

Magnetic properties and Microstructure of YBa₂Cu₃O_x High Temperature Superconducting Single Crystals Grown by Multi-seeding

Multiseeding 법으로 성장시킨 YBa₂Cu₃O_x 고온초전도 단결정의 특성과 미세구조

Young-Hee Han, Tae-Hyun Sung, Sang-Chul Han, Jun-Seong Lee
and Sang-Joon Kim

한영희, 성태현, 한상철, 이준성, 김상준

103-16 Munji-dong, Yusong-gu, Taejon, Korea 305-380,
Power System Laboratory,
Korea Electric Power Research Institute

대전광역시 유성구 문지동 103-16, 전력연구원, 전력계통연구소

A new multi-seeding process for the growth of YBa₂Cu₃O_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. There was significant improvement in trapped magnetic field over the conventional multi-seeding process, which is believed to be due to complete elimination of liquid phase between crystals.

1. 서론

YBa₂Cu₃O_x(Y123) 고온초전도체 단결정은 강력한 자기적 성질을 가지고 있어 자기부상 및 에너지 저장용 플라이휠 등의 용도에 사용이 기대되고 있다.

Y123 고온초전도체 단결정은 보통 종자결정법을 사용하여 제조한다. 그러나 종자결정법은 결정 제조시간이 오래 걸리고, 결정의 형상이 정사

격형으로 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.

현재까지의 multi-seeding 연구결과로는 비슷

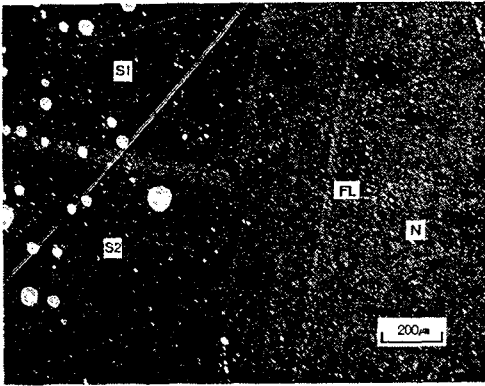


Fig. 1 Microstructure image of polished surface showing one crystal growth from seed with steps. S: seed, FL: faceted line, N: normal growth region.

한 결정방위를 갖는 단결정과 단결정이 만나도, 그 사이에는 액상이 계속 존재하는 것으로 알려져 있으며, 이를 제거하기 위한 연구들이 진행되고 있다.

Fig. 1은 두 개의 종자결정을 매우 근접하게 붙여 놓은 경우 성장온도까지의 냉각과정 중에 하나의 결정이 성장하고 있음을 보여 주는 미세구조이다.¹⁾

본 논문에서는 이러한 현상을 응용하여 비교적 멀리 위치한 종자로부터 성장한 두 개의 결정이 근접하게 되면, 이를 매우 근접한 종자결정으로 취급하여 포정반응 온도 근처까지 온도를 올렸다가 결정성장온도로 다시 서냉시켜 유지하면, 이후로는 하나의 결정이 성장할 수 있다는 가정을 확인하기 위함이다. 이를 도식적으로 표시한 것이 Fig. 2 이다.

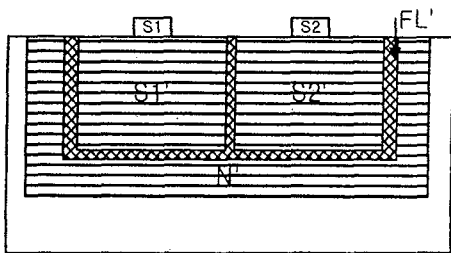


Fig. 2 Schematic growth diagram of Y123 crystal in this process.

