
YBa₂Cu₃O_x 분말과 첨가제 BaPbO₃를 이용한 초전도체 제작

추순남* · 박정철**

Superconductor Preparation by use of YBa₂Cu₃O_x powder
and BaPbO₃ Additive

Chu Soon Nam* · Park Jung cheul**

이 논문은 2011년도 경원대학교 연구비(KWU-2011-R180)를 지원받았음

요 약

미세 입자 크기를 갖는 YBa₂Cu₃O_x(YBCO) 초전도 분말을 이용하여 BaPbO₃ 첨가에 따른 YBa₂Cu₃O_x 초전도 벌크의 임계전류를 향상시키는 요소인 시편의 밀도와 결정들의 정렬 상태를 향상시키고, 기공도를 감소시키기 위한 연구를 수행하였다. 졸겔법으로 미세 크기를 갖는 YBa₂Cu₃O_x 초전도 분말을 합성하여 입자의 크기가 0.2~1 μm의 미세한 분포를 갖는 초전도 분말을 사용하고, YBa₂Cu₃O_x 초전도 시편의 입자 성장을 촉진시키고, 기공과 입계간의 약연접을 감소시키기 위하여 금속 물질 및 구조 화합물인 BaPbO₃를 10~30 wt%를 첨가하여 시편을 제작하고 특성을 관찰하였다. 나노 크기를 갖는 YBCO 분말과 BaPbO₃ 20 wt%를 첨가하여 제작한 YBa₂Cu₃O_x 초전도 시편은 일반적인 벌크 제작법으로 제작된 시편과 비교하여 임계전류가 20% 향상된 4.74A를 얻었다.

ABSTRACT

In this paper, as an attempt to improve the preparation conditions of YBa₂Cu₃O_x superconducting bulk samples, the properties of YBa₂Cu₃O_x superconductor depending on the particle size of YBCO powder and BaPbO₃ as an additive have been investigated, and a study on the effects of additive to the density, grain alignment, and porosity of samples that affect the critical current of superconductor has been performed. In order to prepare superconductor, YBa₂Cu₃O_x powder synthesized by sol-gel method, showing a size distribution of 0.2~1 μm was used. The BaPbO₃ added to promote grain growth and to decrease porosities and weak links between grain boundaries of YBa₂Cu₃O_x superconductors. In the samples prepared by sol-gel synthesized powder with 10, 20, and 30 wt% conductive BaPbO₃ additives, the sample with 20 wt% BaPbO₃ obtained the highest critical current of 4.74 A, showing 20 wt% higher critical current than that with solid state synthesized powder.

키워드

YBa₂Cu₃O_x 초전도, 임계전류, 졸겔법, BaPbO₃

Key words

YBa₂Cu₃O_x, superconductor, critical current, sol-gel, BaPbO₃

* 정회원 : 경원대학교 공과대학 전기공학과 (주저자, snchu@kyungwon.ac.kr)

접수일자 : 2011. 03. 25

** 정회원 : 경원대학교 IT대학 전자공학과

심사완료일자 : 2011. 05. 06

I. 서 론

1986년 Bednorz와 Muller에 의해 발견되기 시작한 $YBa_2Cu_3O_x$ (YBCO) 산화물 초전도체는 산화물 고온초전도 기술은 국내외에서 미래 전략 산업의 중요한 분야로 인식되고 있다[1]. 초전도체의 실제적인 응용에 있어서 각 응용 분야에 따라 초전도체가 갖는 임계온도(T_c), 임계자계(H_c), 임계전류밀도(J_c)의 개선이 필요하다. 이 세 가지 임계값을 향상시키기 위한 많은 연구가 현재 활발히 진행되고 있으며, 막(film) 형태와 벌크(bulk) 형태로의 초전도체 제작이 활발히 수행되고 있다[2]. 초전도 응용기술 분야에서 현재 가장 실용화에 근접하고 있는 초전도 벌크(bulk) 및 초전도선재 제조기술은 초전도 특성을 개선시키기 위하여 다양한 첨가제를 사용하고 있다.

