

## 서로 다른 반응경로에 따른 일방향 용융공정된 Y-Ba-Cu-O계 Bulk초전도체의 미세구조 고찰

김정식·김찬중\*

서울시립대학교 재료공학과

\*한국원자력연구소 초전도연구팀

### The Effect of Different Reaction Path on the Microstructure of the Melt Processed Y-Ba-Cu-O Superconducting System

Jung-Sik Kim and Chan-Joong Kim\*

Dept. of Materials Engineering, University of Seoul, Seoul 130-743

\*Supercond. Res. Lab., Korea Atomic Energy Research Institute

(1997년 8월 11일 받음, 1997년 9월 3일 최종수정본 받음.)

**초 록** 초기 혼합분말을 다르게 사용함으로써 다른 반응경로를 따라 성장된 일방향 집합조직 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>(Y123) 결정 미세구조를 광학현미경과 SEM에 의하여 고찰하였다. 임계전류밀도 및 기계적 특성 등의 향상을 가져오는 Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>(Y211) 형상과 분포가 초기 혼합분말이 달라짐에 따라 상당히 다르게 형성되었다. 여러 반응경로 중에서, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Y123 → Y<sub>1.6</sub>Ba<sub>2.3</sub>Cu<sub>3.3</sub>O<sub>y</sub>와 (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaCuO<sub>2</sub>) + Y123 → Y<sub>1.6</sub>Ba<sub>2.3</sub>Cu<sub>3.3</sub>O<sub>y</sub> 반응에 의하여 용융공정된 경우 일방향 집합조직 Y123 결정 성장이 잘 일어났으며, 특히 Y123의 포정반응 온도 이하의 낮은 온도에서도 결정성장이 일어났다. 또한 Y211 입자 미세화가 다른 반응에 의한 용융공정보다 잘 일어났다. 이와같은 서로 다른 반응과정에 의하여 용융공정된 미세구조의 차이점들을 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO-CuO 3원계 상평형도를 이용하여 설명하였다.

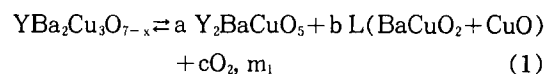
**Abstract** Using different initial powder mixtures, the reaction path of melt-processing was altered to grow melt-textured YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>(Y123) crystals. The distribution and size of Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>(Y211) particles which enhance the critical current density and the mechanical properties, became significantly different with the variation of the initial components of mixed powders. Among several reaction paths, the melt-processing reactions of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Y123 → Y<sub>1.6</sub>Ba<sub>2.3</sub>Cu<sub>3.3</sub>O<sub>y</sub> and (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaCuO<sub>2</sub>) + Y123 → Y<sub>1.6</sub>Ba<sub>2.3</sub>Cu<sub>3.3</sub>O<sub>y</sub> produced very good structure of the melt-textured Y123 crystals and made the melt-textured growth of Y123 possible even below the peritectic temperature of Y123. Through the reactions, fine Y211 particles were homogeneously distributed in Y123 crystals. The differences of microstructures with reaction paths were interpreted, using the ternary phase diagram of the Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO-CuO system.

### 1. 서 론

YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>(Y123) 초전도체의 여러가지 용융공정 중에서 용융집합성장(Melt Textured Growth) 기술이 높은 임계전류밀도(Jc) 값을 갖는 초전도체 공정의 가장 장래성이 밝은 방법으로서 알려졌다. 이와 같은 MTG공정이 Jin 등<sup>1)</sup>에 의하여 최초로 성공한 이래, 그 동안 많은 변형된 공정기술들이 인가된 자기장하에서 높은 전류밀도를 지닐 수 있는 재료를 만들기 위하여 제시되었으며, 일부는 77K, 1T 하에서 약 10<sup>4</sup>A/cm<sup>2</sup> 정도의 Jc 값을 나타내고 있다<sup>2,3)</sup>. 그러나 MTG 방법에 의하여 공정된 Y123 시편일 지라도 큰 덩어리 시편에 흐르는 임계전류밀도는 아직까지는 실용화 단계에 이를 만큼 높지는 않다. 이것의 주된 이유는 첫째로 서로 다른 집합 성장된 결정의 영역간에 존재하는 큰 각의 입계면이 약한 연결로써 작용하기 때문이며, 둘째로 입계영역을 따라 존재하는 부도체 불순물들(CuO, BaCuO<sub>2</sub> etc)의 편석 때문이다. 실제로 다결정 Y123시편의 임계전

류밀도를 측정해보면 결정입 내에서는 10<sup>4</sup>A/cm<sup>2</sup> [at 77K]의 높은 값을 갖지만 Bulk시편의 임계전류밀도는 100A/cm<sup>2</sup>의 아주 낮은 값을 나타내었다<sup>4)</sup>.

지금까지 MTG 방법에 의한 Y123 용융공정에 대하여 많은 노력과 연구가 진행되어 왔지만, 용융상태에서의 결정생성 및 성장에 대한 계면반응 및 kinetics 등에 대한 연구는 매우 미흡하다. 대기중에서 약 1015℃일 때 Y123는 다음의 포정반응에 의하여 Y211(Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>)과 (Ba, Cu)-rich 액상으로 된다.



이 반응은 대부분의 용융집합성장(MTG) 기술에 대한 기본과정이 된다. 즉 Tp(peritectic point)보다 높은 온도에서 Y123는 incongruent 용융을 일으키어 Y211 고상과 (Ba, Cu)-rich 액상으로 분해되고, 다시 T<sub>p</sub> 이하로 서냉시

Table 1. The calcining conditions of  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ,  $Y_2BaCuO_5$ ,  $BaCuO_2$  powders.

