

부유대역 용융용고법으로 제조된 YBa₂Cu₃O_x 산화물초전도체의 미세구조와 전기적 특성

12-6-10

Microstructure and Electrical Properties of YBa₂Cu₃O_x Superconductors Fabricated by Floating-Zone Melt Method

노태형*, 송정환*, 장규철*, 한이섭*, 김소정*, 구본급**, 김호기***

(Tae-Hyung Noh*, Jeong-Hwan Song*, Kyu-Cheol Chang*, Yi-Sup Han*, So-Jung Kim*, Bon-Keup Koo**, Ho-Gi Kim***)

Abstract

The YBa₂Cu₃O_x-20 wt% Y₂BaCuO₅ composition designed in YBCO system was synthesized by solid state reaction method. The optimum condition of hot zone temperature and growth rate in floating-zone melt were 1080 °C and 2.5 mm/hour, respectively. In samples growth as these condition, the low angle boundaries in grain direction and small amount of amorphous phase known as decreasing characteristics of superconducting materials between grain boundaries in microstructure are investigated by polarized light microscopy on the whole.

The critical current density(J_c) at 77 K of sample using powder fabricated with no CeO₂ and doped 5 wt%CeO₂ were 8,000 A/cm²(I_c : 561 A) and 12,000 A/cm²(I_c : 826 A) at 0 T by direct current transport method, respectively.

Key Words(중요용어) : Floating-zone melt method(부유대역 용융용고법), Y123(YBa₂Cu₃O_x), Y211(Y₂BaCuO₅), Pinning effect(핀닝 효과), Critical current density(J_c : 임계전류밀도)

1. 서 론

YBCO계 고온초전도체의 분말을 용융하여 초전도 입자들을 일방향으로 배열시키려는 용융공정은 Jin 등¹⁾에 의해 처음 보고되었으며, 이후 이러한 공정을 개선한 여러공정들이 보고되고 있다. YBCO계 고온 초전도체는 1000 °C와 1200 °C 부근에서 포정반응이 있고, 1000 °C이하에서는 Y123초전도상이 안정한 영역이 된다. 용융공정은 Y123조성의 초전도분말을

1000 °C 이상으로 가열하여 Y211과 Ba-Cu-O액상으로 부분용융(partial melting)시킨 후 다시 Y123상이 생성되는 온도로 냉각시켜 초전도입자들을 한방향으로 배열시켜 성장시키는 방법이다. Jin등은 이 공정의 이름을 MTG(Melt - Textured-Growth)라 명명하였다. 그러나 이러한 MTG법에 의한 YBCO계 고온초전도체의 용융공정은 시편의 일부영역에 국한되는 것으로 시편 전반에 걸쳐 일방향 성장된 물성을 얻기가 어렵다. 또한 이렇게 얻어진 시편에서는 배열된 입자들의 입계에 약간의 미반응 액상들이 남아있게 된다²⁾. 이러한 MTG법에 의해 일방향 성장된 시편의 투과전자현미경(TEM) 관찰³⁾에 의하면 대다수의 결정입계는 저각입계로 misorientation 정도가 15° 이내이다. 이는 고상반응법으로 제조된 초전도체에 비해 용융공정을 통해 초전도입자들을 일방향으로 성장시킴으로써 입계에서의 weak link로 인한 고각입계 형성을 억제했기 때문으로 사료된다. 그러나 MTG법으로의 용융은 위에서 언급

* : 한국과학기술원 전자부품·재료설계인력교육센터 (대전광역시 유성구 구성동 373-1 번지, Tel : 042-869-8471~2, 8478, Fax : 042-869-8470 http : //sorak.kaist.ac.kr/~hgkcm/emdoc/ E-mail : duck0526@cais.kaist.ac.kr)

** : 대전산업대학교 신소재공학부 재료공학과

*** : 한국과학기술원 재료공학과

1999년 3월 16일 접수, 1999년 5월 6일 심사완료

했듯이 초전도 시편의 일부영역에 국한되는 단점이 있어 시편 전체적으로 용융할 수 있는 공정법의 도입이 시급하다고 사료된다.

