

## YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> 초전도 단결정 성장

정 광 철 · 오 근 호 · 최 종 건

한양대 무기재료공학과

(1989년 11월 2일 접수)

### Crystal Growth of Superconducting YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> Single Crystals

K.C. Chung, K.K. Orr and J.K. Choi

Dept of Inorganic Materials Engineering, Hanyang Univ.

(Received November 2, 1989)

#### 요 약

화학 양론적인 조성 123에 BaCuO<sub>2</sub>를 flux 로 사용하여 1250°C에서 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> 단결정을 성장시켰다. 이 결정은 XRD와 EDAX, 광학현미경으로 관찰하였다. YBCO 결정은 CuO의 환원과 도가니내의 온도구배로 인해 형성된 cavity 내에서 성장하였다. 관찰한 결정은 c-축에 수직인 면을 갖는 판상이었으며, 표면에서는 flux에서 성장한 결정에서 나타나는 growth ledge와 growth spiral patterns이 관찰되었다.

#### ABSTRACT

Single crystals of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> have been grown in BaCuO<sub>2</sub> flux at temperature of 1250°C and examined using XRD, EDAX and light microscopy. The YBCO crystals were grown in a cavity which was formed by the reduction of CuO and became large by the directional solidification in the crucible. The observed crystal growth habit is square planar with the c-axis normal to the plane. The surface morphology of grown crystals were growth ledges and growth spiral patterns on a (001) face.

#### 1. 서 론

1986년 Bednorz와 Muller<sup>1)</sup>에 의해 La-Ba-CuO 산화물계 (임계온도-30K)가 발견된 이래 1987년에는 Wu<sup>2)</sup> 등에 의해 Y-Ba-Cu-Oxide 계 (임계온도-90K)가 발견되었으며, Cava<sup>3)</sup> 등에 의해 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>("YBCO") 초전도상이 규명되었다. 또한, 이러한 고온 초전도체의 발견은 상온 초전도체에 대한 가능성을 크게 함으로서 110K의 Bi계 화합물<sup>4)</sup>과 125K의 Tl계 화합물<sup>5)</sup>의 발견에 이르고 있다.

대부분의 초전도체에 관한 연구는 다결정에 대해서 수행되고 있으나 결정화학의 물리적 현상 등을 해석하고 이해하기 위해서는 단결정의 준비가 필수 불가결하며, 응용면에서 또한 금속 초전도체가 가지는 임계전류밀도(J<sub>c</sub>)에 비해 일반 소결 세라믹 초전도체가 못미치기 때문에 이를 극복하기 위해서 단결정, 박막, 후막 그리고 textured materials의 연구가 진행되고 있다.

단결정 분야에서는 초전도 단결정을 얻기 위해서 용기법(flux method) 그리고 부유대역용융법(floating zone method)<sup>6)</sup> 등에 의한 연구가 활발히 진행되고 있다.

본 연구에서는 peritectic melting 양상을 보이는 YBCO 단결정을 성장시키기 위해서 용제법을 이용해서 YBCO 단결정 성장을 시도하였다. 용제법에 의해 YBCO 단결정을 성장시킬 때에는 melt와 도가니와의 반응에 따른 도가니 선택, 그리고 melt에서 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>상과 평형을 이루게 될 flux의 선택 등 여러 문제가 야기된다<sup>7-12)</sup>. Y-Ba-Cu-Oxide 계의 melt는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>나 Pt도가니와의 반응이 보고되어 있으며, 반면에 MgO, Au, SrTiO<sub>3</sub> 도가니는 이 melt에 대하여 안정하다고 보고하고 있다. 그러나, 반응이 있더라도 저온에서 실험을 수행한다면 반응을 억제시킬 수 있기 때문에, YBCO 결정과 평형을 이루는 한편 용융점을 낮추어 주는 flux의 연구가 진행되었다. Scheel<sup>9)</sup>은 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 PbO, borate, fluoride flux, excess BaO, CuO 중 화학양론적인 YBCO의 조성보다 BaO와 CuO가 많은 것이 YBCO 단결정을 성장시키기에 적합하다고 하였으며 Laudise<sup>7)</sup>는 상평형도의 고찰을 통해 stoichiometric 한 1:2:3 조성보다 CuO가 많은 조성영역에서 YBCO 상이 melt와 평형을 이룸을 분석하여 flux로서 CuO와 BaO-CuO를 선택하여 결정을 성장시켰다. 또한 Balestrino<sup>8)</sup>는 BaO와 CuO가 eutectic composition (28:72 mol%)를 갖는 flux를 사용하여 결정을 성장시켰다. 이와 함께 용제법으로 YBCO 결정을 성장시킬 때 형성되는 cavity와 cavity 내에서의 YBCO 결정성장 현상에 대해 Ciszek<sup>13)</sup>는 cavity의 형성을 melt에서의 화학반응(CuO의 환원)에 의해 O<sub>2</sub> bubble로부터 생겨났다고 추측하고 있으며, Yoshida<sup>11)</sup> 또한 CuO가 환원되면서 half-melted bulk에 O<sub>2</sub> gas가 침입되어 형성 되었다고 가정하고 있다.

