

工學碩士 學位論文

착체중합법을 이용한 $Y_{1.8}Ba_{2.4}Cu_{3.4}O_x$
(+1wt% CeO_2) 분말 합성과 YBCO
초전도 단결정 제조에 관한 연구

指導教授 崔 僖 洛



이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함

2002年 2月

釜慶大學校 大學院

材料工學科

安 在 遠

安在遠의 工學碩士 學位論文을 認准함

2001年 12月 26日

主 審 工學博士 朴 燦



委 員 工學博士 朴 和 淳



委 員 工學博士 崔 僖 洛



목 차

I. 서론	1
II. 이론적 배경	4
II-1. 착체중합법	4
II-2. 고온초전도체의 일반적 특성.....	7
II-2-1. 결정구조	7
II-2-2. Coherence Length	7
II-2-3. 산화물 초전도체의 결정입계	8
II-3. YBCO 초전도체 제조 공정	9
III. 실험방법	15
III-1. 착체중합법을 이용한 YBCO 분말합성	15
III-2. YBCO 단결정 제조 공정	18
III-2-1. 가스결공정	18
III-2-2. Yb_2O_3 -paste 제조	18
III-2-3. Sm123 seed 제조	21
III-2-4. 성형체의 적재방법	24

IV. 실험결과 및 고찰	26
IV-1. 착체중합법을 이용한 YBCO 분말 합성	26
IV-2. YBCO 분말 비교	33
IV-3. TSMG법에 의해 제조한 YBCO 단결정의 특성평가.....	35
IV-3-1. YBCO 단결정성장 기구.....	35
IV-3-2. YBCO 분말에 따른 결정성장속도	39
IV-3-3. YBCO 단결정의 전·자기적 특성평가	42
V. 결론	47
VI. Reference	48

**Synthesis of $Y_{1.8}Ba_{2.4}Cu_{3.4}O_x$ (+1wt% CeO_2) Powder using Polymeric
Complex Method and Fabrication of YBCO single Crystal**

Jae-Weon Ahn

*Department of Materials Science and Engineering,
Graduated School
Pukyong National University*

Abstract

The $Y_{1.8}Ba_{2.4}Cu_{3.4}O_x$ powders are using YBCO single crystal superconductor. it is used SMES(Superconducting Magnetic Energy Storage) and SFES(Superconducting Flywheel Energy storage) etc. The $Y_{1.8}Ba_{2.4}Cu_{3.4}O_x$ are consisted of Y123 and 0.4Y211. a commercial synthesis method are solid-state method, or a fabrication of Y123 and Y211, respectively. But, This report is synthesized a $Y_{1.8}Ba_{2.4}Cu_{3.4}O_x$ using a polymeric complex method. The result are that it is synthesized of Y123 and Y211 at 850°C for 24h. For Characterization of this powder, this study have to fabricate a YBCO single crystal, measured a surface magnetic field to SURFACE MAGNETIC FIELD DEVICE. The maximum of surface magnetic field are 0.196 Tesla. The slope, that means J_c of surface magnetic field are measured 0.4412.

Key words : Y123, Y211, Polymeric Complex method, single crystal, surface magnetic field

I. 서론

1986년 Bednorz와 Muller에 의해 산화물초전도체가 발견된 이후 관심을 갖게 된 초전도체는 이듬해 Chu 등에 의해 90K 이상인 Y-계 산화물 고온초전도체가 발견되었다. 산화물 고온초전도체의 임계온도(T_c)는 액체질소의 비등점인 77K 이상으로 기존의 액체헬륨에 의한 냉각보다 경제성과 안정성 면에 뛰어난 액체질소를 사용할 수 있다는 이점으로 인하여 미국, 일본과 같은 선진국에서는 실용화에 대한 많은 연구를 하고 있다. 실용분야는 초전도에너지저장장치(SMES : Superconducting Magnetic Energy Storage), 초전도플라이휠에너지저장장치(SFES : Superconducting Flywheel Energy Storage) 자기부상열차와 자기공명영상장치(MRI : Magnetic Resonance Image) 등이 있으며, 상업화에 박차를 가하고 있다.

강력한 부상력과 J_c 를 얻기 위해서는 Y123의 Matrix에 flex pinning 효과를 부과할 수 있도록 Y211이 미세하고 균일하게 분포되어 있는 YBCO 초전도 단결정을 제조하여야 한다. YBCO는 Y123와 Y211로 혼합되어 있으며, 그 중에서 Y211의 경우에는 초기재료에 많은 영향을 받고 있기 때문에 Y211의 입자크기와 분포에 관한 많은 연구가 진행되어 왔다. 그로 인하여 YBCO 초전도 단결정을 제조할 경우에 Y211이 $1\mu\text{m}$ 정도의 입자크기를 가지는 단결정을 제조할 수 있었다. 이는 flex pinning 효과를 발생시킴으로서 더 좋은 초전도 성질을 부여하며, defect의 원인으로서는 역할을 하지 않는다는 것을 의미하고 있다.

하지만 Y123와 Y211 분말을 제조하기 위해서는 이를 각각 제조하

여 혼합을 하여야 하는 공정을 거쳐야만 하였다. 이런 공정으로 분말을 합성하는 방법에는 다음과 같은 방법들이 있다. 일반적으로 고상법[1~2]에 의해 제조된 분말을 사용하거나 공침법[2], Oxi-nitrate[3], 졸겔법[4]등으로 제조를 한다.

하지만 이렇게 합성한 분말들은 Y123가 Y211보다 높은 온도에서 장시간동안 열처리를 하여야 하기 때문에 Y211 입자가 커지게 되므로 Y123과 Y211를 동시에 합성하지 못했다. 그러하기에 때문에 여러 가지 공정을 첨가하여야 하는 문제점을 가지고 있다. 또한 위의 방식으로 제조한 분말들은 실험적인 값에 의존하고 있으며, 상업적인 생산을 하기에는 경제적인 측면에서 많은 단점을 가지고 있다. 예를 들어, 반복적인 열처리로 인한 가격상승, 장시간을 요구함으로써 경제성이 낮다. 뿐만 아니라 그 분말로 YBCO 초전도 단결정을 제조할 때에 낮은 결정성장속도로 인하여 장시간을 열처리를 하여야 하기 때문에 YBCO 단결정체의 특성을 극대화할 수가 없다. 그러하기에 YBCO 초전도 단결정을 제조하기 위한 적합한 분말을 합성해야하는 것이 요구되어져 왔다.

본 연구에서는 액상법중에서 착체중합법(Polymer complex method)를 이용하여 YBCO 분말을 합성하였다. 착체중합법은 액상 내에서 chelate 화합물을 만들어 유기물과 금속이온을 사슬처럼 묶어주기 때문에 nanoparticle를 제조시에 이용되어지기도 하며, 무엇보다도 유기물에 금속이온을 착체시킨 chelate 화합물이 균일한 조성으로 이루어져 있으므로 균일한 조성의 분말을 얻을 수 있다는 큰 장점을 가지고 있다. 착체중합법으로 합성한 YBCO는 저온에서 Y123과 Y211을 분말을 동시에 합성하며, 동시에 $BaCO_3$ 의 탄산염을 완전히 제거하여 YBCO 분말을 제조하였으며, 더불어 단결정의 결

정성장속도를 증가시킬 수 있고, 높은 임계전류밀도를 가지는 양질의 YBCO 분말을 제조할 수 있었다. 그리고 착체중합법으로 합성한 분말과 Superconductive Component Co.사에서 제조한 분말을 비교하기 위해서 분말입자와 YBCO 단결정체의 자장분포측정을 함으로써 상호 비교하였다.

II. 이론적 배경

II-1. 착체중합법

고온 초전도체 또는 유전체 재료에 있어서 범용적으로 고상법으로 제조한 분말을 이용하고 있다. 하지만 고상법[1~2]의 경우에는 출발 재료의 분말입자에 의존하며, mixing할 때에 완벽히 이루어지지 않는다. 또한 하소의 과정에서도 탄화물이 여전히 존재하게 된다. 그러하기 때문에 소결시에는 그 재료의 어떤 부위에 편석이 발생하여 raw material 또는 중간상의 존재로 인하여 전기적·자기적 성질의 저하를 가져오게 된다. 뿐만 아니라 높은 온도에서의 열처리와 장시간의 열처리를 요구하고 있으며, 이로 인하여 입자의 불균일을 일으키기도 한다.

이런 관점에서 많은 연구자들은 액상법을 이용하여 균일하고 미세한 분말을 얻기 위해 노력하여 왔다. 액상법의 종류에는 공침법[2], 졸겔법[4] 등 다양한 방법들이 있다. 하지만 이런 것들에는 분말의 미세함을 얻을 수 있지만 균일한 조성을 가진 분말을 얻을 수 없는 단점을 가지고 있다. 그래서 이를 해결할 수 있는 방법으로 착체중합법(Polymeric Complex Method)에 대한 연구가 있어왔다.

착체중합법(Polymeric complex method)는 일명 Pechini라는 이름으로 알려진 분말합성법으로서 Fig. II-1에서와 같다. 착체중합법은 구연산(Citric Acid)와 에틸렌글리콜(Ethylene Glycol)에 있는 3개의 카르복실기에 희토류원소나 금속원자등 복수의 세라믹스 구성원자

를 착체시키는 방법이다. 3개의 카르복실기는 희토류원소나 금속원자들을 착체시켜주는 역할을 하는 것뿐만 아니라 착체가 된 것은 3차원적인 네트워크로 연결되어 있다. 그리고 조성의 불균일성을 일으킬 수 있는 sol상태를 거치지 않고, 바로 gel로 이루고 있으며, 균일하게 착체가 된 network는 그대로 유지되기 때문에 균일한 조성을 가진 분말을 얻을 수 있다는 큰 장점을 가지고 있다. 또한 유기물에 금속이온을 착체시킴으로서 보다 미세한 분말로 얻을 수 있다.