따라서 본 연구에서는 MTG법의 단점을 극복하고, YBCO계 산화를 고온초전도체의 임계전류밀도를 증가시키기 위해 여러가지 용융공정중 부유대역 용융용고(floating zone melting)법을 도입해 연구를 진행하였다. 그리고 Y211입자의 형상과 크기를 제어한다고 알려져 있는 CeO₂를 첨가한 후⁽⁴⁻¹⁰⁾ hot zone의 용융온도 및 성장속도의 변화에 따른 미세구조와 전기적 특성중 임계전류밀도의 변화를 관찰하고자 한다.

2. 실험 방법

출발원료로 사용된 초전도체 분말은 일본 高純度化學의 99.9% 이상의 Y₂O₃, BaCO₃, CuO 와 첨가물 질로 CeO₂가 사용되었으며, 본 연구에서 설계된 조성은 Y123에 20 wt%의 Y211과 5 wt%의 CeO₂이다. 이러한 원료분말을 Y123조성이 되도록 정량화한 후, propanol를 용매로 하여 24시간 ball milling을 행하였다. 이후 880 °C에서 12시간 첫 번째 하소를 행한 후, 2시간에 걸쳐 attrition milling을 행하였고, 이후 880 °C에서 12시간동안 두 번째, 세 번째의 하소를 행하였다. YBCO계 고온초전도체에서 flux pinning site로 작용하는 Y211는 미세화가 요구되며 이의 일환으로 회전속도는 450 rpm, 그리고 9시간 attrition milling을 행하여 최종적으로 약 1 μm 정도의 입도크기를 갖는 분말을 얻을 수 있었다. 이렇게 얻어진 분말을 100 °C 온도의 건조기에서 건조시킨 후 지르코니아 유발에서 분쇄하였다. 전체적인 공정도는 그림 1에 나타내었다.

부유대역 용융용고법을 위해서 초전도체를 특정형상으로 성형해야 하며, 또한 균질하고 고밀도를 갖는 성형체를 제조해야 한다는 점을 감안해 기존의 일축가압성형방식을 탈피해 냉정수압성형(CIP)을 행하였다.

이렇게 얻어진 초전도체의 성형체는 적당한 기계적 강도를 부여하고 용융시의 특성을 향상시킬 목적으로 960 °C에서 6시간 소결을 행하였으며, 소결된 시편을 부유대역 용융용고법에 의해 일방향 성장시켰다. 성장 조건은 hot-zone온도 1060, 1080, 1100, 1120 °C, 성장속도(R)은 1.5, 2.5, 3, 4 mm/hr로 하였다. 일방향 성장로는 자체제작 하였으며, hot zone으로부터의 높은 온도구배를 얻기위해 coolant로서 물을 quartz tube 내에 순환시켰다 측정 결과 온도

구배(G)는 ~160 °C/cm 였다.

YBCO계 고온초전도체는 용융후 산소 열처리를 거쳐야 비로서 초전도체를 얻을 수 있다는 맹점을 안고 있어 다른 산화물 고온초전도체에 비해 비교적 높은 임계전류밀도를 갖고 있으면서도 실용화 측면에 있어 제약을 받고 있다. 위와같은 용융공정을 통해 일 방향으로 성장된 초전도체 시편은 450 °C에서 100시간 산소 열처리를 거쳤다.

산소 열처리를 거친 초전도체 시편의 미세구조를 관찰하기 위해 광학현미경과 SEM을 이용하여 시편의 미세구조를 관찰하였다. 직접전류를 흘려서 임계전류밀도를 평가하는 방법으로는 HP-6608 DC current supply 와 HP-3457A multimeter에 의해 액체 질소에서 4단자법을 이용해 평가하였으며, 측정 결과는 computer와 interface 되어 얻어졌다.

