

Microstructure and Magnetic Property of Y-Ba-Cu-O Samples Prepared by Multiseeding

Young A. Jee, Chan-Joong Kim, Sang-Chul Han*, Sang-Jun Kim* and
Gye-Won Hong

지영아, 김찬중, 한상철*, 김상준*, 홍계원

Korea Atomic Energy Research Institute

*Korea Electric Power Research Institute

한국원자력 연구소 *전력연구원

Y-Ba-Cu-O superconductors were prepared by TSMG (Top-Seeded Melt Growth) process with multiseeding technique. By using several seeds at the same time, large samples could be fabricated in a short time with simple heat treatment. However, the samples fabricated by normal multiseeding technique show the rapid decrease of trapped magnetic field value across the grain boundaries because of the residual liquid layer. To remove the residual liquid layer, modified multiseeding was newly suggested. The individual grains were combined as single domain, and did not show deterioration of magnetic property at the boundary. The formation mechanism of a well-combined domain by multiseeding technique was discussed.

1. 서론

YBCO 초전도 벌크 재료는 그 응용 분야를 시료의 형태에 따라 크게 두가지로 분류할 수 있다. 첫째는 덩어리 형태로서 에너지 저장 등의 전력 분야에 사용되는 경우이고 두번째는 막대형태로 전류입선 등에 사용되는 경우이다. 전력저장 분야에 덩어리형태로 사용되는 시료는 일반적으로 큰 자기부상력이 요구되며 전류입선에 사용되기 위해서는 높은 임계전류밀도를 나타내어야 한다. 잘 알려진 바와 같이, 벌크 시료가 우수한 초전도 물성을 가지기 위한 기본 조건은 시료 전체가 하나의 입자로 이루어져 있어야 한다는 것이다. 따라서 지금까지의 벌크 재료 연구는 주로 single domain으로 이루어진 덩어리형 또는 막대형 초전도체 제조에 집중되어 왔다. Single domain으로 이루어진 벌크 재료를 만드는 방법은 시료의 형태에 따라 다르게 적용된다. 플라이휠 에너지 저장장치 같은 전력저장 시스템에 사용되는 시료는 덩어리형태로 제조되며 종자성장법이 가장 효과적인 것으로 인식되고 있다. 현재 10-15cm의 직경을 갖는 시료를 제조하는 수준에 이르렀다. 한편 전류입선에 사용되는 시료는

긴 막대형태를 지니므로 종자성장법으로 직접 제조하는 방법은 적합하지 않고 일반적으로 온도구배를 주어 용융 열처리하는 방법을 사용하고 있다. 그러나 최근에는 종자성장법으로 single domain 시료를 제조한 후에, 전류입선이나 한류기 등 필요한 형태로 다시 가공하여 사용하는 경우도 보고되었다[1,2]. 두가지 경우에 모두 공정에 소요되는 시간이 매우 길다는 것이 가장 큰 단점으로 꼽히고 있다.

종자성장법을 이용하여 parasitic nucleation이 없는 2cm가량의 single domain 시료를 제조하기 위해서는, 경우에 따라 다르지만 undercooling 과정에만 약 100시간 정도의 시간이 소요된다[3-5]. 따라서 10cm 이상의 시료를 제조하기 위해서는 500시간 정도의 시간이 요구됨을 예측할 수 있다. 뿐만 아니라 큰 size의 시료를 만들 경우에는 작은 size의 경우보다 parasitic nucleation이 일어날 가능성이 커지기 때문에 더욱 섬세한 열처리 과정이 필요하다. 온도구배를 주어 용융 열처리하는 경우에 소요되는 시간은 이보다 짧지만, 제조할 수 있는 시료의 형태나 크기 등에 제한을 받게 된다. 이러한 공정 시간이나 시료 형태에 있어서의 제약들은 경제적인, 혹은 공학적인 측면

에서 볼때 벌크형 초전도 재료의 실용화에 장애가 될 가능성이 있다. 또한 최근들어 대형화된 시료 및 특정 형태를 가진 시료에 대한 필요성이 더욱 증가하면서, 단순한 단결정 육성 기술만으로는 이를 충족시키기 어렵게 되었고, 이에 따라 입계 제어 공정쪽으로 관심이 더해가고 있다. 즉, 접합 또는 multiseeding 등[6-10]을 통하여 짧은 시간에 단순한 열처리를 통해 큰 size의 시료를 제조해 보려는 다수의 작업들이 시도되었다. YBCO 초전도 재료는 coherence length가 짧기 때문에 기본적으로 입계가 전류수송에 있어서 약접합으로 작용하는 것으로 알려져 있다. 그러나 이러한 일련의 시도들은, 잘 제어된 공정을 통하여 약접합 문제가 어느정도 극복될수 있음을 제시하였다.

