

Ag첨가 용융조직성장 YBCO 초전도체의 연구

A study on YBCO superconductor Prepared
by Melted Texture Growth with Ag

소 대 화*	명지대학교 전자공학과
강 기 성	상지전문대학 전자과
채 기 병	명지대학교 전자공학과
樊 占 國	中國東北大學有色冶金系
崔 永 植	中國東北大學表面技術研

Dae-Wha Soh	Dept. of Electronics Eng., MyongJi Univ.
Ki-seong Kang	Dept. of Eletronics, SangJi College
Kee-Byung Chae	Electronics Eng., MyongJi Univ.
Fan Zhangguo	Northeastern Univ. of P.R China
Cui yong Zhi	Northeastern Univ. of P.R China

ABSTRACT

In this paper, by means of adding nonsuperconductive phase sliver into YBCO matrix, the superconductivity of Melted Texture Growth (MTG) $YBaCuO_{7-x}$ was improved remarkably. In order to eliminate the crack in the YBCO and the weak link in the grain boundary, Ag contents from 2wt% to 18wt% were doped in the YBCO.

It was found that J_c of YBCO increases with the increasing Ag content till 14wt%, over 14wt% of Ag content, the J_c tends to stable. The grain size of YBCO became fine when Ag was added in the YBCO and X-ray diffraction showed that the YBCO crystal prepared by the above technique had (001) orientation and growing plane of YBCO was a-b plane. Using Bean's medel, the J_c was calculated and the best result was $J_c = 76000 \text{ A/cm}^2(77K, 100Gs)$.

1. 서 론

새로운 신소재란 Y-B-C-O계 고온 초전도체의 실용화에 큰 전환기를 맞게 됨에 따라 고온 초전도현상의 기본적인 물성이해를 위한 결정구조¹⁾, 평형상태에서 물리적, 화학적분석 등의 제조조건에 따른 여러가지의 취성극복을 위한 연구와 함께 재료구성 및 미세조직의 분석

등이 큰 관심분야로 부각되고있다. 대표적인 고온 초전도체로서 Y-Ba-Cu-O계의 결정구조는 X-선 회절 및 중성자 산란 등의 실험으로 ABO_3 구조를 갖는 페롭스카이트(Perovskite)의 구조²⁾를 이루고 있음이 확인되었다.

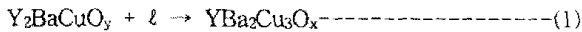
특히 $YBa_2Cu_3O_x$ 의 경우, Y, Ba, Cu의 조성비가 1:2:3의 사방정계(orthorhombic)의 구조를 갖는 1-2-3상(phase)의 화합물질로 구성되어 있으며, 페롭스카이트 구조에서 C축 방향으로 세층이 쌓인 형태의 단위격자구조이다. 한편, Ag가 첨가된 YBCO계 초전도체 내에서 Ag의 작용은 이미 보고된 바 있으나, Ag의 첨가량 및 그 처리온도 등에 따라 다르며, 960°C 이하의 낮은 온도에서 처리된 경우는 주로 1-2-3상의 결정입자를 세분화하여 치밀구조를 이룬다. 그러나 처리온도가 960°C 이상에서는 $YBa_2Cu_3O_x$ 의 성분이 용융, 분해 및 재결정화의 과정에서 결정입계를 정화시켜순서적으로결정영역이 형성되며, Y_2BaCuO_5 (211)상 결정체³⁾가 부수적으로 생성된다. 또한 후자의 경우는 용융상태의 Ag가 1-2-3상의 용화 및 결정화의 촉진작용에도 관계된다. 그러므로 적당량의 Ag를 첨가하면 YBCO계 초전도체의 균열부분을 최소화하여 결정입자간의 취약한 연결상태를 현저히 개선시킴으로서 초전도체의 임계전류 특성을 향상시킬 수 있다. 그러나 분말 소결 YBCO 초전도체에 Ag를 첨가한 연구보고는 비교적 많지만 방향성이 좋고 밀도가 큰 조직체에 대한 연구는 아직 미흡한 상태이다. 따라서, 본 논문은 용융조직성장(MTG)법을 이용하여 Ag를 첨가한 YBCO 초전도체를 제작하고, Ag함량과 임계전류밀도⁴⁾의 관계를 조사하여 방향성이 우수한 용융조직의 YBCO초전도체로부터 Ag 첨가량의 최적치를 얻어 임계전류 밀도가 큰 YBCO계 초전도체의 제작 및 특성의 개선방법에 대하여 연구하였다.

