

## 고액용융성장법을 이용한 YBCO 단결정 제조

### YBCO Bulk Superconductors Prepared by Solid-liquid Melt Growth

한상철<sup>1</sup>, 이정필<sup>1</sup>, 박병철<sup>1</sup>, 정년호<sup>1</sup>, 박병준<sup>1</sup>, 정세용<sup>1</sup>, 한영희<sup>1</sup>, 성태현<sup>2,a</sup>

(Sang-Chul Han<sup>1</sup>, Jeong Phil Lee<sup>1</sup>, Byeong-Cheol Park<sup>1</sup>, Neyon Ho Jeong<sup>1</sup>, Byung-Jun Park<sup>1</sup>, Se-Yong Jung<sup>1</sup>, Young-Hee Han<sup>1</sup>, and Tae-Hyun Sung<sup>2,a</sup>)

#### Abstract

YBCO bulks with fine  $Y_2BaCuO_5$ (Y211) particles have been prepared by the top-seed modified powder melting process method, Solid-Liquid Melt Growth(SLMG), with  $Y_2O_3$ ,  $BaCuO_2$  and  $CuO$  mixing precursor. By using  $Y_2O_3$  instead of  $Y_2BaCuO_5$  as precursor, the processing became to be simpler and cheaper than the current powder melting process. The microstructures, trapped field and critical current density of the various conditioned YBCO bulks have been analyzed and the effect of Pt additive was studied. The different trapped magnetic field values of the several samples have been explained in the viewpoint of their microstructures. The fabrication of large-sized YBCO single domain has been conducted.

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

#### 1. 서론

YBCO 고온초전도 단결정이 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 있어야한다. 고자장 포획능력은 갖는 초전도 단결정을 이용한 많은 응용기술들이 개발 또는 연구되어지고 있으며, 초전도 산업 분야에서 기초가 되는 초전도 단결정 제조 방법에 대한 여러 연구가 이루어지고 있다. 기존의 제조방법에 의해 제조된 단결정에 비해 특성이 우수하고, 제조 비용면에서 경제성이 높으며, 대량생산이 용이한 제조방법에 대한 연구가 진행 중이다. 기존 YBCO 고온초전도 단결정 제조에는 TSMG(Top Seed Melt Growth)[1], Infiltration Method[2,3], QMG(Quench and Melt Growth)[4], PMP(Powder

Melt Process)[5] 방법 등이 이용되어 졌고, 이 중에서 TSMG법이 단순한 공정으로 인하여 가장 널리 사용되고 있으나 이 방법은 고온초전도 단결정의 특성을 결정짓는 Y211의 미세화에 한계를 가지며 고가의 Y123나 Y211 전구체분말을 사용하기 때문에 제조 원가 상승의 부담이 있어서 고온 초전도 단결정의 활용범위를 제한하는 요소가 되고 있다. Y211의 미세화 시키는 제조방법으로 Infiltration Method이 있으나 다른 제조방법에 비해 제조비용과 공정 면에서 효율성이 떨어지고, Seed하부에서 초전도 단결정의 특성이 저하되는 단점을 갖는다. Y211/ $BaCuO_2$ / $CuO$  전구체 분말을 사용하는 PMP 방법은 제조 공정은 용이하나 Y211을 이용함으로써 제조비용이 많이 드는 단점을 갖는다.

본 연구에서는 우수한 초전도 특성 및 경제성을 갖는 고온 초전도 단결정 제조방법을 확립하기 위해 기존에 개발되었던 SLMG 방법[6,7]의 조성과 열처리방법을 변화시키고 종자결정성장법과 결합하여 개선된 방법을 개발하였다. 새로운 조성인  $0.9Y_2O_3 + 2.4BaCuO_2 + CuO$  조성과 Sm123 종자를 이용한 고액용융성장법으로 초전도 단결정을 제조하고 미세구조와 초전도특성 평가를 통해 타 제조방법과의 장단점을 비교하여 개선된 초전도

1. 한국전력공사 전력연구원 녹색성장연구소  
(대전시 유성구 문지동 103-16)

2. 한양대학교 공과대학 전기공학과

a. Corresponding Author : sungth@hanyang.ac.kr

접수일자 : 2009. 8. 3

심사완료 : 2009. 9. 17

단결정 제조방법을 제시하고자 한다.

## 2. 실험 방법

초기 분말  $0.9Y_2O_3 + 2.4BaCuO_2 + CuO$ 을 고순도 알콜과 혼합후 planetary mill을 이용하여 20분간 mixing하였다. 고순도 알콜을 충분히 건조시킨 분말을 지름 2 cm인 금형에 넣고 유압프레스를 이용 단축 방향으로 가압하여 성형체를 제조하였다. 제조된 성형체는 CIP(Cold Isostatic press)처리를 하였다.

