

Y-Ba-Cu-O계에서 $Y_2Ba_1Cu_1O_5$ 상의 성장거동에 관한 연구

임대호* · 송명엽* · 박종현 · 이희균 · 원동연 · 홍계원

한국원자력연구소
*전북대학교 재료공학과

A Study on the Growth Behavior of $Y_2Ba_1Cu_1O_5$ Phase in Y-Ba-Cu-O System

Dae-Ho Lim*, Myoung-Youp Song*, Jong-Hyun Park,

Hee-Gyoun Lee, Dong-Yeon Won, and Gye-Won Hong

Korea Atomic Energy Research Institute, Daeduk Science Town, Taejeon

*Department of Materials Engineering, Chonbuk National University

초 록 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 계에서 211상의 성장거동을 관찰하기 위하여 123시편을 1100°C에서 유지 시간을 변화시켜 MgO 다결정 기판과 MgO 단결정 기판위에 놓고 소결시킨 후 공냉하였다. 211입자는 유지 시간이 증가함에 따라 성장하였으며 MgO 단결정 기판보다 MgO 다결정 기판을 사용했을 때 더 큰 성장을 보였다. CuO양을 변화시키면서 만든 $Y_2Ba_1Cu_{1+x}O_{5+x}$ 시편에서 211입자는 CuO양이 증가함에 따라 조대해졌으며 0.6mol CuO가 더 첨가된 시편에서 가장 큰 211입자가 관찰되었다. $Y_2Ba_1Cu_{1+x}O_{5+x}$ 시편에서 211입자는 아주 미세하고 균일하게 분포되었다. SnO_2 첨가로 인한 211입자의 성장 억제 효과는 $(BaCuO_2+CuO)$ 액상에서보다 CuO액상에서 더 크게 나타났다.

Abstract In order to investigate the growth behavior of $Y_2Ba_1Cu_1O_5$ (211) particles in $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ (123), 123 samples were quenched in air after heat treatment on polycrystal and single crystal MgO substrates at 1100°C for various periods. 211 grains grew with the increase in holding time. The growth of 211 grains was faster on the polycrystal MgO substrate than on the single crystal MgO substrate. In the samples with the compositions of $211+xCuO$ ($0.2 \leq x \leq 0.8$), the growth rate of 211 grains increased with the increase in CuO content. In the sample with $x=0.6$ the largest 211 grains were observed. 211 grains in the $Y_2Ba_1Cu_{1+x}Sn_{0.1}O_{5+x}$ samples were distributed very finely and homogeneously. The retarding effect of SnO_2 addition on the growth of 211 grain appeared more pronounced in a CuO melt than in a $BaCuO_2+CuO$ melt.

1. 서 론

1986년 Bednorz와 Müller의 LaBaCuO계 산화물 초전도체 발견¹⁾ 이래 초전도 이론과 초전도체의 실용화에 관한 많은 연구가 진행되어 왔다. 산화물 초전도체에는 90K급의 Y-Ba-Cu-O계²⁾, 110K급의 Bi-Sr-Ca-Cu-O계³⁾, 120K급의 Tl-Ba-Ca-Cu-O계⁴⁾ 등이 있으며, 액체 질소 온도(77K) 이상에서 초전도성을 나타내기 때문에 매우 관심이 높다. 그러나 이를 실용화하기 위해선 높은 임계전류밀도 ($\approx 10^4 \sim 10^6 A/cm^2$)가 요구되며 이와 더불어 임계의 weak links 등 해결해야 할 다른 문제

들도 많이 있다. 산화물 고온 123 초전도체의 전기적 성질은 123입자 사이의 입계성질에 영향을 받으며, 자기장 하에서의 임계전류밀도 변화 등 자기적 성질은 123입자에 포획된 미세한 크기의 211입자의 분포에 영향을 받는다. 임계전류밀도(Jc)는 초전도체의 고유 성질이 아니며 그것의 미세구조에 상당히 의존하는 것으로 알려져있다. 따라서 미세구조의 조절이 초전도체의 여러 성질 개선에 매우 중요한 의미를 가질 것이다.

