

ECP법을 이용한 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 의 결정방위 분포해석

강황진·하나다 슈지*

삼성종합기술원

*동북대학 금속재료연구소

Analysis of orientation distribution in polycrystalline $YBa_2Cu_3O_{7-x}$
by electron channeling patterns

Whang Jin Kang, Shuji Hanada*

Samsung Advanced Institute of Technology, P. O. Box Suwon, 111, Korea

*Tohoku University, Institute for Materials Research, Sendai, Japan 980

초 록 본 연구에서는 orthorhombic 결정구조를 갖는 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 에 대해 $[001\ 110\ 110]$ 을 잇는 표준 ECP map을 작성하였고 이에 대한 지수를 결정하였다. 그 후, 소정가공으로 배향화시킨 산화물 초전도체의 결정립 방위분포를 개개의 결정립에 대하여 정량화할 수 있는 ECP(electron channeling pattern)법으로 해석하여 임계전류밀도(Jc)와 결정배향도의 관계를 조사하였다. 실온에서 압축한 tape에 대해 Jc를 측정할 결과, tape의 두께감소에 따라 Jc는 크게 증가하였으며 이는 tape의 두께가 감소함에 따라 결정립의(001) 배향도가 높아질때 기인한 것임을 ECP로 방위해석한 결과 알 수 있었다. 또한 고온에서 50% 압축변형시킨 시료의 경우도 강한 c축배향이 나타남을 ECP로 방위해석한 결과 확인할 수 있었다. 본 연구를 통해 ECP법을 이용한 결정방위 해석법은 Jc등 초전도특성이 결정방위분포에 의존하는 산화물 초전도체의 조직제어 연구 등에 유효하게 응용될 수 있다는 것을 알 수 있었으며, 특히 박막이나 tape등 크기가 작은 시료의 방위 해석에 효과적으로 이용될 수 있을 것으로 기대된다.

Abstract The standard map for polycrystalline $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ was constructed and indexed from pressed-tape, sintered bulk, and compressed bulk samples were drawn by the $[001\ 110\ 110]$ stereographic quadrant map and by the ECPs from individual grains of the specimens. The relationship between the (001) texture development and critical current density (Jc) for various samples was discussed. An (001) orientation was preferred in the pressed tape as the tape thickness was decreased, and in the compressed bulk as the compression strain was increased. The (001) orientation made a significant increase on Jc. We concluded that an ECP technique was very useful for the analysis of the orientation distribution in small-sized $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ specimens, such as superconducting tapes or thin films.

1. 서 론

산화물 초전도체는 77K에서의 임계전류밀도(Jc)를 $10^5 A/cm^2$ 이상으로 향상시키는 일이 실용화의 관건으로 되어 있다. 본질적으로 산화물 초전도체는 큰 Jc를 갖고 있음이 단결정이나 박막의 연구에서 밝혀지고 있고, 단결정에서 큰 Jc를 얻기 위해서는 c축 배향한 조직을 얻는 것이 유효함도 보고되어 있다. 그

러한 측면에서 결정배향화를 꾀하는 연구가 자장하에서의 curing¹⁾, 일방향응고 또는 용융법²⁾, pressed tape³⁾ 등의 가공법에 의해 시도되어 왔다. 그러나, Jc는 결정립이 큰 일방향응고 또는 용융법의 경우를 제외하고는 특히 할만한 향상이 보고되지 않았으며 보다 큰 Jc를 얻기 위해서는 새로운 가공법에 의한 고배향의 조직제어가 요구되고 있는 실정이다. 이와 같이 고배향의 조직제어를 통해 Jc를 향상

시킴을 위해서는 조직의 배향화 기구에 대한 이해가 선행되어야 하나 개개의 결정립 단위에서 정량적인 배향도를 논의할 수 있는 수단은 아직 보고된바 없다.

