

저 순도 BaCO₃ 분말을 사용한 YBa₂Cu₃O_{7-y} 초전도체의 합성

김찬중* · 박순동 · 최정숙 · 전병혁 · 문종백^a · 이상현^a · 성태현^b

한국원자력연구원 나노소재응용팀, ^a신문대학교 전자공학부,
^b한국전력연구원 초전도응용그룹

Synthesis of YBa₂Cu₃O_{7-y} Superconductor using a Low Purity BaCO₃ Powder

Chan-Joong Kim*, Soon-Dong Park, Jung-Suk Choi, Byung-Hyuk Jun,
Jong-Baik Moon^a, Sang Heon Lee^a, and Tae-Hyun Sung^b

Nuclear Material Technology Development Team, Korea Atomic Energy Research Institute,
Yusung-gu, Taejon, 306-600 Korea

^aDivision of Electronics Engineering, Sun Moon University,
100 Kalsan-ri, Tangjeong-myeon, Asan-si, Chungnam 336-840 Korea

^bSuperconductivity and Application Group of Korea Electric Powder Research Institute,
103-16, Munji-Dong, Yusung-gu, Taejon 305-380 Korea

(Received December 28, 2007; Accepted January 31, 2008)

Abstract YBa₂Cu₃O_{7-y} (123) powders were synthesized by the solid state reaction method using two different purity BaCO₃ powders (99.75% and 99.7% purity) and Y₂O₃ (99.9%) and CuO (99.9%) powders. The effect of BaCO₃ purity on the formation of a 123 phase and the superconducting properties were investigated. The mixtures of raw powders were calcined at temperature ranges of 800°C-880°C in air and finally made into a single grain samples by a melt processing with top seeding. It was found that a 123 phase was well formed at temperature above 870°C, but the purity effect on the 123 formation was negligible. The single-grain 123 samples prepared from the different BaCO₃ powders showed the same T_c value of 90.5 K and similar J_c values about 10⁴ A/cm² at 0 T and 77 K, and 10³ A/cm² at 2 T and 77 K. This result indicates that the low purity, cheap price BaCO₃ powder can be used as a raw material for the fabrication of single-grain, high-J_c superconducting levitator.

Keywords : Low grade barium carbonate, Solid state reaction, Powder synthesis, Rare-earth superconductor

1. 서 론

세라믹 고온 초전도체는 초전도 현상이 일어나는 온도가 77 K 이상이기 때문에¹⁾ 액체질소를 사용한 고효율 초전도기기의 제작의 장점이 있다. 하지만 세라믹 초전도체가 갖는 여러 문제점으로 인해 아직까지 실용화가 미진한 상태이다. 무엇보다도 고온 초전도체의 물리적인 특성이 응용에서 요구되는 물성을 만족하지 못하고 있다. 몇 가지 원인이 있겠지만, 주요

원인으로 층상구조에 기인하는 이방성 전류흐름²⁾, 결정입계의 약결합³⁾과 세라믹 초전도체의 취약한 기계적 특성을 주원인으로 들 수 있다. 그 중에서도 전류의 이방성 흐름이 재료 설계의 가장 큰 걸림돌이며, 이는 초전도체의 결정구조, 즉 원자의 배열과 관련이 있다. 산화물 초전도체에서 초전도 전류는 구리와 산소 층으로 흐르기 때문에 구리-산소 층이 조밀하게 연결된 a-b 면의 전자의 흐름이 a-c면보다 상대적으로 크다⁴⁾. 따라서 전류특성이 우수한 초전도체를 제

*Corresponding Author : [Tel : +82-42-868-8908; E-mail : cjkim2@kaeri.re.kr]

조하려면 결정입계가 없는 단결정형으로 제조하거나 결정입계를 일방향으로 배열시켜야 한다⁵⁾.

초전도에 관여하는 전자들은 쿠퍼(cooper)쌍을 이루어 동시에 이동하므로 쿠퍼쌍을 형성하는 간섭길이(coherency length)가 길수록 전자의 흐름이 용이하다. 불행하게도 고온 초전도체는 간섭길이 매우 짧아서⁶⁾ 전류의 흐름신상에 결정입계나 불순물과 같은 비초전도상이 놓이게 되면 전류의 흐름에 심각한 지장을 초래한다. 이런 원인으로 인해 초전도체의 원료로 사용되는 물질은 그 순도가 높아야 하며 저 순도의 원료를 사용할 경우 고 전류특성을 달성하기 어렵다.