최근까지 진행된 211입자 크기 영향에 대한 여러 연구에서 $BaSnO_3$ ⁵⁾, Ce ⁶⁾, Rh ⁷⁾, Pt ^{8,9)}를 첨가하여 211입자 크기를 감소시킴으로써

Jc 값을 증가시켰다고 보고하고 있다. 그러나 이런 미량 첨가 원소들이 211입자의 성장에 미치는 영향 및 123기지에서 211상의 성장거동에 관해서는 아직 집중적으로 연구된 바가 없다. 따라서 Y-Ba-Cu-O계에서 열처리 및 액상의 조성 등에 따른 211상의 성장거동에 대한 연구는 매우 중요한 의미를 가질 것이다. 또한 211상의 성질은 Pt, Sn, Ce 등의 미량 첨가 원소의 첨가에 의해 크게 영향을 받으며, 이와 함께 211상의 성장에 영향을 주는 미량 첨가 원소의 효과 또한 시료의 액상 조성에 따라 달라질 것으로 예상된다.

따라서 본 연구에서는 123조성의 시편을 액상($BaCuO_2 + CuO$)과 211상이 공존하는 온도까지 가열하여 열처리함으로써 Y-Ba-Cu-O계에서 온도 및 시간에 따른 211상의 성장거동을 관찰함과 동시에, 시료를 지지하여 주는 기판의 종류를 바꾸어 봄으로써 211상의 성장에 미치는 기판의 영향을 살펴보고, 123조성에 SnO_2 를 첨가하여 211상의 성장에 미치는 SnO_2 의 영향을 연구하였다. 그리고 $(211 + xCuO)$ 조성의 시료를 만들어 열처리함으로써 211상의 성장에 미치는 액상의 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 및 $Y_1Ba_2Cu_3Sn_{0.1}O_{7-x}$ 그리고 $Y_2Ba_1Cu_{1+x}O_{5+x}$ 조성의 분말을 제조하기 위하여 순도가 99.9%인 Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO , SnO_2 원료 분말(Merck社)을 사용하여 30분 동안 충분히 혼합하였다. 그리고 각 혼합 분말을 $930^\circ C$ 에서 24시간 동안 하소하였다. 이렇게 제조된 분말을 $1\text{ton}/\text{cm}^2$ 의 일축 압력으로 직경이 15mm이고 두께가 3mm인 원판 모양의 시편으로 성형한 후 $950^\circ C$ 에서 24시간 동안 소결하였다.

Y-Ba-Cu-O계에서 온도 및 시간에 따른 211상의 성장거동 및 기판의 영향을 관찰하기 위하여, $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 소결시편을 MgO 다결정과 MgO 단결정 판재를 밑판으로 사용하여 공기 중에서 $1100^\circ C$ 까지 $300^\circ C/h$ 로 가열한 후 그 온도에서 각각 1, 6, 24 그리고 48시간 동안 유지한 후 상자형 전기로에서 바로 꺼내 공냉하였다.

액상량에 따른 211상의 성장거동을 관찰하

기 위하여 $Y_2Ba_1Cu_{1+x}O_{5+x}$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 조성 분말을 소결하고 각 소결체를 $1000^\circ C$, $1050^\circ C$, $1100^\circ C$, $1150^\circ C$ 에서 24시간동안 유지한 다음 바로 꺼내 공냉하였다. 그리고 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 시편과 $Y_2Ba_1Cu_{1.8}O_{5+x}$ 조성의 시편에 0.1mol SnO_2 를 첨가하여 211상의 또다른 성장거동을 관찰하고자 $1100^\circ C$ 에서 전자는 48시간, 후자는 24시간 동안 유지한 다음 바로 꺼내 공냉하였다.