일반적으로 산화물 초전도체의 결정방위 해석에 이용되어온 X-선(XRD)⁴⁾ 또는 중성자 회절법⁵⁾으로는 시료 전체의 통계평균적 결정방위의 경향은 알 수 있었으나 시료크기에 제한이 있고 개개의 결정립에 대한 결정방위의 정보를 알 수 없었다. 또한 최근에는 twin trace법⁶⁾도 보고되었으나 정확성에 문제가 있어 조직세이한 시료의 결정방위 해석을 위한 새로운 해석법의 도입이 절실히 요구되어 왔다.

본 연구에서는 YBa₂Cu₃O_{7-x}에 대한 electron channeling pattern standard map(ECP map)의 작성과 지수결정을 시도하였다. 또한 ECP법을 이용하여 실온 pressed tape와 고온 압축한 bulk 시료의 결정립 개개에 대한 방위 분포를 해석하고 c축 배향과 Jc와의 관계를 면밀히 조사하였으며 산화물 초전도체에 대한 ECP법의 적용 가능성을 검토하였다.

2. 실험 방법

2.1 시료제작과 Jc측정

pressed tape는 통상적인 powder in tube법으로 일조조성비의 Y₂O₃, BaCO₃와 CuO를 혼합 및 가소한 뒤 Ag sheathed tube에 충전하고 실온에서 60~200 μ m의 두께로 press한 후 930 $^{\circ}$ C에서 12h 열처리 해서 제조하였다. 고온 압축시험을 위한 bulk 시료는 상기의 분말을 100MPa의 압력으로 성형한 뒤 930 $^{\circ}$ C에서 12h 열처리하여 제조하였다. 그 후 이 소결체를 3.2 \times 3.2 \times 6.4(mm³)의 형상으로 diamond saw를 이용해 절단한 뒤 표면을 경면 연마하여 고온압축용 시료로서 사용하였다.

Jc는 77K에서 4단자법으로 측정했으며 특히 고온압축한 경우는 시료중심부를 0.2 \times 3 \times 5(mm³)의 크기로 잘라내어 500 $^{\circ}$ C의 산소중에서 재소둔(annealing) 후 측정했다.

2.2 ECP map 작성

1000 $^{\circ}$ C에서 72h 소둔하여 결정립을 50~100 μ m의 크기로 조대화 시킨 다결정 YBa₂Cu₃O_{7-x}를 lapping tape(Fuji Film) #6000까지 건연마 한 후 표면변형층을 없애기 위해 과산

화수소수와 에틸렌 글리콜 모노부틸의 혼합용액을 사용해 전해연마했다. 그 후 selected area channeling pattern (SACP)의 기능이 장착된 주사 전자현미경(JEOL JSM 840A)을 이용해 working distance 7mm, 가속전압 25kV의 조건으로 200개 가량의 결정립에 대해 ECP를 찍어 조합하여 YBa₂Cu₃O_{7-x}의 표준 ECP map을 작성하였다.

2.3 결정립 방위분포 해석

ECP에 의한 결정립 방위분포 해석을 위해서는 실온 및 고온에서 소성가공한 뒤 Jc를 측정된 동일시료의 표면을 전해연마한 후, 분석자들이 이미 보고한 바와 같이⁷⁾ 50~100개의 결정립에 대하여 각각의 방위를 해석하여 (001) 극점도를 작성하였다. 또한 X-선에 의한 Schulz 회절법으로도 동일한 시료의(006) peak를 모아 극점도를 작성하여 ECP법으로 해석한 결과와 비교하였다.

