를 첨가한 시편들에서는 $BaCeO_3$ 입자들이 1-2-3 결정내에 미세하게 분산되어 있다. 입자들의 크기는 약 2마이크론 정도이며 그 분포도는 그다지 균일하지 않다. 아마도 액상에서 1-2-3 결정이 성장할 때 성장입자와 미세 $BaCeO_3$ 입자들간의 상호작용에 의해 특정결정방향으로 입자들이 밀려간 것 처럼 보인다. 이와 유사한 결과가 2-1-1 입자에 대하여 보고된 바 있다¹³⁾.

한편, Fig. 3(b)와 (c)에서 알 수 있듯이, 1-2-3 결정들의 계면에는 소량의 CuO 가 관찰되는데, 이는 $BaCeO_3$ 반응과정에서 생성되었거나, 부적절한 출발원료의 조성조절이나 소결/액상 공정중의 물질의 휘발에 기인한 것으로 판단된다.

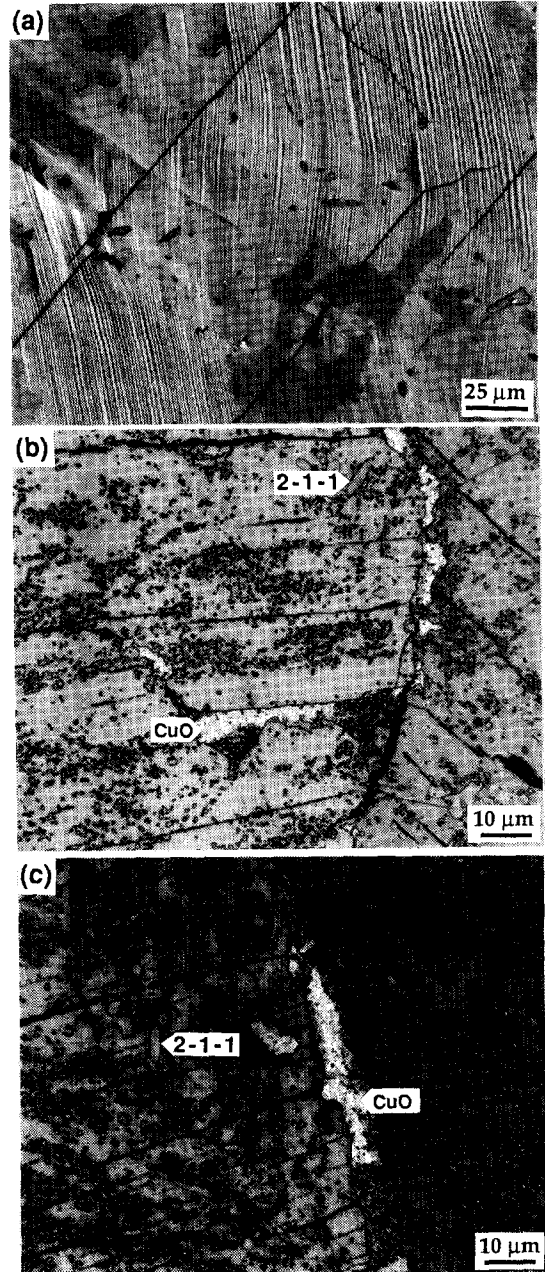


Fig. 3. Optical microstructure of the melt-textured $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ with (a) no addition, (b) 10wt.% $BaCeO_3$ addition and (c) 20wt.% $BaCeO_3$.

3-3 자화특성결과

미세조직관찰에서 알 수 있듯이, 특별한 반응없이 BaCeO₃입자들을 초전도체 결정내에 미세하게 분산시킬 수 있었다. 이 시편들에 대해 온도에 대한 자화곡선을 측정하였다. 1-2-3 초전도체는 결정내에서 전류의 흐름이 결정방위에 따라 상당히 큰 이방성을 보이므로¹⁵⁾ 다결정형의 시료에 대해 자화특성을 측정하는 것은 결과의 신뢰성측면에서 문제가 있을 수 있다. 따라서 본 실험에서는 모든 시료에서 잘 성장된 단결정들을 채취하여 자화특성을 측정하였다. Figure 4는 단결정형 시료의 X-선회절결과이다. 모든 회절선이 (001) 방위의 회절선들로 이 시료가 단결정형 시료임을 알 수 있다.

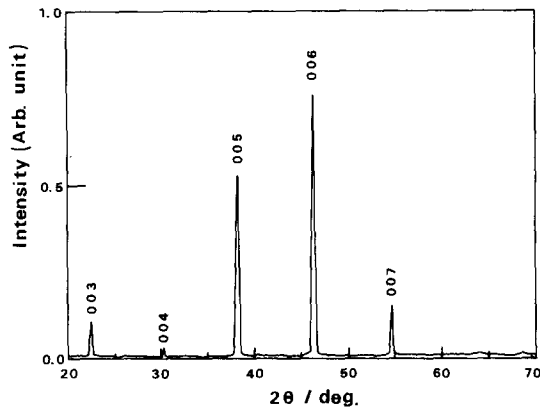


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of the single-crystalline 1-2-3 domain. Note the (001) diffraction peaks in the pattern indicating c-oriented crystal.