2 실험방법

고온 초전도 분말의 조성은 $Y_{1.8}Ba_{2.4}Cu_{3.4}O_{7-\delta}$ ($Y_{1.8}$)로 Y123:Y211의 몰비가 1:0.4 이 되도록 제조된 것을 사용하였다. 이 분말을 $1000\text{kgf}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 성형하여 $25 \times 25 \times 10 \text{ mm}^3$ 크기의 성형체를 만들었다. 이 성형체를 추가적인 핵 형성을 억제하기 위하여 Fig. 3과 같이 밑면과 옆면을 Yb_2O_3 페이스트를 도포하고, MgO 단결정 위에 올려놓았다.

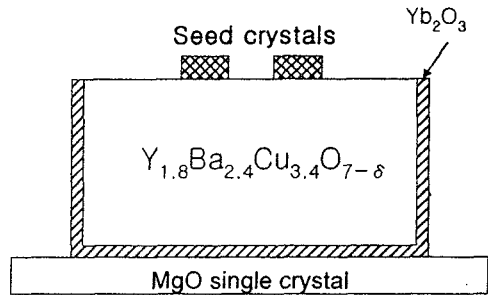


Fig. 3 Schematic diagram of multi-seeding.

종자결정은 한국원자력 연구소에서 제조한 $2 \times 4 \times 1 \text{ mm}^3$ 크기 이상의 $Sm_{1.8}Ba_{2.4}Cu_{3.4}O_{7-\delta}$ ($Sm_{1.8}$) 종자를 사용하였다. 이 종자를 반으로 잘라 약 3mm 간격으로 성형체의 상면과 종자결정의 c축이 수직하도록 떨어뜨려 올려놓았다.

기본 열처리 공정은 사각 형태의 로 내에서 1040°C 에서 용융시킨 후 포정반응 온도까지는 $2^\circ\text{C}/\text{hr}$ 로 비교적 빠르게 냉각시키고, 이후 $2^\circ\text{C}/\text{hr}$ 의 매우 낮은 속도로 $1000\text{--}980^\circ\text{C}$ 사이로 과냉각시켜 장시간 결정을 성장시키는 것이었다.

본 실험에서는 기본 열처리 공정과 결정성장온도에서 20~40 시간 성장시킨 후 1010°C 까지 온도를 다시 올렸다가 $2^\circ\text{C}/\text{hr}$ 의 냉각속도로 결정성장온도까지 냉각시켜 다시 결정을 성장시키는 공정을 사용하여 시편을 제조하였다.

이렇게 제조된 단결정 시편에서 종자결정을 제거하고, 광학현미경으로 표면부를 관찰하고, 연마하여 내부의 미세구조를 관찰하였다. 또한 미세구조 관찰 후에는 각 시편을 산소분위기에서 55°C , 100시간 동안 열처리하고, 5kG의 자석으로 액체질소로 field cooling시킨 후 자석을 제거하고 gauss meter로 포획자장을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 4 는 두 개의 종자를 약 3mm 정도 떨어진 상태에서 결정방위가 동일하도록 multi-seeding한 후 995℃에서 10 시간 결정성장 후 2℃/hr의 승온속도로 1010℃까지 온도를 올렸다가 2℃/hr의 냉각속도로 995℃까지 냉각시켜 다시 10시간 유지시킨 시편(Ts03), 995℃에서 40 시간 결정성장 후 200℃/hr의 승온속도로 1010℃까지 온도를 올렸다가 2℃/hr의 냉각속도로 995℃까지 냉각시켜 다시 60시간 유지시킨 시편(Ts07), 995℃에서 100시간 유지시킨 시편(Ts08)의 표면사진 (a),(b),(c) 와 경계면의 미세구조 (d),(e),(f) 이다. 시편의 크기는 약 16×16mm 크기로 비교적 짧은 시간 열처리한 Ts03 시편에서는 결정 크기가 6×9mm이었고, Ts07, Ts08 시편에서는 시편모서리까지 완전히 결정이 성장했음을 알 수 있다. Ts03 시편에서 보이는 회색의 띠는 온도를 변화시키는 도중에 형성된 것으로 보이며, 승온속도를 빠르게 한 Ts07 시편에서는 보이는 않는 것으로 보아 승온 도중에 형성된 것으로 판단된

다. Ts07 시편에서는 사진 하단에 표면에서 핵생성되어 성장한 결정이 보인다.

