

제1차년도  
연차보고서

KRISS-91-174-IR

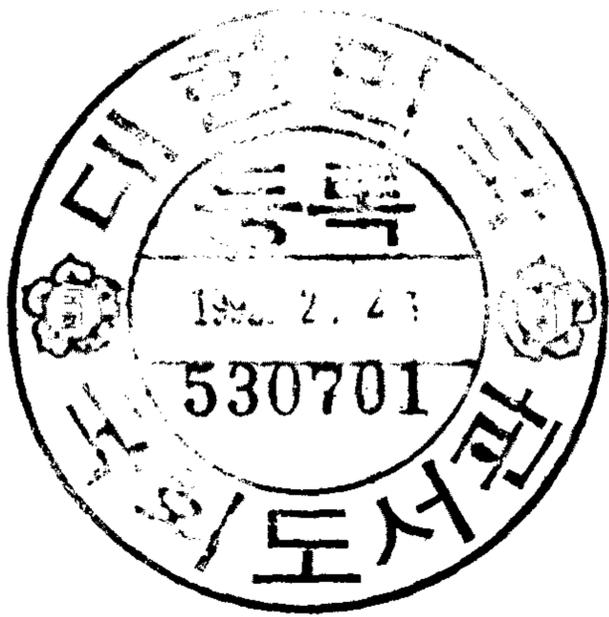
## 초전도체의 물리적 특성평가 연구

A Study on Physical Properties of Superconductors

연 구 기 관

재단법인 한국표준과학연구원

과 학 기 술 처



BIBLIOGRAPHIC DATA SHEET		1. 관리번호	2. 수행부서 초전도연구실	3. 발행일 1991. 12.
4. 제목/부제 초전도체의 물리적 특성평가 연구			7. 주제분야 2003	
5. 저자(공저자) 박용기, 유경화, 허남희, 하동한, 이규원, 정인권			8. 수행기관 보고서번호 KRISS-91-174-IR	
6. 수행기관(KRISS 이외의 공동 혹은 위촉연구기관) 일본전자기술 종합연구소			9. 계약번호	
			10. 자료내역	
11. 위탁기관 과 학 기 술 처				
12. 보충사항				
13. 초록(주요 참고문헌이나 관련문헌이 있을 경우 여기에 명시한다)  <p>고온초전도체의 물리적 특성평가를 위한 기초연구를 수행하여 산화물 초전도체의 Hall effect 측정기술을 확립하고 ion irradiation된 YBCO 박막에서 Hall 저항 특성을 연구하였다. 임계온도 이상의 normal 상태에서 온도가 낮아짐에 따라 Hall 저항이 증가하였으며 irradiation된 시편에서는 홀저항의 온도 의존성이 바뀌어 온도가 낮아짐에 따라 홀저항의 값도 감소하였다.</p> <p>보다 정밀한 특성평가를 위하여는 고온초전도체 단결정 성장이 필요하므로 본 과제의 1차년도에는 문헌조사와 일본의 공동연구기관의 연구결과 분석 등을 통하여 단결정 성장방법을 결정하고 이에 적합한 전기로를 설치하였다.</p> <p>고온초전도 물질의 임계전류밀도 향상을 위해 용융성장법에 의한 YBCO 초전도체의 제조기술을 새로이 개발하였으며 이 공정에서 나타나는 재료공학적 문제들의 해결을 시도하였다.</p>				
14. 키워드(6~12개) 고온초전도체, YBCO, 단결정, Hall Coefficient, 용침반응법				
15. 배포구분 01		16. 해제기간		17. 면수 94
				18. 가격

BIBLIOGRAPHIC DATA SHEET		1. REPORT NO	2. PERFORMING LAB.	3. REPORT DATE Dec. 1991
4. TITLE/SUBTITLE  A Study on Physical Properties of Superconductors			7. SUBJECT CATEGORY  2003	
5. AUTHOR(S)  Y.K. Park, K.H. Yoo, N.H. Hur, D.H. Ha, I.K. Jeong		8. PERFORMING ORGANIZATION REPORT NO.  KRISS-91-174-IR		
6. PERFORMING ORGANIZATION NAME  ETL, Japan		9. CONTRACT OR GRANT NO.		10. TYPE OF REPORT
11. SPONSORING ORGANIZATION  MOST				
12. SUPPLEMENTARY NOTES				
13. ABSTRACT  <p>The measurement technique of Hall coefficient in oxide superconductors has been established. Hall resistnace of YBCO thin film was measured. At normal state above <math>T_c</math>, the Hall resistance of as-grown thin film increased as the temperature decreased. The Hall resistance of ion-irradiated thin film, however, decreased as the temperature decreased.</p> <p>For precise characterization of high temperature superconductor, single crystals are needed. In the first year of the project, the method of crystal growth was selected and the furnace for the crystal growht was installed.</p> <p>A new process for the fabrication of YBCO with higher <math>J_c</math> was developed using infiltration-reaction-process. Some materials problems relating this process have been studied.</p>				
14. KEYWORDS  High- $T_c$ Superconductor, YBCO, Single Crystal, Hall Coefficient, Infiltration Reaction Process.				
15. CLASSIFICATION  01		16. SCHEDULE OF DECLASSIFICATION		17. NO. OF PAGES 94
				18. PRICE

# 제 출 문

과학기술처장관 귀하

본 보고서를 “초전도체의 물리적 특성평가 연구” 과제의 제 1 차년도 연차  
보고서로 제출합니다.

