

종자결정법으로 성장시킨 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 고온초전도체의 미세구조

한영희, 성태현, 한상철, 이준성, 정상진
대전광역시 유성구 문지동 103-16, 한전전력연구원 전력계통연구소

Microstructures of Top Seed Melt-Processed $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Superconductor

Young-Hee Han, Tae-Hyun Sung, Sang-Chul Han, Jun-Sung Lee,
and Sang-Jin Jung
103-16 Munji-dong, Yusong-ku, Taejon, Korea 305-380,
Power System Laboratory, Korea Electric Power Research Institute

yghan@kepri.re.kr

Abstract - The microstructure of Top Seed Melt-Processed $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystal was studied. It was presumed that the segregation of Y211 is due to the difference of growth rates between a,b axis and c axis in crystal direction. Corn kernel like structure which was grown by the diffusion of Y211 was observed. At the near corner of the seed crystal, the diagonal line on Y123 crystal is formed by the corn kernel like structure.

하기 위해 많은 연구가 수행되었다[3-6]. 이들에 따르면 Y123상을 형성하는 포정반응은 액상내에 분산된 Y211 입자와 성장하는 Y123 계면 사이의 조성차이로 인한 용질확산에 의해 진행된다고 알려져 있다[5,6]. 또한 Y211의 편석 현상에 대한 연구도 진행된 바 있다[7,8]. 본 논문에서는 성장하는 Y123의 계면 미세구조를 파악하여 어떠한 결정성장기구를 통하여 결정이 성장하는지를 파악하고자 하였다.

1. 서론

$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Y123) 고온초전도체는 자속을 통과시키지 않고, 일단 침입한 자속은 빠져나가지 못하도록 자속 고정점에 고정하는 성질을 이용하여 자기부상, 에너지 저장용 플라이휠 등의 용도에 사용이 기대되고 있다[1,2].

Y123는 보통 fig.1의 Y_2BaCuO_5 (Y211)과 액상이 공존하는 부분용융 상태의 영역에서 포정반응(peritectic reaction) 온도인 1010°C 이하로 과냉각시켜 결정을 성장시키는데, 이 결정 성장기구를 규명

2. 실험방법

분말은 $Y_{1.8}Ba_{2.4}Cu_{3.4}O_{7-\delta}$ (Y1.8)로 Y_2BaCuO_5 (Y211)를 20% 함유하고 있는 조성으로 제조한 것을 사용하였다. Y211을 20% 정도 함유하도록 한 것은 비초전도체상인 Y211이 효과적인 자속 고정점인 것으로 알려져 있고, fig. 1에서 보는 바와 같이 용융응고법이 Y211+L 영역에서부터 Y211+Y123의 영역으로의 포정반응을 이용하기 때문에 Y211을 쉽게 도입하여 자속 고정점으로 사용할 수 있는 이점이 있기 때문이다.

분말을 $300\text{kgf}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 성형하여 $25 \times 25 \times 10\text{mm}$ 크기의 성형체를 만들었다. 이 성형체의

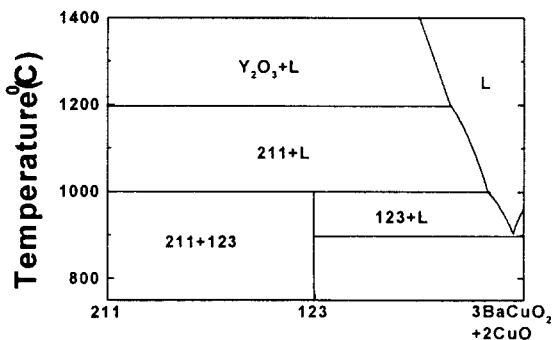


Fig. 1 Phase Diagram of Y-Ba-Cu-O system

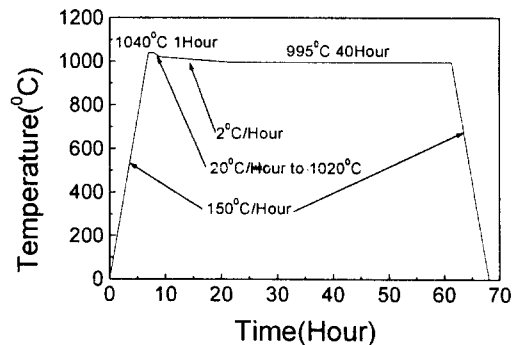


Fig. 2 Schedule of Y123 Seed Growth.