세라믹 초전도체의 제조에는 주로 두 가지 방법이 이용되는데, 분말을 혼합하여 소결하는 고전적인 세라믹 분말야금공정과 분말성형체를 녹여서 초전도 결정이 특정 방향으로 성장하게 하는 용융결정성장법이 그것이다. 분말야금법으로 초전도체를 제조할 경우에는 소결조직에 결정입계가 많이 포함되므로 전류밀도(J_c)가 수 백 A/cm² 이하로 매우 낮다⁷⁾. 반면에 결정성장법으로 제조할 경우에는 전류흐름에 방해가 되는 고각입계의 생성이 억제되고, 자장을 고정할 수 있는 여러 종류의 결함이 결정내부에 생성되

기 때문에 수 만 A/cm²의 전류밀도를 달성할 수 있다⁵⁾. 또한 불순물이 개입된다면 결정성장 시에 결정으로부터 배출되므로 초전도체내로의 불순원소의 유입은 극도로 제한이 되거나, 일부 주입된 원소 자체가 불순원소에 의해 만들어지는 미세입자가 자장의 고정점으로 작동할 수도 있어 J_c 상승의 원인이 되기도 한다. 따라서 의도적으로 적당량의 불순물을 첨가하여 초전도체의 특성을 향상하려는 연구들이 많이 수행되어 왔다^{8,9)}.

본 연구에서는 초전도체의 생산단가를 낮추고자 저 순도와 고 순도 원료분말(순도99.75%와 99.9% BaCO₃)을 사용하여 YBa₂Cu₃O_{7-y} 초전도 분말을 제조하였고, 이 분말을 사용하여 종자결정성장법으로 초전도 자기부상 에너지 저장장치에 사용되는 단결정형 초전도 시편을 제작하였다. 합성조건의 최적화를 목적으로 원료물질의 순도가 초전도 상의 생성 및 초전도 특성에 미치는 영향에 대해 비교 검토하였다.

2. 실험방법

123 분말합성에 사용된 원료분말은 Y₂O₃, BaCO₃

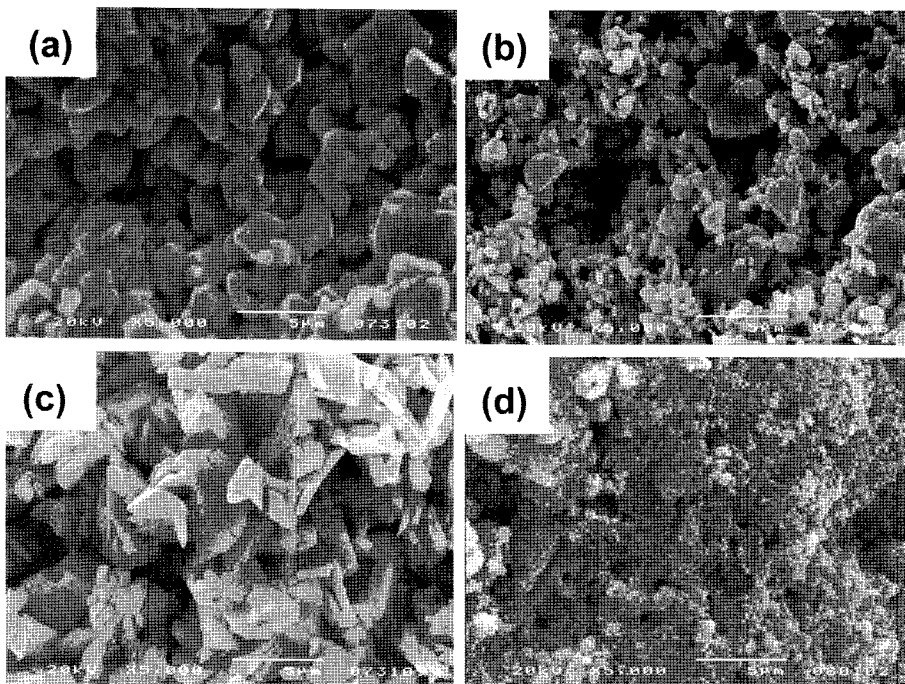


Fig. 1. SEM micrographs of raw powders used for the synthesis of a 123 powder: (a) 99.75% purity BaCO₃, (b) 99.9% BaCO₃, (c) 99.9% Y₂O₃ and (d) 99.9% CuO powder.