1991년 12월

주 관 연구 기관 : 한국표준과학연구원

연구 책임자 : 박 용 기

참 여 연구 원

선 임 연구 원 : 유경화, 허남희

하동한, 이규원

연구 원 : 정 인 권

# 요 약 문

## I. 연구제목

초전도체의 물리적 특성평가 연구

## II. 연구의 목적 및 중요성

고온초전도체가 발견된 이후 초전도체가 지닌 무한한 기술적 및 경제적 가능성 때문에 많은 연구가 진행되어 오고 있다. 이러한 연구의 중요한 분야로는 새로운 초전도 물질의 발견과, 이미 알려진 YBCO 물질 등을 응용이 가능한 형태로 제작하기 위한 공정개발 그리고 이러한 물질을 이용한 응용소자 및 제품개발 등이 있다. 그러나 새로운 물질의 탐색과 개발된 물질을 응용하기 위해서는 가장 먼저 초전도체의 특성을 정확히 평가할 수 있어야 한다. 특성평가를 통하여 새로운 특성을 찾아내게 되면 새로운 응용을 창출할 수 있게된다. 또 특성평가 연구를 통하여 초전도 메카니즘을 이해하고 여러가지 공정변수와 특성의 상관관계를 찾아냄으로써 새로운 물질의 합성과 우수한 특성의 물질제조 공정기술을 개발할 수 있게 된다.

본 연구에서는 고온초전도 물질의 특성중 메카니즘 구명과 밀접한 관계가 있는 Hall effect와 에너지갭측정 기술을 확립하고 이러한 특성을 보다 정밀하게 측정하기위해 고온초전도체 단결정 성장기술을 개발하는 것을 목적으로 하고 있다. 이를 위하여 제1차년도에는 Hall 저항측정 기술개발과 단결정 성장연구의 기초연구를 수행하였으며 이과정에서 YBCO 물질의 용융성장 기술을 개발하였다.

### III. 연구의 내용 및 범위

#### 1. 고온초전도체의 Hall effect 연구

- 고온초전도 박막에서 Hall 저항측정 기술 확립
- Ion implantation된 YBCO 박막에서 Hall effect 연구

#### 2. 고온초전도체 단결정 성장기술 기초연구

- 단결정 성장기술 문헌조사
- 단결정 성장방법 결정
  - Flux melting 방법에 의한 YBCO, Nd-Ce-Cu-O 및 Bi계 단결정 성장계획

#### 3. 용융성장(melt growth)법에 의한 YBCO 초전도체 제조기술 개발

- 용침반응법(infiltration-reaction process)을 이용한 magnetic flux pinning이 큰 bulk YBCO 초전도체 제조공정 개발
- 용침 반응법으로 제조된 시편의 전자기적 특성연구

### IV. 연구의 결과 및 활용에 대한 건의

#### 1. 고온초전도체의 Hall effect 연구

초전도체에서 Hall 저항 측정은 초전도에 기여하는 charge carrier의 종류(hole 혹은 전자)와 carrier 농도를 알 수 있게 하기 때문에 초전도 메카니즘을 연구하는데 있어 중요한 역할을 한다. 본 연구에서는 Hall coefficient 측정기술을 확립하고 이를 이용하여 YBCO 박막에서 온도에 따른 Hall 저항을 측정하였으며  $O^+$  ion으로 irradiation된 박막에서 Hall 저항을 측정하여 ion irradiation의 영향을 연구하였다. Normal 상태에서는  $R_H$ 가  $1/T$  온도 의존도를 보였으며, 초전도 전이영역에서는 하나의 시편에서 Hall coefficient의 부호가 (+) 값으로부터 (-) 값으로

바뀌었다. 이온주입된 시편의 경우 초전도 영역에서 Hall coefficient의 부호가 바뀌어 이온주입전의 시편과 같았으나 normal 상태에서는  $R_H$ 가 T에 비례하는 온도의존도를 보여 이온주입에 의해 생성된 결함의 영향을 나타내고 있다. 앞으로 보다 더 체계적인 연구를 수행한다면 고온초전도 박막의 이온 주입효과와 단결정을 이용한 초전도 메카니즘 연구에 큰 도움이 될 것으로 생각된다.

## 2. 고온초전도체 단결정 성장기술 기초연구

고온초전도체의 특성을 정확히 이해하기 위해서는 불순물이 없고 grain boundary 등이 전혀없는 좋은 품질의 단결정을 얻어야 한다. 산화물 단결정 성장방법을 문헌을 통하여 조사하고 장단점을 비교검토하여 비교적 장비가 간편하면서 손쉽게 고온초전도체의 단결정을 얻을 수 있는 flux melting 방법을 선택하였다. 또한 이에 필요한 전기로를 선정하여 구입, 설치하였으며 사용될 flux 등을 준비하였다. 또한 연구원 1명을 일본의 공동연구기관에 파견하여 floating zone 방법에 의한 단결정 성장기술을 습득함과 동시에 단결정 제조를 하도록 하였다.

2차년도부터는 flux melting 방법에 의한 소형의 단결정 제조와 함께 floating zone 방법에 의한 비교적 큰 단결정 제조가 가능하게 될 것으로 보이며 제조된 단결정의 특성을 평가하는 연구가 계속 될 예정이다.

## 3. 용융성장법에 의한 YBCO 초전도체 제조기술 개발

보다 높은 임계전류밀도의 bulk 초전도체 제조를 위하여 용융성장법을 이용한 새로운 제조기술을 개발하였다. 211 성형체 또는 소결체와 123 성형체를 포개어 1030 °C에서 가열하여 123 성형체에서 부분용융되어 생성되는 액상을 211 시편에 침투시켜 반응시키는 용침반응법(infiltration-

reaction process)을 개발하였다. 제조된 123 초전도체 안에는  $5\ \mu\text{m}$  이하의 211 입자들이 균일하게 분산되어 있었으며 그 분산율은 35 %로 지금까지 보고된 분산율에 비하여 가장 높았다. 123 입계에서는 다른 용융성장법으로 123를 제조할 때 빈번히 관찰되는 잔류액상이 관찰되지 않았다.

