

# 성형 압력 변화에 따른 고온초전도체 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 의 구조적, 전기적 특성에 관한 연구

논문
9-1-3

## Structural and Electrical Property Studies Dependent on the Molding Pressure in High-Tc Superconductor $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$

김 채옥\*, 박 정수\*, 이 교운\*\*

(Chae-Ok Kim, Jeong-Soo Park, Kyo-Woon Lee)

### Abstract

The molding pressure is also one of the important parameters in the preparation of HTSC materials by the solid state reaction method. In the present study, changes in structural, electrical and microstructural properties with the molding pressure in  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  superconductors have been performed. The investigated molding pressures were  $0.5 \times 10^3$  N/cm<sup>2</sup>,  $1 \times 10^3$  N/cm<sup>2</sup>,  $2 \times 10^3$  N/cm<sup>2</sup> and  $4 \times 10^3$  N/cm<sup>2</sup>. As the molding pressure increased, the anisotropy of the crystal structure decreased and the grains have been grown preferentially in a c-axis direction. Since the size of the grain becomes larger with the decrease of the porosity, denser textures are formed. The results indicated that the critical current density is improved resulting from the enhanced densification due to higher molding pressure. When the molding pressure was between  $1 \times 10^3$  N/cm<sup>2</sup> and  $2 \times 10^3$  N/cm<sup>2</sup>, while it did not affect the oxygen deficiency and Tc, the increase of the molding pressure affects remarkably on grain size and densification of the  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ . When the molding pressure is larger than  $2 \times 10^3$  N/cm<sup>2</sup>, electrical properties are independent on the molding pressure.

**Key Words(중요용어)** : Molding pressure(성형 압력), Porosity(기공율), Solid state reaction method(고상 반응법), Transport critical current density(수송 임계전류밀도)

### 1. 서 론

고온 초전도체의 발견 초기에 고온 초전도체의 합성을 위한 가장 보편적인 방법으로 고상 반응법이 널리 이용되었다. 이와 같은 고상 반응법으로 시료 제작시 입자의 크기와 형태를 조절할 수 없기 때문에 미세구조의 조절이 어렵고 수송 임계전류밀도가 낮은 단점을 지니고 있으나 그 제작 방법이 간단하여 손쉽게 초전도체를 제작할 수 있는 장점이 있다.<sup>(1)</sup> 그리고 고상 반응법의 단점을 해결

하기 위한 새로운 제작 방법이 고안되었는데, 대표적으로 S. Jin 등의 MTG(Melt Textured Growth) 법과 이를 개선한 MPMG(Melt Powdering Melt Growth)법이 있으며  $10^4$  A/cm<sup>2</sup>이상의 Jc를 낳는 것으로 보고되었다.<sup>(2,5)</sup> 고상 반응법의 제작 조건을 다양하게 변화를 주면서 그로 인한 고온 초전도체의 물성 연구가 많이 이루어졌으나 고상 반응법의 제작 과정 중 필수적인 성형 절차에 있어서 성형 압력에 의한 초전도성의 변화에 관한 실험적 보고는 아직 없으며 단지 일부 보고서에 따르면 성형 압력에 의한 초전도체  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (이하 YBCO)의 조직에 치밀성만을 예측한 정도에 불과하다.<sup>(6)</sup> 그러므로 본 실험은 성형 압력의 증가가 grain들간의 연결을 향상시키고 치밀한 YBCO 조직형성에 기여한다면 성형 압력의 증가는 초전도성 향상

\* : 한양대학교 자연과학대학 물리학과

\*\* : 경기기계공업고등학교

접수일자 : 1995년 9월 19일

심사완료 : 1995년 11월 8일

에 기여할 수 있을 것이지만 일정 압력 이상에서는 소결체에 crack을 만들게 되는 주 원인이 되어 시료제작에 어려움이 따를 것이라는 예측 하에서 고온 초전도체 제작을 위한 기초 자료 확립을 위하여 이루어졌다. 본 연구에서는 YBCO를 고상 반응법으로 제작할 경우 분말 혼합체를 성형한 후 소결하여 고온 초전도 다결정 bulk를 제조할 때 성형 압력의 변화에 대한 결정구조와 표면 미세조직을 분석하고 시료의 열적 안정성, 결정 격자의 진동 변화 및 전기적 성질을 관찰하여 초전도성의 영향을 조사하였다.