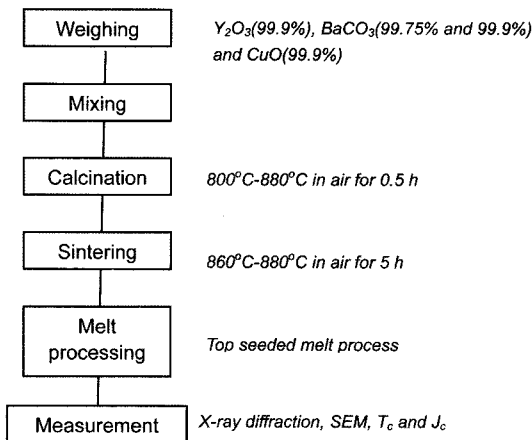
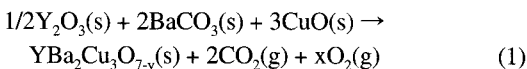


Fig. 2. Block diagram of experimental procedure.

과 CuO 분말이었으며, 실험변수는 $BaCO_3$ 분말의 순도였다. 저가의 중국산 저 순도 분말(99.75%)과 $BaCO_3$ (일본 고순도 화학, 99.9%) 고순도 분말을 선택하였고, 두 경우 모두 Y_2O_3 와 CuO 분말은 순도가 99.9%인 동일한 것을 사용하였다. 저 순도 $BaCO_3$ 분말의 불순물은 Sr_3 과 Ca이 각각 0.05%와 0.02%이고 철과 황, 염소와 수분이 포함되나 그 양은 무시할 정도로 적다. 99.9% 순도의 $BaCO_3$ 분말에도 불순물로 유사한 원소들이 포함되나 그 양은 저순도 분말에 비해 상대적으로 적다. 그림 1은 원료로 사용된 분말의 주사전자현미경 사진이다. 순도 99.75%인 $BaCO_3$ 분말은 입자크기가 3-5 μm 정도이며, 순도 99.9% $BaCO_3$ 분말은 큰 입자가 5 μm 이고 대부분의 입자는 1 μm 정도이다. 나머지 원료인 Y_2O_3 분말은 각진 형상으로 그 크기가 수 μm 이며 CuO는 1 μm 이하의 미세분말이었다. 전체적인 실험방법을 그림 2에 도식화하였다. 분말원료를 사용하여 $800^\circ C$ 온도이상에서 하소를 하면 식 (1)의 반응에 의해 초전도 상인 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 가 생성된다.



초전도 분말을 합성하고자 먼저 양이온의 비가 Y:Ba:Cu=1:2:3이 되도록 조성을 설정한 다음, 전체 중량이 100 g이 되도록 각 원료의 몰 분율을 결정하여 원료분말을 저울에서 칭량하였다. 이 경우 Y_2O_3 는 15.16 g, $BaCO_3$ 는 52.89 g, CuO는 31.97 g 이었다. 칭량된 분말은 건식혼합기를 사용하여 균일한

혼합이 이루어지도록 1 시간 동안 혼합하였다. 혼합된 분말을 알루미늄 도가니에 넣어 열처리로의 중앙에 위치시킨 후, 공기 중 $800^\circ C-880^\circ C$ 에서 하소하였다. 하소된 분말은 x선 회절 검사를 한 후 반응이 완전치 않을 경우, 다시 분쇄하고 온도를 높여 재 하소하는 방식으로 열처리를 수행하면서 하소온도에 대한 123 생성 정도를 분석하였다. 하소가 완료되어 단상의 초전도상의 형성이 확인되면 분말을 분쇄하여 소결용 분말로 사용하였다. 서로 다른 순도의 $BaCO_3$ 분말로 만든 123 각 분말 7g을 정량하여 직경 20 mm 실린더형 몰드에서 일축압축공정으로 가압하여 성형체를 만든 다음, 다시 수조에서 냉간가압하여 성형체의 밀도를 높였다. 냉간가압공정 전/후의 성형체의 직경과 높이는 각각 20 mm와 7 mm, 19.6 mm와 6.5 mm로 냉간가압으로 밀도가 증가하였음을 확인하였다. 제조된 성형체는 공기 중 $900^\circ C$ 에서 5 시간 소결하였다.