자기적인 방법으로 측정한 임계전류밀도는 77 K, 1000 G에서  $9 \times 10^4/\text{cm}^2$  이었으나 transport  $J_c$ 는  $100\ \text{A}/\text{cm}^2$  정도로 낮았다. 이는 이 시편에 존재하는 미세균열과 기공 그리고 grain boundary 등이 weak link로 작용하기 때문이라고 생각되며 앞으로 기공 및 균열을 제거하고 123 입자들을 방향성 있게 성장시키는 연구를 수행할 예정이다.

# SUMMARY

## I. Title

A study on physical properties of superconductors.

## II. Objectives

The important research fields of high temperature superconductor are searching for a new superconducting material, developing the fabrication process of known materials like YBCO, and developing the devices using such materials. In order to find new materials or new applications, we need to characterize the existing superconducting materials. If one find new property by precise characterization, a new application will be created. If we understand, the mechanism of superconductivity in high temperature superconductor and the relationship between the process parameters and properties, it will be much easier to find new materials and to develop a new process.

The main purpose of this research is to establish the characterization methods of Hall coefficient and and to develop the technology of crystal growth of oxide superconductors. In the first year of the project, the characterization technique of Hall coefficient and the basics of crystal growth have been studied and the fabrication process of bulk YBCO with high flux pinning was developed.

## III. Contents and Scopes

1. A study on Hall effect of high-Tc superconductor
  - Establishment of Hall resistivity measurement technique in YBCO thin films
  - A study on Hall effect in ion implanted YBCO thin film
2. A basic study on crystal growth of high temperature superconductors
  - Literature survey on crystal growth of oxide material
  - Installation of the crucible furnace for the flux melting
3. Development of the fabrication process of bulk YBCO by melt growth method
  - Development of the infiltration-reaction process for bulk YBCO with high magnetic flux pinning
  - Study on electromagnetic properties of the specimens fabricated by the infiltration-reaction process

#### IV. Research Results and Recommendation for their Application

##### 1. Study on Hall effect of high-Tc superconductor

Hall resistivity measurement in superconductors gives the informations about the type and concentration of the charge carrier which mainly contributes to the superconductivity. In this research we established the measurement technology of Hall coefficient and studied the temperature dependence of Hall resistance in the thin film YBCO specimens some of which had been irradiated by  $O^+$  ion.

At normal state  $R_H$  was linearly dependent on  $1/T$ , at transition region, however, the sign of the Hall coefficient changed from (+) to (-). In the ion irradiated specimen  $R_H$  was linearly dependent on  $T$  instead of  $1/T$  at normal state and showed the effect of the defects generated by the ion irradiation.

## 2. A basic study on crystal growth of high temperature superconductors

In order to understand the properties of high temperature superconductor we need good quality crystals without any grain boundary or appreciable amount of defects. In the first year, literatures about crystal growth of oxide were surveyed and the flux melting method was chosen as a proper method of growing oxide superconductors which is relatively simple to obtain small crystals. For this purpose a crucible melting furnace was installed.

One of our research staffs joined the cooperative research on crystal growth by floating zone in ETL which is the counterpart in Japan of this project.

From the 2nd year, it will be possible to grow small and relatively large crystals by flux melting and floating zone methods, respectively. The characterization of these crystals will be continued.

## 3. Development of the fabrication process of bulk YBCO by melt growth method

A new melt growth process was developed to fabricate the bulk

YBCO specimens with higher critical current density. This process utilized the infiltration-reaction process.

Compacted or sintered YBCO 211 specimen was stacked on the compacted YBCO 123 disk and heated at 1030 °C. At this temperature 123 phase melts partially and decomposes into liquid and 211 phase. The liquid phase infiltrates into the 211 disk and reacts with 211 phase to form 123 phase in cooling step by peritectic reaction.

In the fabricated specimen, 211 particles which are smaller than 5 μm were dispersed evenly and the volume fraction was about 35 % which is higher than any other number ever reported.

Residual liquid phase which is frequently observed at the grain boundary in the specimens fabricated by the normal melt growth process is not found in our specimens.

The critical current density calculated from the magnetic measurement at 77 K and 1000 G of external magnetic field was  $9 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup>.

The transport  $J_c$ , however, was as low as 100 A/cm<sup>2</sup>. The reason for the discrepancy between two values is considered as the defects like micro-cracks, pores and random grain orientation. In the coming year of this project the methods to eliminating such defects and aligning grains will be studied.

# CONTENTS

Chapter 1. Introduction .....	1
Chapter 2. A Study on Hall Effect of High-Tc Superconductors .....	3
Section 1. Introduction .....	3
Section 2. Experimentation .....	7
Section 3. Results and Discussion .....	9
Section 4. Conclusion .....	18
Chapter 3. A Basic Study on Crystal Growth of High-Tc Superconductors .....	20
Section 1. Introduction .....	20
Section 2. Overview of Crystal Growth .....	21
Section 3. Crystal Growth by Flux Melting Method .....	25
Section 4. Crystal Growth of High-Tc Superconductors .....	29
Section 5. Crystal Growth in the Cooperative Research Counterpart in Japan (ETL) .....	29
Chapter 4. Development of the Fabrication Process of Bulk YBCO by Melt Growth Method .....	34
Section 1. Introduction .....	34
Section 2. Development of Infiltration-Reaction-Process .....	34
Section 3. Control of Size and Dispersion Density of 211 Particles .....	55
Section 4. Conclusion .....	73

# 목 차

제 1 장 서 론 .....	1
제 2 장 고온초전도체 Hall Effect 연구 .....	3
제 1 절 서 론 .....	3
제 2 절 실험 .....	7
제 3 절 결과 및 논의 .....	9
제 4 절 결론 .....	18
제 3 장 고온초전도체 단결정 성장기술 기초연구 .....	20
제 1 절 서 론 .....	20
제 2 절 단결정 성장법 .....	21
제 3 절 Flux melting에 의한 단결정 성장 .....	25
제 4 절 산화물 고온초전도체의 단결정 성장 .....	29
제 5 절 일본의 공동연구기관에서의 단결정 성장 .....	29
제 4 장 용융성장법에 의한 YBCO 초전도체 제조기술 개발 .....	34
제 1 절 서 론 .....	34
제 2 절 용침 반응법의 개발 .....	34
제 3 절 211 분산입자의 크기 및 분산 밀도의 조절 .....	55
제 4 절 결론 .....	73

# 제 1 장 서 론

1987년초 액체질소의 비등점 이상에서 초전도성을 나타내는 고온초전도체가 발견된 이래 초전도체가 지닌 무한한 기술적 및 경제적 가능성과 새로운 현상에 대한 학문적인 관심때문에 대단히 많은 연구가 수행되어 오고 있다.