이런 방법을 이용한 대표적인 곳은 도쿄공업대학 응용세라믹스 연구의 垣花眞人 교수팀이 희토류 티탄염기나 티탄산바륨계 광촉매 등의 기능성 세라믹스를 균일, 고순도화 하여 400~700℃의 저온에서 제작하였다. 그리고 촉매활성도 3,4배를 향상할 수 있었다고 하였다. 이런 관점으로 보아서는 졸겔법과 공침법 등의 방법으로 제조하기보다 착체중합법으로 하였을 경우에 저온에서 분말을 합성을 할 수 있을 뿐만 아니라 그 분말의 성질이 우수한 것으로 생각된다.

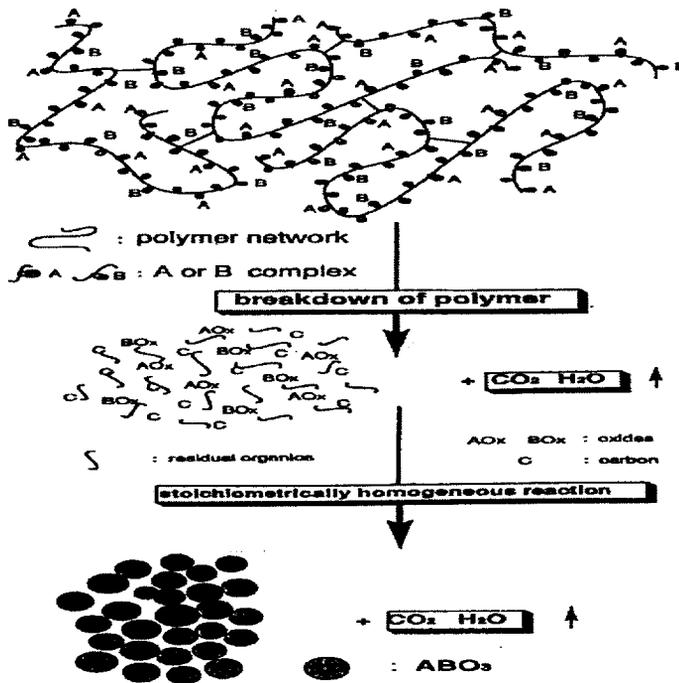


Fig II-1. concept of Polymeric complex method.

II-2. 고온초전도체의 일반적 특성

II-2-1 결정구조

일반적으로 산화물 초전도체는 임계전류밀도가 낮고 기계적 강도도 떨어지는데, 이는 산화물 초전도체 이방성 전류흐름과 부적절한 제조공정에 의한 불균일한 미세조직에 기인한다. Y123의 결정구조는 c-축이 a-b축의 3배나 긴 이방성 적층구조이다. 이 결정구조에서 초전도 전류는 주로 Ba-O나 Y-O층 사이에 위치한 2차원적 Cu(2)-O 평면을 따라 흐르는 것으로 보고되고 있다[5]. 이 결정면을 통한 초전도 흐름은 다른 결정학적 면에 비해 상대적으로 강력하다. 예를 들어 123 단결정에 대한 자화율 측정결과[6]에 의한 Cu(2)-O에 수평한 방향의 전류밀도가 Cu(2)-O에 수직인 방향의 약 30배이다. 즉, 결정구조의 비대칭성은 결정내에서 전류흐름의 이방성을 유발하며, 이로 인하여 외부에서 자장이 Cu(2)-O면에 수직인 방향에서 작용할 때 전류밀도가 급격히 감소한다.

II-2-2 Coherence length

Coherence length(x)란 전자가 쿠퍼쌍을 형성할 수 있는 거리를 의미한다. 초전도 전자는 서로 쌍을 이루어 이동하므로 결정 내에서 쿠퍼쌍을 만드는 거리가 길면 전자들의 흐름이 용이하나, 짧으면 전자의 흐름이 쉽게 끊어져 재료의 통전성이 떨어진다. 화합물 저온초전도체의 비해 Y123상의 Coherence length는 매우 짧으며 결정 내에서 방위에 따라 달라진다. 예를 들어 77 K에서 c-축으로 x의 길이는 7 Å, a-b 면에서는 34 Å이다[7]. 반면, 화합물 초전도체의 x는 100~600 Å로 산화물 초전도에 비하여 상당히 길다. 특히 산화

물 초전도체의 x 는 c -축으로 대단히 짧기 때문에 이 결정방위를 따라 한 결정에서 다른 결정으로 전자의 이동이 어렵다. 화합물 초전도체에서는 전자들이 결정입계 같은 비초전도 상태를 만나더라도 쉽게 이동하나 산화물 초전도체에서는 수십 Å 두께의 비초전도체를 만나면 전자의 이동이 어렵게 된다. 이 결과 두 결정의 계면에서 전류흐름이 억제되는 약결합 현상이 나타난다. 또한 x 값이 작으므로 자장에 대한 저항력을 높이려면 초전도상 내에 nanometer 크기의 미세결합을 만들어야 한다.

II-2-2 산화물 초전도체의 결정입계

고전적인 세라믹 가공법으로 제조된 다결정 Y-Ba-Cu-O 초전도체의 입계전류밀도는 일방향 성장된 박막이나 단결정에 비하여 매우 낮다 [8]. 낮은 입계전류밀도는 초전도 입계의 화학조성, 원자의 불규칙 배열, 입계에서의 전류의 이방성, 입계에 존재하는 제 2상 물질, 입계간의 약한 결합 미세균열들에 기인한다. 고상반응법으로 제조된 Y-Ba-Cu-O의 미세조직에는 Y123 입자들이 불규칙하게 배열되며 입계의 대부분은 고각입계이다. 소결중에 이들 고각입계는 몇 Å 두께의 전위가 존재하는데 그 두께가 Y-Ba-Cu-O의 coherence length와 비슷하다. 따라서 전자의 흐름이 초전도 결정내부에서 원활하더라도 입계에서 전자의 이동이 어렵게 되므로 전체적인 초전도 흐름이 억제된다. 뿐만 아니라 입계에서 화학조성이 불균일 하거나 이와 유사한 결함들이 존재할 때도 초전도 흐름에 유해한 결과를 초래한다. 이러한 입계의 약결합으로 인해 결정 내에서는 많은 전류가 흐르더라도 시료전체에 흐르는 전체전류는 매우 작게 된다. 특히 외부에서 작용하는 자장이 있을 때 이 현상은 더욱 두드러진

다 [9]. 일반적으로 소결한 시편의 전류밀도는 수백 A/cm^2 이나 약 100G정도의 외부자장에서 수십 A/cm^2 정도로 떨어진다.

산화물 초전도체에서 입계의 약결합 문제를 해결하기 위해서는 다음과 같은 방법들이 시도되었다. 은과 같은 전도성 물질의 x 는 수백 Å 이므로 금속으로 초전도 입자를 Y-Ba-Cu-O의 x 인 3~40 Å보다 두껍게 코팅하면 입계의 약결합을 제거할 수 있다. 매우 얇은 금속층이 입계에 존재하게 되면 전자가 초전도 입계를 통과할 가능성에 대한 결과가 보고된 바 있다 [10]. 그러나 실제 금속-초전도 복합체를 만들어 보면 금속재가 초전도 입자를 코팅하기보다는 초전도기지에 독립적으로 분산되는 경향이 있다. 따라서 이상적인 초전도-금속-초전도의 접합을 만들기는 어렵다. Y-Ba-Cu-O 박막을 오존가스 중에서 열처리하면 약결합이 제거되어 전류밀도가 상당히 증가한다고 보고하였다 [11]. 반응성 산소분위기에서 열처리가 입계의 산소함량을 증가시키며, 이 증가된 산소함량에 의하여 입계특성이 향상되는 것으로 여겨진다. 그러나 이런 방법으로 산화물 초전도체의 임계전류를 높이는 데는 한계가 있다. 결정입계의 통전특성을 높여 주더라도 결정내부의 플럭스에 대한 저항성을 높이지 못하기 때문에 소결공정으로 제조한 산화물 초전도체의 전류밀도는 여전히 낮다.

II-3. 고온초전도체의 제조공정

Fig. II-2는 YBCO계 상태도이다. 아래 그림에서 Y123과 Y211의 공존영역이 존재하고 있다. 즉 Y123과 Y211의 함량 변화에 따라 YBCO초전도체 단결정을 제조하고 있다. Fig II-2에서 보면 1010°C에서 포정반응이 일어나고 1010°C이상의 온도에서 Y123이 분해를

하여 Y211과 L가 되어 Y₂O₃와 L만 존재하는 것을 알 수 가 있다.

상태도를 이용하여 1010℃에서 아래의 온도에서 열처리를 하여 단결정을 제조하는 방법과 그 이상의 온도에서 열처리를 하여 용융시킨 후에 다시 1010℃의 아래의 온도에서 유지 또는 냉각하여 단결정을 제조하는 방법으로 구분을 할 수 있다.