일방향성장된 초전도 시편을 제조하고자 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 와 결정구조는 같고 용융점이 높은 $Sm_{1.8}Ba_{2.4}Cu_{3.4}O_{7-y}$ 단결정 종자를 성형체의 상부면 중앙에 올려 놓고, 성형체의 하부에는 액상의 손실을 억제하고자 확산방치 Yb_2O_3 층을 깐 다음, MgO 단결정 위에 올려 놓고 용융열처리를 수행하였다. 적용된 열처리 공정은 부분용융상태에서 고상과 액상의 포징반응을 이용시켜 종자에서 커다란 하나의 123결정이 성장하도록 하는 공정으로, 자세한 열처리 스케줄은 다른 논문¹⁰⁾에 자세히 기술되어 있다. 결정성장 공정이 완료된 시편은 결정내부로의 원활한 산소주입을 위해 관상로에서 산소를 흘리면서 $450^\circ C-500^\circ C$ 온도에서 120 시간 동안 열처리하였다.

원료분말과 하소분말의 형상과 입도는 주사전자현미경을 관찰하였으며, 각 하소와 열처리 조건에서 생성된 상들은 구리 타겟을 사용한 X선 회절법으로 확인하였다. 시편의 초전도 온도(T_c)와 77K에서의 임계전류밀도 (J_c)는 SQUID magnetometer로 측정된 자화율 곡선으로부터 구하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 3(a)는 순도 99.75%인 $BaCO_3$ 를 사용하여 하소한 분말의 하소온도에 따른 X선 회절패턴이다. 각 온도에 대한 123 상의 생성은 $2\theta=32^\circ$ 부근의

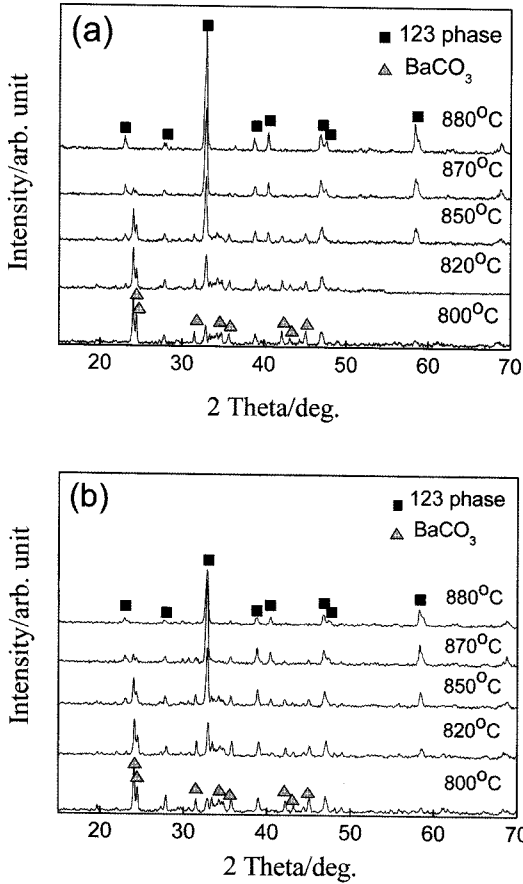


Fig. 3. XRD patterns as a function of a calcinations temperature of the powders calcined using (a) 99.75% BaCO₃ and (b) 99.9% BaCO₃ powder.