	Starting powder	Final calcining temp. (°C)	Holding time (hr)	1 <sup>st</sup> calcining temp.(°C)	Remark
$YBa_2Cu_3O_{7-x}$	$Y_2O_3$ , $BaCO_3$ , $CuO$	950	20	890	Annealed at 450°C
$Y_2BaCuO_5$	$Y_2O_3$ , $BaCO_3$ , $CuO$	1000	20	890	for 30 hrs.
$BaCuO_2$	$BaCO_3$ , $CuO$	930	15	880	

키면 Y211이 액상과 반응을 하고 Y123가 Y211을 에워싸면서 생성된다. 이때 용융된 액상은 매우 점성이 커서 이온(특히 Yttrium 이온) 확산을 방해하므로 결정화 반응이 매우 느리고 따라서 결정성장은 매우 제한적이다. Y123의 초정 결정화에 의해 핵생성과 성장이 일어나면서 조대한 Y123 결정입자가 형성되며 이때 결정화 전방으로부터 일정거리에서는 Y211 결정 입자들이 용해된다<sup>5,6)</sup>. 초기혼합물 조성의 변화에 의하여 일반적인 포정반응( $m_1$ )이 달라지므로 MTG 과정동안 Y123 결정성장에 상당한 영향을 미칠 수 있다. 즉 Y123 조성에 CuO가 과잉으로 있을 경우 Y123의 용점온도(melting point)를 낮추게 되며 따라서 Y123 결정성장이 포정반응 온도, 1015°C (0.21atm)보다 상당히 낮은 온도에서 일어나는 것으로 알려졌다<sup>7,8)</sup>. 그러나 CuO가 과잉으로 존재할 경우 Y123 결정성장 온도를 낮출 수 있는 유리한 점이 있지만 Y123의 입계에 과잉 CuO상이 편석되어 약한 연결기지로 작용하므로써 전체 임계전류밀도를 급격히 저하시킨다<sup>9)</sup>. 또한, Krabbes 등<sup>10)</sup>은 Y123 조성에  $Y_2O_3$ 를 첨가시킬 경우 Y123 MTG 거동에 상당히 영향을 주게되어 포정반응 온도보다 낮은 온도에서 Y123 결정성장(MTG)이 가능하고 CuO 과잉으로 인하여 발생하는 급격한 임계전류밀도(J<sub>c</sub>) 저하 현상이 나타나지 않는 것으로 보고하였다.

본 연구에서는 초기 혼합분말원(Precursor)을 변화시킴으로써 일어나는 Y123 결정성장의 반응경로를 고찰하고자 한다. 여러 가지의 서로 다른 반응경로에 따라 YBCO Bulk 시편을 MTG 방법에 의하여 공정한 후 결정의 미세구조를 광학현미경과 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하고 미세구조의 차이점을 지금까지 연구 보고된  $Y_2O_3$ -BaO-CuO 3원계 상평형도를 이용하여 해석하고자 한다. 또한 Y123 용융 결정 성장온도를 낮추면서 임계전류밀도와 밀접한 관계를 지닌 Y211 입자의 미세화 및 균일한 분포 특성을 지닌 개량화된 Y123 용융집합 공정과정에 대하여 고찰하고자 한다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서 사용된 Y123,  $Y_2BaCuO_5$ ,  $BaCuO_2$  분말들은 순도 99.9% 이상의  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $CuO$  분말들을 각각 화학양론비에 맞추어 혼합한 후 기존의 고상 반응법에 의하여 제조되었다.  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  분말을 제조하기 위하여 Y : Ba : Cu가 1 : 2 : 3이 되도록  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $CuO$  분말을 칭량한 후 폴리에틸렌 병에서 아세톤과 혼합시켜 지르코니아볼로 약 20시간 동안 습식 볼밀(wet ball milling)시키

고 대기중에서 충분히 건조시켰다. 건조된 분말은 알루미늄 도가니에 담아 Box로를 사용하여 890°C에서 20시간 동안 초기 하소시키고 상온으로 서냉시킨 후 다시 알루미늄 유발에서 분쇄시켰다. 분쇄된 분말을 900-950°C 온도범위에서 약 20시간 동안 중간 하소공정 과정을 2-3차례 수행한 후 최종적으로 950°C에서 20시간 하소시켰고 시료의 산소함량을 증대시키기 위하여 450°C에서 30시간 annealing 시켰다. 이와같이 제조된 Y123 분말을 X-ray 회절분석 결과 모두 단일 상으로 나타났다. 기타  $Y_2BaCuO_5$  및  $BaCuO_2$  분말의 제조방법은 Y123 와 유사하며 각각의 하소조건을 Table 1에 나타내었다.

일반적인 MTG 용융공정 방법을 이용하여 다음과 같은 서로 다른 반응경로에 따른  $Y_{1-x}Ba_{2-x}Cu_{3-y}O_y$  (반응(4)의 경우,  $Y_{1-x}Ba_{2-x}Cu_{3-y}O_y$  임)시편을 제조하였다.

- (1)  $Y_2O_3 + (BaCuO_2 + CuO) \rightarrow Y_{1-x}Ba_{2-x}Cu_{3-y}O_y$
- (2)  $Y211 + (BaCuO_2 + CuO) \rightarrow Y_{1-x}Ba_{2-x}Cu_{3-y}O_y$
- (3)  $Y211 + YBa_2Cu_3O_{7-x} \rightarrow Y_{1-x}Ba_{2-x}Cu_{3-y}O_y$
- (4)  $Y_2O_3 + YBa_2Cu_3O_{7-x} \rightarrow Y_{1-x}Ba_{2-x}Cu_{3-y}O_y$
- (5)  $(Y_2O_3 + BaCuO_2) + YBa_2Cu_3O_{7-x} \rightarrow Y_{1-x}Ba_{2-x}Cu_{3-y}O_y$