본 연구에서는 용융점을 낮추어 주는 한편 여타물질이 YBCO 단결정에 impurity로 작용하는 것을 배제하기 위하여 flux로써 BaO-CuO가 1:1인 조성으로 YBCO 결정을 성장시키려고 시도하였으며, CuO의 환원에 의한 O<sub>2</sub> gas의 거동과 온도구배가 cavity형성에 미치는 영향을 실험, 고찰하였다.

2. 실험과정

출발원료로 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(NYC Ltd., 순도 99.97%), BaCO<sub>3</sub>(S. P. C. Co. Ltd., 순도 99.5%), CuO(S. P. C. Co. Ltd., 순도 99.5%)를 사용하였다. 본 연구에서는 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>가 congruent melting을 하지 않으므로 Laudise<sup>7)</sup>

와 Roth<sup>14,15)</sup>가 발표한 상평형도를 이용하여 melt에서 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>상과 평형을 이루는 excess BaO, CuO를 flux로 한 조성을 택하였다. 화학양론적인 1:2:3 조성에 BaCuO<sub>2</sub>를 40mol% 첨가하였다. 택한 조성은 Fig.1에 나타내었다. 물비에 따라 위 세 원료를 정확히 평량한 후 우레탄블의 첨가와 ethanol을 분산제로 하여 24시간 습식 혼합하여 건조시켰다. 건조시킨 분말은 알루미늄 도가니에 충전시켜 대기분위기에서 850°C로 하소시켰다. 이 과정은 X-선 회절분석으로 미 반응의 carbonates가 나타나지 않을 때까지 반복하였다. 이 하소된 것을 마노유발에서 분쇄하여 순도가 99.8%인 1.75inch 크기의 알루미늄 도가니에 약 100g을 충전시켜 분위기를 사용하지 않은 Fig 2의 로내에 정착하였다.

로의 측면에는 관찰구를 만들어 실험동안 일어나는 도가니 안에서의 현상을 관찰하였으며, 도가니는 내화 단열

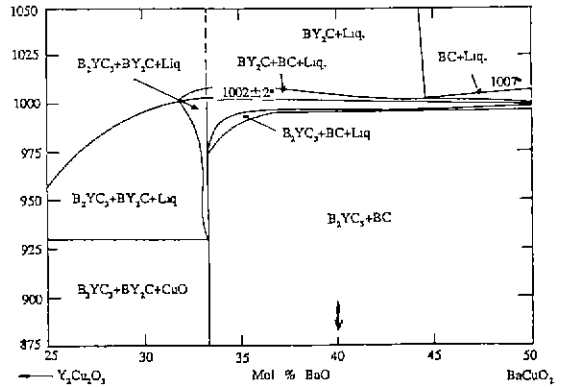


Fig.1. The temperature composition profile Y<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-BaCuO<sub>2</sub> (14).

