

Synthesis of Nano Size BaCeO₃ as an Effective Flux Pining Center for YBCO Superconductor

J. S. Youn^{a,b}, K. S. No^a, Y. H. Kim^a, B.-H. Jun^b, J. P. Lee^c, S. Y. Jung^c and C.-J. Kim^{*,b}

^a Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejeon, Korea

^b Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon, Korea

^c Korea Electric Power Research Institute, Daejeon, Korea

YBCO 초전도체의 효과적인 플럭스 피닝 센터로서의 나노 크기 BaCeO₃ 합성

윤재성^{a,b}, 노광수^a, 김영하^a, 전병혁^b, 이정필^c, 정세용^c, 김찬중^{*,b}

Abstract

In this work, nano size BaCeO₃, which is a possible flux pinning medium of melt processed YBa₂Cu₃O_x superconductor, was synthesized by the conventional solid state reaction method using powders. BaCO₃ and CeO₂ were mixed thoroughly using a ball milling for 24 hours and calcined at 1200 °C for 5 hours for the formation BaCeO₃ powder. The obtained BaCeO₃ powder was attrition milled at various milling times of 60 min, 120 min and 240 min. The BaCeO₃ powders of various milling times were mixed with YBa₂Cu₃O_x powder. Seed melt processed YBa₂Cu₃O_x-BaCeO₃ (15wt.%) superconductors were prepared and the superconducting properties were investigated. It was found that T_c of Y_{1.5}Ba₂Cu₃O_x samples was not significantly affected by BaCeO₃ addition, but J_c of samples was increased by BaCeO₃ addition. The J_c improvement by fine BaCeO₃ powder (120 min attrition-milled) was effective at low magnetic fields less than 2 T.

Keyword : YBCO, BaCeO₃, Flux pinning, Attrition milling, Critical current density.

1. 서론

초전도체는 일반 재료들과 달리 아직까지도 그 원인이 완벽하게 밝혀지지 않은 특수한 성질을

가지는 신소재이다. 현재 많은 연구 기관에서 이러한 특성을 실생활에 적용하기 위해 수많은 연구가 진행되고 있으며, 그 중 활발히 연구되고 있는 분야로는 고 자장 하에서 뛰어난 전자기적 특성을 갖는 초전체를 만드는 것이다. 초전도체 내로 들어오는 자속선이 움직이면 플럭스 클립 현상이 생겨 임계전류밀도 특성이 저하된다 [1].

*Corresponding author. Fax : +82 42 868 8275
e-mail : cjkim2@kaeri.re.kr

만약 초전도체내로 들어온 자속선을 움직이지 않도록 고정시켜 주면 플럭스 클립 현상으로 저하되는 임계전류밀도 (J_c) 특성을 향상시킬 수 있다 [1]. 재료 공학적 측면에서 특성을 향상시키기 위해, 자속선을 고정시키는 것으로 보고 되고 있는 적층 결합, 전위, 산소결핍 영역 등 나노 크기의 매우 작은 여러 결합에 관한 미세구조 연구들이 많이 이루어지고 있다 [2-5]. YBa₂Cu₃O_x (이하 Y123)내에 자속선을 효율적으로 고정시키기 위해 본래 존재하는 결합을 제어하는 연구[6,7]와 인위적으로 Y123 내로 결합을 첨가하여 제어하는 연구가 활발하게 진행 되고 있다 [8-11]. Y123 초전도체 벌크내에 존재하는 Y₂BaCuO₅ (이하 Y211) 입자는 공정 반응 과정 중 완벽하게 반응이 이루어지지 못해서 생성되는데, 이 Y211의 계면에 있는 많은 결합들은 초전도체 내에서 자속선을 고정시키는 역할을 하는 것으로 잘 알려져 있다 [2]. 만일 초전도체내에 초전도 영역과 자속선 고정점 영역의 면적이 동시에 넓으면 초전도체의 특성이 향상 될 것은 쉽게 예상할 수 있다. 이러한 가정을 기초로 한 이차상의 크기를 미세화하여 표면적이 넓은 자속선 고정점을 갖는 초전도체를 만들기 위해 많은 연구들이 진행 되고 있다 [12-15]. 첨가물 중 CeO₂를 넣어주면 Y211의 크기가 미세화되고 J_c 값이 향상 된다고 보고 되고 있고 [6], 이때 BaCeO₃가 생성물로 생기게 되며, 이 또한 자속선 고정점 역할을 한다고 알려져 있다 [16, 18]. 또한 CeO₂ 대신 BaCeO₃를 직접 첨가하면 CeO₂ 첨가 시와 유사하게 Y211 입자 크기가 작아지고 J_c 값이 향상된다고 보고되고 있다 [16-18].

