

# Effect of the grain boundary on the magnetic properties of the multi-seeded melt growth processed YBCO superconductors

## 다중종자결정성장법으로 제조한 YBCO 초전도체의 결정입계에 따른 자기적 성질의 영향

Ho-Jin Kim <sup>a,b</sup>, Chan-Joong Kim <sup>a</sup>, Jin-Ho Joo <sup>b</sup>, Young-Hee Han <sup>c</sup>, Sang-Chul Han <sup>c</sup>, Tae-Hyun Sung <sup>c</sup>, Gye-Won Hong <sup>a</sup>

김호진 <sup>ab</sup>, 김찬중 <sup>a</sup>, 주진호 <sup>b</sup>, 한영희 <sup>c</sup>, 한상철 <sup>c</sup>, 성태현 <sup>c</sup>, 홍계원 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Functional Materials Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute

<sup>b</sup> Schools of Metallurgy and Materials Science Engineering, Sungkyunkwan University

<sup>c</sup> Power System Laboratory, Korea Electric Power Research Institute

### Abstract

Multiseeding with (100)/(100) grain junctions of top-seeded melt growth (TSMG) processed YBCO superconductors was studied. The effect of the number of seeds and the distance between two seeds on the levitation forces and the trapped magnetic fields of the TSMG-processed YBCO samples was investigated. Multiple seeding shortened the processing time for the fabrication of TSMG-processed YBCO superconductors. The large magnetic field was trapped at the grain junction when two seeds was placed without spacing, while the amount of the magnetic field decreased when the seed distance increased. This is attributed to the increased amount of the residual melt phases around the grain junctions.

**Keywords:** top-seeded melt growth process, YBCO superconductor, (100)/(100) grain junction, seed distance, grain junctions, residual melt phases

### I. 서 론

상부-종자 결정성장법(Top-seed melt growth process: TSMG)은 대면적 YBCO 초전도체 제조에 적합한 기술로 알려져 있다[1-5]. 종자 결정 성장법을 사용할 경우 YBCO 초전도체의 크기

와 결정학적 방위를 효과적으로 제어할 수 있다.  $YBa_2Cu_3O_x$ (Y123)결정성장 위치를 인위적으로 제공하기 위해 일반적으로 시편의 상부 표면 중앙에 한 개의 종자를 위치시킨다. 종자를 올려놓은 시편을 포정온도 이상으로 가열한 후, 다시 포정반응 온도보다 낮은 온도에서 장시간 유지시키면 Y123 결정이 종자에서 성장하게 된다. 그러나 Y123 결정의 성장속도가 느리기 때문에 공정 시간이 길다. 예를들어, 수 cm 정도 크기의 YBCO 단결정을 제조하려면 대략 수백 시간이 걸린다[2,3].

<sup>1</sup> \*Corresponding author. Tel: +82-42-868-8028 ; Fax: +82-42- 862-5496 ; e-mail: sep1040@hanmail.net

최근에 Schatler 등[4]과 Jee 등[5]이 단시간에 단결정 YBCO 시편을 제조하는 방법인 다중 종자를 제안하였다. 한 개의 종자를 사용할 경우 종자로부터 1개의 단결정만이 성장하지만, 여러 개의 종자를 사용하면 n개의 종자로부터 n개의 단결정이 성장하게 되므로, 상대적으로 짧은 시간에 초전도 결정을 성장시킬 수 있다. 공정시간을 단축시키는 이점 이외에도 다중종자법은 여러 형태의 결정입계를 만들 수 있다는 장점도 가지고 있다.

각 종자에서 성장한 YBCO 결정간에 결정입계가 존재한다. 어떤 경우에는 이 결정입계에 잔류액상이 관찰되며 이것이 입계에서 초전도성을 저하시키는 원인이 된다[4,5]. 따라서 YBCO의 결정입계를 잘 제어해서 입계를 강하게 결합시켜야 한다

본 연구에서는 여러 개의 종자결정을 사용하여 제조한 YBCO 초전도체에서 공정 변수에 따른 초전도체의 자기 부상력과 자기적 특성을 조사하였다.

