

발화합성법으로 제조한 $YBa_2Cu_{3-y}Ag_yO_{7-x}$ 의 초전도 특성

김 영 순 · 양 석 우 · 박 정 식* · 신 형 식

전북대학교 공과대학 화학공학과, *한려산업대학교 석유화학공학과
(1996년 1월 8일 접수, 1996년 6월 21일 채택)

Superconductivity of $YBa_2Cu_{3-y}Ag_yO_{7-x}$ Manufactured by Pyrophoric Synthetic Method

Young-Soon Kim, Suk-Woo Yang, Jeong-Shik Park*, and Hyung-Shik Shin

Dept. of Chem. Eng., Chonbuk National University, Chonju 560-756, Korea

*Dept. of Petrochemical Eng., Hanlyo Sanup University, Kwangyang 545-800, Korea

(Received January 8, 1996, Accepted June 21, 1996)

요 약 : 원료물질인 Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO 및 $AgNO_3$ 분말로부터 Y계 고온초전도체를 발화합성법으로 제조하였다. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 와 Cu를 Ag로 부분 치환한 $YBa_2Cu_{3-y}Ag_yO_{7-x}$ 의 특성을 X-ray diffractometer, resistivity measuring equipment, SEM, and Vickers Hardness 등으로 분석하였다. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 의 $T_{c,zero}$ 는 91K였고, 밀도는 $5.2g/cm^3$, 경도는 $590kg/mm^2$ 였다. Cu를 Ag로 0.15몰 이하 부분 치환한 $YBa_2Cu_{3-y}Ag_yO_{7-x}$ 의 경우 임계온도(T_c)는 거의 변하지 않으면서 미세구조, 밀도 및 경도가 향상되었다.

Abstract: The $YBa_2Cu_{3-y}Ag_yO_{7-x}$ high-temperature superconductors were prepared by pyrophoric synthetic method from Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO , and $AgNO_3$ powders. When we were partially substituted Ag for Cu in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, the superconducting properties of $YBa_2Cu_{3-y}Ag_yO_{7-x}$ were investigated with X-ray diffractometer, resistivity measuring equipment, SEM, and Vickers Hardness. The $T_{c,zero}$ of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ was 91K, the density was $5.2g/cm^3$, and the hardness was $590kg/mm^2$. When Ag was substituted below $y=0.15$, electrical property of $YBa_2Cu_{3-y}Ag_yO_{7-x}$ did not change but microstructure, density, and hardness were enhanced.

1. 서 론

1987년 Chu 등[1]은 임계온도(T_c)가 액체질소의 비등점(77K) 보다 높은 90K의 Y-Ba-Cu-O계 고온 초전도체를 발견하였다. 이 새로운 초전도체는 값이 싸고 사용이 용이한 액체질소를 사용한다는 점에서, 액체 헬륨의 사용이 불가피한 기존의 저온 초전도체와 구별하여 고온 초전도체라 부르며, 따라서 Chu 등의 발견은 초전도체의 실용화에 획기적인 전기를

마련하였다. 또한 1988년 Maeda 등[2]에 의하여 T_c 가 105K의 Bi-Sr-Ca-Cu-O계가 발견되었고 Sheng 등[3]에 의하여 전이온도가 125K인 Tl-Ba-Ca-Cu-O계가 발견되는 등 초전도체의 실용화 가능성을 더욱 밝게 하고 있다.

많은 연구자들에 의해 고온초전도 산화물의 실용화에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔으며, 이러한 고온 초전도 산화물의 응용은 발전기, 전력저장, 송전 케이블 등의 전력시스템의 초전도체화와 자기부상열

차, 초고속 연산컴퓨터, 입자가속기, 초전도 선박 및 초감도 계측기 등의 산업 전반에 걸쳐 응용될 전망이다. 그러나, 고온 초전도체는 세라믹스이기 때문에 기계적 특성이 열악하여 실용화하는 데 많은 어려움이 있으며, 이러한 단점을 보완하기 위하여 Ag, Al 및 Fe 등의 물질을 소량 치환, 또는 첨가하여 특성을 보완하는 방법이 연구되고 있다[4-6].