1. 고상소결

고온 초전도체를 제조하는 가장 쉽고 오래된 방법은 일반적인 세라믹 공정과 같이 고상소결을 이용하는 것이다. 원료분말을 섞어 하소하여 초전도 분말을 만들고 이를 적당한 온도에서 소결하면 whisker와 같은 길쭉한 모양을 가진 입자들로 이루어진 초전도체를 얻을 수 있다. 그러나 고상소결을 통하여 제조한 초전도체의 물성은 임계전류밀도나 자기부상력 등에서 응용 가능한 수준에 미치지 못한다. 고온 산화물 초전도 재료는 전자기적 성질의 이방성이 크다. 예를 들어, 사방정 결정구조인 Y-계 초전도체는 결정구조의 C 축 방향으로의 임계전류밀도가 a,b 축 방향에 비해 훨씬 낮은 값을 보이며 외부 자장이 C 면에 수직하게 작용할 때 임계전류밀도가 급격히 감소한다. 또, 결정안에서 전자가 Cooper pair를 형성할 수 있는 거리인 coherence length가 짧아서 초전도 전류가 결정입계를 넘어서 흐르기 어렵고, 특히 이 현상은 C 축 방향으로 더 심해서 입계의 약결합 현상을 유발한다. 따라서, 입계가 많고 입자들의 결정방위가 무작위적으로 배열되어 있는 소결조직에서는 좋은 물성을 기대하기 어렵다. 또한 소결공정을 통하여 만든 초전도체에는 외부자장을 속박해 주는 역할을 하는 미소결합이나 2차상 입자들의 밀도가 적기 때문에 고온이나 자장하에서 쉽게 초전도 상태가 깨지게 된다. 이러

한 문제들은 물질 고유의 특성이기도 하지만 미세조직 조절이나 공정의 개성으로 상당 부분 극복이 가능하기 때문에 지금까지 많은 연구가 진행되어 왔으며 좋은 성과를 얻고 있다.

2. 용융공정(Melt Processing)

위에서 언급한 바와 같이 초전도체의 임계전류밀도를 향상시키기 위해서는 입계의 면적을 최소한으로 줄이고 특히 전류가 흐르는 방향에 C 축이 놓이지 않게 하는 것이 중요하다. 용융공정은 이러한 관점에서 소결공정의 단점을 상당부분 개선할 수 있었다. 용융 공정은 초전도 재료를 일단 용융시켰다가 재결정시키는 방법으로, 용융된 상태에서 온도구배를 주어 서서히 응고시키면 온도구배의 방향으로 단결정이 형성되는 현상을 이용한 것이다. Fig. II-2의 상태도에서와 같이 Y123 초전도상을 포정반응 온도 이상의 온도로 올리면 (Y211 + Liquid)의 영역으로 부분 용융되는데, 여기서부터 오랜 시간에 걸쳐 서냉하면 한 방향으로 배열된 조직을 얻을 수 있다.

이 방법을 사용하여 개선된 사항들은 크게 두 가지로 볼 수 있다. 첫 번째로, 입자들을 c축 방향으로 적층시켜 전류가 흐르는 방향에 고경각 입계가 놓이지 않게 함으로써, 전자기적 성질의 이방성이나 짧은 coherence length로 인해 유발된 입계의 약결합 문제를 어느 정도 극복할 수 있었다. 두 번째, (Y211 + Liquid)으로 부분 용융된 상태에서부터 다시 Y123가 형성되는 과정에서 미반응된 Y211 입자들이 Y123 결정립내에 포획된다. 이 Y211 입자들은 임계전류밀도를 향상시키며, 정확한 기구는 판명되지 않았지만 플럭스 피닝에도 기

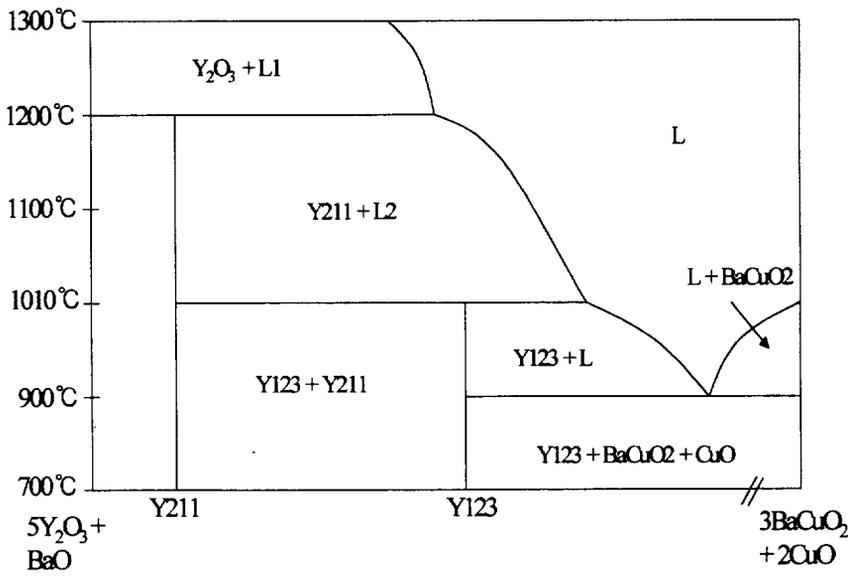


Fig II-2 . Pseudo-binary phase diagram of Y-Ba-Cu-O.

여하여 임계전류밀도와 자기 부상력에 유익한 것으로 알려져 있다. 이 방법은 Jin[12]등에 의해 용융집합공정 (MTG)라는 이름으로 처음 개발되었으며, 그 이후에 여러 가지로 변형되어 연구되었다. 서냉시에 온도구배를 주면 MTG에서와 같이 한 방향으로 길게 자란 미세조직을 얻을 수 있지만, 온도구배 없이 서냉할 경우에는 결정의 방향성은 없으나 그 크기가 cm단위에 이르는 큰 결정립들을 얻을 수 있다. 또 Y123상을 1200°C 이상의 영역으로 용융시켜서 Y₂O₃ 단계적으로 Y211과 Y123의 형성을 제어 하고자 하는 방법도 시도되었으며, 제 3의 원소를 첨가하여 Y211의 분포를 조절하려는 연구도 있었다. 이러한 방법들은 모두 Y123 결정립의 방향성을 향상시키고, 자장속박에 기여하는 211 입자들을 미세화, 균일화하기 위하여 비롯된 것이다.

3. 종자결정성장법 (Seeded melt growth)

일반적으로 온도구배를 이용한 용융공정은 막대나 봉형태의 초전도체 제조에 이용되고 자기부상 분야 사용되는 bulk 초전도체는 온도구배 없는 상태에서 제조된다. 온도구배가 없는 상태에서 용융공정만을 이용하면 입자크기가 큰 다결정이 만들어지는데, 플라이휠 저장장치 등에 필수적인 강한 자기부상력을 얻기 위해서는 미세한 Y211 입자들이 균일하게 분포된 단결정을 제조하는 것이 목표가 된다. 종자결정 성장법은 가장 간단하게 Y123 단결정을 제조하는 방법이다. 이 방법은 Y123 성형체위에 그 보다 녹는점이 높은 종자결정을 올려놓고 용융공정에서와 같은 방법으로 열처리함으로써 종자의 결정방위와 같은 방향을 갖는 Y123 단결정을 제조하는 것이다. 종자로서는 보통 Y123보다 녹는점이 높고 격자상수가 비슷한

Sm123나 Nd123 단결정이 사용된다. Y123 성형체를 (211+L)상태로 용융시키더라도 종자는 용융되지 않고 남아 있다가, 이어서 서냉하거나 또는 undercooling 하는 과정에서 Y123 결정이 종자로부터 핵 생성되어 단결정으로 자라난다. 이렇게 자라난 단결정은 크기가 수 cm 에 이르며 강력한 자기부상력을 나타낸다. 이 방법에 의해 제조된 단결정의 물성은 용융공정에서와 마찬가지로 열처리온도나 조성, 종자결정을 Y123성형체위에 올려놓는 방법 등의 여러 가지 공정 변수에 따라 좌우되며 현재 이에 대한 연구가 진행중이다.

III. 실험방법

III-1 착체중합법을 이용한 YBCO 분말합성

Fig. III-1은 착체중합법으로 YBCO 분말을 제조하기 위한 Process이다. Fig. III-1에서 보듯이 Ethylene Glycol 을 용매제로 사용하여 구연산을 용해시킨다. 이런 유기용매(Ethylene Glycol과 구연산)은 금속이온을 상호간에 Networking 하여주는 것 뿐만 아니라 gel 상태에서 금속이온의 이탈을 억제함으로 균일하게 혼합하여 주는 역할을 하여주고 있다. Ethylene Glycol 과 구연산의 비는 몰비가 8 : 1로 하여 첨가하였다. 완전히 용해가 되면 투명하게 되며, 이때에 $Y_{1.8}Ba_{2.4}Cu_{3.4}O_x$ 의 조성몰비에 맞게 Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO 를 순서대로 첨가하였고, 첨가한 양의 1wt%만큼 CeO_2 를 첨가하여 금속이온을 착체시켜 주었다. 초기 재료분말을 순서대로 넣는 이유는 정량적인 분말을 동시에 첨가하였을 경우에 비이커의 바닥면에 침전으로 인하여 금속이온을 만들지 못하고 초기 분말상태로 존재되어지며 회수되어진다. 이 Precursor로 YBCO 분말을 합성할 경우에는 열처리를 한 후에도 초기분말의 잔존으로 인하여 분말 합성온도를 증가시켜 주며, Y211 입자의 조대화가 이루어진다. 따라서 YBCO 단결정체를 제조할 때에 Y211가 flex pinning의 역할을 하지 못하고, 초전도성질을 저해하는 요인으로 작용하게 된다. 또한 합성된 분말의 phase 변형으로 균일하고 미세한 분말을 제조하기가 어렵기 때문이다. 분말을 용해가 이루어지면 용매는 갈색으로 변색을 하며, 최종적으로 polymerization이 끝나고 검은색 Bulk 상태로 남아있다. 이 검은색의 bulk는 알콕사이드기에 금속이온이 착체되어 있는 상태로

존재하기 때문에 400℃이상의 온도에서 열처리를 하면 분해가 이루어진다. 하지만 본 연구에서는 2차 열처리에 Y123과 Y211합성에 유기물의 영향을 주는 요인들을 줄이기 위해 600℃에서 2시간동안 열처리를 하였다. 그리고 600℃에서 2시간동안 열처리를 한 precursor를 마노유발을 이용하여 미세분쇄하였고, 이 precursor를 TG-DTA를 이용하여 합성온도를 파악하였고, 이를 XRD를 측정하여 합성온도를 확인을 하여 보았다. 그리고 착체중합법을 이용하여 합성한 YBCO($Y_{1.8}Ba_{2.4}Cu_{3.4}O_x + 1wt\%CeO_2$)와 미국 Superconductivity Component Co.,사에서 제조한 YBCO($Y_{1.8}Ba_{2.4}Cu_{3.4}O_x + 1wt\%CeO_2$)를 SEM를 이용하여 분말의 shape와 size를 측정하였다.

