

# 다중종자결정성장법으로 제조한 YBCO 초전도체의 미세조직과 자기적 성질에 관한 연구

## A study on the microstructures and magnetic properties of the multi-seeded melt growth processed YBCO superconductors

김호진<sup>\*\*\*</sup>, 주진호<sup>\*\*</sup>, 홍계원<sup>\*\*\*</sup>, 김찬중<sup>\*</sup>  
Ho-Jin Kim<sup>\*\*\*</sup>, Jinho Joo<sup>\*\*</sup>, Gye-won Hong<sup>\*\*\*</sup>, and Chan-Joong Kim<sup>\*</sup>

### Abstract

종자결정성장법은 단결정형 YBCO 초전도체를 제조하기에 매우 유용한 방법이다. 이 방법은 YBCO 성형체 위에 Sm123나 Nd123 종자를 올려놓고 용융 열처리하여 초전도 결정을 특정한 방위로 성장하게 하는 방법이다. 그러나 이 공정의 단점은 초전도체의 결정성장속도가 매우 느리기 때문에 전체공정시간이 길다는 것이다. 이를 개선하고자 본 연구에서는 성형체 위에 같은 결정방위를 갖는 여러 개의 종자들을 동시에 올려 놓고 열처리하여 단결정형 초전도체의 제조시간을 단축하고자 하였다. 이 공정을 다중종자결정성장법이라 명명하였으며, 이 공정의 적용으로 공정시간을 상당히 단축할 수 있음을 증명하였다. 본 연구에서는 초전도체의 결정 성장과정, 종자의 갯수와 공정시간의 관계, 종자에서 생성, 성장된 결정들이 만드는 결정입계특성 등에 대해 논의하였다.

**Key Words** : 다중종자결정성장법(MSMG), Y123(YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>), 종자간 거리(d), 결정 결합(grain junction).

### 1. 서론

YBCO 초전도체를 에너지저장장치 시스템의 베어링이나 자기부상 운송수단 등에 응용하기 위해서는 부상력이 높아야 한다[1]. 따라서 결정입계에서 약결합을 가지는 YBCO 초전도체를 단결정으로 제조해야 하는데 종자결정성장법이 가장 유용하게 사용되고 있다. 이 방법은 YBCO 성형체 위

에 Y123보다 용융온도가 높으면서 결정구조가 비슷한 Sm123나 Nd123 종자를 올려놓고 용융 열처리하여 초전도 결정을 특정한 방위로 성장하게 하는 방법이다[2]. 지금까지 종자결정성장법을 사용하여 10 cm정도[3]의 단결정 YBCO 초전도체까지 제조가 가능하나, Y123 결정립의 낮은 성장속도 때문에 수백시간 소요되는 공정시간이 대면적 단결정 제조에 제한요소로 작용하고 있다.

생산공정의 경제성을 확보하기 위해서 긴 공정시간을 단축시키고자 첨가물을 삽입한 결정입계 접합[4], 압력을 이용한 확산접합[5], 다종자결정성장법[6-8] 등이 연구되어져 왔다. 그 중에서도 종자결정성장법과 유사하면서도 효과적으로 공정 시

\* 한국원자력연구소 원자력재료기술개발팀  
(대전시 덕진동 150 Fax: 042-862-5496  
E-mail:cjkim2@kaeri.re.kr)