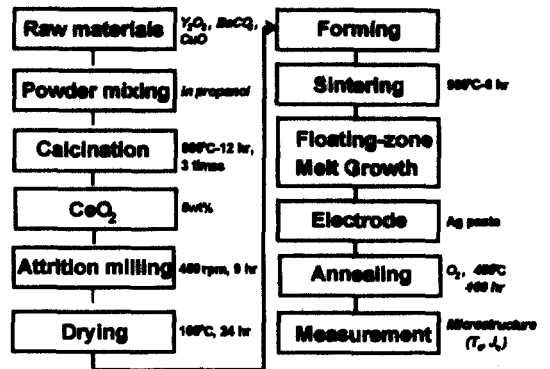


그림 1. YBCO계 분말 제조 공정도
Fig. 1. Schematic diagram of YBCO-system powder preparation

3. 결과 및 고찰

그림 2는 고상반응법(solid state reaction method)으로 제조된 분말의 X-선 분석 결과이며, Y123상과 Y211상이 공존해 있는 것을 알 수 있었다. Y211상의 양은 전체양에 20 wt%첨가하였기 때문에 peak의 상대강도가 적게 나타남을 알 수 있다.

그림 3은 고상반응법(solid state reaction method)으로 제조된 분말을 이용하여 zone melt 된 시편에 대한 임계온도(critical temperature :

Tc)를 측정한 결과이며, 약 88.9 K에서 초전도 특성을 나타내고 있는 것을 알 수 있었다.

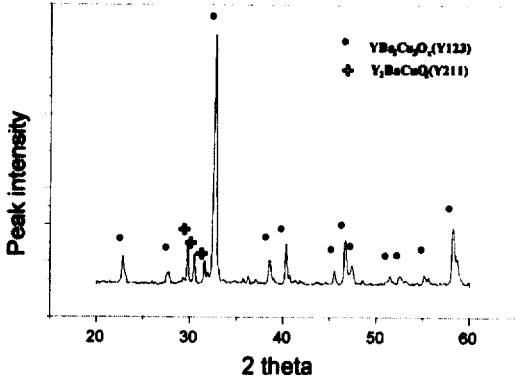


그림 2. YBCO계에서 준비된 분말의 X-선회절모양
Fig. 2. X-ray diffraction pattern of powder prepared in YBCO system

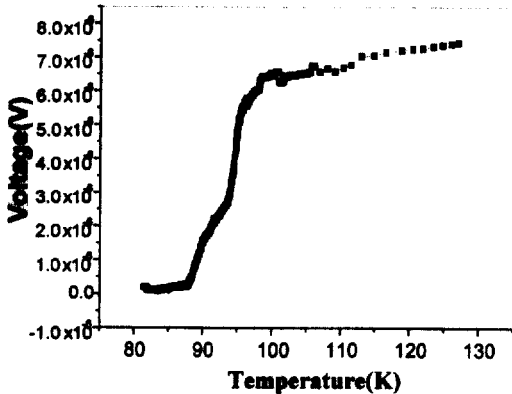


그림 3. 부유대역 용융용고법으로 제조된 YBCO 고온 초전도체의 임계 온도
Fig. 3. Critical temperature of growth sample by floating-zone melt method

다. 그림 4(a)는 1060 °C에서 일반 고상반응법으로 제조된 분말을 사용하여 시간당 2.5 mm의 성장속도를 가지고 공기중에 일방향 성장시킨 미세구조 사진이다. 잔류 액상은 없지만, 많은 부분에 걸쳐 고각입계(high angle boundary)가 존재함을 알 수 있다. 그림 4(b)는 hot zone의 온도를 20 °C씩 증가시켜 똑같은 조건으로 일방향 성장시킨 시편의 미세구조 사진이다. 액상은 일부 관찰되었으나, 전체적으로 고각입계(high angle boundary)가 적고 저각입계(low angle boundary)가 분포되어 있음을 알 수 있었다. 그림 4(c, d)에서는 hot zone의 온도가 포정반응 온도에 비해 너무 높은 관계로 액상이 상대적으로 많이 존재함을 알 수 있으며, 액상과 더불어 일방향 성장된 결정들이 전체적으로 볼 때 방향성 없이 존재함을 관찰할 수 있었고, 첨가물(inclusion)인 Y211의 크기도 관찰구조를 가지며 조대해졌음을 관찰하였다. 이와 같이 조대해진 Y211은 Y123가 성장하는데 방해요인이 된다고 보고되어져 있다. 따라서 본 실험결과 hot zone의 적정온도는 1080 °C임을 알 수 있었다.