현재까지 전세계적으로 18,000여편의 논문이 발표되었고 현재도 세계의 많은 연구소와 대학에서 고온초전도체에 관련된 연구가 계속되고 있다.

이러한 연구의 중요한 주제로는 새로운 초전도 물질이 탐색과, 이미 알려진 YBCO 물질 등을 응용이 가능한 형태로 제작하기 위한 박막 및 선재제작 공정개발 그리고 이러한 물질을 이용한 응용소자 및 제품 개발연구 등의 응용연구 등이 있다. 또한 이러한 응용연구를 보다 활성화하고 또 새로운 현상을 설명하기위한 물성연구와 메카니즘 구명 및 이론연구 등의 기초연구도 동시에 활발히 수행되고 있다.

현재까지 알려지고 있는 고온초전도체는 약 80여가지에 이르고 있는데 대부분 복잡한 산화물 구조의 재료이기 때문에 응용을 위한 가공뿐만 아니라 정확한 물성이나 메카니즘을 이해하는 일 또한 대단히 어렵다.

더우기 층상구조를 지니고 있어 여러물성이 강한 이방성을 나타내고 있으며 이에따라 물성측정에 사용되는 시편의 품질에 따라 측정결과가 서로 큰 차이를 보이는 경우가 많다. 예를들어  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  초전도체의 경우 C축 방향의 비저항값은 ab면에서의 비저항의  $10^5$ 배 정도로 크다. 그러므로 보다 정밀하고 신뢰성있는 특성평가를 위해서는 단결정

이 필요하며 이의 성장을 위한 연구가 고온초전도체의 발견과 함께 시작되었다.

고온초전도체에서 측정대상이되는 물성은 임계특성(임계온도  $T_c$ , 임계전류밀도  $J_c$ , 임계자장  $H_c$ )과 함께 광특성, 열특성, 자기적특성 등 대단히 많다. 그동안 본 연구소에서는 임계특성, Raman 분광특성 및 자기적특성 등의 측정기술을 확립하고 고온초전도체의 특성을 이해하기 위한 특성평가 연구를 수행하여 오고 있다. 본 연구에서는 물성연구를 보다 깊이있게 수행하기 위하여 단결정 성장과 함께 기본메카니즘을 이해하는데 중요한 Hall 효과 및 energy gap 측정기술을 확립하는 것을 목표로 하고 있다.

일차년도에는 박막시편에서의 Hall 저항 측정기술을 확립하고 이를 이용하여 이온 irradiation 효과를 연구하였다.

또한 단결정 성장을 위한 기초연구를 수행하여 성장방법의 선택과 이에 필요한 전기로의 설치를 완료하였다. 단결정 성장기술과 관련하여 YBCO 초전도체의 용융성장기술을 연구하였는데 이로부터 flux pinning이 큰 시편의 새로운 제조공정을 개발하였다. 일본의 공동연구기관과는 단결정 성장기술을 집중적으로 협력하기로하여 이에대한 정보를 제공받았으며 우리 연구원을 파견하여 실질적인 공동연구를 수행중이다.

## 제 2 장 고온초전도체 Hall Effect 연구

### 제 1 절 서 론

홀 효과 측정실험은 carrier density  $n$ 과 carrier의 종류, 즉 carrier가 전자인가 아니면 홀인지를 결정하여주기 때문에 고온초전도체가 발견되자 이에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다.<sup>1)</sup>

그러나 실험결과가 고온초전도체의 경우 일반 금속과 매우 달라 아직 실험결과에 대한 해석은 분명하지가 않다. 일반적으로 금속의 경우 Hall coefficient  $R_H$ 의 값은 온도가 변하여도 거의 일정하다. 반면, 고온초전도체의 경우에는 normal 상태에서 온도가 증가함에 따라  $R_H$ 의 값이 감소한다. 다시 말해 고온초전도체의  $R_H$ 는 다음과 같은 식으로 표현될 수 있다.

$$\frac{1}{R_H} \approx aT + b \quad (a, b > 0) \quad (2-1)$$

여기서 상수  $a$ 와  $b$ 의 값이 양수 값을 갖는다는 것은 mobile carrier가 주로 홀이라는 것을 의미한다 할 수 있겠다. 초전도 전이지역에서는 온도가 감소함에 따라  $R_H$ 의 값이 (+) 값으로부터 (-) 값으로 되었다가  $T_c$  근방에서는 거의 0이 된다.

고온 초전도 normal 상태에서의  $R_H$  온도 의존도를 설명해보기 위하여 산소함량을 바꾸어 가며,<sup>2)</sup> 혹은 Cu 자리에 Co, Ni 등의 원소를 일부 치환해 가며<sup>3)</sup>  $R_H$ 의 온도 의존도를 여러 사람들이 측정하였다. Fig.

2-1은  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 의  $y$  값을 변화시켜가며 측정한  $R_H$ 의 온도 의존도이다. Fig. 2-1에서 보는 바와 같이 산소함량의 변화에도  $1/R_H$ 가 온도에 비례하여 증가하는 온도 의존도는 변화되지 않았다. Co나 Ni의 치환 경우에도 마찬가지로  $R_H$ 의  $1/T$  온도 의존도는 변하지 않았다. 이것은  $R_H$ 의 온도 의존도가 고온초전도체의 고유한 특성이라는 것을 의미하는 것이라 하겠다.