\*\* 성균관대학교 신소재공학과

\*\*\* 한국산업기술대학교 전자공학과

간을 단축시킬 수 있는 다중종자결정성장법이 활발히 연구되어지고 있다. 이 방법은 특정한 결정방위를 갖는 종자들을 동시에 YBCO 성형체 위에 올려 놓아 종자로부터 성장하는 Y123 결정립의 범위를 적게 하여 시편 전체의 결정방위를 한 방향으로 성장시키면서 공정 시간을 단축시키는 방법이다. 그러나 각각의 종자로부터 성장한 결정립들 사이에서 약결합이 나타나는 결정입계가 생성되고, 초전도 성질을 저해하는 이차상들이 존재하였다[6, 7]. Schätzle[6] 등에 의하면 동일한 방향으로 위치한 종자로부터 성장한 결정립이 만난 입계에서 포획자력이 0값을 나타내었다. 반면, Jee[7] 등에서는 결정입계에서 최대 포획자력값의 60%까지 나타난다고 보고하였다. 두가지 결과에서 모두 입계면에서 이차상들이 나타났으나 양이나 형태가 서로 다르게 나타났다. 이는 결정입계에 존재하는 이차상들이 초전도 특성에 중요한 영향을 미치는 것으로 보여진다.

본 실험에서는 다중종자결정성장법의 공정 최적화를 위해 종자의 개수와 공정시간과의 관계, 종자간 거리와 종자의 결정방위에 따른 이차상 생성과 자기적 성질과의 관계 등에 대해 고찰하였다.

## 2. 실험

두 개 이상의 종자들을 YBCO 성형체 위에 올려 놓고 Y123 결정을 성장시키는 다중종자결정성장법으로 YBCO 초전도체를 제조하였다. 종자결정은 YBCO보다 용융점이 50°C 높은 SmBCO 결정을 사용하였다. 종자결정은 Sm123 분말에 Sm211을 몰비로 40% 첨가하여 용융 공정으로 제조한 것이다. YBCO 성형체는 1몰의 Y123 분말과 0.4몰의 Y211 분말을 섞어 만들었으며, 성형체 바닥에 반응을 일으키지 않는 MgO 단결정 기판을 놓았

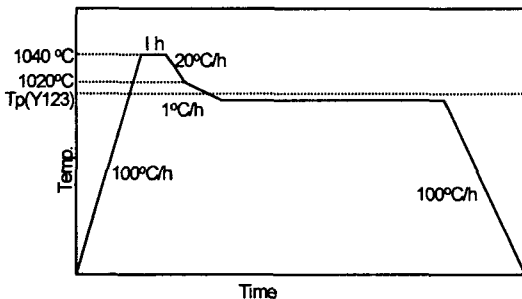


그림 1. 다중종자결정성장법의 열처리 조건.  
Fig. 1. Heating cycles of MSMG process.

다. YBCO 성형체는 표면 핵생성을 억제하기 위하여 표면을  $Yb_2O_3$  분말로 코팅하였다. 준비된 성형체는 전기로에서 그림 1에 나타난 용융조건으로 열처리하였다. 결정성장이 완료된 시편은 다시 산소 분위기로에서 500°C, 50시간 열처리하였다.

YBCO 초전도 시편들은 액체질소 용기에서 냉각시킨 후 초전도체의 자기 부상력과 표면 포획자력을 측정하였다. 그림 2에서와 같이 자기 부상력 측정 시편은 무자력 냉각법으로, 표면 포획자력 측정 시편은 자력냉각법으로 냉각하였다. 자기 부상력 측정에는 직경이 15 cm이고, 자력이 4.5 kG인 Nd-B-Fe 영구자석을 사용하였다. 표면 포획자력은 시편 상부면 위 1 mm 떨어진 곳에서 Hall Probe를 이동하면서 자력분포를 측정하였다. 이 때 YBCO 결정입계의 결합 특성을 파악하기 위해서 25  $\mu$ m 간격으로 결정입계의 횡단면을 측정하였다.

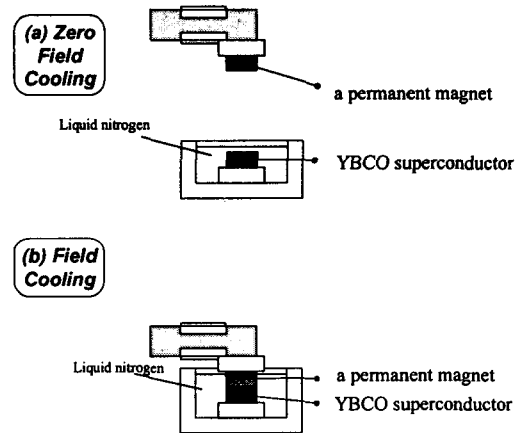


그림 2. YBCO 초전도체의 냉각방법  
(a) 무자력 냉각법 (b) 자력냉각법.

