

Y123와 Y211분말의 동시 합성과 YBCO 초전도 단결정 제조 (Method of simultaneous synthesize for Y123 and Y211 and fabrication of YBCO single crystal)

안재원, 최희락*, 한영희, 한상철, 정년호, 성태현

Jae-Weon Ahn, Hee-Rock Choi, Young-Hee Han, Chang-Chul Han, Nyeon-Ho Jeong,
Tae-Hyun Sung

한전 전력연구원 신에너지그룹
부경대학교 재료공학*

A common YBCO powder has been made from a mixture of Y123 and Y211 that heated at different temperatures, respectively. The synthesis temperature of Y211 is lower than Y123. If Y211 has been heated as a synthesis temperature of Y123, a particle size of it may be very coarse. It exist as one of main defects for superconductor. But We simultaneously synthesise a YBCO(its composition is $(Y_{123}+0.4Y_{211})+1wt\%CeO_2$) using polymeric complex method. In the YBCO, the Y123 is synthesized lower temperature than other methodes, and its crystal structure is orthorombic. For measurement of these superconducting properties, we fabricated a YBCO single crystal. The manufactured YBCO single crystal is measured a magnetic distribution device using 0.5Tesla magnet and trapped magnet fields in it are 0.2Tesla
Key words : Y123, Y211, Polymeric Complex Method, Synthesis, YBCO single crystal

1. 서론

YBCO 초전도 산화물의 임계온도(T_c)는 액체질소의 비등점인 77K 이상으로 기존의 액체헬륨에 의한 냉각보다 경제성과 안정성 면에 뛰어나다는 이점 때문에 미국과 일본과 같은 선진국에서는 실용화에 대한 연구를 하고 있다. 실용분야에는 초전도 플라이휠 에너지저장장치(SFES : Superconducting Flywheel Energy Storage), 초전도 마그네트 에너지 저장장치 (SMES : Superconducting Magnetic Energy Storage), 자기부상열차와 자기공명장치(MRI : Magnetic Resonance Image) 등이 있다.

YBCO 초전도 단결정의 강력한 부상력과 임계전류밀도를 얻기 위해서는 Y211이 Y123의 matrix 에 미세하고 균일하게 분포되어 있어야 한다. 이것은 잘 분포된 Y211에 의해 flux pinning 효과를 증대할 수 있기 때문이다. 초전도 특성이 우수한 YBCO 초전도 단결정을 제조하기 위해서는 좋은

성질을 가진 Y123와 Y211의 분말과 우수한 제조 공정을 요구하고 있다.

일반적으로 YBCO 초전도 단결정에는 Y123와 Y211의 분말을 사용하여 제조한다. 그러나 범용적으로 제조한 분말합성은 Y123와 Y211을 각각 제조한 후에 재혼합하여 사용하고 있다. 이런 방법에는 고상법[1~2], 공침법[2], Oxi-nitrate[3], 졸겔법[4] 등이 있다. 또한 이런 합성방법으로 제조한 Y123와 Y211은 고온에서 장시간 열처리를 요구하고 있는데, 이는 BaCO₃의 분해가 완전히 이루어지지 않기 때문이다. 그리고 BaCO₃가 완전히 분해하고 Y123와 Y211을 제조하기 위해 반복적으로 열처리가 필요하다. 반면에 공침법과 졸겔법 등의 방법에서는 고상법에 비해 낮은 온도에서 열처리를 하지만 고가의 초기재료를 이용하고 있다. 따라서 덩어리로 이용되어지는 YBCO 초전도 단결정의 분말은 고가의 초기재료, 반복적인 혼합과 장시간의 열처리로 인하여 제조단가가 높다.

본 연구에서는 착체중합법(Polymeric Complex Method)을 이용하여 Y123, Y211의 분말을 동시에 제조하였으며, Y₂O₃, BaCO₃, CuO의 분말로 사용하였다. 착체중합법은 제조공정이 간단하고 고가의 장치가 필요없고 양질의 분말을 제조할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 이는 용매속에 녹아 있는 다수의 카르복실기가 여러 종류의 금속이온을 균일하게 착체를 하고, 3차원적인 네트워크 구조로 혼합되어 있으므로 균일한 조성의 분말을 얻을 수 있기 때문이다.

본 연구에서 이용한 YBCO 초전도 단결정 제조방법은 TSMG(Top Seeded Melt Growth)방법이다. 이는 일정한 성형체 위에 seed를 올려놓고 소결을 하는 방법이다. 일정한 온도에서 유지함으로써 결정을 성장시킨다.