첨가제로 사용하는 대표적인 원소로는 Ag, 알칼리 금속, 희토류계 원소, 자성체 화합물 및 페로브스카이트 구조를 갖는 금속 화합물 등이 사용되고 있으며, 이러한 첨가제의 사용에 의해 약연접의 개선, 초전도상의 밀도 증진 및 자기적 특성 개선을 통한 초전도체의 전기적 특성 향상과 관련된 연구가 활발히 수행되고 있다[3-7]. 첨가제의 사용에 따른 YBCO 초전도체의 물리적 특성의 변화 또한 주 관심 분야로 대두되고 있고, 이에 따른 다양한 제작 조건 및 방법이 연구되고 있다. 본 연구에서는 제작 온도 및 특성 개선을 위하여 졸-겔(sol-gel)법을 이용한 미세 크기의 입자를 갖는 분말을 제작한 후 개선된 초전도 특성을 확인하였으며, 전기적 및 자기적 특성을 개선하기 위하여 첨가제로 사용한 $BaPbO_3$ 를 고상합성법으로 제작하여 YBCO에 $BaPbO_3$ 가 첨가된 초전도체를 제작하였다.

먼저 고상합성 $YBa_2Cu_3O_x$ 분말에 $BaPbO_3$ 를 첨가제로 10, 20, 30 wt% 첨가하여 시편을 제작하여 최적의 $BaPbO_3$ 첨가량을 선택한 후 미세 크기를 갖는 분말을 이용하여 초전도 시편을 제작하였다. 위 두 가지 방식으로 제작된 시편을 $BaPbO_3$ 첨가량에 따른 YBCO 시편의 표면 상태와 성분을 분석하고 초전도 특성을 확인하여 YBCO- $BaPbO_3$ 초전도체의 제작 및 특성 개선을 위한 연구를 수행하였다.

II. 실험 및 방법

2.1. Sol-gel법을 이용한 나노 크기 YBCO 분말의 제작

실험에 사용된 YBCO 분말의 제작을 위하여 먼저 Y_2O_3 , $Ba(NO_3)_2$, CuO를 Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3의 몰비로 칭량한 후, Y와 Ba 질산 용액과 구연산 용액에 $Ba(NO_3)_2$ 를 희석한 용액을 제작하였고, pH 조절을 위해서는 $NH_3 \cdot H_2O$ 를 첨가하였다. 제작된 용액은 용제의 증발을 위하여 머플(muffle)형 로에서 $90^\circ C$ 와 $300^\circ C$ 의 온도로 열처리과정을 수행하였다. 이 과정을 통하여 졸에서 겔의 상태로 용액이 변화하며 $600^\circ C$ 의 열처리 과정을 통하여 재(ash) 상태로 제작하였다. YBCO 초전도 분말 제작 단계로 $880^\circ C$ 에서 3 시간 동안 소결처리를 수행하였다. 산소흡착과정으로는 $400^\circ C$ 에서 20 시간을 냉각 과정에서 처리하였다. 제작된 펠렛 형태의 시편은 충분한 시간 동안 분쇄 과정을 수행하여 $1 \mu m$ 이하의 입자 크기를 갖는 분말로 제작하였다.

2.2. 첨가제 $BaPbO_3$ 의 제작

$BaPbO_3$ 첨가제는 $BaCO_3$, PbO와 BaO, PbO_2 를 각각 이용하여 몰비를 계산하여 제작하였고, 또한 PbOx의 휘발성을 고려하여 5 wt.%의 PbOx를 더 첨가한 시편을 제작하여 분석을 수행했다. $BaCO_3$ 와 PbO를 이용하여 제작한 $BaPbO_3$ 는 5g의 중량이 되도록 충분한 혼합 과정을 거쳐 $800^\circ C$ 에서 열처리를 수행하였고, PbO를 5% 더 첨가한 시편 또한 동일한 조건에서 제작하였다. BaO와 PbO_2 를 이용하여 제작한 $BaPbO_3$ 역시 동일한 조건으로 제작하였다. 제작된 시편은 XRD를 이용하여 비교, 분석하였다.