Normal 상태의  $R_H$  온도 의존도를 설명하기 위하여 two band model<sup>4)</sup>, magnetic skew scattering model<sup>5)</sup> 등이 제안되었다. Two band model은 하나의 band가 아니라 두 개의 band가 transport에 기여한다는 것으로 자장이 크지 않을 경우 two band의 총 Hall coefficient는 다음과 같은 식에 의하여 주어진다.

$$R_H = (\sigma_1^2 R_1 + \sigma_2^2 R_2) / (\sigma_1 + \sigma_2)^2 \quad (2-2)$$

여기서  $\sigma_i (R_i)$ 는  $i$  번째 band의 전기전도도(Hall coefficient)이다. 따라서 각 band의 mean free path 혹은 relaxation time이 서로 다른 온도 의존도를 갖는다면  $R_H$ 의 값이 온도에 따라 크게 변할 수 있다. 예를 들어 고온초전도체의 경우 홀과 전자가 같은 수로 존재하며 오로지 각각의 scattering rate가 온도에 따라 약간만 다르다고하면  $R_H$ 의  $1/T$  온도 의존도를 설명할 수 있다. 그러나 이러한 가정은 너무 임의적이라는 비판과 함께  $R_H$ 의 압력 의존도<sup>6)</sup>나 doping에 의한  $R_H$ 의 변화 등 two band model에 위배되는 실험결과가 보고되고 있다.

Magnetic skew scattering이란 magnetic system에서 일어나는 현상으로

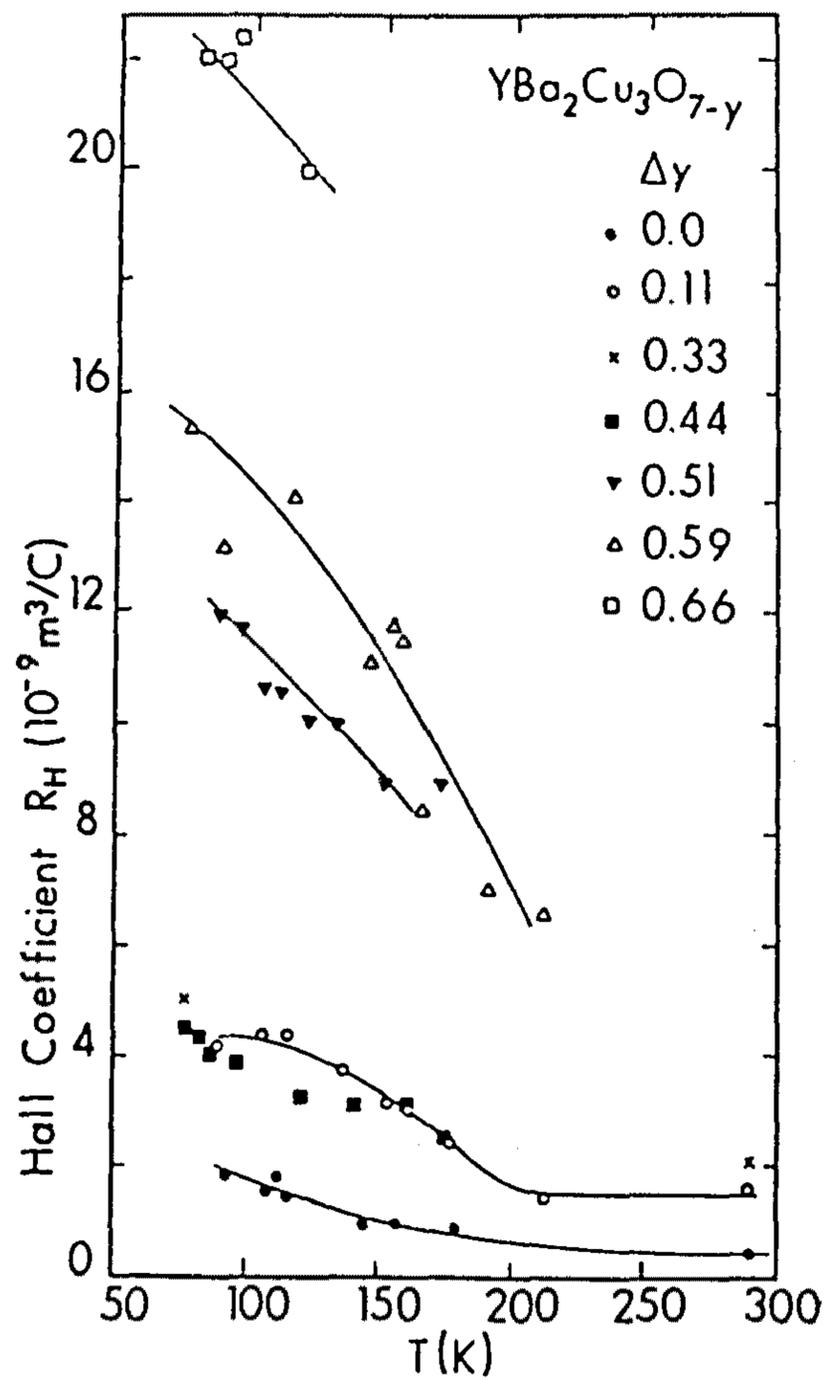


Fig. 2-1. Temperature dependence of the Hall coefficient for seven samples of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  with different oxygen contents.  $\Delta y$  is the increase in oxygen vacancies (per formula unit) from the as-grown material (in which  $y$  is measured to be  $0.0 \pm 0.1$ ) The solid lines are drawn to guide the eye<sup>2)</sup>.