2. 실험방법

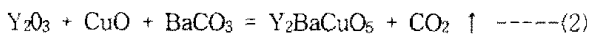
본 실험은 시료의 제작방법으로써 定方向性 합성법⁶⁾과 혼합방법의 두 가지로 YBCO 초전도 분말을 제조하여, Y₂BaCuO₅(211상)과 Ag를 혼합에 따라 혼합하여 결정성상을 위한 種結晶으로 NdBa₂Cu₃O_x 초전도체 分片을 사용하였다. 임계전류 밀도는 BHV55형 진공시편 자장계를 사용하여 자화곡선을 얻은 후, Bean 형으로부터 임계전류 밀도를 계산하였다.

MTG법은 용융조직성장법으로써 YBa₂Cu₃O_{7-x}를 1050-1100℃로 가열하여 YBCO의 용융, 분해과정에 의한 제작방법이다.

분해반응은 YBa₂Cu₃O_x → Y₂BaCuO_y(s) + ℓ 의 용융 시편을 1-2℃/h속도로 900℃이하까지 서냉시켜서



의 시편을 얻은 다음, 산소흡착을 위하여 산소분위기에서 450℃로 열처리하여 치밀한 조직체를 얻는다. MTG법으로 YBCO초전도체 시편을 제조하는 전체 과정⁸⁾은 원료분배, 배소, 분말제조, Ag₂O 및 별도제작한 211상의 Y₂BaCuO₅(15wt.%)혼합하여 종결정 NdBa₂Cu₃O_x 조각을 넣어 압축, 성형하여 시편을 제작하였다. 한편, 비초전도체인 (211)상의 Y₂BaCuO₅의 시료분말은 초전도체인 (123)상의 YBa₂Cu₃O₇과 균일하게 혼합하여 제작하고, 자속 Pinning중심으로 작용하여 임계전류를 증가시키는 최적조건인 15(wt.%)를 첨가하였으며, 그 반응식은 다음과 같다.



위의 (2)식으로 부터 얻은 (211)상의 분말을 (123)상에 혼합하고, Ag를 0~18(wt.%)까지 각각 첨가하여 용융조직성장법에 의한 시료의 최적 용화 개시온도를 측정하기 위하여 차열분석법을 적용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1 용융조직 YBCO의 성장

분말소결 YBa₂Cu₃O_{7-x} 다결정체에서 일반적으로 나타나는 현상은 큰 임계전류값 얻기 어려운 점이며, 자장 하에서 임계전류값이 현저히 감소하는 현상 등을 들 수 있다. 이러한 현상은 초전도체로서 결정입계의 구조결핍, 약한 연결(連接), 치밀성, 결정입자의 크기 등에 따라서 나타나며, 이러한 현상을 제거하므로써 초전도체의 임계전류밀도를 제고시킬 수 있다. 따라서 방향성이 좋고, 치밀성이 우수한 결정체를 형성하기 위해 소결온도보다 높은 온도에서 처리되는 용융조직성장법을 적용하였으며 특히 임계전류밀도를 개선시키기 위하여 Ag를 첨가하였다. Ag를 첨가한 YBCO의 용화개시온도(T_m)를 측정하기 위하여, 차열분석법으로 전위차계와 Pt·Rh₁₀-Pt 연전대를 사용하여 Ag첨가량에 따른 차열곡선을 얻어 T_m값을 측정하였다. 그림 1의 결과와 같이 Ag첨가량이 증가할 수록