고온 초전도 산화물은 Y계, Bi계 및 Tl계 등과 같이 다성분계 혼합물로 되어 있으며, 이의 제조방법은 여러가지가 있으나 현재 가장 널리 사용되고 있는 것은 고상반응법(solid state reaction method)이다[7, 8]. 이 방법은 혼합, 하소 및 소결 등의 반복 공정으로 이루어지는데, 원료 혼합은 아세톤이나 알코올 등의 유기용제를 분산매로 하여 ball-mill로 혼합하고, 소결성을 향상시키기 위하여 1~2mm ϕ 의 작은 지르코니아 보울을 사용하여 약 20~40시간 혼합한다. 이러한 기계적인 혼합 때문에 균일한 초미립자를 얻기 어렵다. 또한 공정변수의 복잡성 때문에 재연성이 좋지 않으며, Y계 및 Bi계에서 소량의 Ag, Al 및 Fe 등의 물질을 치환, 또는 첨가할 때 균일한 분포를 갖는 초전도체의 제조에 많은 어려움이 있다. 또한, 하소 과정에서 얻은 시료를 Al_2O_3 나 ZrO_2 로 기계적인 분쇄를 하기 때문에 1 μ m 이하의 미세한 분말 제조가 거의 불가능한 실정이다.

그러나 발화합성법[9-11]은 화학반응을 통한 액상 혼합이기 때문에 금속의 치환, 또는 첨가시 균일한 분포를 갖는 초전도체를 제조할 수 있는 장점이 있으며, 특히 발화반응을 통하여 1 μ m 이하의 미세한 분말을 제조할 수 있다[11].

따라서 본 연구에서는 고상반응법 보다 다성분 혼합이 용이하며 미세한 분말의 제조가 가능한 발화합성법으로 Y-Ba-Cu-O계 초전도체의 Cu를 Ag로 부분 치환하여 제조하였으며, 초전도 전이온도(Tc), 결정구조, 미세구조, 밀도 및 경도를 각각 측정하여 초전도 특성을 조사하였다. 이때 초전도 전이온도는 AC-4단자법을 사용하여 측정하였고, 결정구조와 미세구조는 XRD 및 SEM을 이용하여 각각 분석하였으며, Vickers경도 측정으로 치환에 따른 초전도 특성을 연구하였다.

2. 실험 및 측정방법

본 실험은 Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO 및 $AgNO_3$ 를 원료물

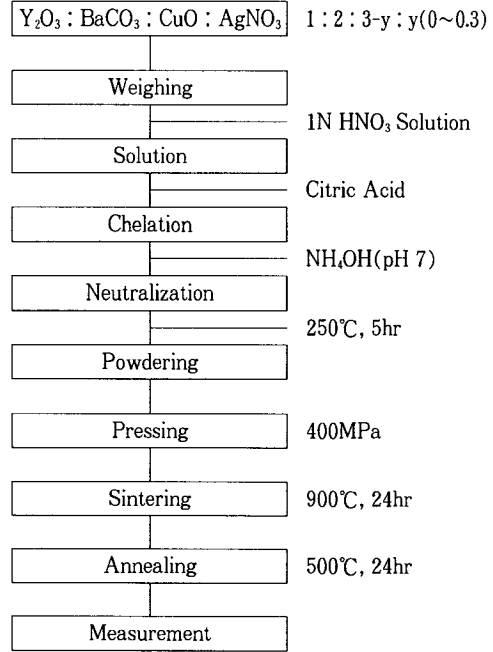


Fig. 1. Experimental procedure of pyrophoric synthetic method.