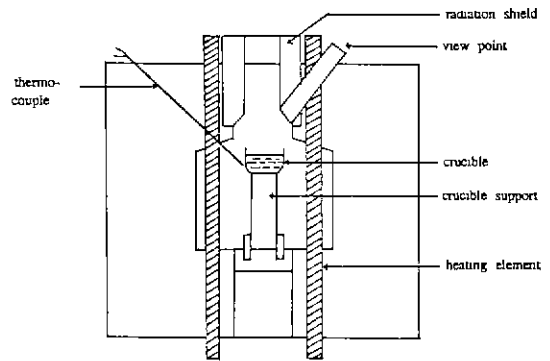


Fig.2. The schematic diagram of furnace.

제 위에 위치시켰다 온도제어는 B-type (Pt/30Rh-Pt/6Rh) 열전쌍을 사용한 Eurotherm 사의 온도제어기를 사용하여 0.1°C의 속도까지 정확히 제어하여 실험을 행하였다. 1000°C까지는 5°C/min의 속도로 가열하였다. 이 온도에서 분말은 소결되어 30-40%의 부피 수축이 일어났다. 다음 1200-1250°C까지 0.3-3°C/min 속도로 용융시켰다. 용융이 진행된 1시간 후부터 gas bubble이 생겨나 형성된 melt를 요동시켰다. 이 gas bubble은 온도 상승 속도가 빨라질수록 많이 생겨났으며 0.3°C/min로 용융시켰을 때는 용융초기에만 gas bubble이 발생되었으며 그 후 거의 gas bubble 없이 용융이 되었다. 완전히 용융시킨 후, 용융상태를 1시간 유지시킨 후 로빙을 시켜 melt를 결정화시켰다. 결정화는 도가니 벽면으로부터 중심으로 진행되었다. 이때 도가니에 존재하는 온도구배는 Fig. 3에 나타냈 듯이 수평적으로는 내부가 도가니에서보다 상대적으로 온도가 높았으며, 수직적으로는 아래쪽으로 갈수록 온도가 높은 온도구배가 형성돼 있었다.

결정화된 것은 Laudise<sup>®</sup> 등이 여러 solvent 물 이용하여 YBCO에 대한 반응성을 실험한 결과 모두 다 YBCO 결정을 분해시키므로 flux로부터 YBCO 결정을 분리할 수 없었다고 보고하였다. 본 연구에서도 위의 solvents를 이용하여 예비실험을 행하였으나 YBCO 결정만을 분리할 수 없었기 때문에 기계적으로 도가니로부터 solidified melt를 분리해 내었다. 고화된 부분과 도가니 밀면 또는 벽면 사이에는 cavity가 형성돼 있었으며 전자의 경우는 용융될 때까지 0.3°C/min 속도로 가열하였을 때였으며 후자는 3°C/min 속도로 가열하였을 때이다.

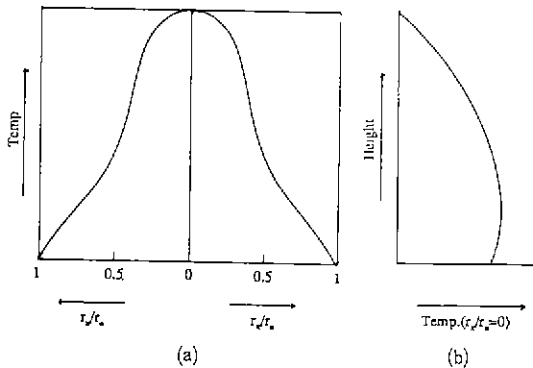


Fig. 3. The temperature gradient across crucible on cooling  
(a) horizontal, (b) vertical

Solidified melt에 대해 EDAX(Energy Dispersive Analysis)와 XRD(Cu target, Ni filter, 출력 30kV, 20 mA, scanning speed 4°/min)를 통해 조성 분포와 상의 분포를 분석하였으며, cavity내의 판상결정에 대해서는 XRD와 광학현미경을 이용하여 상과 surface morphology를 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