초전도체에 흐르는 전류량을 측정하는 방법은 초전도체에 연속적으로 전류를 흘리는 transport method와 VSM이나 SQUID(superconducting quantum interference device)로 자화특성곡선을 얻은 후 Bean의 모델을 적용하여 J_c를 구하는 방법이 있다. 전자는 초전도체에 직접 도선을 접합시켜 연속적으로 전류를 흘리는 방법으로, 금속형 초전도체와 같은 경우는 쉽게 측정이 가능하나 세라믹 초전도체의 경우는 세라믹/금속간의 접합이 용이하지 않을 뿐 아니라 전류를 흘릴 시 접촉부에서 다량의 열이 발생하여 시편에 손상을 주는 경우가 종종 발생한다. 이 방법은 전류의 흐름이 결정입계를 포함하는 Intragranular J_c를

측정하는데 이용된다. 반면 후자의 경우는 초전도체에 도선을 연결시키지 않고 외부에서 자장을 걸어 준 다음 가해진 자장에 대해 초전도체에 자화되는 자장을 측정하는 방법으로, 초전도결정내부에 흐르는 intragranular J_c를 측정하기에 좋다. Bean의 모델¹⁶⁾에 의하면, 초전도체의 임계전류밀도는 M-H 곡선에서 자장을 증가시킬 때와 감소시킬 때에 같은 자장에서 측정되는 자화차이 ($\Delta M = [M - (-M)]$)에 비례하며, 임계전류밀도는 다음과 같이 표시된다.

$$J_{c, \text{ magnetic}} = 20 \times \Delta M / d \quad (3)$$

여기에서 d는 측정시편의 치수에 관련된 상수로 판상형 시료의 경우 $d = (1 - b/3a)$ 가 된다. 각 변수 및 상수에 대한 단위는 J_{c, magnetic}, ΔM , d에 대해 각각 A/cm², emu/cm³, cm이다. 각 단결정형 시료에 대해 자장의 방위를 회전시키면서 자화곡선을 측정한 결과, 자장과 초전도결정의 C-축이 평행할 때(H//C) 자화곡선의 형태가 가장 컸고 자장의 방향과 C-축이 수직할 때 자화곡선의 형태가 가장 작았다. 또한 초전도결정의 자화곡선에서 종종 나타나는 이방성자화거동도 H//C 경우에 잘 나타났다. 따라서 본 연구결과에서는 모든 결과를 H//C 경우에 대하여 나타내었다.

Figure 5는 77K에서 측정한 각 시료의 자화특성곡선이다. (a)는 BaCeO₃를 첨가하지 않은 경우, (b), (c), (d)는 각각 5wt.%, 15wt.%, 20wt.%의 BaCeO₃를 첨가한 시료의 자화특성곡선이다. BaCeO₃를 첨가하지 않은 시료의 자화곡선은 대단히 독특한 형태를 보인다. 일반적으로 초전도체의 자화특성곡선은 외부에서 가해지는 자장이 증가하면 ΔM 이 단순히 감소한다. 그러나 본실험에서 얻은 결과에서는 자장이 증가하면 ΔM 값이 초기에 감소하다가 다시 증가하고, 1 T의 자장값에서 최대치가 된 후 다시 감소한다. 이같은 자장특성을 비정상자화(anomalous magnetization)라 하며 그 모양이 물고기 꼬리모양과 같다하여 fish-tail 효과라 부르는데, 초전도결정내에 자장을 속박하는 flux pinning center가 많을 때 나타나는 현상이다. 시료 (a)에서도 2-1-1, 전위, 적층결합, 산소공공, 미세균열, 쌍정등의 여러 가지 flux pinning center가 존재할 수 있으나