**2. 실험 방법 및 측정**

순도 99.9 %의 분말 시약인 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>, CuO 를 화학양론식에 맞추어 평량한 후 충분히 혼합하였으며 분말 혼합체를 895 °C에서 약 18시간동안 공기중에서 하소를 두차례 실시 하였다. 이상의 하소 과정을 마친 후 성형 절차에서 각각 0.5×10<sup>3</sup> N/cm<sup>2</sup>, 1×10<sup>3</sup> N/cm<sup>2</sup>, 2×10<sup>3</sup> N/cm<sup>2</sup>, 4×10<sup>3</sup> N/cm<sup>2</sup>의 압력을 가하여 직경 1.5 cm의 pellet의 형태로 압분체를 만든 후에 소결하여 시료를 만들었다. 소결시의 온도는 930 °C로 서냉 과정은 500 cc/min의 산소 분위기에서 이루어졌다. 이와 같이 제작된 시료의 결정구조를 분석하기 위하여 X-ray 회절 분석기(Model : Rigaku Geigerflex Rad-c 4037A1, Japan)를 이용하여 X-ray 회절 패턴을 구하였다. X-ray는 Ni-filter로 단색화시킨 CuKα(1.54050Å)선이었으며 5°/min의 주사속도로 2θ가 10° ~ 80° 구간에서 측정하였다. 2θ 값의 주 peak에 해당하는 각각의 면지수를 구하고 이로부터 Cohen의 최소 자승법을 이용한 basic program으로 시료의 격자 상수를 계산하였으며 이 값으로부터 결정구조의 cell volume 및 결정구조의 이방성을 구하였다. 그리고 각 시료의 낱알 성장 정도와 표면 미세조직을 관찰하기 위하여 주사형 전자 현미경(Scanning Electron Microscopy, Model: Joel 840, U.S.A)으로 측정하였다. 측정 조건으로 시료는 연마하지 않은 채로 파단면을 5000배의 배율로 균일하게 하여 관찰하였다. 또한 온도에 따른 시료의 중량 변화를 관측함으로써 시료의 열적 특성을 조사하는 열 중량 분석(TGA, Thermal Gravimetry Analysis)를 하였다. 이때의 온도 변화율은 20°/min의 비율로 측정 온도구간은 400 °C~850 °C로 질소 분위기에서 측정하였다. 측정 기구재로 Dupont사의 General V2.2(Model :

9900, U.S.A)를 이용하였다. 한편 micro-Raman spectroscopy를 이용하여 각 시료의 결정구조내에 형성된 격자 진동의 변화를 관측하였다. 시료의 표면을 Ar 레이저로 micro-Raman 장비를 이용하여 직경 1 μm 또는 10 μm의 크기로 입사시켰다. 산란된 빛은 분광기(J/Y, U-1000)로 분해한 후 GaAs 광전 증배관으로 검출했다. Raman 측정시의 온도는 상온이었으며 레이저의 출력은 100 mW였다. 최종적으로 초전도성에 중요한 임계온도와 수송 임계전류밀도를 4전자법을 이용하여 측정, 성형 압력이 초전도성에 미치는 영향을 조사하였다.

**3. 실험 결과 및 고찰**

**1) 결정구조와 표면 미세 구조의 분석**

X-ray 회절 무늬의 성형 압력에 따른 변화를 그림 1에 나타내었다. 전반적으로 성형 압력이 증가함에 따라 (0 0 l) 면의 상대적인 X-ray 세기가 강하게 나타나고 있으므로 결정구조의 c-axis 성장이 잘 이루어지고 있음을 알 수 있다. 각 시료의 결정구조의 격자 상수 값과 이방성을 표 1에 나타내었다. 대체로 성형 압력이 격자 상수 값에 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. 또한 성형 압력이 증가함에 따라 결정구조의 이방성이 감소하고 있으나 c-axis의 증가가 수반되지 않으므로 결정구조의 산소 결손으로 인한 감소 효과가 아님을 확인하였다.

