

용융-응고법으로 제조된 Sm123 초전도체의 결정성장 기구

한상철, 성태현, 한영희, 이준성, 김상준
한전전력연구원 전력계통연구실

The Grain Growth Mechanism of Sm123 Superconductor in Melt-Textured Growth Method

Sang-Chul Han, Tae-Hyun Sung, Young-Hee Han, Jun-Sung Lee, Sang-Joon Kim
Korea Electric Power Research Institute, Power System Lab.

schan@kepri.re.kr

Abstract - The microstructure evolution and the peritectic solidification of $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconducting materials during the isothermal annealing were studied over the temperature range 1030-1060°C. The faceted growth of the peritectic phase and its dependence upon Sm-diffusion in the liquid phase are discussed. A growth model is proposed to explain the growth shape of Sm123 crystals.

1. 서 론

Y_2BaCuO_5 (Y211)과 액상이 공존하는 부분 용융상태로부터 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y123) 결정이 성장하는 기구를 규명하기 위해 많은 연구가 수행되었다 [1-4]. 연구된 내용을 보면, 금속합금계에서 일반적으로 관찰되는 포정반응은 반응에 필요한 용질원자가 고상을 통해 반응계면까지 확산함으로써 일어난다. 반면에 Y123상을 형성하는 포정반응은 액상 내에 분산된 Y211 입자와 성장하는 Y123 계면 사이의 조성차이로 인한 용질확산에 의해 진행된다고 알려져 있다 [3, 4]. 그러나 계면구조와 관련된 계면반응 지배기구와 용질확산 지배기구의 상대적 중요성을 고려한 모델은 아직까지 제시되지 않았다. 따라서 이 논문에서는 Y123 보다 자기적 특성이 우수한 $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Sm123)의 성장모양을 고려한 응고성장모델을 제시하였다.

2. 본 론

2.1 결정성장기구

일반적인 포정반응, $L + \alpha \rightarrow \beta$,에서는 반응생성물인 β 가 포정온도 (T_p) 아래에서 안정한 조성영역을 갖고 있다. 따라서 α/L 계면에서 핵생성되어 성장하는 β 의 α/β 계면근처 조성과 β/L 계면 근처 조성이 다르게 되고 포정반응은

β 를 통한 고상확산에 의해 일어난다. 반면에 Sm211과 액상으로부터 Sm123가 형성되는 포정반응은 Sm123의 조성이 화학양론적 정수비를 갖기 때문에 포정온도 아래에서 Sm123를 통한 고상확산은 일어날 수 없다. 따라서 Sm123계에서는 Sm123/액상의 평형조성과 Sm211/액상의 평형조성이 다르기 때문에 Sm123와 인접한 Sm211사이에서 존재하는 액상 내에 Sm 농도구배가 존재하게되고 이것에 의해 Sm211에서 Sm123/액상 계면 쪽으로 Sm이 확산함으로써 포정반응이 일어난다고 인식되고 있다. 그러나 아직까지 Sm123/액상 계면에서 일어나는 응고반응 기구가 확실하게 밝혀지지 않은 상태이다.

고상입자 모양은 고/액 계면의 성질과 계면반응에 대한 여러 가지 정보를 제공한다. 둥근 입자의 계면에너지는 등방적(isotropic)이고, 액상기지의 양이 충분하면 구의 평형모양을 갖는다. 만일 액상기지의 양이 부족하면 이웃입자들과의 shape accommodation에 의하여 둥근 모서리를 갖는 타원체 모양을 가질 수도 있다. 이와는 대조적으로, 각진 입자의 계면에너지는 이방적이고, Wulff theorem에 의하여 결정되는 각진 모양의 평형모양을 갖게되는데, 액상기지의 양이 충분해도 뾰족한 모서리를 가진다. 또한 고상입자가 액상기지와 이루는 고/액 계면에는 rough interface와 singular interface가 있는데, 둥근 고상입자는 rough interface를 갖고, 각진 입자는 singular interface를 가진다. Rough interface와 singular interface는 계면에 존재하는 원자 kink의 밀도에 따라 구분될 수 있다. 원자 kink는 일종의 원자계단으로서 원자 kink에서는 원자의 흡착 및 이탈이 에너지장벽 없이 가역적으로 발생할 수 있어서, 계면반응을 촉진시키는 역할을 한다. Rough interface에는 이러한 원자 kink가 많은 반면, singular interface에는 적거나 없다. 그래서 rough interface에서는 계면에서 원자의 흡착속도가 매우 빨라 고상입자의 성장 및 용해는 확산지배기구(diffusion controlled process)로 진행되고,