spin-orbit coupling 때문에 입사된 전자가 왼쪽으로 scattering될 확률보다 오른쪽으로 scattering될 확률이 더 크다는 것이다. 따라서 magnetic skew scattering이 일어나는 system에서는 Lorentz force에 의한 일반적인 홀 효과 이외에 magnetic skew scattering에 의한 효과가 더 첨가될 수가 있다. 고온초전도체에 magnetic skew scattering의 가능성이 제시된 원인은 고온초전도체가 절연상으로 되었을 때 존재하는 antiferromagnetic order와 초전도 상에서의 Cu moment로서 특히 magnetic skew scattering이 관측되는 물질의 홀 효과 온도 의존도가 고온초전도체의 경우와 매우 흡사하므로  $R_H$ 의  $1/T$  온도 의존도가 magnetic skew scattering에 기인하는 것이 아니냐는 model이 제안되었다. 그러나 고온초전도체의 이례적인  $R_H$  온도 의존도와 magnetic skew scattering을 관련시키는 데는 다음과 같은 어려움이 있다. Magnetic skew scattering이 일어나는 모든 system에서는 magnetic moment를 완전히 polarize 시키는 자장의 크기보다 더 큰 자장이 걸리게 되면 홀 전압  $V_H$ 의 값이 saturate 된다. 그러나 고온초전도체의 경우 20 T까지 자장을 증가시켰어도  $V_H$ 의 saturation을 관측하지 못하였다.

지금까지는 normal state에서의 홀 효과에 대하여 설명하였다. 초전도전이 영역에의  $R_H$ 는 normal state에서와는 달리 온도가 감소함에 따라 급격히 감소하여 음의 값까지 내려갔다가  $T_c$  근방에서 0의 값을 갖는다.  $R_H$ 의 값이 (+) 값에서 (-) 값으로 변한다는 것은 두가지를 암시한다 볼 수 있겠다. 첫째는 charge carrier가 홀에서 전자로 바뀌었다는 것과 두번째는 flux-line의 속도가 transport current의 방향과 반대되는 성분을 갖고 있다는 것이다. 그러나 일반적으로 초전도전이 영역에서

carrier의 부호가 바뀔 이유가 없으므로 두번째 flux-line의 속도가 current 방향과 반대되는 방향의 성분을 갖고 있다고 보는 것이 타당하다고 볼 수 있겠다. 만약 flux-line 속도가 current 방향과 반대되는 방향의 성분을 갖고 있다면  $R_H$ 의 sign reversal은 flux flow dynamics<sup>7)</sup>로 설명될 수 있으나 아직 이러한 해석이 맞는지 틀리는지는 규명되지 않았다.

## 제 2 절 실험

본 연구에 사용된 시료는 (100)  $\text{LaAlO}_3$  기판 위에 rf sputtering으로 제작된 c-축으로 정렬된 epitaxial YBCO 박막으로  $T_c$ 는 약 90 K이었다. 홀효과 측정을 위하여 박막은 Fig. 2-2와 같이 폭  $50 \mu\text{m}$ , 길이  $200 \mu\text{m}$ 의 bar type으로 photolithography 및 인산을 이용하여 식각되었으며, 전극은 약  $5000 \text{ \AA}$  두께의 Au를 증착시켜 접촉저항을 줄이기 위하여 산소를 흘려주면서  $500^\circ\text{C}$ 에서 30분간 열처리하였다. 홀 전압 측정시 자장은 박막에 수직하게, 즉 c-축에 평행하게 걸어주었으며 전류는 1 mA 흘려주었다.