본 연구에서는 초전도체 내에서 BaCeO₃의 반응성을 높이고 표면적을 넓히기 위해, 어트리션 밀링을 이용하여 그 크기를 나노 크기로 미세화시키는 연구를 수행하였으며, 이를 상부 종자 용융 성장법으로 제조한 Y_{1.5}Ba₂Cu₃O_x (이하 Y1.5) 초전도체에 첨가시켜 그 특성을 분석하였다

2. 실험 방법

BaCO₃와 CeO₂를 에탄올과 함께 24 시간 동안

볼밀링 하여 완전히 섞어 준 후 건조기에 넣어서 에탄올을 증발시켜 주었다. 이 혼합분말을 열처리로안에서 최적의 합성 온도를 찾기 위해 900°C, 1000°C 그리고 1200°C에서 각각 5 시간 동안 열처리 하여 BaCeO₃ 분말을 만들었다. 이 분말의 밀링 시간에 따른 입자 크기 변화를 알아보기 위해 어트리션 밀링기에 넣고 60 분, 120 분 그리고 240 분 동안 250 rpm의 속도로 미세 분쇄하였다. 이때 사용한 지르코늄 볼은 직경이 1mm 크기이다. 어트리션 밀링을 해준 혼합용액을 공기중과 진공 중에서 각각 건조한 분말을 X-ray 회절 기기 (X-ray Diffraction: XRD)와 주사 전자 현미경 (Scanning Electron Microscope: SEM)을 이용하여 BaCeO₃가 단일상 합성이 되었는지 분석하고, 입자의 모양과 크기를 관찰하였다. 이렇게 만들어진 나노 크기 BaCeO₃를 Y1.5 (Y123 + 0.25mol.% Y₂O₃)와 15wt.% 혼합 후 에탄올 용매에 넣어 24 시간 동안 볼밀링하여 완전히 섞어 준 후, 진공 중에서 건조하였다. 혼합분말을 일축 가압하여 성형체를 만든 후, 열처리 하였다. 초전도체는 종자 결정 성장 [19-21]을 이용하여 단결정 형태로 제작하였다. 박스 로에서 초전도 성형체를 위치시킨 후 1040°C까지 온도를 올려 준 용융상태로 만들고, 공정온도인 1020°C에서 1°C/hour로 975°C까지 내려준 후, 100시간 동안 유지시켜 주었다. 단결정 초전도체의 임계온도 (T_c)와 임계전류밀도 (J_c)를 Magnetic Property Measurement System (MPMS)를 이용하여 측정하였다

3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)는 BaCeO₃ 합성을 위한 최적의 하소 온도를 찾기 위해 온도를 900°C, 1000°C, 1200°C로 변화시켜 합성한 분말의 XRD의 회절 패턴이다. 그림에서 볼 수 있듯이 하소 온도가 비교적 낮은 900°C에서는 BaCeO₃ 외에 BaCO₃ 피크가 나타나고 있고, 1000°C와 1200°C에서는 BaCeO₃ 피크만이 관찰되었다. 1200°C에서 하소한 시편의 피크가 1000°C에서의 것 보다 BaCeO₃ 회절 강도가 높은 것으로 보아 1200°C에서 단상의 BaCeO₃ 분

