

# 용융 응고법으로 제조된 YBCO초전도체에서 twin structure가 산소어닐링에 미치는 영향

홍인기, 황현석, 한영희\*, 성태현\*, 노광수

305-701, 대전광역시 유성구 구성동 한국과학기술원 재료공학과 전자 및 광학재료 연구실  
305-380, 대전광역시 유성구 문지동 103-16 한국전력공사 전력연구원 전력계통연구실\*

## The effects of oxygen annealing on the twin structure in the melt textured YBCO superconductors

Inki Hong, Hyunsuk Hwang, Young-Hee Han\*, Tae-Hyun Sung\*, and Kwangsoo No

373-1, KuSung-dong, YuSung-gu, TaeJon, Korea 305-701,  
Electronic and Optical Materials Laboratory, Dep. of Mat. Sci. & Eng.,  
Korea Advanced Institute of Science and Technology

\*Korea Electric Power Research Institute

ink@kaist.ac.kr

**Abstract** - Melt textured YBCO superconductors were fabricated by the top seeding method using  $\text{Sm}_{1.8}(\text{Sm}_{1.8}\text{Ba}_{2.4}\text{Cu}_{3.4}\text{O}_{7-\text{Y}})$  seed. We investigated the twin structures using the optical microscope, SEM and TEM. The twin structures formed during the tetragonal to orthorhombic transition which occurred at 450°C in sample oxygen annealing. The twin structures were clearly observed by SEM due to the chemical etching effects. The lengths of twin structures were increased as the oxygenation heat treatment time increased from 1hr to 10hr. We investigated twin structure by TEM. The twin spaces were considered to be related to the oxygen contents. The results suggested a oxygen diffusion model for the formation of the twin lengths.

Keywords: twin structure, oxygen annealing, melt textured

Y211의 존재에 따라서 작아지며 광학현미경의 배율로는 확인하기 어렵다.[1] 이러한 twin spacing은 tetragonal phase에서 orthorhombic phase로 상전이하는 산소확산 공정의 annealing temperature와 time을 변화시킴으로써 그 제어가 가능하다고 볼 수 있다.[2] A. E. Carrillo 등에 의하면 120시간 450°C에서 산소 열처리 할 경우 ab-plane에 평행한 방향으로 micro cracks이 생성되며 수직인 방향으로 twin구조가 나타나는데 간격은 5000-10000Å이고 chemical etching effect에 의해서 SEM으로 관찰가능하다고 보고 하였다.[3]

따라서 본 연구는 산소열처리과정에서 oxygen이 확산되는 양에 따라 twin structure의 간격이 변한다는 가정에서 수행하였다. Fig.2에서 보는 바와 같이 Y축은 산소의 함유량을 의미하고 X축은 산소가 확산된 시편의 깊이를 의미한다. 따라서 실험은 산소가 확산된 시편의 일정한 깊이에서 나타나는 twin structure를 확인하고 그 간격을 측정하여 산소함유량과 twin length와의 관계를 확산이론에 적용시켜 보았다.

### 1. 서 론

YBCO산화물을 소결한 후 생성된 상에 초전도성을 부여하기 위해서는 산소분위기에서 열처리가 필요하다. 왜냐하면 800°C이상의 고온에서는 Y123상의 결정구조가 비초전도체인 tetragonal phase(T)인데 비하여 400°C부터 500°C범위에서 산소열처리할 경우 초전도상인 orthorhombic phase(O)로 상전이 하기 때문이다.

산소분위기에서 산소원자들이 결정내로 확산하면 T-O transition하여 Fig.1에서와 같이 twin structure가 발달하게 된다.

YBCO초전도체에서 twin structure존재를 보면 grains이 어떤 방향으로 배향되었는지 확인할 수 있다.[1] twin structure의 크기는

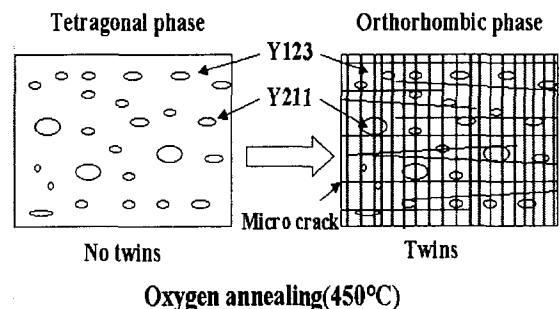


Fig. 1. Model of the formation of the twin structure [4]

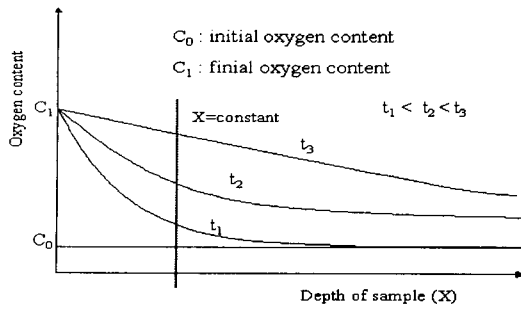


Fig. 2. Oxygen amount along the depth of YBCO pellet [5]