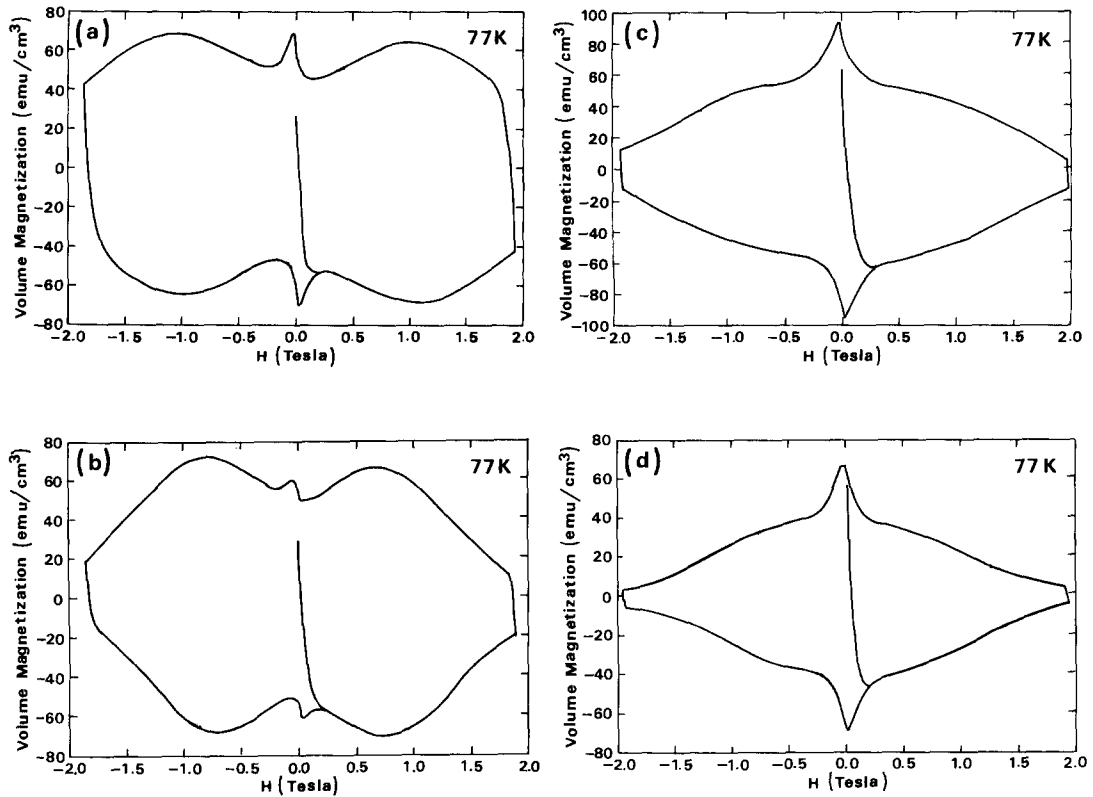


Fig. 5. Magnetization hysteresis curves at 77K of the melt-textured 1-2-3 domain with (a) no addition, (b) 5wt.%, (c) 15wt.% and (d) 20wt.% BaCeO₃ addition.

그중 산소공공에 의하여 비정상 자화특성이 나타났을 가능성이 크다¹⁷⁾. 왜냐하면 1-2-3 결정에 제 2상이 첨가되지 않은 경우에는 초전도 결정내에 산소원자의 확산경로가 지극히 제한되기 때문에 산소분위기에 열처리된 산소원자들이 외부로부터 초전도 결정내로 들어 오기가 어려워져 다량의 산소원자들이 점유하여야 할 부분들이 채워지지 못하고 공공으로 남아 있게 된다. 이 경우 외부자장에 대해 산소공공들이 강력한 flux pinning center로 작용할 수 있으므로 본 실험의 결과와 같은 비정상 자화거동을 유발할 수 있다. 다른 결과들도 같은 관점에서 해석할 수 있다. (b) 시료의 경우에도 (a)와 유사한 형태의 자화곡선이 얻어지나, (a)보다는 약간 낮은 자장치에서 ΔM 값이 최대치가 된다. 이 시료의 경우 5wt.%의 소량 BaCeO₃가 첨가되었기 때문에 기본적으로 산소확산이 BaCeO₃를 첨가하지 않은 시편

과 유사하며, 따라서 결정내에 다량의 산소공공이 존재할 확률이 크다. 한편, 다량의 BaCeO₃가 첨가된 시료에서는 비정상 자화거동은 관찰되지 않으며, 일반적인 자화특성곡선에서 관찰되는 것과 유사한 형태의 자화곡선이 얻어진다. 시료 (c)나 (d)의 자화곡선에서는 자장이 증가할수록 ΔM 이 단순하게 감소한다. 중간자장값에서 ΔM 의 감소도가 약간 정체되는 경향을 보이기는 하나 대체적으로 정상적 자장특성을 보인다. 이와같은 결과는 어떠한 형태의 결함들이 고온 초전도체에서 flux pinning center로 작용할 수 있는지를 잘 설명해 준다. 실제로 본 실험에서는 BaCeO₃를 첨가하여 그들 자체나 혹은 1-2-3/BaCeO₃ 계면이 flux pinning center로 작용할 것 기대하였으나, 자화특성 결과는 예상과는 반대로 BaCeO₃첨가로 인하여 초전도결정내의 flux pinning center가 소멸하는 결과를 초래한

다. 이 부분에 대해서는 이후 다시 설명할 것이다.