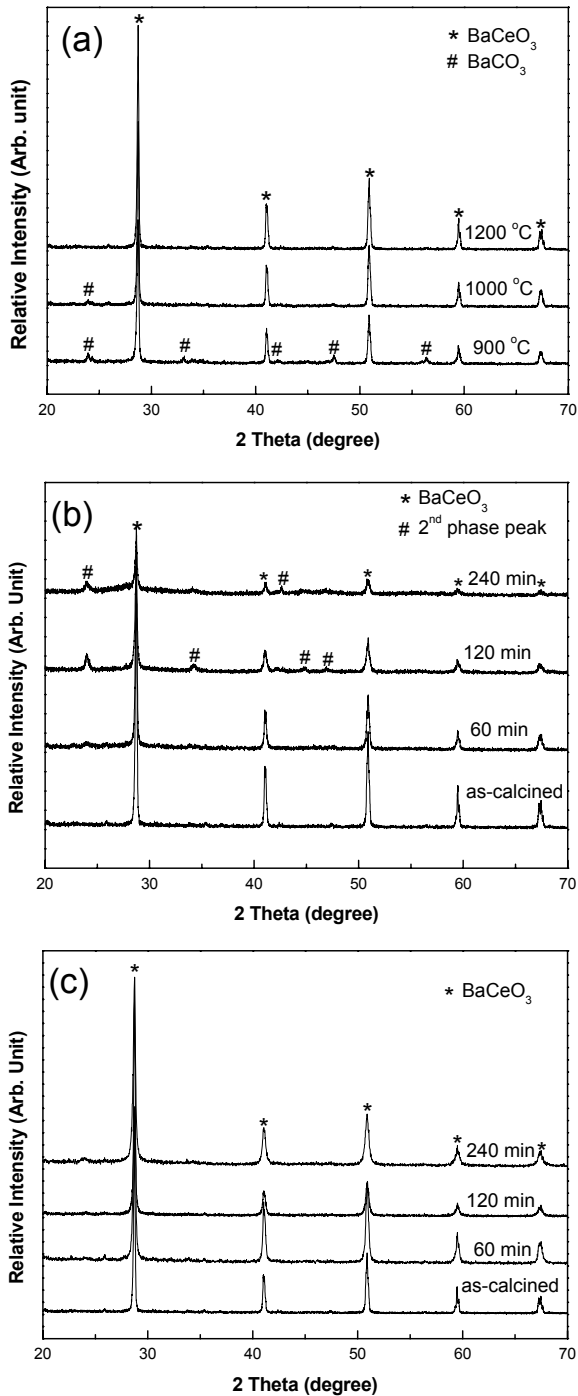


Fig. 1. Powder XRD patterns of (a) calcined BaCeO_3 at the 900 °C, 1000 °C and 1200 °C, respectively, (b) attrition-milled BaCeO_3 , dried in air and (c) attrition-milled BaCeO_3 , dried in a vacuum.

말이 만들어짐을 확인할 수 있었다.

Fig. 1(b)와 (c)에서는 어트리션 밀링 한 BaCeO_3 분말을 공기 중에서도와 진공 중에서 건조 했을 때의 XRD 피크를 비교 해보았다. 공기 중에서 건조시켜 주었을 경우에는 밀링 시간과 관계 없이 모든 분말에서 BaCeO_3 피크 외에도 수많은 2 차상 피크들이 관찰되나 진공 중에서 건조한 모든 시편에서는 2차상 피크를 찾아 볼 수 없다.

그 이유로, 어트리션 밀링을 해줄 경우 입자의 크기가 매우 작아지면서 분말의 표면적이 커지게 되고, 이로 인해 공기중의 기체 또는 증발하는 에탄올 기체등과 쉽게 반응함에 의한 오염을 생각할 수 있다. 그래서 주위의 오염 원인들이 제거된, 진공 중에서 건조한 경우에는 Fig. 1(c)에서처럼 BaCeO_3 피크만이 깨끗하게 나타난다.

Fig. 2는 어트리션 밀링한 분말의 SEM 사진이다. Fig. 2의 하소한 분말 사진에서는 입자의 본래 결정 모양이 잘 나타나고 있고 입자들끼리 서로 응집 되어진 모습을 볼 수 있다. 하지만 밀링을 한 입자의 경우는 본래 결정 모양의 입자뿐만 아니라 모양이 불분명한 입자가 관찰 된다. 이는 어트리션 밀링 시간을 증가시킴에 따라 본래 결정 모양의 입자들이 부수어지기 때문으로 여겨진다. SEM 상에서 본래 결정 모양 입자의 크기는 약 수백 nm, 미세해진 입자의 크기는 약 수십 nm 이

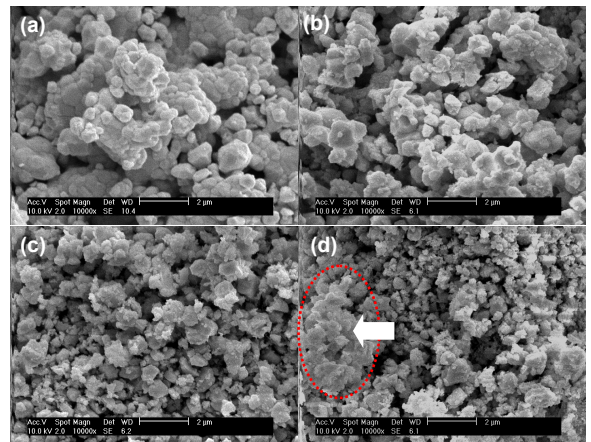


Fig. 2. SEM images of BaCeO_3 ; (a) as-calcined, (b) attrition-milled for 60 min, (c) attrition-milled for 120 min and (d) attrition-milled for 240 min.



Fig. 3. Top view of Y1.5 sample with 15wt.% of BaCeO₃ addition.

