

성장온도를 변화시킨 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 단결정의 자기적 특성

Magnetic Characterization of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Single Crystal with a Variation of Growth Temperature.

한영희, 성태현, 한상철, 이준성, 김상준

(Young-Hee Han, Tae-Hyun Sung, Sang-Chul Han, Jun-Sung Lee, and Sang-Jum Kim)

Abstract

A new multi-seeding process for the growth of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ single crystals was developed. This process introduces an additional heating step to peritectic temperature and a subsequent slow cooling step to the growth temperature following the point when the crystals contacted. The crystal growth was resumed thereafter. The results obtained with this new process were compared with those of the conventional growth process, in which materials were only kept at the growth temperature. It was observed that the liquid phase between crystals were almost completely eliminated, but that Y211 grains were grown during this new process. There was no significant improvement in trapped magnetic field over the conventional process, which is believed to be due to the cracks generated during the oxygen heat treatment or to the growth of Y_2BaCuO_5 grains.

Key Words(중요용어): $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Single Crystal, Multi-Seeding, Traped Magnetic Field,

1. 서 론

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (Y123) 고온초전도체 단결정은 강력한 자기적 성질을 가지고 있어 자기부상 및 에너지 저장용 플라스틱 등의 용도에 사용이 기대되고 있다.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 고온초전도체 단결정의 제조방법은 고온초전도 분말을 그림 1의 상태도에서 $\text{Y}_{211}+\text{L}$ 나 $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{L}$ 상태로 되는 1000°C 이상에서 용융시킨 후, $1-20^\circ\text{C}/\text{hr}$ 의

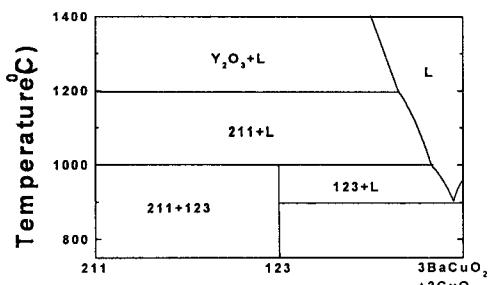


Fig. 1 Phase Diagram of Y-Ba-Cu-O system

냉각속도로 서냉하여 Y123 단결정을 성장시키는 MTG(Melt Textured Growth) 방법으로부터 시작되었다. 이 방법은 곧 고온초전도 분말을 1100°C 이상으로 용융시킨 후 포정반응 온도까지 급냉하고, 포정반응 온도부터는 $5^\circ\text{C}/\text{hr}$ 이하의 냉각 속도로 서냉하여 단결정을 성장시키는 Modified MTG 법과 1200°C 이상으로 용융시킨 분말을 재분쇄한 분말을 사용하여 용융성장시키는 MPMG(Melt Powder Melt Growth) 법으로 발전하였다. 그러나 이러한 제조방법들은 결정의 방위를 제어하기 어렵고, 핵 형성을 억제하지 못하여 여러 부위에서 결정이 성장하기 때문에 일정 크기 이상의 결정은 제조할 수 없었다.[1,2,3]

또한 제 2종 초전도체인 Y123 단결정에서 Y211 상은 자력선의 고정점(pinning center)의 역할을 하는 중요한 요인으로 작용하기 때문에 보통 약 20wt%정도 첨가되며, 이 Y211상이 작고 균일하게 분포되어야 자기적 성질이 좋을데, 1100°C 이상의 고온에서 용융시키기 때문에 과다 첨가된 Y211상의 입자성장이 일어나 자기적 특성은 크게 저하되는 것으로 알려져 있다. Y211의 입자성장을 억제하기 위하여 PtO_2 와 CeO_2 가 사용되고 있으나, 기본적으로 높

은 온도에서는 Y211의 입자 성장이 일어나므로 자기적 성질의 저하는 피할 수 없었다.[4]