Figure 6은 측정온도를 내려서 60K에 측정 한 각 시료들의 자화곡선이다. (a)는 BaCeO₃

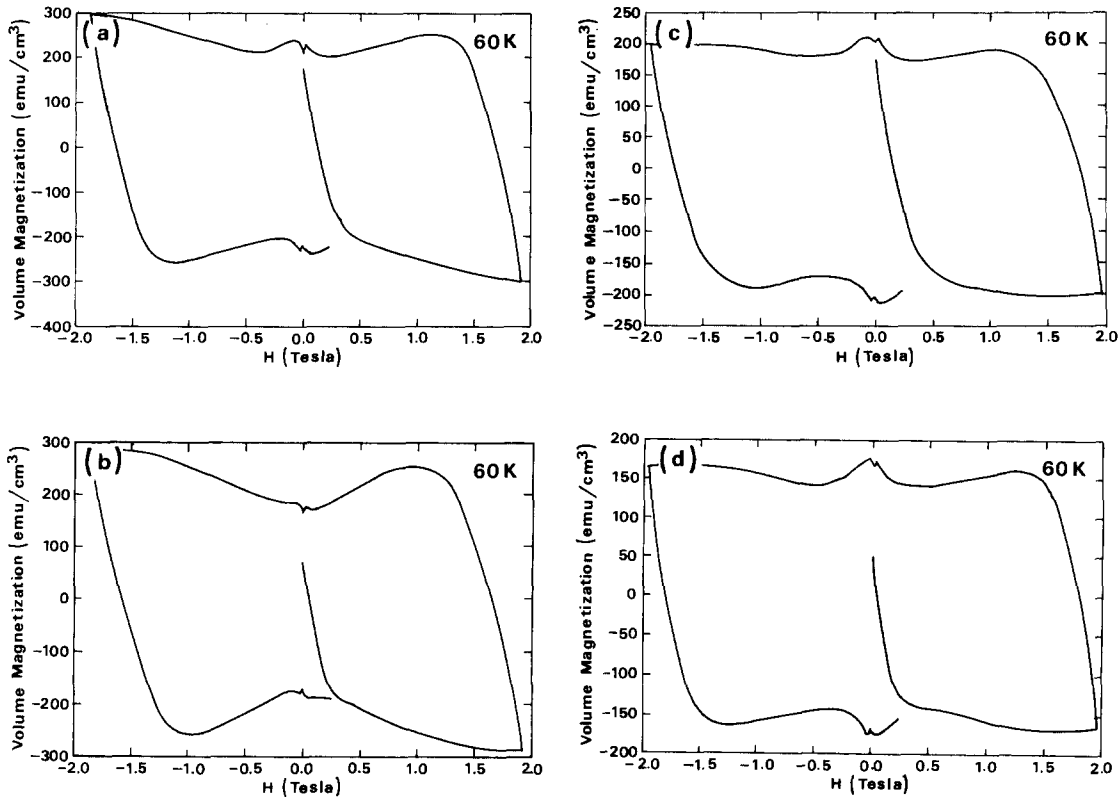


Fig. 6. Magnetization hysteresis curves at 60K of the melt-textured 1-2-3 domain with (a) no addition, (b) 5wt. % (c) 15wt. % and (d) 20wt. % BaCeO₃ addition.

를 첨가하지 않은 경우, (b), (c), (d)는 각각 5wt.%, 15wt.% 20wt.%의 BaCe₃를 첨가한 경우의 자화특성곡선이다. 시료 (a)의 자화곡선에서 알 수 있듯이, 60K에서의 자화곡선은 2T의 자장까지 ΔM 값이 단순히 증가하며 그 전체적인 모양이 나비모양과 유사하다. 이 결과에서 유추할 수 있는 것은, 이 시료의 경우, 2T의 자장까지 ΔM 이 아직 최대치에 도달하지 않고 있다는 것이다. 본 실험에서 사용된 VSM의 최대발생자장이 2T이었기 때문에 그 이상의 자장까지 확대해 실험하지 못했지만 고자장에서 실험하면, 아마 2T이상의 자장에서 최대치를 얻을 수 있으리라 예상된다. 시료 (b)에서도 (a)와 유사한 결과가 얻어졌다. 앞의 77K에서의 자화특성곡선이 서로 유사하였기 때문에 60K에서도 유사한 결과가 예상

되었었다. 이 두 자장곡선의 결과는 77K이하의 온도에서도 flux pinning center가 여전히 작용함을 보여준다. 그러나 77K에서 flux pinning 효과가 그다지 크지 않았던 시료에서는 온도를 내려주어도 flux pinning 효과가 얻어지지 않는다. Figure 6(c)와 (d)에서 알 수 있듯이, 자장증가에 대한 ΔM 변화가 그다지 크지 않다. 결국 이 온도에서도 기대했던 BaCeO₃ 첨가에 의한 flux pinning 효과는 관찰되지 않는다.

20K와 40K에서 각 시료에 대하여 같은 실험을 실시하였으며 그 결과가 Fig. 7와 8이다. 이들 자화곡선에서는 모든 시료에 대해 비정상 자화특성이 관찰되지 않는다. 아마도 20K나 40K의 낮은 온도에서는 flux pinning 기구가 달라지든지, 또는 좀더 높은 자장값에서 최대

ΔM 이 나타날 수 있다. 저온에서의 자화특성의 정확한 해석을 위해서는 고자장영역에서

자화특성을 측정하는 보충적인 실험이 필요하리라 생각된다.