다. 어트리션 밀링 시간이 120분까지 증가하여도 입자들이 분리된 상태로 존재하지만 240 분 밀링 한 분말에서는 다시 미세한 입자들이 서로 뭉치게 된다. (Fig. 2(d)에서 화살표로 표시한 부분)

Fig. 3은 종자 결정 성장법으로 제조한 (Y1.5 + 15wt.% BaCeO₃) 시편의 결정 성장 후 시편의 상부 사진이다. 그림에서 보는 바와 같이 시편의 중앙 종자부터 Y123 결정이 잘 성장한 것을 알 수 있다. 각 시편의 상부 표면에서 약 2x2x3 mm³ 크기의 시편을 채취하여 산소 열처리 (450 °C, 50 h + 500°C, 50 h)를 한 후 초전도 특성을 조사하였으며 그 결과가 Fig. 4이다.

Fig. 4에서는 15wt.% BaCeO₃를 첨가해서 종자 결정성장법으로 만든 YBCO 단결정 초전도체의 온도-자화율 곡선과 임계전류밀도-자장곡선이다. BaCeO₃를 첨가하지 않은 시편의 T_c는 92K이었고, BaCeO₃를 첨가한 시편의 T_c는 밀링 시간 0 분, 60 분, 240 분 모두 동일하게 91K, 120 분에서는 91.5K으로써 BaCeO₃를 첨가하지 않은 시편과 비교해서 약간 낮아 지는 현상을 볼 수 있었다. T_c 값이 약간 저하된 것은 Y와 같은 희토류 원소인 Ce이 Y자리에 치환되었을 가능성이 있기 때문이다. BaCeO₃ 첨가시 2 T 이하의 저자장 하에서는 J_c가 향상됨을 볼 수 있으며 2 T 부근에서 J_c 값

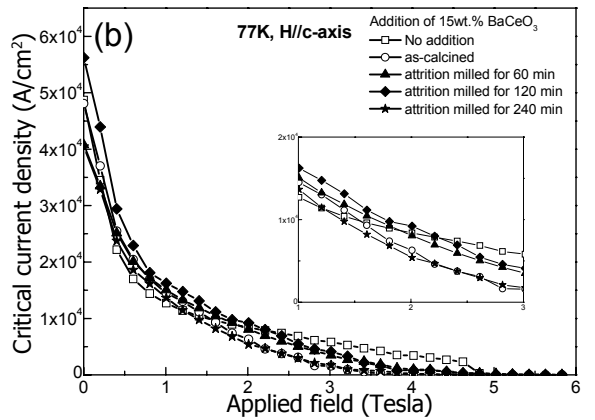
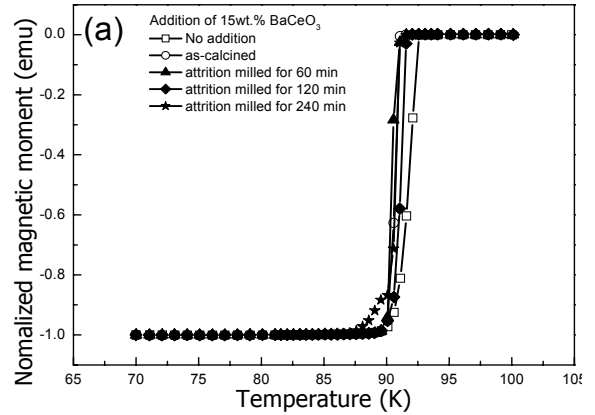


Fig. 4. (a) Critical temperature and (b) critical current density of YBCO superconductor with 15wt% BaCeO₃ addition.

이 역전이 되는 cross-over가 나타난다. 이 결과는 BaCeO₃ 첨가가 저자장 하에서의 자속선 고정 효과가 있음을 의미한다. 어트리션 밀링 이용한 BaCeO₃의 크기 효과 측면에서 분석하여 보았을 때, 120 분 동안 밀링 분쇄시켜준 BaCeO₃ 분말을 첨가시켜준 경우에서 가장 좋은 J_c값을 얻을 수 있었는데, 이는 이 조건에서 얻은 BaCeO₃ 분말이 미세하고 응집 정도가 적기 때문인 것으로 사료 된다.