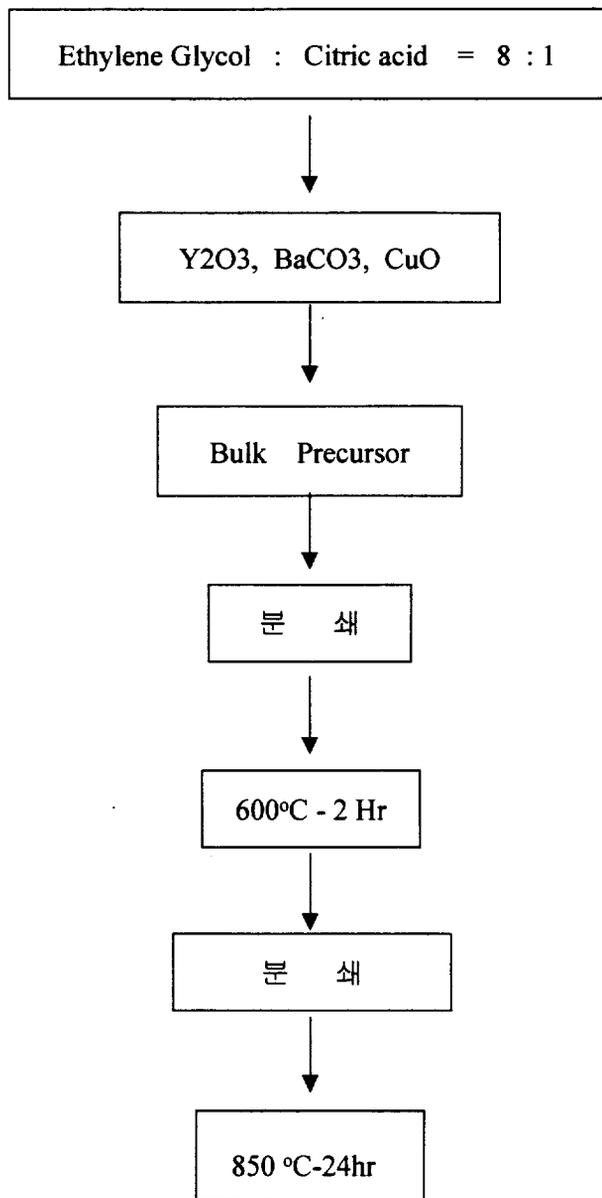


Fig III-1. Synthesis of YBCO powder using polymer complex method.

III-2. YBCO 단결정 제조 공정

YBCO 단결정은 Fig. III-2와 같은 process로 이루어진다. 50 g의 YBCO powder를 3×3크기의 mold에 넣고 2000 kgf/cm²로 가압을 하여 성형체를 만든다. 이렇게 만든 성형체를 930 °C에서 가소결을 하였다. 가소결체를 소결을 하기전에 Yb₂O₃ - paste를 도포하였다 [13]. 90°C에서 데시게이트에서 건조를 하면 가소결체에 완전히 도포가 되어 인위적으로 제거가 되지 않는다. 그리고 Yb₂O₃ - paste 도포의 두께가 YBCO의 단결정 형성에는 영향을 주지 않는 것으로 파악된다.

III-2-1. 가소결공정

YBCO 단결정체를 제조하는데 이용되어지는 MgO 단결정 면이 상태가 고르지 않은 경우 성형체에 균열이 발생하는 경우가 많이 존재하나, 열처리 중에는 확인이 불가능하므로 균열이 발생한 후에도 장시간 결정 성장시킨 후에 이를 파악할 수 있었다. 또한 성형체에는 Yb₂O₃분말을 도포할 때 파손되기 쉬워, 상당한 주위를 기울여야 하였다. 가소결를 함으로서 YBCO 단결정을 형성시킬 때에 균열에 방을 할 수 있었고, 소결체에 Yb₂O₃분말을 도포함으로서 파손의 위험을 줄일 수 있었다

III-2-2 Yb₂O₃-paste 제조 및 도포

Y123 단결정을 제조하는데 있어 중요한 것은 종자 이외의 부분에서의 부가적인 핵 형성을 방지하는 방법으로, 현재까지의 공정은 표면에 Yb₂O₃분말을 묻혀 사용하는 방법을 택하고 있다. Y-Ba-Cu-O 계의 조성은 약 1010°C에서 포정반응을 일으켜 Y211 + L 상태에서

Y123의 핵이 형성되는데, Yb_2O_3 분말은 이 포정반응 온도를 낮추는 역할을 한다. 즉, Yb_2O_3 분말은 Y_2O_3 을 대체하여 Yb-Ba-Cu-O 계 액상을 형성하며, 이 액상의 포정반응 온도가 Y-Ba-Cu-O 계의 포정반응 온도보다 낮으므로 Y123 핵 형성이 어려워지는 점을 이용하여 부가적인 핵생성을 억제하는 것이다.

그런데 현재의 공정은 Yb_2O_3 분말 자체를 문혀 사용하므로 취급이 어렵고, 고르게 도포하는 것이 어려우므로 얇게 도포된 부위에서 핵이 형성되어 결정이 성장하는 등의 문제점이 있었다. 그러므로 이러한 문제점을 해결하기 위하여 Yb_2O_3 분말을 paste로 제조하여 사용하였다.

Yb_2O_3 paste는 도포에 적합한 유동성과 건조 후의 접합강도를 유지하기 위하여 ethycellulose를 α -terpinol에 10wt% 첨가하고, 40°C 정도로 가열한 상태에서 교반하여 완전히 녹인 후에 Yb_2O_3 분말 30g 당 20cc를 첨가하여 마노유발에서 잘 교반하여 제조하였다. 제조된 paste의 점도는 100,000cps 정도의 점도를 갖도록 α -terpinol 양을 조절하여 사용하였다. 도포는 금속 막대를 사용하여 고르게 도포하였으며, 90°C에서 건조 후 강한 접착 상태를 보였다. 혼합한 유기물의 비율을 Table III-1에서 나타내었으며, 이를 도포한 것을 Fig. III-3에서와 같이 하였다.

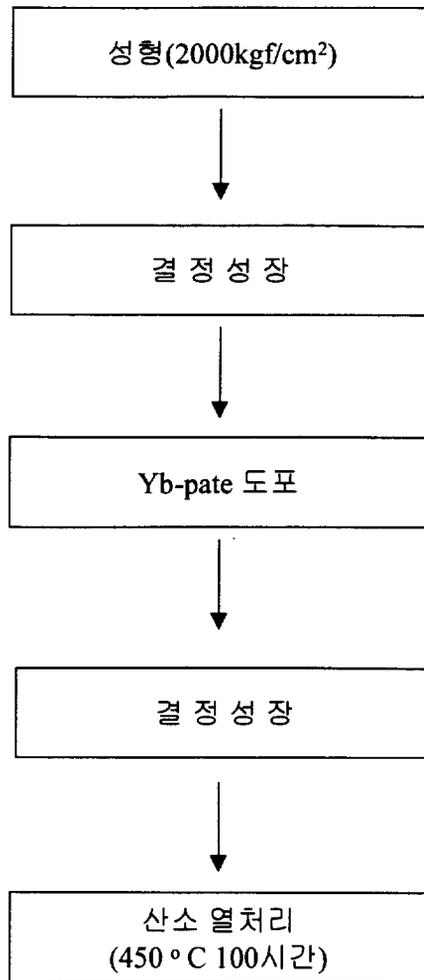


Fig III-2. Fabrication process of single crystal using TSMG.

III-2-3. Sm seed 제조

TSMG법(Top Seeded Melt Growth Method) 이용하여 YBCO 단결정을 제조하기 위해서 같은 결정구조를 가지면서 YBCO의 포정반응 온도에서 안정한 seed를 사용해야 한다. 여기에는 Sm-계, Nd-계, MgO 등이 있지만 YBCO 단결정을 제조하기에는 Sm-계 seed가 가장 많이 이용되어지고 있다.

Sm-계의 seed는 $\text{Sm}_{1.8}\text{Ba}_{2.4}\text{Cu}_{3.65}\text{O}_x$ 의 조성을 가지고 있으며, 이 조성에 맞게 Sm_2O_3 , BaCO_3 , CuO 의 분말을 마노유발을 이용하여 혼합하였다. 그리고 혼합한 분말을 900°C 에서 10시간동안 하소를 하였다.

이 precursor를 $2\times 2\text{cm}$ 의 크기를 가진 mold에 30g의 분말을 넣어 성형을 하였다. 그리고 CIP(Cold Isotatic Press)를 이용하여 더 균일한 압력으로 성형체를 제조하였다. 이렇게 한 성형체를 바닥에는 MgO 기판을 위에 올려놓았으며 성형체 위에 MgO 단결정을 올려 TSMG(Top Seeded Melt Growth Method)법으로 제조하였다.

TSMG법으로서 제조한 Sm-계 초전도 단결정을 $5\times 5\text{mm}$ 의 크기로 절단하여 seed로서 사용하였다.