각각의 시작분말(starting powder)을 화학양론비에 맞추어 칭량하여 알루미늄 유발에서 충분한 시간동안 혼합하였다. 혼합된 분말을 일방향 압축기에 의하여 약 50MPa 압력으로  $\phi$ (지름) 15mm  $\times$  t(두께) 5mm의 disc모양의 성형체(pellet)를 만들었다. 성형된 pellet을 (001) MgO 단결정 기판위에 놓고 기존의 MTG 열처리 공정에 의하여 Y123 결정을 성장시켰다. 용융공정에 의하여 Y123 결정이 성장된 시편의 일부를 채취하여 연마와 화학에칭(에칭 용액 : HCl(or HNO<sub>3</sub>)(1) + distilled water(49) + ethyl alcohol(50))을 한 후 광학현미경과 주사전자 현미경을 사용하여 미세구조를 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

다섯 가지의 서로 다른 시작분말(precursor)로 혼합된  $Y_{1-x}Ba_{2-x}Cu_{3-y}O_y$ (반응(4)의 경우,  $Y_{1-x}Ba_{2-x}Cu_{3-y}O_y$  임) 시편을 Fig. 1(a)에서와 같이 용융공정을 시킨 시편들의 겉보기 모습을 Table 2에 정리하였다. 여기서는 단지 서로 다른 시작분말을 사용하였을 경우, 포정반응에 의한 일방향성장 Y123 집합조직이 일어나는지 여부를 관찰하고자 하였기 때문에 용융온도에 이르기전 고상반응을 최소화시키고

Table 2. Apparent states of 5 different specimens observed by eyes.

Specimen No.	Starting mixture powders	Observation by eyes	Overall condition
(1)	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + L(BaCuO <sub>3</sub> +CuO)	Liquid phase (BaCuO <sub>2</sub> +CuO) was significantly remained at the surface. No apparent melt-textured Y123 structure.	very bad
(2)	Y211 + L(BaCuO <sub>2</sub> +CuO)	The melt-textured Y123 structure was formed, but the clusters of Y211(green color) particles were formed at the interface of Y123 grains. Specimen was easily broken into pieces.	bad
(3)	Y211 + YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub>	The melt-textured Y123 structure was well formed. Big pores were formed near the center of the specimen.	good
(4)	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub>	The melt-textured Y123 structure was well formed.	very good
(5)	(Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BaCuO <sub>2</sub> )+YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub>	The melt-textured Y123 structure was well formed.	very good

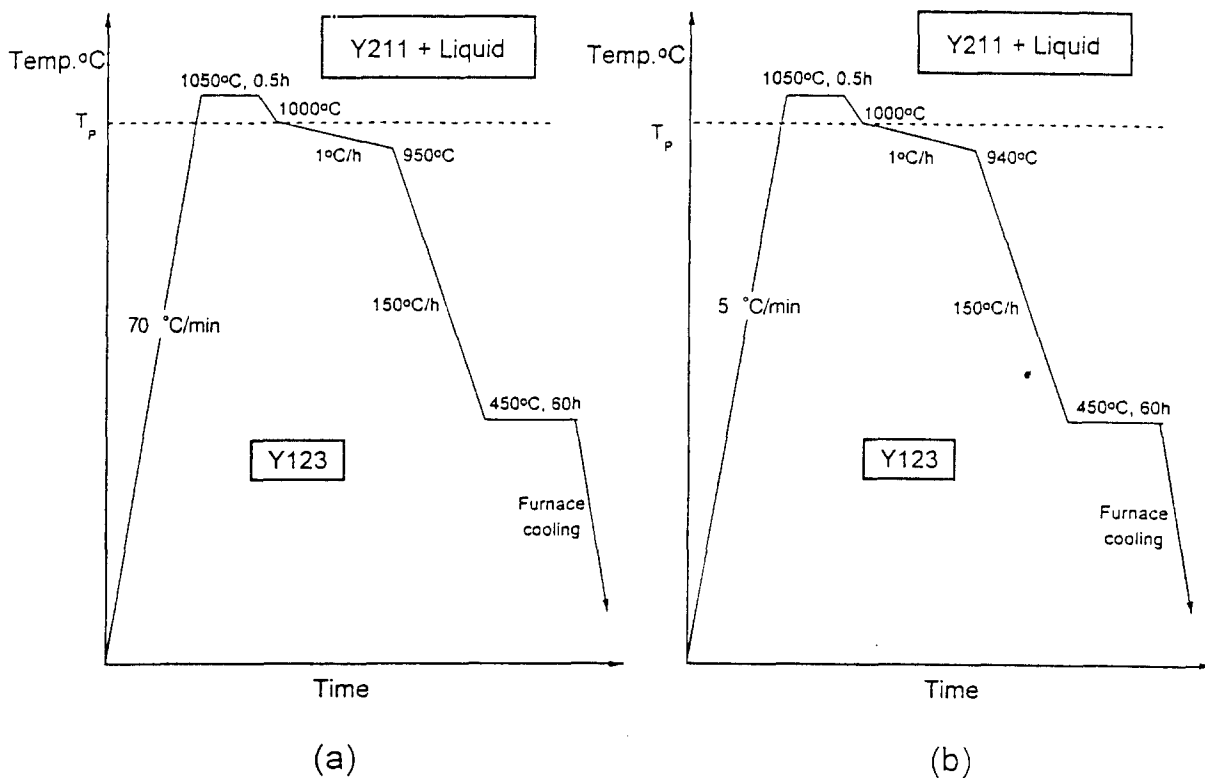


Fig. 1. Schematic diagrams of the melt-textured growth. T<sub>p</sub> is the peritectic point of Y123.