x-선 회절 분석을 통하여 하소 및 소결 시편의 결정 구조와 생성상을 확인하였으며, 시편의 미세조직은 미세연마된 단면을 편광 현미경과 주사전자현미경으로 관찰하였고 시편의 결정립과 기지의 조성을 확인하기 위하여 미세연마한 시료를 1% 황산 수용액으로 부식시킨 후 EPMA(Electron Probe MicroAnalyzer : JEOL, JXA-8600)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 MgO 다결정과 단결정 기판을 사용하여 $1100^\circ C$ 에서 유지 시간을 변화시켜 공냉한 123 시편들의 미세구조이다. MgO 다결정과 단결정 기판을 사용하여 제조한 시편들에서 유지 시간이 증가함에 따라 211입자가 크게 성장하였음을 관찰할 수 있었다. 그러나 MgO 단결정 기판을 사용하여 제조한 시편에서 211입자는 Fig. 1(c), (d)에 나타낸 것과 같이 유지 시간이 증가함에 따라 MgO 다결정 기판을 사용한 것에 비해 크게 성장하지 않았음을 알 수 있다. MgO 다결정 기판을 사용하여 제조한 시편에서 액상이 시편 밖으로 빠져나갔음을 관찰할 수 있었는데, 이것은 액상이 MgO 다결정의 입계로 침투하여 쉽게 시편 밖으로 빠져나갔을 것으로 판단된다. 따라서 초기 시료의 조성은($BaCuO_2 + CuO$)의 액상이 빠져나감으로써 Y량이 상대적으로 많아지게 되고, 액상과 211상이 공존하는 상태에서 액상이 빠져나가면 lever rule에 따라 211입자의 상대적인 양은 많아지게 될 것이다. 또한 액상량의 감소로 인해 211입자 사이의 거리가 가까워진다. 따라서 다결정 기판을 사용한 시편에서 211입자의 성장은 액상량의 감소와 함께 211입자의 양적 증가로 인하여 계의 조성은 평형상태를 유지하려고 작은 211입자가 매체로 녹아 들어가고 큰 211입자