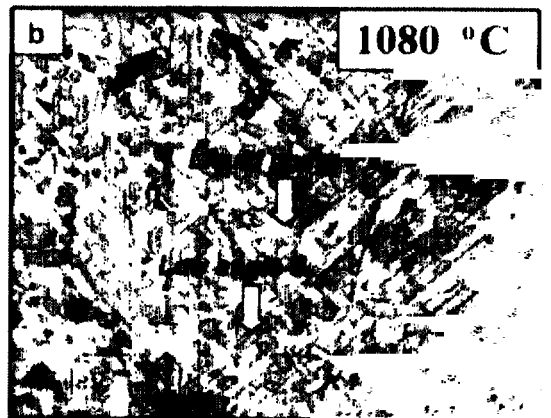
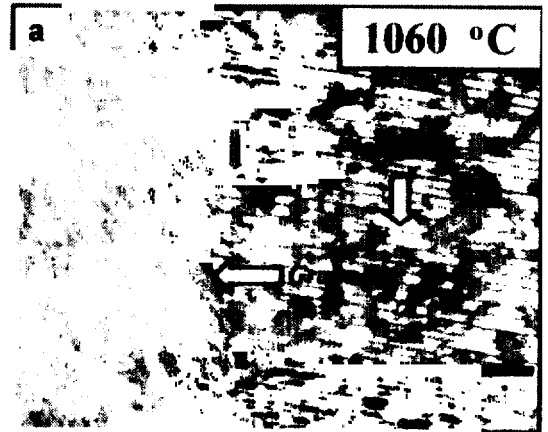


그림 4은 hot zone의 온도변화에 따른 미세구조 사진이다. 일반적으로 YBCO의 포정반응온도(peritectic reaction temperature)는 1015 °C이며, 이 온도 이상 즉 1200 °C까지는 Y211과 BaCuO2와 CuO의 액상이 존재한다. 본 실험에서는 hot zone의 출발온도를 1060 °C부터 시작하였으며 그 이하의 온도에서는 texturing이 잘 되지 않는 것을 확인 하였

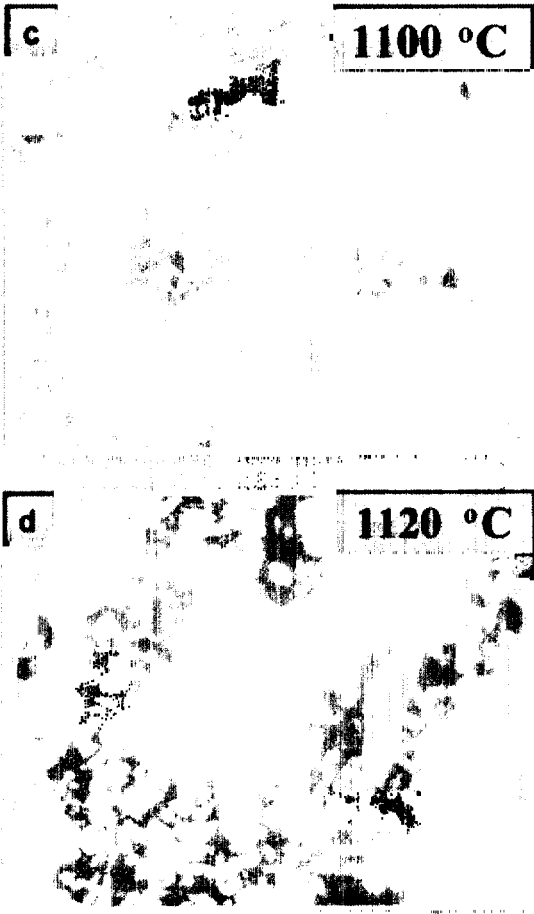


그림 4. 용융온도의 변화에 따른 미세구조 변화
 Fig. 4. Variation of microstructure for increased zone temperature with 2.5mm/hr growth rate in air