분말을 용융시킬 때 melt에서는 기포가 형성되어 melt 표면에서 휘발되었다. 이 gas는 CuO가 Cu<sub>2</sub>O로 환원되면서 발생하는 것으로 사료된다. 이것은 분말을 준비할 때 충분히 하소해 줌으로서 gas 성분이 될 수 있는 BaCO<sub>3</sub>의 CO<sub>2</sub>를 제거시켜주었기 때문이다. 1000°C에서 용융될 때까지 3°C/min의 속도로 가열할 때 O<sub>2</sub> bubble은 도가니 벽면과 소결체 사이에서 심하게 발생되었으며 이 심한 요동으로 melt가 도가니 벽면을 타고 올라가 밖으로 흘러내렸다. 그 결과 melt surface에 판상의 결정이 성장되었다. 이 같은 현상에 의한 결정성장을 Keester<sup>(15)</sup>는 "flux wicking process"라고 설명하고 있다. 이때에 cavity는 도가니 벽면과 밀면에 형성되었다. 0.3°C/min의 속도로 가열했을 때는 O<sub>2</sub> bubble은 용융초기에만 발생되었을 뿐 심하게 발생하지 않았다. 이때의 cavity는 도가니 밀면에만 형성되어 있었다. 이 두 경우 모두 cavity 내에는 판상

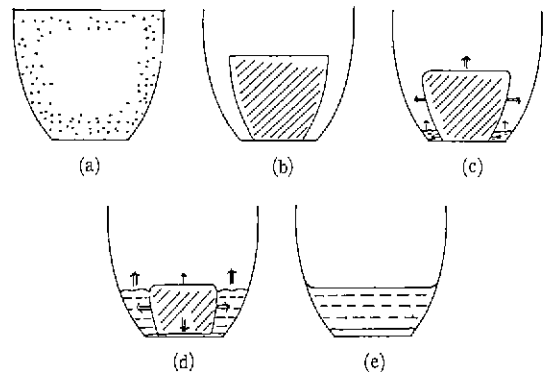


Fig. 4. The schematic model of formation of cavity.  
(a) charging powder in crucible, (b) shrinkage of powder, (c) reduction of CuO to Cu<sub>2</sub>O evolution of O<sub>2</sub> gas and beginning to melt, (d) half-melted bulk with trapped O<sub>2</sub> gas, (e) perfect melt with cavity.  
(→ : O<sub>2</sub> flow)

과 침상의 결정이 intergrowth 되어 있었다.

이 용융되는 과정에서 일어나는 O<sub>2</sub> gas 에 의한 cavity 형성을 도식적으로 model 을 제시하면 Fig 4와 같다. 도가니에 충전시킨 분말은 소결되어 (b)와 같이 수축되며, 수축 후 도가니 밀면으로 부터 용융되기 시작한다. CuO 는 약 1050°C 이상에서 부터 환원되므로 O<sub>2</sub> gas 는 발생되기 시작한다. 발생한 O<sub>2</sub> gas 의 분압 Po<sub>2</sub>가 melt 가 적은 초기에는 melt 의 압력보다 크기 때문에 melt 를 통과해서 휘발될 수 있으나(c), 계속 용융이 진행되어 melt 의 양이 많아지면 Po<sub>2</sub> 값은 melt 의 증을 빠져나갈 만큼 충분한 값이 되지 못하여 도가니 밀면에 O<sub>2</sub> gas 가 함입되어 마칩내는 (e)와 같이 cavity 가 형성된다.

고화된 부분을 Fig.5에서와 같이 수직형단면으로 절단하여 각 부분에 대하여 EDAX 분석을 행한 결과 Table 1 과 같은 결과를 얻었다. 이와 같은 수직적, 수평적 조성 변화를 Bykov<sup>16)</sup>는 partial reversibility of the CuO reduction 과 도가니 물질의 용해에 의해서 야기된다고 설명하고 있다. 또한 이것은 성장실험의 결과가 온도에 의존하기 때문에 함께 결정화 되는 상의 비율과 성장된 결정에서의 조성변화는 자명하다고 설명하고 있다. Fig.5에 대하여 조성변화를 나타낸 Table 1과 도가니내에 존재하는 온도기울기를 비교, 고찰하여 볼 때 물론 앞에 기술한 사항들에 의하여 조성변화가 일어날 수도 있겠지만 그보다 본 실험에서는 융점이 높은 원소들인 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>과 BaO 가 온도기울기를 따라 열역학적으로 안정한 도가니 가에로 이동함을 Table 의 E<sub>1</sub>과 E<sub>4</sub> 그리고 E<sub>2</sub>, E<sub>6</sub>를 통하여 알 수 있었다.