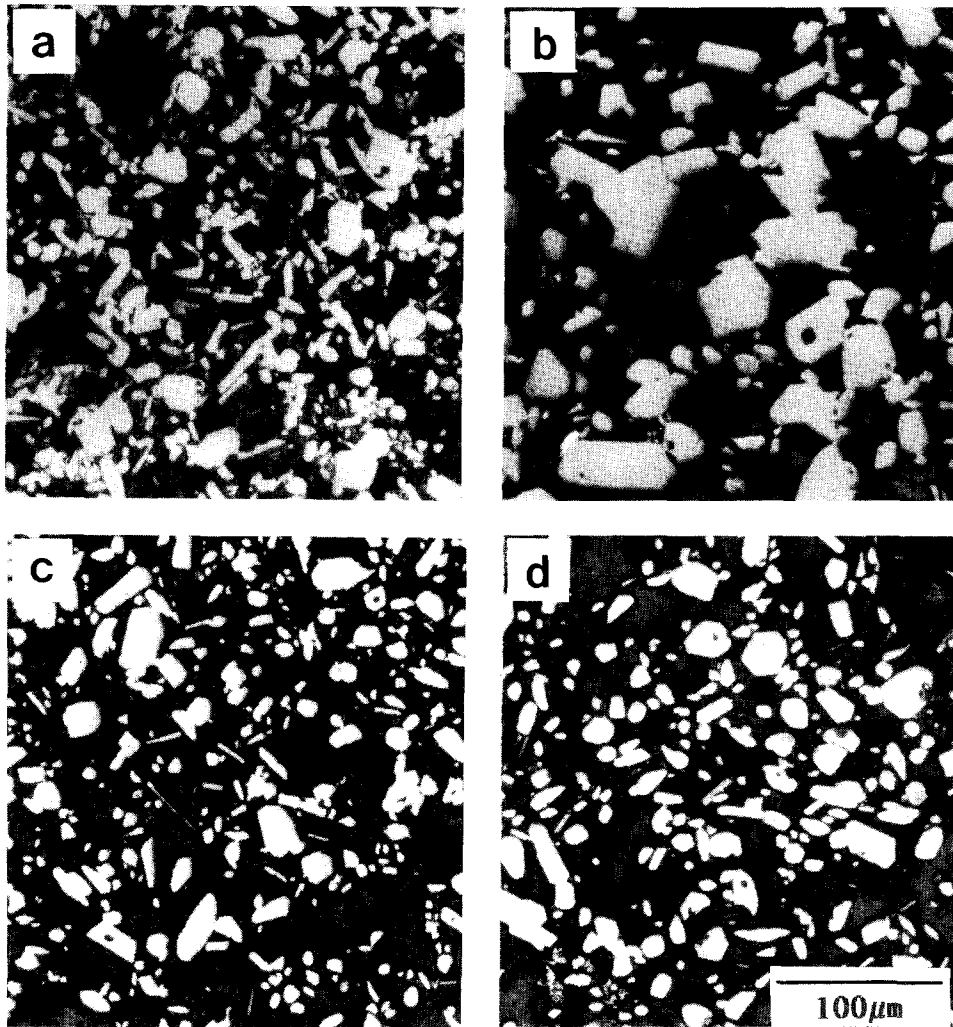


Fig. 1. Optical micrographs of $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ specimens quenched in air after sintering on an MgO polycrystalline substrate at 1100°C for (a) 24h and (b) 48h, and on an MgO single crystalline substrate for (c) 24h and (d) 48h.

로의 물질확산이 일어나면서 큰 211입자의 성장이 촉진되고, 211입자간의 거리 감소로 인한 확산거리 감소에 따른 확산속도 증가 때문에 211입자의 성장이 빠른 것으로 사료된다.

위에서 관찰한 것과 같이 기판의 종류에 따라 시료내의 액상의 양이 변하면서 211입자의 성장거동이 다르게 나타났다. 따라서 액상의 양이 211입자의 성장에 크게 영향을 준다는 가정하에 211입자와 CuO액상만이 존재하는 영역을 선택하여 액상량에 따른 211상의 성장거동을 관찰하였다. $Y_2Ba_1Cu_{1-x}O_{7+x}$ ($x=0.$

2, 0.4, 0.6, 0.8) 조성의 시편을 $1000^\circ\text{C} \sim 1150^\circ\text{C}$ 까지 각 온도별로 24시간 동안 열처리한 결과, 동온에서 CuO양이 증가할수록 211입자는 조대해졌으며 같은 CuO 첨가량을 가진 시편에서도 온도가 증가할수록 ($1000^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$) 211입자가 집진적으로 성장한 것을 관찰할 수 있었다.

Fig. 2는 1100°C 에서 CuO 첨가량에 따른 211상의 성장거동을 나타낸 미세조직 사진이다. CuO양을 증가시키기에 따라 211입자가 조대해졌으며, 같은 조건하에서 균일한 타원 모