위의 방법으로 YBCO 분말을 합성하기 위해서 TG-DTA와 XRD를 이용하여 Y123와 Y211의 결정을 형성하는 온도영역을 관찰하였다. 그리고 850℃에서 24시간동안 열처리를 하여 합성한 YBCO 분말을 YBCO 초전도 단결정을 만들었으며, 자장분포 측정장치를 이용하여 초전도 특성을 파악하였다.

2. 실험방법

Fig.1은 착체중합법으로 YBCO 분말을 제조하는 공정이다. Fig. 1에서 보듯이 Ethylene Glycol을 용매제로 사용하여 Citric Acid를 용해시킨다. 용해된 Citric Acid는 금속이온을 균일하게 착체하는 역할을 하고 있으며, Ethylene Glycol은 금속이온을 착체한 chelate 화합물을 3차원적으로 네트워크로 연결시켜주는 역할을 하여주기 때문에 보다 균일한 조성을 얻을 수 있게 하여 준다. 일정한 비이커 속에 Ethylene Glycol과 Citric Acid의 비율 8:1로서 혼합하여 주고, 온도를 130℃에서 유지하면서 마그네트 바를 이용하여 교반시켜 주었다. Citric Acid가 완전히 용해되어지면 투명하게 되어진다. 이때 Y₂O₃, BaCO₃, CuO, CeO₂의 분말을 사용하여 Y_{1.8}Ba_{2.4}Cu_{3.4}O_x의 조성에 맞게 첨가하였다. Y_{1.8}Ba_{2.4}Cu_{3.4}O_x의 조성은 1 mol의 Y123와 0.4 mol의 Y211이 혼합되어 있는 조성이다. 초기 재료의 분말을 첨가한 후에도 일정한 온도에서 마그네트 바로 교반시켜 주었다. 금속이온이 용해가 되고 유기물에 금속이온이 착체가 완전히 이루어지면 갈색으로 변색하고 또 다시 검은색으로 변한다. 그런 후 검은 색의 덩어리로 남겨지게 되어진다. 이 덩어리를 마노유발을 이용하여

분쇄한 후, 600°C에서 2시간동안 가열하여 유기물을 완전히 제거하였다. 유기물이 제거된 전구체를 다시 850°C에서 24시간동안 열처리를 하여 Y123와 Y211의 분말을 합성하였다. 합성된 분말의 특성을 관찰하기 위해서 TG-DTA, XRD와 SEM을 이용하였다.

3. 결과

Fig. 3은 TG-DTA를 측정한 데이터들이다. TG-DTA를 측정하기 위해 착체중합법으로 제조한 전구체를 600°C에서 2시간동안 열처리하여 다량의 유기물을 제거한 후 측정하였다. 이는 덩어리 전구체속에 분말합성시 불필요한 유기물을 제거함으로써 정확한 분말합성 조건을 관찰하기 위해서이다. Fig. 3의 (A)는 TGA를 나타내는 그림으로서 810°C 부근에서 급격한 중량감소가 일어나고 있다는 것을 보이고 있다. 전체적인 중량감소비는 11.81%로 나타났다. Fig. 3의 (B)는 DTA를 나타내는 그림으로서 두 개의 흡열 Peak가 있다는 것을 확인할 수 있다. 첫 번째 Peak는 830°C에서 있는 것으로 이 때에 Y123와 Y211이 생성되어진다. 두 번째 흡열 Peak는 880°C에서 일어나는데, Fig. 4에서 관찰할 수 있듯이 850°C에서의 XRD 데이터와 900°C에서의 XRD 데이터의 변화는 없다. 이는 이 영역에서는 Orthrombic 결정구조를 가진 분말이 Tetragonal 결정구조로 상전이가 일어나는 것으로 인하여 중량감소가 되는 것으로 생각된다[5]. 따라서 YBCO 분말합성은 850°C에서 이루어지며, 이는 고상법과 비교를 하여 보면 약 100°C 낮은 온도에서 Y123가 형성되는 것을 알 수 가 있다.

Fig. 4는 다양한 온도에서 열처리를 한 XRD 데이터들이다. 600°C에서 2시간동안 열처리를 하면 초기재료 상태로 존재하는 것을 할 수 있다. Fig. 3의 TG-DTA 결과를 토대로 850°C에서 24시간동안 열처리를 함으로서 Y123과 Y211이 동시에 생성되는 것을 볼 수 있다. 그리고 900°C에서 24시간동안 열처리를 하였을 경우, 850°C에서 24시간 열처리를 한 것과 같은 Y123와 Y211으로 상을 이루고 있다는 것을 그림에서 보여주고 있다. 850°C에서 24시간 열처리 한 YBCO의 분말 중에서 Y123의 결정구조가 Orthrombic structure를 가지고 있었다.

