

## 용융-조직 성장에 의한 초전도성 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 상의 생성 특성

장현명·문길원\*

포항공과대학 재료·금속공학과  
산업과학기술연구소 무기재료연구분야

\*전남대학교 금속공학과

(1990년 3월 28일 접수)

---

### Phase Formation Characteristics of Superconducting $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Prepared by the Melt-Textured Growth

Hyun M. Jang and Kil W. Moon\*

Dept. of Materials Science and Metallurgy, Pohang Institute of Science and Technology (POSTECH)  
Division of Inorganic Materials Research, Research Institute of Industrial Science and Technology (RIST)

\*Dept. of Metallurgical Engineering, Chonnam University

(Received March 28, 1990)

#### 요 약

$Y-Ba-Cu-O$ 의 용융-조직 성장에 의하여 배향성이 뚜렷한 막대형태의 orthorhombic 1-2-3상 입자들로 구성된 초전도체 조직을 생성할 수 있었다. 관찰된 실험결과를 종합할 때  $MgO(100)$ 면 상에서의 용융-조직 성장 반응의 기구를 대체로 다음의 3가지 형태로 분류할 수 있었다: (i)  $MgO(100)$ 면과 떨어진 부위에서 배향성이 뚜렷한 1-2-3상의 생성 및 말단 영역에서의 2-1-1상의 생성반응; (ii) 용융액의 급냉각시  $MgO(100)$ 면과의 계면에서 계면 유도석출에 의한 Cu 과잉상의 미세한 침전물 생성 반응; (iii)  $Y-Ba-Cu-O$  용융액의 기화에 의해 생성된 빈 공간에 잔류된 Cu 과잉 기체상이 Mg 원자와 반응하여 반구형의 석출물이 생성되는 반응.

#### ABSTRACT

Melt-textured growth of the  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  phase from a supercooled melt created locally aligned, bar-shaped grains of the orthorhombic 1-2-3 phase. Based on all the observed phenomena, the gross mechanism of the melt-textured growth of  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  on the (100) plane of  $MgO$  was delineated by three basic patterns of reactions. These are: (i) formation of the aligned 1-2-3 phase and the Y-rich 2-1-1 phase at the bulk region away from the (100) plane of  $MgO$ ; (ii) formation of the Cu-rich fine precipitates at the interfacial region by the selective interface-induced precipitation of the liquid phase; (iii) condensation reaction of the entrapped Cu-rich vapor with Mg atoms during the initial stage of rapid cooling from  $1300^\circ C$  to  $980^\circ C$ .

## 1. 서 론

Bednorz, Müller<sup>1)</sup> 및 Chu<sup>2)</sup> 등에 의한 세리믹계 고온 초전도체의 발견 이래 전 세계적으로 이에 대한 연구가 광범위한 측면에서 진행되어 왔다. 특히 액체 질소의 비등점 이상에서 초전도 특성을 나타내는  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 계의 발견<sup>2)</sup> 이래 이에 대한 다양한 응용의 전망이 한층 뚜렷해졌다. 그러나 현재의 시점에 있어서 다음에 열거하는 두 가지 문제점들이 실용화를 위해서 극복해야 할 최대의 과제가 되고 있다.

(a) Y-Ba-Cu-O 다결정계에서의 낮은 임계 전류밀도 ( $J_c \sim 1000 \text{ A/cm}^2$  이하); (b) 자기장의 존재하에서 격감하는 임계 전류밀도.