자 상온에서 소결온도(1050°C)까지 급속 승온시켰다. Table 1에서와 같이 (1)과 (2) 시편의 경우에는 Y123 집합조직이 성장되지 못하였거나 그 상태가 좋지 않았고 (3), (4), (5) 시편의 경우에는 양호한 Y123 집합조직이 성장되었다. 그래서 겉보기 관찰에 의해서 일방향성장 Y123 집합조직이 잘 성장된 경우인 (3), (4), (5) 시편의 반응경

로에 의하여 성장된 Y123 조직을 상호 비교하고자, 이번에는 Fig. 1(b)와 같이 이 세가지 시편들을 (001) MgO 단결정 기판위에 놓고 용융공정 시켰다.

Fig. 2는 각각 서로 다른 세가지 시편의 미세조직 사진이다. Y123 결정내에 분포된 입자들을 EDS에 의하여 분석한 결과 Fig. 3에 보여진 바와 같이 Y : Ba : Cu의 비가 2 :

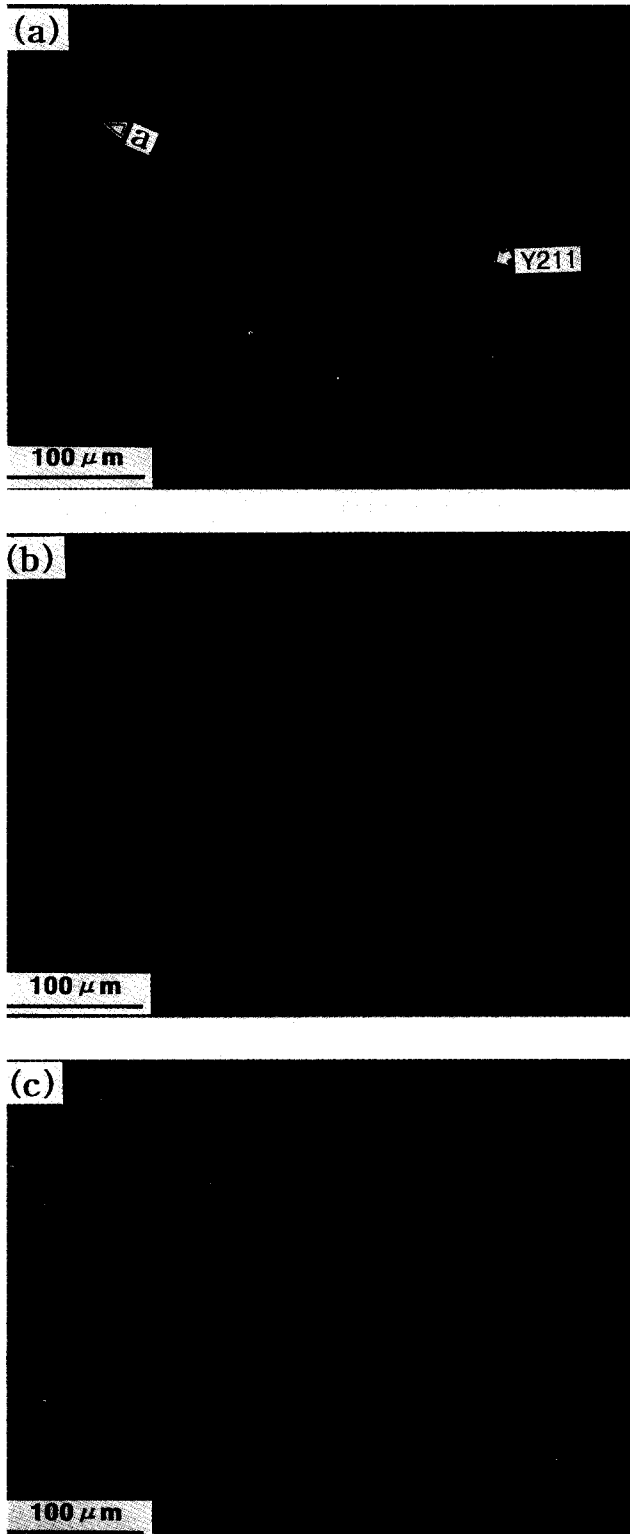
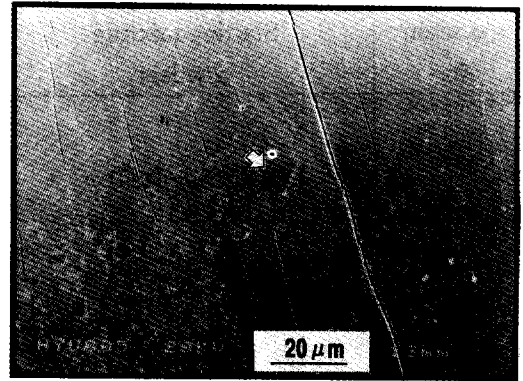
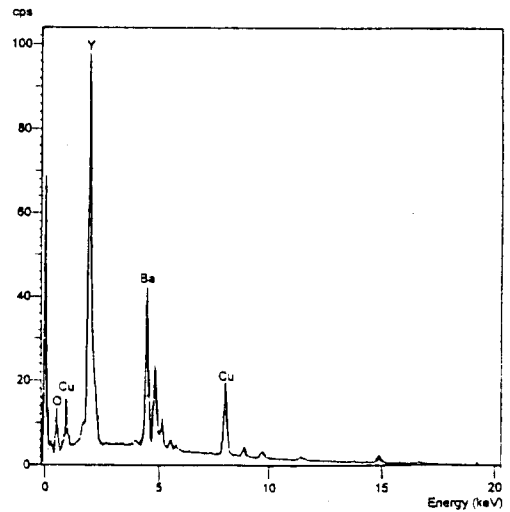


Fig. 2. Optical micrographs of the melt-textured  $Y_{1.6}Ba_{2.3}Cu_{3.0}O_7$  specimens from (a)  $Y_{211} + YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (specimen (3)), (b)  $Y_2O_3 + YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (specimen (4)) and (c)  $(Y_2O_3 + BaCuO_2) + YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (specimen (5)).