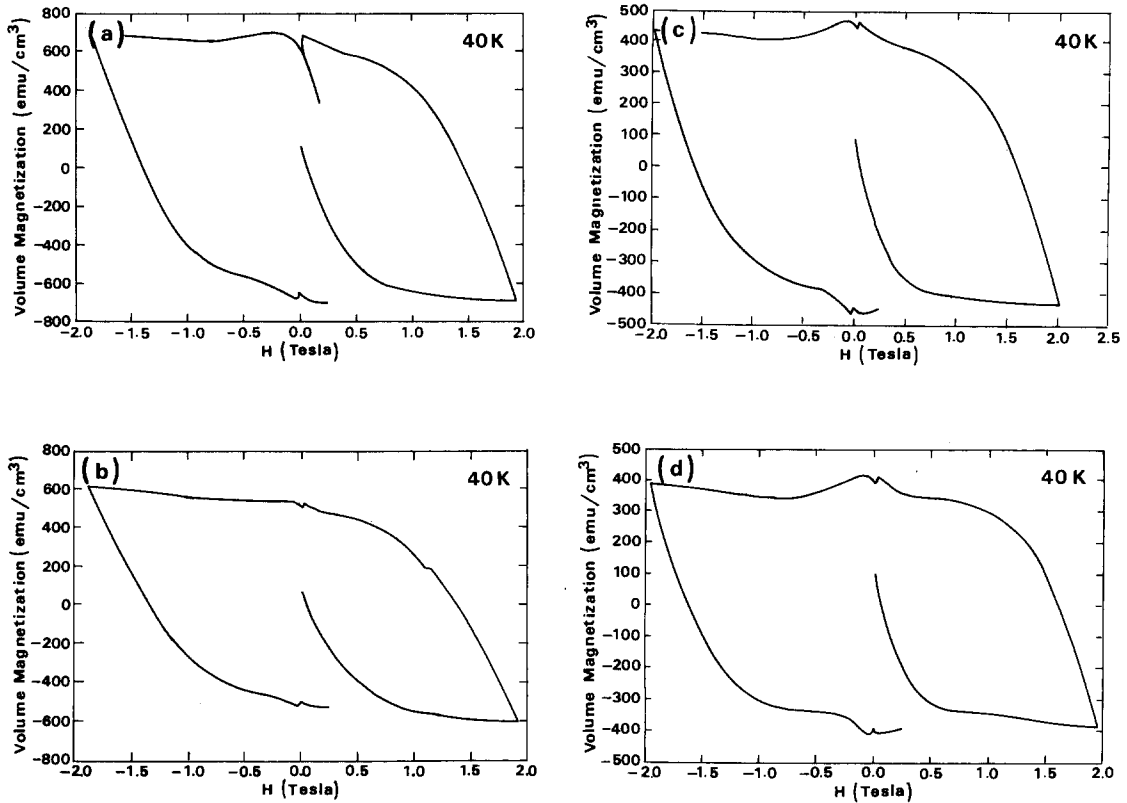


Fig. 7. Magnetization hysteresis curves at 40K of the melt-textured 1-2-3 domain with (a) no addition, (b) 5wt.% (c) 15wt.% and (d) 20wt.% BaCeO₃ addition.

Figure 9는 식 (3)의 Bean 모델로 계산한 77K에서 각 시료의 임계전류밀도(J_c)이다. Table 1은 각 시료의 크기를 나타낸다. BaCeO₃

최대 임계전류밀도가 각각 $1.5 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ 과 $3.0 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ 이다. 15wt.%와 20wt.% BaCeO₃를 첨가한 경우는 낮은 자장에서 J_c 는 높지만 자장이 증가할수록 J_c 가 감소하여 1T 이상의 자장에서는 10^4 A/cm^2 이하로 떨어진다.

Table 1. Dimension of the samples used for magnetization measurement.

Wt.% of BaCeO ₃	Dimension of sample (a × b × t : unit mm)
Undoped 1-2-3	2.75 × 2.75 × 0.80
5wt.%	1.20 × 1.50 × 0.80
15wt.%	1.70 × 1.80 × 0.70
20wt.%	1.65 × 2.40 × 0.70

a, b : width, t : thickness

를 첨가하지 않은 시편과 5wt.% BaCeO₃를 첨가한 시편은 비정상 자화거동으로 인하여

4. 고 찰

고온 산화물초전도체에 비초전도물질을 미세분산시키면 J_c 가 상승한다고 알려져 있다. 제 2상 물질첨가에 의한 flux pinning 기구는 정확하게 밝혀져 있지 않지만 3가지 가능성이 있다. (1) Murakami 등은 1-2-3 초전도상에 미세분산된 비초전도물질의 계면이 flux pinning center로 작용한다고 제안하였다⁴⁾. 그들의 실험결과에 따르면, 초전도/개재물간의 계면이 대단히 깨끗하여 계면 근처에 미세결