Fig. 5는 착체중합법으로 합성한 YBCO+1wt%CeO₂ 전구체를 850°C에서 24시간 동안 열처리를 하여 제조한 YBCO+1wt%CeO₂ 분말을 SEM으로서 관찰한 사진이다. Y123와 Y211이 존재하는 것을 알 수 있었고, Y123와 Y211의 입자크기의 차이가 크다는 것을 알 수 가 있었다.

Fig. 6은 YBCO 단결정을 형성시키기 위한 TSMG법 열처리 공정이다. 착체중합법으로 제조한 분말을 2000kg/cm²의 압력을 2×2의 크기로 성형을 하였다. 그리고 성형체를 920°C에서 10시간동안 가소결을 하였다. TSMG법에 의한 YBCO 초전도 단결정은 포정반응을 일으킨 후, 단결정을 성장하기 때문에 포정반응 이하의 온도에서 열처리를 할 때, 불필요한 핵이 생성되지 않도록 Yb₂O₃-paste로 도포를 하였다[6]. Y123는 1010°C(포정온도)이상의 온도에서 Y211 + L의 형태로 존재한다. 그래서 1040°C에서 1시간동안 열처리하여 Y123을 분해하였다. 그리고 포정반응의 아래 온도(995°C)에서 50시간 열처리를 함으로서 YBCO 단결정을 제조할 수가 있었고, 성장길이는 4.5mm이었다. 이것을 시간당 성장속도 계산하면 0.09(mm/h)가 된다.

Table 1은 Fig. 6과 같이 유지온도의 변화에 따라 결정성장 속도를 측정한 것이다. 유지온도가 감소할수록 결정 성장속도는 급속히 증가한다는 것을 알 수 있다. 그리고 Ref. [7]과 비교하여 보면 빠른 결정 성장을 한다는 것을 알 수 있었다. 이는 Y211의 분포와 미세한 입자로 인하여 결정 성장속도가 빠르기 때문이다[8]. 그리고 결정성장 온도가 992°C이하의 온도에서는 균일 핵생성이 일어나기 때문에 결정성장속도를 측정하기가 어렵다.

Fig. 7은 YBCO 단결정을 자장분포측정을 data이다. 자장분포측정을 하기 위해 $3 \times 3 \text{cm}^2$ 의 성형체를 995°C에서 50시간 유지하여 YBCO 초전도 단결정을 제조한 후, 초전도 성질을 부여하기 위해 450°C에서 100시간동안 산소 열처리를 하였다. 자장분포측정을 하기 위해 Nd계 0.5 Tesla magnet을 이용하여 field cooling을 하였다. 그리고 gauss meter를 이용하여 YBCO 초전도 단결정의 자기장을 측정하였다. 최대 자장은 0.2 Tesla이었다.

4. 결론

본 연구의 결과를 비추어 보면 아래와 같이 결론을 얻을 수 있었다.

첫째, 일반적인 제조방식인 Y123와 Y211을 혼합하는 과정을 생략하고 YBCO ($\text{Y}_{1.8}\text{Ba}_{2.4}\text{Cu}_{3.4}\text{O}_x$: $\text{Y}_{1.23} + 0.4\text{Y}_{211} + 1\text{wt}\% \text{CeO}_2$)를 850°C에서 24시간동안 열처리를 하여 분말을 합성하였다.

둘째, 빠른 결정성장속도를 가질 수 있었다.

일반적인 YBCO powder의 제조방법에서 Y123과 Y211의 제조한 후, mixing을 하였다. 하지만 본 연구에서는 저온에서 Y123와 Y211을 동시에 합성함으로써 시간적 단축과 빠른 결정성장으로 YBCO 초전도 단결정의 제조시간 단축으로 인하여 대면적 YBCO초전도 단결정을 제조시 많은 장점이 있는 것으로 생각되어 진다.