123 상의 주 회절선과 24° 부근의 BaCO₃ 주 회절선의 변화로 잘 알 수가 있다. 하소온도가 800°C의 경우에는 123 상의 생성은 아주 미미하다. 이 온도에서는 주 상은 미 반응한 원료의 상들이며 24° 부근에 발달된 BaCO₃ 회절선으로 확인이 가능하다. 하소온도가 상승하면 24° 부근의 BaCO₃ 주 회절선의 강도는 비례적으로 감소하고 32° 부근의 123 상의 회절선의 강도가 증가한다. 870°C에서 하소한 회절선의 경우에도 BaCO₃ 회절선이 관찰되지만 880°C에서는 거의 완전한 123 단상의 회절패턴을 볼 수 있다. 이 결과는 고전적인 고상반응법으로 짧은 시간 내에 단상의 123 상을 합성하려면 하소온도가 880°C 이상이 되어야 함을 보여준다. BaCO₃ 이 잔류하게 되면 탄소원자들이 입계에 존재하게 되어 초전도 특성을

떨어뜨릴 수 있으므로 탄소가 잔류하지 않도록 하소 조건을 잘 조절해야 한다. 그림 3(b)는 99.9% 순도의 BaCO₃ 분말을 원료로 사용하여 하소한 분말의 하소온도에 따른 X선패턴으로, 하소온도에 따른 123 상 생성 과정이 99.75% BaCO₃ 분말을 원료로 사용하여 실험을 하였을 때의 결과와 유사하다. 이는 BaCO₃의 순도가 123 상의 생성에 그다지 큰 영향을 주지 않음을 의미한다.

그림 4는 99.75% BaCO₃분말을 원료로 사용하여 하소한 분말의 주사전자현미경사진이다. 800°C에서 하소한 시편에서는 수 1 μm 크기의 작은 입자와 십 μm 크기의 agglomeration이 관찰된다. 그림 3의 X선 결과에서 이해한 바와 같이, 800°C 시편은 123 상의 생성이 아주 미약한 시편이다. 따라서 주사전미경상의 입자들은 대부분 원료분말이거나 원료분말들이 반응해서 형성한 중간상 입자들로 생각된다. 하소온도가 상승하면 큰 agglomeration 입자들은 감소하고 상대적으로 작은 크기의 입자들이 다량 생성된다. 그림 3의 X선회절 결과에서 알 수 있었듯이, 850°C 이상에서는 123 상이 주 생성상이다. 따라서 높은 하소온도에서 관찰되는 상대적으로 크기가 작고 균일하게 분포하는 입자들은 원료들간의 반응으로 생성된 123 상이라 할 수 있다. 880°C는 123 상이 100%인 온도로, 하소한 분말은 균일하게 분포하는 수 1 μm 크기의 입자들로 구성된다(그림 4(d)).

그림 5는 순도 99.9%인 BaCO₃ 분말을 원료로 사용하여 여러 온도에서 하소한 분말의 주사전자현미경사진이다. 저온인 800°C에서는 그림 4(a)와 마찬가지로 작은 입자들과 큰 agglomeration이 자주 관찰된다. 분말 크기가 그림 4(a)에서 관찰된 입자보다 작지만 형상은 비슷하다. 온도변화에 따른 123 상 생성과 관련된 입자의 형상변화에도 별 차이가 없다. 880°C에서 하소한 분말 역시 그림 3(d)와 같이 그 크기가 수 1 μm 정도의 입자들로 구성된다(그림 4(d)). 123 초전도 입자들은 각 구성원소의 고상반응에 의해 생성되며, 특히 BaCO₃가 BaO와 CO₂ 가스로 분해되면서 발생하는 잠열이 고상반응을 촉진하는 것으로 생각된다.

본 연구에서는 초전도체의 물성에 대한 원료분말의 순도의 영향을 조사하고자 서로 다른 순도의 BaCO₃ 분말로 합성한 123 분말을 사용하여 소결, 결정성장열처리와 산소열처리를 거쳐 그림 6과 같이

