

## 스컬(Skull)법에 의한 Y-Ba-Cu-O 계 단결정 성장

정대식·오근호

한양대학교 무기재료공학과

(1988년 12월 29일 접수)

---

### Y-Ba-Cu-O Single Crystals Growth by Skull Method

D.S. Chung and K.K. Orr

Dept. of Inorganic Materials, Hanyang University

(Received December 29, 1988)

#### 요 약

스컬(skull)법으로 Y-Ba-Cu-O 계 단결정 성장을 시도 하였다. 성장된  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (YBC) 단결정은 고품질의 상단에서 얻어졌으며 결정성장 방향에 따라 고화된 용제(flux)들과 함께 일렬로 배열된 미세 구조를 보였다. 단결정의 크기는  $(5 \times 2 \times 0.2 \text{ mm}^3)$ 이었으며 초전류(super current)가 흐를 수 있는 YBC 결정구조의 a-b 면으로 성장 되었다. 이들 미세구조를 관찰하기 위하여 광학현미경을, 그리고 YBC 단결정임을 확인하기 위하여 X-선 회절을 이용 하였다.

#### ABSTRACT

An attempt was made to grow Y-Ba-Cu-O single crystals by skull method(cold crucible process). Grown  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (YBC) single crystals were obtained from the upper part of the YBC solid mixture. There were plate-like YBC single crystals aligned with solidified flux along the crystal growth direction. Single crystal size was  $(5 \times 2 \times 0.2 \text{ mm}^3)$  and was grown to a-b plane of YBC crystal structure which can flow super currents. Optical microscope and X-ray diffraction were employed characterize these microstructure and YBC single crystals.

#### 1. 서 론

90 K 근처에서 초전도 현상을 일으키는 Y-Ba-Cu-O 계 초전도체의 발견<sup>1)</sup> 이후 초전도 분야는 소결체를 통하여 연구가 진행 되다가 더욱 연구의 폭을 넓히며 차츰 임계전류밀도에 영향을 미치는 입계의 영향 또는 물질의 이방성에 관한 연구의 필요성 때문에 Y-Ba-Cu-O 계 단결정 육성을 수행하게 되었다<sup>2)</sup>. 결국 몇몇 선행 연구자들에 의하여 용제를 이용한 서냉법(slow cooling method)으로 Y

-Ba-Cu-O 계 단결정 육성에 관한 문헌이 발표 되었으며 그들의 보고에 의하면 대부분 Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3 인 출발원료에 용제(CuO,  $BaCO_3 + CuO$ )를 첨가하여 전기로 중에서 용융하고 서냉하여 동공속에서 수 mm 크기의 판상 단결정을 육성 하였다<sup>3)</sup>는 내용이 주류를 이룬다<sup>4-6)</sup>. 그러나 Y-Ba-Cu-O 계의 용액은  $MgO$ ,  $SrTiO_3$  단결정을 제외하고는 다른 재료로 만들어진 도가니와는 반응이 심하므로 도가니와의 반응을 최대한 줄일 수 있는 방법으로 단결정을 육성 하려는 노력을 기울이고 있다 또한 B.N.

Das<sup>6)</sup>에 의하면 도가니와의 반응을 없앨 수 있다면 용제법에 의한 서냉법 이외에 수직하강법이나 인상법으로도 결정 성장시킬 수 있다는 가능성이 제안된 바 있다.

본 연구에서는 도가니와의 반응을 없애는데 초점을 맞추어서 고주파 유도가열을 이용한 스킨(skull)법에 의한 결정성장 방법으로 Y-Ba-Cu-O 계의 원료를 용융하고 서서히 수직하강 하였을때 Y-Ba-Cu-O 계 단결정을 육성할 수 있는지 여부를 확인 하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2. 1. 출발원료준비 및 결정성장

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>, CuO 시약을 YO<sub>1.5</sub> : BaO : CuO=10 : 25 : 65<sup>3)</sup> (몰비)로 24 시간 혼합하여 총 1 kg의 원료를 준비한후, Fig.1에서 볼 수 있는 냉각도가니(내부직경 8 cm, 높이 10 cm)에 잘 충전하여 넣었다. 이때 처음에 유도를 잘 받도록 하기 위하여 Cu 금속(20 g)을 중심부에

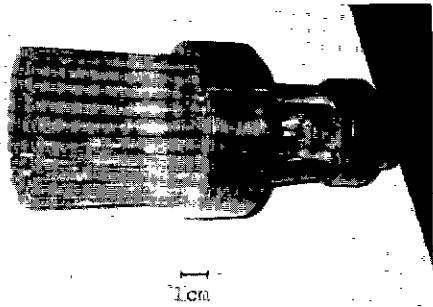


Fig.1. Cold crucible-Cu metal finger.