Table III-1. Organic additives in the Yb₂O₃ paste.

	wt(%)	30g(기준)
α -terpinol	67.5(wt)%	20.25
buthyl acet	22.5(wt)%	6.75
ethycellulose	10(wt)%	3

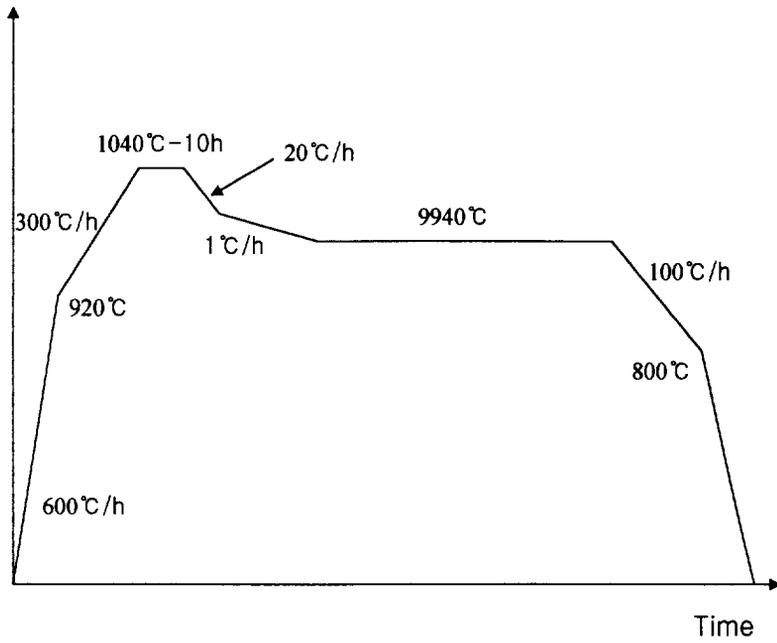


Fig III-4. Process of heating treatment for YBCO single crystal.

Ⅲ-2-3. 성형체 적재방법

Fig. Ⅲ-5에서 보는 것과 같이 성형체에 Yb 페이스트를 윗면을 제외한 나머지 면을 도포하였다. 그리고 "Ⅲ-2-3. Sm seed 제조"에서와 같이 제조한 seed를 그 윗면에 올려놓았다. 바닥면에는 MgO substrate를 놓아 두었다.

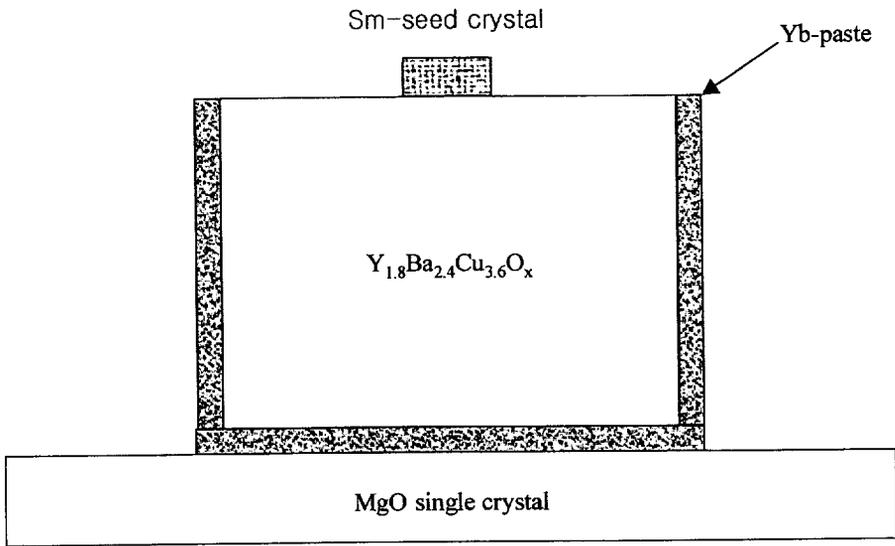


Fig III-5. 종자결정법에서의 시편의 적재방법

IV. 실험결과 및 고찰

IV-1. 착체중합법을 이용한 YBCO 분말합성.

II-1에서와 같이 착체중합법을 이용하여 합성한 YBCO precursor를 Y123과 Y211를 합성할 수 있는 열처리 region를 알아보기 위해 TG-DTA를 이용하여 측정하여 보았다. TG-DTA를 측정하기 위한 시료는 YBCO precursor를 600℃에서 2시간동안 열처리를 하고 이것을 마노유발을 이용하여 remixing한 시료를 사용하였다. 이는 유기물에 의한 영향을 최소화하기 위해서 이다. Fig. IV-1은 TG - DTA를 측정한 그림이며, (A)는 TG이고 (B)는 DTA를 나타내고 있다. Fig. IV-1의 (A)는 810℃ 부근에서 급격한 중량감소가 일어나고 있다는 것을 보이고 있다. 중량감소비는 11.81%로 나타났다. 중량감소는 탄화물의 제거로 인한 것으로 사료되어 진다. 하지만 810℃이상의 온도에서도 계속 중량감소가 일어난다. 이 중량감소는 Fig. IV-2의 XRD 결과에서 확인을 할 수 있듯이 isotopic exchange에 의한 것으로 사료되어진다. Fig. IV-1의 (B)는 DTA를 측정한 그림이다. 여기 흡열 peak가 2개가 있는 것을 알 수 있다. 첫 번째 흡열 Peak는 830℃에서 있는 것으로 이 때에 Y123와 Y211이 생성되어진다. 두 번째 흡열 Peak는 880℃에서 일어나는데, 이는 Fig. IV-1의 (A)에서와 같이 isotopic exchange에 의한 것으로 사료되어진다. [14]

Fig. IV-2는 Fig. IV-1에서 확인한 온도로 열처리를 한 후, XRD 측정한 결과이다. 유기물을 제거하기 위해 600℃에서 2시간 열처리

한 시료와 850와 900 °C에서 각각 24시간씩 열처리를 한 시료들이고, 이런 시료들을 XRD 측정된 것이다. 600 °C에서 열처리한 시료에서는 Y123와 Y211의 상이 나타나지 않았다. 하지만 Y_2O_3 , $BaCO_3$ 그리고 CuO와 같은 초기재료들이 있었다. 하지만 850°C에서 열처리를 한 시료에서는 Y123와 Y211이 존재하였다. 여기에서 Y123의 결정구조가 Orthrombic structure를 가지고 있었다. 하지만 Fig. IV-1에서 880°C에서의 흡열 peak에서 같이 isotopic exchange에 의한 것이라 사료되어진다. 이는 850°C와 900°C에서의 XRD 측정결과에서 확인 할 수 있듯이 같은 XRD pattern을 가지고 있으며, 900°C의 peak가 850°C에서 보다 더 sharp해지는 있기 때문이다. 그리고 여기에서는 어떤 상(Phase)의 변화가 아니라, 결정구조의 변화가 Orthrombic structure에서 Tetragonal structure로 변화하기 때문이며, 900°C에서 열처리한 후에 실온으로 냉각 중에 다시 Tetragonal structure에서 Orthrombic structure로 결정구조의 변화가 이루어져 상온에서 XRD 측정시에 Orthrombic structure로 관찰되어 진다.

Fig IV-3은 Fig IV-2의 조성인 $Y_{1.8}Ba_{2.4}Cu_{3.4}O_x$ 의 조성을 가지고 있다. 하지만 이 조성에서 TSMG법으로 Y123 단결정을 제조시에 pinning center로서 역할을 하는 Y211의 입자 크기가 너무 커서 magnetic trapping의 성질을 저해할 뿐만 아니라 J_c 의 값도 저해한다. 그러하기에 Y211의 입자를 감소시킬 수 있는 dopping 원소를 첨가하였다.

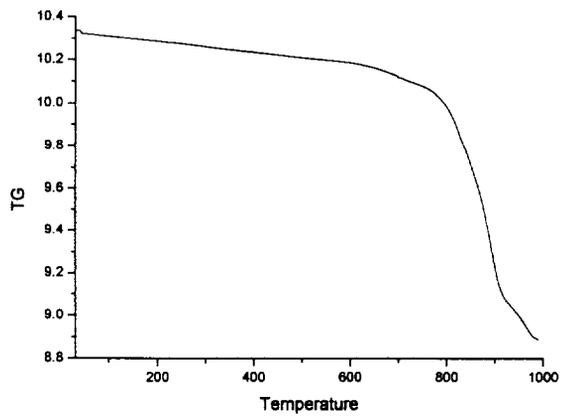
dopping 원소에는 Ce와 Pt 등이[15, 16] 이용되어 있으며, 본 연구에서는 CeO_2 를 첨가시켰다. CeO_2 의 양은 합성한 YBCO의 중량×1wt%를 첨가하였다. 많은 양을 첨가시킬 경우엔 $BaCeO_2$ 로 석출이 되어 초전도 성질을 저해하는 것으로 알려져 있기 때문이다. CeO_2

는 착체중합시 첨가하였으며 Fig. IV-2 와 같이 850°C에서 24시간동안 열처리를 하여 YBCO 분말을 합성하였다. Fig IV-2에서 볼 수 있듯이 BaCeO₃의 peak가 존재하는 것을 확인을 할 수 있었다. 본 연구에서는 양질의 YBCO 초전도 단결정을 얻기 위해서 CeO₂를 첨가한 분말을 사용하였다.

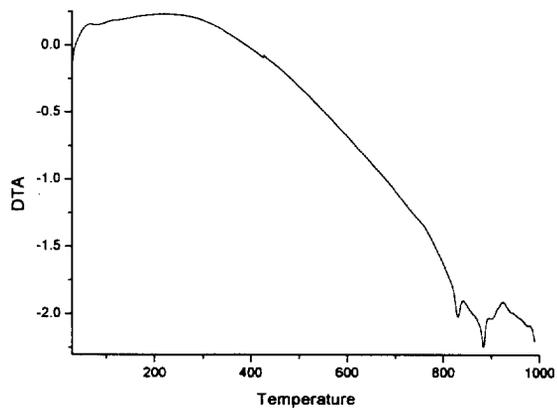
CeO₂의 doping 효과는 다음과 같은 역할을 한다. PtO₂ 나 CeO₂ 같은 플럭스 피닝에 미치는 효과, 나아가서는 임계전류밀도에 미치는 효과에 대하여, Y211상의 미세화와 관련하여 많은 비교실험과 분석이 있었지만 아직도 그 기구는 명확히 규명되지 않고 있다. 그러나 본 연구에서 택한 액상침투법은 Y211성형체에 액상을 녹여 주입하는 방법으로서 Y211상의 핵생성 효과가 배제되어 Y211 입성장에 대한 첨가물의 효과만을 관찰할 수 있었다. 이미 이 방법을 통하여 PtO₂에 의해 Y211상의 입자성장이 억제됨을 확인한 바 있다. 본 연구에서는 Y211 입자성장에 미치는 CeO₂ 첨가효과를 규명하고자 액상침투법으로 시료를 제작하고 시간에 따른 Y211 입자성장 및 첨가물 효과에 대해 보고하였다.