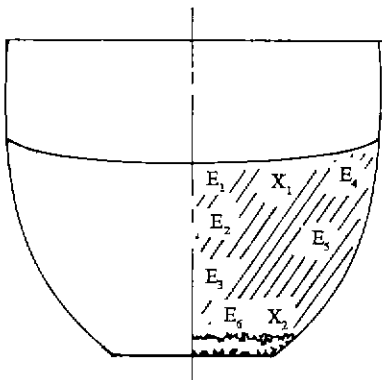


Fig.5. The schematic diagram of cross-section.  
E<sub>1,2,3,4,5,6</sub> denote analyzed portion, X<sub>1,2</sub> denote X-ray diffraction analyzed portion.

또한 Fig.3의 수직적 온도기울기가 수평적 온도기울기를 도가니 밀면으로 갈수록 온도기울기를 감소시켜 줌으로써 수평적 온도기울기의 변화율은 표면에서보다 훨씬 감소하여 각 원소들은 열역학적으로 안정하게 되어 출발 조성과 거의 같으나 CuO 의 성분이 다소 감소된 물비를 확인할 수 있었다. 또한 Fig.5의 X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> 그리고 cavity 내의 판상결정에 대하여 X-선 회절분석을 행한 결과 Fig. 6 그리고 7, 8에서와 같은 결과를 얻었다. Fig.5에서의 XRD pattern 에서와 같이 도가니 표면부근에서는 Y<sub>2</sub> BaCuO<sub>4</sub>(211)과 flux 가 분석되었으며, Fig.6의 XRD pattern 은 밀면에서 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> (123)와 flux 가 존재함을 나타내고 있다. Fig.8은 cavity 내에서 성장한 판상 결정에 대한 XRD pattern 으로서 YBCO 단결정이 (001) 면으로 성장하였음을 나타내고 있다. 이것은 Fig.1의 상평도에서 보듯이 온도기 낮아짐에 따라 melt 로 부터 211 상이 결정화 되고 다음에 211, 123, BaCuO<sub>2</sub>가 결정화 되고 마지막으로 123와 BaCuO<sub>2</sub>, CuO 가 결정화 됨을 알 수

Table 1. The EDS Analysis of Selected Portions.

Selected portion	ELMT	ZAF	% ELMT	ATOM. %		% OXIDE
1	Y	0.592	3.110	1.685	Y 203	3.949
	Ba	0.941	31.589	11.081	Ba101	35.270
	Cu	0.971	48.554	36.813	Cu101	60.781
	O	0.000	16.746	50.421		
2	Y	0.591	1.679	0.934	Y 203	2.132
	Ba	0.947	35.962	12.949	Ba101	40.151
	Cu	0.974	46.107	35.884	Cu101	57.717
	O	0.000	16.253	50.233		
3	Y	0.594	2.102	1.195	Y 203	2.669
	Ba	0.951	39.042	14.365	Ba101	43.591
	Cu	0.977	42.930	34.142	Cu101	53.740
	O	0.000	15.926	50.299		
4	Y	0.616	5.322	3.333	Y 203	6.758
	Ba	0.964	51.681	20.954	Ba101	57.701
	Cu	0.993	28.391	24.880	Cu101	35.540
	O	0.000	14.606	50.833		
5	Y	0.620	9.417	5.465	Y 203	11.959
	Ba	0.943	40.011	15.033	Ba101	44.672
	Cu	0.982	34.645	28.136	Cu101	43.369
	O	0.000	15.927	51.366		
6	Y	0.612	8.063	4.566	Y 203	10.239
	Ba	0.941	36.837	13.505	Ba101	41.128
	Cu	0.978	38.850	30.787	Cu101	48.632
	O	0.000	16.251	51.142		

