Journal of Korean
Association of Crystal Growth
Vol. 1, No. 2 (1991)

액상 기지에 분산된 $YBa_2Cu_3O_x$ 결정립의 형태와 분위기의 영향

서 정 훈, 윤 덕 용*
한국 원자력연구소, 핵연료재료 개발실, 대전, 305－606
*한국과학기술원, 재료공학과, 대전, 305-606

The Shape of $YBa_2Cu_3O_x$ Grains in the Liquid Matrix and the Effect of Atmosphere on It

Jeong-Hun Suh and Duk Yong Yoon*
Department of Nuclear Fuel Haterials
Korea Atomic Energy Research Institute
Daejeon, 305－606, Korea
*Department of Materials Science and Engineering
Korea Advanced Institute of Science and Technology
Daejeon, 305－606, Korea

요 약

$YBa_2Cu_3O_x$ 초전도체를 925°C, 산소 분위기에서 16시간 액상 소결할 때 액상－포켓이 결정립 내부에 포획되어 있는 것이 관찰되었다. 액상－포켓은 a, b축의 길이가 같고 c축이 짧은 직육면체 모양의 판상 형태를 갖고 있었으며, 같은 조건에서 16시간 동안 재열처리해도 액상－포켓의 모양은 그대로 유지되었다. 그리고 액상에 분산되어 있는 모든 결정립들이 액상－포켓과 같은 형태를 보였는데, 이것은 액상에 분산되어 있는 $YBa_2Cu_3O_x$ 결정립의 모양이 열역학적 평형 조건에 의해 결정됨을 의미한다. 그러나 925°C, 질소 분위기에서 16시간 액상 소결한 경우에는 $YBa_2Cu_3O_x$ 결정립이 산소에서 액상소결한 것보다 c축이 다소 두터워진 직육면체 모양의 판상 형태를 갖는 것이 관찰되었다. 이러한 결정립 형태(grain shape)의 차이는 tetragonal 결정구조의 CuO_2면 (a－b basal plane)에 존재하는 산소 공공의 농도가 열처리 분위기에 따라 차이가 있기 때문이며, 이로 인해 c축에 평행한(결국 CuO_2면에 수직한 방향) 고상－액상 계면 에너지가 열처리 분위기에 따라 변하기 때문인 것으로

믿어진다.

그리고 산소와 질소 분위기에서 각각 액상 소결한 So와 S_N시편을 분위기를 바꾸어 재열처리하는 스위칭 실험을 하여, 분위기에 따른 결정립 형태의 변화를 명확하게 관찰할 수 있었다.

ABSTRACT

When $YBa_2Cu_3O_x$ is liquid-phase sintered at 925°C in O_2 for 16h, liquid pockets are entrapped within the grains. The liquid pockets show a thin parallelepiped shape with short edge lengths in the c axis, even after reannealing 925°C in O_2 for 16h. All grains in contact with the liquid matrix show the same shape. However, when liquid-phase sintered at 925°C in N_2 for 16h, the grains dispersed in the liquid matrix show a thicker parallelepiped shape than in O_2, and their shape remains intact even after reannealing at 925°C in N_2 for 16h. The effect of atmosphere on the grain shape is expected to be due to the variation of oxygen vacancy concentraion in CuO_2 plane of tetragonal unit cell.

1. 서 론

액상 기지에 고상 결정립들(grains)이 고루 분산되어 있고 이들이 기지상과 화학적 평형을 이루며 성장할 때 (가령 비교적 많은 양의 액상을 갖는 혼합 분말을 액상 소결한 경우), 결정립은 구형이나 혹은 각진 모양 (다면체)을 갖는다. 예를 들어 Ni 액상에 분산되어 있는 텅스텐[1]과 VC 결정립들[2]은 모두 둥근 구형이며, 반면에 Co 액상에 있는 TiC[2]와 WC 결정립들[3], 그리고 $MgAl_2O_4$-CaMgSiAlO 계[4]에서 관찰되는 결정립들은 각진 모양을 갖는다. 또한 결정립 형태(grain shape)는 소량의 첨가물이나 온도에도 영향을 받는다고 알려져 있다. 가령 MgO-CaMgSiO계에 소량의 Cr_2O_3를 첨가하면 구형의 MgO 결정립이 각진 모양으로 변하고[5], ZnO-Bi_2O_3계에서는 온도에 따라 다면체나 혹은 구형의 ZnO 결정립들이 관찰된다고 알려져 있다[6].