밑면과 옆면은 Yb_2O_3 페이스트를 도포하여 핵 형성을 억제하고자 하였다. 성형체 위에 한국원자력 연구소에서 제조한 $2 \times 2 \times 1 \text{ mm}$ 크기 이상의 $\text{Sm}_{1.8}\text{Ba}_{2.4}\text{Cu}_{3.4}\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Sm}_{1.8}$) 종자결정을 성형체의 상면과 종자결정의 c축이 수직하도록 올려놓은 후 fig. 2와 같은 열처리 공정으로 사각 형태의 로내에서 종자결정 성장을 실시하였다.

이렇게 성장된 단결정 시편을 연마하여 광학현미경으로 표면부와 내부의 미세구조를 관찰하였다.

3. 실험결과

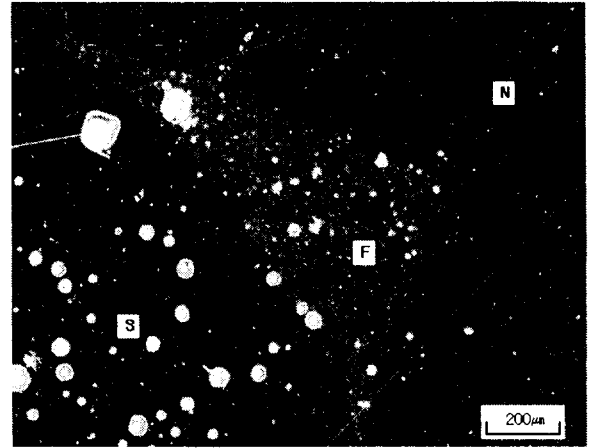
Fig. 3 (a)는 성장시킨 Y123 단결정을 연마하여 광학현미경에서 어둠모드(dark field)로 관찰한 것으로 밝기의 차이는 빛의 산란 차에 의한 것으로 주로 Y211의 농도와 관련된 것이다. 왼쪽의 검은 부분(S)이 종자와 접촉했던 부분으로 Y211의 편석현상에 의해 Y211이 적어 검게 보이며 종자의 초기형상을 그대로 따라 약간 둥근 형상이었다. 이 부분과 접촉하여 있는 F 부위는, Y123의 결정 형상을 결정하는 Jacson Factor $\alpha \approx 20$ 으로 각진(facet) 형상으로 성장하는 것이 안정하기 때문에, 각진 형상을 이루기 위하여 성장한 부분이다. 일단 각진 형상으로 성장한 이후에는 냉각에 의해 결정된 일정한 속도로 성장하게 된다(N 영역).

Y123 단결정 내에서의 Y211의 편석은 결정의 c축에 수직한 면에서는 Y211의 수가 적고, a나 b축에 수직한 면으로는 많이 보이는 현상으로 이를 설명하기 위한 모델적인 연구들이 많이 이루어져 있으며 대부분 결정의 이방성으로 설명하고 있다.

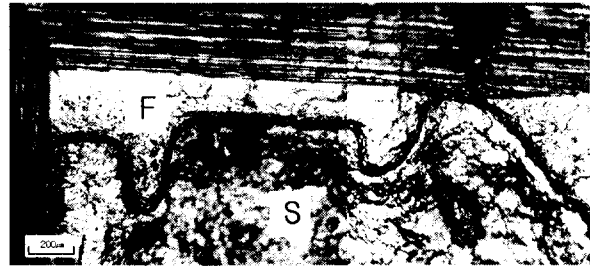
이에 따르면 Fig. 3 (a)의 F 영역은 S 영역과 마찬가지로 Y211이 없어야 되는 부분임에도 불구하고 N 영역에 비해서 Y211이 많아 매우 밝게 보인다. 이것은 F 영역의 성장속도가 매우 빨라 미처 Y211이 포획되었기 때문으로 보인다. 이러한 사실로부터 현재까지 결정이방성에 의해 현상적으로 설명되어 왔던 Y211의 편석 현상이 결정면 성장속도의 차이에 의한 현상으로 판단된다.

