

## 용융침투성장법을 이용한 YBCO 단결정 제조

### A Fabrication of YBCO Single Crystal using Infiltration and Growth Method

한상철<sup>1,a</sup>, 정년호<sup>1</sup>, 한영희<sup>1</sup>, 성태현<sup>1</sup>

(Sang-Chul Han<sup>1,a</sup>, Neyon Ho Jeong<sup>1</sup>, Young-Hee Han<sup>1</sup>, and Tae-Hyun Sung<sup>1</sup>)

#### Abstract

Large and single-grain Y-Ba-Cu-O(YBCO) bulk superconductors have been fabricated by using a seeded infiltration and growth method.  $Y_2BaCuO_5$ (Y211) precursor pellets and  $YBa_2Cu_3O_x$ (Y123) liquid source pellets were prepared using commercial powder and were processed by infiltration and growth method to achieve low pore and high trapped field property. The superconductor properties of the single crystal are measured and analyzed in relation with the density and size of the Y211 particle in the Y123 matrix. An optimum processing condition is suggested based on the analyzed results.

**Key Words** : Infiltration, YBCO, Single crystal, Y211

#### 1. 서론

YBCO 고온초전도 벌크가 임계온도 아래에서 외부 자장을 포획하여 고자장을 갖는 벌크자석이 되기 위해서는  $YBa_2Cu_3O_x$ (Y123) 초전도 단결정 내에 자장 고정점(flux pinning point)으로 알려진  $Y_2BaCuO_5$ (Y211) 비초전도상이 미세하면서 균질하게 다량으로 분산되어 있어야 한다. 또 고자장 포획으로 인해 내부 자기력으로 발생하는 응력을 충분히 견딜만한 기계적강도를 갖고 있어야 한다. 이러한 두 조건을 만족시키기 위해선 전구체분말 성형체 위에 놓인 종자결정(seed crystal)이 Y123의 포정온도(1020 °C) 이상으로부터 일반적으로 950 °C 까지 서냉되어 단결정으로 성장되기 전 단계인 부분용융상태(Y211+액상)에서 Y211이 미세해야 한다. 그리고 결정성장 후 단결정내부에 기공이 최소로 되어야 포획자장능력과 강도를 향상시킬 수 있다. 지금까지 가장 많이 사용되고 있는 공정은 용융용고방법(MTG: Melt Texturing Growth Method)[1,2]과 이것을 응용한 종자결정성장법

(TSMT: Top Seed Melt Texturing)[3]이고 초전도체의 자기적 특성 관점에서 현재까지 알려진 가장 좋은 방법은 용융침투성장법(infiltration and growth method)이다. 최근에 용융침투법에 근거한 성장 기술들이 개발되었지만[4-7] 아직까지 이 방법으로 4 cm이상의 대면적과 고특성을 갖는 단결정은 만들지 못하고 있다. 본 연구에서는 Y123를 액상 소스로 사용하여 용융침투 성장법을 이용해 대면적 Y123 단결정을 제조하였고 그 결과를 소개하도록 하겠다.

#### 2. 실험 방법

용융침투실험은 그림 1에서 보는 바와 같이 Y211 성형체에 액상을 형성하는 Y123을 접촉시킨 상태로 고온에서 모세관 현상을 이용하여 액상을 침투시킨 후 서냉하면서 결정을 성장시키는 방법이다.  $SmBa_2Cu_3O_x$ (Sm123) 종자는 일반적인 용융-용고 방법으로 준비하였으며,  $Y_2BaCuO_5$ (Y211) 과  $YBa_2Cu_3O_x$ (Y123) 분말은 Dowa와 Solvay사의 분말을 사용하였다. 이 분말을 각각 120 g씩 5×5 cm<sup>2</sup>의 금형에 넣고 유압프레스를 이용하여 단축방향으로 가압한 후 CIP(Cold Isostatic Press) 처리를 하여 4.5×4.5×1.5 cm<sup>3</sup> 크기의 성형체를 만들었다. 열처리 전 그림 1과 같이 Sm seed/Y211/Y123 성