만일 결정립 주위에 충분한 액상이 있어 이웃한 결정립들이 만났을 때 생기는 결정립의 변형(deformation)을 배제할 수 있다면, 결정립 형태는 전체 고상-액상 계면 에너지를 최소화하는 평형 조건(Wulff 이론)[7]이나 혹은 성장(또는 소멸)속도의 결정 방위에 대한 의존도 (Frank 이론)[8,9]에 의해 결정된다. 만일 어떤 결정립의 평형 형태(equilibrium shape)가 매끄러운 곡면을 갖는 구형이라면, 표면 원자 구조(suface atomic structure)가 등방성임을 의미하므로 결정립의 성장(또는 소멸)속도 역시 결정 방위에 무관하다. 그러므로 평형 형태와 성장(또는 소멸) 형태(growth or dissolution shape) 모두 구형이며, 굳이 결정립의 모양을 평형 형태와 성장 형태로 구분할 필요가 없다.

그러나 대부분의 요업계에서와 같이 액상 기지에 분산되어 있는 결정립들이 편평한 계면을 갖는 다면체일 경우, 관찰되는 결정립의 모양이 평형 형태인지 혹은 성장(또는 소멸) 형태인지를 명확하게 결정하기란 무척 어렵다. 이것은 평균 크기보다 큰 결정립은 성장하고, 작은 것은 소멸하는 용해와 재석출 현상(Ostwald ripening)이 연속적으로 일어나기 때문이다. 이러한 경우 Frank[8,9]가 예측한 바와 같이 kinetic 요인이 결정립의 형태를 결정하는데 있어 중요한 역할을 할 수 있다. 따라서 결정 성장이 일어나는 동안에 평형 상태의 도달 여부가 불확실하고, 이런 이유로 인해 각진 결정의 평형 형태를 실험과 관찰을 통해 결

정하는 데는 큰 어려움이 있다. 그러나 ZnO-Bi_2O_3[6]와 $MgAl_2O_4$-CaMgSiAlO[5]계에서 설명되어진 바와 같이 고상 결정립 내부에 포획된 액상 포켓(liquid pocket)의 모양으로 부터 결정립의 평형 형태를 명확하게 결정할 수 있다. 이 것은 고립된 액상 포켓이 열처리 과정에서 성장이나 소멸을 하지 않으며, 만일 충분한 시간이 주어진다면 평형 상태에 쉽게 도달하기 때문이다. 특히 액상 포켓의 경우는 평형 형태를 얻기 위해 필요한 물질 이동(material transfer)의 거리가 짧고 이동하는 물질의 양이 적기 때문이다.

본 연구의 목적은 최근 관심의 촛점이 되고 있는 YBa_2Cu_3Ox(123) 초전도체를 액상 소결하여 액상에 분산되어 있는 123 결정립의 평형 형태를 포획된 액상 포켓으로 부터 결정하고, 123 결정립의 형태에 대한 열처리 분위기의 영향을 관찰하는 것이다. 이러한 연구는 단결정 성장과 임계전류밀도 향상[10]에 있어 중요한 의미가 있다.

123 초전도상의 평형 산소량(oxygen stoichiometry), x는 열처리 분위기의 산소 분압과 온도의 함수로, 산소 분이 감소함에 따라 그리고 온도가 증가함에 따라 그 값이 감소한다고 알려져 있다[11]. 일반적으로 하소나 소결이 행해지는 850℃이상의 온도에서 123상은 tetragonal 결정 구조를 갖지만, 열처리 온도가 같더라도 사용하는 분위기의 산소 분압에 따라 산소량은 크게 차이가 있으며 이러한 차이는 (001) 기초면(CuO_2 plane)에 존재하는 산소 공공(oxygen vacancies)의 농도 차이로 나타난다[12]. 따라서 (001)면의 표면 원자 구조는 열처리 분위기에 따라 서로 차이가 있으며, 이로 인해 c축 방향으로의 성장 속도나 혹은 123 결정립의 평형 형태의 변화가 예상된다.