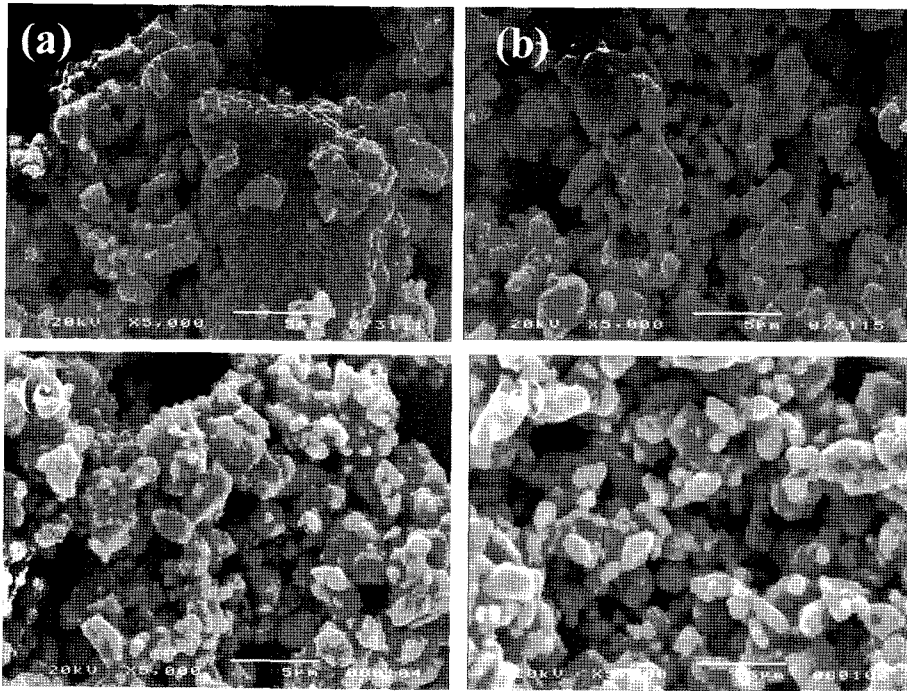


Fig. 4. SEM micrographs of the powders using 99.75% BaCO₃ calcined at various temperatures: (a) 800°C, (b) 820°C, (c) 850°C and (d) 880°C.

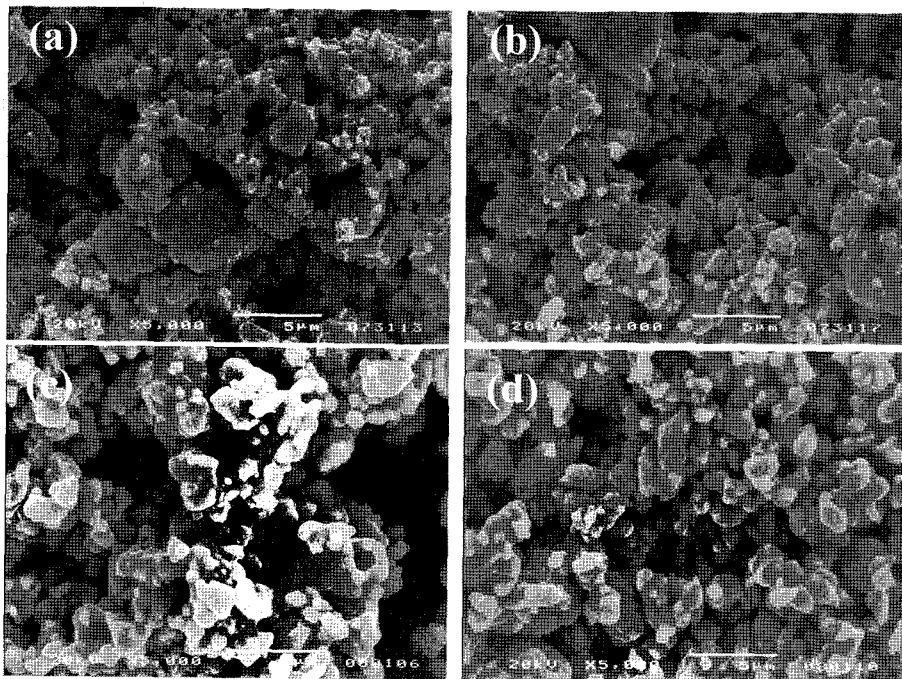


Fig. 5. SEM micrographs of the powders using 99.9% BaCO₃ calcined at various temperatures: (a) 800°C, (b) 820°C, (c) 850°C and (d) 880°C.