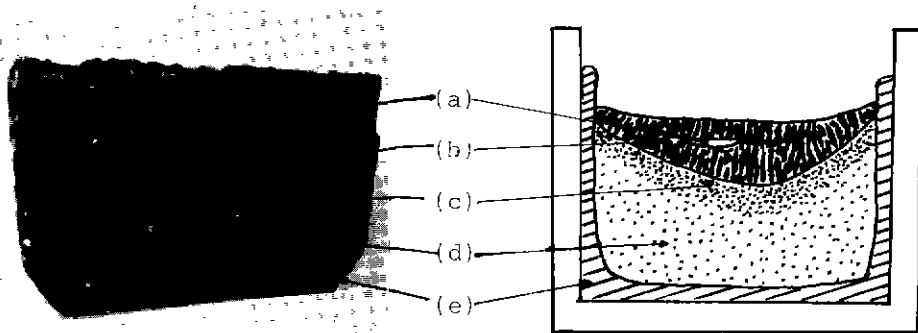


Fig.2. Skull of YBC crystals and schematic drawing.

(a) cavity (b) region of YBC-123 crystals with fluxes (c) growth striation (d) 211, 132 crystals and fluxes (e) sintered shell

묻고 수직 하강할 수 있는 구동장치에 냉각도가니를 장착한 후, 주파수는 500 KHz, 출력 40 Kw 로 발진하여 출발 원료를 가열하였다. 약 10 분후 냉각도가니 내부의원료는 용융되었고 냉각도가니의 벽 근처에는 판 내부에 흐르는 냉각수의 영향으로 약 5 mm 두께의 껍질(shell)이 형성되어 용액을 담은 콘테이너 역할을 하였다. 이때 남아있던 원료를 더 투입하여 상부에 크러스트(crust)를 형성시키고 나서 약 2 시간 균질화 시킨 다음 하강속도를 처음에는 2 mm/hr 로 1 시간 하강한후 10 mm/hr 의 속도로 하강하여 결정 성장을 하였다.

### 2. 2. 결정분석

결정성장이 끝나고(냉각도가니가 유도코일 밖으로 완전히 빠져나왔을 때) 냉각도가니속의 고형물을 이탈 시키고 나서 결정성장방향에 평행하게 잘라 사진 촬영 하였으며 각각의 부분을 EDAX 로 성분 분석 하였다. YBC 고형물의 상단부를 1×1×1 cm<sup>3</sup>으로 제작하고 결정 성장방향에 수직인 단면과 평행한 단면을 얻마하여 편광된 빛을 사용하여 광학현미경으로 관찰 하였다. 고화된 용체(flux)와 함께 일렬로 결(texture)을 이루어 결정성장방향으로 육성된 판상 결정을 X-선 회절분석 하였다. 이때의 조건은 Cu target, 주사속도는 2°/min, 2θ 값은 20° -60°였다.

## 3. 결과 및 고찰

결정성장이 끝나고 냉각도가니에서 고화된 YBC 고형물을 성장방향에 평행하게 잘라 단면을 촬영한 사진과 모식도를 Fig.2에 실었다. YBC 고형물의 밑에서 중단까지 그리고 옆면은 냉각도가니의 판속을 흐르는 냉각수의 영향으로 용액이 되지 못하고 용액을 담은 콘테이너 역할을