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$  다결정계는 자기장이 없는 경우에도 77K에서 보통  $100 \sim 1000 \text{ A/cm}^2$  사이의 낮은 임계 전류밀도 ( $J_c$ )를 나타내는데 이는 77K에서의 임계 자기장(critical field)과 침투 두께(penetration depth)로 부터 계산되는 이론 임계 전류밀도의 상한선( $J_c = H_c / 3\sqrt{6}\pi\lambda$ )인 대략  $5 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ 에 비해서 불과 1/1000 정도에 해당하는 값이다. 또한  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 계는 약한 자기장의 존재하에서도 전류밀도가 격감하는데, 자기장이 0에서 1000 Gauss 정도로 증가함에 따라 임계 전류 밀도는 대략 1/100 이하의 수준으로 떨어진다고 알려져 있다. 이렇게 자기장의 존재하에서 임계 전류 밀도가 격감하는 현상은 "pinning-limited critical current"로 예측되는 것보다 훨씬 그 정도가 심한 것으로서, 이는 낮은  $J_c$ 의 원인이  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 상 입자 내의 문제에 기인되는 것이 아니고 입계면 사이의 약한 상호 연결성에 기인되는 문제라고 설명되어지고 있다<sup>3-6)</sup>.

이와 같이 입계 사이의 약한 상호작용(Josephson-type weak coupling) 혹은 연결성을 "weak link"라 부르며<sup>3,5)</sup>, 이의 원인에 대해서는 아직도 더 많은 연구가 필요하나 대체로 다음의 몇 가지로 요약할 수 있다:

(a) 입계에서의 전기전도 경로(Cu-O 사슬)의 이방성<sup>7)</sup>.

(b) 입계에 존재하는 부전도성 불순물( $BaCO_3$  등)과 제 2상의 화합물<sup>8)</sup>.

(c) 결정면에 따른 열팽창율의 차이에 기인하는 응력집중과 입자간의 미세균열<sup>9,10)</sup>.

(d) 입계와 입자내 초전도상과의 화학적 성분 및 결정학적 구조에서의 상이성.

따라서 weak link에 기인하는 문제점을 줄이기 위해서

는 다음과 같은 미세조직상의 특징을 지니는 고온 초전도상의 생성조건을 개발하여야 한다.

(a) 초전도 입자들의 연결성이 강화되면서도 치밀한 미세구조를 가지는 조건.

(b) 입자들이 초전도 방향의 결정축(산소 결핍된 페로브스카이트 구조에서 a 혹은 b 축)에 따라 선택적으로 배향하는 조건.

(c) 화학적으로 순도가 높으면서 입계의 전체면적을 줄일 수 있도록 선택적 방향으로 입계 길이를 극대화하는 조건.

최근의 연구에서 S. Jin<sup>3,11)</sup> 등은 대 용융(zone melting)법과 유사한 국부 가열을 이용하여 막대 모양이나 얇은 판 형태의 시료를 용융점 이상으로 가열시킨 후  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 상의 성장 온도대에서 유지시킴으로써 위에서 언급한 3가지 조건들을 비교적 잘 만족시키면서 고온 초전도상을 성장시키는 방법(용융-조직 성장; Melt-textured Growth; MTG로 약칭)을 개발하였다. 이러한 방법에 의한 조직 성장에 의해 임계 전류밀도는 77K에서  $7400 \text{ A/cm}^2$ 나 되었고, 자기장의 존재하에서도 임계 전류 밀도가 격감하지 않는다는 사실을 보고하였다. 그러나 S. Jin<sup>3,11)</sup> 등의 연구에서는 용융-조직 성장에 의해 생성된 1-2-3상의 크기와 시료 전체에 대한 연결성에 대해서 명시하지 않고 있다.

본 연구에서는 S. Jin 등이 사용한 방법과 유사한 방법으로 MgO 단결정의 (100) 파단면 위에 하소 처리된  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  분말을 입힌 뒤 용융-조직 성장방법으로 후막을 제조하여 weak link에 기인하는 문제를 줄이고자 시도하였으며, 냉각시 상 생성 특성을 분석하고 생성 기구를 고찰하였다. 본 연구에서 기질로 MgO를 선택한 이유는 (i) 세라믹스 재료중에서 1-2-3상과 열팽창 계수의 차이가 상대적으로 가장 작기 때문에<sup>10)</sup> 성장된 초전도상의 균열을 극소화 할 수 있고, (ii) 비교적 쉽게 시료를 구할 수 있을뿐만 아니라 MgO (100) 파단면을 쉽게 만들 수 있고, (iii) 1-2-3상의 용융점인 1300°C 근처에서 Y-Ba-Cu-O와의 비교적 낮은 화학적 반응성이 예측되었기 때문이다.