2.3. YBCO- $BaPbO_3$ 초전도체

YBCO에 $BaPbO_3$ 가 첨가된 초전도체를 제작하기 위하여 졸-겔법을 이용하여 제작한 YBCO 분말에 10 wt.%, 20 wt.%, 30 wt.%의 $BaPbO_3$ 를 각각 첨가하여 전체 중량이 5g이 되도록 하여 5 ton/cm^2 의 압력으로 성형하여 펠렛을 제작하였다. 제작된 시편은 최고 $920^\circ C$, 4 시간 동안의 소결 과정을 거쳤고, $400^\circ C$, 10 시간의 산소흡착과정을 수행하였다.

III. 결과 및 고찰

졸-겔법을 이용하여 제작한 재 상태의 분말을 소결 및 산소흡착과정과 분쇄 과정을 마친 후의 YBCO 분말의 SEM 사진으로써 분말의 크기가 1 μm 이하의 분포를 나타내고 있음을 확인할 수 있다. 이 분말의 특성을 XRD 분석을 통하여 확인한 결과 그림 1에서와 같이 표준 XRD 데이터와 비교하여 동일한 주 피크를 갖는 것을 확인할 수 있었다. 졸-겔법을 이용하여 제작한 YBCO 분말은 880°C의 소결 온도를 가짐으로써 기존의 고상합성법과 비교하여 상대적으로 낮은 온도에서 동일한 특성을 갖는 분말의 합성이 가능함을 확인하였다.

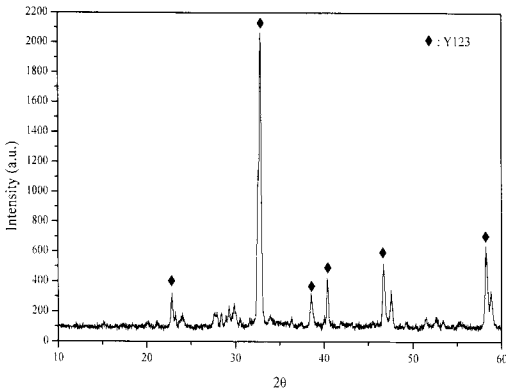


그림 1. 졸-겔법으로 제작한 YBCO 분말의 XRD 분석
Fig. 1 XRD analysis of YBa₂Cu₃O_x sol-gel powder.

BaPbO₃ 제작을 위하여 BaCO₃와 PbO, BaO와 PbO₂를 혼합하여 800°C의 소결조건으로 제작, 분쇄한 후 제작한 분말의 XRD 분석을 수행하였다. 소결 온도의 문제와 PbO의 증발에 의한 결함에 따른 화학양론적 문제를 고려하여 동일한 조건에서 PbO₂를 5% 더 첨가하여 제작하였다. YBa₂Cu₃O_x 초전도체의 특성 향상을 위하여 졸-겔법으로 제작한 YBa₂Cu₃O_x 분말과 BaPbO₃를 10~30 wt% 첨가하여 시편을 제작하였다. 그림 2는 YBa₂Cu₃O_x에 각각 10, 20, 30 wt%의 BaPbO₃를 첨가하여 제작한 시편의 XRD 데이터로써 YBa₂Cu₃O_x와 BaPbO₃ 간의 반응이 없음을 확인할 수 있다. 초전도상인 Y123상의 주피크 값이 변화가 없음을 확인할 수 있으며 상대적으로 BaPbO₃의 첨가량에 따라 BaPbO₃의 주피크 값이 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 이 결과로부터 YBa₂Cu₃O_x와 BaPbO₃간의 반응이 일어나지 않

았음을 판단할 수 있으며 YBa₂Cu₃O_x의 초전도 특성에 영향을 미치지 않음을 확인하였다.

