

착체중합법에 의한 (Y,Sm)BCO 분말합성과 단결정 제조

Synthesis of (Y,Sm)BCO powder and Fabrication of a single crystal using Polymeric Complex Method

안재원, 최희락, 한영희, 한상철, 정년호, 박병삼, 성태현

(Jae-Weon Ahn, Hee-Rock Choi, Young-Hee Han, Sang-Chul Han, Nyeon-Ho Jeong, Byung-Sam Park, Tea-Hyun Sung)

Abstract

We synthesize a (Y,Sm)BCO(its composition is (Y/Sm)123+0.4Y/Sm211) +1wt%CeO₂) powders using polymeric complex method. (Y,Sm)BCO powders are prepared as heated at 900°C. For measurement of this characterization, We measure XRD and SEM. We use TSMG method for fabrication of (Y,Sm)BCO single crystal. The manufactured YBCO single crystal is measured by a magnetic distribution device using 0.5 Tesla magnet. As the result of this measurement, we find that a trapped magnet fields are 550 Gauss.

Key Words : (Y,Sm)BCO powder, synthesis, Polymeric Complex Method, single crystal

1. 서 론

YBa₂Cu₃O_{7-δ}(Y-123)는 임계전이 온도가 77K 이상인 고온 초전도체이다.

YBa₂Cu₃O_{7-δ}(Y-123)는 초전도 물성이 낮기 때문에 인위적으로 pinning center를 부여함으로써 초전도 특성을 향상시키는 다양한 방법들이 연구되고 있다. 이 중에서 가장 많이 사용되는 것으로 Y₂BaCuO₅(Y-211) 입자를 첨가하는 방법이 연구되고 있다.[1]. 뿐만 아니라 단결정 제조시 Y₂BaCuO₅(Y-211)가 YBa₂Cu₃O_{7-δ}(Y-123)의 matrix 내에서 미세하게 존재하도록 미량의 CeO₂[2], SnO₂[3], Pt[4] 등을 첨가시킨다. 또한 YBa₂Cu₃O_{7-δ}(Y-123)의 matrix 내에 stress-field[4-6]를 부여하여 높은 초전도 물성을 얻은 연구 결과들이 있다.

본 연구에서는 Y₂BaCuO₅(Y-211)를 첨가할 뿐만 아니라 YBa₂Cu₃O_{7-δ}(Y-123)의 matrix 내에 stress-field를 인위적으로 주어 기존의 초전도 물성을 개선하고자 하는데 목적으로 하였다.

본 연구에서는 Y의 일부를 Sm으로 치환하였다. 치환된 조성을 착체중합법에 의해 Y/Sm123와 0.4Y/Sm211의 혼합 조성인 (Y,Sm)_{1.8}Ba_{2.4}Cu_{3.4}O_x를 합성하였다. 본 연구에서 이용한 분말합성법은 착체중합법(Polymeric Complex Method)이며, 합성한 분말을 TSMG법으로 (Y, Sm)BCO 초전도 단결정을 제조하여 그 초전도 특성을 관찰하였다.

착체중합법은 일정한 유기용매에 금속이온을 착체시켜 졸상 상태에서 겔 상태를 거치지 않고 전구체를 얻는 방법을 말하며, 유기용매는 Ethylene Glycol를 사용하였다. 이는 다성분계의 산화물 분말 제조시 다양한 금속이온을 균일하게 혼합할 수 있는 장점을 가지고 있다.

한전 전력연구원
(대전광역시 유성구 문지동)
E-mail : dkswodnjs@orgio.net

2. 실험 방법

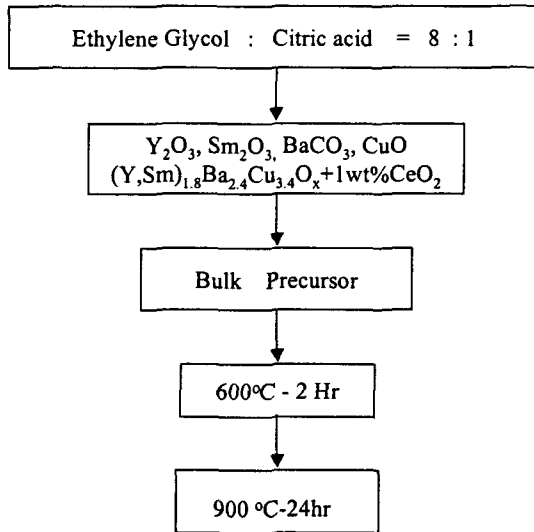


그림 1. 착체중합법을 이용한 (Y,Sm)BCO 분말 제조 공정

Fig. 1. Synthesis of (Y,Sm)BCO powder using Polymeric Complex method.