3. 실험 결과

3.1 ECP map 작성과 지수결정

Fig. 1은 [001-110-110]을 잇는 YBa₂Cu₃O_{7-x}의 표준 ECP map이며 [001], [110], [110] 각각의 pole간 각도는 90 $^{\circ}$ 로서 a \neq b \neq c인 orthorhombic 결정구조의 전체방위를 해석하기에도 충분하다. 여기서 대부분의 ECP들은 결정립경을 50~100 μ m로 조대화 시킨 소결체로부터 얻었으며 [001] pole에서 25 $^{\circ}$ 이내의 부분은 단결정으로부터 얻었다. Fig. 1의 ECP map은 [001-110-110]을 잇고 각 pole간의 각도가 90 $^{\circ}$ 로 작성되었으며 [001]과 [100]의 pole을 원점으로 하는 2개의 map으로 나누어 넓은 각도범위의 channeling pattern을 조합했을 때 생기는 ECP map 상의 변형을 최소화하였다. 일찌기 Kikuchi map을 이용한 Si의 방위해석에서도 이러한 기법이 이용된 예가 보고⁸⁾된 바 있다. 이 ECP map은 계산으로 구한 pole간 각도와 map상에서 실측한 pole간 거리의 비인 angular scale factor로 평가해 본 결과 큰 오차는 없음을 알 수 있었다⁷⁾. Fig. 2는 orthorhombic 결정구조를 (001) stereographic 투영하여 miller지수를 구한 뒤 Fig.1의 표준 ECP map에 대응시켜 각 band와 pole에 대한 지수를 해석한 결과이다. 이 그림에서 band는 결정면, pole은 결정방향의 방



Fig. 1 Standard electron channeling map of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ for quadrant $[001-110-110]$ poles.

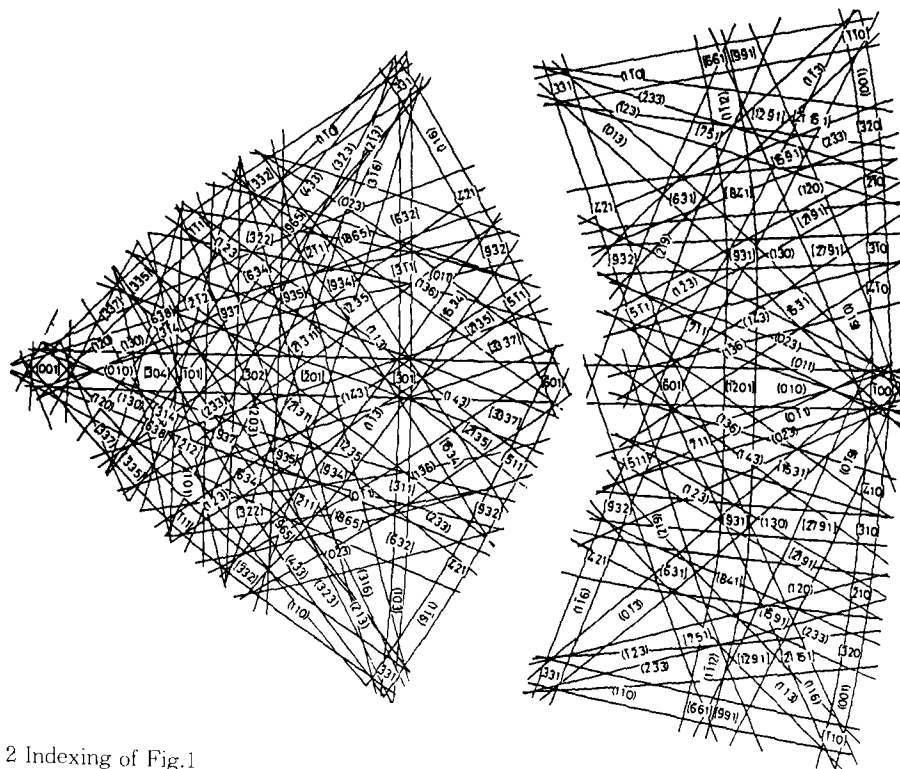


Fig. 2 Indexing of Fig. 1

위를 각각 나타낸다. 즉, stereographic 투영도 상에서의 지수는 (001) pole을 지나는 면(투영도상에서는 선)을 먼저 결정하여 기준선으로 하고 이와 교차하는 무수한 결정면에 의한 교점(결정방향)을 시행착오적인 방법으로 구해 나간다. 이렇게 결정된 pole(결정방향)과 band(결정면)의 지수는 ECP map상의 특정 pole과 pole간의 각도 (ϕ)와 사진상의 1°에 대응하는 길이인 camera length(L) 및 사진상에서의 pole간 거리 (D)의 관계식, $L=D/\phi$ 로부터 검증할 수 있으며 본 연구에서 결정한 ECP map의 miller 지수는 틀린곳이 없음을 확인하였다.