1 : 1에 가까운 Y211 상입이 밝혀졌다. (3)번 시편[Fig. 2 (a)]의 경우 Y211 입자들의 크기가 크게 2group으로 나누어져 있다. 평균 입자의 크기가 폭  $8\mu m - 13\mu m$ , 길이  $15\mu m - 20\mu m$  (a로 표기됨)인 큰 입자들 group의 모양은 각



(a)



(b)

Fig. 3. (a) SEM micrograph of Y123 crystal containing Y211 particles. (b) EDS spectra for a Y211 particle marked by an arrow in (a).

이진(faceted) 형태이고 평균 입자크기가 약  $1\mu m$ 인 미세한 입자들은 원형을 띠고 있다. (4)번 시편[Fig. 2(b)]의 경우는 Y211 입자들의 크기가 비교적 고르게 분포되어 있고 그 형태도 원형에 가까운 과립상(granular)을 이루고 있다. (4)번 시편에서는 각이진 형태의 큰 Y211 입자들이 나타나지 않는 것으로 보아 (3)번 시편에서의 각이진 형태의 큰 Y211 입자들이 생성된 원인은 시작 분말로 혼합된 Y211 분말 입자들이 포정반응 온도 이상에서 성장하여 이루어진 것으로 사료된다. Y123 초전도체에 미세한 Y211 입자가 분포되면 (1) flux pinning center 역할을 하게 되어 임계 전류밀도가 증가하고<sup>(11)</sup> (2) 불완전한 포정반응으로 인한 잔류 액상이 제거되고<sup>(12,13)</sup> (3) 파괴인성을 높여주고 crack 전파를 억제시키며<sup>(14)</sup>, (4) 산소확산 경로로 작용하는 초전도 plate boundary 생성을 촉진한다<sup>(15)</sup>. 그러나 Y123 입자내에 조대한 Y211 입자들이 분포한 경우에는 오히려 임계 전류밀도를 감소시킨다<sup>(16)</sup>. 이러한 Y211 입자들의 크기 및 분포상태의 영향을 고려해 볼 때 시편 (4)의

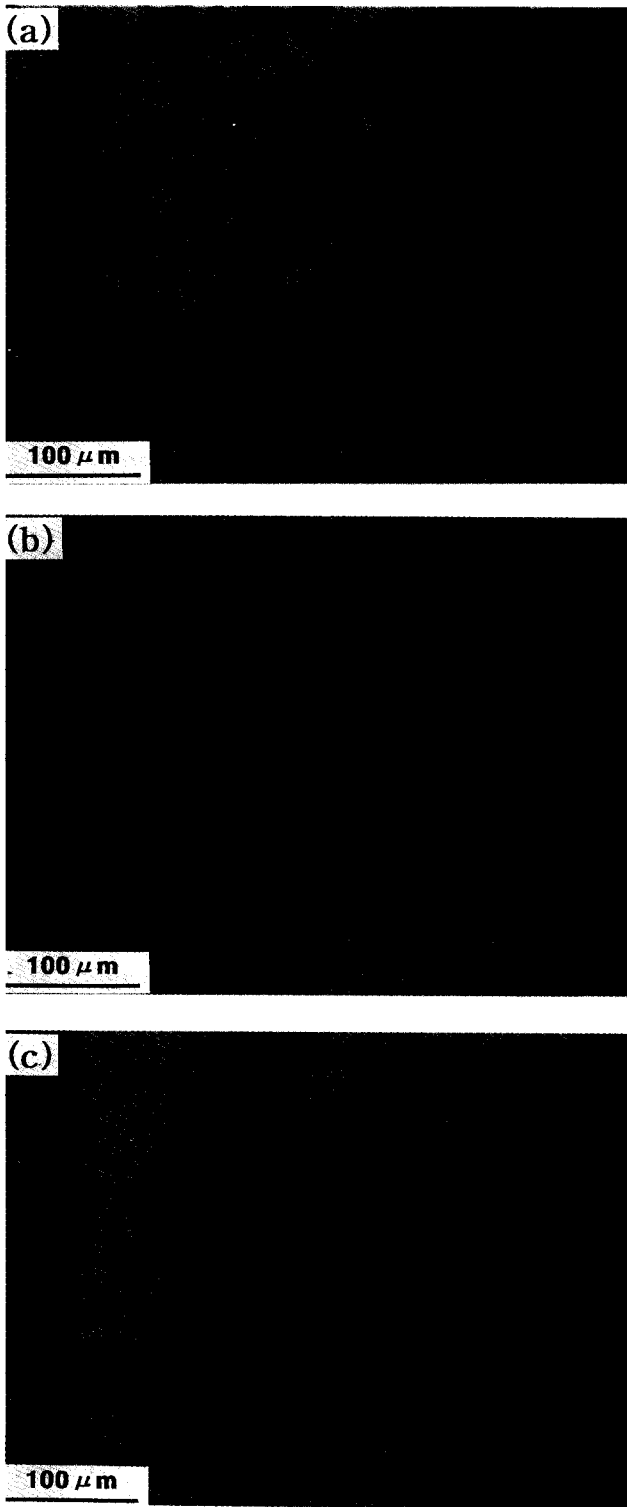


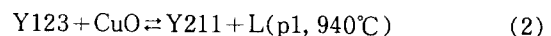
Fig. 4. Optical micrographs of the  $Y_{1-x}Ba_xCu_{3-y}O_z$  specimens from (a) specimen (3), (b) specimen (4) and (c) specimen (5) by holding at 985°C for 30 min. and then melt-texturing.