singular interface는 원자의 흡착을 도와주는 원자 kink가 적기 때문에, 원자의 흡착위치를 제공해주는 새로운 2차원 핵 (2-dimensional nucleus)을 생성하거나, 계면에 원래 존재하는 나선전위(screw dislocation)같은 원자결합의 도움을 받아서 계면반응을 진행할 수 있다. 그래서 singular interface의 계면반응속도는 느려 고상입자의 성장은 계면반응지배기구 (interface reaction controlled process)로 진행된다. 2차원 핵생성의 에너지장벽이 적당히 낮아서 다수의 2차원 핵이 생성되거나 나선전위 밀도가 적당히 높을 경우 고상입자의 성장은 확산지배와 계면반응지배기구의 중간성격을 갖는 혼합지배기구로 진행된다. 그림 1은 결정성장 지배기구에 따른 액상 내 용질 농도의 변화를 나타낸 것이다.

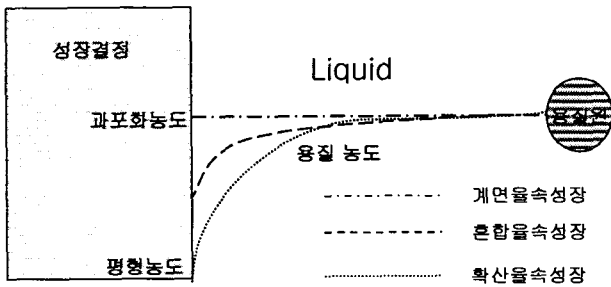


Fig. 1. A schematic profiles of solute concentrations near a growing crystalline grain for the diffusion controlled, mixed controlled and interface reaction controlled growth.

Singular계면과 rough계면이 나타나는 조건은 재료마다 다르고 이것을 예상할 수 있는 기준은 용융엔트로피를 사용하여 Jackson [5]이 제안하였다. 이 제안에 따르면 계면의 roughness는 α (Jackson parameter)에 의해 결정된다.

$$\alpha = \xi (L/kT)$$

ξ 는 결정학적 이방성에 의존하며 1보다 작은 값이다. L 은 용융시 잠열이고 k 는 볼츠만 상수이다. α 값이 2보다 작으면 rough계면을 갖는 경향이 있고 2보다 크면 singular계면을 갖으려는 경향이 존재한다. Y123에 대한 α 값은 약 20인 것으로 평가되었기 때문에 [6] Y123 계면은 singular한 것으로 생각될 수 있다. Sm123도 Y123와 유사한 계면을 가질 것으로 예상된다.

2.2 2-D 핵생성 및 성장 기구

Sm-Ba-Cu-O계에서 Sm123, Sm211 그리고 액상이 공존하는 포정온도 (1065°C)에서 액상 내 Sm 용해도는 Y-계와 유사하게 매우 작을 것이다. 그러므로 이 계에서 포정반응과 관련된 중요한 확산과정은 Sm 용질의 확산이라고 가정할 수 있다. Sm123/액상 계면에서 용고반응은 앞에서 설명했듯이 2종류의 계면을 가정하여 고

려해볼 수 있다. Sm123/액상 계면이 rough하다고 가정하면 계면반응은 에너지장벽 없이 가역적으로 일어날 수 있고 계면이동속도는 계면으로 들어오는 Sm의 flux량에 좌우된다. 이런 경우 Sm123/액상 2차원 계면 중에서 Sm211입자와 가장 가까운 계면부위가 많은 양의 Sm를 공급받기 때문에 우선적으로 성장하여 그림 2(a)에서 보는바와 같은 이동모양을 일으키게된다.