그림 5는 hot zone 온도를 1080 °C로 고정 한 후 성장속도를 변화시키면서 제조한 시편들의 사진이다. 그림 5(a)는 1.5 mm/hr로 일방향 성장시킨 시편으로서 의관상 전체적으로 불균일하게 성장된 부분이 많이 관찰되었으며, 표면에 나타난 입계의 texturing 정도도 많은 부분에 걸쳐 단락된 상태를 관찰할 수 있었다. 그림 5(b)는 2.5 mm/hr의 성장속도를 가지고 일방향 성장시킨 것으로서 (a)의 경우보다는 불균일한 영역이 적게 관찰되었다. 의관상 입계의 texturing 정도도 (a)에 비해 균일하게 성장된 것을 관찰할 수 있었으며, 그림 5(c)의 경우는 3 mm/hr의 성장속도로 성장

된 시편으로서 그림 5(b)와 상태가 유사하게 관찰되었다. 그림 5(d)는 4 mm/hr의 성장속도로 일방향 성장시킨 시편으로서 부분적으로 texturing이 되지 않은 부분이 관찰되었다. 따라서 최적의 성장속도는 2.5-3 mm/hr로 사료된다. 일반적으로 모든 시편에 대해 일방향 성장 정도를 의관상 간격적으로 평가할 수 있었다. 본 연구에서도 많은 부분에 걸쳐 시편의 성장 상태를 간접적인 방법으로 평가하였다.

그림 6는 그림 5에 나타낸 시편에서 균일하게 성장한 부분만 발취하여 연마한 후 관찰한 미세구조 사진이다. floatig-zone melting시 성장속도 (growth rate)가 감소할수록 Y123기지(matrix)내에 있는 첨가물(Y211)의 크기가 증가함을 알 수 있었고, 이는 소결된 초전도 시편이 hot zone에 머무는 시간이 길어 Y211이 핵성장을 통해 조대해졌을 것이며, 이 조대해진 Y211과 액상이 hot zone 범위를 지나 Y123로 분해될 때 단위 시간당 성장속도가 느리기 때문에 첨가물(inclusion)인 Y211의 크기가 커졌을 것으로 사료된다. 이렇게 조대해진 첨가물은 pinning site로 존재하기 보다는 오히려 불순물로서 초전도 물성에 좋지 않은 영향을 줄 것으로 사료된다. 상대적으로 성장속도가 너무 빠르면 Y211의 입자크기는 작지만 시편 전체적으로 불균일하게 첨가물인 Y211과 많은 양의 액상이 분포됨을 알 수 있었다. 이는 초전도 물성에 나쁜 영향을 미칠 것으로 사료되며, 적정 성장속도는 육안관찰결과에서의와 유사하게 2.5-3 mm/hr가 적당하다고 사료된다.

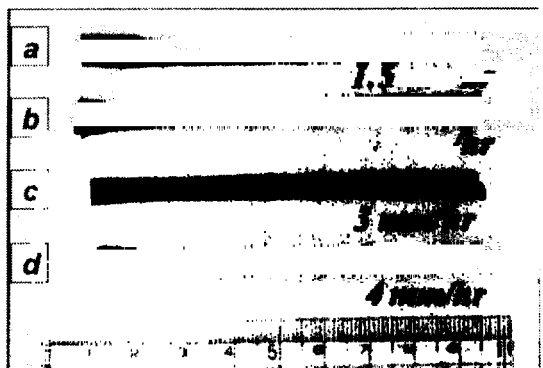


그림 5. 성장속도의 변화에 따라 부유대역 용융 응고된 시편들의 외형사진
 Fig. 5. Photograph of the floating-zone melted YBCO samples with variation of growth rate