Multiseeding은 일종의 입계제어 기술이라고 할수 있으며, 하나의 종자를 사용했을 때 보다 짧은 시간 동안에 큰 size의 시료를 제조하려는 의도에서 출발한 것이다. Schatzle 등[10]은 multiseeding을 통해 Y-Ba-Cu-O 시료를 제조한 후 이 시료의 포획자력을 측정하였다. 입계에 잔류하는 액상 등으로 인해 intergranular 물성이 크게 감소하는 현상을 보였지만, 이들의 결과는 접합 및 multiseeding의 가능성을 보여주는 것으로 평가될수 있다. 따라서 적절한 열처리를 통해 깨끗한 입계를 제조하여 입내특성에 비해 급격하게 떨어지지 않는 입계특성을 얻을수 있다면, multiseeding은 대형 YBCO 벌크나 전류인입선 제조에 있어서 기존의 방법에 비해 큰 장점을 지니게 될 것이다.

본 연구에서는 multiseeding시에 입계에서 물성이 떨어지는 이유를 이해하고자 하였고, 이에 따른 해결 가능성을 제시하였다.

2. 실험 방법

종자성장법에 사용되는 종자결정으로서 $Sm_{1.8}Ba_{2.4}Cu_{3.4}O_{7-y}$ 의 조성을 갖는 단결정 조각을 사용하였다. 이는 Sm_2O_3 , $BaCO_3$, CuO 분말을 조성비에 맞게 혼합하고 고상반응을 통해 하소한 후, 용융열처리를 이용하여 제조한 것이다. 용융 열처리가 종료된 시료는 수 cm 크기를 갖는 여러개의 결정립으로 이루어져 있는데, 이 결정립들의 벽개면을 따라 단결정 조각들을 분리해 내어 종자로 사용한 것이다. 또한 YBCO 압분체의 조성으로는 $Y_{1.8}Ba_{2.4}Cu_{3.4}O_{7-y}$ 분말을 사용하였다. 이 분말의 제조방법도 종자결정의 분말 제조방법과 동일하다. 즉 Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO 분말을 조성비에 맞게 혼합, 하소하여 제조하였다.

각각 제조된 종자결정과 압분체를 사용해

single seeding 혹은 multiseeding 방법으로 종자성장법을 적용하였다. Single seeding 시에는 하나의 종자를 그 c-축이 압분체의 윗면에 수직하게 되도록 올려놓고 undercooling 방법을 이용하여 용융열처리하였다. 또한 multiseeding 시에는 2개 이상의 종자를 같은 방향으로 압분체 윗면에 배열한 후 undercooling 방법을 이용하여 용융열처리 하였다. 그림 1은 single seeding 및 multiseeding의 개략도 및 용융열처리 schedule 을 나타낸 것이다.

이 시편들을 절단, 연마하여 입계부분의 미세조직을 관찰하였고, 일부 시료에 대해서는 $500^{\circ}C$ 에서 100 시간 동안의 산소 열처리를 통해 사방정상으로 변태시킨 후 포획자기장의 크기를 측정하였다. 포획자기장은 표면자력이 5.05 kG인 Nd-B-Fe 영구자석을 사용하여 시료를 field cooling 시킨 후 gaussmeter (LakeShore 450Gaussmeter)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 논의

Multiseeding은 그림 1에 나타난 바와 같이 같은 방위를 갖는 여러개의 종자를 사용하여 용융공정을 적용하는 것으로, 여러개의 종자에서 자라나는 YBCO 상을 마치 하나의 grain인 것처럼 성장시키기 위하여 시도되었다. 따라서 미리 방위를 알고 있는 종자결정들을 방위가 서로 일치하도록 배열한 후 기존의 용융공정과 같은 방식으로 열처리하는 것이다. 그러나 multiseeding으로 제조한 시료는 기대했던 것처럼 하나의 입자