## 2. 실험방법

$Y_2O_3$ (99.99%),  $BaCO_3$ (99.9%),  $CuO$ (99.9%) 분말을 1:2:3의 조성비로 혼합한 후 950°C, 산소분위기에서

12시간씩 3~4회 반복하여 하소하였으며, 하소가 끝난 분말은 XRD(Rigaku, DMAX-3B)로 상 생성 특성을 검토하였다. 이와 같이 반복 하소된 분말은  $Y_2BaCuO_x$  (2-1-1 phase),  $BaCO_3$  및  $CuO$  등의 불순물상의 생성 없이 orthorhombic 1-2-3상의 균일한 생성이 일어났음을 보여 주었다. 하소가 끝난 분말의 일부분은 가압 성형 후  $950^\circ\text{C}$ 에서 6시간 동안 소결하고  $500^\circ\text{C}$ 에서 24시간 동안 열처리한 후 파단면의 미세구조 특징을 SEM(Hitachi S-570)을 이용하여 관찰하였다. 또한 소결된 시편의 전기저항도의 온도 의존성을 DC four-probe 방법으로 측정하였으며 Fig.1에 나타낸 바와 같이 초전도체로의 전이 온도는  $93.5^\circ\text{K}$ 이었다.

하소가 끝난 나머지 부분의 분말은 알코올과 격정량으로 혼합하고 분쇄하여 잉크를 제조하였으며, 준비된  $15 \times 15\text{mm}$  크기의  $MgO(100)$  파단면 위에 붓으로 잉크를 얇게 (약  $50\mu\text{m}$ ) 칠하여 후막을 제조하였다. 제조된 후막위에 파단면의 다른쪽을 접치게 하여 두개의 (100) 파단면 사이에 하소 처리된  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  분말층이 삽입된 sandwich 형의 시료를 준비하였다. 후막의 열처리 조건은 Fig.2에 나타낸 상태도<sup>3)</sup>를 근거로 하여  $1300^\circ\text{C}$  이상의 온도로 급가열하여 25분간 유지한 다음  $980^\circ\text{C}$ 로 급냉한 후 24시간 유지하였으며, orthorhombic-tetragonal(O-T) 전이를 유도하기 위해서  $500^\circ\text{C}$ 의 산소 분위기에서 48시간 동안 열처리 하였다. 본 연구에서 사용한 용융-조직 성장 실험의 자세한 열처리 조건을 알기 쉽게 Fig.3에 정리하여 나타내었다. 용융-조직 성장에 의해 합성된 후막의 미세구조상의 특성과 화학성분은 각각 SEM과 EPMA(JEOL, JXA-733)를 이용하여 분석하였다.

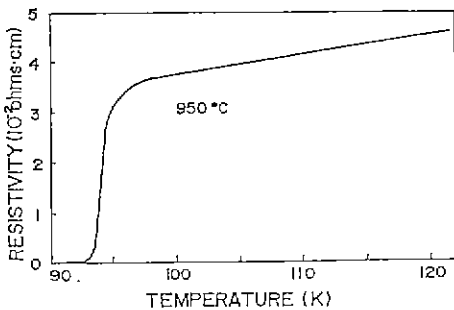


Fig.1. Resistivity vs. temperature for the  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  sample fired at  $950^\circ\text{C}$  for 6h and annealed at  $500^\circ\text{C}$  for 24h.

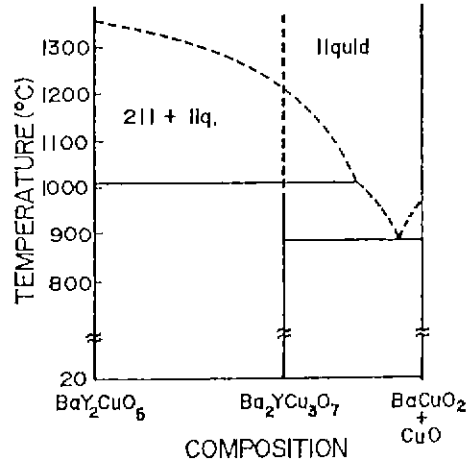


Fig.2. Sectional phase diagram near the  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  superconducting phase.