Fig. 3 (b)는 성장된 시편에서 종자 결정을 떼어낸 후의 표면 미세구조로 종자결정과 성형체의 접촉면이 상당히 굴곡져 있는 상황이었는에도 불구하고, (a)에서와 마찬가지로 종자를 모두 포함하는 각진 형상을 이룬 후 성장하였음을 확실히 보여 주고 있다. 오른쪽 윗 부분에 보이는 검은 역삼각형의 형상은 결정방위가 다르게 성장한 것으로 성형체 표면이나 종자결정에 존재하던 이물질 때문으로 보이므로, 종자결정을 위해서는 분말 및 성형체의 취급에 상당한 주의를 기울여야 한다.

또, Fig. 3 (a)의 S 영역에서는 다른 부위에 비하여 많은 기공이 관찰되는데, 이것은 다른 부위에서는 결정이 성장하면서 성형체에서 존재하던 기체들이 시편의 표면으로 확산하여 소멸할 수 있는 반면, 종자와 접촉하여 성장하는 S 영역에서는 표면에 있는 종자에 의해 기체의 확산이 방해받았기 때문으로 보인다.



(a)



(b)

Fig. 3 The optical micrograph of the seeded growth sample showing seed region(S), fast faceted growth region(F) and normal growth region(N) a) Dark field Image, b) Surface Image.

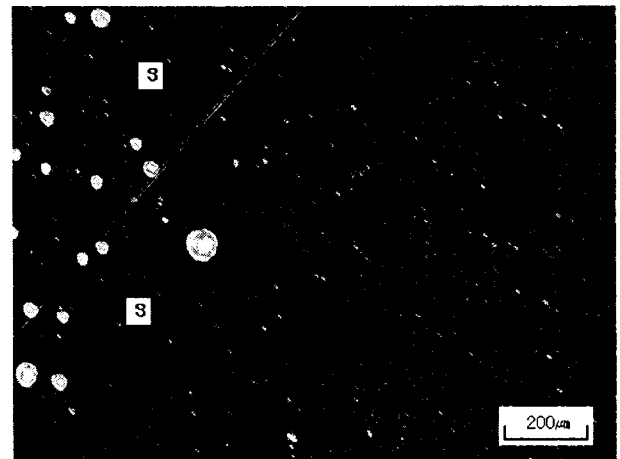


Fig. 4 The optical micrograph of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sample grown by the seed with two plan surfaces.

Fig. 4는 성형체와 접촉하는 종자 결정의 면이 2개의 단으로 되어 있었던 경우로 보인다. 종자결정은 보통 벽계 면으로 쉽게 쪼개지는 성질을 이용하여 자르게 되는데, 이 경우에는 하나의 벽계면으로 잘라지지 않고 단이 형성되어 두 개의 면(S)이 각각 성형체와 접촉하였던 상황으로, 이러한 경우에도 하나의 단결정으로 성장하고 있음을 알 수 있다.

종자결정법으로 성장시킨 결정의 표면에는 공통적으로 종자결정의 모서리에서부터 방사형으로 선이 형성된다. Fig. 5 (a)는 종자 결정을 떼어 낸 후 관찰한 종자결정 근처 모서리 부위의 미세 구조로, 방사형 선은 c축에 수직인 면에서 (100) 방향과 (010) 방향으로 성장한 판들이 모서리(원내)에서 만나서 붙지 못하여 나타난 흔적으로 보인다.