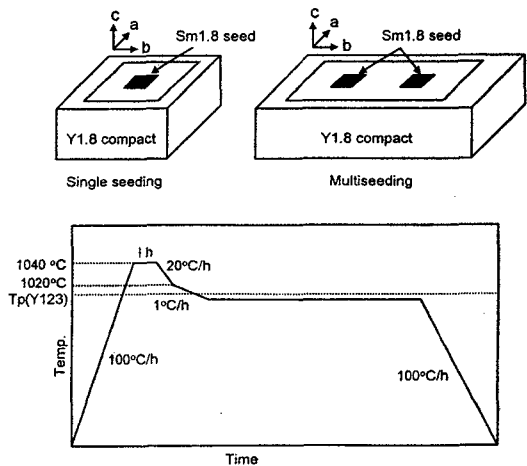


그림 1. Multiseeding의 개념과 열처리 schedule를 나타내는 모식도.

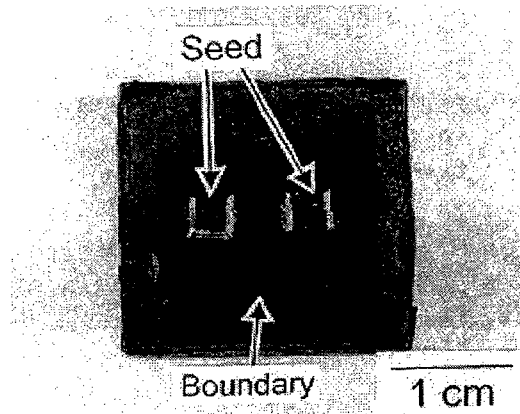


그림 2. Multiseeding으로 제조된 YBCO 시료 사진.

로 잘 성장되지 않았다. 그림 2는 두 개의 종자로 multiseeding한 시료의 사진을 나타낸다. 외관상으로는 두 개의 입자가 잘 결합된 것처럼 보이지만 그림 3(a)에 나타난 포획자기장 값은 입계가 여전히 약접합 특성을 가짐을 보여준다. 최고값에 대한 최저값의 비는 약 60%이며, 이는 입계가

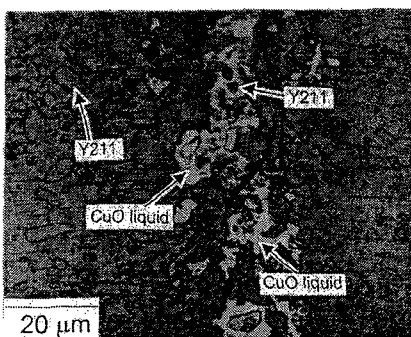
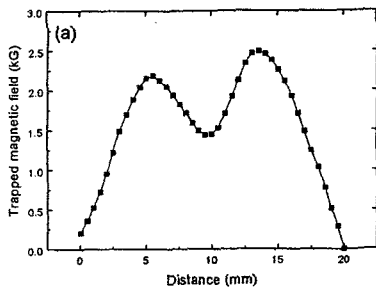


그림 3. 그림 2에 나타난 시료의 (a)포획자기장 측정곡선과 (b)입계 미세조직 사진.

부분적으로 연결되어 있음을 의미한다. 그림 3(b)는 입계영역의 미세조직을 나타낸다. 잔류액상과 미반응 211 입자들이 입계를 따라 분포되어 있는 모습을 볼 수 있으며, 이들은 입계에서 포획자기장 값이 감소하는 원인을 제공한다.

그림 3(b)에서와 같이 다결정 시료의 입계를 따라 미반응 액상층이 존재하는 현상은 용융 공정으로 제조한 시료에서 일반적으로 관찰되는 현상이며, 이 액상의 조성은 대부분 CuO 상인 것으로 알려져 있다[11,12]. 이는 화학양론적으로 볼 때 Ba 원자가 어디론가 소실되었음을 의미하는 것이다. 이에 대해 Aselage는 Ba 원자가 대기 중 CO₂와의 반응[13-15], 첨가제, crucible, 또는 substrate와의 반응[16-18] 등의 원인에 의해 소모되어 최종적으로는 system 전체가 Ba 부족 상태가 된다고 보고하였다. system이 Ba 부족 상태가 되면 결과적으로 그에 해당하는 만큼의 211과 CuO가 미반응 상태로 입계에 잔류하게 되고, 시료의 intergranular 특성을 저하시키는 결과를 초래한다. 따라서 좀더 향상된 입계 특성을 얻기 위해서는 미반응상들이 입계에 존재하지 않도록 조절하여야 함이 명백하다.