Fig. 2. Cooling method of YBCO compacts  
(a) Zero field cooling (b) Field cooling.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 종자의 개수와 공정시간과의 관계

종자 개수에 따른 공정 시간의 효과를 알아보기 위해 종자 개수를 1-6개로 변화시켜 30×30×25 mm 크기의 동일한 Y1.8 성형체 위에 올려 놓고 995°C에서 20시간 열처리하였다. 그림 3은 동일한 열처리 조건하에서 종자 개수에 따라 성장된 Y123결정면적의 비율을 나타낸 것이다. 종자 개수와 동일한

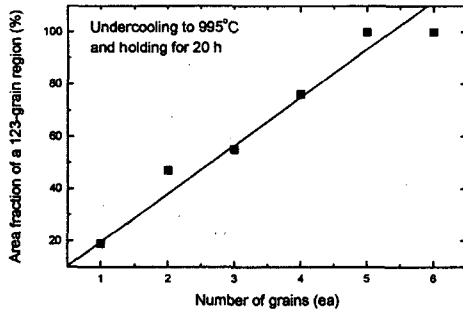


그림 3. Y123 결정립 개수에 따른 결정면적의 비율.

Fig. 3. Area fraction of Y123 grains on the top of the surface as the function of the number of grains.

Y123의 결정립 개수가 증가함에 따라 Y123 결정면적의 비율이 증가하였다. 종자가 한 개인 경우는 단지 20 %정도 결정이 성장된 것에 비해, 종자 개수가 5개 이상인 경우에는 100 % 성형체 전체에 걸쳐 결정이 성장되었다. 그러나, 자기부상력과 표면 포획자력은 Y123 결정립이 증가할수록 감소하였다. 이는 Y123 결정립이 증가할수록 그에 따라 결정입계도 증가하였으며, 또한 결정입계에서 CuO 나 BaCuO<sub>2</sub>와 같은 이차상들이 관찰되었다. 이러한 이차상의 존재는 부상력을 감소시키는 주요한 원인으로 사료된다.

### 3.2. 종자간 거리(d)에 따른 자력분포의 변화

그림 4는 두개의 종자간 거리(d)를 5 mm 간격으로 0-20 mm까지 변화시켰을 때의 표면포획자력 분포를 나타낸 것이다. 종자간 거리(d)가 멀어질수록 입계에서의 자력분포 값이 급격하게 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. d=0 인 경우, 입계에서 강한 결합력을 나타낸 반면, d>0으로 갈수록 약한 결합력을 나타내었다. 또한, 자기부상력의 경우에도 d=0 mm에서 39 N으로 최대값을 나타내었으며, d=20 mm에서 29 N으로 최소값을 나타내었다.

그림 5(a)-(c)는 종자간 거리에 따른 입계에서의 미세조직을 나타낸 것이다. d=0 mm인 시편에서는 입계에서 이차상이 관찰되지 않았으나, d>0 mm인 시편에서는 CuO나 BaCuO<sub>2</sub>와 같은 이차상들이 관찰되었다. 이러한 결과는 결정 내에 존재하는 이차상들이 자력에 중요한 영향을 미치고 있음을 나타낸 것이다. Y123결정은 종자로부터 에피택셜한 결

정성장을 하기 때문에 a,b축 외에도 동시에 c축으로 성장한다. Jee[7] 등은 종자간 거리가 멀어질수록 종자로부터 성장한 Y123 결정립들이 표면에서 먼저 결합하지 않고 표면아래에서 결합이 이루어지게 되어 입계면에 잔류액상들이 존재할 가능성이 높다. 반면, 종자간 거리가 어느정도 가까워지면 표면에서 먼저 결합한 후 계속 성장하여 입계면은 존재하지만 잔류액상의 가능성이 적어 전도성이 좋은 상태를 나타내는 것으로 보고하였다.