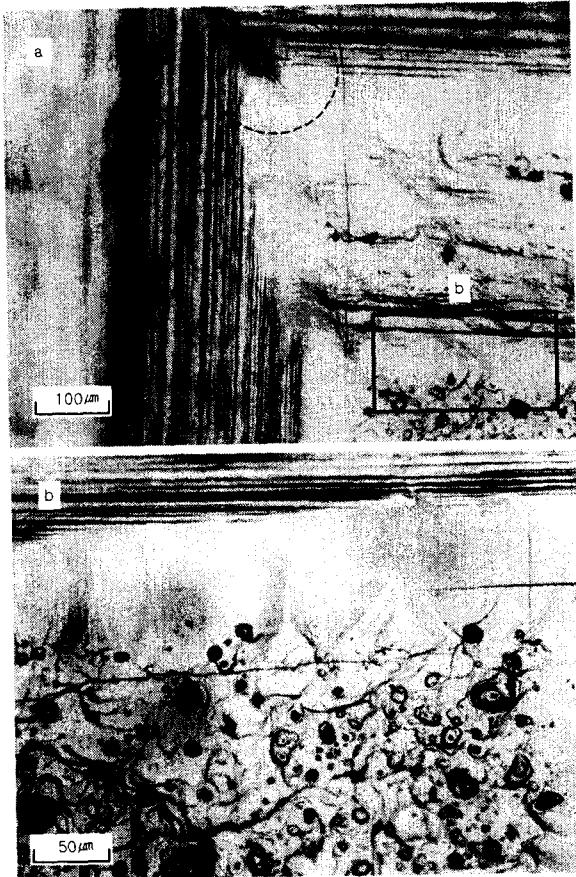


Fig. 5 The surface microstructure showing a) corner gap generated by diffusion growth, b) corn kernel like structure in TSMG $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

이와 같이 종자결정 주변 모서리에서 성장한 판들이 만나서 붙지 못하는 이유는 다음과 같은 과정으로 설명이 가능하다. Y1.8 성형체를 Y211+L 영역으로 부분 용융시키면 형성된 액상이 Fig. 6 (b)와 같이 표면장력에 의하여 종자결정의 주변으로 몰려 올라오게 되는데, 여기에는 Y211이 거의 없는 상태이다. 이후 Y123 결정이 성장하는 동안에도 이 액상들은 완전히 소모되지 않고, Y123 결정의 표면에 남아 Y123 단결정내에 존재하는 Y211에서 확산하여 나오는 성분과 반응하여 Fig. 5의 (b)에서 보는 것과 같이 Y211이 전혀 없는 옥수수 알과 같은 형상으로 성장한다. 옥수수 알과 같은 형상의 끝에 Y211들이 존재하는 것이 이러한 설명을 타당성 있게 해 준다. 이러한 상황이라면 Y211에서 모서리 부분까지의 확산거리가 길어져 모서리에서의 성장은 상대적으로 어렵게 되므로 fig. 5 (b)와 같은 형상이 될 수 있을 것이

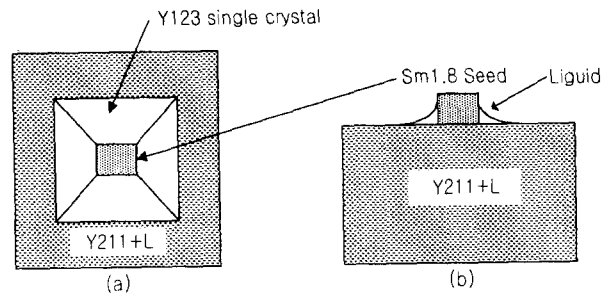


Fig. 6 Schematic diagram showing a) line from the corner of seed, b) liquid built by capillary force.

다. 결과적으로 fig. 6 (a)와 같이 성장한 Y123 단결정에는 종자결정의 모서리에서부터 대각선 방향으로 선이 보이게 된다. 그러나 이러한 가정은 표면장력으로 액상이 올라올 수 있는 종자결정 근처에 국한된 것이다.