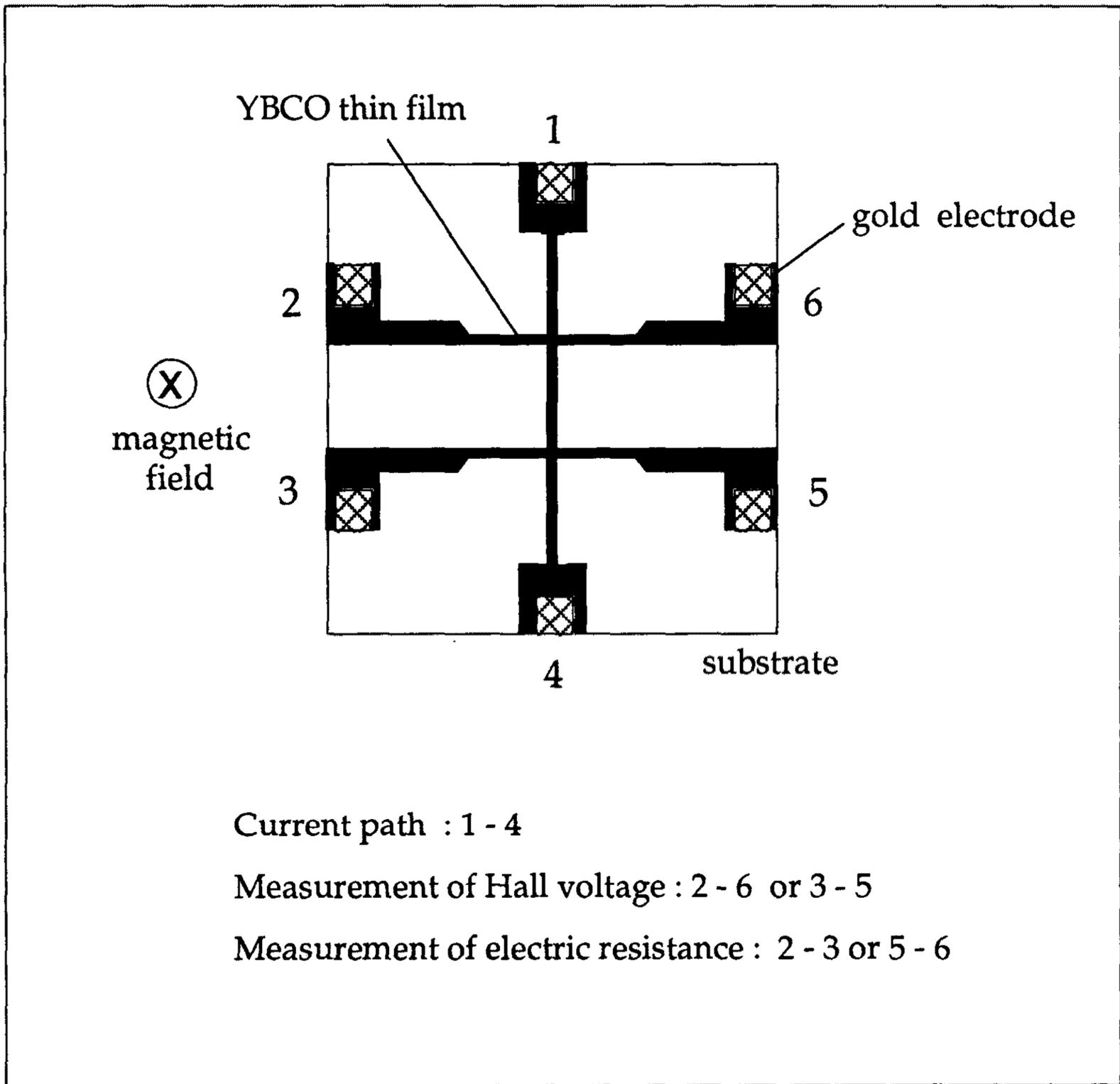


Fig. 2-2. Sample geometry of YBCO thin film.

### 제 3 절 결과 및 논의

Fig. 2-3은 두개의 YBCO 시료 sample A와 B를 5 T의 자장 하에서 온도를 변화시켜가며 측정된  $R_H$  (Hall coefficient) 결과이다. 예상했던 바와 같이 normal 상태에서는 온도가 증가함에 따라  $R_H$ 의 값이 감소하였다. 그러나 초전도 전이 영역에서는 sample B의 경우 대부분의 보고된 결과와 같이 온도가 감소함에 따라  $R_H$ 의 값이 (+) 값으로부터 (-) 값이 되었다가  $T_c$  근방에서 0이 된 반면, sample A의 경우에는 sign reversal이 관측되지 않았다. 그 원인은 아직 확실하지는 않으나 Raman spectroscopy 측정결과 sample A에 불순물 상이 존재하는 것으로 보아 불순물 때문에 나타나는 현상이 아닌가 추측된다. 또한 보고된 실험결과에 의하면 doping 함량이 증가할수록  $R_H$ 의 값이 증가하므로<sup>3)</sup> sample A의  $R_H$  값이 sample B의  $R_H$  값보다 큰 것도 역시 불순물의 존재로 설명될 수 있겠다.

Fig. 2-4는  $1/R_H-T$ 이다. Sample A와 B의 경우  $1/R_H$ 가 모두 온도에 비례하였다.  $1/R_H=ne$ 의 관계식으로부터 carrier density  $n$ 을 구할 수 있는데 온도 130 K에서 sample A의 경우  $n$ 의 값은  $8.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , sample B의 경우는  $n$ 의 값이  $1.8 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 로 주어진다. Sample B의  $n$  값은 YBCO 단결정의  $n$  값<sup>8)</sup>과 거의 일치한다.

Fig. 2-5는 YBCO 박막에  $1.7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 의 dose 양으로  $O_2$  이온주입을 시킨 시료의 홀효과 측정결과이다. YBCO 박막에 약간의 구조변화를 시켜 구조변화가  $R_H$ 의 온도 의존도에 어떤 영향을 주는지를 알아보기 위하여  $O_2$  이온주입을 시킨 후 홀효과를 측정하였다. 여기서  $O_2$  이