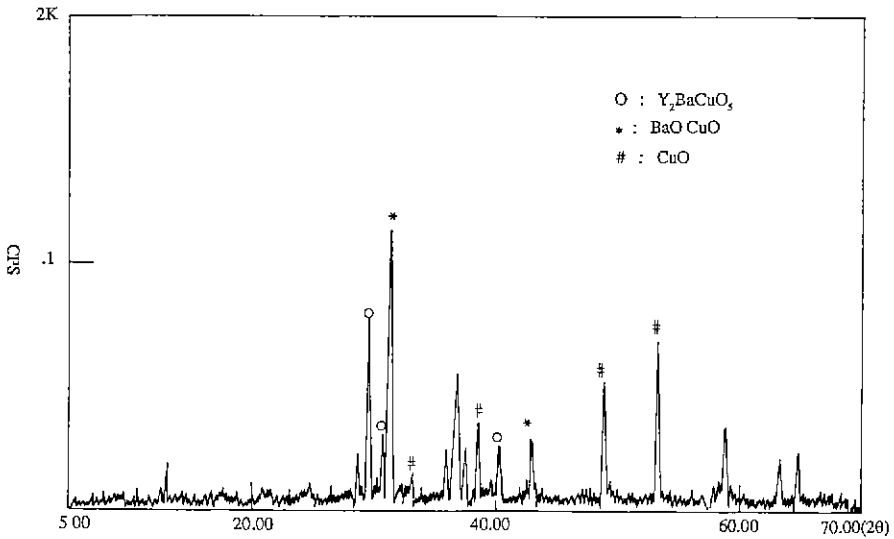


Fig. 6. The X-ray diffraction patterns of  $X_1$  in Fig. 5.

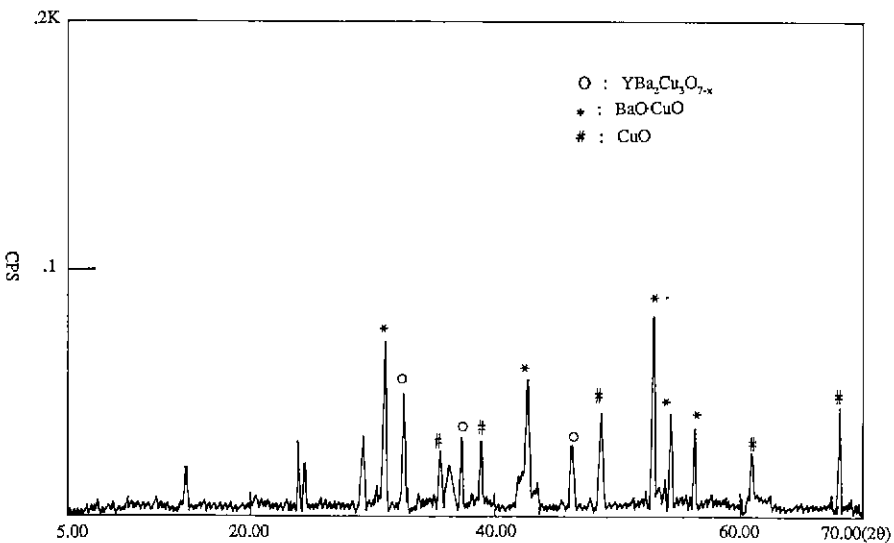


Fig. 7. The X-ray diffraction patterns of  $X_2$  in Fig. 5.

있다. 그러므로, 냉각될 때 도가니 내부에 형성되어 있는 Fig.3의 온도분포에 의해 X-선 회절분석의 결과와 같이 solidified melt의 윗 부분에서 211상이 석출하게 되고 cavity 윗 부분에서 123상과  $BaCuO_2$ , CuO가 결정화되었다. 또한, cavity 내에서는 위 세가지 상과 melt가 평형을 이루면서 123결정과  $BaCuO_2$  결정이 성장한 것으로 사료된다. 반면 이러한 온도구배에 의한 결정화의 일방향성

은 응축 일방향성을 야기시켜 cavity의 크기를  $O_2$  gas에 의한 부피보다 증대시켜 준다고 생각한다.