하였으며 중단부분에는 아래로 볼록한 용액과 자체조성을 갖는 콘테이너와의 경계선을 관찰할 수 있고 용액은 그 경계선에서부터 아래로 서서히 하강될 때 고체화 되었음을 알 수 있었다. 실제로 결정 성장중에 즉, 냉각도가니가 하강할 때 일방향으로 결정화가 이루어진 지역은 Fig. 2에서 (b) 지역이며 이 영역에서는 얇은 판상의 결정들과 고체화된 용제(flux)가 결정성장방향으로 결(texture)을 이루며 결정화 되었음을 관찰할 수 있었다. 또한 (b) 지역의 중간에는 이미 몇몇 연구자들에 의해 용제법에 의한 Y-Ba-Cu-O계 단결정 성장 연구에서 보고<sup>3-5)</sup>되었던 것처럼 동공이 형성 되어 있었고 동공 주변에는 판상의 YBC 단결정들이 불규칙하게 성장 되어 있었다. 본 연구에서 동공이 형성된 것과 유사하게 YBC 고형물의 중심보다는 벽쪽의 열전도가 더욱 빨리 이루어져 중심부의 용액이 벽쪽으로 고체화 되면서 수축하여 고형물의 중심에는 동공이 형성되고 어느정도 결정화가 이루어진 후에는 Fig. 2의 사진에서 볼 수 있는 것처럼 성장때의 굴곡도가 완만하여지면서 동공이 메워지고 결정화 한것으로 보여진다. 이 동공속의 판상결정들은 용제법에 의한 YBC 단결정 성장에서 이미 보고된 YBC 단결정과 별다른 점이 없었으며 본 연구에서도 주목할 만한 대상은 아니다. 동공을

포함한 (b)지역은 흡사 물고기 비늘처럼 판상의 결정들( $5 \times 2 \times 0.2 \text{ mm}^3$ )이 고체화된 용제(flux)들과 함께 성장 방향을 향해서 일렬로 결(texture)을 이루며 배열되어 있었다. 이 부분을 EDAX로 분석해본 결과 판상 결정에서는 Y : Ba : Cu = 1 : 1.980 : 3.041이었다. (c) 지역은 (d) 지역의 Y : Ba : Cu = 2 : 1 : 1 그리고 1 : 3 : 2인 결정들이 존재하는 지역과는 확연히 구분되는 성장띠(growth striation)로 생각되어진다. (b)지역을  $1 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$ 의 크기로 제작하여 결정성장방향에 평행한 단면과 수직인 단면을 연마하여 편광 된 빛을 사용하여 광학현미경으로 관찰하여 Fig. 3에 실었다. 우측의 모식도는 판상의 YBC 단결정이 고체화된 용제(flux)들과 함께 성장방향에 따라 일렬로 배열되어 결(texture)을 이루고 있는 양상을 보이고 있다. YBC 단결정은 사진에서 볼 수 있는 것 처럼 두께 20-40 $\mu\text{m}$  정도의 판상 결정이 성장방향에 평행하게 육성되었다. 이렇게 결(texture)을 이루고 있는 판상 결정을 잘 떼어내 X-선 회절분석한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 것 처럼 회절피크의 면지수는 (001) 면으로서 YBC 결정구조에서 c면임을 알 수 있으며 미리 보고되었던 문헌의 결과와 비교하여 볼 때 YBC 단결정임을 확인할 수 있었다<sup>6)</sup>. 따라서 (b) 지역에서 일렬로 결

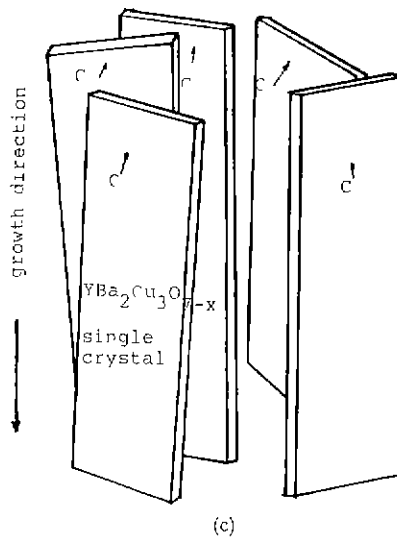
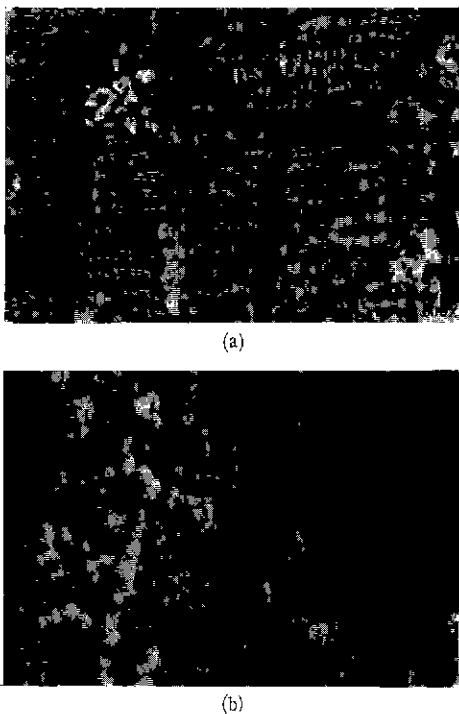