2. 실험방법

액상 소결을 하기 위하여 혼합 분말의 조성이 몰비로 Y_2O_3 : $BaCO_3$: CuO = 3.5 : 17 : 26이 되도록 Y_2O_3(4N), CuO(99.5%), 그리고 $BaCO_3$(5N)분말을 평량하였다. 이 조성은 3원계 상태도[13]에서 Y_2BaCuO_5상과 123상을 연결하는 Alkimade line의 연장선 상에 놓이며, 123과 액상이 공존하는 2상 영역에 존재한다고 예측되는 조성이다. 혼합 분말이 슬러리를 이룰 정도로 에칠 알코올을 첨가한 후, 알루미나 볼과 함께 테프론 단지에 놓고 13시간 습식 혼합하였다. 습식 혼합 후 슬러리를 건조하였다. 건조된 혼합 분말을 분쇄와 체가름을 하고, 850℃, 질소 분위기에서 10시간 하소하였다. 하소 과정에서 균일한 반응을 얻기 위해 4시간 간격으로 분쇄와 체가름을 하였고, 하소가 완료된 후 공냉하였다. 하소된 분말을 다시 분쇄와 체가름을 한 후 X-선 회절 분석을 하여 하소 분말이 123, $BaCuO_2$, 그리고 CuO로 구성되어 있음을 확인하였다. 하소 분말을 1.5g으로 평량하여 얇은 원통형을 유지할 정도로 가압을 하고, 이를 다시 300Kg/cm²의 압력으로 냉간 정수압 성형(cold isostatic pressing)하여 지름 13mm, 높이 4mm정도의 압분체를 만들었다. 이들 압분체를 알루미나 보오트에 넣고, 925℃에서 16시간 소결하였다. 승온 속도는 30℃/min이었고, 소결 과정에서 산소나 혹은 질소 가스를 일정하게 흘려주었다. 소결 과정 중에 일어나는 액상과 알루미나 보오트 간의 반응을 방지하기 위해 보오트 바닥에 MgO 단결정 판을 깔았다. 소결이 완결된 후 시편이 들어있는 알루미나 보오트를 수평 관상로로부터 끄집어 내어 공냉하였다. 또한 분위기 변화에 따른 미세조직의 변화를 관찰하기 위해 소결체를 산소나 혹은 질소 분위기를 이용하여 925℃에서 재열처리 하였다. 표 1은 각 시편의 소결 및 재열처리 과정에서 사용한 분위기를 보여준다. 미세조직 관찰을 위하여 열처리가 끝난 시편을 수직으로 양분하고, 다이아몬드 페이스트를 사용해 미세연마 하였다. 연마된 거울면을 묽은 염산 용액으로 부식시킨 후 광학 현미경과 주

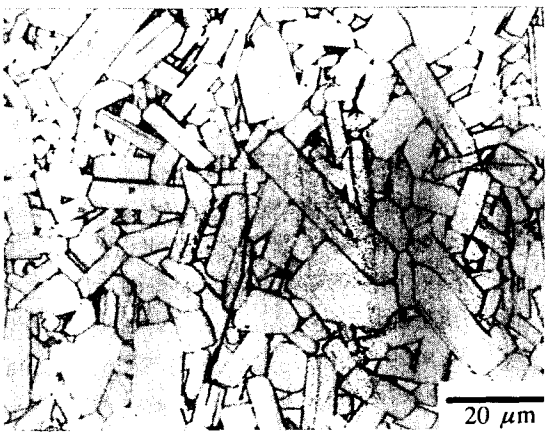
Table 1. Atmosphere used during liquid-phase sintering and reannealing

Specimen	Sintering atmosphere	Reannealing atmosphere
S_O	O_2	*
S_N	N_2	*
S_{O-O}	O_2	O_2
S_{O-N}	O_2	N_2
S_{N-O}	N_2	O_2
S_{N-N}	N_2	N_2