## 2. 본 론

### 2.1 실험방법

YBCO bulk 초전도체 시편제조에 사용된 분말은  $Y_{1.8}Ba_{2.4}Cu_{3.4}O_{7-y}$ (Y1.8)로 Y123:Y211의 몰 비를 1:0.4로 혼합하여 제조된 Superconductive (Components, Inc 사<미>에서 제조)을 사용하였다. Y211은 입계전류밀도를 증가시키는 pinning center의 역할을 하도록 첨가하였으며 약 0.5 %의  $CeO_2$  분말을 첨가하여 Y211의 입자성장을 억제시키고 균일하게 분포하게 하였다. 이 시료를  $1000kgf/cm^2$ 의 압력으로 성형한 후 성형밀도의 불균일도를 최소화시키기 위하여 2차적으로  $2000kgf/cm^2$ 의 압력으로 CIP를 하였다.

$Sm_{1.8}Ba_{2.4}Cu_{3.4}O_{7-y}$ (Sm1.8)을  $2 \times 2 \times 1mm^3$  크기로 잘라서 종자로 사용하여 YBCO pellet 위에 놓고 용융 응고법으로 성장시켰다. 제조된 YBCO 단결정체를  $2 \times 2 \times 1mm^3$  크기로 잘라서 시편의 표면부분을 사용하였다. 실험조건은 온도를 고정( $450^\circ C$ )시키고 열처리 시간을 1, 3, 7, 10시간으로 하여 산소확산에 의한 초전도특성을 갖게 하였다. 그리고 시료표면을 polishing한 후 표면을 chemical etching해서 SEM관찰을 하였다. 초전도체의 미세구조는 TEM을 이용하여 분석하였다.

### 2.2 산소열처리에 따른 twin structure의 발생

Twin structure는  $450^\circ C$  산소 열처리시 산소확산에 의해서 정방정상에서 사방정상으로 전이하는 과정 중에 나타난다고 알려져 있다. 본 실험에서는 10 시간 산소 열처리한 TEM 시편에서 <001> 방향으로 SADP를 얻었을 때 {110}면 으로 twin structure을 확인하였다 (fig. 3). 이것은 TEM시편의 ab면 방향으로 SADP를 보면, 001 정대축 방향을 기준으로 100면과 010면이  $2^\circ$ 의 tilting이 발생하여 {110}면으로 twin이 발생하였다. 그리고 각각의 twin의 간격변화를 관찰한 결과는 10시간 열처리한 시편이  $0.025\mu m$ 에서  $0.058\mu m$ 의 범위를 가지며 이 결과를 바탕으로 하여 twin의 생성을 유추할 수 있다. twin의 생성은 산소확산에 의한 격자 상수의 변화로 약  $2^\circ$ tilting되어 형성되는 {110}면으로 twin을 형성한다. 이것은 격자

상수의 변화가 원인이 되어 twin이 나타나기 때문에 산소열처리 시간에 의존하여 twin 간격의 변화가 나타난다고 볼 수 있다.



(a)

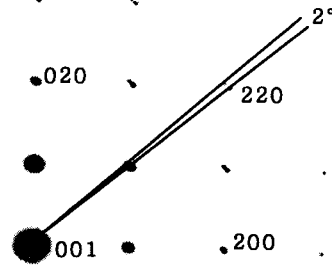


Fig. 3. (a) TEM(transmission electron microscope) bright field image of orthorhombic  $YBaCuO_{6.92}$  which was annealed by oxygen during 10 hour, and (b) (001) diffraction pattern

### 2.3 twin structure와 산소확산과의 관계

SEM관찰을 위해서  $2 \times 2 \times 1mm^3$  크기로 잘라낸 각각의 시편에 대하여 산소열처리를 하여 표면부분을 관찰하였다. 그리고 twin에 수직 방향으로 선을 그어 간격을 계산 하였다. 1시간 열처리한 시편의 경우 twin 간격이  $0.1111\mu m$ 에서  $0.15385\mu m$  범위를 가지고 이것의 값을 계산해보면  $0.1286 \sim 0.0126\mu m$ 값을 갖는다 (fig.4).

3시간 산소 열처리한 시편의 경우 twin 간격이  $0.07408\mu m$ 에서  $0.08000\mu m$ 범위의 값을 가지고 평균값을 계산해보면  $0.0776 \sim 0.0026\mu m$ 값을 갖는다(fig.4). 7시간 산소 열처리한 시편은 twin 간격이  $0.07407\mu m$ 에서  $0.09524\mu m$ 범위의 값을 갖고 그 값들의 평균값을 계산해보면  $0.0819 \sim 0.0098\mu m$ 값을 갖는다(fig.4). 10시간 산소 열처리한 시편은 twin 간격이  $0.05882\mu m$ 에서  $0.07407\mu m$ 범위의 값을 가지고 평균값을 계산해보면  $0.0640 \sim 0.0045\mu m$ 값을 갖는다(fig.4). 이 결과를 그래프로 그려보면 fig.5와 같은 모양의 값을 얻을 수 있다. 이것은 산소확산에 의한 영향으로 twin의 간격이 변한 것으로 생각된다.