종자결정 성장방법은 앞에서 언급한 제조공정의 단점을 보완하기 위하여 고안된 방법으로 Y123에 비하여 포정반응 온도가 높고, 결정구조가 비슷한 Sm123나 Nd123 단결정을 종자결정으로 사용한다. 이 방법에서는 사용되는 종자의 포정반응 온도보다 낮은 온도에서 Y계 고온 초전도 분말을 Y211+L 상태로 용융시킨 후 포정반응 온도 아래로 과냉각 시킨 상태에서 온도를 유지하여 결정을 성장시킨다. 이때 성장되는 단결정은 종자결정의 방위를 따라 성장하므로, 단결정의 결정방위를 결정하여 제조할 수 있으며, 비교적 낮은 온도에서 용융시키므로 Y211의 입자성장이 적은 장점이 있다. 또한 과냉각 온도를 25°C 정도 이하로 하면 성장속도는 늦지만, 부가적인 핵 형성을 억제할 수 있어 장시간 유지할수록 큰 결정을 얻을 수 있다. 현재 일본과 한국원자력연구소등에서는 약 수백시간 정도에 수cm의 단결정을 제조하고 있다.

그러나 이러한 방법도 결정 제조시간이 오래 걸리고, 결정의 형상이 정사격형으로 고정되어 있는 등 여러 가지 단점이 아직 남아 있는 상태이어서, 이를 해결하기 위한 방법으로 multi-seeding법으로 단결정의 제조시간을 단축하려는 연구들이 진행되고 있다.

Multi-seeding법은 여러 개의 종자결정을 사용하여 한 시편에서 여러 개의 단결정을 동시에 성장시키는 방법으로, 이 결정들을 연결하여 하나의 단결정과 비슷한 자기적 특성을 보이도록 하는 것이 해결해야 될 과제로 남아 있다. 그러나 현재까지의 연구결과로는 비슷한 결정방위를 갖는 단결정과 단결정이 만나도, 그 사이에는 액상이 계속

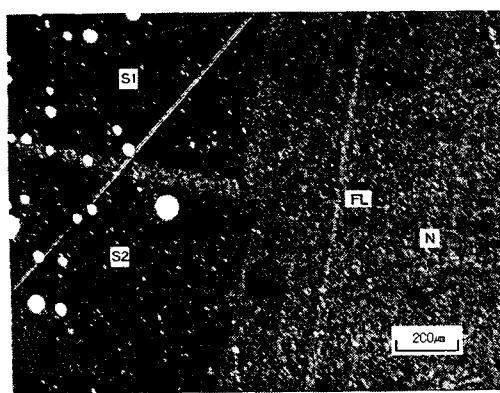


그림 2 단을 이루고 있는 종자로부터 성장한 단결정의 연마면 사진으로 S는 종자와 접촉하였던 부위, FL은 서냉 중에 성장한 영역의 경계선, N은 과냉각 온도에서의 성장영역을 나타냄.

존재하는 것으로 알려져 있으며, 이를 제거하기 위한 연구들이 진행되고 있으나, 아직 성공한 연구결과는 보고된 바 없다.

Y123 단결정의 미세구조에서 관찰된 그림 2에서 multi-seeding의 가능성을 이미 보고한 바 있다.[5] 그림에서 검게 보이는 부분이 종자결정이 있었던 부위로 종자에 의하여 기공소멸이 방해 받아 큰 기공이 다량 존재하며, Y211의 편석현상으로 알려진 현상에 의하여 Y211상이 비교적 적게 분포하여 검게 보인다. 그림에서 매우 근접하게 존재하는 두 개의 종자결정으로부터 하나의 결정으로 성장하고 있음을 보여주는 흰색 선의 흔적(FL)을 볼 수 있는데, 그 선까지의 영역은 포정반응온도에서 성장온도까지의 과냉각 중에 성장한 부분이고, 이후 성장온도에서는 하나의 단결정(N)으로 성장하였다.

이러한 미세구조는 단을 가지고 있는 종자결정을 사용하여 나타난 것으로 해석되었지만, multi-seeding의 가능성을 보여 주는 중요한 단서이다.