질로 사용하여 발화합성법으로 제조하였으며, 그 제조과정을 Fig. 1에 나타내었다. 각각의 원료물질을 양론비에 따라 칭량하여 1N의 질산용액에 녹인 후, 이 용액을 chelation시키기 위해 chelation 비로 구연산을 첨가하고, 암모니아수를 사용하여 pH 7로 중화시켰다. 이 용액을 건조기에서 250 $^{\circ}$ C로 약 4시간 동안 가열하여, 매우 낮은 밀도의 미세한 흑갈색의 분말을 얻었다. 위와 같은 방법으로 얻은 시료를 400MPa의 압력을 가하여 원판의 형태로 성형하였다. 이때 원판의 외경은 15.35mm, 두께는 약 1mm였다. 성형체를 900 $^{\circ}$ C에서 24시간 소결한 후, 서서히 온도를 낮추어 500 $^{\circ}$ C에서 24시간 산소 열처리한 다음 공기 중에서 냉각하였다.

Chelation 물질인 구연산은 -COOH기가 3개 존재하며, -COOH기에 H^+ 이온 대신에 Y^{3+} , Ba^{2+} 및 Cu^{2+} 이온이 결합한다. 이때 chelation 비는 금속 양이온의 상태에 따라 Y^{3+} 의 경우 구연산:이온의 비가 1:1, Ba^{2+} 및 Cu^{2+} 의 경우 2:3이 된다.

원료물질을 녹이는 질산과 중화시에 사용한 NH_4OH 가 반응하여 질산암모늄을 형성하는데, 이 질산암모늄은 다음과 같은 반응식으로 분해된다.

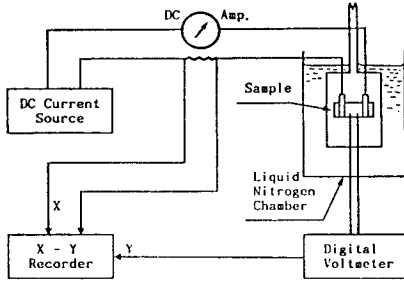
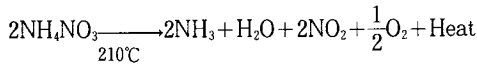


Fig. 2. Schematic diagram of resistivity measuring equipment by AC four probe method.



위와 같이 분해시에 생성되는 발생기 산소와 반응열 때문에 발화반응이 일어나는 것을 알 수 있다.

초전도체의 특성 중의 하나는 저항이 '0'이 된다는 점이다. 초전도 임계온도(T_c) 이하에서는 전기전도도가 무한대가 되므로, 이를 확인하기 위하여 시편의 온도를 액체질소 온도까지 서서히 내리면서 온도변화에 대한 전기저항을 측정하였다. 초전도체의 온도에 따른 전기저항을 측정하기 위하여 사용한 장치의 개략도는 Fig. 2와 같다. 시편에 흘러주는 교류전류의 전원으로 파형 발생기(function generator)를 사용하였으며 사용주파수는 100Hz이었다. 측정용 도선은 구리선을 사용하였으며 단자와 시편 사이에 발생하는 접촉저항을 감소하기 위하여 silver-paste를 이용하여 페인트 접촉을 하였으며 AC-4단자법을 이용하여 측정하였다.

소결시편의 결정구조 및 생성상을 확인하기 위하여 X-Ray 회절분석기(X-ray Diffractometer : Rigaku III/A type)로 조사하였으며, $Cu(K\alpha=1.5418\text{\AA})$ target를 사용하여 $10\sim 60^\circ$ 구간을 회절선 분석하였다. Tube Voltage와 Current는 각각 30kV와 20mA이었으며 $4^\circ/\text{min}$ 의 속도로 조사하였다.

열처리한 시편의 표면과 입자크기는 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope : Hitachi X-650형)으로 관찰하였고, 소결시킨 시료의 경도를 Vickers 경도 측정기로 분석하였다. 접촉하중은 100g중이며, peak load의 접촉시간은 15초로 하였다.