경우가 (3)의 경우보다 더 좋은 Y211 입자분포 상태를 나타내주고 있다. (5)번 시편[Fig. 2(c)]의 경우에는 시편 (4)의 경우와 매우 유사한 Y123 입자성장 모양을 띠고 있고 Y211 입자의 크기나 분포상태도 거의 유사함을 알 수 있다. (3)번 시편의 경우에는 Y123의 포정반응 온도, 1015°C 이하에서는 Y123 용융성장이 일어나지 않고, (4)

번과 (5)번의 시편은 Y123 용융성장이 1015°C 이하에서도 상당한 정도로 일어났다. Fig. 4는 (3), (4), (5) 시편들을 985°C에서 30분간 유지시킨 후 940°C까지 1°C/min 냉각속도로 냉각시킨 시편의 조직사진이다. 여기에서 볼 수 있는 바와 같이 (4)번과 (5)번 시편들은 일방향 집합조직 Y123 결정이 이루어져 있으며 또한, Y123 결정내에는 미세한 Y211 입자가 균일하게 분포되어 있다. Y211 입자의 크기가 포정반응 이상으로 용융되었을 경우인 Fig. 2의 경우와 상호 비교해 볼때, 더 미세한 크기의 입자들로 구성되었음을 알 수 있으며 이는 낮은 온도에서 결정 성장이 일어났기 때문에 Y211 입자성장이 억제 되었음을 알 수 있다.

이러한 현상은 지금까지 보고된  $Y_2O_3$ -BaO-CuO 3원계 상평형도와 액상면(Liquidus surface)<sup>17-19)</sup>을 이용하여 해석될 수 있다. Fig. 5는 액상면이 포함된  $Y_2O_3$ -BaO-CuO 3원계 상평형도의 일부분이며, (3), (4), (5) 번 시편들의 개략적인 위치가 표시되었다. (3)번 시편의 경우, Y211 첨가는 Fig. 5(a)에서와 같이 Y211-Y123 binary section에 놓이게 되며, 따라서 Y123와 반응이 일어나지 않기 때문에 전체 포정반응에는 전혀 영향을 주지 않게 된다. 이 경우 형성된 일방향 집합조직 Y123는  $m_1$  반응 ( $Y_{123} + Y_{211} + L(BaCuO_2, CuO)$ )에 의하여 성장되었음을 알 수 있다. 따라서, 이 경우에는 포정온도 ( $T_p$ , 101°C, 대기) 이하에서 Y123 일방향 용융성장이 일어나지 않으며 포정 온도 이상에서 성장된 Y123 결정내에 분포한 Y211 입자의 일부는 첨가된 초기분말 Y211의 성장에 의하여 조대화 현상이 일어났다.

(4)번 시편의 경우 Fig. 5(b)에서와 같이  $Y_2O_3$ -Y123 binary section에 놓이게 되며 온도가 증가함에 따라 90°C 이상의 고상상태에서 안정한 상들인 Y211-Y123-CuO로 이루어진 부분 삼각형 안에 놓이게 되어  $Y_2O_3 + Y_{123} + Y_{211} + CuO$  반응이 일어나고 이때 형성된 CuO와 Y123가 반응하여 다음과 같이 p1 반응이 일어난다.



이 반응에 의하여 생성된 액상은 Y123의 전체 용융공정 반응에 영향을 주게되며 포정온도 이하에서도 Y123 상의 용융성장이 가능하게 된다. 이 경우 미세조직 분석결과 CuO 입자가 종종 나타났으며 그 이유는  $Y_2O_3 + Y_{123} + Y_{211} + CuO$  반응에 의해 생성된 CuO 일부가 p1 반응에 참여하지 못하고 남은 것으로 사료된다. Fig. 6은 시편 (4)의 SEM 사진과 CuO 입자의 EDS 분석을 보여주고 있다.

또한, (5)번의 경우 Fig. 5(b)에서와 같이  $Y_2O_3$ -BaCuO<sub>2</sub>-Y123 상으로 된 부분 삼각형내에 위치하게 되며 온도가 올라감에 따라  $Y_2O_3$ 와 BaCuO<sub>2</sub>가 반응하여 Y211 상이 형성된다. 그러나 고상상태의 반응속도가 느리기 때문에 일부의  $Y_2O_3$ 는 또한  $Y_2O_3 + Y_{123} + Y_{211} + CuO$  반응에 참여하고 이때, 형성된 CuO와 이미 존재하는 BaCuO<sub>2</sub>, Y123가 반응하여 다음과 같이 e1 공정반응이 일어난다.