본 논문에서는 결정 성장 중에 액상의 조성이 바뀌기 때문에 결정사이에서 액상이 남는다는 사실과 결정성장 온도에 따라서 액상의 조성이 변하는 것에 기초하고, 그림 2에서 두 개의 결정이 하나의 단결정으로 성장한 영역이 성장온도로의 과냉각 중이었음에 주목하여, 비교적 멀리 떨어진 두 개의 종자결정을 사용하여 결정들이 맞닿도록 성장시킨 후에 다시 온도를 올렸다 내리고 다시 결정을 성장시켜 그 미세 구조상에서 액상량 등을 분석하고, field cooling시킨 후 두 결정의 경계 면에서의 포획자력을 측정하여 결정사이의 자속률의 변화와 하나의 단결정으로 연결되었는지의 여부를 검토하였다.

3. 실험 방법

고온 초전도 분말의 조성은 $Y_{1.8}Ba_{2.4}Cu_{3.4}O_{7-\delta}$ (Y1.8)로 Y123:Y211의 몰비가 1:0.4 이 되도록 제조된 것을 사용하였다. 이 분말을 1000kgf/cm²의 압력으로 성형하여 25×25×10 mm³ 크기의 성형체를 만들었다. 이 성형체를 추가적인 핵 형성을 억제하기 위하여 그림 3과 같이 밀면과 옆면

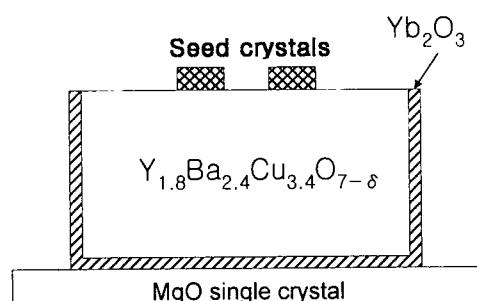


그림 3 Multi-seeding 공정에서 시편의 적재 방법

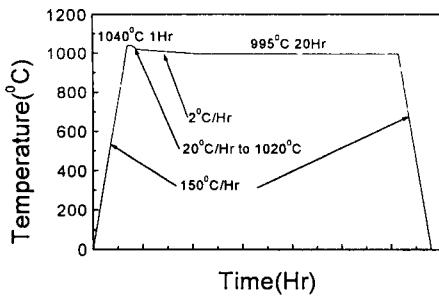


그림 4. Y123 단결정 성장에 사용한 기본 열처리 조건

을 Yb_2O_3 페이스트를 도포하고, MgO 단결정 위에 올려놓았다.

종자결정은 한국원자력 연구소에서 제조한 $2 \times 4 \times 1$ mm 크기 이상의 $\text{Sm}_{1.8}\text{Ba}_{2.1}\text{Cu}_{3.4}\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Sm}1.8$) 종자를 사용하였다. 이 종자를 반으로 잘라 약 3mm 간격으로 성형체의 상면과 종자결정의 c축이 수직하도록 떨어뜨려 올려놓았다.

기본 열처리 공정은 사각 형태의로 내에서 그림 4와 같이 1040°C에서 용융시킨 후 포정반응 온도까지는 20°C/hr로 비교적 빠르게 냉각시키고, 이후 2°C/hr의 매우 낮은 속도로 998°C까지 과냉각시켜 20시간 동안 결정을 성장시키는 것이었다.

본 실험에서는 기본 열처리 공정(A)과 998°C에서 10시간 성장시킨 후 1010°C까지 온도를 다시 올렸다가 2°C/hr의 냉각속도로 998°C까지 냉각시켜 10시간 더 결정을 성장시키는 공정(B)의 두 공정을 사용하여 단결정 시편을 제조하였다.