## II. 실험방법

TSMG 법에 사용된 종자는  $Sm_{1.8}Ba_{2.4}Cu_{3.4}O_x$  (Sm1.8) 단결정이었다.  $Sm_2O_3$ ,  $BaCO_3$ 와 CuO 분말을 혼합하여 Sm1.8 조성으로 합성하였고 분말 혼합체를 하소한 뒤 용융 공정을 거쳐 벌크체를 제조하였다. 용융 공정을 거친 Sm1.8 시편은 여러 개의 단결정으로 구성되어져 있었다. 종자를 얻기 위해 벌크체를 부수었고 작은 조각 중에서 c-축과 수직인 벽면을 갖는 것들을 취해서 종자로 사용하였다. 성형체는 1몰의 Y123와 0.4몰의 Y211을 혼합하여 만든  $Y_{1.8}Ba_{2.4}Cu_{3.4}O_x$  (Y1.8)이었다.

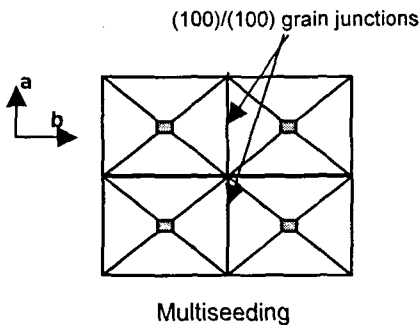


Fig. 1. 여러 개의 종자를 사용한 시편의 모식도

Y1.8 분말 40 g을  $3\text{ cm} \times 3\text{ cm} \times 2\text{ cm}$  몰드를 사용하여 성형하였다. 원치 않은 표면 핵생성을 억제하기 위해 종자를 심는 부분을 제외한 모든 시편 외벽을  $Yb_2O_3$  분말로 코팅하였다[5,6]. (100)/(100) 입계를 만들기 위해 Sm1.8 종자를 1개에서부터 6개까지 Fig. 1과 같이 시편 상부에 배치하였다.

종자들의 c-축 방향이 시편의 상부 표면에 수직하도록 놓았다. 종자를 심은 시편들은 Fig. 2와 같은 열처리 조건으로 용융시켰으며 다시 산소분위기에서  $500\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 50시간동안 열처리하였다.

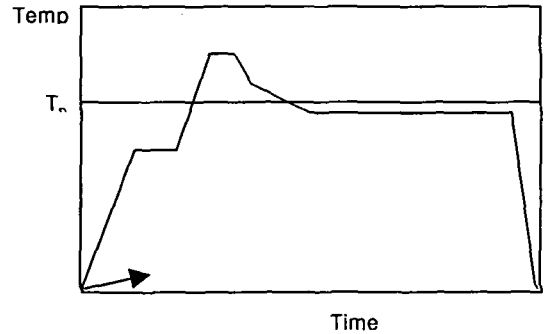


Fig. 2. 용융 열처리 개요도

## III. 결과 및 고찰

### 가. 공정 시간

Fig. 3 (a)-(e)는 종자를 1-6개 사용해서  $985\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 20시간 유지시켜 제조한 시편들의 표면사진으로 Y123결정 영역을 흰선으로 구분하였다. 그림에서 보듯이, 한 개의 종자를 사용한 시편의 결정 영역은 종자 위치에 제한되어 있는 것을 볼 수 있다. 이는  $985\text{ }^\circ\text{C}$  20시간의 유지시간에서 결정성장이 충분하지 못했기 때문이었다. 이에 반해 동일한 조건하에서 여러 개의 종자를 심은 시편의 경우에는 상대적으로 더 넓은 영역에서 Y123결정이 성장하였다.