CeO₂의 첨가효과를 보기 위하여 두 종류의 포징 액정, 즉, 첨가물이 없는 Ba₃Cu₅O₈과 1wt%를 첨가한 Ba₃Cu₅O₈ 분말을 제조하고 이 분말로 Y211성형체의 부변을 packing하였다. 성형체를 둘러싼 액상은 등은 열처리도중 용융되어 모세관력에 의해 Y211성형체의 기공으로 침투된다. CeO₂를 첨가하지 않는 시편에서는 열처리 시간이 증가하면 Y211 입자크기가 급속히 증가하는 결과를 보였다. 반면, CeO₂를 첨가한 시편에서는 열처리 시간이 증가하더라도 Y211 입자크기가 거의 변하지 않았다. 10시간이 지난 후에도 원료로 사용된 입자크기와 비슷한 2 μm가량의 입도를 보였다. 이 결과들은 PtO₂를 첨가한 액상침투법으

로 제조한 시편에서의 결과 유사하며, CeO₂ 첨가로 액상에서의 Y211 입자의 성장이 억제됨을 의미한다.



(A)



(B)

Fig. IV-1. TG(A) and DTA(B) of the powder using polymer complex method in an air atmosphere.

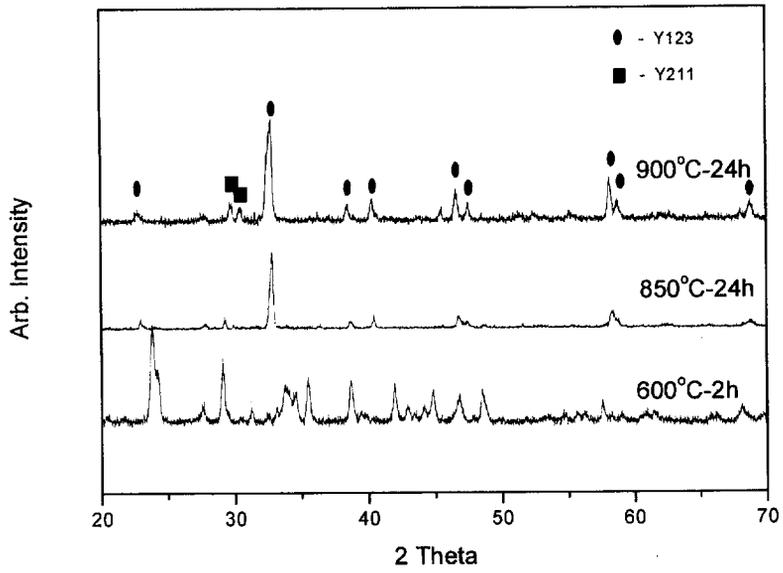


Fig IV-2. XRD pattern of YBCO precursors heat-treated at 600, 850 and 900°C

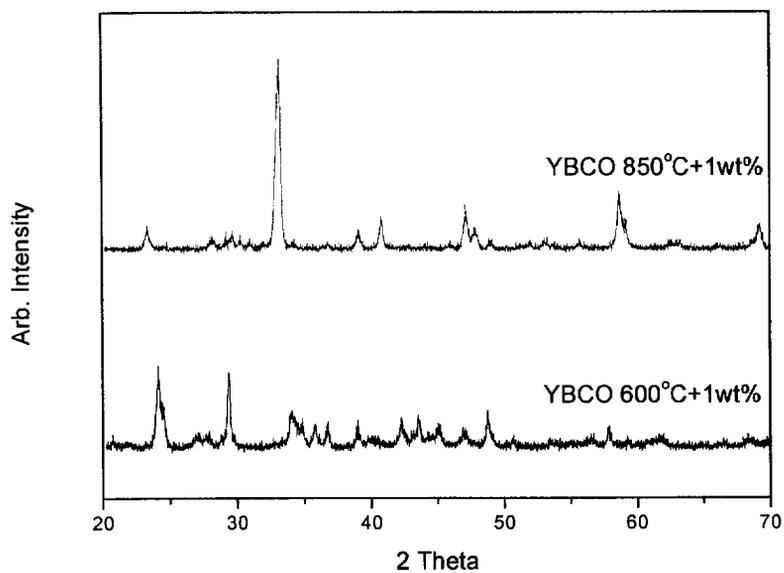


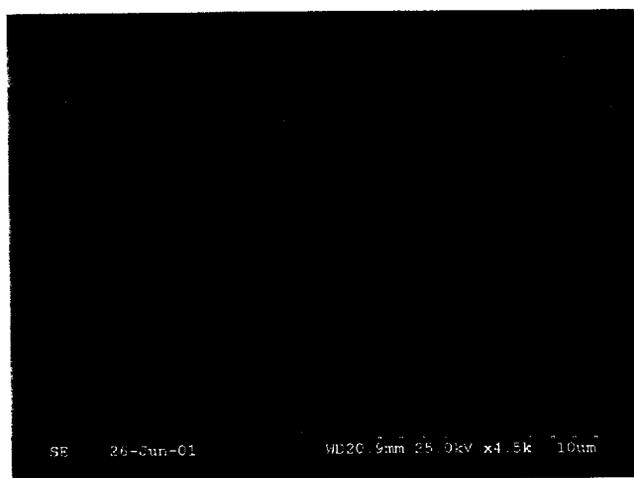
Fig IV-3. XRD patterns of YBCO precursor heat-treated at 600 for 2hr and 850°C for 24hr.

IV-2. YBCO 분말 비교.

Fig. IV-4는 착체중합법에 의해 합성한 것과 Superconductivity Component Co. 에서 제조한 분말를 SEM를 이용하여 입자크기의 차이를 보여주는 그림이다. (A) Superconductivity Component Co. 에서 제조한 분말이며, (B)는 착체중합법으로 합성한 분말이다. 그림 (A)는 전체적으로 입자의 크기가 비슷한 형태를 이루고 있으며, 균일성을 가지고 있고 Y123와 Y211은 구별할 수 없고 조대하다는 것을 알 수 있다. 하지만 그림 (B)는 sub-micron 크기의 작은 알갱이와 같은 것이 균일하게 분포되어 이것이 Y211입자이며, Y123와 Y211의 입자차이가 명확히 구별되어 지고 있다. 즉, 낮은 온도에서 850°C에서 24시간동안 열처리를 함으로서 Y123와 0.4Y211의 조성을 착체중합법으로 합성을 하였을 때에 입자 크기가 sub-micron Y211을 제조할 수 있었고, Y123할 수 있는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 sub-micron의 Y211입자가 결정성장시 melting과정에서 균일하게 분포되어 있어 결정성장속도를 촉진시킬 수 있는 중요한 요인으로서 작용할 수 있다[17]. 따라서 착체중합법으로 분말을 합성하면 Superconductive Component, Inc. 사에서 제조한 분말보다 더 좋은 YBCO 초전도 단결정을 제조할 수 있을 것이라 사료되어지며, 단결정을 제조하여 비교분석을 하였다.



(A)



(B)

Fig IV-4. SEM of powders using Superconductive Component, Inc.(A) and polymeric complex method (B)

IV-3. TSMG법에 의해 제조한 YBCO 단결정의 특성평가

IV-3-1. YBCO 단결정성장 기구

용융-집합 Y123은 상당히 정렬된 구조를 갖고 있고 Y21과 액상의 포정반응을 함으로써 형성된다. 따라서 Y123결정의 포정응고기구를 규명하기 위한 많은 연구가 수행되고 있다. [18, 19, 20]

일반적인 포정반응 $L + \alpha \rightarrow \beta$ 에서는 반응생성물인 β 가 포정온도 아래에서 안정한 조성영역을 갖고 있다. 따라서 α/L 계면에서 핵생성되어 성장하는 β 의 α/β 계면근처 조성과 β/L 계면 근처 조성이 다르게 되고 포정온도는 β 를 통한 고상확산에 의해 일어난다. 반면에 Y211과 액상으로부터 Y123가 형성되는 포정반응은 Y123의 조성이 화학양론적 정수비를 갖기 때문에 Y123계에서는 Y123/액상의 평형조성과 Y211/액상의 평형조성이 다르기 때문에 포정온도 아래에서 Y123를 통한 고상확산은 일어날 수 없다. 따라서 Y123계에서는 Y123/액상의 평형조성과 Y211/액상의 평형조성이 다르기 때문에 Y123와 인접한 Y211사이에 존재하는 액상내에 Y농도구배가 존재하게 되고 이것에 의해 Y21에서 Y123/액상 계면쪽으로 Y가 확산함으로서 포정반응이 일어난다고 인식되고 있다. 그러나 아직까지 Y123/액상 계면에서 일어나는 응고반응 기구가 확실하게 밝혀지지 않은 상태여서 Y211 패턴편석과 같은 중요한 현상이 이해되지 못하고 있는 실정이다.