5. Reference

1. Chan-Joong Kim, Hai-Woong Park, Ki-Baik Kim and Gye-Won Hong. *supercond. Sci.* 8 (1995). 652-659.
2. Adrian A. Bolzan, Graeme J. Millar, Atit Bhargava, Ian D.R. Mackinnon, Peter. and m M. Frericks. *Materials Letters.* 28 (1996). 27-32
3. J.M. Heintz and A.Dardant. *Physica C.* 290 (1997) 132-142
4. L.F. Adai, P.Grange, B.Delmon, *Solid State Ionics* 95 (1997), 155-162
5. Kazimierz Conder. *Materials Science and Engineering*, R32 (2001), 41-102
6. T. Meignan, P.J. Mc Ginn, *Supercond. Sci. Technol.* 7 (1994), 72.
7. Nakamura, H. Kutami, Y Shiohara, *Phys. C* 260 (1996) 297.
8. J. Wang, I. Monot, X. Chaud, A. Err명, S. Marinel, J. Provost, G. Desgardin, *Phys. C*, 304 (1998) 191-201.

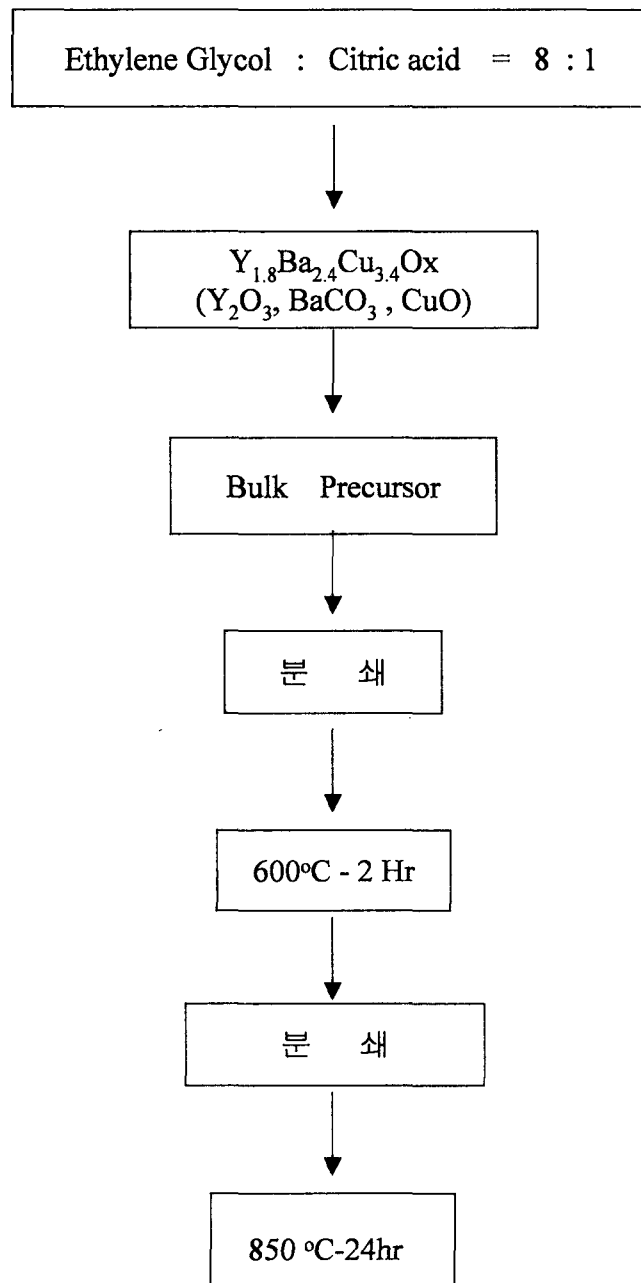


Fig 1. Synthesis of YBCO powder using polymer complex method

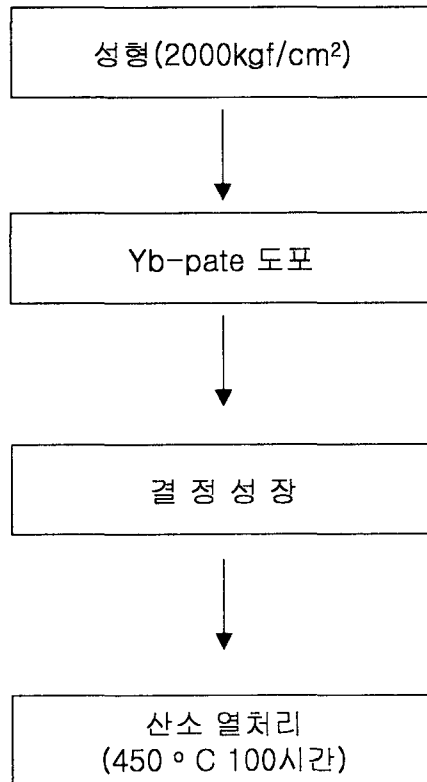
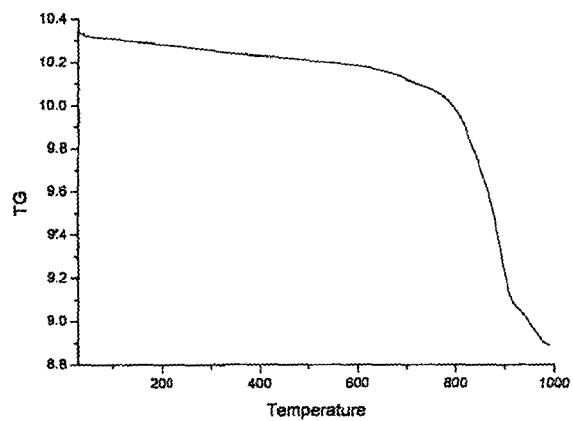
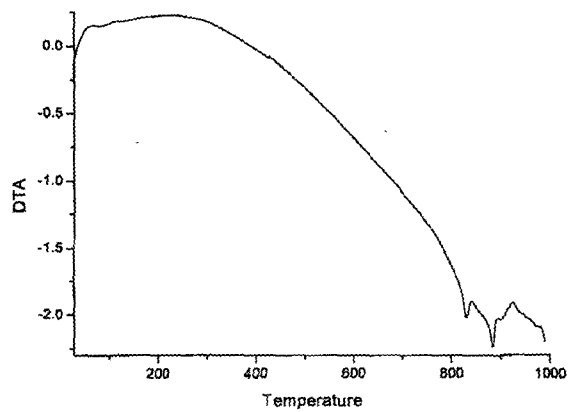


Fig 2. Fabrication process of single crystal using TSMG



(A)



(B)

Fig. 3 TG(A) and DTA(B) of the powder using polymer complex method in an air atmosphere.

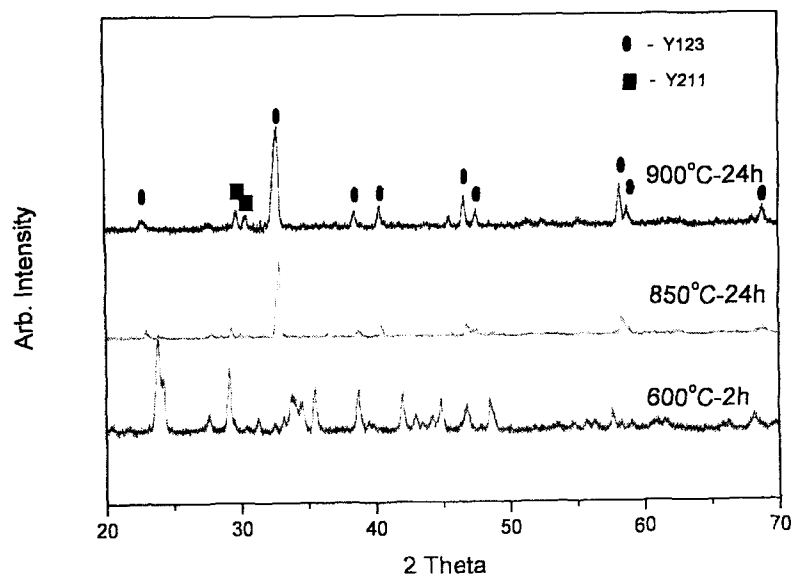


Fig. 4 XRD pattern of YBCO precursors heat-treated at 600, 850 and 900°C

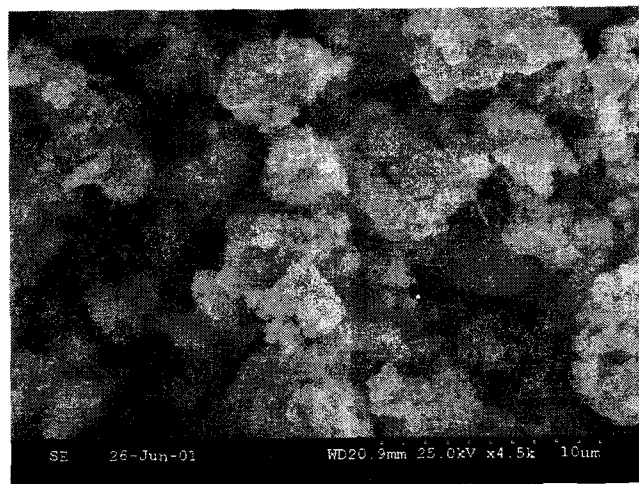


Fig. 5 SEM of YBCO powders using polymeric complex method.