Fig. 3. Cross-section of plate-like YBC-123 single crystals with fluxes.

(a) Perpendicular to growth direction (b) Parallel to growth direction (c) Schematic drawing to illustrate the picture (a) and (b)

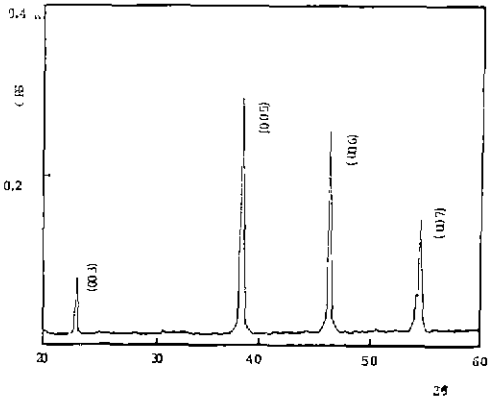


Fig. 4. XRD pattern of plate-like YBC-123 crystals obtained from position (b) in Fig. 2.

(texture)을 이루며 성장된 YBC 단결정은 a-b 면으로 성장 되었음을 알 수 있다. 이 사실은 a-축은 b축 방향이 YBC 결정구조에서 초전류(supercurrent)가 흐를 수 있는 방향임을 고려할 때 무척 고무적인 일로 받아들여진다. S. Jin<sup>7,8)</sup>에 의한 melt textured growth에서 일렬로 배열된 다결정 grain을 갖는 시편이 높은(7400A/cm<sup>2</sup> at 77K) 임계 전류 밀도를 보인다는 사실에 비교하여 볼 때 판상의 단결정이 일렬로 배열되었다는 사실은 더욱 높은 임계 전류 밀도를 예견할 수 있게 한다.

본 연구에서 스컬(skull) 법에 의한 YBC 단결정성장을 시도하여 얻은 고화된 용체(flux)들과 함께 일렬로 결(texture)을 이루며 성장된 판상의 YBC 단결정들은 YBC 결정구조에서 초전도 현상을 일으키는 구조의 전이 즉, tetragonal-orthorhombic를 미세구조로서 확인 시켜 주는 쌍정(twin)이 명확하게 관찰되지 않는다. 고화된 용체(flux)들과 함께 결(texture)을 이루고 있는 영역을 산소분위기 중에서 450°로 12 시간 아닐링한 후의 광학현미경 사진을 Fig. 5에서 보여 주고 있다. 아닐링한 시편에서 YBC 단결정을 포함하고 있는 고체화된 용체(flux) 주위에는 crack이 발생된 것을 볼 수 있으며 단결정의 내부에는 쌍정(twin)의 형성 즉, tetragonal-orthorhombic 구조의 전이(초전도현상의 발현)를 확인하여 주고 있음을 관찰할 수 있다. 결국, 이들 시편을 액체질소 속에 넣고 평형상태가 된 후에 자석을 올려 놓았을 때 자석의 자장에 반대하는 자장으로 인하여 자석이 부유하게 되는 마이스너 효과를 확인 하였다. 이들 시편들의 전기적, 자기적 물성들에 관한 연구가 필요하다고 본다. 하지만 결정성장