Fig 1은 착체중합법에 의한 (Y, Sm)BCO 분말을 제조하는 공정이다. 착체중합시 용매제는 Ethylene Glycol을 사용하였고, 금속이온과 쉽게 착체가 될 수 있도록 하기 위해 Citric Acid를 이용하였다. 본 연구에서는 Ethylene Glycol과 Citric Acid의 몰비를 8:1로서 혼합하였고, 120°C의 일정한 온도에서 가열하면서 magnetic bar로 교반시켰다. Ethylene Glycol 속의 Citric Acid가 완전히 용해되어지면 투명하게 되어진다. 투명한 용액속에 (Y, Sm)_{1.8}Ba_{2.4}Cu_{3.4}O_x (0.8YBCO + 0.2SmBCO)의 조성에 맞게 Y₂O₃, Sm₂O₃, BaCO₃, CuO 분말을 순서대로 첨가하였다. 또, 초전도 단결정을 제조할 때에 Y/Sm211의 입자의 크기를 제어하기 위해 1 wt%의 CeO₂를 첨가하였다. 순서대로 첨가하는 이유는 용해과정에서 침전으로 인한 분말의 조성이 불균일하게 되는 것을 제거하기 위해서이다. 초기 분말을 첨가한 후, 140°C의 일정한 온도로 가열과 교반을 하여 주면 갈색으로 변색이 되며, 다시 검은색의 polymerization이 되어진다. 이것을 마노유발로 분쇄하고 600°C에서 2시간동안 열처리를 하면 미세한 전구체가 되어진다. 600°C에서 열처리하는 것은 polymerization 되어진

덩어리 전구체에 남아있는 잔류 유기물을 제거하기 위해서이다. 이런 전구체를 다시 마노유발로 분쇄하여 남아있는 유기물을 분리시켰다. 이 유기물들은 하소과정에서 제거되며 분말합성에는 영향을 미치지 않는다. 균일한 조성을 갖는 전구체를 900°C에서 24시간동안 열처리를 함으로서 분말을 합성할 수 있었다. 합성된 분말을 XRD와 SEM으로 관찰하였다.

착체중합법으로 합성된 분말을 이용하여 (Y,Sm)BCO 초전도 단결정을 제조하였다. 초전도 단결정을 제조할 때에 TSMG(Top Seeded Melt Growth)으로 결정을 성장시켰고, 430°C에서 산소열처리를 하였다.

3. 결과 및 고찰

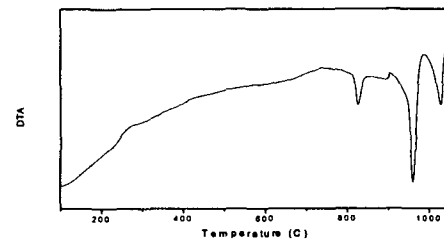
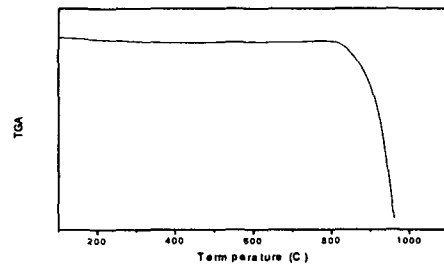


그림 2. 대기중에서 착체중합법에 의해 제조된 전구체에 대한 TGA(A)와 DTA(B)

Fig. 2. TGA(A) and DTA(B) for the precursor using Polymeric Complex Method in an air atmosphere.