종자는 Y123 초전도체보다 포징온도가 높은 Sm 종자(Seed)를 이용하였으며, MgO 기판 위에 성형체를 놓고 성형체의 상면과 Seed의 c축이 수직하도록 올려놓은 후 결정을 성장시켰다. 열처리 공정은 단결정 성장에 주요인자로 작용하는 여러 변수를 적용하여 최적의 열처리 조건을 찾고자 하였다. 열처리후 표면 조직이 잘 성장된 시편에 한하여 초전도 성질을 부여하기 위해 적정 산소열처리 공정을 적용하였으며, 주입 산소량은 0.05 l/min 량으로 산소열처리를 하였다.

산소 열처리 후 77 K 액체질소에서 Nd계 0.4 Tesla Magnet을 이용하여 field cooling 한 후 magnet을 제거하고 gauss meter를 이용하여 YBCO 초전도 단결정의 포획 자장량을 측정하였으며, 미세조직은 광학현미경을 이용하여 관찰하였다.

## 3. 결과 및 토의

$0.9Y_2O_3 + 2.4BaCuO_2 + CuO$  전구체 분말의 최적 초기용융온도(partial melting temperature)를 결정하기위해 지름 2 cm의 압축 성형 시편을 1040℃와 1050℃에서 각각 30분씩 용융시킨 후 1020℃에서 980℃까지 시간당 1℃의 속도로 냉각하였다. 내부 미세조직 관찰결과 1050℃에서는 충분한 용융이 일어났으며 비교적 미세한 Y211이 관찰되었지만 1040℃에서는 충분한 용융이 일어나지 않았다.

그림 1은 유성밀을 사용하여 전구체분말을 준비했을 때(그림 1(a))와 마노유발에서 손으로 혼합한 전구체 분말을 사용하여 SLMG법으로 제조한 Y123 단결정의 미세구조 차이를 보여주고 있다. 유성밀을 사용한 경우가 초전도특성을 향상시키는 비초전도 Y211상이 미세해지는 것을 알 수 있었고 이후 전구체분말은 유성밀 공정을 거쳐 준비하였다.

그림 2는 초기 용융 온도에 도달하기 전 900℃에서 일정시간 유지 없이 초기 용융온도로 바로

승온한 후 단결정 성장 열처리한 시편의 외관과 미세구조이고 그림 .3은 승온 중간에 900℃에서 일정시간을 유지시킨 다음 초기 용융온도로 승온하여 단결정 성장 열처리 공정을 거친 시편의 외관과 미세구조를 보여주고 있다. 900℃에서 3시간 유지시킨 시편이 900℃에서 유지시키지 않은 시편보다 표면조직상 성장이 잘 이루어졌음을 육안상으로 확인하게 알 수 있다. 각각의 공정으로 제조된 단결정의 미세조직을 관찰한 결과 그림 2와 3에서 보듯이 900℃에서 3시간 유지한 단결정의 미세조직과 900℃에서 유지하지 않았던 단결정의 미세조직은 내부에 존재하는 Y211의 입도 및 분포에서 확연한 차이를 나타내었다. 900℃에서 3시간 유지

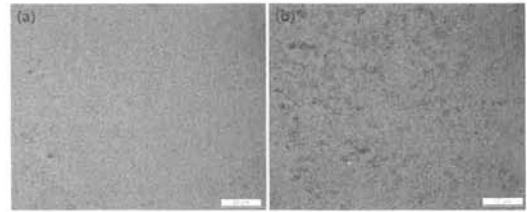


그림 1. 전구체분말 혼합 방법에 따른 Sm123 종자-SLMG법으로 제조된 Y123 초전도체의 미세구조. (a) 유성밀 사용 (b) 유발 사용  
Fig. 1. Microstructure of Y123 superconductor fabricated by Sm123 seeded-SLMG method with (a) planetary mill and (b) hand mixing.

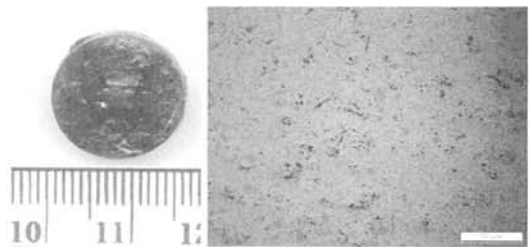


그림 2. Sm123 종자를 사용하여 승온시 900℃에서 3시간 유지시키지 않고 SLMG 법으로 제조된 Y123 초전도체의 외관과 미세구조.  
Fig. 2. Top view and microstructure of Y123 superconductor fabricated by Sm123 seeded-SLMG method without the holding time at 900℃ on heating.