Sm123/액상 계면이 singular하다고 가정하면 계면반응은 한 두 개 원자들의 연속적인 흡착에 의해서 성장하지 못하고 2-D 핵생성이나 나선전위와 같은 kink 형성원에 의해서 계면 kink가 생긴 다음 kink로 원자들이 확산해서 퍼짐으로서 한층 씩 성장이 진행된다. 이런 경우 이동하는 계면의 모양은 도식적으로 그림 2(b)에 나타내었다.

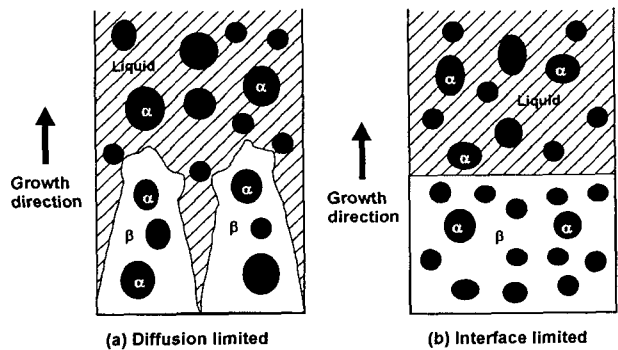


Fig. 2. A schematic of interface shapes by (a) diffusion controlled and (b) interface controlled.[7]

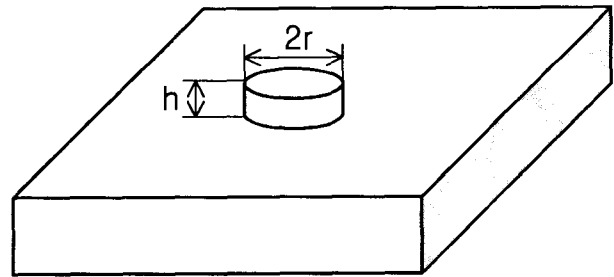


Fig. 3. A schematic of the 2-D nucleus shapes on the growing crystal.

2-D 핵생성의 개략적인 개념은 다음과 같다. 그림 3에서 보는 바와 같이 2-D 핵의 반경을 r 이라 하고, 높이를 h 라 하면, 2-D 핵생성에 의한 자유에너지 변화는 아래 식(1)과 같다.

$$\Delta G_{tot} = \frac{\pi r^2 h \Delta G_{l \rightarrow s}}{V_m} + 2\pi r h \sigma \quad (1)$$

여기서 $\Delta G_{l \rightarrow s}$ 는 액상의 원자가 고상으로 될 때의 몰당 부피자유에너지변화(부호는 음수), V_m 은 몰 부피, σ 는 계면에너지이다. 2-D 핵생성은 식(1)의 미분값이 0이 되는 조건에서 안정해지는데 그때의 2-D 핵의 반경 및 핵생성의 활성화

에너지는 다음과 같다.

$$r_c = -\frac{\sigma V_m}{\Delta G_{l \rightarrow s}} \quad (2)$$

$$\Delta G_{tot} = -\frac{\pi h \sigma^2 V_m}{\Delta G_{l \rightarrow s}} \quad (3)$$

식 (2)와 (3)에서 보듯이, 2-D 핵의 임계크기 및 핵생성의 활성화에너지는, 고상성장의 구동력, $\Delta G_{l \rightarrow s}$ 의 절대값이 커질수록 작아진다. 고상의 성장구동력은 고상 성장의 환경에 따라 다음과 같은 형태를 갖는다.

$$\begin{aligned} -\frac{\Delta H}{T_m} \Delta T &: \text{응고} \\ -RT \ln \frac{C_i}{C_e} &: \text{입자 조대화} \end{aligned} \quad (4)$$

2-D 핵생성 속도는 일정한 온도에 고상의 성장구동력에 따라 대략적으로 아래의 식과 같이 변한다.