3.2 Jc 측정

실온에서 press한 tape와 930℃에서 1.3×10⁻⁵/s의 변형속도로 50% 압축한 시료의 중심부에 대해 77K에서 4단자법으로 Jc를 측정하였다. Fig.3은 가공전후의 단면적비인 가공

율은 200μm의 tape를 선택하여 ECP법으로 c축 배향도를 해석하고 Jc와의 관계를 조사하였다. 또한 random한 결정방위의 다결정 소결체에 대해서도 동일한 방법의 해석을 하여 비교하였다.

고온압축한 시료의 경우는 50% 소성변형시켰을 때 Fig. 4와 같은 c축 배향조직을 얻을 수 있었다. 즉, Fig. 4(a)로 부터는 압축방향에 수직면의 조직사진으로서 {110}방위를 갖는 쌍정이 결정립 내에서 직교하며 존재한다는 사실에서 시료표면의 (001) 배향도가 강하다고 추정할 수 있다. Fig.4 (b)로 부터는 압축방향에 평행한 면의 조직사진으로서 각 결정립들이 압축방향의 수직방향으로 성장하면서 배향하고 있음을 알 수 있다. 고온압축한 산소중에서 재소둔한 후 77K에서 4단자법으로 측정된 Jc는 500A/cm²이었다.

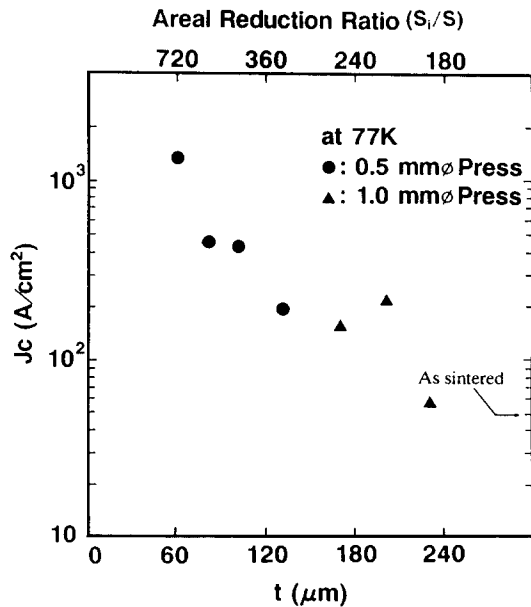


Fig.3 Jc as a function of pressed tape thickness and areal reduction ratio.

도(Si/S)와 tape두께에 따른 Jc의 변화를 나타낸 결과이다. Jc는 가공도 증가와 press tape의 두께 감소에 따라 증가하는 경향을 나타내었으며 두께가 60μm인 tape에서 1300A/cm²를 얻을 수 있었다. 본 연구에서는 비교적 높은 Jc를 보인 60μm의 tape와 200A/cm²를



Fig. 4 Optical micrographs taken on planes (a) perpendicular and (b) parallel to the compression axis.