시료의 용해온도는 점차 낮아짐을 알 수 있으며, 이 값을 용융 조직성장 온도에 적용하였다. 용융조직성장법에 의한 YBCO는 비교적 큰 결정조직체의 다결정체로 쉽게 얻어지며, 조직이 치밀하고 정제의 입점도 우수하다. 그러나 YBCO초전도체의 임계전류밀도를 개선시키기 위한 방법으로 Ag를 첨가하면 조직이 세분화되면서 결정의 성장성이 저하된다. 이를 보완하기 위하여 본 연구에서 채용한 종자결정 방법으로 NdBa₂Cu₃O_x의 상상시편으로부터 결정성이 양호한 부분을 선택하여, 그 미립편을 시편형성시 적당한 위치에 넣어 용융성장시켰으며, 그 결과 그림 2와 같이 결정의 조직성이 우수한 사방 5mm정도의 용융조직시편을 얻었다.

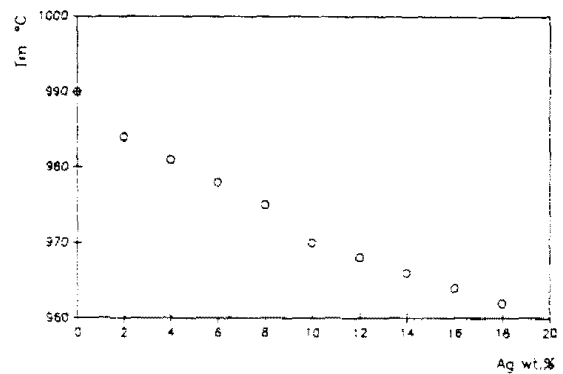


Fig.1. Variable T_m curves of YBCO added Ag additives

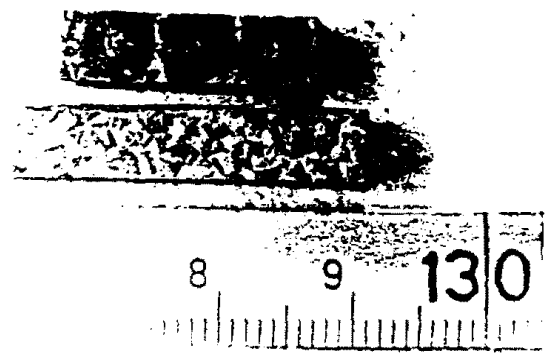


Fig.2. YBa₂Cu₃O_{7-x} samples prepared by MTG

Ag를 첨가한 용융조직성장 시편의 성분분석을 위하여 X-ray회절분석을 수행하였다. 그 결과 [001]면에 대해서 Ag의 회절피크를 확인하였으며, 그림 3에서 첨가량을 증가시킨 경우의 Ag 피크에 대하여 낮은 첨가량을 갖는 시편의 Ag 피크는 감소하여 나타났다.