**표 1.** 성형 압력의 변화에 따른 Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 결정구조의 격자 상수, 크기 및 이방성

**Table 1.** Lattice constants, cell volume and anisotropy for Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> in various molding pressure.

Sample	Pressure (× 10 <sup>3</sup> N/cm <sup>2</sup> )	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å <sup>3</sup> )	Anis*
No. 1.	0.5	3.845	3.913	11.714	176.243	0.438
No. 2.	1	3.853	3.897	11.740	176.278	0.282
No. 3.	2	3.854	3.909	11.730	176.716	0.354
No. 4.	4	3.852	3.899	11.730	176.172	0.304

\*Anis. =  $\frac{|b-a|}{0.5(b+a)} \times 100$  (a,b:lattice constant)

그리고 시료의 밀도(experimental density)를 측정하여 그 값을 이론적 밀도와 비교하는 방법으로서 각 시료내에 형성된 기공율(porosity)을 유추하여 그 결과를 표 2에 실었다. 이 때 시료의 밀도는 기

하학적 방법으로 측정하였다. 이 표에서 알 수 있듯이 성형 압력이 증가할수록 YBCO의 조직은 점점 치밀해지고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 각 시료의 SEM 사진을 통하여 확인할 수 있다. 그림 2의 SEM 사진으로부터 성형 압력의 증가할수록 grain의 크기가 점차로 커지고 있음을 알 수 있는데 이로부터 전체 시편의 기공율이 감소하였을 것이라고 추측할 수 있었다.

표 2. 성형 압력의 변화에 따른  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 의 실험적 밀도와 이론적 밀도 및 기공율

Table 2. The experimental density, theoretical density and porosity for  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  in various molding pressure.

Sample	Exp. density (g/cm <sup>3</sup> )	theoretical density (g/cm <sup>3</sup> )	Porosity (%)
No. 1.	5.134	6.380	19.60
No. 2.	5.120	6.380	19.75
No. 3.	5.407	6.380	15.20
No. 4.	5.500	6.380	13.79

이상의 결정구조와 표면 미세 구조의 분석으로부터 성형 압력의 증가는 결정 간의 연결성을 향상시켜 입계 에너지의 감소를 초래하는 결과를 낳았고, 이로 부터 입자 성장의 구동력을 높였다고 판단된다.

2) 열 중량 및 Micro-Raman Spectrum 분석

각 시료의 열 중량 분석의 그래프를 그림 3에 나타내었다. 이 그래프로부터 구한 시료의 최초로 중량이 감소하는 온도와 800 °C에서의 산소 결손량을 표 3에 나타내었다. 이로부터 성형 압력의 증가는 시료의 열적 안정성을 향상시킨다고 판단된다.

다음은 micro-Raman Spectrum을 통한 결정구조의 성형 압력에 대한 격자 진동의 변화를 분석하였다. 그림 4는 각 시료의 micro-Raman Spectrum이다. 이 spectrum에서 보듯이 YBCO 결정구조의 phonon vibration mode에 해당되는 peak가 뚜렷하게 나타나는 것으로 보아 모든 시료에서의 초전도상이 잘 이루어졌음을 알 수 있다. 또한 결정구조의 산소함량에 민감하게 반응하는 Cu(1)-O(3)의 symmetry stretching mode인 500 cm<sup>-1</sup> peak를 관찰하여 이로부터 각 시료의 산소 결손량( $\delta$ )을 추정한 결과 약 0.1 정도로 예상되며  $1 \times 10^3$  N/cm<sup>2</sup> 이상의 성형 압력에서는 차이가 없