결정성장중 온도를 올렸다 내린 Ts03, Ts07 시편 경계면의 미세구조를 나타낸 Fig.5 (d),(e) 에는 액상이 없어 보이나, 995℃에서 유지만한 Ts08 시편은 경계면에 검은 띠를 나타내는데, 이는 Cu rich인 액상이거나, Y211 상으로 비 초전도상으로 보인다.

Ts03, Ts07 시편 모두에서 Fig. 2에서 기대한 것과 같이 하나의 결정으로 되는 현상은 관찰되지 않았다. 이것은 초기에 종자결정의 방위를 동일하도록 위치시켜도, 오차가 있으며, 성형체의 소결 수축현상 등에 의하여 하나의 결정으로 성장하기 어려울 정도로 결정방위가 달라졌기 때문으로 보인다.

그러나, 결정성장이 과냉각상태에서 이루어지기 때문에 결정의 조성과 액상의 조성이 평형상태를 이루지 못하고, 성장 도중에 계속 변화하게 되어 유지만한 경우에는 경계면에 비초전도상이 존재할 수 있는데, 이때 온도를 올렸다 내리면 이러한 비초전도상이 제거되는 효과가 있다고 판

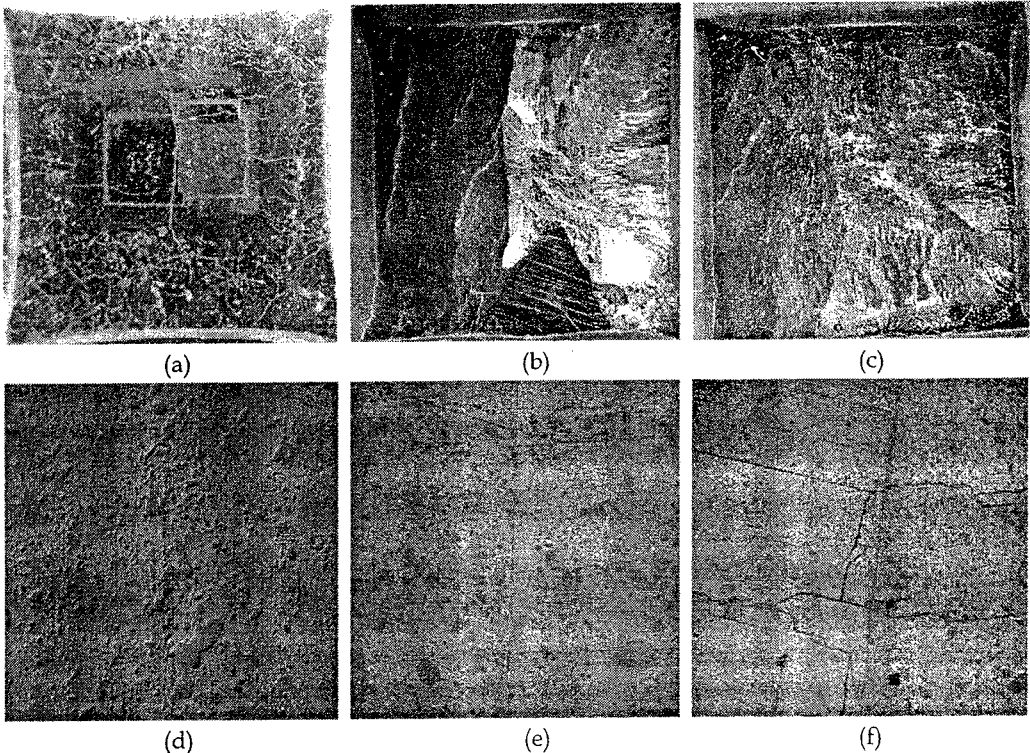


Fig. 4 Surface image of sample Ts03(a), Ts07(b), Ts08(c) and microstructure of boundary in sample Ts03(d), Ts07(e), Ts08(f)

단된다.