3.3 결정방위 분포해석

Fig. 5는 Jc를 측정된 YBa₂Cu₃O_{7-x}의 실온 pressed-tape와 소결체 표면에 대해 ECP법으

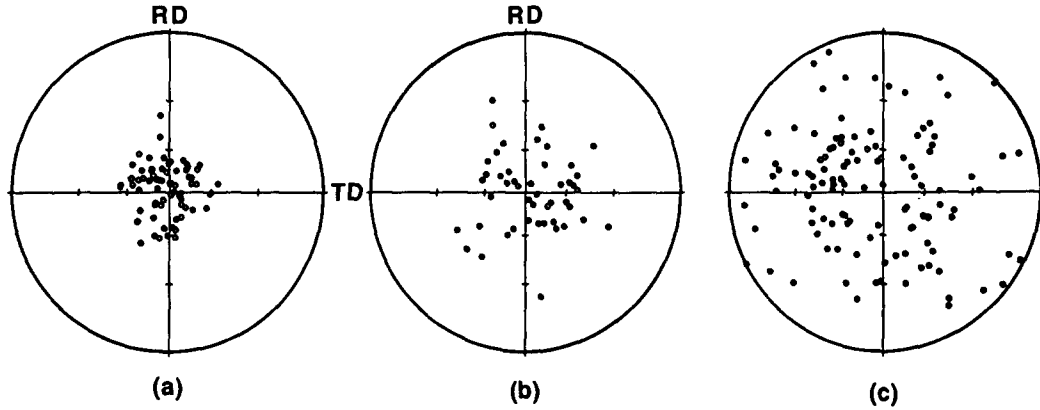


Fig. 5 (001) pole figures for the pressed tapes of (a) $60\mu\text{m}$, (b) $200\mu\text{m}$ in thickness and (c) as-sintered pellet.

로 해석한 결과의 (001) 정극점도이며 각 극점도중심으로부터 극점도 원주까지의 결정면 방위차는 90° 이다. 즉, 방위를 측정할 시료의 표면은 실온 또는 고온에서 압축가공했을 때의 압축면과 동일한 (001)면 이므로 본 극점도의 결과는 (001)면에 대해 각 결정립의 결정면이 몇도의 방위차를 갖고 분포하는가를 나타내어 준다. Fig. 5의 극점도에서 중심점을 기준으로 하여 원주방향으로 표시한 표점은 (001)면에 대해 각각 30° , 60° 의 방위차를 갖는 지점이다. Fig. 5(a)는 두께 $60\mu\text{m}$ 의 pressed-tape에 대한 결과로서 각 결정립의 (001)과 시료의 표면이 이루는 각도가 대부분 30° 이내이며 강한 c축 배향을 하고 있음을 보여주고 있다. Fig. 5(b)는 두께 $200\mu\text{m}$ 의 pressed-tape에 대한 결과로서 각 결정립의 (001)과 시료의 표면이 이루는 각도는 대부분 50° 이내이며, 두께 $60\mu\text{m}$ 의 시료보다는 c축 배향도가 낮음을 보여주고 있다. 이 결과로부터 실온 pressed-tape의 J_c 는 가공도의 증가에 따라 증가하며, 이는 가공도의 증가에 따라 c축 배향도가 크게 높아진데 기인한다는 것을 알 수 있다. 이에 반해 Fig. 5(c)와 같이 소결체의 경우에는 각 결정립의 (001)이 특별한 결정배향을 보이지 않고 완전히 분산되어 있음을 알 수 있다.

Fig. 6은 고온압축으로 50% 소성변형한 시료의 중심부에 대해 J_c 를 측정후 ECP법으로 해석한 결과의 (001) 정극점도이다. 고온

압축한 경우도 각 결정립의 (001)과 시료의 표면이 이루는 각도는 30° 이내로 강한 c축 배향화가 가능함을 이 결과에서 알 수 있었다. 다결정 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 의 고온 압축변형을 위해서는 변형속도, 초기입경, 온도 및 분위기 등의 조건이 충분히 고려되어야 하며, 특히 확산 creep의 변형기구 조건하에서 압축하는 것이 crack 발생 없이 대변형이 가능한 것으로 본 저자들은 보고⁹⁾한 바 있다.

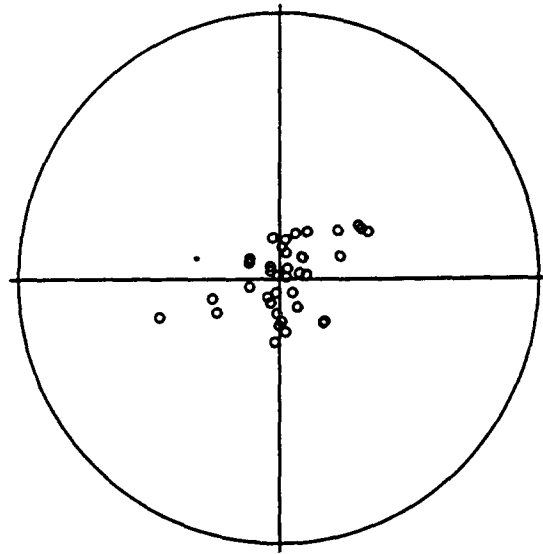


Fig. 6 (001) pole figures on the planes perpendicular to the compression axis, drawn by the analysis of ECPs.