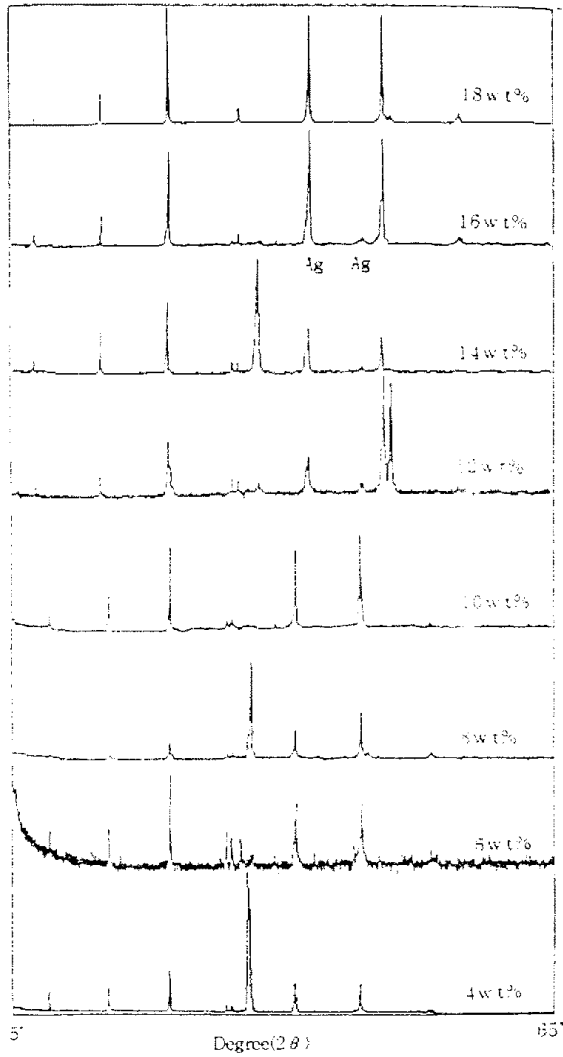
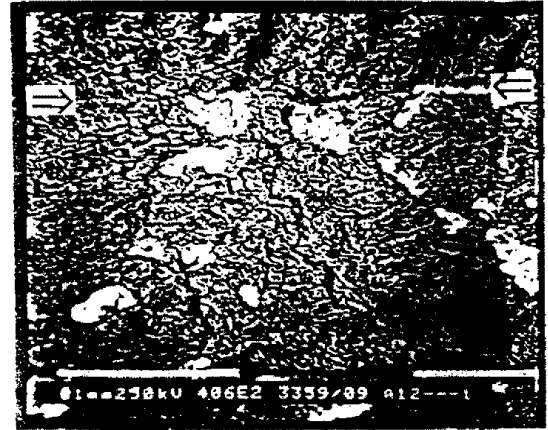


Fig.3. X-ray diffraction analysis of Ag added YBCO samples

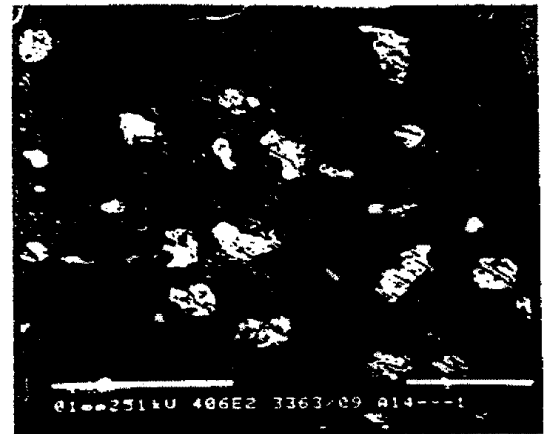
3-2 Ag첨가량과 임계전류

초전도에서 임계전류값을 개선시키는 일은 매우 중요하며, 많은 연구자들로부터 임계전류를 개선시키고자 하는 노력과 함께 연구, 보고되었다. Ekin 등은 다정질 YBCO에서 전류밀도의 제한요인은 결정입계의 약한 연결상태와 이방성 전도 능력에 기인하는 것으로 보고하였으며, 결정의 규칙배열이 요구된다고 하였다. 따라서 YBCO에 Ag를 첨가하여 용융조직성장시킨 시편으로부터 Ag의 분포상태를 SEM으로 확인한 결과 그림 4에서, Ag-6wt%첨가한 시편의 절단면에서 Ag는 결정입계 뿐만 아니라 결정내부에도 분포되어있음을 확인할 수 있으며, 이것은 내부의 균열부분과 입계의 약한 연결상태를 보완해주는 역할을 할 수 있는 것으로 판단된다. 한편, 그림 5에서 Ag의 첨가량에 대한 전류밀도의 측정치로부터 Ag의 증가에 따라서 Ag의 첨가량이 적은 범위에서는 전류밀도가 현저히 증가함을 알 수 있으며, 첨가량이 ~10wt.% 근처