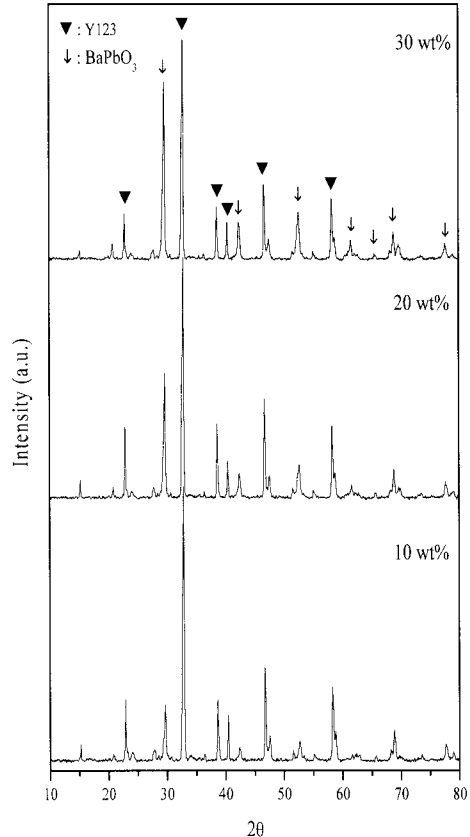


그림 2. YBa₂Cu₃O_x 분말에 10~30 wt%의 BaPbO₃를 첨가하여 제작한 분말의 XRD 분석
Fig. 2 XRD analysis of YBa₂Cu₃O_x with 10~30 wt% of BaPbO₃.

그림 3은 YBa₂Cu₃O_x의 고상합성 분말을 이용하여 10~30 wt%의 BaPbO₃를 첨가하여 제작한 시편의 표면 및 측면의 SEM 사진으로써 첨가량이 증가할수록 표면의 Y123 입자의 성장이 감소되는 것을 관찰할 수 있다. 이는 BaPbO₃의 용융점이 높기 때문에 첨가된 BaPbO₃의 양이 증가할수록 Y123 입자의 성장을 감소시키기 때문이라 판단된다. BaPbO₃는 앞에서 서술한 바와 같이 용융점이 고상반응 온도인 920°C보다 충분히 높기 때문에 YBa₂Cu₃O_x와는 반응을 일으키지 않으며, 측면 SEM 사진에서와 같이 YBa₂Cu₃O_x 입자의 성장에서는 920°C가 적절하다고 판단된다.

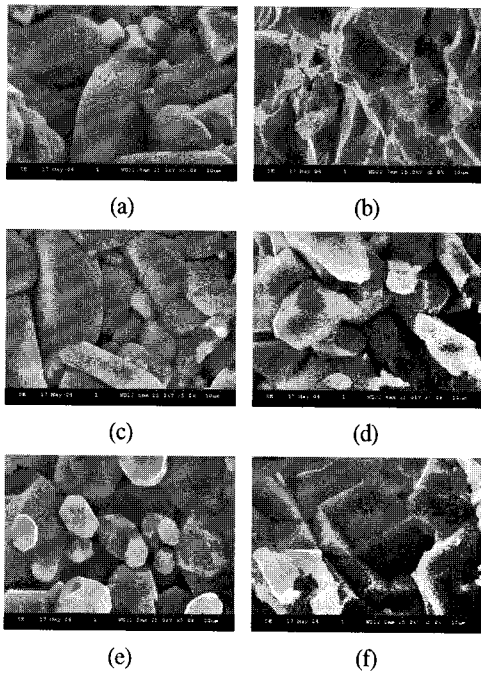


그림 3. 고상합성 분말에 BaPbO3 10~30 wt%를 첨가하여 제작한 YBa₂Cu₃O_x 시편의 (a, c, e) 표면 및 (b, d, f) 측면 SEM 사진($\times 5000$) (a) 10wt% (b) 10wt% (c) 20wt% (d) 20wt% (e) 30wt% (f) 30wt%

Fig. 3 Surface (a, c, e) and side (b, d, f) SEM photographs($\times 5000$) of YBa₂Cu₃O_x samples prepared with solid state synthesized powder and 10 wt% BaPbO₃. (a) 10wt% (b) 10wt% (c) 20wt% (d) 20wt% (e) 30wt% (f) 30wt%

BaPbO₃를 10 wt% 첨가시킨 시편의 경우 성장된 입자 구조는 절단면에서도 또한 일정한 성장을 확인하였다. BaPbO₃를 20 wt%와 30 wt% 첨가시킨 시편에서는 입자 구조가 10 wt%를 첨가한 시편에 비하여 치밀성이 떨어지는 현상이 관찰되었다. 이는 용융점이 높은 BaPbO₃의 첨가량이 증가함에 따라 YBa₂Cu₃O_x 초전도 입자의 성장과 입자간의 연결을 약화시켰기 때문으로 판단된다.