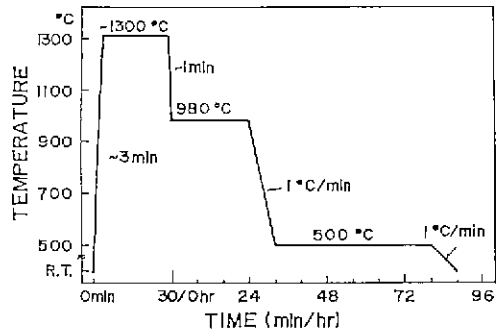


Fig.3. Diagrammatic representation of the heating schedule used in the melt-textured growth of the  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  superconducting phase.

### 3. 결과 및 토의

Fig.4는 용융-조직 성장(MTG)방법에 의해 생성된  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 의 미세조직을 보여주는 사진들이다. EPMA 분석에 의하면 Fig.4에 나타난 조직-성장된 부위의 평균 조성은  $Y : Ba : Cu = 1.0 : 2.07 : 3.10$ 이었다. 또 조직 성장된 시료를 XRD로 분석한 결과 tetragonal 상에서 orthorhombic 1-2-3상으로 변태가 되었음을 알 수 있었다. Fig.5에 나타낸 바와 같이 조직 성장으로 제조한 시료는 orthorhombic 1-2-3상의 주 성분 외에도 2-1-1상과  $BaCuO_2 + CuO$  상의 존재에 기인하는 약한 회절 피크가 검출되었으며, 이것은 용융-조직 성장된 orthor-

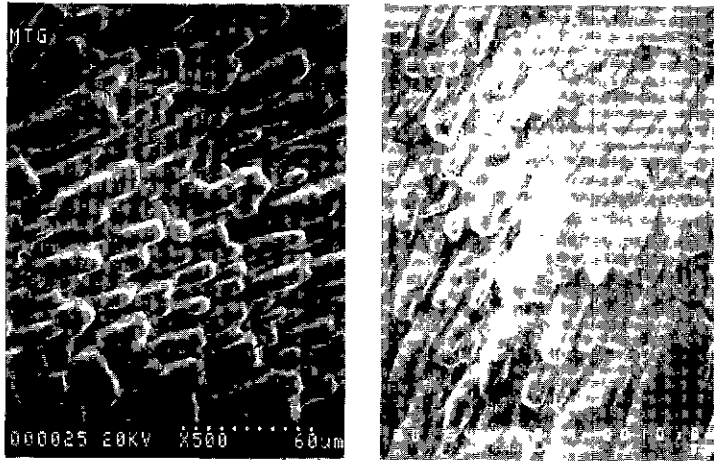


Fig. 4. SEM photographs of the melt-textured high- $T_c$   $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  (1-2-3) phase.

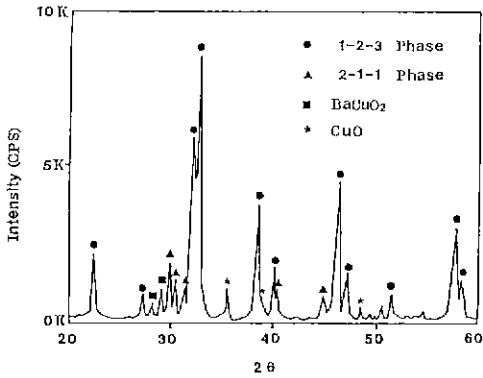


Fig 5. X-ray powder diffraction pattern of the melt-textured Y-Ba-Cu-O sample.