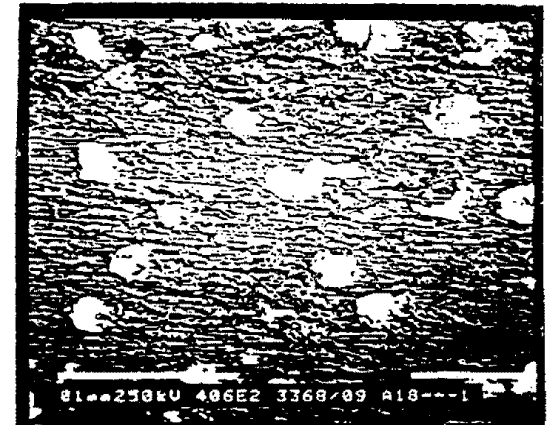
에서 전류밀도의 증가현상이 둔화되어 ~14wt.% 근처에서 거의 일정한 값을 갖는다. 이러한 현상은 앞에서 언급한 다결정 체의 YBCO조직 내에서 첨가된 Ag가 전류밀도의 제한 요인들을 제거해 줄 수 있는 작용을 하여 전류밀도를 개선시켜주는 역할을 하는 것으로 해석된다.



(a) Ag additives 6wt.%.



(b) Ag additives 14wt.%.



(c) Ag additives 18wt.%.

Fig.4. SEM photographs of $YBa_2Cu_3O_7$ added Ag additives

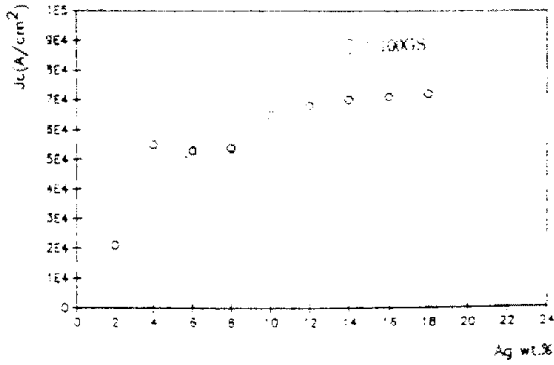


Fig.5. Critical current densities relation as Ag additives in YBCO samples

3-3 첨가물질과 자장하의 임계전류 관계

초전도성 $Y_1Ba_2Cu_3O_{y-6}$ (123)상의 용융 성장 과정에서 비 초전도성 Y_2BaCuO_x (211)상이 잔존하며 (211)상은 (123)상 내에서 Pinning 중심을 형성하여 자기장하의 전류밀도에 영향 주는 결과가 이미 보고되어 있다.¹¹⁾ 이 결과에 따라 본 연구는 Pinning효과에 의한 최대전류밀도를 나타내는 최적의(211)상을 함유시키기 위하여 15wt.%의 (211)상을 혼합하였다. (211)상에 의한 효과는 (123)상 내에서 1 μ m이하의 미산분포(彌散分布)를 이룰 때 증진되고, 1 μ m이상의 크기를 가지면 오히려 그 작용이 저하하여 전류밀도를 감소시키며, 과량이 혼합되었을 때도 그의 비초전도성 때문에 전류밀도의 증진에 저하된다.

따라서 일정량의 (211)상을 포함한 YBCO(123)상에 Ag를 첨가하였을 때, 외부자장변화에 따른 전류밀도의 변화는 그림 6과 그림 7에서 (211)상만의 효과에 비하여, Ag 첨가에 의해서 자장증가에 대한 전류밀도의 감소율이 작게 나타난다.