시킨 열처리 공정을 거친 단결정이 그렇지 않은 시편보다 Y211의 입도가 더 미세하며 그 분포역시 더 균일함을 알 수 있다. Y123 고온초전도의 임계 전류밀도와 포획자장능력은 자속고정점의 밀도와 밀접한 관련이 있고 이 자속고정점은 비초전도상인 Y211의 밀도와 밀접한 관련이 있다. Y211의 크기가 작고 밀도가 높으며 균일하게 분포된 초전도 단결정의 특성이 우수하다. 따라서 용융 온도에 도달되기 전에 중간온도에서 일정시간을 유지하는 것은 제조공정상 중요한 의미를 갖는다. 이러한 중간온도 열처리 과정의 유무에 따른 미세구조의 차이는 다음과 같이 설명될 수 있다.  $0.9Y_2O_3 + 2.4BaCuO_2 + CuO$  조성의 전구체분말을 성형하여 승온하게 되면 액상조성인  $BaCuO_2 + CuO$ 가 일부분저 녹게 되고  $Y_2O_3$ 와 액상이 반응하여 Y211을 형성하게 된다. 이때 반응시간을 충분히 주지 않으면  $Y_2O_3$  입자가 Y211으로 변태하지 못하고 내부는  $Y_2O_3$ 이고 외부는 Y211이 둘러싸고 있는 형상의 입자들이 만들어지게 된다. 계속 온도를 올려서 고온에서 부분용융 시킨 후 서냉하여 종자를 성장시킬 때 Y123 초전도상이 형성되는 반응에 참여하는 가시적인 조성영역이 Y211상이 적은 조성 쪽으로 이동하는 결과를 초래하여 결정성장된 Y123내에 Y211의 밀도가 낮게 되고 단결정 외곽에 Y성분이 편석되게 된다.

제조된 시편에 초전도 특성을 부여하고 단결정의 포획자장 특성을 알아보기 위해 450°C에서 50시간 동안 산소열처리를 하였다.

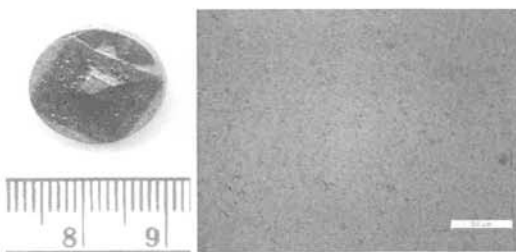


그림 3. Sm123 종자를 사용하여 승온시 900°C에서 3시간 유지시킨 공정을 거친 SLMG법으로 제조된 Y123 초전도체의 외관과 미세구조.

Fig. 3. Top view and microstructure of Y123 superconductor fabricated by Sm123 seeded-SLMG method with the holding time of 3 hour at 900°C on heating.

그림 4는 승온중에 900°C에서 3시간 유지시킨 공정을 거쳐서 제조된 Y123 단결정의 표면 구조와 포획자장 특성을 나타낸 것이다. 77 K 액체질소에서 Nd계 0.45 Tesla Magnet을 이용하여 측정된 결과 최대 포획자장은 0.16 Tesla의 결과를 나타내었으며, 이는 기존의 결과들에 비해 매우 높은 포획 자장량을 보이는 것으로 내부의 미세하고 고르게 분포되어있는 Y211 때문으로 판단된다. 또한 Infiltration Method으로 단결정 제조시 나타나는 현상인 Seed 하부에서의 포획자장 특성 저하 문제 [3]가 나타나지 않았음을 알 수 있다. 그림 5에 900°C에서 3시간 유지시킨 단결정의 Seed 하부 미세 조직 관찰 결과를 나타내었다. 기존 Infiltration

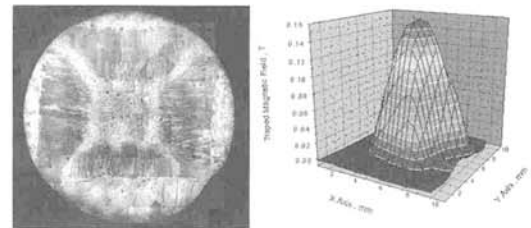


그림 4. Sm123 종자-SLMG법으로 제조된 Y123 초전도체의 표면 거시구조와 포획자장 결과.

Fig. 4. Macro-structure and trapped field of Y123 superconductor fabricated by Sm123 seeded-SLMG method.