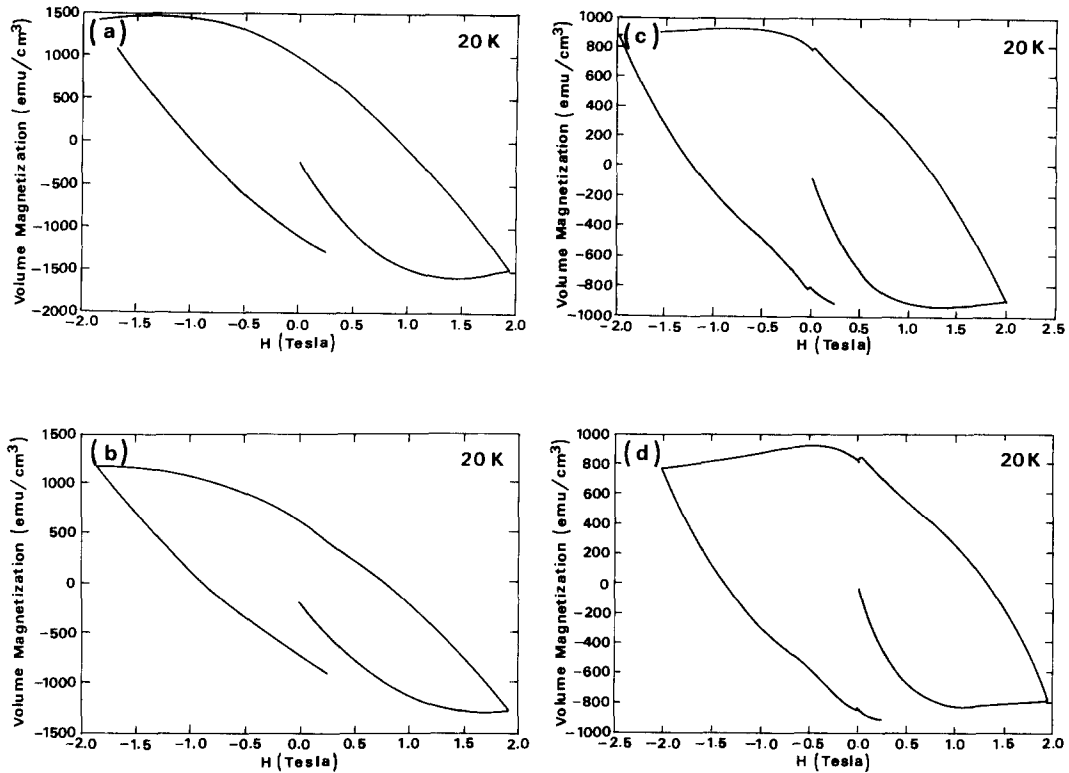


Fig. 8. Magnetization hysteresis curves at 20K of the melt-textured 1-2-3 domain with (a) no addition, (b) 5wt.% (c) 15wt.% and (d) 20wt.% BaCeO₃ addition.

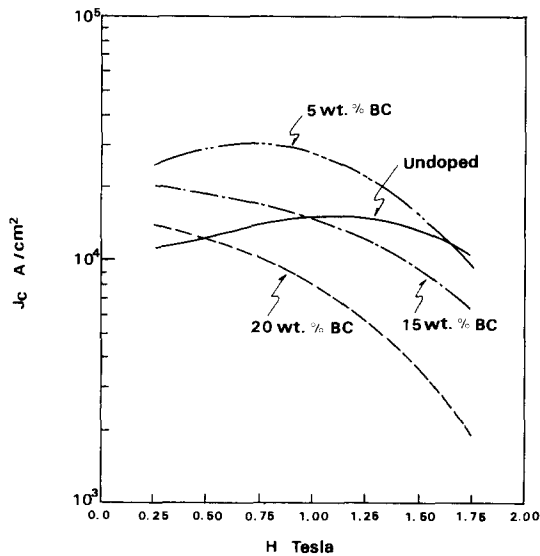


Fig. 9. Calculated magnetic critical current density ($J_{c, magnetic}$) at 77K of the melt-textured 1-2-3 domain with no addition, 5 wt.%, 15wt.% and 20wt.% BaCeO₃ addition.

함들이 관찰되지 않았다⁵⁾. 이와는 반대로 (2) 1-2-3/개재물 계면부근에서 관찰되는 미세결합이 flux pinning center로 작용한다는 제안⁶⁾이 있었다. 일반적으로 두 종류의 세라믹물질은 서로 열전도도가 다르기 때문에 열처리 후 냉각시 계면에서 strain이 발생하기 쉬우며 경우에 따라서는 미세한 균열이 발생한다. 투과전자 현미경관찰에서도 다량의 전위나 적층결합이 관찰되어 이들에 의해서 J_c 가 상승한다고 제안되었다⁶⁾. 또 다른 기구는 미세조직의 균질화⁷⁾로, 개재물 자체는 flux pinning center로 작용하지 않지만, 1-2-3상에 개재물인 2-1-1 상을 첨가하여 용융공정으로 시료를 제조할 경우 좀더 균질한 미세조직을 얻을 수 있다. 특히, 불완전한 포정반응의 부산물인 Ba-Cu-O 액상이 제거되고 미세분산 2-1-1 입자들로 인하여 산소 후열처리시 발생하는 균열의 전파가 억제된다. 따라서 flux pinning

효과 보다는 미세조직 균질화가 주된 J_c 상승 원인일 것이라는 제안이다.

본연구에서 수행한 실험의 목적은 미세한 $BaCeO_3$ 를 초전도기지에 분산시켜 flux pinning 효과를 얻고자 함이었다. 우선 초전도와 반응없는 제2상 물질은 $BaCeO_3$ 입자들을 1-2-3 기지내에 성공적으로 미세분산시켰다. 분산입자의 크기는 약 2마이크론으로 1-2-3상의 flux pinning center로 보고된 2-1-1 상과 유사한 크기이다. 그러나 Figs. 4-7의 자화특성곡선에서 관찰한 바와 같이, $BaCeO_3$ 를 첨가하지 않거나 소량 첨가한 경우에는 비정상 자화 거동에 의한 강력한 flux pinning 효과가 나타나나, $BaCeO_3$ 첨가량이 증가하면 비정상 자화 거동이 사라질 뿐 만 아니라 J_c 가 감소한다. 1-2-3 초전도체에서 미세결합이 flux pinning site로 작용하려면 그 크기가 초전도체의 coherence length와 비슷하여야 한다. 금속간 화합물 초전도체와 달리, 고온 산화물 초전도체의 coherence length 77K에서 c축으로 7Å, a-b면에서 34Å으로 대단히 작기 때문에 nanometer 크기의 결합들만이 효과적인 flux pinning site로 작용할 수 있다¹⁶⁾. 따라서 2마이크론 크기의 $BaCeO_3$ 입자 자체는 1-2-3상의 flux pinning site로 작용할 수 없다. 또한, 그 계면의 특성이 어떠한간에, $BaCeO_3$ 첨가로 인한 J_c 의 증가가 관찰되지 않았으므로, 1-2-3/ $BaCeO_3$ 계면이 flux pinning site로 작용했을 가능성은 희박하다. 결론적으로, 마이크로 크기의 조대한 개재물 입자 자체는 1-2-3상의 flux pinning site로 작용하지 않는 것으로 판단된다.