시편의 표면에 위치하고 있는 입자들의 성분을 확인하기 위하여 BaPbO₃를 20 wt% 첨가시켜 제작한 시편의 표면을 EDS로 분석하였다. 입자 사이 부분을 분석한 EDS 결과를 표 1에 나타냈다. 이 결과로부터 Ba, Pb가 주 성분을 이루고 있는 BaPbO₃로 판단할 수 있으며 미량의 Y 성분이 검출된 이유는 BaPbO₃의 표면을 액상의 형태로 YBa₂Cu₃O_x가 감싸고 있는 것으로 판단된다. 표 2는 디스크 형태로 보이는 부분의 EDS 분석결과로써

YBa₂Cu₃O_x의 초전도상인 Y123상의 성분을 이루고 있다는 것을 확인할 수 있다.

표 1. 고상합성 분말에 BaPbO₃ 20 wt%를 첨가하여 제작한 YBa₂Cu₃O_x 시편의 표면 원소분석
Table. 1 Surface element analysis of YBa₂Cu₃O_x sample prepared with solid state synthesized powder and 20 wt% BaPbO₃.

Element	wt%	Atomic %
O	5.64	35.25
Cu	19.48	30.64
Y	6.31	7.09
Ba	34.33	24.98
Pb	4.21	2.03
Totals	69.97	

고상합성 YBa₂Cu₃O_x 분말과 BaPbO₃와의 결과를 바탕으로 졸-겔 합성 YBa₂Cu₃O_x 분말과 BaPbO₃를 20 wt% 첨가시켜 동일한 조건인 920°C의 소결조건으로 시편을 제작하였다. 20 wt%의 BaPbO₃를 첨가시킨 이유는 10 wt%에서는 SEM 관찰 결과 큰 특징이 구별되지 않았기 때문이다. 그림 4는 제작한 시편의 표면 SEM 사진으로써, 관찰 결과 고상합성 분말을 이용하여 제작한 시편과 비교하여 더 치밀한 구조를 나타냈으며 성장된 입자의 크기는 유사한 것으로 나타났다. 졸-겔 YBa₂Cu₃O_x 분말은 입자분포가 1 μm 미만이기 때문에 성장된 입자크기가 고상합성 분말과 유사하다는 것은 매우 활발한 입자 성장이 이루어졌음을 의미한다. 이로부터 BaPbO₃가 입자 성장에 영향을 미쳤다고 판단할 수 있다.

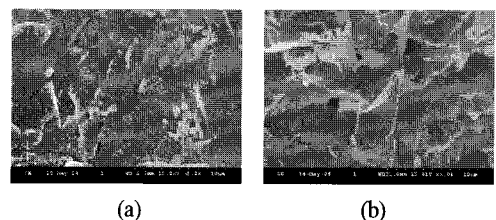


그림 4. 졸-겔 합성 분말에 BaPbO3 20 wt%를 첨가하여 제작한 YBa₂Cu₃O_x 시편의 (a) 표면 및 (b) 측면 SEM 사진($\times 5000$)

Fig. 4 Surface (a) and side (b) SEM photographs ($\times 5000$) of YBa₂Cu₃O_x samples prepared with sol-gel synthesized powder and 20 wt% BaPbO₃.

표 2에 시편 표면의 EDS 원소 성분 분석 결과를 나타냈다. EDS 분석결과 시편의 표면의 부분에서 액상의 형태를 띠는 부분은 BaPbO₃ 부분으로 확인되었으며, 디스크 형태의 구조를 갖는 부분은 YBa₂Cu₃O_x 입자가 성장한 Y123상의 초전도 구조를 갖는 것으로 확인되었다.