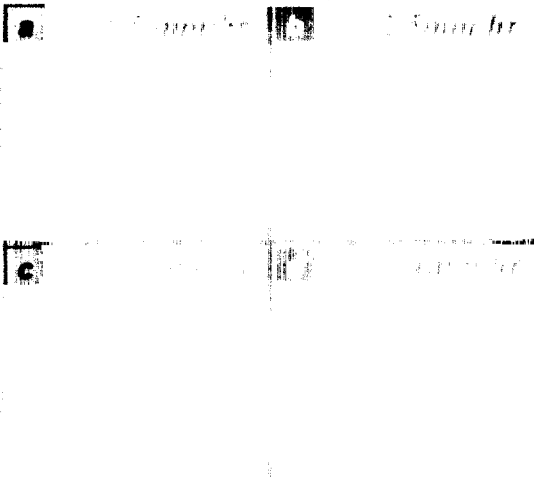


그림 6. 성장속도의 변화에 따라 부유대역 용융 용고된 시편들의 미세구조 사진
Fig. 6. Optical microstructure of polished YBCO samples with variation of growth rate

그림 7은 hot zone 온도 1080 ℃와 성장속도 2.5 mm/hr의 조건으로 CeO_2 를 첨가하지 않은 시편과 CeO_2 를 첨가한 시편에 대한 광학현미경 사진이다. 앞장에서 언급했듯이 Y123초전도체내에 제2상의 물질을 첨가하는 목적은 flux-pinning site를 부여하여 초전도체의 임계전류밀도를 향상시키기 위함이다. CeO_2 는 Y211입자의 형상을 변화시켜 Y211입자의 성장을 조절하는 것으로 알려져 있다. CeO_2 를 첨가하지 않은 시편의 경우 외형적으로 불균일한 형태의 rod를 얻었으며, 미세구조상 조대한 판상구조를 가짐을 관찰하였다. CeO_2 가 첨가되므로써 Y211이 미세하고 구형에 가까운 모양을 가짐을 알 수 있었다. 이와같이 초전도체 재료내에 있는 Y211의 크기가 작고, 또한 미세하게 분포된 Y211입자가 pinning effect로서 작용하여 높은 전류밀도를 갖은 것으로 사료된다.

부유대역 용융용고법으로 제조된 시편은 thermal evaporator를 이용하여 온을 표면에 증착하여 전극을 부착하였다. 다시 그 위에 Ag paste와 Ag foil를 사용하여 최종 단자를 부착하였다. 그림 8은 그림 7에 나타난 시편의 전기적 특성인 임계전류밀도를 측정한 결과이다. 일반 고상반응법으로 제조된 분말에 CeO_2 를 넣지 않은 경우에 있어 임계전류밀도가 액체질소 77 K, 0 tesla에서 약 8,000 A/cm²(I_c : 561A)을 나타내었고 CeO_2 를 5wt% 넣

은 경우 임계전류밀도가 약 12,000 A/cm²(I_c : 826 A)의 값을 나타내었다. 이런 임계전류밀도 차이는 refiner인 CeO_2 를 첨가함으로써 Y123 기지내에 inclusion(Y211)이 미세하고 균일하게 존재함으로써 pinning site로서의 역할을 충분히 하였을 것으로 생각이 든다. 일반적으로 시편에 직접 전류를 인가하며 임계전류밀도를 측정하는 방법은 고전류에서

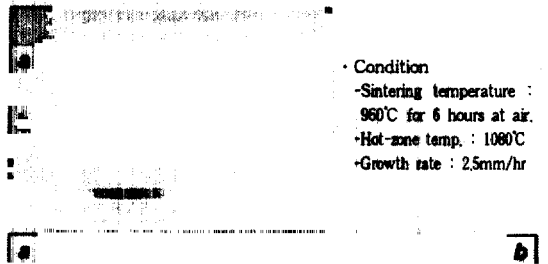


그림 7. 부유대역 용융용고법으로 제조된 시편들에 대한 외형사진 및 미세구조 사진
Fig. 7. The external shape photograph and optical microstructure of fabricated samples by floating-zone melt method

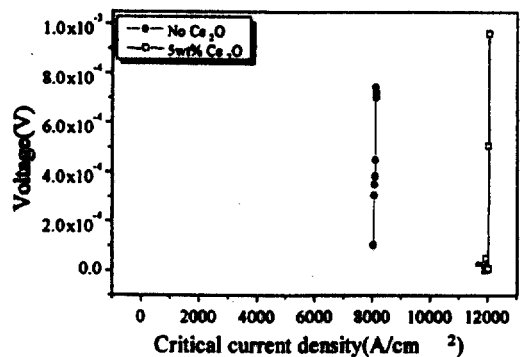


그림 8. 부유대역 용융용고법으로 제조된 시편들에 대한 임계전류밀도
Fig. 8. Critical current density of fabricated samples by floating-zone melt method