1. 한전전력연구원 초전도그룹

(대전 유성구 문지동 103-16)

a. Corresponding Author : schan@kepri.re.kr

접수일자 : 2007. 5. 7

1차 심사 : 2007. 5. 16

심사완료 : 2007. 5. 22

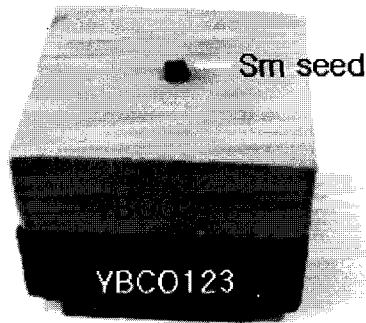


그림 1. 용융침투성장법을 이용 하기위한 열처리 전 Sm seed/Y211/Y123 배열 모습.

Fig. 1. Photograph of Sm seed/Y211/Y123 specimen for infiltration growth.

형체를 MgO 기판 위에 올려놓고 Y123의 포정은도 이상에서 Y211로 액상 침투 시킨 후 다양한 냉각속도로 서냉하면서 결정을 성장시켰다. 열처리 공정의 주요 변수로 작용되는 초기용융온도와 냉각속도 변화에 따라 나타나는 표면 조직학상 단결정 Y123의 성장 유무를 조사하여 열처리 공정 조건을 찾고자 했다.

표면조직이 잘 성장된 시편에 한하여 초전도 성질을 부여하기 위해 적정 산소열처리 공정을 적용하였으며, 주입 산소량은 0.05 l/min으로 산소열처리를 수행 하였다. 산소열처리 후 초전도체의 물성특성을 77 K의 액체질소에서 0.4 Tesla Nd계 영구자석을 이용하여 field cooling을 한 후 자석을 제거하고 gauss meter를 이용하여 YBCO 초전도 단결정의 포획자장량을 측정하였다. 또한 용융침투 성장법에 의한 제조된 시료의 미세구조 분석은 광학현미경 관찰을 통하여 수행하였다.

### 3. 결과 및 토의

그림 2는 Y123+0.3 mol Y2O3+0.5 wt% CeO2 원료분말을 사용하여 본 연구실에서 기존의 종자 결정성장법으로 제조된 단결정의 내부 미세구조 광학사진이다. 그림 2에서 보듯이 미세한 Y211 입

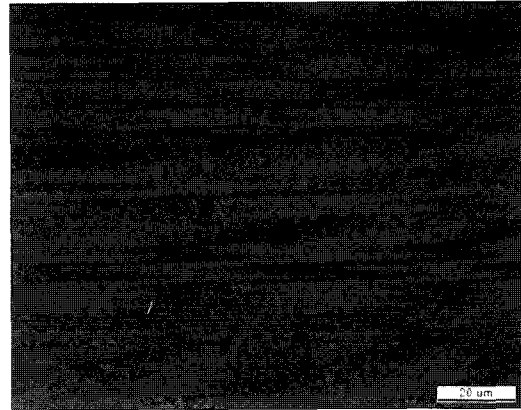


그림 2. 종자를 이용한 용융응고성장법으로 제조된 Y123의 미세구조.

Fig. 2. Microstructure of Y123 fabricated by seeded-MTG method.

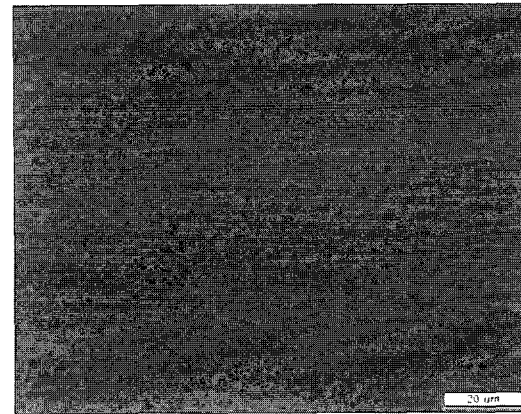


그림 3. 종자를 이용한 용융침투성장법으로 제조된 Y123의 미세구조.