고상입자 모양은 고/액 계면의 성질과 계면반응에 대한 여러 가지 정보를 제고한다. 등근 입자의 계면에너지는 등방적(isotropic)이고, 액상기지의 양이 충분하면 구의 평형모양을 갖는다. 만일 액상기지의 양이 부족하면 이웃 입자들과의 shape accommodation에 의하여

둥근 모서리를 갖는 타원체 모양을 가질 수도 있다. 이와는 대조적으로, 각진 입자의 계면에너지는 이방적이고, Wulff theorem에 의하여 결정되는 각진 모양의 평형모양을 갖게 되는데, 액상기지의 양이 충분해도 뾰족한 모서리를 가진다. 또한 고상입자가 액상기지와 이루는 고/액 계면에는 rough interface와 singular interface가 있는데, 둥근 고상입자는 rough interface를 갖고, 각진 입자는 singular interface를 가진다. Rough interface와 singular interface는 계면에 존재하는 원자 kink의 밀도에 따라 구분될 수 있다. 원자 kink는 일종의 원자계단으로서 원자 kink에서의 원자의 흡착 및 이탈이 에너지 장벽없이 가역적일 수 있어서, 계면반응을 촉진시키는 역할을 한다. rough interface는 이러한 원자 kink가 많은 반면, singular interface에는 적거나 없다. 그래서 rough interface에서는 원자의 반응속도가 매우 빨라 고상입자의 성장 및 용해는 확산지배기구로 진행되고, singular interface는 원자의 흡착을 도와주는 원자 kink가 적기 때문에, 원자의 흡착위치를 제공해주는 새로운 2차원 핵을 생성하거나 계면에 원래 존재하는 나선전위와 같은 원자결함의 도움을 받아서 계면반응을 진행할 수 있다. 그래서 singular interface의 계면반응속도는 느려 고상입자의 성장은 계면반응지배기구로 진행된다. 2차원 핵생성의 에너지장벽이 적당히 낮아서 다수의 2차원 핵이 생성되거나 나선전위밀도가 높을 경우 고상입자의 성장은 확산지배와 계면반응 지배기구의 중간성격을 갖는 혼합지배기구로 진행된다.

Y-Ba-Cu-O계에서 Y123, Y211 그리고 액상이 공존하는 포정온도에서 액상내에 Y 용해도는 0.6 wt%로 작은 반면에 Ba와 Cu 농도는 높다 [21]. 그러므로 이 계에서 포정반응과 관련된 중요한 확산

과정은 Y용질의 확산이라고 가정할 수 있다. Y123/액상 계면에서 용고반응은 2종류의 계면을 가정하여 고려해 볼 수 있다. Y123/액상 계면이 rough하다고 가정하면 계면반응은 에너지장벽없이 가역적으로 일어날 수 있고, 계면이동속도는 계면으로 들어오는 Y의 flux 양에 좌우된다. 이런 경우 Y123/액상 2차원 계면 중에서 Y211입자와 가장 가까운 계면부위가 많은 양의 Y를 공급받기 때문에 우선적으로 성장하여 Fig. IV-5 (A)에서 보는 바와 같은 이동모양을 일으키게 된다. Y123/액상계면이 singular 하다고 가정하면 계면반응은 한 두 개 원자들의 연속적인 흡착에 의해서 성장하지 못하고 2-D 핵생성이나 나선전위와 같은 kink 형성원에 의해서 계면 kink가 생긴 다음 kink로 원자들이 확산해서 퍼짐으로서 한 층씩 성장이 진행된다. 이동하는 계면의 모양은 도식적으로 Fig IV-5 (B)에 나타내었다.

Singular 계면과 rough 계면이 나타나는 조건은 재료마다 다르고 이것을 예상할 수 있는 기준은 용융엔트로피를 사용하여 Jackson [22]이 제안하였다. 이 제안에 따르면 계면의 roughness는 α (Jackson parameter)에 의해 결정된다.

$$\alpha = \xi (L/KT)$$

ξ 는 결정학적 이방성에 의존하며 1보다 작은 값이다. L은 용융시 잠열이고 k는 볼츠만 상수이다. α 값이 2보다 작으면 rough 계면을 갖는 경향이 있고 2보다 크면 singular 계면을 갖으려는 경향이 존재한다. Y123에 대한 α 값은 약 20인 것으로 평가되었기 때문에 [23] Y123 계면은 singular한 것으로 생각될 수 있다.

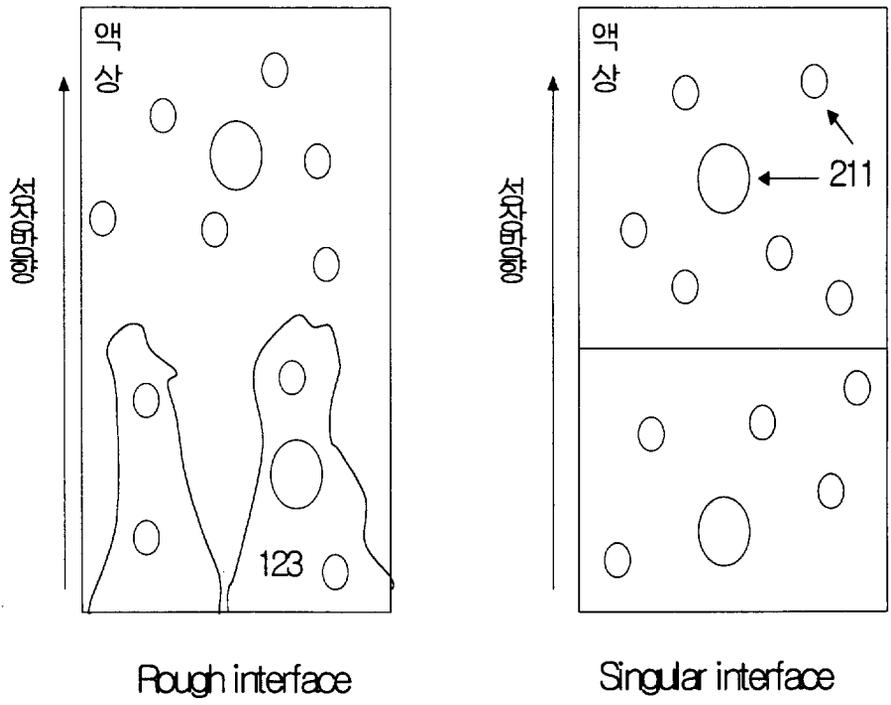


Fig IV-5. A schematic of (A) Rough interface and (B) singular interface.

IV-2. YBCO 분말에 따른 결정성장속도

Table IV-1에서와 같이 결정성장속도를 측정하였다. 여기서 측정한 온도는 holding temperature에서의 변화를 관찰하였다. melting 온도를 1040°C로 고정시켜두었으며 승온속도와 냉각속도를 같이 하였다. 하지만 995°C에서 두 분말의 차이는 0.08 : 0.1로 그다지 큰 차이를 보이지 않는다. 하지만 994°C에서 측정한 온도에서는 0.09 : 0.17의 비를 가지고 있으며, 993°C에서의 결정성장속도는 점점 더 커지는 것을 알 수 있다. 995°C에서의 결정성장속도와 비교하여 보면 holding temperature의 범위(ΔT)가 커질수록 결정성장속도는 더 많은 차이를 가지고 있는 것으로 사료되어진다. 이를 TTT곡선 (Temperature-Time-transformation)에서 관찰하여 보면 과냉각 온도(ΔT)가 커질수록 성장속도는 현저히 증가하는 경향을 나타내고 있으며, Table IV-1의 결과와 동일하다는 것을 알 수 있었다. 따라서 large single crystal를 제조할 경우엔 결정성장속도가 큰 powder를 이용한다면 낮은 온도에서 짧은 시간으로 제조가 가능할 것으로 사료되어진다. 하지만 superconductivity component, Co.에서 제조한 powder로 YBCO single crystal를 제조할 경우 Table IV-1과 같이 성장을 하게 되었다. 이는 착체중합법으로 합성한 분말로 단결정을 성장시킨 것과 비교를 하여 보면 holding temperature가 낮을수록 결정성장속도의 차이는 더 커진다는 것을 알 수 있었다. 이는 TTT곡선을 관찰하여 보면 ΔT 가 커질수록 결정성장속도는 커지는 것을 확인을 할 수 있듯이 분말의 차이로도 결정성장속도의 차이를 확인을 할 수 있었다. 이는 결정성장에 있어 Y211주위의 Y농도와 Y123주위 Y농도의 차이가 Y의 확산을 촉진시켜주며, 확산된 Y는 액상과 반응하여 Y123가 형성된다는 것에 기인한 것이다. 미세하고 균

일하게 Y211의 입자에서 분해한 Y은 Y123 경계부근에서의 국부적인 Y농도 차이가 없어진다. 따라서 Y211에서 분해한 Y은 확산거리가 짧아지게 되어지기 때문에 빠른 결정성장속도를 나타낼 수 있다 [17].

Table IV-1. 결정성장속도 측정.

	superconductive component. Co.	착체중합법	superconductive component. Co.	착체중합법
	성장길이(mm)/성장시간(h)		시간당 성장속도(mm/h)	
995℃	4 / 50	4.5/50	0.08	0.09
994℃	5 / 50	6/35	0.1	0.17
993℃	6.5/50	8.1/30	0.13	0.28

IV-3-1. YBCO 단결정의 전·자기적 특성평가

YBCO 초전도 단결정특성을 파악하기 위해 다음과 같이 자장분포 장치를 이용하여 Surface Magnetic Field를 측정하였다.

자장분포장치를 측정하기 위해서 다음과 같은 장치를 이용하였으며, 이를 이용하여 측정한 YBCO 초전도 단결정의 Surface Magnetic Field를 각각 Fig. IV-7에서 보여주고 있다.

Fig. IV-8의 그림은 착체중합법으로 분말합성한 YBCO 초전도 단결정의 Surface Magnetic Field를 측정한 것이다. Surface Magnetic Field를 측정하기 위해서는 YBCO 초전도 단결정 위에 magnet을 놓는다. 그렇게 되면 초전도체(상온에서는 초전도성을 나타내지 못함) 내부에는 magnetic field가 통과하게 될 것이다. 그리고 이 때에 액체질소를 넣어주면서 field cooling을 하게 되면 초전도체는 magnet의 성질을 가지게 된다. 이렇게 magnet의 성질을 가진 것을 trapped magnetic field라고 말을 한다.