Fig. 2는 TG-DTA 데이터이다. 600°C에서 2시간동안 열처리를 한 (Y,Sm)BCO 전구체로 TG-DTA를 측정하였다. TGA의 데이터를 관찰하여 보면, 약 820°C에서 중량감소가 급격히 일어나고 있다는 것을

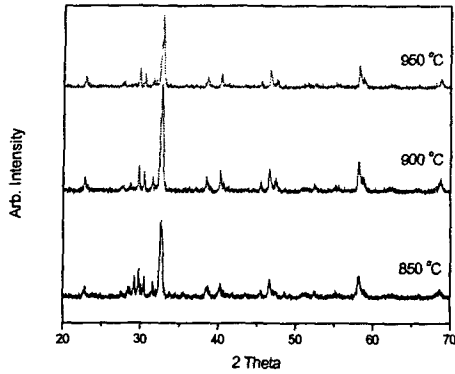


그림 4 850, 900, 950°C에서 열처리한 (Y,Sm)BCO 분말에 대한 XRD 패턴
 Fig. 4 XRD pattern of (Y,Sm)BCO powders heat-treated at 850, 900 and 950°C.

알 수 있다. 그리고 중량감소는 약 950°C까지 중량 감소가 일어나고 있으며, 전체 량 감소율은 6.98%였다. 이것은 약 820°C 이상의 온도에서는 BaCO₃의 탄산염 분해가 일어나기 때문이라고 생각되어진다. DTA 데이터에서는 825°C, 890°C, 945°C 그리고 1030°C의 흡열반응이 존재한다는 것을 관찰할 수 있다. 이런 흡열반응을 관찰하기 위해 XRD를 측정하였다.

Fig.3는 Fig.2의 DTA 데이터를 근거로 열처리를 한 후, 결정상을 관찰하기 위해 측정한 XRD 데이터들이다. 900°C에서 24시간동안 열처리를 한 후 (Y,Sm)BCO의 XRD 패턴을 분석하기 위해 JCPDS card중 Y123(38-1433)와 Sm123(39-1413)를 비교하였다. Y123, Sm123 그리고 900°C 열처리를 한 분말에서의 main peak는 각각 $2\theta=32.842, 32.612, 32.81$ 이었다. (Y,Sm)BCO의 패턴이 차이를 보이는 것은 lattice-stress[6]에 의한 것으로 생각되어진다. 850°C에서의 XRD 결과는 900°C에서 같이 (Y,Sm)BCO의 XRD 패턴을 가지고 있지만 Y₂O₃($2\theta=29.317$), YBa₆Cu₃O₁₁($2\theta=31.84$) 등의 결정상이 포함되어 있었다. 950°C에서의 패턴들은 900°C에서 열처리한 (Y,Sm)BCO 분말과 유사하였다.

Fig. 5는 착체중합법으로 합성한 (Y,Sm)BCO의

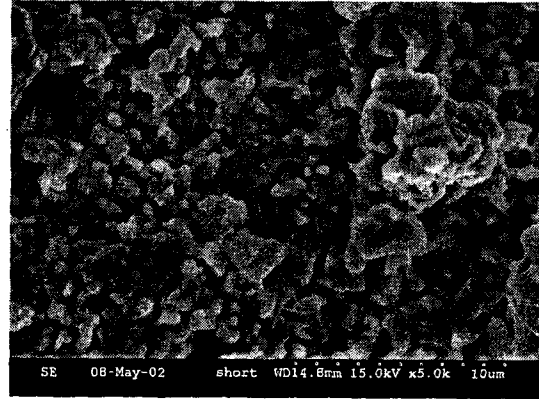


그림 5. 착체중합법으로 합성한 (Y,Sm)BCO의 SEM
 Fig. 5. SEM of (Y,Sm)BCO powder using Polymeric Complex Method.

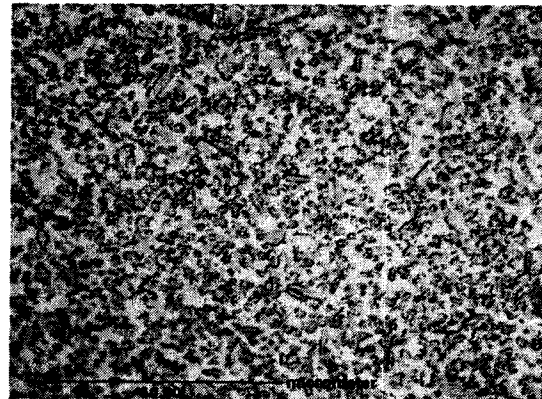


그림 6. 광학현미경을 관찰한 (Y,Sm)BCO 단결정의 사진
 Fig. 6. Photograph of (Y,Sm)BCO single crystal using optical microscopy