4. 고 찰

FCC 또는 BCC 결정구조에 대한 ECP map은 가공조직의 제어나 입계성격 해석 등을 위해 이전부터 연구¹⁰⁾되어 왔다. 이러한 결정구조는 대칭성이 높아 stereographic 투영도상에서 1개의 작은 triangle 만으로도 전체의 방위를 해석 할 수 있다는 잇점이 있었다. 최근 Ti 및 Ti합금에 대한 연구가 활발해짐에 따라 결정구조의 대칭성이 다소 낮은 HCP에 대해서도 ECP map을 작성하여 입계성격의 해석과 재결정 집합조직에 대한 방위 해석을 위해 유효하게 응용¹¹⁾하고 있다. orthorhombic 결정구조의 경우는 지금까지 주목할만한 산업용 재료가 등장하지 않았으므로 이에 관한 연구 보고는 거의 없었다.

그러나 orthorhombic 결정구조를 가진 산화물 초전도체의 초전도특성이 결정이방성에 의존함이 밝혀짐에 따라 극한적으로 배향화된 조직을 얻기 위해서는 우선 bulk 및 박막 등에서의 배향화 기구에 대한 이해가 필요하다고 생각된다. 그러나 지금까지 산화물 초전도체의 조직배향화 기구에 대한 연구보고는 거의 없었으며 이를 규명하기 위해서는 결정립 단위의 방위해석이 가능해야 하므로 $3\mu\text{m}$ 의 결정립에까지도 channeling pattern을 관찰할 수 있는 ECP법은 유효한 수단이 될 수 있다고 생각된다. 따라서 본 연구에서는 다결정 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 에 대한 표준 ECP map을 작성하고 실온 및 고온에서 소성가공하여 조직을 제어한 시료를 이용하여 ECP법에 의한 결정방위 해석을 시도해, 그 적용 가능성을 검토한 것이다.

실온에서 $60\mu\text{m}$ 로 press한 tape의 J_c 는 77K에서 $1300\text{A}/\text{cm}^2$ 로서 K. Osamura³⁾등이 보고한 값보다 약간 낮았다. 이 차이에 대한 이유는 확실하지 않으나 J_c 측정 전단계의 시료준비과정에서 시료내부에 미소균열이 발생한 때문인 것으로 생각된다. 그러나 본 연구에서는 최고치의 J_c 를 얻는 것이 목표가 아니므로 선재로서 비교적 높은 $1300\text{A}/\text{cm}^2$ 의 J_c 를 얻은 두께 $60\mu\text{m}$ 의 시료를 이용하여 결정방위 해석을 하였다. 실온에서 press한 tape의 J_c 는 시료의 두께 감소에 비례하여 증가하였는데 이것은 ECP에 의한 결정방위 해석 결과, 시료

의 두께 감소에 따라 c축 배향도가 증가한 때문이란 것을 알 수 있었다.

고온압축변형시킨 시료의 결정방위를 ECP로 해석한 결과 각 결정립의 (001)과 시료 표면이 이루는 각도는 30° 이내로 강한 c축 배향을 나타내었다. 그러나 4단자법으로 측정된 J_c 는 $500\text{A}/\text{cm}^2$ 로서 소결체 보다는 7~8배 향상 되었으나 기대했던 수준에는 미치지 않았다. 이러한 이유는 930°C 에서 50% 소성 변형 시킨후 산소중에서 재소둔 할 때 상변태와 열수축의 이방성에 기인하는 내부 crack이 발생한 때문인 것으로 보고¹²⁾한 바 있다. 이들 결과로부터 고온변형기구를 이용한 산화물 초전도체의 배향조직 제어가 가능함을 알 수 있었으며, 특히 산소 재소둔의 필요가 없어 내부 crack의 발생이 없을 것으로 기대되는 Bi계에 있어서는 더욱 효과적인 가공 방법이 될 것으로 생각된다.