사전자현미경을 이용하여 미세조직을 관찰하였고, X-선과 EDS분석을 이용하여 상분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1(a)는 925℃, 산소 분위기에서 16 시간 동안 액상 소결한 시편(So)의 미세조직이다. 어떤 123 결정립들은 이웃한 결정립과 만나 입계(grain boundaries)를 형성하기도 하지만, 대부분은 2차원의 미세조직에서 각진 고상-액상 계면을 갖는 긴 직사각형 모양으로 관찰되었다. 이러한 결정립 형태는 고상 소결한 조직에서 자주 관찰되는 모양이다. So 시편을 다시 925℃, 산소 분위기에서 16시간 재열처리(So-o시편)하여도 결정립의 형태는 변하지 않았으며 단지 평균 크기만 증가하였다. So시편에서는 $MgAl_2O_4$-CaMgSiAlO계[4]에서 처럼 고상 123 결정립 내부에 고립되어 있는 액상 포켓들이 관찰되었으며 이들은 구형이나 혹은 각진 형태를 보였다. Fig. 1(b)는 So시편에서 관찰되는 각진 모양의 액상 포켓을 보여준다. 2차원의 미세조직 사진에서 액상 포켓은 직사각형으로 관찰되며, 액상 포켓을 둘러싸고 있는 고상-액상 계면이 결정립의 고상-액상 계면과 거의 평행함을 알 수 있다. 그리고 액상



(a)

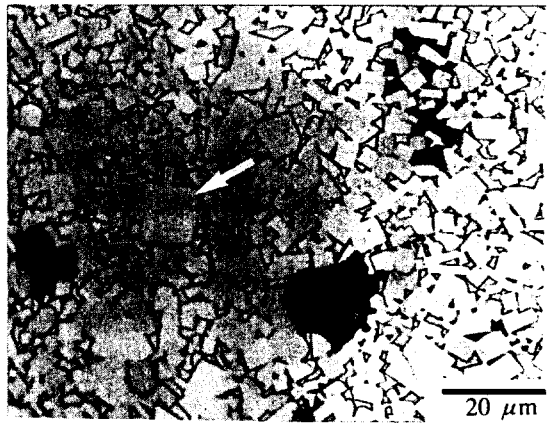
(b)

Fig. 1. The microstructure (a) and liquid pocket (b) of S_O specimen liquid-phase sintered at 925℃ in O_2 for 16 h.

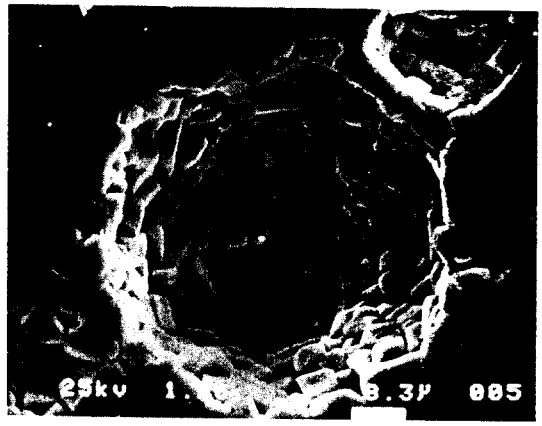
포켓과 결정립의 모양은 거의 닮은 꼴을 이루고 있다. 그러나 각진 모양을 갖는 모든 포켓이 2차원의 미세조직에서 결정립과 닮은꼴을 이루는 것은 아니다. 하지만 대부분의 각진 포켓에서는 그들을 둘러싸고 있는 몇개의 고상-액상 계면이 결정립의 고상-액상 계면과 평행을 이루는 것이 관찰되었다. 이것은 2 차원의 미세조직(Fig. 1(a))에서 관찰되는 123 결정립들이 평형 형태(equilibrium shape)를 갖고 있

음을 의미한다. 물론 구형이나 혹은 휘어있는 고상-액상 계면을 갖는 액상 포켓들도 관찰되지만, 이것은 $MgAl_2O_4$-CaMgSiAlO계[4]에서 관찰되는 것처럼 결정립에 포획된 시간이 짧아 아직 평형 형태에 도달하지 않았거나 포켓 내부에 작은 기공이 함께 있는 것으로 생각된다.