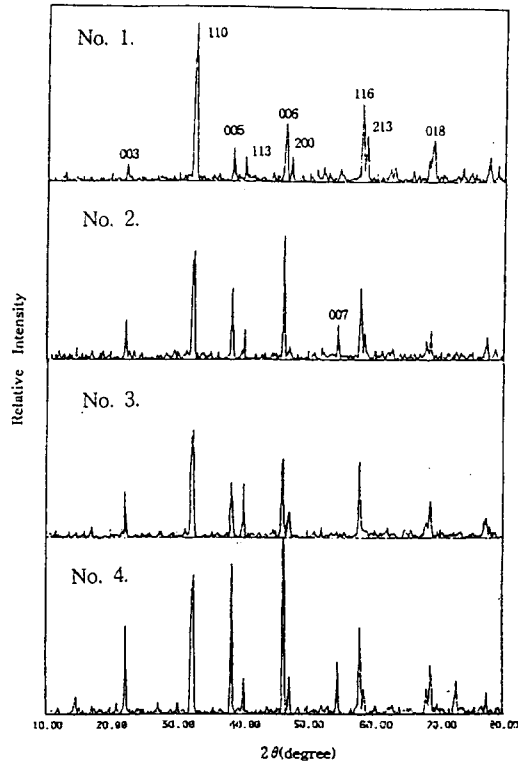


그림 1. 성형 압력의 변화에 따른 각 시료의 X-선 회절패턴

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  in various molding pressures. (a) No.1. (b) No.2. (c) No.3. (d) No.4.

표 3. 성형 압력의 변화에 따른  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 의 질량 결손이 일어나기 시작하는 온도와 800 °C에서의 산소 결손량

Table 3. The temperature of occurring weight loss and oxygen deficiency contents at 800 °C for  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  in various molding pressure.

Sample	Temperature of occurring weight loss (°C)	Oxygen deficiency contents at 800 °C (%)
No. 1.	414	12.57
No. 2.	445	2.17
No. 3.	452	1.17
No. 4.	476	1.10

었다.<sup>(7-8)</sup> 그러므로 제작된 시료의 결정구조 내에서의 산소 함량(1- $\delta$ )은 약 6.9 정도로 차이가 없음을 발견하였다. 따라서 성형 압력은 YBCO 결정구조의 산소함량에는 영향을 끼치지 못함을 알았다.

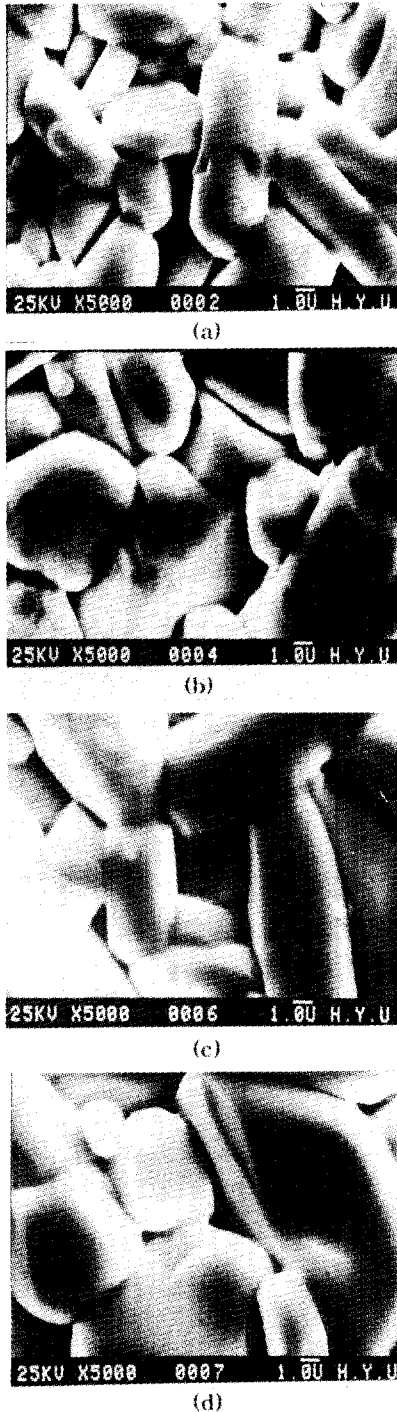


그림 2. 성형 압력의 변화에 따른 각 시료의 SEM 사진

Fig. 2. SEM photo of  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  in various molding pressures. (a) No.1. (b) No.2. (c) No.3. (d) No.4.