Fig. 3. Microstructure of Y123 fabricated by seeded infiltration growth method.

자의 밀도가 높고 현재까지 YBCO 단결정 중에서 가장 우수한 자기적특성을 갖고 있다. 그림 3은 실험방법에서 이미 언급했던 Sm123 종자와 용융침투법을 적용하여 성장시킨 Y123 단결정의 대표적인 내부 미세구조 사진이다. 현존하는 가장 우수한 Y211 크기 및 분포를 갖는 그림 2의 미세조직과 비교했을 때 작은 크기의 Y211 입자의 밀도가 높은 것을 알 수 있고 대면적 단결정을 제조하면 기존 방법보다 우수한 자기적특성을 갖는 Y123 단결정이 될 것으로 예상된다.

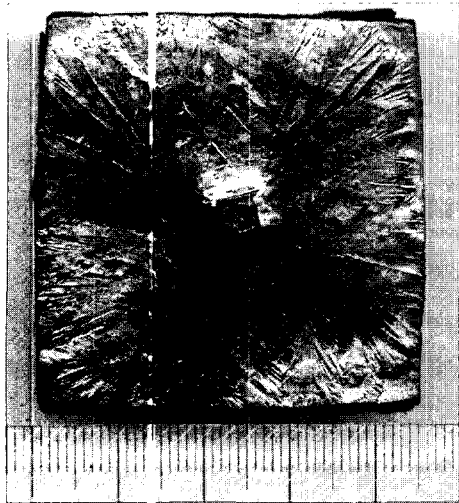


그림 4. Y211과 Y123 액상 공급원 전구체를 사용하여 Sm123 종자-용융침투성정법으로 제조된 YBCO 벌크의 외관.

Fig. 4. Top view of the as-grown YBCO bulk prepared by Sm123 seeded infiltration growth with Y211 and Y123 liquid source.

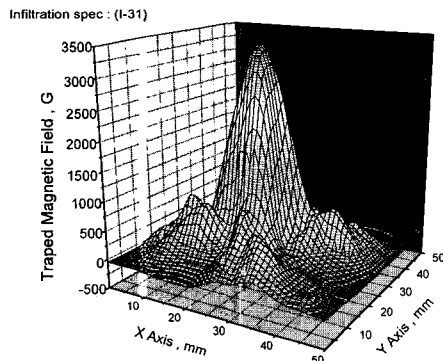


그림 5. 그림4 시편의 포획자장 측정 결과.  
Fig. 5. Trapped field of Y123 in Fig. 4

그림 4는 Sm123 seed/Y211/Y123 배열의 열처리된 시편을 1055 °C에서 30분간 용융침투시킨 다음 Y123 포정온도 아래에서 0.2 °C/h로 서냉하면서 종자를 성장시켜 제조된 4.5 cm급 초전도체이다. 이 시료에 대해 0.05 l/min의 산소량으로 450 °C에서 250시간 산소열처리 후 0.4Tesla급 Nd계열 자석을 통해 field cooling 후 포획자장량을

측정한 결과 그림 5에서 보는 바와 같이 종자 주변의 극부적 위치에서만 최대 포획력이 0.32 T 값을 나타내고 있고 외곽 부분의 포획자장은 매우 낮았다. 표면 미세구조 관찰결과 종자를 중심으로 직경 2 cm 의 원모양으로 균열이 생성되어 있었고 균열 외곽 부분은 충분한 액상이 공급되지 않았다. 액상이 충분히 공급된 부분과 그렇지 않은 부분의 경계면에서 산소열처리 중에 균열이 발생된 것으로 추측되고 포획자장 결과도 그림 5에서 보는 바와 같이 종자 주위 만 강한 자장이 포획된 것을 알 수 있다. 여기서 중요한 점은 직경 약 2 cm의 작은 영역에서 포획력이 0.32 T로 매우 높다는 사실은 매우 우수한 초전도체임을 나타내는 것이다.