hombic 1-2-3상의 주위에 존재 하던 2-1-1상과  $BaCuO_2 + CuO$  침전체에 기인된 것이라 판단된다(이후 제시할 Fig.7, 8 및 9의 결과 참조). 통상의 분말혼합-고상반응의 방법에 의해 합성되는 1-2-3상의 구조(Fig.6)가 불규칙한 크기의 무 방향성을 보여주는데 비해서 용융-조직 성장법에 의해 생성된 입자들은 그 방향성이 뚜렷하게 나타나 있다. 이와 같이 각 인접 입자간에 유사한 배향성을 가진다는 사실은 전기 전도도가 구조의 이방성(특히 Cu-O면의 배향)에 매우 민감하게 좌우되는 1-2-3상과 같은 계기에 있어서는 weak link 문제를 해결할 수 있는 중요한 실마리를 주는 결과라 보여진다. Fig.4에

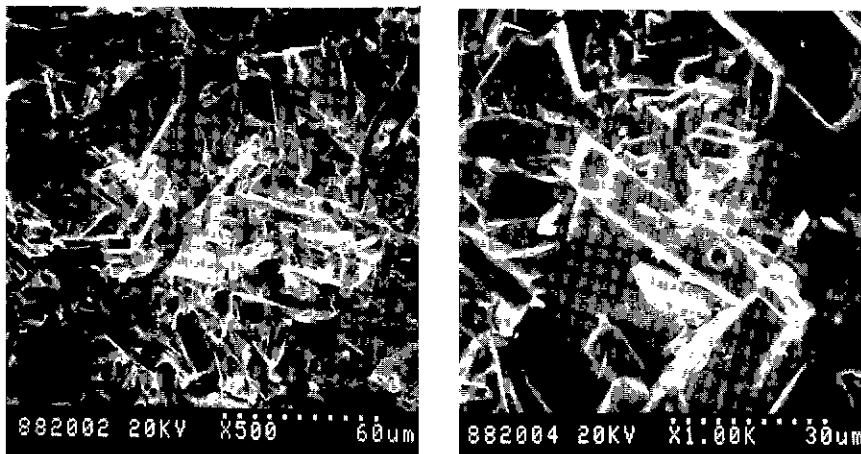


Fig.6. SEM photographs of fracture surface of high- $T_c$   $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  sample sintered at  $950^\circ C$  for 6h. The sample showed relatively dense microstructure with 94% of the theoretical density.

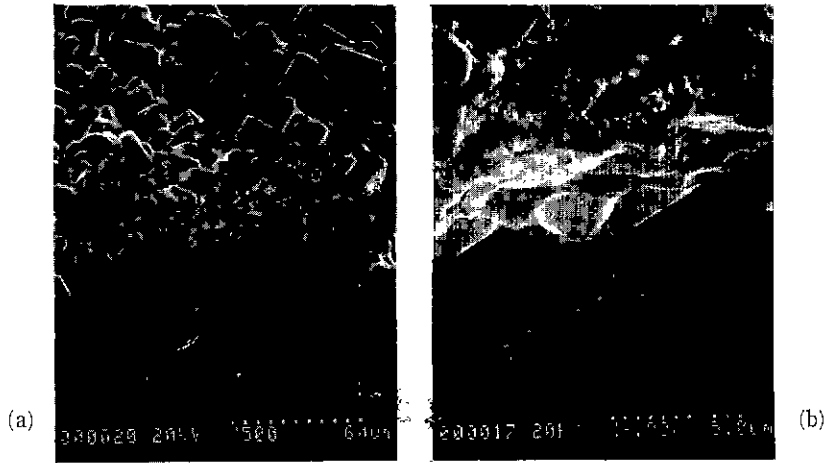


Fig. 7. SEM photographs of the edge region of the melt-textured phase, showing the interfacial Cu-rich precipitates ( $BaCuO_2 + CuO$ ) between the aligned 1-2-3 phase and the (100) plane of MgO.