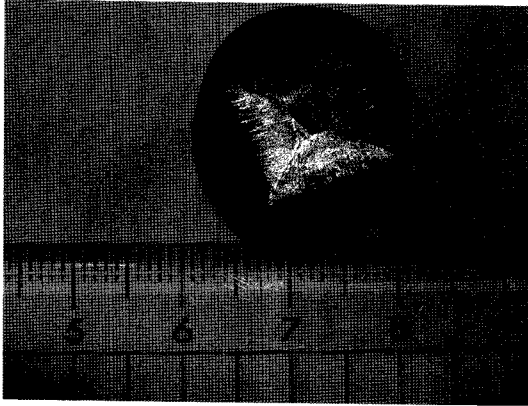


Fig. 6. Photo of a 123 sample melt-processed with top seeding.

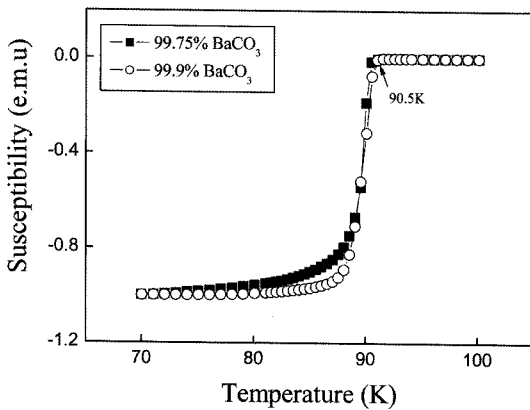


Fig. 7. Magnetic susceptibility as a function of a temperature of single-grain 123 samples prepared using 99.75% BaCO₃ and 99.9% BaCO₃ powders.

일방향으로 성장된 초전도체를 제작하였다. 시편의 상부표면에 성장된 결정으로부터 분리한 수 mm 길이의 시편에 대해 온도에 따른 자화율을 측정하였으며 그 결과가 그림 7이다. 자화율 곡선에서 측정값이 마이너스가 되는 부분이 초전도 현상이 시작되는 초전도 전이온도(T_c)이다. 측정결과에서 알 수 있듯이, 99.9% 순도와 99.75% 순도 BaCO₃ 분말을 사용한 시편 모두에서 T_c 가 90.5K로 동일하고 초전도 전이 폭이 매우 가파르다. 이와 같은 급격한 전이와 높은 T_c 는 123 상의 합성조건과 초전도특성을 부여하는 산소열처리 공정이 최적화되었을 때에 얻을 수 있는 값이다. 또한 두 시편의 T_c 가 같다는 것은 BaCO₃ 순도가 초전도체의 T_c 에 특별한 영향을 미치지 않음을 의미한다.

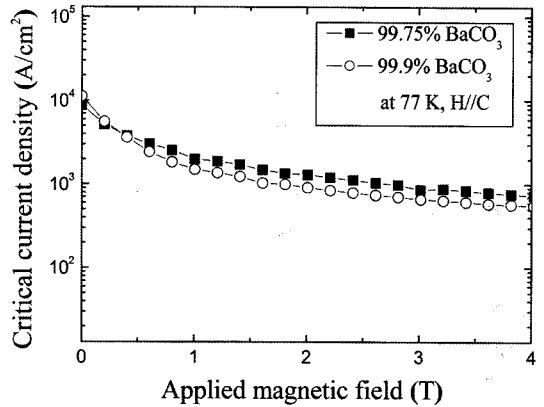


Fig. 8. Critical current density as a function of an applied magnetic field of single-grain 123 samples prepared using 99.75% BaCO₃ and 99.9% BaCO₃ powders.