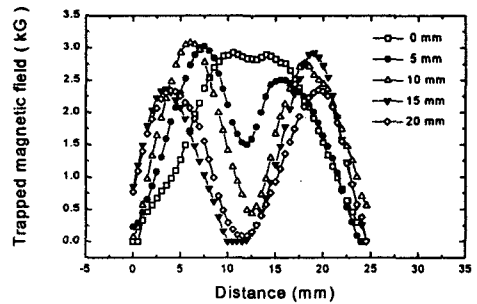


그림 4. 결정립계를 가로질러 측정된 표면 포획자력 분포.

Fig. 4. The effect of the seed distance on the trapped magnetic field profiles crossing the grain boundary.

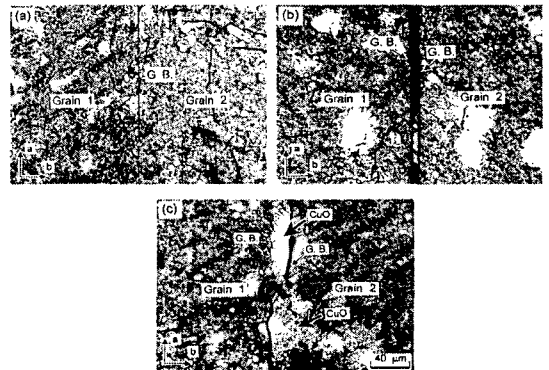


그림 5. 종자간 거리 변화에 따른 입계 미세조직; (a) d= 0, (b) d= 5 mm, (c) d= 10 mm.

Fig. 5. Microstructure around the grain boundary;

(a) d= 0, (b) d= 5 mm, and (c) d= 10 mm.

### 3.3. 종자 배열에 따른 자력분포의 변화

그림 6은 종자간 거리가 5 mm인 종자의 배열에

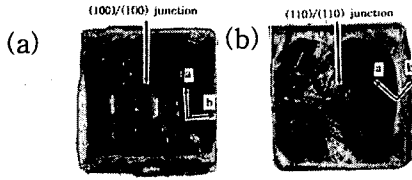


그림 6. 다양한 결정립결합을 나타낸 YBCO 초전도체; (a) (100)/(100) 결정립결합 (b) (110)/(110) 결정립결합.

Fig. 6. Photos of the top of the surface with various grain junctions; (a) (100)/(100) grain junction (b) (110)/(110) grain junction.

다른 (100)/(100)과 (110)/(110) 결정립결합을 나타낸 것이다. (100)/(100) 결정립결합의 경우 입계에서 이차상들이 관찰되었지만, (110)/(110) 결정립결합에서는 이차상들이 관찰되지 않았다.

그림 7은 (100)/(100)과 (110)/(110) 결정립결합의 표면포획자력분포를 3차원으로 나타낸 것이다. 결정입계에서 이차상이 관찰된 (100)/(100) 결정립결합의 경우 입계에서 포획자력이 감소했음을 알 수 있었고, 이차상이 관찰되지 않은 (110)/(110) 결정립결합의 경우에는 입계에서 거의 감소하지 않고 좋은 전도성을 나타내었다. 또한, E Sudhakar Reddy 등[9]은 4개의 종자들을 일렬로 늘어놓고 결정 방위를 (110)/(110)과 (100)/(100)으로 배열하여 제조한 뒤, 각각의 결정입계에서의 통전전류밀도를 측정하였다. (110)/(110) 결정립결합의 경우에는 최대 20,000 A/cm<sup>2</sup>, 평균적으로 7000 A/cm<sup>2</sup>를 나타내었다. 반면, (100)/(100) 결정립결합의 경우에는 최대 8000 A/cm<sup>2</sup>정도로 입계에서 많은 이차상들이 관찰되었다고 보고하였다.