2차원의 미세조직으로 부터 3차원의 결정립 형태를 결정하기란 쉬운 문제가 아니다. 3차원의 결정립 형태를 가장 명확하게 결정할 수 있는 방법은 결정립 주위에 있는 액상 기지를 제거하고 주사전자현미경을 이용하여 이들을 관찰하는 것이다. 대부분의 경우에 화학적인 방법으로 액상 기지를 제거시키는 데, 123상의 경우는 수분과 부식액에 심하게 반응하므로 이 방법을 이용하여 3차원의 평형 형태를 결정할 수 없다. 그러나 다행히도 단결정과 결함 구조에 관한 연구 보고들로 부터 123상의 평형 형태가 c축 방향이 짧은 판상 모양의 직육면체임을 유추할 수 있다. Fig. 1(a)에서 볼 수 있듯이, 2차원의 미세조직에서 거의 모든 123 결정립들이 긴 직사각형 모양의 평형 형태를 보인다. 이 것은 3차원의 평형 형태가 얇은 판상이나 혹은 한쪽 축이 긴 침상일 가능성을 보여주는 것이다. Kaiser등[14]은 $BaCuO_2$-CuO를 플럭스로 사용하여 3차원의 결정 형태를 명확히 관찰할 수 있는 123 단결정을 성장시켰다. 이 단결정들은 6개의 {100}면들로 이루어져 있으며, 이들의 형태는 a, b축의 길이가 같고 c축 방향의 길이가 짧은 판상 모양의 직육면체였다. Fig. 1에서 얻어진 결과에서 알 수 있듯이, 액상 기지에 분산되어 있는 123 결정립들은 Wulff 이론[7]에 의해서 결정되는 평형 형태를 가지므로 이들 단결정 역시 전체 고상-액상 계면 에너지를 최소화하는 모양을 이루었을 것이다. 그러므로 액상 기지에 분산되어 있는 123 결정립의 평형 형태는 침상이 아닌, a, b축의 길이가 같고 c 축이 짧은 직육면체임을 알 수 있다. 이 것은 tetragonal symmetry와도 일치한다. 그리고 결함 구조에 관한 연구 보고[15]에 의하면 (110)과 (110)쌍정면이 미세조직에서 긴 직사각형 모양을 갖는 결정립의 작은 변에 평행하게 놓인다고 알려져 있다. 그런데 단위 격자의 c축이 항상 쌍정면에 놓이므로 123 결정립의 평형 형태가 얇은 직육면체임을 알 수 있다. 이 것은 Fig. 1의 미세조직에서 거의 모든 결정립들이 긴 직사각형 모양으로 관찰되는 사실과 일치한다.



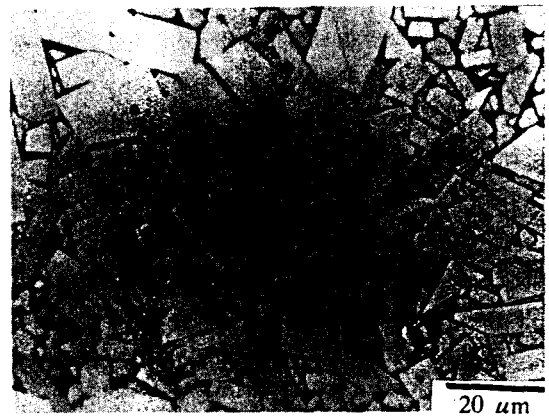
(a)



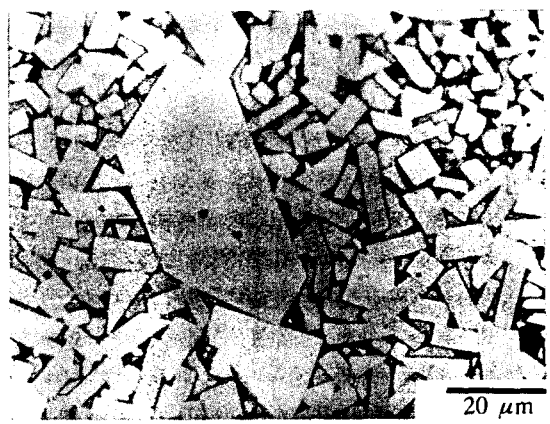
(b)

Fig. 2. The microstructure (a) and grain skeleton around a pore (b) of S_N specimen liquid-phase sintered at 925°C in N_2 for 16 h.