입계의 비초전도상 잔류를 억제하기 위한 하나의 가능성으로서 종자결정 사이의 간격을 조절하는 방법을 고려할 수 있다. 즉 여러개의 종자결정을 나란히 붙여 놓음으로써 마치 하나의 종자를 사용한 것과 같은 효과를 내는 것이다. 그림 4는 이러한 개념을 모식적으로 나타낸 것이다. Lo 등[19]에 의해 보고되었듯이, Y123 결정은 종자를 둘러싸는 사각형의 facet plane을 일단 형성한 후 성장하기 시작한다. 즉 종자결정의 a-, b-축을 각

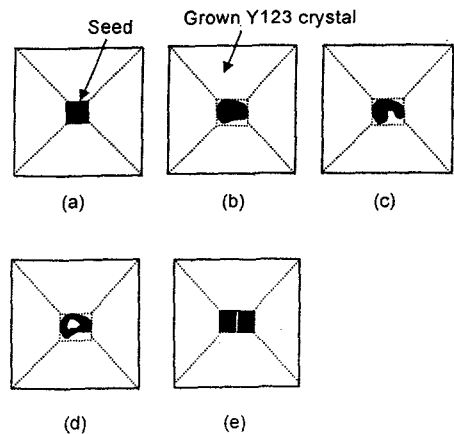


그림 4. 종자결정의 형태와 성장된 YBCO 결정의 최종형태와의 관계를 나타내는 모식도.

각 직사각형의 두 변으로 하는 facet plane이 먼저 형성되고, 그 형태를 유지하면서 결정성장이 일어나기 때문에 Y123 결정의 최종 형태는 종자 결정의 초기모양에 관계없이 늘 육면체 모양을 유지하게 된다 (그림 4(a),(b)). 또한 종자결정 내에 균열이나 기공이 있는 경우에도 마찬가지로 facet plane이 먼저 형성되므로, 결정의 최종 형태나 방위에는 영향을 미치지 못한다. 이는 실험적으로도 확인된 것으로서 그림 4(c), (d)에 모식적으로 나타내었다. 따라서 만일 종자 사이의 간격을 충분히 좁게 한다면, 이론적으로는 그림 4(c), (d)와 동일한 경우로 취급할 수 있다. 따라서 하나의 종자로부터 자라난 것과 같은 single domain 시료를 얻을 수 있을 것으로 생각된다 (그림 4(e)).

그림 5는 그림 4(e)에서와 같은 방법으로 4개의 종자결정을 같은 결정방위를 가지도록 일렬로 배열한 후, 용융 열처리하여 얻은 시료의 사진이다. 이때 열처리 방법은 undercooling 방법을 택하였으며 995°C에서 50시간 동안 유지하였다. 열처리 후 얻어진 최종 시료의 크기는 3.5cmx1.2cm (top view)였다. 2cmx2cm 크기의 시료를 제조하는데 약 100시간이 소요되었던 기존의 방법에 비하면 공정 시간 단축 효과가 매우 크다고 할 수 있다. 이 시료의 경우 1번과 2번 종자, 3번과 4번 종자 사이에 misorientation이 발생한 것을 볼 수 있었으며 2번과 3번 종자 사이는 외관상으로는 잘 결합된 것으로 관찰되었다. 그러나 500°C에서

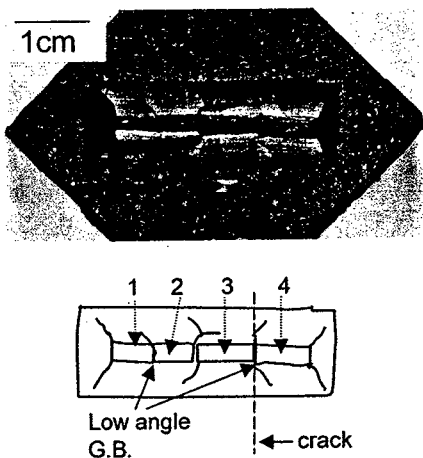


그림 5. 그림 4(e)와 같은 방식으로 종자를 배열하여 제조한 YBCO 시료의 top view.