한편, $BaCeO_3$ 를 첨가하지 않거나 소량 첨가한 경우에 관찰된 강력한 flux pinning 효과는 다음과 같이 설명할 수 있다. 우선 위에서 상세 기술한 것처럼 nanometer 크기의 결합들만이 1-2-3상의 flux pinning site가 될 수 있다. 따라서 1-2-3 결정내에 포함된 전위, 적층결합, 분균일 조성들이 flux pinning site가 될 수 있다. 그러나 결정내 이들의 농도는 $BaCeO_3$ 를 첨가하더라도 그다지 변하지 않을 것이다. 또한, Ba-O과 Y-O 사이 위치한 1차원 Cu-O 결합에서의 산소공공(oxygen vacancy)들도 1-2-3상의 flux pinning site로 작용 가능하다¹⁷⁾. 초전도체를 소결이나 용융공정으로

로 제조하면 고온에서는 정방정(tetragonal) 구조가 되는데, 이 구조에는 1차원 Cu-O결합에 산소원자가 위치하지 않고 있다. 즉 모든 산소원자 위치는 공공이 되며 1-2-3 상은 비초전도상이 된다. 450°C-500°C 온도, 산소분위기에서 열처리하면 산소원자들이 확산하여 정방정구조가 사방정 구조로 변하며 산소공공을 채우게 된다. 1-2-3 결정내의 산소공공의 농도는 열처리 시간이나 온도의 함수가 되며 이에 따라 초전도 전이온도(T_c)가 변한다. 다결정형의 소결조직에는 산소원자들의 확산경로가 되는 개기공이나 결정립계가 대단히 많으나^{19, 20)} 용융공정으로 제조한 단결정형 시료에는 산소확산 경로가 상대적으로 적기 때문에 산소공공이 남아 있을 수 있다. 아마도 $BaCeO_3$ 를 첨가하지 않거나 소량 첨가한 경우의 flux는 이들 산소공공에 기인하였을 것으로 추정된다. 반면 1-2-3 상에 $BaCeO_3$ 입자들이 미세분산되면, Fig. 10에 나타낸 바와 같이, 1-2-3/ $BaCeO_3$ 계면이 증가할 뿐만 아니라, 1-2-3 결정성장시 $BaCeO_3$ 입자들에 의하여 액상들이 1-2-3 결정내에 포획되면서 platelet boundary를 형성하게 되며^{21, 22)} 그 밀도는 제 2상 개재물의 농도와 비례한다. 이 계면들은 산소확산시의 효과적인 산소원자들의 이동통로로 작용할 수 있게 되어 같은 조건에서 열처리할 경우 결정내에 다량의 산소원자들을 함유하게 된다. 따라서 $BaCeO_3$ 를 다량 첨가한 시료에서는 산소공공에 의한 비정상자화특성이 관찰되지 않는 것으로 판단된다. 1-2-3상에 2-1-1 입자를 미세분산시킨 경우에도 이와 유사한 결과²³⁾가 보고된 바 있다. 결론적으로, 마이크로 크기의 제 2상 개재물 첨가는 1-2-3 초전도체의 임계전류밀도를 향상시키지 않는다. 오히려 초전도 결정내의 flux pinning center인 산소공공농도를 감소시킬 가능성이 있으며, 이에 따라 초전도의 flux pinning 효과를 감소시키는 결과를 초래하는 것으로 판단된다.

5. 결 론

$YB_2Cu_3O_x$ 결정의 자화특성에 대한 $BaCeO_3$ 첨가효과를 알고자 용융공정으로 제조한 단결정형 시료를 제작하였다. 고상반응법과 용융공정으로 0에서 30wt.% $BaCeO_3$ 를 1-2-3 결

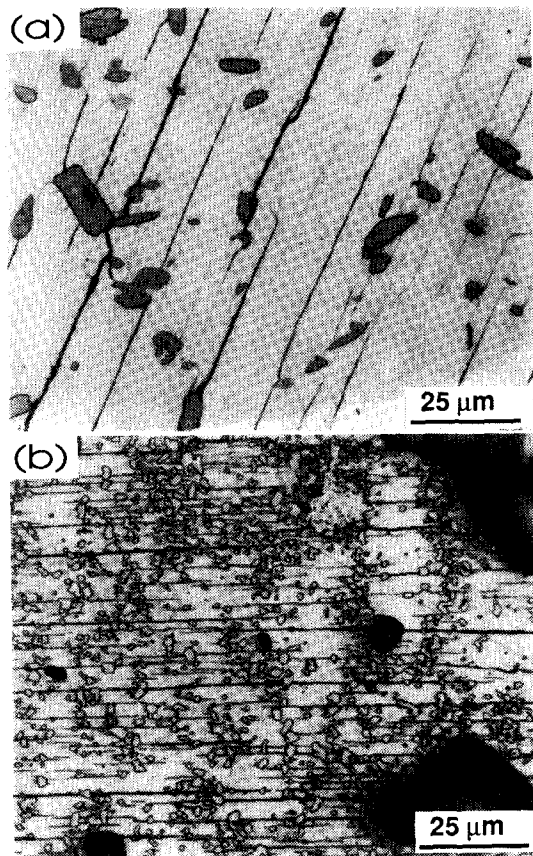


Fig. 10. Etched microstructure of melt-textured 1-2-3 sample with (a) no addition and (b) 20 wt.% BaCeO₃ addition. Note the coarse 2-1-1 particles in sample (a), fine BaCeO₃ particles and a lot of the platelet boundaries associated with the fine BaCeO₃ particles in sample (b).