이렇게 제조된 단결정 시편에서 종자결정을 제거하고,

광학현미경으로 표면부를 관찰하고, 연마하여 내부의 미세구조를 관찰하였다. 또한 미세구조 관찰 후에는 각 시편을 산소분위기에서 550°C, 100시간 동안 열처리하고, 5kG의 자석으로 액체질소로 자장냉각(field cooling)시켜 gauss meter로 포획자장을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 5는 multi-seeding으로 성장시킨 단결정의 모습으로 약 3mm 정도 떨어진 종자로부터 두 개의 결정이 성장하여 맞닿은 상태로 성장하고 있음을 알 수 있고, 기본공정(A)으로 998°C에서 20시간 유지만 한 (a)의 성장면은 경계면에서 단을 이루고 있는 반면에, 998°C에서 10시간 유지후 승온 냉각을 하고 다시 10시간 유지한 (b)에서는 성장면이 동일면으로 진행하고 있음을 알 수 있다. 이것은 두 개의 결정이 하나의 결정 성장면을 갖는 그림 2와 비슷한 미세구조이다.

그림 6은 연마 후 각 시편의 경계면을 관찰한 사진으로 기본공정으로 유지만 한 (a)에서는 경계면이 확실하고, Y211 및 액상으로 채워져 있음을 알 수 있다. 그러나 승온 냉각을 추가한 시편의 미세 구조 (b)에서는 약간의 액상이 보이기는 하나 경계면을 구분하기 어려울 정도로 결정이 불어 있음을 알 수 있다. 또한 승온 냉각 공정을 추가함에 따라 경계면 부근에서 Y211의 성장이 크게 일어났음을 알 수 있다.

그림 7은 각 시편의 포획 자장을 측정한 것으로 미세구조상에서 큰 차이를 보인 반면에 포획 자장은 큰 차이를 보이지 않고 있음을 알 수 있다.

이것은 550°C 100시간 열처리한 후 각 시편의 경계면 부근에 미세 균열이 발생하여 있던 것 때문으로 추정된다. 결정성장 직후의 Y123 단결정은 산소결핍상태로 초전도

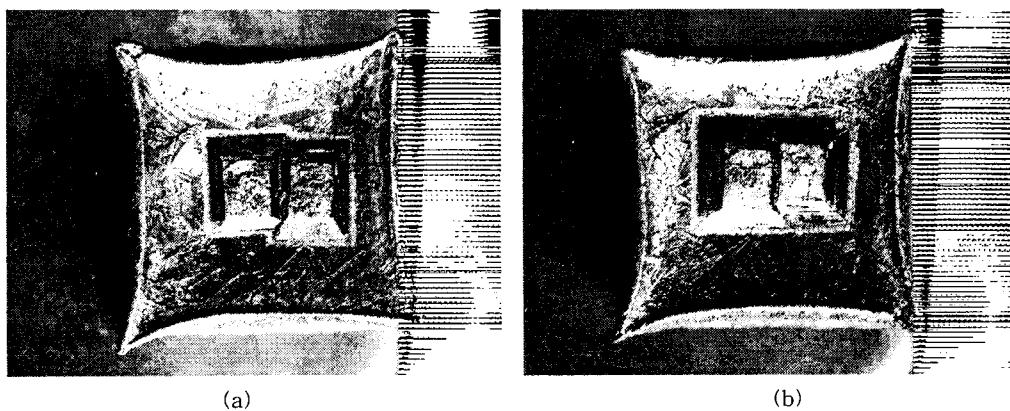


그림 5. Multi-seeding 방법으로 성장시킨 Y123 결정. (a) A 공정, (b) B 공정.