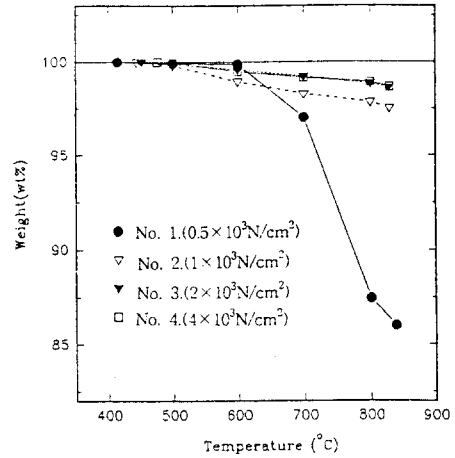


그림 3. 성형 압력의 변화에 따른 각 시료의 열중량 그래프

Fig. 3. Thermal gravimetry analysis of  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  in various molding pressures.

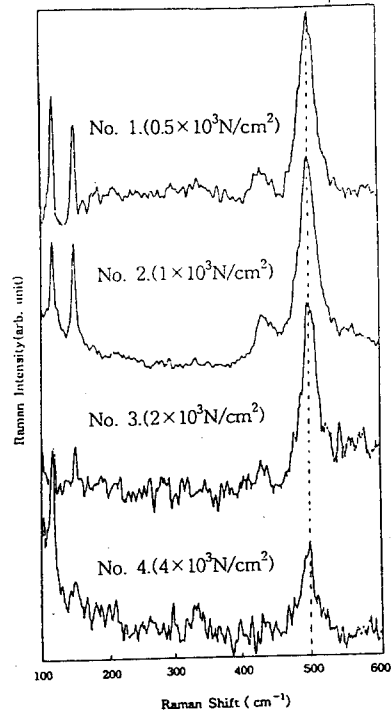


그림 4. 성형 압력의 변화에 따른 각 시료의 라만 스펙트럼

Fig. 4. The micro Raman spectra of  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  in various molding pressures.

3) 임계온도 및 수송 임계전류밀도 분석

초전도성의 질을 평가하는 중요한 자료로서 임계 온도와 수송 임계전류밀도를 각각 저항-온도 특성 곡선과 전류밀도-전압 특성 곡선으로부터 측정하여 그의 결과를 그림 5와 그림 6에 나타내었다. 특히 그림 5에서의 우측 하단에는 전이 일어나는 영역만을 확대하여 삽입하였다. 저항-온도 특성 곡선으로부터 각 시료는 88 K~93 K에서 초전도 상태로의 전이가 일어나며 성형 압력이 증가할수록 초전도 전이가 일어나기 시작하는 온도 ( $T_c^{on}$ )가 향상됨을 알 수 있다. 특히 성형 압력이 제일 낮은 시료의 경우에는 전이 폭( $\Delta T_c$ )이 다른 것에 비하여 제일 커 불균일한 고온 초전도상이 형성되었으므로 판단된다. 전반적으로 성형 압력의 증가는 임계 온도의 상승을 수반하였지만  $1 \times 10^3$  N/cm<sup>2</sup> 이상의 성형 압력에서는 큰 영향을 없음을 알았다.

다음으로 성형 압력이 커질수록 수송 임계전류밀도 역시 증가하는데, 이는 YBCO 조직의 치밀화로 grain들간의 연결성이 우수함으로 인하여 나타나는 현상으로 판단된다.<sup>9, 10)</sup> 이와 같은 결과는 이전의 SEM 분석으로 치밀한 조직의 형성과 동일한 결과를 나타내었다.

한편 이상의 자료를 분석하여 수치적으로 표 4에 나타내었다.