본 연구에서는 0.5 Tesla의 자장세기를 가진 Nd계 magnet으로 YBCO 초전도 단결정을 field cooling하여 측정하였다. 이때의 측정치는 77 K에서 trapped magnetic field는 0.2 Tesla의 값을 가지고 있었다.

Ref. [24]에서는 Fig. IV-6에서 나타난 것처럼 field cooling 된 초전도 단결정의 단면적에 대한 자장특성을 상대적인 임계전류밀도를 분석하는 식을 아래와 같이 나타내었다.

$$\sqrt{B} = \mu_o J_c \dots\dots\dots (1)$$

$$dB/dx = \mu_o J_c \dots\dots\dots (2)$$

여기서, B는 자계를 나타내며 μ_o 는 진공에서의 투과성을 나타낸

다. J_c 는 임계전류밀도를 나타내고 있다. 식(1)은 field cooling하여 측정된 자장을 임계전류밀도의 상대적인 값을 나타낼 수 있는 식이다. 식(2)도 식(1)과 같은 의미를 가지고 있지만 일방향에 대한 상대적인 값을 나타내어준다. 이 식에서는 기울기의 크기를 가지고 임계전류밀도가 높고 낮음을 나타낸다. Fig. IV-6에서는 trapped field는 YBCO의 양과 임계전류밀도를 추정할 수 있는 기울기 값을 보이고 있다. Fig IV-7에서는 YBCO단결정의 자장분포밀도를 보이고 있는 그림이고, 이 실험결과로 완전한 단결정으로 성장되었다는 것을 판단할 수 있었다. 최대 자계는 0.2 Tesla의 값을 가지고 있다.

Table IV-2에서 관찰을 하여보면 착체중합법으로 제조한 것이 우수한 임계전류밀도를 가질 수 있다는 것을 확인할 수 있다. 하지만 단결정을 제조하는 공정에 따라 달라질 수 있지만 분말의 특성에 따라서도 많은 차이를 나타낼 수 있다는 것을 확인을 할 수 있었다.

Table IV-2. Slope values as a sort of powders and fabrication method of single crystal

분말종류	기울기
착체중합법	0.4412
Superconductive Component, Inc.	0.4136

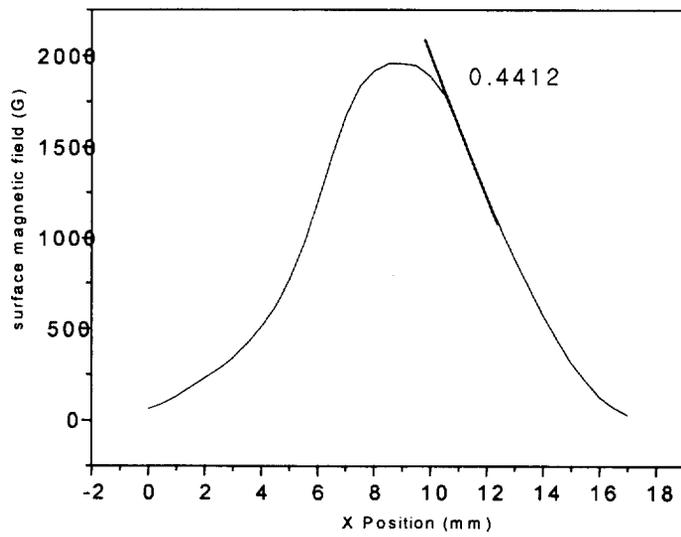


Fig IV-6. The trapped of magnetic field along the centerline of the sample

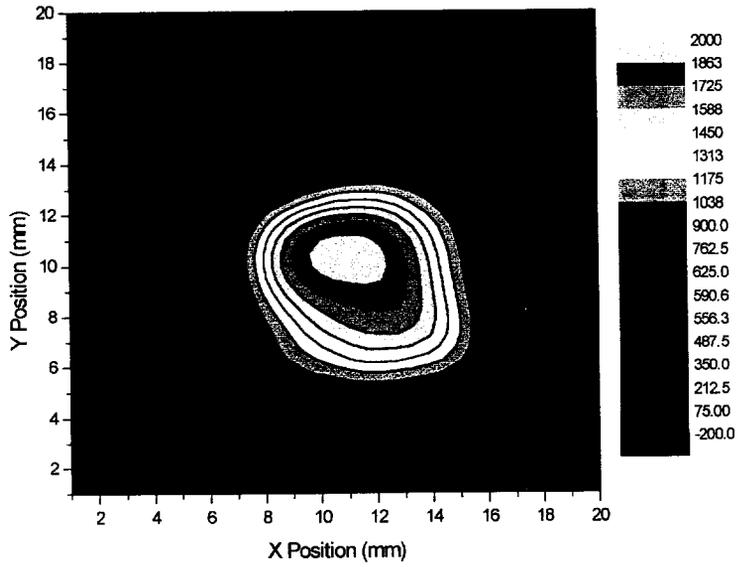


Fig IV-7. The trapped magnetic Field flex density of the sample

V. 결론

착체중합법으로 제조한 YBCO분말은 다음과 같은 특징을 가질 수 있었다.

1. YBCO은 분말은 Y123와 Y211으로 구성되어 있다. 이런 분말은 합성온도의 차이로 인하여 각각 다른 열처리를 하며, 다시 혼합을 하는 방식으로 하고 있다. 또는 상용적으로 거래되고 있는 YBCO의 분말은 고상소결법에 의해 제조함으로써 고온에서 열처리를 하고 있으며, 미반응물이 잔존해 있는 것을 알 수 있었다. 하지만 본 연구에서는 850℃에서 24시간동안 열처리를 함으로서 YBCO분말을 합성을 하였으며 미반응물을 확인을 할 수 없었다.
2. YBCO 단결정을 제조하여 결정성장속도를 측정을 하였다. 이는 결정성장을 시키는 유지온도에 따라 측정을 하였다. Superconductive Component, Inc.사에 제조한 것 보다 결정성장속도가 빠르다는 것을 확인을 할 수 있었다. 이는 미세한 분말이 균일하게 분포가 되어있기 때문에 국부적인 Y농도의 차이에 의한 결정성장에 대한 저항성을 완화되어 보다 빠른 결정성장속도를 얻을 수 있었다.
3. 높은 J_c 값을 얻을 수 있었다. 이는 YBCO초전도체의 응용될 초전도에너지저장장치와 같이 강력한 부상력을 요구하는 안정적으로 이용되어질 것이다.

VI. Reference

- [1] Chan-Joong Kim, Ha-Woong Park, Ki-Baik Kim and Gye-Won Hong . supercond. Sci. 8 (1995). 652-659
- [2]. Adrian A. Bolzan, Graeme J. Millar, Atit Bhargava, Ian D.R. Mackinnon, Peter. and m M. Frericks. Materials Letters. 28 (1996). 27-32
- [3]. J.M. Heintz and A.Dardant. Physica C. 290 (1997) 132-142
- [4]. L.F. Adai, P.Gränge, B.Delmon, Solid State Ionics 95 (1997), 155-162
- [5] A.R.Bishop, R.L Martin, K.A.Muller and Z. Tesanovic, Z. Phys. B76(1989) 17
- [6] E.M.Gyorgy, R.B. van Dover, K.A.Jackson, L.F.Schneemeyer and J.V.Waszczaek, appl. Phys. Lett. 55 (1989) 283
- [7] U. Welp, W. Kwok, G.W.Crabtree, K.G.Vandervoort and J.Z. Liu, Phys. Rev. Lett. 62 (1989)1908
- [8] J.W.Ekin, A.I. Braginski, A.J. Panson, M.A. Janocko, D.W. Capone II, N.J.Zaluzec, B. Flandermeyer, O.F. de Lima, M. Hong, J.Kwo and S. Liou, J.Appl. Phys. 62(1987) 4821
- [9] J.W.Ekin, T.M.Larson, A.M. Hermann, Z.Z.Sheng, K.Togano and H. Kumakura, Phys C 160(1989) 489
- [10] X.Zheng, H.Kuriyaki and K. Hirakawa, Jpn. J. Appl. Phys. 29(1990) L2020
- [11] M. Kawasaki, P. Chaudhri and A.Gupta, Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 1065
- [12] 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.(1998) 2074

- [13] 김참중, 지영아, 권상철, 성태현 Physica C 315 (1999) 263-270
- [14] Kazimierz Conder. Materials Science and Engineering, R32 (2001), 41-102.
- [14] C. Leblond-Harnois, I. Monot-Laffez, and G. Desgardin, Physica C340 (2000) 299-307
- [15] C. Lelond, I. Monot, J. Provost, and G. Desgardin Physica C 311 (1999) 211-222
- [16] X.Yao, A.Oka, T. Izumi, Y.Shiohara, Physica C339 (2000) 99-105
- [17] M.J. Cima, M.C. Flemings, A. M. Figuredo, M.Nakade, H.Ishii, H.D.Brody, and J.S.Haggerty. appl. Phys. 72(1992) 170.
- [18] T.Izumi, Y.Nakamura and Y.Shiohara, J.Cryst. Growth 128 (1993) 757
- [19] K.B.Alexander, A. Goyal, K.M.Koeger, V.Selvamanickam and K. Salama, Phys. Rev. B45 (1992) 5622.
- [20] Ch.Krauns, M. Sumida, M.Tagami, Y.Yamada, and Y.Shiohara, Z. Phys. B96 (1994) 207
- [21] K.A.Jackson, Liquid Metals and Solidification, (Cleveland, American Society for Metals, (1968)p. 174.
- [22] M.Nakamura, Ch.Krauns and Y.Shiohara, J.Mat. Res.11 (1996) 1076.
- [23] "Melt processed high-temperature superconductors", 171-190, Masato Murakami