서 볼 수 있듯이 용융-조직 성장법에 의해 생성된 1-2-3계 입자들의 장축의 길이는 대략  $10-50\mu m$ , 단축의 길이는  $5-10\mu m$  이 됨을 알 수 있다. 또한 장축은 orthorhombic 상에서 a 축은 b 축에 해당되며<sup>1)</sup> 따라서 초전도 경로인 Cu-O 사슬과 MgO(100)면은 서로 평행하게 배향되었음을 알 수 있다. 그러나 본 연구에서 발견된 문제는 치밀한 밀도와 배향성을 가지는 조직이 MgO(100) 면상에서 전체에 걸쳐 균일하게 생성되는 것이 아니고 국부적으로 여러 곳에서 동시에 생성되며(100)면 전체에 걸쳐 연결성을 가지는 조직을 얻을 수가 없었다는 점이다. 본 연구에 의해 생성된 배향성을 가진 조직의 크기는 대

략  $400\mu m \times 300\mu m$  이었으며 본 실험에서는 이에 대한 국부 임계 전류밀도를 측정할 수 없었다.

용융-조직 성장에 의해 생성된 배향성이 뚜렷한 1-2-3상의 영역과 MgO(100)면은 액상에서 유도되는  $BaCuO_2 + CuO$ (Fig. 2의 상태도 참조)의 미세한 침전층으로 분리되어 있음을 관찰할 수 있었다. Fig. 7-a는 용융-조직 성장으로 배향된 1-2-3상의 가장자리 영역(계면영역)을 보여주는 사진이며, Fig. 7-b는 Fig. 7-a에 나타난 영역의 중심부위를 확대해서 보여주는 것으로 침전층의 두께가 대략  $3-4\mu m$  임을 보여주고 있다. Fig. 7에서 검은 배경은 MgO(100)면을 나타내며 반구형의 미세한

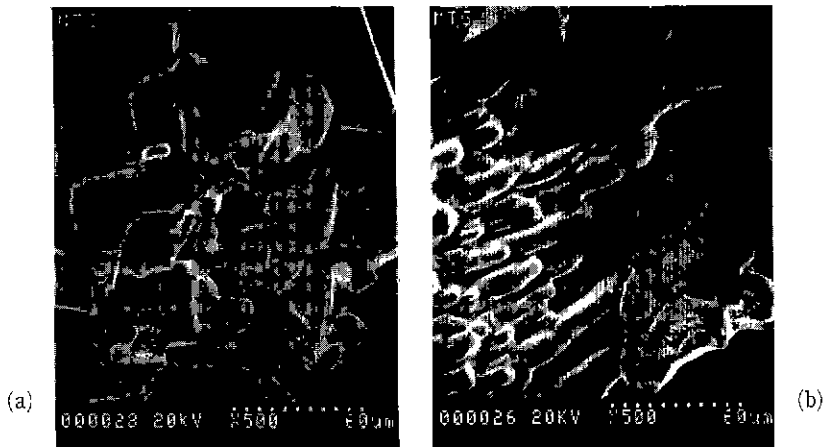


Fig. 8 Typical microstructures observed in the vicinity of the aligned superconducting phase

침전체는 MgO가 주성분(약 90%의 몰비)을 이루고 있다. 또한 조직 성장된 1-2-3상의 말단 주변은 1-2-3상과 yttrium의 조성이 상대적으로 높은 2-1-1상( $Y_2BaCuO_x$ )이 혼재되어 있었으며 EPMA에 의한 성분분석의 평균치에 의하면 1-2-3상 : 2-1-1상의 몰비가 대략 4 : 1정도인 것으로 나타났다. Fig. 8-a는 이러한 말단 영역의 전형적인 구조를 보여주고 있으며, Fig. 8-b는 조직 성장된 1-2-3상과 yttrium의 조성이 상대적으로 높은 영역과의 경계 부위를 보여 주고 있는 사진이다.