판상 YBCO 단결정을 광학 현미경 (Olympus Co., Ltd.)으로 surface morphology를 관찰한 결과 Fig.9의 (a)와 (b)를 관찰할 수 있었다. (a)는 관찰한 (b)보다 작은 결정에서 관찰할 수 있는 growth ledge patterns을 나타내고 있으며 관찰한 판상결정 중 25% 정도가 이러한 형

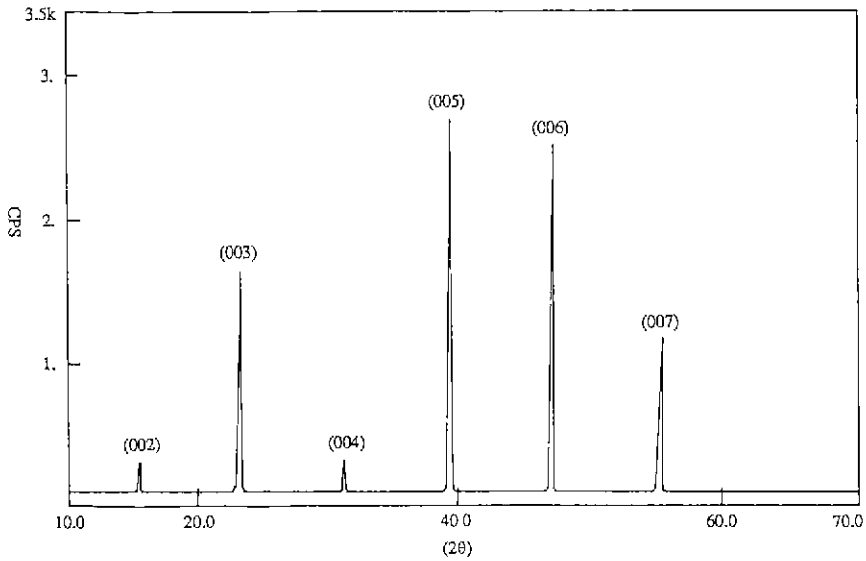
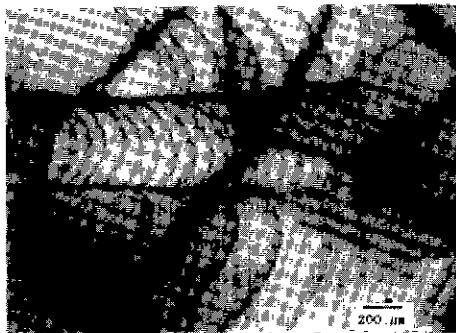
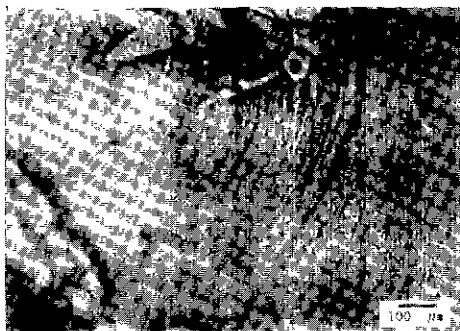


Fig 8 The X-ray diffraction patterns of platelet YBCO single crystal.



(a)



(b)

Fig.9. Optical microscope photographs of as-grown plates.

(a) ledge growth patterns, (b) spiral growth patterns with fourfold symmetry.