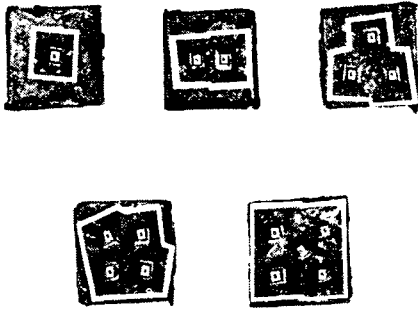


Fig. 3. 985 °C에서 20시간 유지시켜 제조한 YBCO 단결정 초전도체 표면사진

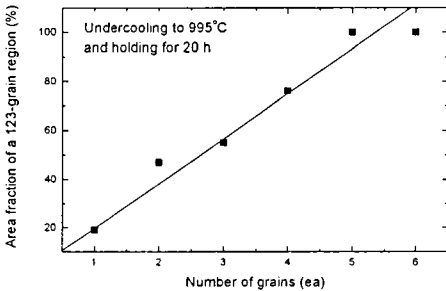


Fig. 4. 종자수에 따른 Y123 결정 영역이 차지하는 면적을

Fig. 4는 Fig. 3의 YBCO 결정성장 영역을 전체상부 표면적으로 나눈 면적비를 나타낸다. Fig. 4에서 알 수 있듯이, Y123 결정영역이 차지하는 면적율은 종자 수가 증가함에 따라 선형적으로 비례한다. 한 개의 종자를 사용한 경우 20 % 정도인 데 반해 5개와 6개의 종자를 심은 시편의 경우 거의 100 % 를 나타내었다. 여러 개의 종자를 심은 시편의 경우 결정 영역의 면적율이 높게 나타난 것은 여러 개의 종자에서 YBCO결정이 동시에 성장했기 때문이다.

#### 나. 종자간 거리에 따른 자기적 성질 및 미세조직 변화

Fig. 5(a)-(e)는 종자 거리를 변화시켜가면서 상부 종자결정성장방법으로 제조한 YBCO 초전도체의 상부 표면사진이다. 모든 시편에서 두 개의 Y123결정들이 두 개의 종자로부터 성장하여 상

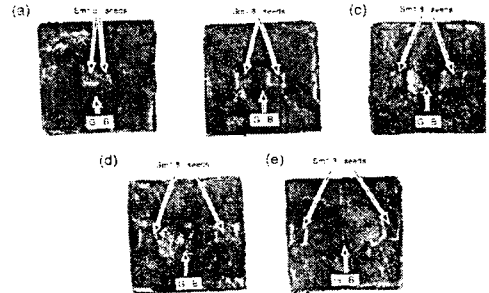


Fig. 5. 다양한 종자 거리를 가진 상부종자결정성장 방법으로 제조한 YBCO 초전도체의 상부 표면 사진

부 표면 전체를 덮고 있다. (100)/(100) 형태의 입계가 상부 표면의 중앙에서 형성되었다. 소결과 용융공정동안 YBCO 성형체의 수축때문에 종자 위치가 처음 위치에서 약간 이동했음을 알 수 있었다. 따라서 생성된 입계 (100)/(100) 방위에서 약간 이탈한 입계가 된다.

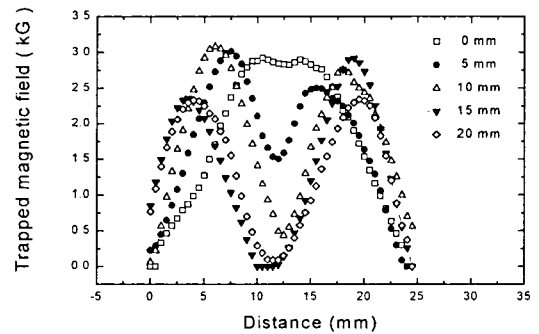


Fig. 6. 입계를 가로지르는 포획자력분포

Fig. 6은 입계를 가로지르며 측정된 각 시료 상부편의 포획자력 값을 나타낸 것이다. 두 종자를 붙여 놓은 경우 ( $d=0$  mm)인 시편에서는 중앙 영역에서 포획 자력이 일정한 값을 나타내었고 그 값은 2800 G였다. 포획자력이 입계에서는 약간 감소하는 경향을 나타내었지만 무시할 정도의 변화였다.  $d>0$  mm인 다른 시편들에서는 두 개의 종자위치에서 최고치를, 입계에서는 변곡점을 나타내었으며  $d=0$  mm에 비해서 포획자력

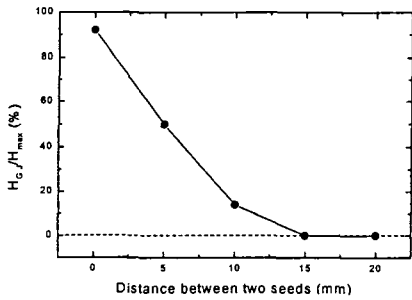


Fig. 7. 종자간 거리에 따른 입계에서의 최대 자력값  
값이 상대적으로 낮다.

Fig. 7은 Fig. 6의 자력분포 곡선에서 입계 자력치를  $d$ 의 함수로 나타낸 그림이다. 이 그림에서 보듯이, 입계에서의 포획자력의 크기는 거리의 함수이다. 거리가 증가할수록 포획자력은 급속히 감소한다.  $d=5$  mm와  $d=10$  mm에서의 자력은  $d=0$  mm 값의 각각 50%와 15%이다. 또한  $d=15$  mm와  $d=20$  mm에서의 자력은 거의 0이었다. 이는 두 종자간의 거리가 증가할수록 형성되는 결정입계의 결합도가 감소하기 때문이다.