3. 결과 및 고찰

$YBa_2Cu_{3-y}Ag_yO_{7-x}$ 에서 y 를 0.15와 0.3으로 했을

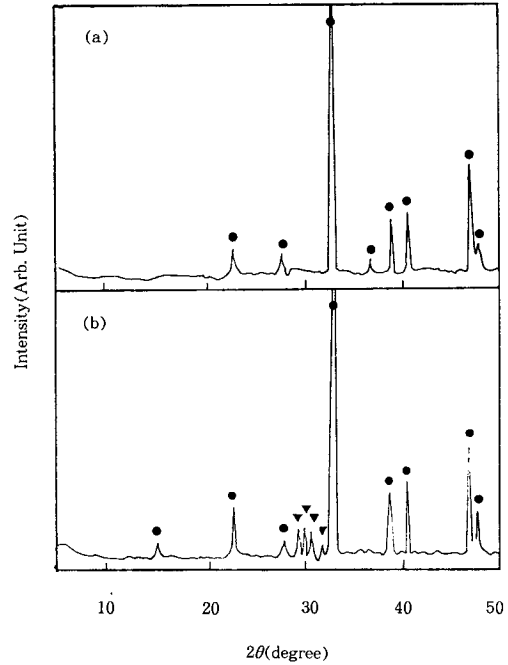


Fig. 3. The X-ray diffraction patterns of $YBa_2Cu_{3-y}Ag_yO_{7-x}$ Superconductors of (a) $y=0.15$, (b) $y=0.3$.

● : superconducting peaks, ▼ : impurity peaks.

때의 X-ray 회절곡선을 Fig. 3에 나타내었다. y 가 0.15일 때의 X-ray 회절 곡선은 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ peak를 나타내었다. 이것은 Ag를 0.15 이하로 소량 치환할 경우 초전도 특성에는 큰 변화가 없다는 것을 나타낸다. 그러나 y 가 0.3의 경우 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 초전도 상과 함께 제 2상으로서 Y_2BaCuO_5 , $BaCuO_2$ 및 $Y_2Cu_2O_5$ 등의 불순물 peak들이 나타나 초전도 특성에 변화가 일어났다. 이 결과로부터 Ag 소량 치환의 경우 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 초전도 특성을 갖지만 Ag양이 증가함에 따라 비초전도상이 증가하여 초전도 특성의 변화가 일어나는 것을 알 수 있다.

$YBa_2Cu_{3-y}Ag_yO_{7-x}$ 에서 Cu 대신 치환한 Ag의 양이 0-0.15까지 변화시켜 발화합성법으로 제조한 시편의 $T_{c,onset}$ 과 $T_{c,zero}$ 를 Fig. 4에 나타내었다. y 가 증가함에 따라 저항이 완전 영이 되는 온도인 $T_{c,zero}$ 는 $87K\sim 89K$ 로서 큰 변화를 보이지 않았다. 또한 저항이 급격히 떨어지는 온도인 $T_{c,onset}$ 도 Ag의 치환량에 따라 변화가 거의 없는 것을 알 수 있었다.

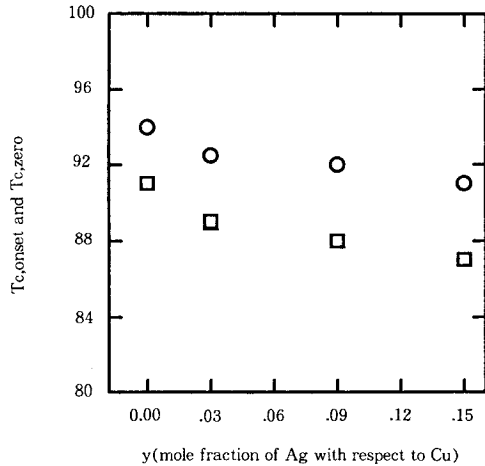


Fig. 4. $T_{c,onset}$ (○) and $T_{c,zero}$ (□) for various $YBa_2Cu_{3-y}Ag_yO_{7-x}$ Superconductors of different y ($y=0, 0.03, 0.09, \text{ and } 0.15$).

이것은 Fig. 3의 X-ray 회절곡선 결과 소량 치환인 경우 초전도 특성에 변화가 없기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 5는 $YBa_2Cu_{3-y}Ag_yO_{7-x}$ 에서 $y=0$, 즉 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 시료와 $y=0.3$ 만큼 치환한 시료의 SEM 사진을 나타내었다. Ag로 치환하지 않은 시료 보다 Ag로 치환한 시료가 치밀한 구조를 갖는 것을 알 수 있다. Ag의 치환시 Tc에는 약간의 감소가 있는 반면, Ag가 입계내에 침투하여 소결을 촉진시켜 더욱 치밀해지기 때문에[12] 초전도 특성의 하나인 임계 전류밀도에 큰 향상을 가져오리라 사료된다.