Fig. 5는 multi-seeding 방법 중 가장 간단한 2개의 결정이 만나는 경우의 포획자장을 나타낸 것으로 자장의 기울기는 다음과 같은 maxwell의 공식에 따라 결정된다.²⁾

$$\text{rot } B = \mu_0 J_c$$

2개의 결정이 완벽하게 붙어 경계면에서의 J_c 가 결정의 J_c 와 동일한 경우(a), 2개의 결정사이에 비초전도상이 있어 경계면에서의 J_c 가 0인 경우(c)와 2개의 결정이 불완전하게 붙어서 경계면에서의 J_c 가 0보다 크고 결정의 J_c 보다 작은 경우(b)를 표시한 것이다. Field cooling 시에는 냉각 중에 J_c 가 변화하므로 실제로는 직선이 아니나, 그 형태는 크게 변하지 않을 것이다.

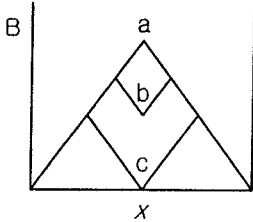


Fig. 5 Magnetization of type II superconductor with two domains.

Fig. 6은 각 시편의 포획자장을 측정된 값으로 결정을 성장시켜 근접시킨 후, 포정반응온도까지 온도를 올렸다가 내려 다시 성장시킨 시편 Ts03, Ts07은 경계면에 자기홀이 존재하는 Fig 5 b와 같은 형태의 분포를 보인다. 이것은 앞에서 언급한 바와 같이 두 개의 결정 사이에는 액상이나 비 초전도상이 보이지 않으나, 결정방위가 다르기 때문이다. Ts03 시편보다 더 장시간 유지한 Ts07 시편은 결정이 더 크므로 포획 자기장의 최대값은 더 컸다.

100시간 동안 유지만한 Ts08 시편의 경우에는 결정 끝 부분에서는 Ts07의 모양을 따라가나 중간 부분에서는 자장의 기울기가 급격히 감소하여 최대값이 Ts07의 약 60%로 낮은 분포를 보인다.

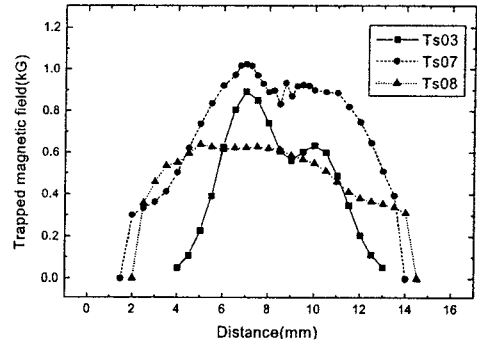


Fig. 6 Traped magnetic field of Ts03, Ts07, Ts08 smaples.

이러한 분포는 Ts08 시편 경계면에 비초전도상으로 보이는 회색상이 존재하므로 자기홀이 깊을 것이라는 예상과 반대되는 것이다.

4. 결론

매우 근접한 두 개의 종자로부터 하나의 단결정이 성장한 것을 응용하여, 동일한 방위로 multi-seeding 하여 성장시킨 결정을 붙이기 위하여, 결정성장 도중에 온도를 올렸다가 내리는 실험을 실시하였다. 그 결과로 예상한 것과 같이 하나의 결정으로 성장하지는 못하였으나, 유지만 한 경우에는 경계면에 회색상이 계속 존재하는데 반하여, 온도를 올렸다 내리는 공정을 추가한 경우에는 액상이 거의 완벽히 제거되는 것을 관찰하였다. 또한 포획자장을 측정된 결과에서 결정방위가 다르기 때문에 자기홀은 계속 존재하지만 유지만 한 경우에 비하여 절대값은 크게 증가하였다.

참고문헌

- [1] 한영희 등, 한국초전도저온공학회지, 1권 1호 (1999) 1.
- [2] C. P. Bean, Phys. Rev. Lett., 8(1962) 250.