표 2. 졸-겔 합성 분말에 BaPbO₃ 20 wt%를 첨가하여 제작한 YBa₂Cu₃O_x 시편 표면의 원소성분 분석
Table. 2 Surface element analysis of YBa₂Cu₃O_x sample prepared with sol-gel synthesized powder and 20 wt% BaPbO₃.

Element	wt%	Atomic %
O	10.14	51.07
Cu	12.77	16.20
Y	5.49	4.97
Ba	35.25	20.68
Pb	18.18	7.07
Totals	81.82	

고상합성 YBa₂Cu₃O_x 분말에 10~30 wt%의 BaPbO₃를 첨가하여 제작한 시편의 임계온도를 측정된 결과 BaPbO₃를 10, 20, 30 wt% 첨가한 시편의 임계온도는 각각 91.2, 91.9, 90.45 K의 값을 나타냈고, 임계전이온도의 폭은 각각 6, 3.7, 6.7 K로 나타났다. 또한 졸-겔 합성 YBa₂Cu₃O_x 분말과 20 wt% BaPbO₃를 첨가하여 제작한 시편의 임계온도와 임계전이온도 폭은 각각 92, 3.5 K로 나타났다. 임계전이온도 폭이 순수한 YBa₂Cu₃O_x 시편과 비교하여 증가된 이유는 BaPbO₃의 첨가량이 증가함에 따라 전체 시편에서의 초전도상의 비율이 감소되고 초전도상의 결정구조의 결합이 발생되었기 때문으로 판단된다.

그림 5는 외부자계의 변화에 따른 임계전류밀도를 나타낸 것으로 인가 자계의 증가에 따라 임계전류밀도가 선형적으로 변화하는 것으로 나타났다. 첨가제를 사용한 시편의 경우 더 우수한 임계전류밀도 값을 나타냈으며, 이는 BaPbO₃가 핀고정점으로 작용하여 자계의 증가에 따른 임계전류밀도의 감소를 줄인다고 판단할 수 있다.

표 3은 BaPbO₃의 첨가량에 따른 YBa₂Cu₃O_x의 초전도 특성으로 졸-겔 합성 YBa₂Cu₃O_x 분말과 20 wt% BaPbO₃를 첨가하여 제작한 시편이 가장 우수한 초전도 특성을 갖는다는 것을 확인할 수 있다.

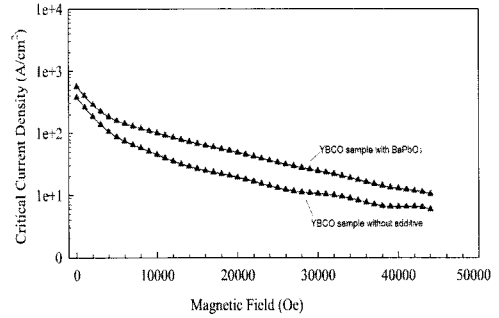


그림 5. 인가 자계에 따른 시편의 임계전류 밀도
Fig. 5 Critical current density of samples with applied magnetic field.

표 3. BaPbO₃의 첨가량에 따른 YBa₂Cu₃O_x 시편의 초전도 특성
Table. 3 Superconductivity of YBa₂Cu₃O_x with different BaPbO₃ content.

Samples	Contents of impurities (wt%)	T _c (K)	ΔT _c (K)	J _c (A/cm ²)	
YBa ₂ Cu ₃ O _x	0	ssp	92.0	3	272
		sgp	93.0	3	370
YBa ₂ Cu ₃ O _x with BaPbO ₃	10	ssp	91.2	6.0	443
		sgp	91.9	3.7	474
	20	ssp	92.0	3.5	491
		sgp	90.5	6.7	282