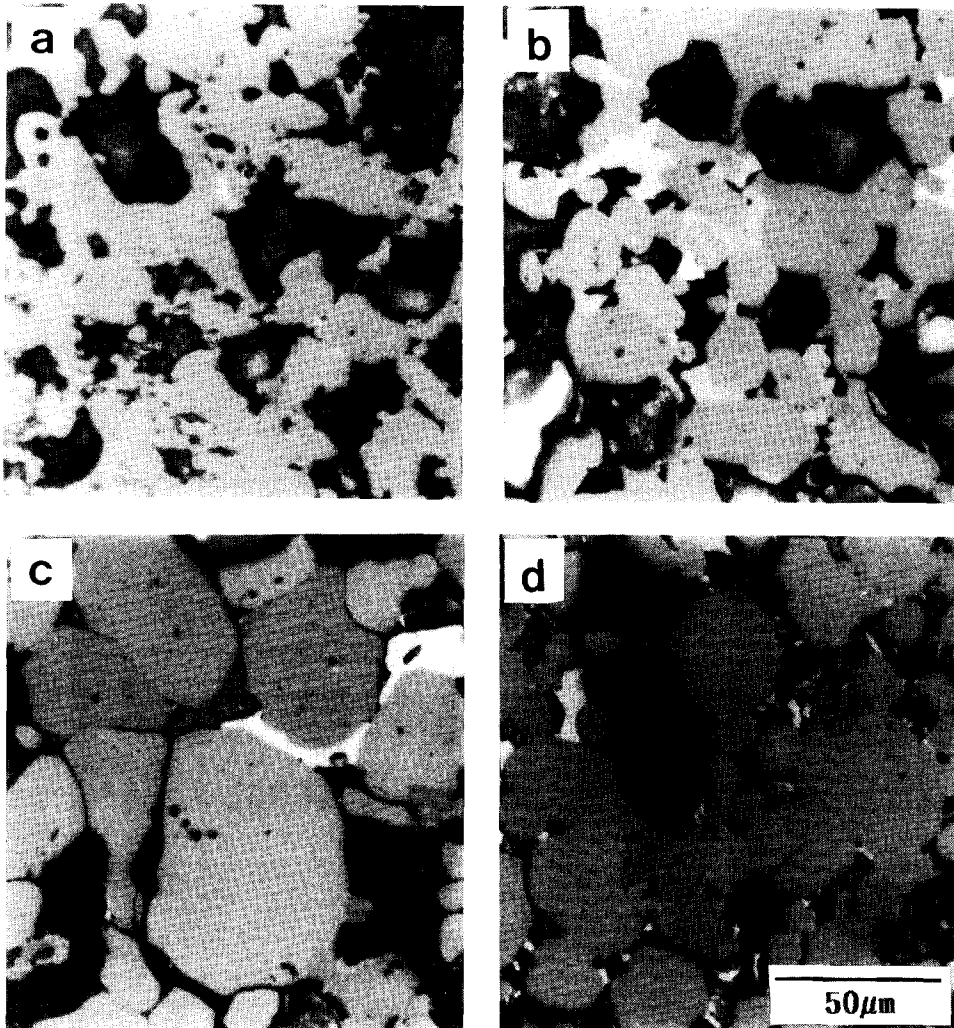


Fig. 2. Optical micrographs of $Y_2Ba_1Cu_{1-x}O_{3+s}$ specimens quenched in air after sintering on 1100°C for 24h ; (a) $x=0.2$ (b) $x=0.4$ (c) 0.6 and (d) $x=0.8$

양으로 가장 크게 성장한 211입자는 0.6mol CuO를 더 첨가한 시편에서 얻어졌다[Fig. 2 (c)]. 또한 0.6mol CuO를 더 첨가한 시편의 온도에 따른 211상의 성장거동에서도 1100°C 에서 가장 큰 211입자를 얻을 수 있었다. Fig. 2(d)에 나타난 것처럼 0.8mol CuO를 더 첨가한 시편의 211입자는 0.6mol CuO를 더 첨가한 시편의 211입자보다 약간 작아진 미세조직을 관찰할 수 있었다. 1150°C 에서도 1100°C 에서 관찰된 것과 비슷한 211상의 성장거동을 보였으며 Fig. 3에 그 미세조직을 나타내었다. 1100°C 에서와 마찬가지로 0.6mol

CuO를 더 첨가한 시편에서 가장 크게 성장한 211입자를 얻을 수 있었지만 Fig. 2(c)의 211입자보다 작은 성장을 보이고 있다. Fig. 3(b)에 나타난 시편의 211입자는 0.6mol CuO를 더 첨가한 시편의 211입자보다 작았다. 이것은 너무 많은 액상이 211입자들간 확산 거리를 증가시켜 211입자의 성장을 저해하였기 때문으로 생각된다. 특히 Fig. 3(b)에서 균열이 간 211입자가 관찰되는 것으로 보아 너무 많은 액상과 높은 온도는 211입자의 성장을 더욱 저해하는 것으로 사료된다.