근본적으로 종자 부분과 그 주변에서 나타나는 포획력의 차이는 시편의 외부까지 액상조성의 충분한 공급이 이루어지지 않은 것으로 판단되어 액상공급원으로 사용하는 Y123에 액상조성을 첨가하는 실험을 수행하였다.

Sm123/Y211/Y123 전구체 시편 조건의 액상침투 실험에서 앞 절에 대두되었던 액상조성의 충분치 못한 공급문제를 해결코자 Sm/Y211+0.5 wt%CeO<sub>2</sub>/Y123+3 molBaCuO<sub>2</sub>+2 molCuO<sub>2</sub>의 조건으로 시료를 준비했다. CeO<sub>2</sub>는 결정성장 열처리 시에 액상내에 공존하는 Y211 입자 성장을 억제하기 위하여 첨가하였고 3 molBaCuO<sub>2</sub>+2 molCuO<sub>2</sub>의 액상 조성분말은 Y123와 혼합하여 부분용융시의 액상량을 증가시켰다.

그림 6은 Y123+3mol BaCuO<sub>2</sub>+2mol CuO<sub>2</sub> 조성의 액상 공급원을 사용하여 용융침투법으로 성장시킨 Y123 단결정이다. 이 시편의 포획자장량을 측정한 결과 값이 그림 7이고 시편의 크기가 3 cm로 작았기 때문에 최대 포획 자장값은 0.2 T 미만 이었고 또한 종자 결정 아래 부분의 포획자장이 낮은 것은 결정 표면의 수직 방향인 결정학적 c 방향으로의 결정성장 속도가 느려서 이 방향으로 액상 내 Y211이 성장하는Y123 내부로 포획되지 못하고 밀리기 때문이다[8]. 이 현상을 최소화하기 위한 연구는 현재 진행 중이다. 앞 절의 Sm123/Y211/Y123 전구체 시편 보다 상대적으로 균일한 액상침투로 인하여 극부적 포획집중 현상은 줄었지만, 그림 8의 광학이미지에서 보여주듯 0.5 wt% CeO<sub>2</sub>첨가 효과로 Y211 입도는 미세화 현상과 더불어 액상조성의 과잉공급으로 상대적으로 Y211의 분율 저하로 이어졌다. 이와 같은 Y211 밀도 감소가 포획자장량의 저하로 나타났다고 사료된다. 이에 적정량의 액상공급을 위해 Y211 성형체 아래에서 액상 공급원으로 사용되는 Y123 성형체의 크기를 변화시키면서 용융침투 실험을 진행 중에 있다.

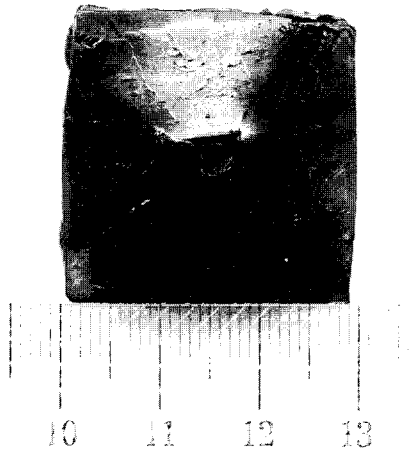


그림 6. Y211과 Y123+3BaCuO<sub>2</sub>+2CuO<sub>2</sub> 액상 공급원 전구체를 사용하여 Sm123 종자-용융침투성장법으로 제조된 YBCO 벌크의 외관.

Fig. 6. YBCO bulk fabricated by Sm123 seeded infiltration growth with Y211 and Y123+3BaCuO<sub>2</sub>+2CuO<sub>2</sub> liquid source.