* ssp : solid state synthesized YBa₂Cu₃O_x powder

* sgp : sol-gel synthesized YBa₂Cu₃O_x powder

IV. 결론

YBCO 초전도체 제작 공정의 개선을 위하여 졸-겔법을 적용, 제작한 YBCO 분말은 기존의 고상합성법과 비교하여 상대적으로 낮은 소결온도를 나타냈으며 특성 또한 양호한 것으로 나타났다. 고상합성 YBa₂Cu₃O_x 분말과 10~30 wt%의 BaPbO₃를 첨가하여 제작한 시편의 임계온도를 측정된 결과, BaPbO₃를 10, 20, 30 wt% 첨가한 시편의 임계온도는 각각 91.2, 91.9, 90.45 K의 값을 얻었으며, 임계전이온도 폭은 각각 6, 3.7, 6.7 K로 나타났다. 또한 졸겔합성 YBa₂Cu₃O_x 분말에 20 wt% BaPbO₃를 첨가하여 제작한 시편의 임계온도와 임계전이온도 폭은 각각 92, 3.5 K로 고상합성 분말을 이용하여 제작한

시편보다 우수한 임계온도 특성을 확인하였다. 임계전 이온도 폭의 증가 현상은 $BaPbO_3$ 의 비초전도성에 기인한 것으로 판단된다. 측정된 임계전류 값은 고상합성 분말과 졸겔합성 분말을 이용하여 $BaPbO_3$ 를 20 wt% 첨가시킨 시편에서 가장 높은 값인 4.74, 4.91 A의 값을 얻었으며, 첨가물을 첨가하지 않은 시편과 비교하여 각각 43%와 25%의 임계전류 개선 효과를 얻었다.

참고문헌

- [1] J. G. Bednorz and K. A. Müller, "New High-Tc Superconductor", J. of Phys., Vol. 64, p. 189, 1986.
- [2] Soon-Nam Chu, Jung-Cheul Park and Yong-Woo Jeon, "Preparation of $YBa_2Cu_3O_x$ Superconductor Prepared with Additives of PbO and Ag_2O ", Trans. Electr. Electron. Mater. Vol. 10, No. 1, 2009.
- [3] I. Nedkov and A. Veneva, "Alkali Metals Impurities Influence on the Magnetic and Electric Properties of YBCO", J. of Appl. Phys., Vol. 75, No. 10, p. 6726, 1994.
- [4] A. G. Mamalis, S. G. Ovchinnikov, M. I. Petrov, D. A. Balaev, K. A. Shaihtudinov, D. M. Gohfeld, S. A. Khharlamova, and I. N. Votta, "Composite materil on High-Tc Superconductors and $BaPbO_3$, Ag basis", Physica C, Vol. 364-365, p. 174, 2001.
- [5] W. T. Fu and D. J. W. Ijdo, "A Comparative study on the structure of ABO_3 (A=Ba, Sr)", Solid State Reactions, Vol. 95, No. 9, p. 581, 1995.
- [6] A. Staneva, Y. Dimitriev and E. Gattef, "YBCO Ceramics with Ferromagnetic $La_{0.6}Pb_{0.2}Sr_{0.2}MnO_3$ Phase", Vol. 42, No. 3 p. 273, 2007.
- [7] Y. Liu and G. P. Du, "Enhanced Flux Pinning Properties of $BaZrO_3$ -doped YBCO Films Grown by Pulsed Laser Deposition on $LaAlO_3(100)$ Substrates Decorated with Y_2O_3 Nanoislands", J. of Supercond., Vol. 23, p.559, 2010.

저자소개

추순남(Soon-Nam Chu)



1980년 명지대학교 전자공학과
학사

1984년 명지대학교 전자공학과
석사

2000년 경원대학교 전기전자공학부(공학박사)

2007년 ~ 현재 : 경원대학교 전기공학과 교수

※관심분야: 반도체,광전소자

박정철(Jung-Cheul Park)



1983년 명지대학교 전자공학과
학사

1992년 명지대학교 전자공학과
석사

2000년 명지대학교 전자공학과 공학박사

2007년 ~ 현재 : 경원대학교 전자공학과 교수

※관심분야: 반도체,광전소자