Fig. 4는 Fig. 2(c)에 나타난 $Y_2Ba_1Cu_{1-x}O_{3+s}$

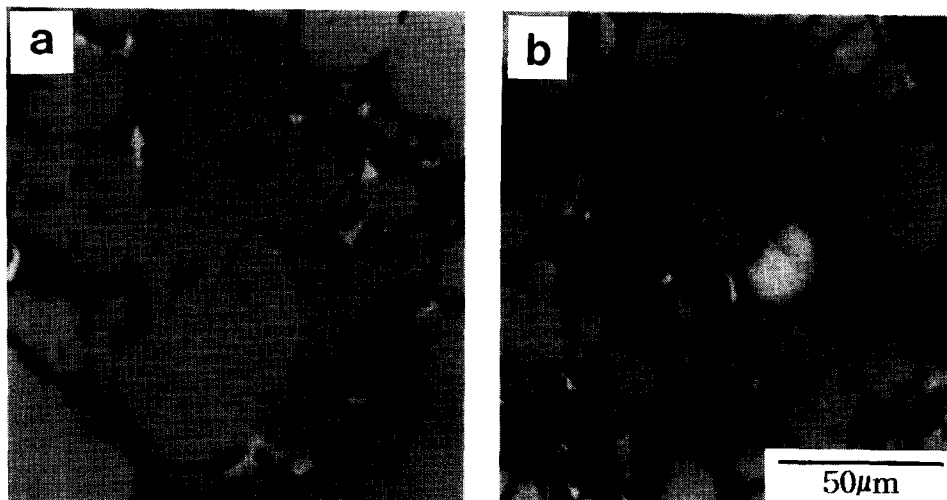


Fig. 3. Optical micrographs of $Y_2Ba_1Cu_{1+x}O_{5+s}$ specimens quenched in air after sintering at $1150^\circ C$ for 24h ; (a) $x=0.6$ and (b) $x=0.8$.

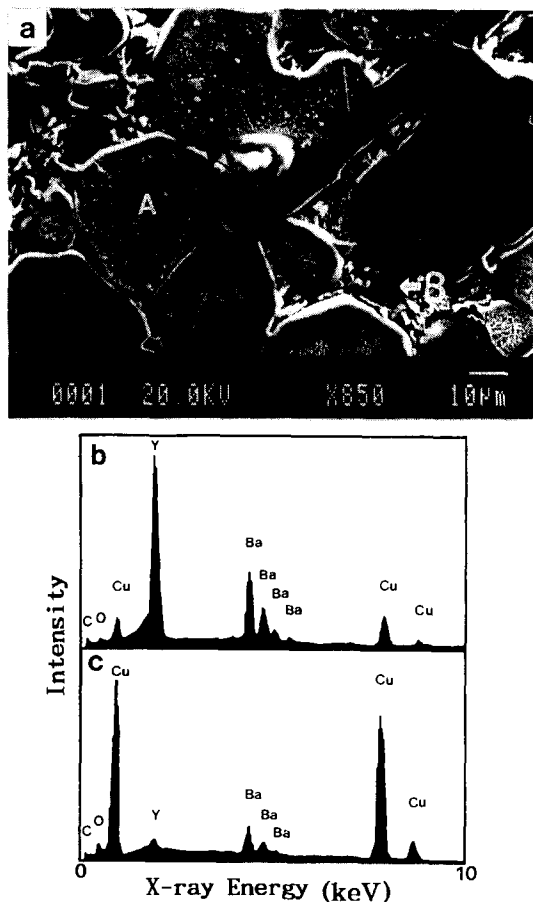


Fig. 4. (a) SEM micrograph of $Y_2Ba_1Cu_{1.6}O_{5.8}$ specimen shown in Fig. 2(c), (b) and (c) EPMA spectra of grain A and matrix B, respectively.