정내에 미세 분산시켰다. 초전도체의 자화특성을 VSM을 사용하여 77K, 60K, 40K와 20K, 2T 자장범위에서 측정하였다. BaCeO₃를 첨가하지 않은 경우나 5wt.% BaCeO₃를 첨가한 1-2-3 결정의 경우, 77K, 외부자장이 증가시 자화율 차이가 증가하는 비정상 자화특성이 관찰된다. 측정온도가 60K에서는 제 2차 최대점이 나타나는 자장값이 고자장쪽으로 이동한다. 20K와 40K의 저온에서는 비정상 자화특성이 2T의 자장범위까지 관찰되지 않았다. 15wt.%와 20wt.% BaCeO₃ 첨가한 시편에서는 자장이 증가하면 자화율차이가 감소하는 정상적 자화특성을 보인다. BaCeO₃ 첨가에 따른 자화특성곡선의 변화와 1-2-3 상의 flux pinning 기구를 산소공공과 BaCeO₃ 첨가

에 의한 미세조직변화로 설명하였다.

References

1. J.W. Ekin, A.I. Braginski, A.J. Panson, M. A. Janocko, D.W. Capone II, N.J. Zaluzec, B. Flandermeyer, O.F. de Lima, M. Hong, J. Kwo and S. Liou, J. Appl. Phys. 62 4821 (1987)
2. J.W. Ekin, T.M. Larson, A.M. Hermann, Z. Z. Sheng, K. Togano and H. Kumakura, Physica C 160 489 (1989).
3. S. Jin, T.H. Tiefel, R.C. Sherwood, M.E. Davis, R.B. van Dover, G.W. Kammlott, R. A. Fastnacht and H.D. Keith, Appl. Phys. Lett. 52 2074 (1988).
4. M. Murakami, S. Gotoh, N. Koshizuka, S. Tanaka, T. Matsushita, S. Kambe and K. Kitazwa, Cryogenics 30 390 (1990).
5. K. Yamaguchi, M. Murakami, H. Fujimoto, s. Gotoh, T. Oyama, Y. shiohara, N. Koshizuka and S. Tanaka, J. Mater. Res 6 1404 (1991).
6. Z.L. Wang, A. Goyal, D.M. Kroeger, Phys. Rev., B 47 5373 (1993).
7. S. Jin, G.W. Kammlott, T.H. Tiefel, T.T. Koda, T.L. Ward, and D.M. Kroeger, Physica C 181 57 (1991).
8. P. McGinn, N. Zhu, W. Chen, S. Sengupta and T. Li. Physica C 176 203 (1991).
9. C.J. Kim, K.B. Kim, D.Y. Won, H.C. Moon and D.S. Suhr, J. Mater. Res. 8 699 (1993).
10. C.J. Kim, K.B. Kim and D.Y. Won, Mater. Lett. 14 268 (1992).
11. H. Fujimoto, M. Murakami and N. Koshizuka, Physica C 203 103 (1992).
12. C.J. Kim, K.B. Kim, G.W. Hong, D.Y. Won, B.H. Kim, C.T. Kim, H.C. Moon, D.S. Suhr, J. Mater. Res. 7 2349 (1992).
13. C.J. Kim, S.H. Lai and P.J. McGinn, Mater. Lett. 19 185 (1994).
14. C.J. Kim, K.B. Kim, D.Y. Won, H.C. Moon, D.S. Suhr, S.H. Lai and P.J. McGinn, J. Mater. Res. 9 1952 (1994).
15. C.J. Kim and P.J. McGinn, Physica C 222

- 177 (1994).
16. C.P. Bean, *Rev. Mod. Phys.* 36 31 (1964).
 17. M. Daeumling, J.M. Seuntjens and D.C. Larbalestier, *Nature* 346 332 (1990).
 18. U. Welp, W. Kwok, G.W. Crabtree, K.G. Vandervoort and J.Z. Liu, *Phs. Rev. Lett.* 62 1980 (1989).
 19. Y.K. park, H.K. Lee, N.M. Hwang, H.K. Kwon, J.C. Park and D.Y. Yoon, *J. Am. Ceram. Soc.* 71 C-297 (1988).
 20. B.J. Min, H.I. Yoo and Y.K. Park, *Mater. Lett.* 7 325 (1989).
 21. A. Zanota, E.P. Kvam, D. Balkin and P.J. McGinn, *Appl. Phys. Lett.* 62 2722 (1993).
 22. C.J. Kim, K.B. Kim, D.Y. Won and G.W. Hong, *Physica C* 228 351 (1994).
 23. N. Nakamura, M. Murakami, H. Fujimoto and N. Koshizuka, *Cryogenics* 32 949 (1992).