#### 4. 결론

다중종자결정성장법을 사용하여 기존의 종자결정성장법에서 단점으로 지적되고 있는 긴 제조공정 시간을 효과적으로 단축시켰다. 종자 수가 증가할수록 제조공정시간을 단축시킬 수 있었지만, 결정입계의 증가로 자력 성질이 감소하였다. 종자간 거리가 가까울수록 입계에서의 전도성이 좋았으며, 거리가 멀어질수록 입계에 이차상이 존재하면서 전도성이 감소하였다. 또한, 종자의 결정방위 배열에 있어서는 (110)/(110) 결정립결합에서 가장 좋은 전도성을 나타내었다. 따라서 종자간 거리를 최

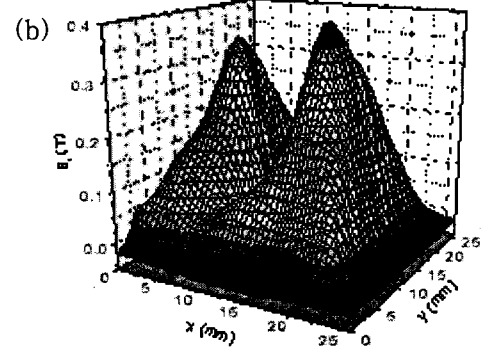
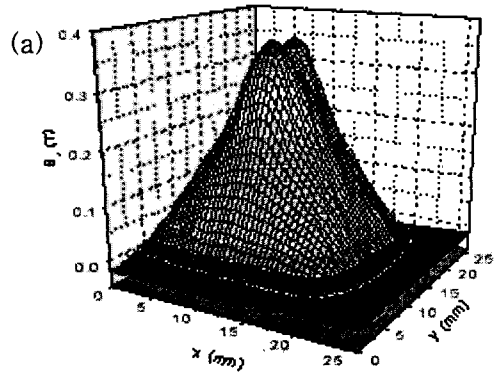


그림 7. 종자 배열에 따른 포획자력 분포;

(a) (100)/(100) 결정립결합 (b) (110)/(110) 결정립결합.

Fig. 7. Trapped magnetic field profiles crossing the grain boundary with various grain arrangement; (a) (100)/(100) grain junction (b) (110)/(110) grain junction.

대한 가깝게 배열하면서 (110)/(110) 방위로 배열한다면 보다 적은 공정시간으로 효율적인 YBCO 결정 시편을 제조할 수 있을 것으로 사료된다.

#### 감사의 글

“본 연구는 21세기프론티어 연구개발사업인 차세대 초전도응용기술개발 사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.”

#### 참고 문헌

- [1] M. Murakami, T. Oyama, H. Fujimoto, T. Taguchi, S. Gotoh, Y. Shiohara, N. Koshizu-ka and S. Tanaka, Japan J. Appl. Phys.

29. L1991 (1990).

- [2] M. Morita, S. Takebayashi, M. Tanaka, K. Kimura, et al., *Adv. Supercond.* **III**, 733(1991).
- [3] J. Ishiai, *ISTEC J.* **111**, 35 (1998).
- [4] K. Kimura, K. Miyamoto, M. Hashimoto, *Adv. Supercond.* **VII**, 681, (1994).
- [5] Ph. Vanderbemden, A. D. Bradley, R. A. Doyle, W. Ro, etc. *Physica C*, **302**. 257,(1998).
- [6] P. Schätzle, G. Krabbes, G. Stöver, G. Fuchs, et al., *Supercond. Sci. & Technol.*, **12**, 69, (1999).
- [7] Y. A. Jee, C.-J. Kim, T.-H. Sung, G.-W. Hong, *Supercond. Sci. & Technol.*, **13**, 195, (2000).
- [8] C.-J. Kim, H.-J. Kim, Y. A. Jee, G.-W. Hong, et al., *Physica C*, **338**. 205, (2000).
- [9] E Sudhakar Reddy, J G Noudem, M Tarka, M Noe and G J Schmitz, *Supercond. Sci. & Technol.*, **15**, 48, (2002).