전구체를 900°C에서 24시간 열처리를 한 후 SEM으로 분말의 입자를 관찰한 사진이다. Fig. 5에서는 판상과 균일하게 분포되어 있는 구상으로 이루어졌다. (Y,Sm)BCO 초전도 단결정을 제조하는 공정은 다음과 같다. 단결정 제조시 TSMG(Top Seeded Melt Growth)법에 의해 초전도 단결정을 제조하였다. 2×2 cm²의 성형체에 Yb₂O₃-paste를 seed면을 제외한 모든 면에 도포하였다. Yb₂O₃분말은 이 포팅반응 온도를 낮추는 역할을 하는데, Y₂O₃을 대치하여 Yb-Ba-Cu-O 계 액상을 형성하며, 액상의 포팅반응 온도가 Y-Sm-Ba-Cu-O 계의 포팅반응 온도보다

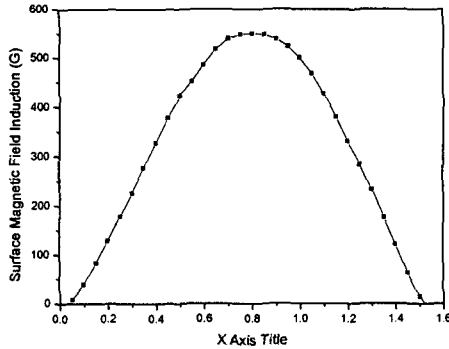


그림 7. (Y,Sm)BCO 초전도단결정에 포획된 자장 분포

Fig. 7. The trapped magnetic field along the centerline of the sample

낮으므로 Y123 핵 형성이 어려워지는 점을 이용하여 부가적인 핵생성을 억제할 수 있다[2]. 그리고 seed로서 사용할 Nd계 초전도 단결정을 일정한 크기로 절단을 하여 성형체 위에 올려놓았다. 그리고 1070℃에서 부분용융을 하였고, 1020℃ 전후에서 결정을 성장시켰다. 성장된 결정을 430℃에서 100시간 동안 20cc/min으로 산소열처리를 하였다.

Fig. 6은 광학현미경을 이용하여 500배의 (Y,Sm)BCO 초전도 단결정의 내부조직을 보여주는 사진이다. 이 사진에서에서는 Y211과 Sm211의 입자를 구별할 수 없었다.

Fig. 7은 제조된 (Y,Sm)BCO 초전도 단결정을 0.5 Tesla의 자석을 이용하여 field cooling을 한 후, 단결정 내의 자장분포 측정을 한 결과이다. Fig. 7에서는 길이 중심을 기준으로 하여 포획자장이 대칭하는 것을 볼 수 있으며, 최대 포획자장의 크기가 550 Gauss의 값을 나타냈다.

4. 결론

착체증합법에 의해 합성한 (Y,Sm)BCO 분말 및 단결정 제조는 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

첫째, (Y,Sm)BCO 분말은 900℃에서 얻을 수 있었다.

둘째, (Y,Sm)BCO 초전도 단결정을 제조할 수 있었다. 하지만, 포획자장이 550 Gauss로 작은 값을 가지고 있었다.

이 연구에서는 YBCO 초전도 물성의 개선이라는 목적을 달성할 수 없었다. 이 연구결과를 토대로 하

여 (Y,Sm)BCO 초전도 단결정의 제조공정을 개선하는 동시에 산소열처리의 조건을 연구해야 할 것 생각되어진다.

참고 문헌

- [1] M.W. Coffey et al. Phys. Rev. B 45(1992) 9872
- [2] Chan-Joong Kim, Young-A Jee, Sang-Chul Kwon, Tae-Hyun Sung, Physica C 315(1999) 263-270
- [3] C. Leblond-Harnois, I. Monot-Laffez, G. Desgardin, Physica C 340 (2000) 299-307
- [4] X.Yao, A.Oka, T. Izumi, Y.Shiohara, Physica C339 (2000) 99-105
- [5] H.H.li, Z.X.Wen, Z.X.Zhao, R.L.Wang, H.C.Li, B.Yin,Physica C 262 (1996) 81-88
- [6] Yang Li, Zhong-Xian Zhao, Physica C 351 (2001) 1-4