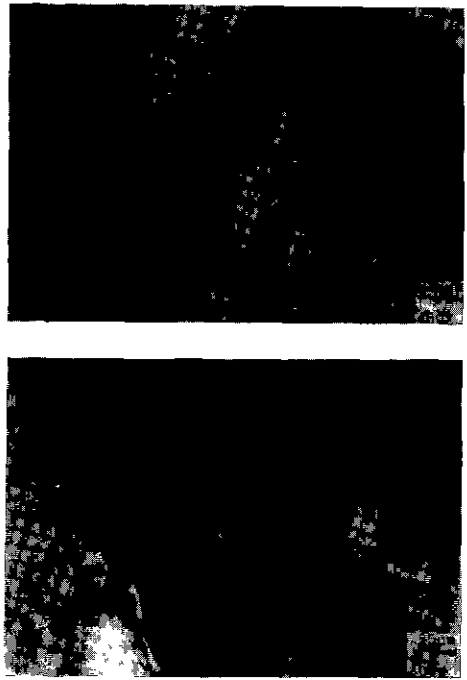


Fig. 5. Twins of  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  and cracks in flux, matrix, annealed 12hr at 450°C.

조건, 특히 출발원료의 조성 변화와 결정성장 속도의 변화를 달리 하였을 때 좀 더 길고 큰 YBC 단결정을 얻을 수 있으리라 믿으며 또한 단위 면적당 많은 단결정들을 존재할 수 있는 조건을 찾는 것이 시급하다고 생각한다. 따라서 본 연구에서는 Y-Ba-Cu-O 계의 출발원료를 스컬(skull) 법으로 수직하강 하였을때 결정성장방향에 따라 일렬로 결(texture)을 이루며 배열된 판상의 YBC 단결정들이 성장된 사실을 중심으로 보고 한다.

#### 4. 결 론

스컬(skull)법으로 Y-Ba-Cu-O 계 조성 Y : Ba : Cu = 10 25 65의 출발원료를 용융하고 수직하강 하였을때 스컬 내부의 고형물에서 고체화된 용체(flux)와 함께 일렬로 결(texture)을 이루며 성장된 판상의 YBC 단결정들의 미세구조를 관찰하였다. X-선 회절분석으로 성장된 판상의 결정들이 YBC 결정구조의 c면임을 확인할 수 있었으며 판상의 YBC 단결정들이 방향에 따라 a-축은 b축(YBC 결정구조에서 초전류가 흐를 수 있는 방향)으로 성

장된 것으로 볼 때 임계전류밀도가 높은 단결정들이 일렬로 결(texture)을 이루며 성장 되었다는 사실이 무척 흥미롭다. 스컬(skull)법에 의한 수직하강법으로 Y-Ba-Cu-O 계의 초전도체 단결정이 성장될 수 있다.

[감사의 글]

본연구는 문교부 신소재 연구비(87-88)로 수행 되었으며 이에 감사를 표하는 바이다.

REFERENCES

1. M.K.Wu, J.R.Ashburn, C.J.Torng, P.H.Hor, R.L.Meng, L.Gao, Z.J.Huang, Y.Q.Wang and C.W.Chu, *Phys. Res. Letters*, **58** 908 (1987).
2. H.Bohr et al., "Growth Behavior of the Superconducting Phase in Y-Ba-Cu-O Systems", *Journal of Crystal Growth*, **84** 332-334 (1987).
3. Shunji Takegawa et al., "Single Crystal Preparation of  $Ba_2YCu_3O_x$  from Nonstoichiometric Melts", *Jap. J. of Appl. Phys.*, **26** (5) May, PPL 851-853 (1987).
4. D.L.Kaiser et al., "Growth of  $YBa_2Cu_3O_x$  Single Crystals", *Appl. Phys. Lett.* **51** (13), 28 September (1987).
5. G.Balestrino et al., "Growth of the Single Crystals of the High Tc Superconductor  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ", *Journal of Crystal Growth*, **85** 585-587 (1987).
6. B.N.Das et al., "Growth of Single Crystal of  $YBa_2Cu_3O_7$ ", *Journal of Crystal Growth*, **85** 585-594 (1987).
7. S.Jin et al., "Fabrication of Dense  $Ba_2YCu_3O_{7-\delta}$  Superconductor Wire by Oxide Molten Processing", *Appl. Phys. Lett.*, **51** (12), 21 (1987).
8. S.Jin et al., "Melt-textured Growth Polycrystalline  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  with High Transport  $J_c$  at 77 K", *Physical Review B*, **37** (13) 37, 7850-7853 (1987).