Fig. 9는 용융-조직 성장에 의해 배향된 1-2-3상으로부터 공간적으로 떨어진 영역에서 전형적으로 생성되는 조직의 부위를 보여주고 있는 사진이다. 이 사진은 1300°C에서 980°C로 용융 액적이 냉각하여 작은 크기의 조직을 생성할 경우에는 작은 크기의 2-1-1상(그림에서 "a", MgO(100)면으로부터 대략 3 $\mu$ m 정도 떨어져 있음)과 액상으로 부터 유도된 Cu 과잉 침전상(그림에서 "b" :  $BaCuO_2 + CuO$ )으로 구성되어 있음을 보여주고 있다. Fig. 9에서 "c"는 MgO의 (100)면을 나타내며, 대략 2 $\mu$ m 크기의 반구형 석출물로 이루어진 "d"는 주성분이 MgO인 석출물(Fig. 7의 반구형 석출물과 같은 화학조성을 가지며 Mg : Cu : Ba = 90 : 9 : 1)이며 1300°C에서 980°C로 급냉될 때 잔류된 Cu 과잉 기체상이 계면 영역의 Mg 원

자와 반응하여 생성된 것으로 보인다. 그리고 반구형 석출물에서 Y 및 Ba의 성분이 거의 검출되지 않는다는 사실은 Mg 원자와 Cu 원자간의 선택적 반응 친화성을 보여 주고 있는 것으로 보여진다.

일반적으로 작은 크기의 Y-Ba-Cu-O 조직은 2-1-1상( $Y_2BaCuO_x$ )과 Cu 과잉 액상 유도체로 분리된 구조를 가진다는 관찰사실(Fig. 9)은 1300°C에서 980°C로 냉각될 때 작은 크기의 액적의 경우에는 극부 영역의 화학적 조성의 요동이 상 생성에 커다란 영향을 끼친다는 사실을 보여 주는 결과라 생각된다. 용융-조직 성장된 1-2-3상(Fig. 7) 및 2-1-1상과 Cu 과잉 액상으로 상 분리된 영역(Fig. 9) 공히 MgO(100)면과의 계면 영역에서는  $BaCuO_2 + CuO$  조성의 액상에서 유도되는 침전 석출물로 구성되어 있다는 사실은 액상과 MgO(100)면과의 선택적 젖음성이 높다는 사실을 지적하는 것이다. 이러한 이유로 인해 1300°C에서 980°C로 Y-Ba-Cu-O 용융 액적이 급냉될 때  $BaCuO_2 + CuO$  등이 낮은 활성화에너지에 의한 계면 유도 석출에 의하여 선택적으로 생성됨으로써 젖음성이 상대적으로 작은 2-1-1상이 MgO(100)면과 분리되어 생성되는 것이다(Fig. 9). Y-Ba-Cu-O 용융 액적의 크기가 큰 부위는 계면 유도 침전에 의해  $BaCuO_2 + CuO$ 가 계면에 선택적으로 생성되더라도(Fig. 7) 액적 전체의 화학조성의 요동이 상대적으로 작기 때문에 조직 성장된 1-2-3상이 400 $\mu$ m × 300 $\mu$ m 정도의 크기로 생성될 수 있으며, 액상 유도체의 계면 유도 석출로 인해 유도되는 yttrium 과잉조성은 조직 성장 영역의 말단 주변에 yttrium 과잉의 2-1-1상과 1-2-3상의 혼재 영역(Fig. 8)의 생성을 촉진시키는 것으로 보인다.

#### 4. 결 론

하소된  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 의 용융-조직 성장 실험에 의해 Y-Ba-Cu-O의 상 생성 특성에 대하여 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

1) 1300°C에서 980°C로의 급냉에 의해 대략 400 $\mu$ m × 300 $\mu$ m 크기의 배향성이 뚜렷한 1-2-3 조성의 초전도상을 생성시킬 수 있었다.

2) 조직-성장된 1-2-3상 말단 주변은 yttrium 과잉의 조직으로, MgO(100)면과의 계면 영역은 액상에서 유도된 Cu 과잉의 미세한 석출물( $BaCuO_2 + CuO$ )로 각각 구성되어 있었다.