Fig. 7은 ECP로 해석한 Fig. 5의 결과와 비교하기 위하여 J_c 를 측정된 두께 $60\mu\text{m}$ (a)와 $200\mu\text{m}$ (b)의 실온 pressed-tape에 대해 XRD법으로 해석하여 작성한 (006) 극점도이다. 시료크기가 $2.5(\text{mm}) \times 10(\text{mm})$ 정도로 작은 pressed-tape 이므로 전체적인 peak intensity는 낮으나 비교적 높은 c축 배향도를 나타내는 시료이므로 (00L)중 가장 큰 peak intensity를 나타낸 (006)면의 peak로 극점도를 얻을 수 있었다. 이때, 극점도에 나타난 최고강도는 상대치이므로 배향시료와 무배향시료에 대한 배향정도의 차를 비교할 수 있도록 제시한 수치이다. Fig. 6(a),(b)와 같이 두께 $60\mu\text{m}$ 의 시료는 최고강도가 8로서 (006)면의 배향도가 높고, 두께 $200\mu\text{m}$ 의 시료는 최고강도가 4로서 비교적 낮고 (006)면이 전체적으로 분산되어 있음을 극점도로부터 알 수 있다. 이들 결과를 종합해 볼 때 Fig. 5의 ECP에 의한 해석결과와 Fig. 7의 XRD에 의한 해석 결과는 기본적으로 일치한다는 것을 알 수 있다.

이와 같이 실온 press와 고온압축 변형으로 배향시킨 작은 크기의 시료에 대해서 J_c 를 측정하고 동일한 시료에서 ECP법에 의해 개개의 결정립 단위로 결정방위 분포해석을 할 수 있었다. 결국 XRD등의 방법으로 해석할 경우 시료크기의 제한성이나 통계평균적 방위분포

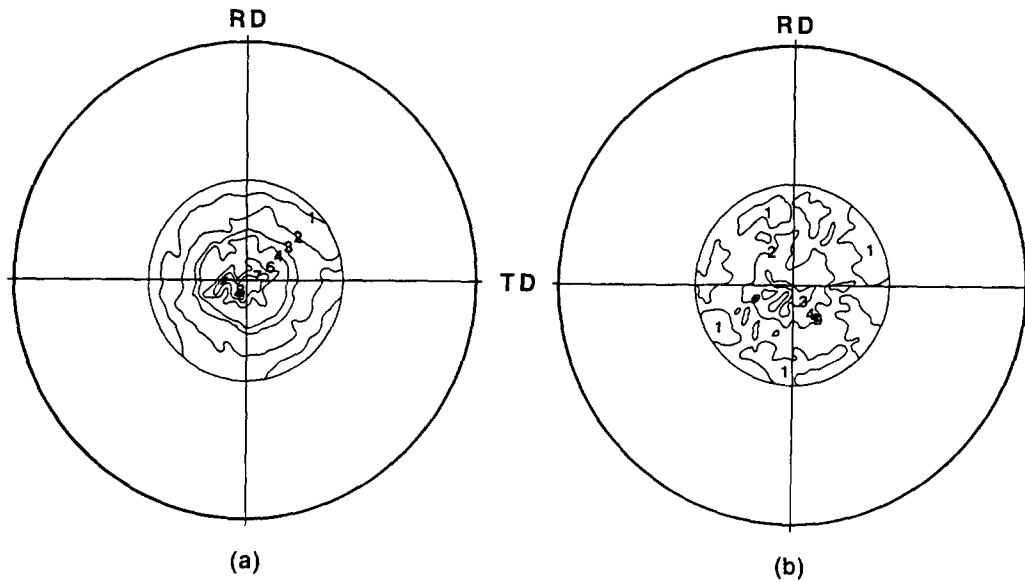


Fig. 7 (006) pole figures by XRD for the pressed tapes of (a) 60 μ m, (b) 200 μ m.