동일한 시편에 대해 인가자장(H//c)에 따른 자화율 곡선을 측정해서 얻어진 값을 Bean model¹¹⁾을 사용하여 액체질소온도인 77 K에서 측정된 임계전류밀도(J_c) 값이 그림 8이다. 두 시편 모두 자장이 인가되지 않은 0 T에서는 J_c 값이 10⁴ A/cm²로 같다. 자장이 증가할수록 J_c 가 비례적으로 감소하는 일반적인 경향을 보이지만 자장에 대한 J_c 감소의 민감도는 그다지 크지 않아서 그 감소율이 매우 작다. 두 시편 모두 2 T의 자장에서도 J_c 가 10³ A/cm²로 매우 높다. 이는 용융공정으로 제조된 초전도체 내부에 강력한 플럭스 피닝위치로 작용한다고 알려진 쌍정, 전위, 적층 결함 등의 미소결함이 결정 내에 다량 포함되기 때문이다¹²⁾. J_c 를 비교하면, 99.75% BaCO₃을 사용해서 만든 시편의 J_c 가 99.9% BaCO₃를 사용해서 만든 시편의 J_c 보다 약간 높다. 이는 저 순도 원료 내에 있는 불순물입자들이 플럭스 피닝효과를 증대시킨 결과일 수 있지만 그 증가 정도가 매우 작은 것으로 보아 측정오차 범위 내에서 무시할 정도라고 생각된다.

4. 결 론

초전도 원료분말의 상용화 평가를 목적으로 원료를 Y₂O₃와 CuO는 동일한 것을, BaCO₃는 순도가 다른 분말(99.75%와 99.9%)을 사용하여 하소온도를 달리하여 초전도 분말을 합성하였다. 실험결과 BaCO₃ 분말의 순도에 관계없이 880°C 이상의 하소

온도에서 수 μm 크기의 단상의 123 초전도 분말을 얻을 수 있었다. 두 123 분말을 원료로 사용하여 제작한 소결체에 용융열처리공정을 적용하여 일방향으로 성장된 초전도체를 만들어 두 시료에 대한 최종 초전도 특성을 측정 한 결과, T_c 는 두 시편 모두 90.5K, J_c 는 자장이 결정의 c 축과 평행한 방향에 대해서, 0 T, 77 K에서 10^4 A/cm^2 , 2 T, 77K에서 10^3 A/cm^2 이었다. 두 시편간에 초전도 온도나 전류밀도 값이 특별한 차이가 관찰되지 않는데, 이는 BaCO_3 분말의 순도가 초전도 분말의 합성조건이나 단결정형 초전도체의 특성에 크게 영향을 주지 않음을 의미한다. 따라서 저가의 저 순도 BaCO_3 분말을 용융 공정으로 제작하는 고 자기부상 초전도 벌크의 원료로 사용이 가능할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 전력산업개발사업의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. M. K. Wu, J. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Meng, L. Gao, Z. J. Haung, U. Q. Wang, and C. W. Chu: Phys. Rev.

Lett., **58** (1987) 908.
 2. E. M. Gyorgy, R. B. van Dover, K. A. Jackson, L. F. Schneemeyer and J. V. Waszczak: Appl. Phys. Lett., **55** (1989) 283.
 3. J. W. Ekin, T. M. Larson, A. M. Hermann, Z. Z. Sheng, K. Togano and H. Kumakura: Physica C, **160** (1990) 489.
 4. A. R. Bishop, R. L. Martin, K. A. Müller and Z. Tesanovic: Z. Phys., **B76** (1989) 1908.
 5. 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** (1988) 2074.
 6. U. Welp, W. Kwok, G. W. Crabtree, K. G. Vandervoort and J. Z. Liu: Phys. Rev. Lett., (1989) 1908.
 7. J. W. Ekin, A. I. Braginski, A. J. Panson, M. A. Janocko, D. W. Capone II, N. Zaluzec, B. Flandermeyer, O. F. de Lima, M. Hong, J. Kwo and S. Liou: J. Appl. Phys., **62** (1987) 4821.
 8. C. J. Kim, K. B. Kim, S. C. Kwon, I. S. Chang and D. Y. Won: J. Mater. Sci. Lett., **11** (1992) 346.
 9. C. J. Kim, K. B. Kim, K. W. Lee, C. T. Lee, G. W. Hong, I. S. Chang and D. Y. Won: J. Mater. Lett., **11** (1991) 241.
 10. Y. A. Jee, C. J. Kim, T. H. Sung and G. W. Hong: Supercond. Sci. Technol., **13** (2000) 195.
 11. C. P. Bean: Phys. Rev. Lett., **8** (1962) 250.
 12. C. J. Kim and G. W. Hong, Supercond. Sci. Technol., **12** (1999) R27.