$$\dot{G} = A_1 \exp\left(-\frac{A_2}{\Delta G_{l \rightarrow s}}\right) \quad (5)$$

여기서 A_1 및 A_2 는 상수이다. 이 식은, 고상의 성장구동력이 작을 때에는 0에 가까운 값을 갖다가, 어느 특정한 값에 도달하면 매우 급격하게 핵생성속도가 증가하는 양상을 나타낸다. 이때의 고상 성장구동력을 2-D 핵생성에 대한 임계성장구동력이라 한다. 일반적으로 고상 성장구동력이 2-D 핵생성의 임계구동력을 크게 넘지 않은 경우에 2-D 핵이 생성되면 이 핵은 계면의 다른 위치에서 또 다른 2-D 핵이 생성되기 전에 계면의 전체 면적으로 퍼질 수 있어서, 2-D 핵의 높이 만큼 고상을 성장시킨다. 즉, 이 경우는 2-D 핵의 생성속도가 고상의 성장속도를 결정하는 경우이다. 이때의 성장속도는 식(5)에 핵의 높이, h ,를 곱함으로써 구할 수 있다. 만일 핵생성 구동력이 크면, 먼저 생성된 2-D 핵이 전체 계면을 덮기 전에 계면이 다른 위치나 혹은 성장하고 있는 2-D 핵의 위 표면에 다른 2-D 핵이 생성될 수 있다. 이때의 고상 성장속도는 간단히 표현될 수 없으며, 이러한 현상에 의하여 성장구동력에 의한 계면의 kinetic roughening이 발생한다. 즉, 계면의 상태가 원자적으로 여러 층의 핵이 항상 존재하는 것처럼 되기 때문에 rough interface와 비슷한 특징을 갖게 된다.

2.2 Sm123의 성장 기구

그림 4(a),(b),(c)는 Sm123+40mol% Sm211+1wt%Pt 조성의 성형체를 1100°C에서 1시간 동안 부분 용융시킨 후 각각 1050°C, 1040°C 그리고 1030°C에서 5분간 열처리한 시

편의 표면 광학 사진이다.

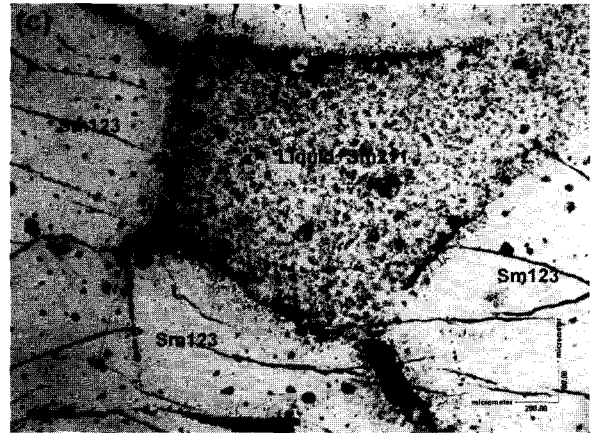
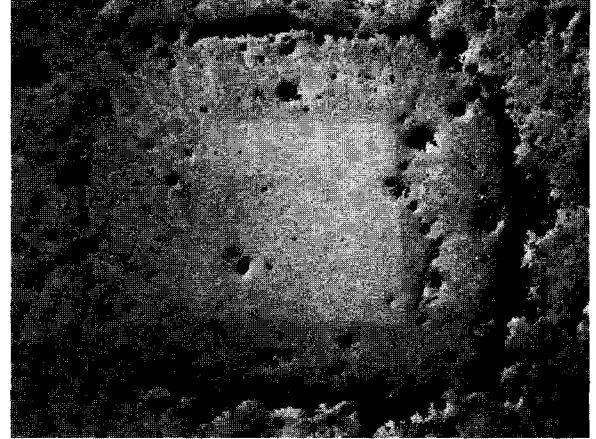


Fig. 4. Optical micrographs of the samples partial-melted at 1100°C for 1h, then heat-treated in air for 5 min at different temperatures : (a) 1050°C, (b) 1040°C and (c) 1030°C.