산소 열처리 도중 3번과 4번 종자 사이에 균열이 발생하였다.

그림 6은 이 시료의 1번에서 3번 종자에 이르는 부분까지 포획 자기장의 크기를 측정한 결과이다. 전 구간에서 측정값이 급격히 감소되는 부분은 존재하지 않았다. 특히 1번과 2번 종자 사이의 입계 구간에서 포획 자기장 값의 크기가 최대치를 나타냄을 볼 수 있다. 이는 결정립계가 자기적으로도 결합이 되었음을 의미하며, 대형 YBCO 시료의 제조에 있어서 multiseeding 방법의 유력한 가능성을 제시하는 것이다.

그림 7은 입계 부분의 미세조직 사진을 나타낸다. 그림 7(a)는 1번과 2번 종자 사이의 입계 부분을 나타내며, 현미경상에서는 입계가 존재했던 흔적이 관찰되지 않았다. 그러나 2번과 3번 종자 사이에서는 그림 7(b)에서와 같이 일부 구간에서 입계가 존재함이 관찰되었는데, 그림 6에서 보이는 2번과 3번 종자 사이의 불안정한 점과 그 위치가 일치한다. 즉 일부 불완전하게 결합된 부분이 포획 자기장 값에 영향을 미친 것으로 보인다.

Multiseeding에 의해 자기적으로도 잘 결합된 입자가 형성되는 과정은 그림 8에 의해 이해될 수 있다. 그림 8(a)와 같이 두 개의 종자가 멀리 떨어져 있을 경우에는 아래쪽 방향으로의 성장이 어느 정도 진행된 다음에 두 개의 결정이 서로 만나게 된다. 따라서 공정이 완료된 다음에도 두 결정 사이에 잔류 액상층이 존재하게 된다. 그러나 그림 8(b)와 같이 두 개의 종자결정이 충분히 가깝게 배열되어 있을 때에는, YBCO 결정이 아

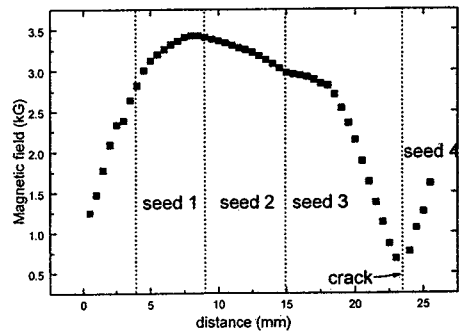


그림 6. 그림 5에 나타난 시료의 포획자기장 측정곡선.

래쪽으로 성장하기 전의 초기 단계에서 facet plane이 형성되면서 두 개의 결정이 결합되는 것으로 생각된다. 따라서 이때 형성된 잘 결합된 결정면에서부터 지속적인 결정성장이 일어나게 되므로 하나의 종자를 사용한 것과 같은 효과를 얻을수 있다.

4. 요약

Multiseeding 방법을 사용하여 Y-Ba-Cu-O 초전도 시료를 제조하였다. Multiseeding은 여러개의 종자를 동시에 사용함으로써 단시간에 큰 size의 시료를 제조하고자 하는 의도에서 시도되었다. 또한 field-cooled 상태에서 포획 자기장의 크기를 측정함으로써 입자간 결합 상태와 시료의 품질을 평가하였다. 일반적인 방법으로 제조할 경우 포획 자기장 값은 입계를 지나면서 크게 감소하였는데, 이는 입계에 존재하는 잔류액상 및 미반응 211 입자 등에 기인한 결과이다. 입계를 따라 미반응상들이 잔류하는 현상을 억제하기 위해 본 연구에서는 종자들간의 간격을 조절하였다. 그 결과 종자결정들간의 간격을 최대한 좁게 배열하였을 때 포획자기장의 크기가 입계에서 감소하지 않는 결과를 얻었다. 이와 같이 종자간의 간격이 충분히 가까울 경우에는, 결정성장 초기에 두 입자가 하나로 결합될수 있으므로 입계에 미반응 액상이 잔류하는 현상을 억제할수 있었던 것으로 생각된다.