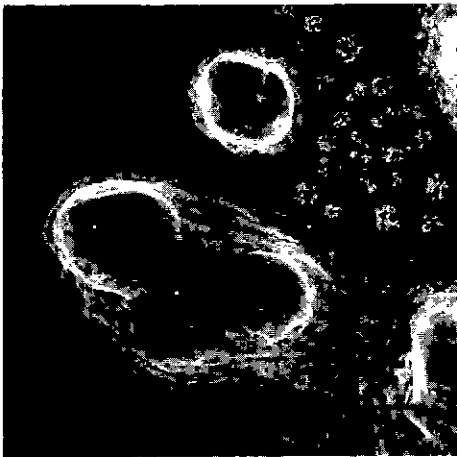


Fig. 9. A typical microstructure of the region which is spatially away from the aligned  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  phase : (a) the 2-1-1 phase ; (b) the Cu-rich fine, spreading precipitates ; (c) the (100) plane of MgO ; (d) the hemispherical Mg-rich fine precipitates.

3) 작은 크기를 가지는 Y-Ba-Cu-O 조적이 용융 액적으로부터 생성될 때는 선택적 계면 유도석출에 의해  $BaCuO_2 + CuO$  와 잔여 2-1-1 상으로 상 분리가 일어남을 관찰할 수 있었다.

## REFERENCES

1. J.G. Bednorz and K.A. Müller, "Possible High- $T_c$  Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System," *Z. Phys.* **B64**, 189-193 (1986).
2. 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, "Superconductivity at 93°K in a New Mixed-Phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure," *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 908-910 (1987).
3. S. Jin, T.H. Tiefel, R.C. Sherwood, R.B. van Dover, M.E. Davis, G.W. Kammlott and R.A. Fastnacht, "Melt-Textured Growth of Polycrystalline  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  with High Transport  $J_c$  at 77 K," *Phys. Rev. B*, **37** (13) 7850-7853 (1988).
4. J.F. Kwak, E.L. Venturini, P.J. Nigrey and D. S. Ginley, "Evidence for Homogeneous Superconducting Grains in High  $T_c$  Oxides," *Phys. Rev. B*, **37** (16) 9749-9752 (1988).
5. Y. Huo, B. Liu, F. Sun, E. Chen and J. Yan, "The Preliminary Exploration of the Reason of Low  $J_c$  for Oxide Superconductor," *Mod. Phys. Lett. B (Singapore)*, **2** (3-4) 657-660 (1988).
6. H. Kumakura, K. Takahashi, M. Uehara, and K. Togano, "Large Magnetization in  $YBa_2Cu_3O_7$  Prepared by Sintering at High-Temperature," *Japan J. Appl. Phys.*, **27** (2) L188-L190 (1988).
7. W.J. Gallagher, "Studies at IBM on Anisotropy in Single Crystals of the High-Temperature Oxide Superconductor  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ ," *J. Appl. Phys.*, **68** (8) 4216-4219 (1988).
8. S. Baik, J.H. Moon, K.W. Moon and H.M. Jang, "A Critical Comparison of Various Processing Methods for Superconducting  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ ," in "Ceramics Superconductor II: Research Update, 1988", Edited by M.F. Yan, *American Ceramics Society*, pp.186-197 (1988).
9. H.M. O'Bryan and P.K. Gallagher, "Characterization of  $Ba_2YCu_3O_x$  as a Function of Oxygen Partial Pressure; Part II, Dependence of the O-T Transition on Oxygen Content," *Advanced Ceramic Materials* (Am. Ceram. Soc.), **2** (3B), Special Issue, 640-648 (1987).
10. T. Hashimoto, K. Fueki, A. Kishi, T. Azumi, and H. Koinuma, "Thermal Expansion Coefficients of High- $T_c$  Superconductors," *Japan. J. Appl. Phys.*, **27** (2) L214-L216 (1988).
11. S. Jin, T.H. Tiefel, R.C. Sherwood, G.W. Kammlott and S.M. Zahurak, "Fabrication of Dense  $Ba_2YCu_3O_{7-\delta}$  Superconductor Wire by Molten Oxide Processing," *Appl. Phys. Lett.*, **51** (12) 943-945 (1987).