$YBa_2Cu_{3-y}Ag_yO_{7-x}$ 에서 y 를 0에서 0.3까지 변화시켰을 때, Fig. 5의 (b)에서와 같이 구조의 치밀화로 인한 밀도 변화를 Fig. 6에 나타내었다. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ bulk 초전도체의 이론밀도는 $6.2g/cm^3$ 이며, 일반적으로 고상반응법에 의해 제조한 Y계 초전도체는 $5.0g/cm^3$ 이하의 값을 나타내는 것으로 알려져 있다[12]. 그러나 본 연구의 경우, $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 초전도 시료의 밀도는 $5.1g/cm^3$ 로 나타났다. 이러한 밀도 증가는 본 연구에서 사용한 발화합성된 분말이 고상반응법에서의 분말보다 더 미세하고 소결성이 우수하기 때문에 일어난다고 여겨진다. 또한 그림과 같이 y 값이 증가함에 따라 밀도 또한 서서히 증가하였다. y 를 0.3으로 했을 때 밀도는 $5.5g/cm^3$ 이며 치환량에 따른 밀도 증가는 y 가 0.1 상승마다 약 $0.135g/cm^3$ 씩 증

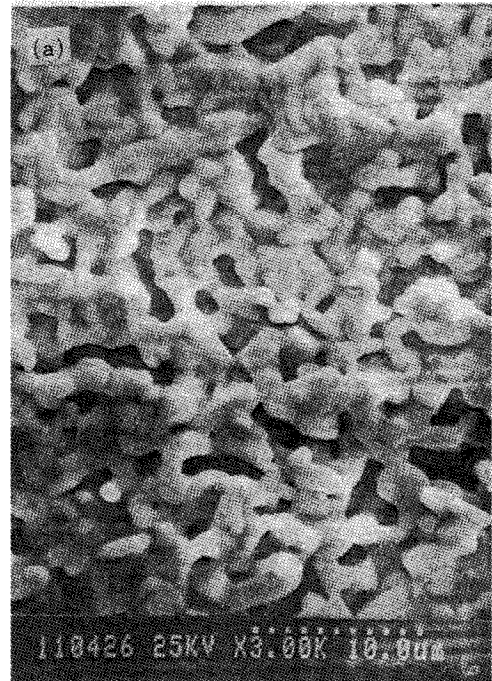


Fig. 5. Secondary electron image of $YBa_2Cu_{3-y}Ag_yO_{7-x}$ superconductors of (a) $y=0.0$; (b) $y=0.3$.

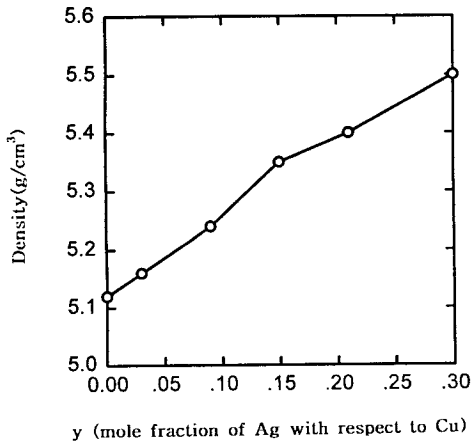


Fig. 6. Density of various $YBa_2Cu_{3-y}Ag_yO_{7-x}$ superconductors of different y ($y=0, 0.03, 0.09, 0.15, 0.21, \text{ and } 0.3$).