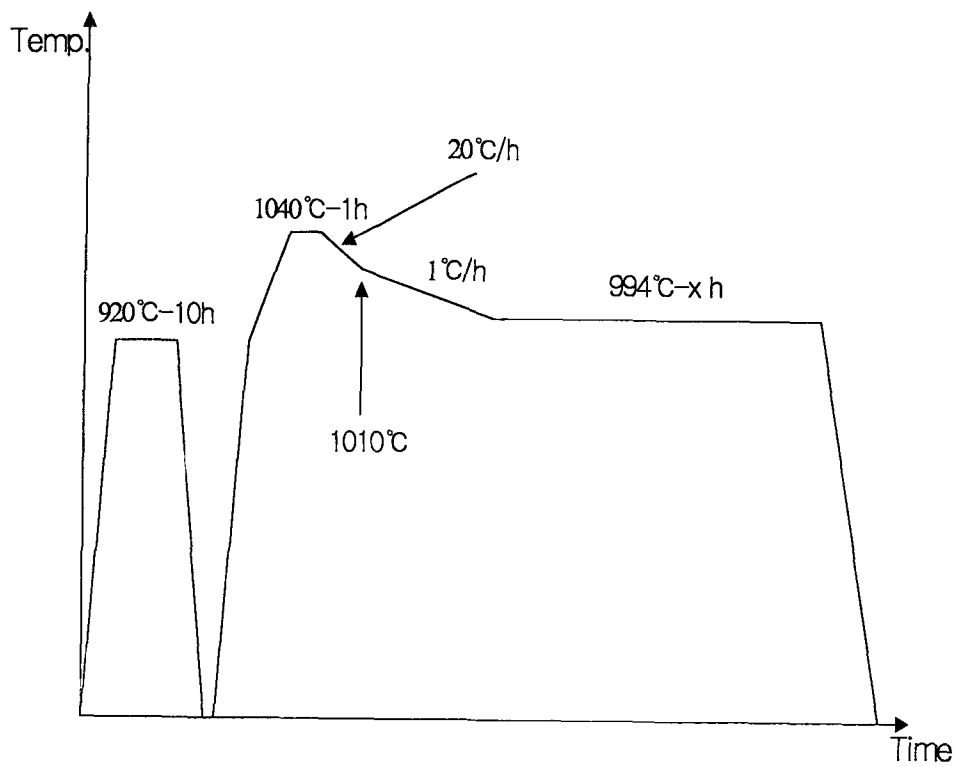


Fig. 6 Process of heating treatment for YBCO single crystal..

Table IV-1. Measurement of grain growth.

착체중합법에 의해 제조한 분말의 단결정 성장		
	성장길이(mm)/성장시간(h)	시간당 성장속도(mm/h)
995°C	4.5/50	0.09
994°C	6/35	0.17
993°C	8.1/30	0.28

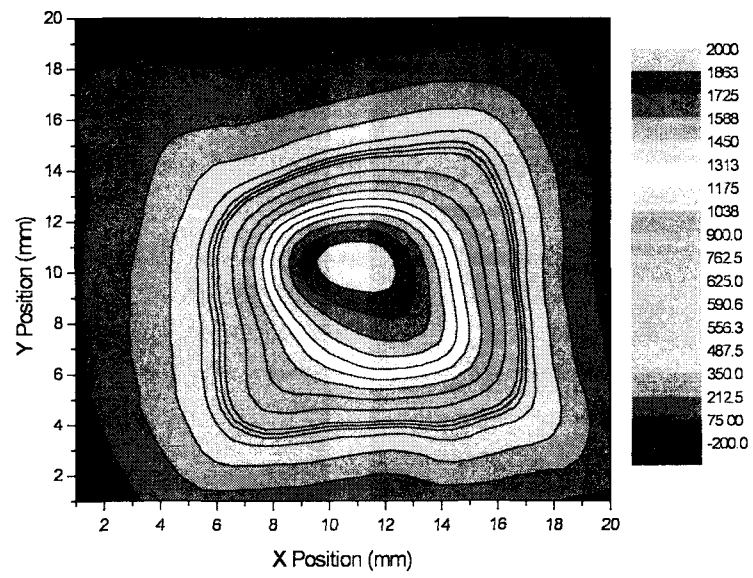


Fig. 7 The trapped magnetic Field flex density of the sample