의 정보밖에 얻을 수 없었던 점을 ECP법으로 보완할 수 있었다고 생각한다. 앞으로는 결정립 개개의 체적비를 고려한 방위해석법을 구축할 필요가 있다고 생각되며 더 나아가 c축 배향 뿐만 아니라 a-b-축의 배향도를 동시에 해석할 수 있는 프로그램을 개발할 계획이다.

5. 결 론

본 연구에서는 [001-110-110]을 잇는 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 의 표준 ECP map을 작성하였고 이에 대한 지수를 결정하였다. 그 후 표준 ECP map을 이용하여 실온에서 press한 tape와 고온에서 압축변형으로 조직을 배향화한 bulk 시료의 결정립 방위분포를 새로운 ECP법으로 해석 하였다. 그 결과 두께가 60 μ m인 tape는 시료내부 결정립의 (001)과 시료표면이 이루는 각도가 30° 이내로서 강한 c축 배향을 나타내었고 두께가 200 μ m인 tape는 50° 이내로 분산 분포하여 c축 배향은 약한 것으로 나타났다. 이들 각각의 J_c 는 1300A/cm²와 200A/cm²로서 pressed-tape의 두께 감소와 가공도의 증대에 따라 증가하였는데 이것의 이유는 ECP법으로 해석한 결과 시료두께 감소와 가공도의 증대에 따라 c축 배향도가 증가한 때문이라는 것을 알 수 있었다. 고온압

축 변형시킨 경우도 각 결정립의 (001)과 시료표면이 이루는 각도는 30° 이내로 강한 c축 배향을 하고 있음을 알 수 있었다. 또한 ECP법으로 해석한 동일시료를 XRD로도 해석하여 (006) 극점도를 작성해 비교해본 결과 기본적인 c축 배향은 일치하는 경향을 보였다. 이와 같이 다결정 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 에 대한 표준 ECP map이 작성 되었고 이 ECP법이 결정립 개개의 단위로 결정방위 해석이 가능하다는 점으로부터 앞으로 산화물 초전도체의 박막이나 bulk재의 결정배향과 초전도 특성에 관련된 폭넓은 연구에 효과적으로 응용될 수 있다고 생각된다.

참 고 문 헌

1. D.E. Farrell, B.S. Chandrasekhar, M.R. Deguire, M.M. FANG, V.G. Kogan, J.R. Clem and D.K.Finnemore: Phys. Rev. B36 (1987)4025
2. S.Jin, T.H. Tiefel, R.C. Sherwood, R.B.van Dover, M.E. Davies, G.W. Kammlott, R.A. Fastnacht and H.D. Keith: Appl. Phys. Lett. 13(1988)2074
3. K. Osamura, T. Takayama and S. Ochiai: Supercond. Sci. Technol. 1(1989)302

4. D.B. Knorr and J.D. Livingston: Appl. Phys. 37(1966)2141
Supercond. Sci. Tech. 1(1989)302
5. C.S. Choi, H.J. Prask and C.P. Ostertag: J. Appl. Cryst. 22(1989)465
6. J.D. Verhoeven, E.D. Gibson, L.S. Chumbley, R.W. McCallum and H.H. Baker: J. Appl. Phys. 64(1988) 761
7. W.J. Kang, K.Yoshimi, S.Hanada, S.Saito, Y. Murayama, S.Hayashi and A. Nagata: J. Appl. Phys. 68, 12(1990)6341
8. E. Levine, W.L.Bell and G. Thomas: J. Appl. Phys. 37(1966)2141
9. W.J. Kang, S.Hanada, Y. Wadayama and A. Nagata: J. Mater. Sci. Accepted 1993
10. H. Kokawa: Thesis, Tohoku Univ. 1979
11. K. Yoshimi, S. Ishiyama, S.Hanada and Y. Murayama: Phys Stat. Sol. (a)124, (1991)81
12. W.J. Kang, S.Hanada, Y.Wadayama and A. Nagata: Mater. Sci. & Eng. 13, 2 (1992)125