Fig. 7은 성장하고 있는 Y123 단결정의 한 모서리 부분으로 (a)는 Y123 단결정이고, (c)는 Y211+L 들이 존재하는 영역이다. Y123 단결정은 Y211+L 보다 약간 올라와 있는 상태이고, 그 사이에 존재하는 (b)는 비스듬한 경사를 가지며 성장이 진행중인 영역이다. 이러한 상태인 fig. 7의 Y123 단결정에서도 대각선의 흔적은 계속 보인다. 또한 대각선을 기준으로 표면의 상태도 크게 다른 것을 알 수 있다. 그러나 연마한 후의 미세구조에서는 이러한 대각선의 흔적은 찾을 수 없었다.

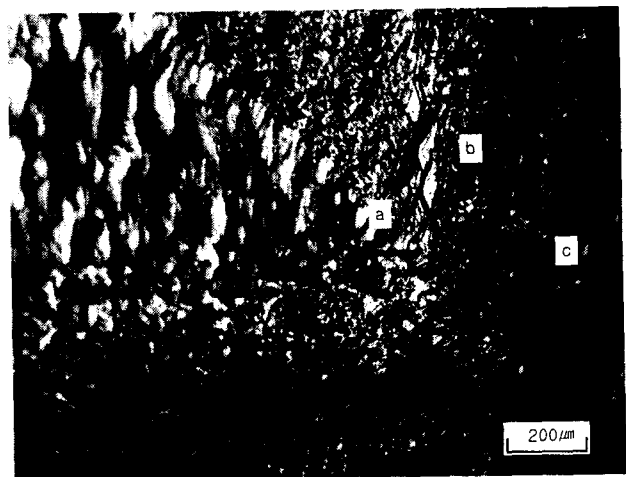


Fig. 7 The surface microstructure showing a) growth corner and b) growth zone c) Y1.8 matrix in TSMG $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

4. 결론

종자 결정법으로 Y123 단결정을 성장시켜 미세구조를 관찰함으로써 다음과 같은 사실을 발견하였다.

성형체와 접촉하는 종자 결정의 면이 불규칙한 형상이어도 Y123의 계면에너지를 낮추기 위하여

초기에 접촉면을 모두 포함하는 정사각형으로 매우 빠르게 성장하며, 이렇게 빠르게 성장하는 영역에는 Y211이 다량 함유되어 있는 현상을 관찰하였으며, 이러한 현상으로부터 Y211의 편석 현상이 결정면들 간의 성장속도 차이에 의한 것으로 추정된다.

부분용융 상태에서 종자결정 주변으로 표면장력에 의해 형성된 액상이 Y123 내의 Y211의 확산에 의해 Y123 결정이 옥수수 알과 같은 형태로 성장한 것을 발견하였다.

또한 이에 의하여 종자결정의 주변에서는 모서리로부터 대각선으로 음각의 흔적이 관찰되었다.

[참 고 문 헌]

- [1] Francis C. Moon, "Superconducting Levitation: Applications to Bearings and Magnetic Transportation", John Wiley & Sons, Inc., Chapter 2, 1994
- [2] Z. J. Yang, "Levitation Force on a Permanent Magnet Over a Superconducting Plane: Modified Critical-State Model", J. Supercond., 10, 137, 1997
- [3] T. Izumi, Y. Nakamura, and Y. Shiohara, J. Mater. Res. 7, 1621 (1992).
- [4] Y. Nakamura, A. Endo, and Y. Shiohara, J. Mater. Res. 11, 1094 (1996)
- [5] M. J. Cima, M. C. Flemings, A. M. Figuredo, M. Nakade, H. Ishii, H. D. Brody, and J. S. Haggerty, J. Appl. Phys. 72, 170 (1992).
- [6] C. A. Bateman, L. Zhang, H. M. Chan, and M. P. Harman, J. Am. Ceram. Soc. 75, 1281 (1992).
- [7] U. Balachandran, W. Zhong, C. A. Youngdahl and R. B. Poeppel, "Microstructure and Associated properties of YBCO Superconductors Prepared by Melt-Processing," J. Electronic Mater. 22(10), (1993) 1285.
- [8] C. Varanasi, P. J. McGinn, "The effect of PtO₂ Additions on the YBaCuO₅ Morphology in Melt Textured YBa₂Cu₃O_{7- δ} ," Physica C 207, (1993) 79.