표 4. 성형 압력의 변화에 따른  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 의 임계 온도( $T_c$ )와 수송 임계전류밀도( $J_c^1$ )

Table 4. The critical temperature( $T_c$ ) and transport critical current density( $J_c^1$ ) for  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  in various molding pressure.

Sample	$T_c^{on}$ (K)	$T_c^{off}$ (K)	$\Delta T_c$ (K)	$J_c^1$ (A/cm <sup>2</sup> )
No. 1.	88	74	14	160
No. 2.	90	86	4	178
No. 3.	92	85	7	240
No. 4.	93	86	7	243

4. 결 론

본 연구에서는 고상 반응법을 이용하여 고온 초전도체  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 를 제작시 압분체로의 성형 과정에서의 성형 압력의 효과를 조사하였다.

X-ray 회절과 SEM 분석 결과 성형 압력의 증가는 입계 에너지의 감소로 인한 입자 성장의 구

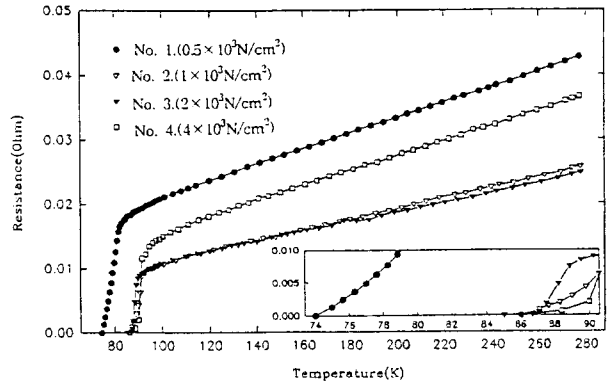


그림 5. 성형 압력의 변화에 따른 각 시료의 저항의 온도 의존성

Fig. 5. The temperature dependence of resistance for  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  in various molding pressures.

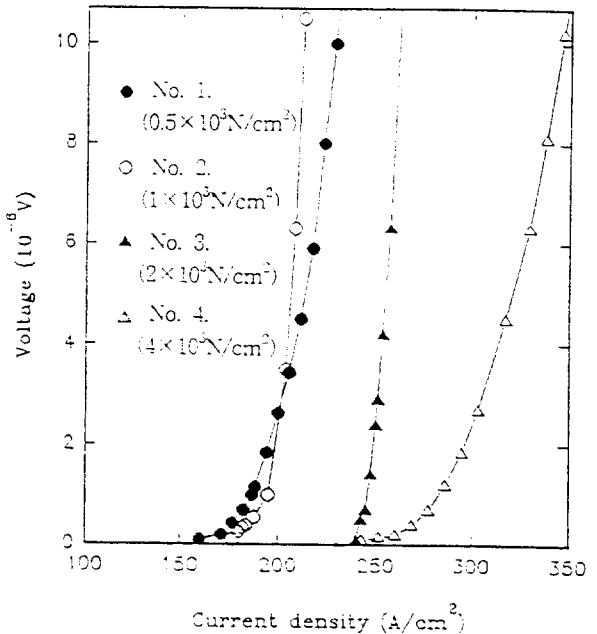


그림 6. 성형 압력의 변화에 따른 각 시료의 전류밀도-전압 특성 곡선

Fig. 6. I-V characteristic curves of  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  in various molding pressures.

동력을 높였음을 발견하였고 이로 인하여 고온 초전도체  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 의 조직은 치밀한 조직이 형성되었으며 열 중량 분석으로부터 열적 안정성을 높이는 결과를 얻었다. 그러나 micro-Raman