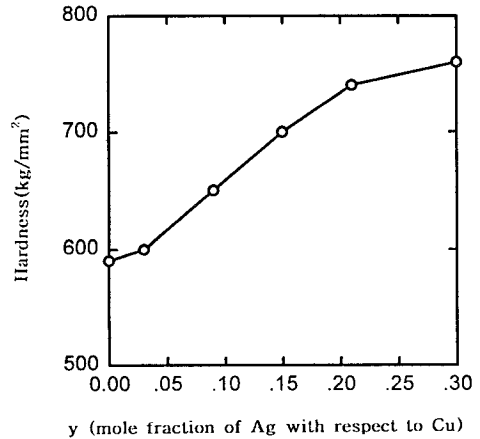


Fig. 7. Vickers hardness of various $YBa_2Cu_{3-y}Ag_yO_{7-x}$ superconductors of different y ($y=0, 0.03, 0.09, 0.15, 0.21, \text{ and } 0.3$).

가하였다. 이때 Ag는 치환량이 증가함에 따라 입계 내로의 침투량이 증가하여 결국 소결성의 향상을 가져와 밀도가 증가함을 알 수 있었다.

치환에 따른 $YBa_2Cu_{3-y}Ag_yO_{7-x}$ 의 경도 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 발화합성법으로 제조한 시료의 경도는 590kg/mm^2 으로서 고상반응법으로 제조한 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 에 대하여 보고된 550kg/mm^2 [13] 보다 상대적으로 크게 나타났다. 측정된 경도값은 Ag의 치환량이 증가함에 따라 증가하고 있으며 $y=0.3$ 에서 760kg/mm^2 을 나타내었다. 이것은 Ag가 입계내로 침투하여 경도를 보다 증가시키는 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 화학적인 합성방법인 발화합성법을 이용하여 $YBa_2Cu_{3-y}Ag_yO_{7-x}$ 고온 초전도체를 제조하였다. 모든 시료의 소결은 900°C 에서 24시간 동안 행하였고 열처리는 500°C 산소분위기에서 24시간 동안 실시하였다. 위와 같은 조건으로 제조한 시료의 초전도 특성을 조사하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Cu 대신 Ag의 치환량이 0.15까지 증가함에 따라 초전도 특성의 변화를 보이지 않았으며, 전이온도도 큰 변화를 보이지 않았다.

2) Cu 대신 Ag의 치환량이 0.3까지 증가함에 따라 매우 치밀한 시료를 얻을 수 있었으며 밀도와 경

도 또한 증가하였다. 이러한 밀도나 경도 증가는 빈약한 기계적 성질로 인하여 가공성이 용이하지 않는 고온 초전도체를 실용화하는 데 도움을 줄 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. C. W. Chu, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, and Y. Q. Wang, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 405(1987).
2. H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, and T. Asano, *Jpn. J. Appl. phys.*, **27**, L209(1988).
3. Z. Z. Sheng, A. M. Hermann, A. E. Ali, C. Almasan, J. Estrada, T. Datta, and R. J. Matson, *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 937(1988).
4. M. Eibschütz, M. E. Lines, Z. M. Tarascon, and P. Barboux, *Phys. Rev.*, **B38**, 2896 (1988).
5. E. T. Muromachi, Y. Uchida, and K. Kato, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, 2087(1987).
6. M. Eibschütz, M. E. Lines, W. M. Reiff, B. van Dover, J. V. Waszczak, S. Zahurak, and R. J. Felder, *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 1827 (1993).
7. G. Xiao, F. H. Streitz, A. Gavrin, Y. W. Du and C. L. Chien, *Phys. Rev.*, **B35**, 8782

- (1987).
8. E. T. Muromachi, Y. Uchida and K. Kato, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, 2087(1987).
 9. D. Bhattacharya, L. C. Pathak, S. K. Mishra, D. Sen, and K. L. Chopra, *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 2145(1990).
 10. Y. S. Kim, MS Thesis, Chonbuk National University (1993).
 11. Y. S. Kim, J. S. Park, and H. S. Shin, *Korea Chonbuk Nation Univ. (Research of Eng.)*, **24**, 149(1993).
 12. Y. S. Kim, J. S. Park, B. W. Chung, and H. S. Shin, *KJChE*, **12**, 563(1995).
 13. H. C. Ling and M. F. Yan, *J. Appl. Phys.*, **64**, 1307(1988).