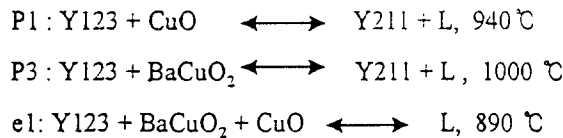
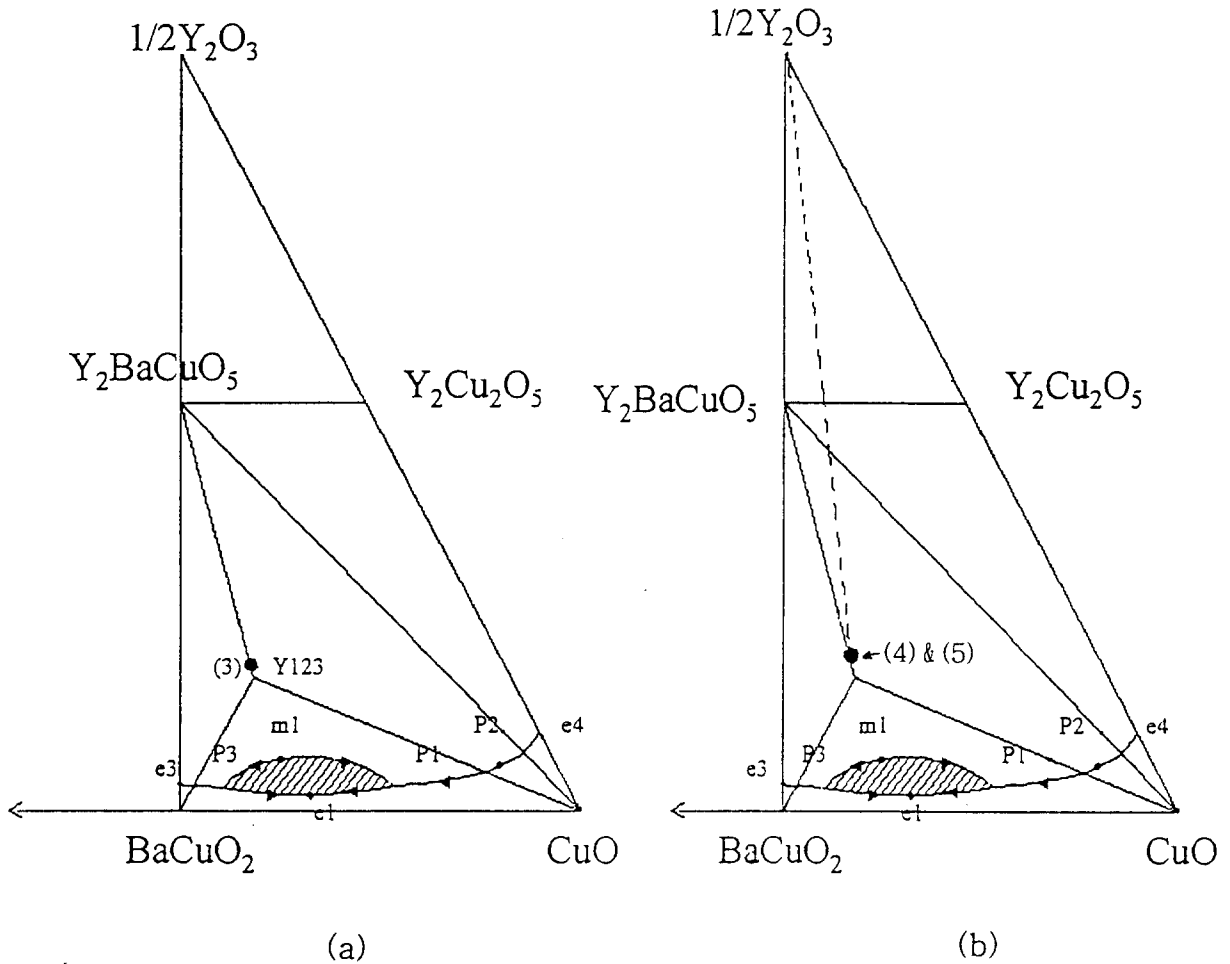
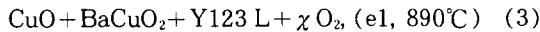


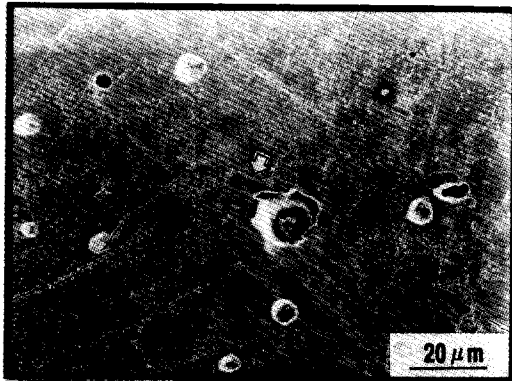
Fig. 5. Portion of  $YO_{1.5}$ -BaO-CuO pseudoternary phase diagram with the liquidus surface. Solid lines indicate the equilibrium state at  $950^\circ C$  in air. Shaded area is the primary crystallization area of Y123. Positions of (4) and (5) specimens are identical and located along the dotted line of  $1/2Y_2O_3$ -Y123 in (b).



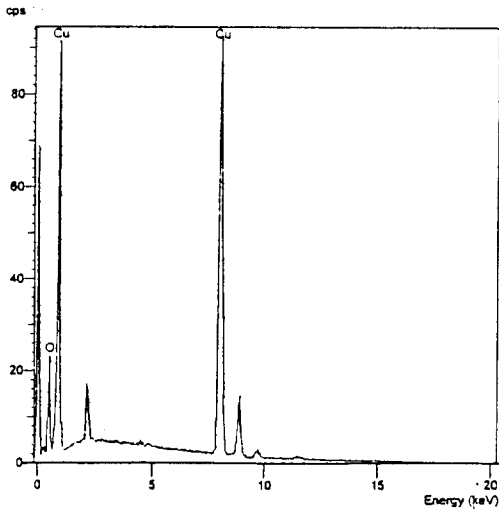
따라서 Fig. 2(c)와 Fig. 4(c)에서와 같이 첨가된  $BaCuO_2$ 가 용융 온도에 이르기 전에  $Y_2O_3$ 와 일부 고상반응하여 Y211이 미리 형성될 수 있기 때문에 전체적으로 Y211의 입자 크기가 (4)번 시편[Fig. 2(b), Fig. 4(b)]보다 약간 크며 각이진 Y211 입자들이 일부 나타나게 됨을 알 수 있다. Fig. 4에서 (5)의 시편의 경우 기공이 많은 이유는 e1 반응이 일어나면서 생긴 산소가스의 방출때문임을 알 수 있다.