spectrum의 분석을 통하여 성형 압력에는 무관하게 시료의 결정내의 산소 함량은 일정한 것으로 밝혀졌다. 한편 시료의 초전도성을 평가하기 위한 임계 온도와 수송 임계전류밀도의 측정 결과로부터 성형 압력의 증가는 초전도 전이 일어나기 시작하는 온도( $T_c^{on}$ )를 상승시켰으며 수송 임계전류밀도( $J_c$ ) 값 역시 점차로 향상되는 결과를 얻었다. 따라서 성형 압력의 증가는  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 의 조직 형성에 치밀화를 수반하여 이로부터 초전도성이 향상되는 결과를 얻었다. 그러나  $2 \times 10^3$  N/cm<sup>2</sup> 이상의 성형 압력에서는 그에 따른 초전도성의 향상 정도가 아주 낮았다. 그러므로 고온 초전도체  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 를 고상 반응법으로 제작시  $2 \times 10^3$  N/cm<sup>2</sup> 이상의 성형 압력이 필요하다는 것이 본 실험 자료의 분석 결과이다.

### 참 고 문 헌

1. 최상삼, 윤덕용, 김호기, 이귀로, "고온 초전도체 재료와 응용 기술개발", 과학 기술처, pp. 42~54 (1987)
2. S. Jin, T. H. Tiefel, R. C. Sherwood, "Melt-textured growth of polycrystalline  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  with high transport  $J_c$  at 77K", Phys. Rev. **B37**, 7850 (1988)
3. K. Watanabe, N. Kobayashi, S. Awaji, "Magnetic Instability in High-Tc  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  prepared by Quench-Melt-Growth process", Jpn. J. Appl. Phys. **30**, 1638 (1991)
4. Teruo Matsushita, Edmund Soji Otabe, Baorong Ni, Keiichi Kimura, Mitsuru Morita, Masamoto Tanaka, Masao Kimura, Katsuyoshi Miyamoto and Kiyoshi Sawano, "Critical Current Characteristics in Superconducting Y-Ba-Cu-O Prepared by the Melt Process", Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L342 (1991)
5. R. S. Liu, W. N. Wang, C. T. Chang and P. T. Wu, "Synthesis and Characterization of High-Tc Superconducting Oxides by the Modified Citrate Gel Process", Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L2155 (1989)
6. 박종철 외, "고온 초전도체의 물성 연구", 과학 기술처, pp. 62~66 (1988)
7. R. Bhadra, T. O. Brun, M. A. Beno, B. Dabrowski, D. G. Hinks, J. Z. Liu, J. D. Jorgensen, L. T. Nowicki, A. P. Paulikas,

Ivan K. Schuller, C. U. Segre, L. Soderholm, B. Veal, H. H. Wang, J. M. Williams, "Raman scattering from high-Tc superconductor", Phys. Rev. **B37**, 5142 (1988)

8. R. M. Macfarlane, H. J. Rosen, E. M. Engler, R. D. Jacowitz and V. Y. Lee, "Raman study of the effect of oxygen stoichiometry on the phonon spectrum of the high-Tc superconductor  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ ", Phys. Rev. **B38**, 284 (1988)
9. Y. Kubo, H. Igarashi, "Significance of the Cu-O chain and a percolation model for superconductivity in  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ ", Phys. Rev. **B39**, 725 (1989)
10. D. Shi, "Transport critical currents and grain boundary weak links in bulk  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ ", Applied Superconductivity, **1**, 81 (1993)

### 저자소개

#### 김채욱



1943년 2월 11일생. 1966년 2월 한양대학교 졸업. 1973년 2월 동 대학교 대학원 졸업(석사). 1981년 2월 동 대학원 대학원 이학박사. 1988년 12월~1990년 2월 미국 남 일리노이 대학 대우교수 1987년 5월~1995년 4월 한국 물리학회 사업간사. 1995년 5월~현재 한국 물리학회 응집물질 물리분과 위원장.

#### 박정수



1965년 10월 10일생. 1989년 2월 한양대학교 물리학과 졸업. 1991년 8월 한양대 물리학과 대학원 졸업(석사). 1995년 현재 한양대 물리학과 대학원 박사과정.

#### 이교운



1959년 12월 9일생. 1986년 2월 부산대학교 물리학과 졸업. 1995년 8월 한양대학교 교육대학원 물리과 교육학 석사. 1995년 현재 경기기계공업고등학교 교사.