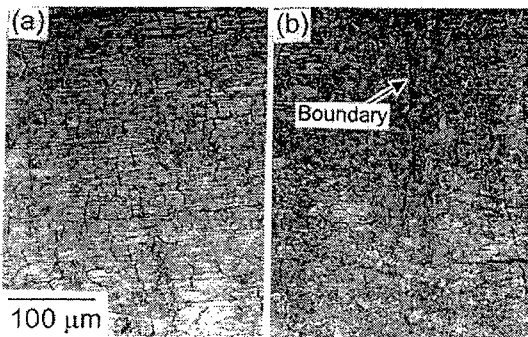


그림 7. 그림 5에 나타난 시료의 입계 미세조직. (a) 1번과 2번 종자 사이의 입계, (b) 2번과 3번 종자 사이의 입계.

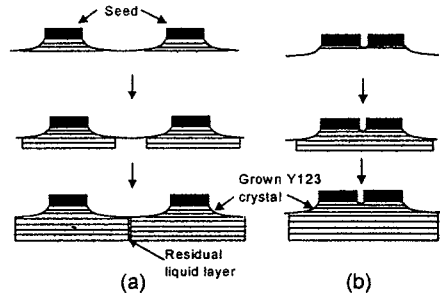


그림 8. 두 개의 입자가 결합되는 과정을 나타내는 모식도.

참고문헌

- [1] K. Maehata, T. Taino, M. Mizokami, K. Ishibashi, M. Takeo, T. Mito, A. Iwamoto, S. Yamada, S. Satoh, O. Motojima, T. Shintomi, M. Morita and T. Tokunaga, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* (Applied Superconductivity Conference, Sept. 13-18, 1998, Palm Desert, CA) (in press)
- [2] M. Morita, T. Tokunaga, C. Yang, O. Miura and D. Ito, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* (Applied Superconductivity Conference, Sept. 13-18, 1998, Palm Desert, CA) (in press).
- [3] Y.A. Jee, G.-W. Hong, T.-H. Sung and C.-J. Kim, *Physica C* **304** 255 (1998).
- [4] A. Endo, H.S. Chauhan, Y. Nakamura and Y. Shiohara, *J. Mater. Res.* **11**[5] 1114 (1996).
- [5] K. Ohtsu, Y. Yamada, T. Izumi, Y. Nakamura and Y. Shiohara, *Advances in Superconductivity V* (ISS '92) 361 (1992).
- [6] Ph. Vanderbemden, A.D. Bradley, R.A. Doyle, W. Lo, D.M. Astill, D.A. Cardwell and A.M. Campbell, *Physica C* **302** 257 (1998).
- [7] K. Kimura, K. Miyamoto and M. Hashimoto, *Advances in Superconductivity VII* (Proceedings of ISS '94) 681 (1994).
- [8] S. Sathyamurthy, A.S. Parikh and K. Salama, *Supercond. Sci. Technol.* **10** 651 (1997).
- [9] M. Nilsson-Mellbin, A. Parikh and K. Salama, *Physica C* **223** 19 (1994).
- [10] P. Schatzle, G. Krabbes, G. Stover, G. Fuchs and D. Schlafer, *Supercond. Sci. Technol.* **12** 69 (1999).
- [11] T.L. Aselage, *Physica C* **233** 292 (1994).

- [12] C.-J. Kim, K.-B. Kim, I.-H. Kook and G.-W. Hong, *Physica C* 255 95 (1995).
- [13] Y. Gao, K.L. Merkle, C. Zhang, U. Balachandran and R.B. Poeppel, *J. Mater. Res.* 5 1363 (1990).
- [14] G. Selvaduray, C. Zhang, U. Balachandran, Y. Gao, K.L. Merkle, H. Shi and R.B. Poppel, *J. Mater. Res.* 7 283 (1992)
- [15] H. Fjellvag, P. Karen, A. Kjekshus, P. Kofstad and T. Norby, *Acta Chem Scandinavica A* 42 178 (1988).
- [16] C.T. Cheung and E. Ruckenstein, *Mater. Lett.* 7 172 (1988).
- [17] T. Komatsu, O. Tanaka, K. Matsushita, M. Tanaka and T. Yamashita, *Jpn. J Appl. Phys.* 27 L1686 (1988).
- [18] H. Koinuma, K. Fukuda, T. Hashimoto and K. Fueki, *Jpn. J Appl. Phys.* 27 L1216 (1988)
- [19] W. Lo and D.A. Cardwell, Institute of Physics Conference Series 148 (European Applied Superconductivity Conference, 3-7 July, 1995, Edinburgh, Scotland) 139