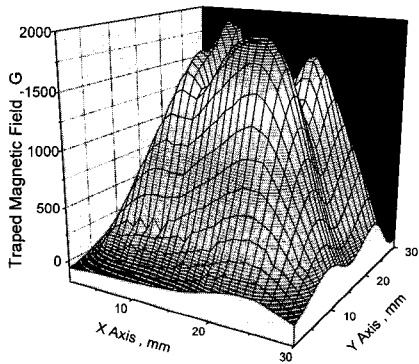


그림 7. 그림 6 시편의 포획자장 측정 결과.  
Fig. 7. Trapped field of Y123 specimen in Fig. 6.

#### 4. 결론

대면적 Y123 단결정 제조 공정이 Sm123 종자와 용융침투법을 이용하여 성공적으로 진행되었다. 기존의 종자용융고법으로 제조된 Y123 단결정보다 포획자장 능력이 우수했고 이러한 결과는 Y123 단결정 기지 내부에 존재하는 Y211의 크기,

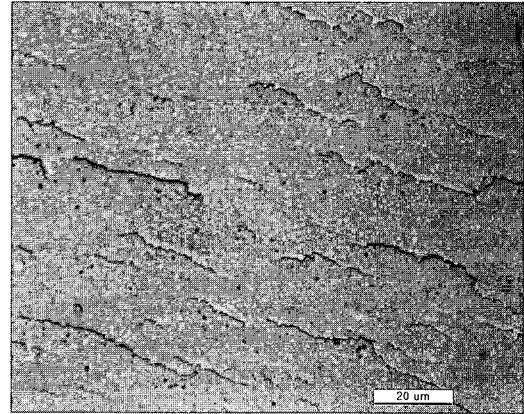


그림 8. 그림 6 시편의 내부 미세구조.  
Fig. 8. Microstructure of Y123 specimen in Fig. 6.

밀도, 분포 등을 비교 분석하여 확인하였다. 본 연구를 통해 용융침투법이 고풍성을 갖는 희토류계 고온초전도 단결정을 제조하는 촉망 받는 방법임이 확인됐다.

#### 감사의 글

이 연구는 한국전력공사와 산업자원부 산하 전력기반조성사업센터의 지원을 받아 수행되었다.

#### 참고 문헌

- [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, "High critical currents in Y-Ba-Cu-O superconductors", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 52, p. 2074, 1988.
- [2] 노태형, 송정환, 장규철, 한이섭, 김소정, 구분급, 김호기, "부유대역 용융응고법으로 제조된 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> 산화물초전도체의 미세구조와 전기적 특성", *전기전자재료학회논문지*, 12권, 6호, p. 536, 1999.
- [3] R. L. Meng, L. Gao, P. Gautier-Picard, D. Ramirez, Y. Y. Sun, and C. W. Chu, "Growth and possible size limitation of single-grain YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>", *Physica C*, Vol. 232, p. 337, 1994.
- [4] E. S. Reddy and T. Rajasekharan, "Fabrication of textured REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>/RE<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>(RE=Y, Gd) composites by infiltration and growth of

- RE<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> preforms by liquid phase", *Supercond. Sci. Technol.*, Vol. 11, p. 523, 1998.
- [5] H. Fang and K. Ravi-Chandar, "Fabrication of Y123 disk by the seeded infiltration and growth method", *Physica C*, Vol. 340, p. 261, 2000.
- [6] K. Lida, N. H. Babu, Y. Shi, and D. A. Cardwell, "Seeded infiltration and growth of large, single domain Y-Ba-Cu-O bulk superconductors with very high critical current densities", *Supercond. Sci. Technol.*, Vol. 18, p. 1421, 2005.
- [7] S. Meslin, K. Lida, N. H. Babu, D. A. Cardwell, and J. G. Noudem, "The effect of Y-211 precursor particle size of the microstructure and properties of Y-Ba-Cu-O bulk superconductors fabricated by seeded infiltration and growth", *Supercond. Sci. Technol.*, Vol. 19, p. 711, 2006.
- [8] S. Honjo, M. j. Cima, M. C. Flemings, T. Ohkuma, H. Shen, K. Rigby, and T. H. Sung, "Seeded crystal growth of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.5</sub> in semisolid melts", *J. Material Research*, Vol. 12, p. 880, 1997.