그림 4(a)에서 보듯이 Sm123 결정이 각진 모양을 갖을 수 있다는 것은 Sm123/액상 계면의 고유한 구조는 singular하다고 볼 수 있다.

Sm123의 결정성장은 액상과 Sm211을 소비하면서 일어나기 때문에 이런 경우 결정성장 구동력은 Sm211 입자에서 Sm123/액상 계면까지

Sm 원자가 확산하고 Sm123 입자로 흡착하는데 소진된다. 이때 확산 구동력과 계면반응 구동력의 상대적인 크기에 따라서 확산율속, 계면율속 또는 혼합율속이 결정된다.

성장구동력이 작을 경우, 즉 ΔT 가 작을 경우 그림 4(a)에서 보듯이 Sm123/액상 계면은 flat하고 성장구동력의 대부분은 2-D 핵을 형성하는데 사용된다. 이런 경우 용질확산 속도에 비해 계면반응속도가 매우 느리기 때문에 결정 성장속도는 용질확산 속도와는 무관하고 2-D 핵생성 속도와 밀접한 관련을 갖게되며 결정성장 속도는 느리다. 성장구동력이 클 경우, 즉 ΔT 가 클 경우에는 그림 4(c)에서 보듯이 Sm123/액상 계면은 rough하고 성장구동력의 대부분은 용질 원자가 확산하는데 사용된다. 계면이 rough하다는 것은 성장하는 계면 선단부까지 확산해온 용질 원자가 흡착할 kink 밀도가 매우 높다는 것을 의미하기 때문에 계면반응속도가 확산속도보다 상대적으로 빠르고 이러한 계면에서는 큰 구동력의 대부분을 확산에 사용하기 때문에 입자성장 속도도 매우 빠르다.

ΔT 가 클 때, 성장하는 계면이 rough해 지는 이유는 kinetic roughening 때문이다. Kinetic roughening은 2-D 핵생성 구동력이 커서 같은 원자면에 다수의 2-D 핵이 형성되어 원자적으로 flat한 계면이 깨지는 현상이다. 과냉도가 큰 상태에서 성장하는 Sm123 결정은 이미 입자성장 초기에 kinetic roughening이 일어나서 확산율속지배기구에 의해 성장이 진행되는 것이다.

초전도 배어링 등에 사용할 Sm-계 단결정을 제조할 때에는 포정반응온도가 상대적으로 높은 Nd-계 종자결정을 사용하게 된다. 이 때 종자결정만 성장하는 열처리온도는 2-D 핵생성은 일어나고 일반적인 Sm123 핵생성은 일어나지 않는 온도를 선택하여야 한다.

3. 결 론

액생 내 Sm 용질의 확산속도가 Sm123 포정 반응에서 중요한 단계라고 생각했던 기존의 모델과는 달리 실험적으로 관찰된 Sm123/액상 계면의 거시적인 모양을 증거로 하여 Sm123계에서 포정반응기구는 구동력에 따라서 계면반응지배기구나 또는 확산지배기구나로 진행된다고 제안하였다. 이 제안된 모델에 근거하여 양질의 초전도 단결정을 제조하기 위한 열처리공정을 연구중이다.

(참 고 문 헌)

- [1] T. Izumi, Y. Nakamura, and Y. Shiohara, *J. Mater. Res.* 7, 1621 (1992).
- [2] Y. Nakamura, A. Endo, and Y. Shiohara, *J. Mater. Res.* 11, 1094 (1996)
- [3] 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).

[4] C. A. Bateman, L. Zhang, H. M. Chan, and M. P. Harman, *J. Am. Ceram. Soc.* 75, 1281 (1992).

[5] K. A. Jackson, *Liquid Metals and Solidification*, (Cleveland, American Society for Metals, 1968) p. 174.

[6] M. Nakamura, C. Krauns and Y. Shiorara, *J. Mat. Res.* 11, 1076 (1996).

[7] S. C. Han, T. H. Sung, S. H. Han, J. S. Lee, and J. J. Kim, *Proceedings of KCMAS '97*, 78 (1997).