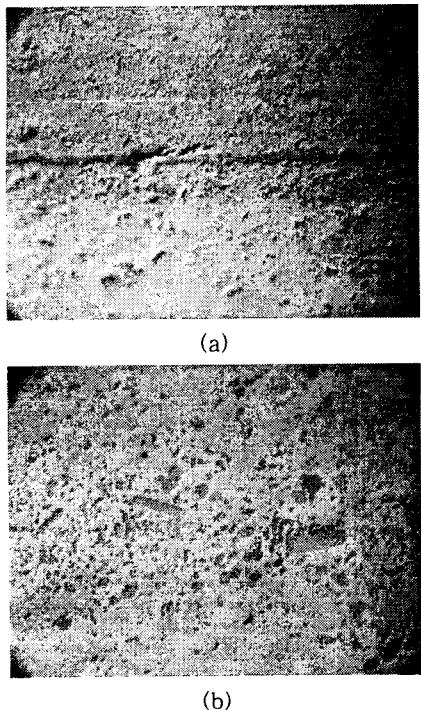


그림 6. (a)는 B 공정, (b)는 A 공정으로 성장시킨 결정의 경계면의 미세구조

특성을 나타내지 못하여 보통 산소분위기에서 550°C, 100시간 정도 열처리하여야 초전도 특성을 나타내는데, 이 과정에서 부피팽창이 발생하여 내부에 응력이 형성되며, 이 응력에 의하여 완벽하게 붙지 못한 경계면에 균열이 형성될 수 있다. 다른 가능성은 측정탐침의 직경이 0.7~1mm 정도로 커 경계면에서의 차이를 감지하지 못한 결과일 수도 있다.

또 다른 가능성은 승온 냉각공정을 거쳐 액상을 제거하는 과정에서 Y211의 성장이 일어났기 때문에, 경계면 부근에 자속 고정점의 역할을 하는 미세한 Y211상들이 크게 감소하여 포획 자장이 기본공정과 동일한 정도로 감소하여 나타난 결과일 수 있다. 그러므로 산소열처리를 연마전에 실시하고, Y211의 입자성장을 억제할 수 있는 CeO₂를 더 첨가하는 등이 추가적인 연구가 필요하다.

4. 결론

Y123 단결정을 multi-seeding 공정으로 성장시키기 위하여, 결정들이 맞닿은 후 포정반응 온도까지 승온하였다가, 다시 성장온도로 서냉하여 계속 결정을 성장시키는 실험을 실시하여, 장시간 유지만 하는 기본공정과 비교하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

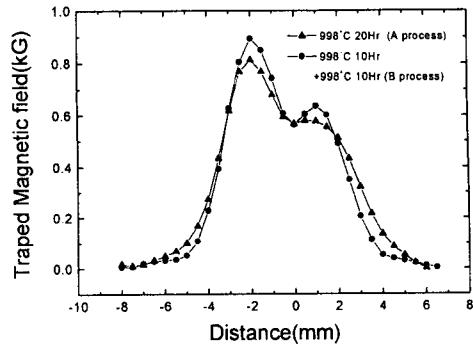


그림 7 A, B 공정으로 성장시킨 결정을 자장 중 냉각하여 측정한 포획자장.

첫째, 재 냉각후의 성장면이 동일선을 이루면 진행되는 것을 관찰하였다.

둘째, 경계면에서 액상이 거의 완벽히 제거되었으나, Y211 입자의 성장이 크게 일어나는 것을 관찰하였다.

셋째, 포획 자장을 측정하였으나, 기본공정으로 성장시킨 시편과 큰 차이가 없었다. 이것은 산소열처리 과정중의 균열 발생, Y211의 성장, 탐침직경이 큰 이유 등으로 원인이 추정되었으며, 이를 확인하기 위해서는 추가적인 연구가 필요하다.

참고문헌

1. T. Izumi, Y. Nakamura, and Y. Shiohara, "Diffusion solidification model on Y-system superconductors," J. Mater. Res. Vol. 7, pp:1621, 1992.
2. Y. Nakamura and Y. Shiohara, "Peritectic solidification model for Y-system superconductive oxides," J. Mater. Res. Vol. 11, No. 10, pp:2450, 1996.
3. M. J. Cima, M. C. Flemings, A. M. Figuredo, M. Nakade, H. Ishii, H. D. Brody, and J. S. Haggerty, "Semisolid solidification of high temperature superconducting oxides," J. Appl. Phys. Vol. 72, pp:170, 1992.
4. C.Varanasi, P. J. McGinn, "The effect of PtO₂ additions on the Y₂BaCuO₅ morphology in melt textured YBa₂Cu₃O₇ δ," Physica C 207, (1993) 79.
5. 한영희 외, "종자결정법으로 성장시킨 YBa₂Cu₃O₇ δ 고온초전도체의 미세구조", 한국초전도저온공학회 제1회 학술대회 논문집, pp.43~46, 1999