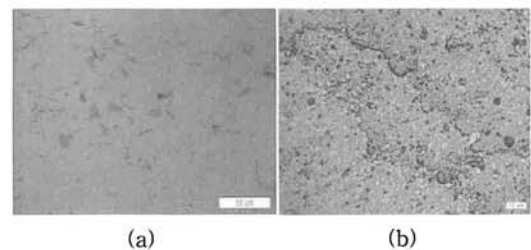


그림 5. Sm123 종자-SLMG법으로 제조된 Y123 초전도체의 (a) 종자 하부와 (b) 종자와 성장한 단결정 가장자리 중간 부위의 미세구조.

Fig. 5. Microstructures of Y123 superconductor fabricated by Sm123 seeded-SLMG method, (a) under seed and (b) between seed and edge of single domain.

Method으로 제조된 단결정에서는 Seed하부에 Y211이 관찰되지 않았으나 900°C에서 3시간 유지시킨 단결정에서는 그림 5에 보이는 바와 같이 어느 정도의 Y211이 분포되어 있는 것을 알 수 있다. 이는 Seed 하부에서 단결정 특성은 Y211에 의해 결정된다는 것을 증명해준다. 그림 6은 종자와 성장한 결정 끝단의 중간에 위치한 단결정부분의 미세조직이다. 기존의 초전도 단결정 제조방법인 TSMG방법 보다 Y211의 입도가 더 미세하며 고르게 분포되어 있음을 알 수 있으며, 물결무늬 모양의 불규칙한 선들이 존재한다. 이러한 선들의 정확한 생성원인은 아직까지 밝혀지지 않았지만 초전도특성이 매우 우수한 넥상스사에서 제조된 시편에서 종종 관찰된다. 이는 단결정 특성 또한 SLMG 방법이 우수함을 알 수 있게 해준다.

#### 4. 결론

SLMG 방법은 기존의 TSMG, Infiltration, PMP 방법을 이용한 제조공정에 비해 보다 우수하며 제조공정이 간단하고, 특히 경제적인 측면에서 제조가격을 획기적으로 낮출 수 있는 방법이다. 따라서 고온 초전도 단결정의 실용화 및 보다 넓은 분야로의 적용을 위해서는 SLMG 방법을 보다 개선하여 발전시킬 필요성이 요구된다.

900°C에서 3시간 유지시킨 초전도 단결정의 미세조직 및 특성이 더 우수함을 알 수 있으며,  $0.9Y_2O_3 + 2.4BaCuO_2 + CuO$  방법에 의해 제조된 초전도 단결정은 Seed 하부에 상당량의 Y211이 존재하며, 이는 Seed하부에 포획자장이 높은 값을 갖는 원인으로 작용한다.

$0.9Y_2O_3 + 2.4BaCuO_2 + CuO$ 의 임계전류 밀도는 현재 생산되고 있는 초전도 단결정과 거의 유사한 값을 갖는다. 향후 보다 우수한 대면적의 초전도 단결정 제조를 위해서는 열처리 조건에 관한 연구가 이루어져야할 것으로 생각된다.

#### 감사의 글

이 연구는 한국전력공사와 산업자원부 산하 에너지기술평가원의 지원을 받아 수행되었다.

#### 참고 문헌

- [1] 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  $YBa_2Cu_3O_7$ ", *Physica C*, Vol. 232, p. 337, 1994.
- [2] H. Fang and K. Ravi-Chandar, "Fabrication of Y123 disk by the seeded infiltration and growth method", *Physica C*, Vol. 340, p. 261, 2000.
- [3] 한상철, 정년호, 한영희, 성태현, "용융침투성장법을 이용한 YBCO 단결정 제조", *전기전자재료학회논문지*, 20권, 6호, p. 550, 2007.
- [4] M. Kimura, M. Tanaka, and H. Horiuchi, "A new domain structure in  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  prepared by the quench and melt growth(QMG) process", *Physica C*, Vol. 174, p. 263, 1991.
- [5] Z. Lian, Z. Pingxiang, J. Ping, W. Keguang, W. Jingrong, and W. Xiaozu, "The properties of YBCO superconductors prepared by a new approach: the 'powder melting process'", *Supercond. Sci. Technol.*, Vol. 3, p. 490, 1990.
- [6] V. Pavate, L. B. Williams, and P. J. McGinn, "Effects of platinum and oxygenation on microstructure in  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Y_2BaCuO_5$ ", *J. Electron. Mater.*, Vol. 23, p. 1131, 1994.
- [7] C. Varanasi, S. Sengupta, P. J. McGinn, and D. Shi, "An alternative method to introduce fine  $Y_2BaCuO_5$  precipitates into  $YBa_2Cu_3O_x$  with enhanced flux pinning", *Appl. Supercond.*, Vol. 2, p. 117, 1994.