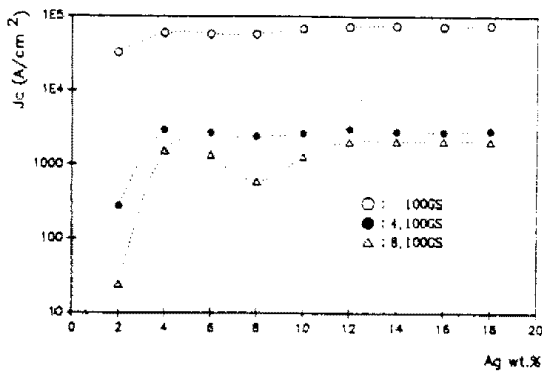


Fig.6. Critical current densities related to Ag additives (100GS, 4100GS, 8100GS)

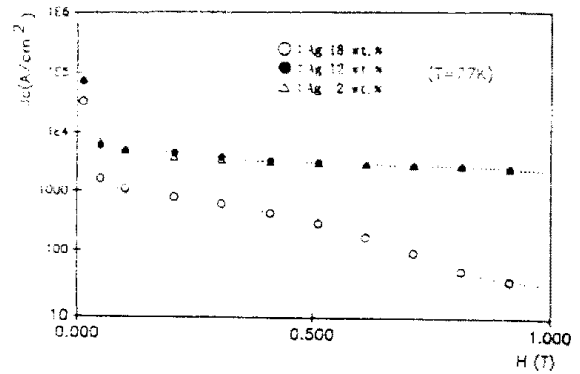


Fig.7. Relations between J_c and H at 77K

이 결과로부터 YBCO에 첨가된 Ag의 효과는 조직상의 저해요인을 제거해 주는 것 외에 (211)상과 같이 일부의 Pinning 작용에도 영향을 주는 것으로 판단된다. 아울러 초전도성 YBCO의 결정성을 증진시키기 위하여 $NdBa_2Cu_3O_x$ 를 종자결정으로 하여 Ag첨가로 인한 결정의 세분화를 개선하여 5mm상당의 용융성장조직체로부터 총상의 양질 구조가 확인되므로 서 임계에 의한 영향을 최소화 하였다.

4 결론

결정성장용 위하여 $NdBa_2Cu_3O_x$ 종자결정을 채택하여 초전도성 $YBa_2Cu_3O_{y-6}$ 에 비초전도성 Y_2BaCuO_x (211)상과 Ag를 각각 혼합, 첨가한 용융조직성장법의 초전도체를 제작하여

- 1) Y_2BaCuO_x (211)상에 의한 Pinning 효과와 $NdBa_2Cu_3O_x$ 종자결정을 이용하는 방법으로 자장변화에 대한 임계전류밀도 저하현상을 현저히 개선하였으며
- 2) SEM과 임계전류의 측정결과로부터 Ag첨가물이 조직체의 임계전류 밀도 저해요인을 감소시키며, 그 분포는 임계 및 결정체 내부에 존재함을 확인하였고
- 3) Ag를 첨가함으로써, (211)상과 함께 Pinning효과 증진과 아울러 자장내에서 임계전류밀도가 76,000A/cm² (77K, 100GS)에 달하는 $YBa_2Cu_3O_{y-6}$ 초전도체를 실현하였다.

참고문헌

1. Su Zheng-Pen et al. Solid State, Commum 69(11) (1989) 1067-1071
2. M.K. Malik, V.D. Narr et al. Appl. phys. Lett. 52(18) (1988) 1525-1521
3. R.L. Solana, V. selvamanikam, L. Gao and K. Sun Appl. phy. lett. 54 (1989) 2352

4. D.F.Lee.V.Selvamanikam and K.Solman. physical
202. (1992) 83
5. BeiJing. Shao. et.al. Mat.Res.Bull. 24(11) (1989)
1369-1373
6. L.Ganapathi et.al. J. Appl. phy 66(12). (1989)
5935-5939
7. R.W.Mccallum J.D. Verhoekea.et.al. A.d Ceram. mat.
2 (1987) 3881
8. Masato, Murakam. modern. physics. Letters. B4
(1990) 163
9. Zhou. Lian. Superconductor. Zndlvstry. Vol. 4.
(1991) 18
10. S.Jin. G.W. Kamm. lot and T.H. Tiefel.et.al.
physical. (18) (1991) 57
11. 高溫超導性, 張其瑞 編 浙江大學出版社. pp 430~
443