Fig. 8(a)-(d)는 77K에서 무자력 냉각법으로 냉각시킨 시편들의 힘-거리간 이력 곡선을 나타낸 것이다.  $d=0$  mm인 시편의 최대 자기부상력( $F_{max}$ )은 39 N인 반면,  $d=5$  mm, 15 mm, 20 mm로 거리가 증가할수록 34 N, 31 N, 27 N로 감소하였다. 거리가 멀어질수록 최대 자기부상력이 감소하는 것은 입계에서 자장이 쉽게 통과하기 때문에 기인한 것이다.

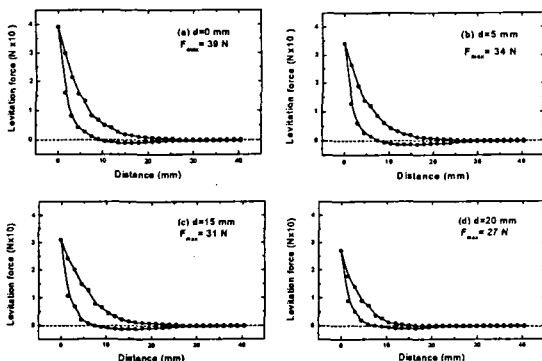


Fig. 8.  $d$  값이 다른 시편들의 힘-거리간 이력 곡선

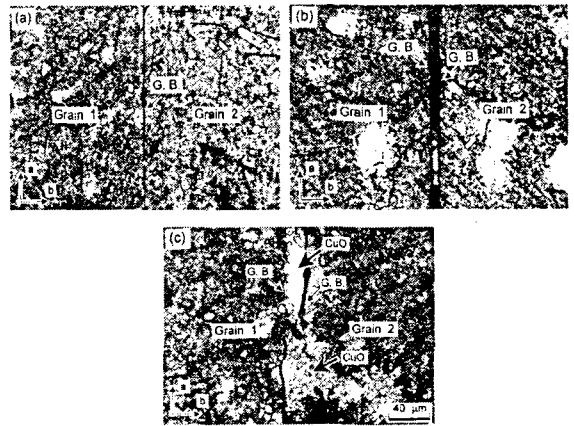


Fig. 9.  $d=0$  mm, 5 mm, 10 mm인 시편의 입계에서의 미세조직

Fig. 9(a)-(c)는  $d=0$  mm, 5 mm, 10 mm인 시편의 입계에서의 미세조직이다. Fig. 9(a)에서 볼 때  $d=0$  mm인 시편에서의 입계는 매우 깨끗하다. 광학 현미경의 배율에서는 입계에서 비초전도성 이차상이 관찰되지 않는다. 입계는 한 개의 저각입계로 되어있다. 반면에  $d>0$  mm인 시편의 입계에서는 비초전도성 이차상이 관찰된다. 이차상은 CuO와 BaCuO<sub>2</sub>로 냉각동안 포정용융(Ba<sub>3</sub>Cu<sub>5</sub>O<sub>8</sub>)으로부터 분리된 것이다. 종자간 거리가 증가할수록 이차상의 양도 증가한다.  $d=10$  mm인 시편의 경우 수백 마이크로미터 크기의 많은 액상들이 입계 주위에서 관찰되었다. 이 그림에 나타내지는 않았지만  $d=15$  mm와  $d=20$  mm인 시편에서는 입계에 더 많은 잔류액상이 존재하였다. 이러한 잔류액상의 존재 때문에 두 결정이 만나는 곳에서는 두 개의 고상-액상계면이 포함된다.