태를 갖고 있었다 (b)는 크기가 보통 3×4mm<sup>2</sup> 정도인 판상결정의 표면에서 볼 수 있는 growth spirals을 나타내고 있다. 이 spirals은 screw dislocation에 의해 생성되며 분명하게 fourfold symmetry로 발전했음을 보여주고 있다. Frank<sup>18)</sup>는 (b)에서 보듯이 polygonal growth habit은 액상으로 부터 성장된 결정에서만 일반적으로 나타난다고 하고 있다. 이러한 모든 결정들이 cavity에서 발견되었기 때문에 냉각시 flux는 YBCO가 결정화될 때 분리되는 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

화학양론적으로 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO, CuO가 1.2·3인 조성에 BaO : CuO가 1 : 1인 용체를 123에 대해 40mol% 첨가시켜 실험을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 드가니에서 cavity는 Cu<sub>2</sub>O+O로 환원되는 과정에서 발생하는 산소 gas가 melt내에 침입되어 형성되며, melt가 결정화될 때 온도 구배에 의한 결정화의 일방향성은 응축일방향성을 야기시켜 cavity의 크기를 증대시켜 줌을 알 수 있었다.

2) Cavity에서 성장한 판상결정은 c-축에 수직인 면을 갖는 YBCO 결정이었다.

3) 이 결정들은 액상에서 성장된 결정에서만 나타나는

polygonal growth habit 인 fourfold symmetry growth spirial patterns 과 ledge growth patterns 을 보이는 surface morphology 를 갖고 있었다.

## REFERENCES

1. J.G. Bednorz and K.A. Müller, "Possible High  $T_c$  Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System," *Z. Phys. B, Condensed Matter* **64** p.189 (1986).
2. M K Wu et al., "Superconductivity at 93K in a New Mixed-Phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure," *Phys Rev. Letters* **58** 908 (1987).
3. R.J. Cava et al., "Bulk Superconductivity at 91 K Single-Phase Oxygen-Deficient Perovskite  $Ba_2Cu_3O_{9-x}$ ," *Phys. Rev. Letters.*, **58** p.1676 (1987).
4. H. Macda et al., "A New High- $T_c$  Oxide Superconductor without a Rare Earth Element," *Jap. J. Appl. Phys.*, **27** L209 (1988).
5. Z.Z. Sheng and A.M. Hermann, "Bulk Superconductivity at 120K in the TI-Ca/Ba-Cu-O System," *Nature(London)* **332** 138 (1988).
6. H. Kojima, "Growth of Superconducting Oxide Single Crystals by the TSFZ Method," in ICCG-9, the International Conference on Crystal Growth, Abstracts, 331 (1989)
7. R.A. Laudise et al., "Crystal Growth of High Temperature Superconductors Problems, Successes, Opportunities," *J. Crystal Growth* **85** 569 (1987).
8. G. Blestrino et al., "Growth of Single Crystals of the High-Temperature Superconductor  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ," *J. Crystal Growth* **85**, 585 (1987).
9. H.J. Scheel and F. Licci, "Crystal Growth of  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ," *J. Crystal Growth* **85** 607 (1987).
10. J. Wojcik et al., "Crystal Growth and Thermal Analysis of  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ," *J. Crystal Growth* **91** 255 (1988).
11. H.K. Yosida et al., "Growth of  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  Single Crystals," *Jap J. Appl. Phys.*, **26** L2007 (1987).
12. L.F. Schneemeyer et al., "Superconductivity in  $YBa_2Cu_3O_7$  Single Crystals," *Nature*, **328** 601 (1987).
13. T.F. Cizek et al., "Crystal Growth and Superconducting Phase Formation from Bi-Ca-Sr-Cu-O Liquids," *J. Crystal Growth*, **91** 312 (1988).
14. R.S. Roth et al., "Phase Equilibria and Crystal Chemistry in the System Ba-Y-Cu-O," *Adv. Ceram Mat.*, **2** 303 (1987) Special Issue.
15. Man.F. Yan, "Ceramic Superconductors II," *Am Ceram. Soc., Inc.*, p 13-26 (1988).
16. K.L. Keester, "Growth and Characterization of Large  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  Single Crystals," *J. Crystal Growth*, **91** 295 (1988).
17. A.B. Bykov et al., "Crystallization of High Temperature Superconductors from Nonstoichiometric Melts," *J. Crystal Growth*, **91** 302 (1988).
18. F.C. Frank. "Crystal Growth and Dislocations," *Advan. Phys.*, **1** 91 (1952).