시편의 SEM 조직사진과 결정립(A) 및 기지 부분(B)의 EPMA spectra이다. Fig. 4(b), (c)의 EPMA spectra로 부터 결정립은 211상이며 고온에서 액상으로 존재하는 기지부분은 Y과 Ba이 소량 함유된 CuO임을 알 수 있다. CuO에서 Y의 용해도는 Ba에 비해 매우 작은 것을 알 수 있다. Fig. 4(a)에서 211입자 사이의 계면은 직선적이며 매우 얇은 것을 알 수 있다. CuO액상에서 열처리한 시편의 211입자의 성장속도는 123계의 $(BaCuO_2 + CuO)$ 액상에서 열처리한 시편의 211입자의 성장속도에 비해 빠르다[Fig. 1(b)와 Fig. 2(c)]. 입자의 성장속도는 액상의 양, 액상의 조성, 원자들의 확산속도, 입자와 액상간의 계면에너지 등에 따라 달라진다. 입자가 성장하기 위해서는 계의 자유에너지 및 계면에너지가 감소하여야만 한다. 그리고 입자 사이의 액상은 입자들의 계면에 대해서 전계면에너지가 최소가 되는 평평한 모양으로 안정화하려 한다. Fig. 4에서 211입자는 $(BaCuO_2 + CuO)$ 액상에서 보다 CuO액상에서 더 크게 성장했으며, 211입자 사이에 CuO가 얇게 침투해 있는 것을 볼 수 있다. 이로부터 CuO액상에서의 211입자의 계면에너지가 $(BaCuO_2 + CuO)$ 액상에서의 211입자의 계면에너지 보다 작은 것으로 사료된다. $Y_2Ba_1Cu_{1.6}O_{5.8}$ 시편에서 211입자의 성장이 촉진된 것은 CuO의 첨가량이 0.6mol일 때 입자

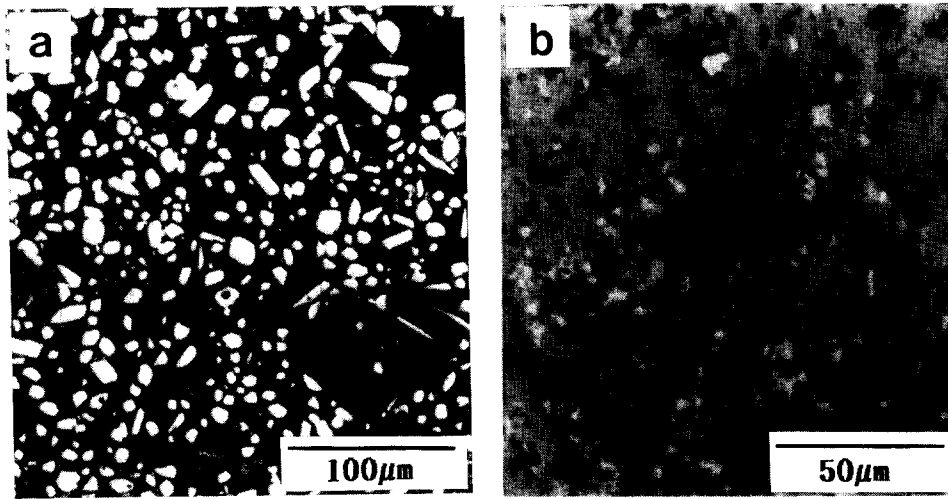


Fig. 5. Optical micrographs of (a) $Y_1Ba_2Cu_3Sn_0.1O_{7-x}$ specimen quenched in air after sintering at $1100^\circ C$ for 48h and (b) $Y_2Ba_1Cu_1.8Sn_0.1O_{5+x}$ specimen quenched in air after sintering for 24h.

와 액상간의 계면에너지가 다른 것보다 낮고 입자들간의 거리가 가까워 입자들간의 물질확산이 용이하였기 때문으로 생각된다.