본 실험결과는 종자간 거리  $d$ 를 조절함으로써 입계에서의 잔류액상의 양을 변화시킬 수 있음을 분명하게 보여주고 있다. 반면에  $d$ 가 증가할수록 더 많은 액상들이 결정들 사이의 공간에 포획되어 있다.  $d$ 가 작은 경우에는 결정성장 단계 초기에, 두 개의 Y123 결정들이 액상의 포획이 생기기 전에 서로 부딪치므로 액상이 결정입계로 개재되기 어렵다. 그러나  $d$ 가 크면 Y123 결정들이 서로 부딪치는 데 시간이 많이 걸린다. 두 개의 결정들이 시편의 하부를 향해 자람으로써 가늘고 긴 공간이 만

들어지고 이 공간에 액상이 포획된다[5]. 만약 액상 조성이 123 포정액상 조성이라면 이 공간에 포획된 액상은 포정반응에 의해 쉽게 제거될 수 있다. 왜냐하면 액상과 Y211 입자가 반응하여 Y123 상으로 응고되기 때문이다. 그러나 가끔 여러 가지 이유 때문에 액상조성이 123 tie line 에서 벗어나게 된다[7-9]. 예를 들어 Y211 입자를 미세화하기 위해 Y123 분말에 PtO<sub>2</sub>나 CeO<sub>2</sub>를 첨가하면 Y123의 Ba과 반응하여 바륨화합물을 형성한다[9,10]. 이 Ba 화합물의 형성은 시편의 전체 조성을 123 tie line에서 벗어나게 하여 CuO rich 영역으로 이동시킨다. 본 연구에서 관찰된 입계 잔류액상도 이러한 과정으로 인해 형성된 것 같다.

입계에서 관찰된 잔류액상은 Y123 결정성장면에서의 액상의 젖음각으로 설명할 수 있다. 결정면에 액상이 젖어 있느냐 없느냐는 액상의 젖음각에 의해 결정된다. 포정반응으로 성장하는 Y123결정은 이방성 성장을 하기 때문에 물질이므로 각 계면에서의 젖음각이 서로 다르며 용융액의 젖음정도는 (hkl) 면에서의 계면에너지에 의존한다. 만일 완전 젖음의 경우라면 공간이 없도록 두 개의 종자를 접해놓아 잔류액상의 양을 줄인다 하더라도, 용융액이 입계에서 쉽게 젖게 되므로 입계에서 액상을 제거하기 어려울 것이다. 그러므로 TSMG공정에서의 입계를 강하게 결합시키려면 젖음각이 큰 결정면을 선택하여 접합시켜야 한다.

#### IV. 결 론

다중종자결정법으로 YBCO 초전도체 제조 시 공정 변수에 따른 물성 변화를 조사하였고, 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 다중종자법이 YBCO 초전도체 제조시간을 줄일 수 있다는 것을 확인하였다.
2. 두 개의 종자간 거리를 변화시킴으로서 입계에서의 포획자력과 자기부상력이 종자간 거리에 의존함을 알 수 있었다. 종자간 거리가 매우 가까웠을 때 입계에서의 포획자력이 큰 값을 나타내었고 멀어질수록 값이 낮아졌다.
3. 결정입계에서의 자기적 특성은 결정입계에 위치한 액상에 의해 좌우된다. 결정입계에 존재한 액상은 계면에서의 젖음각, 조성, Y123 결정 성장 거동으로 설명이 가능하였다.

#### 참고문헌

- [1] M. Morita, S. Takebayashi, M. Tanaka, K. Kimura, K. Miyamoto, K. Sawano, Adv. Supercond. III 733 1991
- [2] R. L. Meng, L. Gao, P. Gautier-Picard, D. Ramirez, Y. Y. Sun and C. W. Chu, Physica C 232 (1994) 337.
- [3] W. Lo, D. A. Cardwell, C. D. Dewhurst and S.-L. Dung, J. Mater. Res. 11 (1996) 786.
- [4] P. Schazle, G. Gbbs, G. Stoer, G. Fuchs and D. Schler, Supercond. Sci. Technol. 12 (1999) 69
- [5] Y. A. Jee, C.-J. Kim, T.-H. Sung and G.-W. Hong, Supercond. Sci. Technol. 13 (2000) 195
- [6] C.-J. Kim, H.-J. Kim, Y. A. Jee, G.-W. Hong, J.-H. Joo, S.-C. Han, Y.-H. Han, T.-H. Sung, and S.-J. Kim, Submitted to Physica C
- [7] T.L. Aselage, Physica C 233 (1994) 292.
- [8] C.-J. Kim, K.-B. Kim, I.-H. Kook and G.-W. Hong, Physica C 255 (1995) 95.
- [9] C.-J. Kim, K.-B. Kim, H.-W. Park, T.-H. Sung, I.-H. Kuk and G.-W. Hong, Supercond. Sci. Technol. 9 (1996) 76.
- [10] R. Miletich, M. Murakami, A. Preisinger and H.W. Weber, Physica C 209 (1993) 415.