평형 결정립 형태에 대한 열처리 분위기의 영향을 관찰하기 위하여 압분체를 질소 분위기에서 액상 소결하였다. Fig. 2(a)는 925℃, 질소 분위기에서 20시간 액상 소결한 시편(S_N)의 미세조직이다. 질소 분위기의 이용으로 결정립의 형태가 크게 변했음을 알 수 있었다. 대부분의 123 결정립들은 So시편(Fig. 1)에서와 같이 직사각형 모양을 갖지만, 2차원의 미세조직에서 관찰되는 aspect ratio가 산소 분위기에서 소결한 경우보다 적어졌음을 알 수 있다. 또한 Fig. 1(a)에서 관찰되지 않았던 거의 정사각형 모양의 결정립들(화살표)이 관찰되었다. S_N시편을 다시 925℃, 질소 분위기에서 16시간 동안 다시 재열처리(S_{N-N}시편)하여도 결정립 형태의 변화는 없었다. Fig. 1과 2(a)에서 관찰되는 것과 같이 같은 온도에서 소결을 하더라도 사용한 분위기에 따라 123 결정립의 형태가 서로 차이가 있는 것은 123상의 산소량 x가 분위기의 산소 분압에 따라 크게 변하기 때문인 것으로 생각된다. 이러한 산소량의 차이는 (001) 기초면 (CuO_2면)에 있는 산소 원자 공공(oxygen atomic vacancies)의 농도 차이로 나타나며[12], 이 것이 (001)면의 표면 원자 구조를 변화시킬 수 있다. 이로 인해 c축 방향 ((001)면에 수직한 방향)의 고상-액상 계면 에너지가 열처리 분위기에 따라 상대적으로 변할 수 있다. 그리고 이 것은 123 결정립의 평형 형태가 열처리 분위기에 따라 변할 수 있음을 의미한다. Fig. 2(a)로 부터 질소 분위기에서의 평형 결정립 형태가 산소 분위기에서 소결한 경우(So)보다 c축이 두터운 직육면체임을 알 수 있다. 이것은 Fig. 1(a)에서 관찰되지 않던 정사각형 모양의 결정립이 Fig. 2(a)에서 관찰되기 때문이며, 이는 질소 분위기에서의 평형 형태가 c축 방향으로 두터워지고 이로 인해 3차원의 결정립이 c축에 수직하게 잘리어 2차원의 미세조직에서 정사각형 모양으로 관찰될 확률이 증가되었음을 의미한다. S_N시편의 기공 주위에서 3차원의 결정립 형태를 관찰



(a)



(b)

Fig. 3. The microstructure (a) and (b) of S_{O-N} specimen reannealed with S_O specimen at 925℃ in N_2 for 16 h.

할 수 있었다. Fig. 2(b)는 S_N시편에서 관찰되는 기공을 보여준다. 결정립 골격(grain skeleton)을 이루고 있는 123상의 형태가 다소 두터운 직육면체임을 알 수 있다.

분위기에 따른 결정립 형태의 변화를 명확하게 관찰하기 위하여 산소 분위기와 질소 분위기에서 액상 소결한 S_O와 S_N 시편들을 분위기를 바꾸어 재열처리하는 스위칭 실험을 하였다. Fig. 3은 S_O시편을 925℃, 질소 분위기에서 16 시간 동안 재열처리한 S_{O-N}시편의 미세조

(a)

Fig. 4. The microstucture of S_{N-O} specimen reannealed with S_N specimen at 925°C in O_2 for 16 h.