$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 및 $Y_2Ba_1Cu_{1.8}O_{5+x}$ 시편에 0.1mol SnO_2 를 첨가함으로써 211입자의 또다른 성장거동을 관찰하고자 $1100^\circ C$ 에서 전자는 48시간, 후자는 24시간 유지하고 공냉한 $Y_1Ba_2Cu_3Sn_0.1O_{7-x}$ 시편과 $Y_2Ba_1Cu_{1.8}Sn_0.1O_{5+x}$ 시편의 미세조직을 각각 Fig. 5(a), (b)에 나타내었다. SnO_2 를 첨가한 시편의 미세조직은 $1100^\circ C$ 에서 많은 시간을 유지했음에도 불구하고 SnO_2 를 첨가하지 않은 시편의 미세조직과 상이한 조직을 보였다. $Y_1Ba_2Cu_3Sn_0.1O_{7-x}$ 시편의 미세조직에서 211입자는 Fig. 1(b)와 Fig. 1(d)의 211입자보다 상당히 미세하게 되었다. $Y_2Ba_1Cu_{1.8}Sn_0.1O_{5+x}$ 시편의 미세조직은 SnO_2 를 첨가하지 않은 시편의 미세조직[Fig. 2(d)]보다 균일하고 아주 미세한 211입자를 보이고 있다. 이 결과로부터 Y-Ba-Cu-O계에 SnO_2 를 첨가함으로써 211입자가 상당히 미세화되는 성장거동을 보이며, Fig. 5(a)보다 Fig. 5(b)의 211입자가 훨씬 더 미세한 것으로 보아($BaCuO_2+CuO$)액상에서 보다 CuO 액상에서 SnO_2 의 211입자 성장 억제 효과가 더 크게 나타나는 것으로 사료된다.

4. 결 론

Y-Ba-Cu-O계에서 211입자의 성장거동을 관찰한 결과 211입자는 $1100^\circ C$ 에서 유지시간이 증가함에 따라 성장하였으며, MgO 단결정 기판위에서 보다 MgO 다결정 기판위에서 더 크게 성장하였다. $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ 계의 ($BaCuO_2+CuO$)액상에서 보다 $Y_2Ba_1Cu_{1+x}O_{5+x}$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$)시편의 CuO 액상에서 211입자의 성장이 더 촉진되었으며 $Y_2Ba_1Cu_{1.8}O_{5+x}$ 시편에서 가장 큰 211입자가 관찰되었다. SnO_2 의 211입자 성장억제 효과가 ($BaCuO_2+CuO$)액상에서 보다 CuO 액상에서 더 크게 나타났다.

참 고 문 헌

1. J.G. Bednorz and K. A. Mueller, Z. Phys., B64, 189 (1986).
2. M.K. Wu, J. R. Ashburn, C.J. Torung, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Meng, L. Gao, A. J. Huang, Y. Q. Wang and C. W. Chu, Phys. Rev. Lett., 58(9), 908 (1987).
3. H. Maeda, T. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano, Jpn. J. Appl. Phys., 27, L209 (1987).
4. Z.Z. Sheng and A. M. Hermann, Nature, 332, 138(1988).

5. P. McGinn, W. Chen, N. Zhu, L. Tan, C. Varanasi and S. Sengupta, *Appl. Phys. Lett.*, 59, 120 (1991).
6. J. Shinoyama, J. Kondoh, E. Yanagissawa, T. Matsubara, M. Suzuki and T. Morimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 29, L1999 (1990).
7. M. Yoshida, N. Ogawa, I. Hirabayashi and S. Tanaka, *Physica C*, 185, 2409 (1991).
8. M. Yoshida, N. Y. Ogawa and I. Hirayashi, *Solid State Phys.*, 26, 877 (1991).
9. M. Morita, M. Tanaka, K. Kimura, S. Takebayashi, K. Miyamoto and K. Sawano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30, L813 (1991).