4. 결론

BaCeO₃는 1200°C의 높은 온도에서 2차상이 없

는 양질의 분말을 합성하였다. 이 분말을 어트리션 밀링 할 경우, 입자 크기가 매우 미세화 되어, 입자의 표면적이 매우 커져서 공기 중에서 쉽게 오염 되는 것이 관찰되었다. 오염원이 제거된 진공 중에서는 오염되지 않은 단상의 나노 크기 BaCeO₃ 분말을 얻을 수 있었다. SEM 분석 결과 어트리션 밀링 시간이 증가할수록 입자의 미세화 효과가 큼을 알 수 있었다. 분쇄된 입자의 크기는 수십 nm 인 것을 확인 할 수 있었다. 초전도 특성에서는 Y1.5 초전도체에 15wt.% BaCeO₃를 넣어준 경우, T_c 값은 큰 변화가 없었지만, 약 2 T까지는 자속선 고정효과가 있어서 J_c 특성이 향상되었다. 어트리션 밀링을 이용한 BaCeO₃의 크기 효과를 비교해 보았을 때 120 분 동안 분쇄시켜 준 BaCeO₃를 넣어준 경우에서 가장 좋은 초전도 특성을 얻을 수 있었다.

감사의 글

이 연구는 전력산업연구개발사업 (ETEP) (R-2005-1-393), 한국과학재단 (KOSEF) (No. R01-2007-000-10953-0) 지원으로 연구되었습니다.

References

- [1] G. Krabbes, G. Fuchs, W.-R. Canders, H. May, R. Palka, High Temperature Superconductor Bulk Materials, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGAA, Weinheim, 2006, pp. 86-90.
- [2] G. Krabbes, G. Fuchs, W.-R. Canders, H. May, R. Palka, High Temperature Superconductor Bulk Materials, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGAA, Weinheim, 2006, 67-74.
- [3] Z. L. Wang, A. Goyal, D. M. Kroeger, Phys. Rev. B 47, (1993) 5373.
- [4] M. Ullrich, D. Müller, W. Mexner, M. Steins, K. Heinemann, H. C. Freyhardt, Phys. Rev. B 48 (1993) 7513.
- [5] A. F. Marshall, K. Char, R. W. Barton, A. Kapitulnik, S. S. Laderman, J. Mater. Res., 5 (1990) 2049.
- [6] C.-J. Kim, H.-W. Park, K.-B. Kim, G.-W. Hong, Supercond. Sci. Technol., 8 (1995) 652.
- [7] P. Diko, C. Wende, D. Litzkendorf, T. Klupsch, W. Gawalek, Supercond. Sci. Technol., 11 (1998) 49.
- [8] J. C. L. Chow, H.-T. Leung, W. Lo, D. A. Cardwell, Supercond. Sci. Technol., 11 (1998) 369.
- [9] N. Ogawa, I. Hirabayashi, S. Tanaka, Physica C, 177 (1991) 101.
- [10] C.-J. Kim, K.-B. Kim, D.-Y. Won, H.-C. Moon, D.-S. Suhr, S.-H. Lai, P.J. McGinn, J. Mater. Res., 9 (1994) 1952.
- [11] S. K. Chen, L. Zhou, K. G. Wang, X. Z. Wu, P. X. Zhang, Y. Feng, Physica C, 366 (2003) 190.
- [12] C.-J. Kim, H.-W. Park, K.-B. Kim, K.-W. Lee, G.-W. Hong, Jpn. J. Appl. Phys., 34 (1995) L671.
- [13] F. Sandiumenge, S. Pinol, X. Obradors, E. Snoeck, C. Roucau, Phys. Rev. B, 50 (1994) 7032.
- [14] K. B. Alexander, A. Goyal, D. M. Kroeger, V. Selvamanickam, K. Salma, Phys. Rev. B, 45 (1992) 5622.
- [15] A. Zanota, E.P. Kvam, D. Balkin, P.J. McGinn, J. Appl. Phys. Lett., 62 (1993) 2722.
- [16] C.-J. Kim, N. Qadir, A. Mahmood, Y.-H. Han, T.-H. Sung, Physica C, 463 (2007) 344.
- [17] C.-J. Kim, G.-W. Hong, S.-J. L. Kang, J. Mater. Res., 14 (1999) 1707.
- [18] S. Nariki, N. Sakai, M. Murakami, I. Hirabayashi, Physica C, 426 (2005) 602T.
- [19] S. Jin, T. H. Tiefel, R. C. Sherwood, M. E. van Dover, G. W. Kammlott, R. A. Fastnacht, H. D. Keith, Appl. Phys. Lett. 52 (1988) 2074.
- [20] S. Marinell, J. Wang, I. Monot, M. P. Delamare, J. Provost, G. Desgardin. Supercond. Sci. Technol., 10 (1997) 147.
- [21] Y. A. Jee, G.-W. Hong, C.-J. Kim, T.-H. Sung, Supercond. Sci. Technol., 11 (1998) 650.