지금까지 입계전류밀도 향상 등의 여러 가지 이로운 효과를 가져오기 위하여 Y211 입자를 첨가시켜 미세화를 가져오기 위하여 여러 가지 방법이 제시되었다. 그 중에서 Murakami의 MPMG 공정<sup>2)</sup>은 먼저 Y123 분말을 백금 도가니에 장입한 후  $1200^\circ C$  이상으로 가열하여 ( $Y_2O_3 + L$ )로

분해시킨 후 상온으로 급냉시킨다. 그리고 급냉된 시료를 다시 포정온도 이상으로 가열하여 Y211+L로 분해시킨 후 MTG 방법에 따라 포정온도 이하로 서냉시키면서 일방향 집합조직의 Y123 초전도상을 성장시켰다. 이같은 방법을 MPMG 공정이라고 하며 이렇게 제조하면 Y211 입자의 크기가  $1\mu m$ 로 매우 미세하게 되어 임계 전류밀도를 1T 자장하에서  $10^4 A/cm^2$ 까지 높일 수 있었다<sup>15)</sup>. 본 연구에서 시도한 초기분말(precursor)을 바꾸어 반응경로를 다르게 만든 시편(4)와 (5)의 경우에서도 MPMG 공정으로 얻을 수 있는 Y211입자의 미세화를 가져올 수 있었다. 또한 MPMG 공정에서는  $1200^\circ C$  이상의 고온 열처리가 요구되나 (4)와 (5)의 경우에는 다만 포정반응 온도 이하의 낮은 온도에서도 일방향 Y123 집합조직이 성장되기 때문에 반응온도를 낮추는 효과를 가져왔다. 이러한 반응경로에 의하여 용융성장시킨 Y123 결정이 또한 우수한 전자기적 특성



(a)



(b)

Fig. 6. (a) SEM micrograph of an Y123 grain obtained by melt-texturing specimen (4) at 985°C. (b) EDS spectra for a CuO particle marked by an arrow in (a).

을 지니고 있는지 여부를 고찰하기 위하여 임계전류밀도와 자기부상력을 측정, 비교 분석하는 연구가 본 실험실에서 계속 진행중에 있다.

#### 4. 결 론

초기 혼합분말원(Precursor)를 변화시킴으로써 서로 다른 반응경로에 의한 일방향 집합조직 Y123 결정성장의 미세조직을 관찰하였으며 그 결과  $Y_2O_3 + Y123$ 와  $(Y_2O_3, BaCuO_2) + Y123$  혼합에 의하여 용융공정시킨 반응이 우수한 미세구조 특성을 나타내었다.  $Y_2O_3 + 123$  혼합 분말의 경우,  $Y123 + CuO \rightleftharpoons Y211 + L(p1, 940^\circ C)$  반응에 의해 Y123의 포정반응 온도보다 낮은 온도에서 부분용융이 발생되며,  $(Y_2O_3, BaCuO_2) + Y123$  혼합 분말의 경우에는  $CuO + BaCuO_2 + Y123 \rightleftharpoons L(e1, 890^\circ C)$  반응에 의하여 낮은 온도에서 부분 용융이 발생되어 일방향 집합조직 Y123 결정성장이 포정반응온도 보다 낮은 온도에서 촉진되는 것으로 나타났다. 또한 두가지 혼합 방법에 의하여 용융공정된 Y123 결정은 Y211 입자 미세화 현상이  $Y211 + Y123$

혼합에 의한 반응결과 보다 우수하게 나타났다.

#### 감사의 글

본 연구는 1996년도 서울시립대학교 학술연구조성비에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. S. Jin, T. H. Tiefel, R. C. Sherwood, M. E. Davis, R. B. van Dover, G. W. Kammlott, R. A. Fastnacht and H. D. Keith, Appl. Phys. Lett. 54, 2352 (1989).
2. M. Murakami, M. Morita, K. Doi and M. Miyamoto, Jpn. J. Appl. Phys. 28, 1189 (1989).
3. Z. Lian, Z. Pingxian, J. Ping, W. Keguang, W. Jingrong and W. Ziaozu, IEEE Trans. Mag. 27, 912 (1991).
4. J. W. Ekin, T. M. Larson, A. M. Hermann, Z. Z. Sheng, K. Togano and H. Kumakura, Physica C 160, 489 (1989).
5. M. J. Cima, M. C. Flemings, A. M. Figueredo, M. Nakade, H. Ishii, H. D. Brody and J. S. Haggerty, J. Appl. Phys. 72, 179 (1992).
6. T. Izumi, Y. Nakamura and Y. Shiohara, J. Mater. Res. 7 (1992) 1621.
7. T. L. Aselage, Physica C 233, 292 (1994).
8. M. W. Shin, A. I. Kingon, T. M. Hare and C. C. Koch, Mater. Lett. 15, 13 (1992).
9. C. J. Kim, K. B. Kim, I. H. Kuk and G. W. Hong, Physica C 255, 95 (1995).
10. G. Krabbes, P. Schatzle, W. Bieger, U. Wiesner, G. Stover, M. Wu, T. Strasser, A. Kohler, D. Litzkendorf, K. Fischer, P. Gornert, Physica C 244, 145 (1995).
11. K. Yamaguchi, M. Murakami, H. Fujimoto, S. Gotoh, T. Oyama, Y. Shiohara, N. Koshizuka and S. Tanaka, J. Mater. Res. 6, 1404 (1991).
12. C. J. Kim, K. B. Kim, D. Y. Won, H. C. Moon and D. S. Suhr, J. Mater. Res. 8, 699 (1993).
13. M. Murakami, Supercond. Sci. Tech. 5, 185 (1992).
14. H. Fujimoto, M. Murakami and N. Koshizuka, Physica C 203, 103 (1992).
15. M. Murakami, S. Gotoh, N. Koshizuka, S. Tanaka, T. Matsushita, S. Kambe and K. Kitazawa, Cryogenics 30, 390 (1990).
16. P. McGinn, N. Zhu, W. Chen, S. Sengupta and T. Li, Physica C 176, 203 (1991).
17. T. L. Aselage and K. Keefer, J. Mater. Res. 3, 1279 (1988).
18. J. E. Ulman, R. W. McCallum and J. D. Verhoeven, J. Mater. Res. 4, 752 (1989).
19. T. L. Aselage, Physica C 233, 292 (1994).