직이다. S_O시편에서 관찰되지 않았던 정사각형 모양의 123 결정립들이 관찰되었으며 (Fig. 3 (a)), 6각형 모양을 갖는 것도 볼 수 있었다. (Fig. 3(b)). 그리고 대부분의 결정립들은 2차원의 미세조직에서 직사각형 모양으로 관찰되지만 aspect ratio가 다소 적어졌음을 알 수 있었다. Fig. 4는 S_N시편을 925°C, 산소 분위기에서 16시간 재열처리한 S_{N-O}시편의 미세조직이다. 대부분의 결정립들은 aspect ratio가 큰 직사각형 모양을 가졌으며, S_N시편에서 관찰되는 정사각형의 결정립은 관찰할 수 없었다. Fig. 3과 4는 123 결정립의 평형 형태가 분위기에 따라 변화함을 보여주는 것이다.

4. 결 론

고상 결정립에 포획된 액상 포켓은 이웃한 결정립들이 만났을 때 생기는 결정립의 변형과 kinetic 요인을 배제할 수 있어 이 것의 형태로부터 평형 결정립 형태를 결정할 수 있다. 특히 액상 포켓의 경우는 평형 형태를 얻기 위해 필요한 물질 이동의 거리가 짧고 이동하는 물질의 양이 적어 쉽게 평형 형태에 도달하게 된다. 본 연구에서 고립된 액상 포켓으로 부터 액상 기지에 분산되어 있는 123 결정립이 평형 형태를 가지며, 이들이 직육면체임을 알 수 있었다. 그리고 123 결정립의 평형 형태가 열처리 분위기에 따라 변화함을 관찰하였다. 산소 분위기에서의 평형 형태는 c축이 얇은 판상 모양의 직육면체이며, 질소 분위기에서는 c축이 두터워진 직육면체였다. 이러한 평형 형태의 변화는 123상의 산소량이 분위기에 따라 변하기 때문인 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술처의 고온 초전도 분야 연구지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

[1] T. K. Kang, and D. N. Yoon, Metall. Trans. 9A (1978) 433.

[2] R. Warren, J. Inst. Metals 100 (1972) 176.

[3] J. Yang, D. Y. Kim, and K. Y. Eun, Powder Metall. Int. 18 (1986) 62.

[4] S. Y. Park, K. Choi. S. J. L. Kang, and D. N. Yoon, accepted in J. Am. Ceram. Soc.

[5] U. C. Oh, Y. S. Chung, D. Y. Kim, and D. N. Yoon, J. Am. Ceram. Soc. 71 (1988) 854.

[6] J. H. Han, Y. K. Chung, D. Y. Kim, S. H. Cho, and D. N. Yoon, Acta Metall. 37 (1989) 2705.

[7] C. Herring, Phys. Rev. 82 (1951) 87.

[8] F. C. Frank, in : Growth and Perfection of Crystals, Ed. R. H. Doremus et al. (Wiely, New York, 1958) p. 411.

[9] F. C. Frank, Z. Phys. Chem. Neue Folge 77 (1972) 84.

[10] D. R. Clark, T. M. Shaw, and D. Dimos, J. Am.Ceram. Soc. 72 (1989) 1103.

[11] P. K. Gallagher, Adv. Ceram. Mater. 2 (1987) 632.

[12] J. D. Jorgensen, M. A. Beno, D. G. Hinks, L. Soderholm, K. J. Volin, R. L. Hitterman, J. D. Grace, I. K. Schuller, C. U. Segre, K. Zhang, and M. S. Kleefisch, Phys. Rev. B 36 (1987) 3608.

[13] R. S. Roth, K. L. Davis, and J. R. Dennis, Adv. Ceram. Mater. 2 (1987) 303.

[14] D. L. Kaiser, F. Holtzberg, B. A. Scott, and T. R. McGuire, Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 1040.

[15] R. W. McCallum, J. D. Verhoeven, M. A. Noack, E. D. Gibbson, F. C. Laabs, D. K. Finnemore, and A. R. Moodenbaugh, Adv. Ceram. Mater. 2 (1987) 388.