### 3. 결 론

용융 응고법으로 성장시킨 YBCO단결정의 미세구조를 관찰해본 결과 tetragonal상에서 orthorhombic 상으로 상전이하는 과정 중에 생성되는 cracks은 c축에 수직인 방향으로 형성되며 c축에 평행한 방향으로 twin구조가 나타났다. 시편의 표면을 같은 깊이로 polishing 하여 twin의 간격을 조사한 결과 c축을 중심으로 twin 구조가 tilting한 값과 일치하지 않았다. 따라서 polishing 과정 중에 시편을 기울여서 polishing 해서 발생하는 twin 간격의 차이로 보기에는 측정치 값이 너무도 큰 차이가 났다. 그러므로, Twin의 생성은 산소 열처리 과정 중에 나타나는 효과이므로 이것이 산소확산과 영향이 있을 것이라고 생각된다.

본 연구는 21세기프론티어 연구개발사업인 차세대초전도응용기술개발 사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

### [참 고 문 헌]

- [1] Masato Murakami, Melt processed hightemperature superconductors, World Scientific, p.23, 1992
- [2] So-Jung Kim, "A study on the Microstructure and Electrical Properties of RE 3+ - doped High Tc composite Superconductors", KAIST PhD. Thesis, p.91, (1999)
- [3] A.E. Carrillo, T. Puig, J. Plain, J. Figueras, X. Obradors, "Y2BaCuO5-free melt textured YBa2Cu3O7: a search for the reference sample", Physica C. 336, p213-226, 2000
- [4] Chan-Joong Kim, Ki-Baik Kim, Hai-Woong Park, Tae-Hyun Sung, Il-Hyun Kuk and Gye-Won Hong, "Microstructure of melt-textured Y-Ba- Cu-O oxides with CeO2 addition and the formation mechanism of the Ba-Cu-O platelet structure", Supercond. Sci. Technol. 9, p76-87, 1995
- [5] Craig R. Barrett, William D. Nix, Alan S. Tetelman, "The principles of engineering materials", PRENTICE-HALL, INC, Englewood Cliffs, New Jersey, p157, 1973

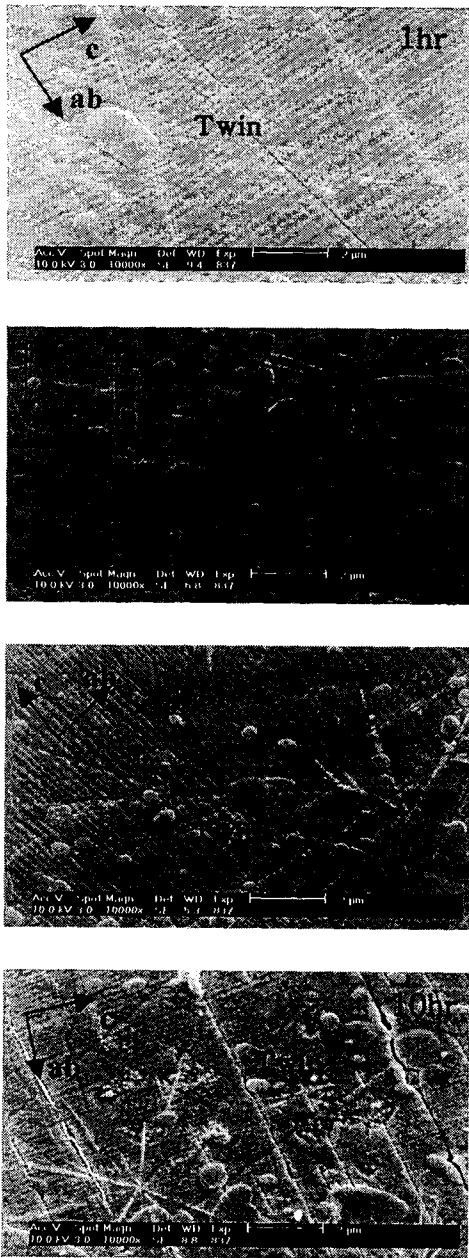


Fig. 4. Surface images of sample annealed by oxygen during 1, 3, 7, 10 hours.

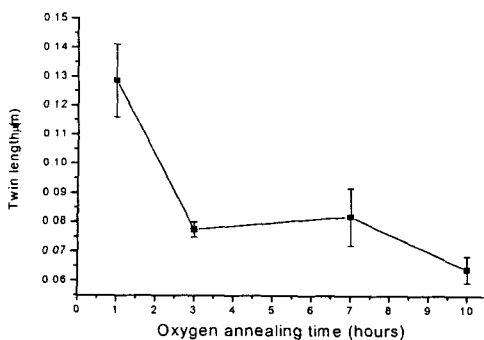


Fig. 5. Relationship between twin length and oxygen annealing time