접속부분인 metal의 열에 의해 초전도 상태가 붕괴되므로 그 초전도체가 가지고 있는 본질의 특성을 측정하기가 어려웠다. 따라서 본 연구에서 사용한 Ag 단자부착에 있어 몇가지 문제점을 해결하면 현재 측정된 값 이상의 결과를 얻을 것으로 기대된다.

4. 결 론

YBCO계 고온 초전도체의 임계전류밀도(J_c)를 향상 시키기 위한 방법중 출발원료의 특성과 미세구조 제어 그리고 시편의 제조 공정을 변수로 하여 본 연구를 진행하였으며 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. YBCO계 고온초전도체의 일방향 성장실험에 사용된 시편의 조성은 Y123+20 wt%Y211+5wt% CeO₂ 였으며, 초전도분말의 미세화를 위한 일환으로 attrition milling을 행하여 평균입도가 약 1 μ m 되는 분말을 얻었다.
2. YBCO계 고온초전도체의 임계전류밀도를 향상시킬 일환으로 rubber mold를 사용한 CIP법으로 cylindrical type의 아주 치밀한 시편을 성형하였다.
3. 부유대역 용융용고법으로의 확립된 일방향 성장실험 조건은 960 $^{\circ}$ C에서 6시간 소결을 행한 시편으로 용융온도 1080 $^{\circ}$ C, 성장속도 2.5 mm/hr 였으며, 임계전류온도는 약 88.9 K를 얻었다.
4. 임계전류밀도의 특성 평가는 액체질소 온도하에서 직접전류를 흘리는 direct current transport 법을 선택하였으며, 임계전류밀도가 액체 질소 77 K, 0 tesla에서 고상반용법으로 제조된 분말에 CeO₂를 넣지 않은 경우에 있어 약 8,000 A/cm²(I_c : 561A)을 나타내었고, CeO₂를 5 wt% 넣은 경우 임계전류밀도가 약 12,000 A/cm²(I_c : 826A)의 값을 얻었다.

참 고 문 헌

1. 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).
2. P. Chaudhari, J. Mannhart, Phys. Rev. Lett. 60[16], 1653(1988).
3. M. Murakami, M. Morita, K. Doi and M. Miyamoto, Jpn. J. Appl. Phys. 28, L1189(1989).
4. K. Yamakuchi, M. Murakami, H. Fujimoto et al., J. Matr. Res. 6, 1404(1991).
5. Z. L. Wang, A. Goyal and D. M. Kroeger, Phys. Rev. B 47, 5373(1993).
6. M. Murakami, K. Yamakuchi, H. Fujimoto et al., Cryogenics 32, 5373(1992).
7. S. Jin, G. W. Kammlott et al., Physica C 181, 57(1991).
8. C. J. Kim, K. B. Kim, I. S. Chang, D. Y. Won et al., J. Matr. Res. 8, 699(1992).
9. P. McGinn, N. Zhu, W. Chen, S. Sengupta and T. Li. Physica C 176, 203(1991).
10. N. Ogawa, I. Hirabayashi and S. Tanaka, Physica C 177, 101(1991).
11. N. Ogawa, M. Yoshida and I. Hirabayashi, ISTEC Journal 4, 31(1991).
12. T. Izumi, Y. Nakamura, T. H. Sung and Y. Shiohara, J. Mat. Res. 7, 801(1992).
13. C. Varanaci and P. J. McGinn, Physica C 207, 79(1993).
14. C. J. Kim, K. B. Kim, D. Y. Won et al., J. Mat. Res. 8, 1956(1994).
15. C. Varanaci and P. J. McGinn, Mat. Lett 17, 205(1993).
16. M. L. Griffin, J. W. Halloran et al., J. Mat. Res. 9, 1633(1994).