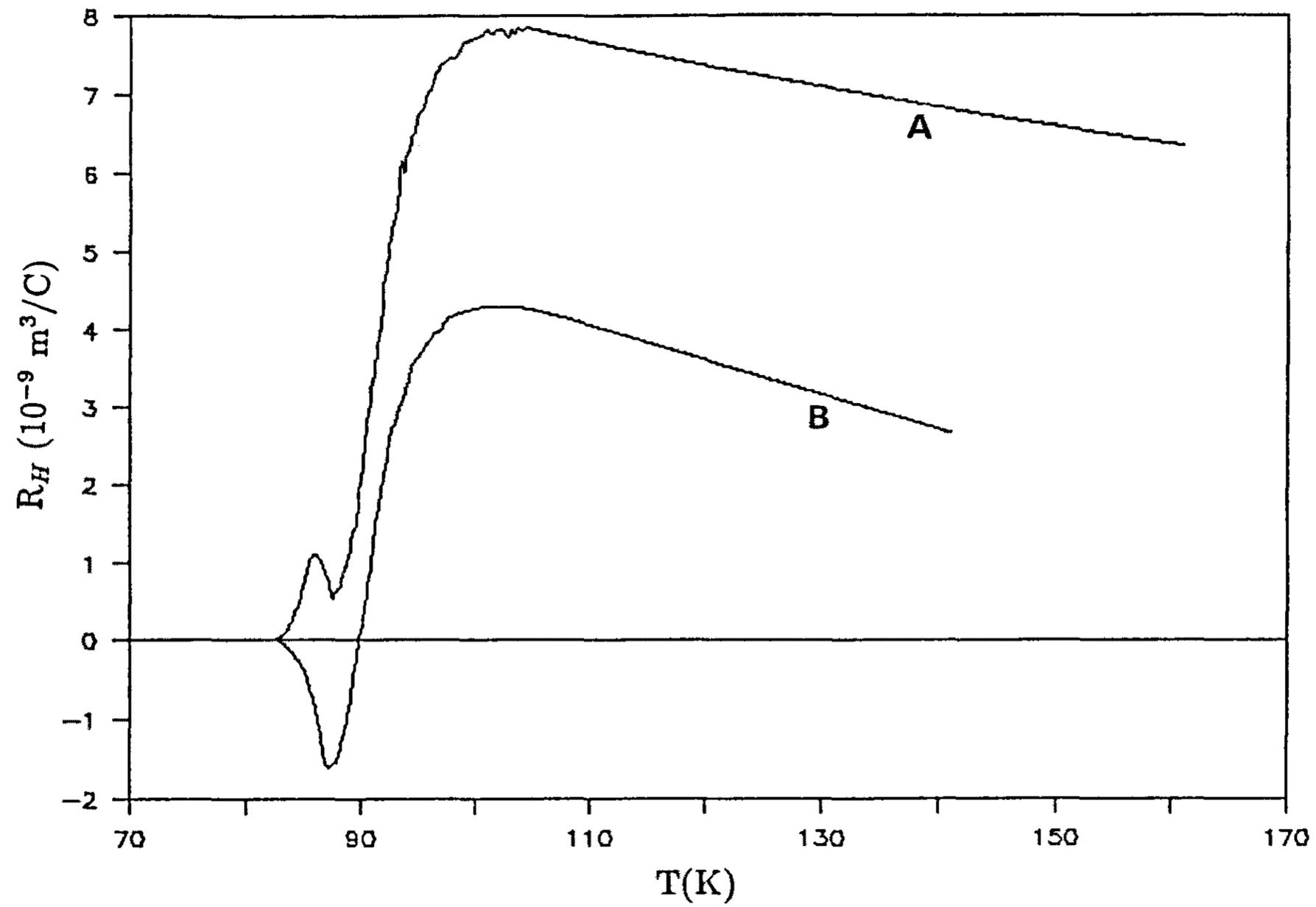


Fig. 2-3. Temperature dependence of  $R_H$  for two YBCO thin films at the magnetic field of 5 T.

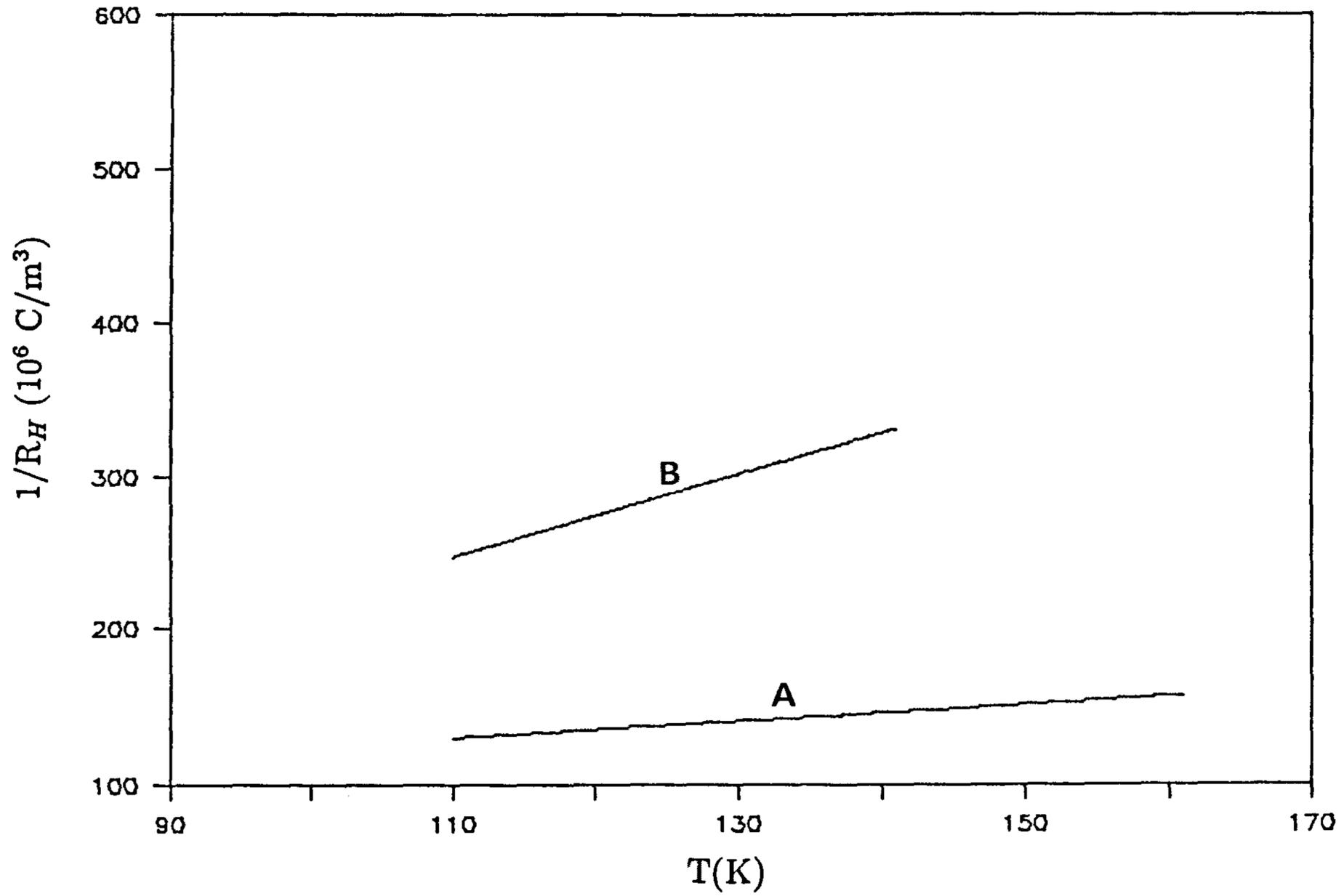


Fig. 2-4. Temperature dependence of  $1/R_H$  for two YBCO thin films at the magnetic field of 5 T.

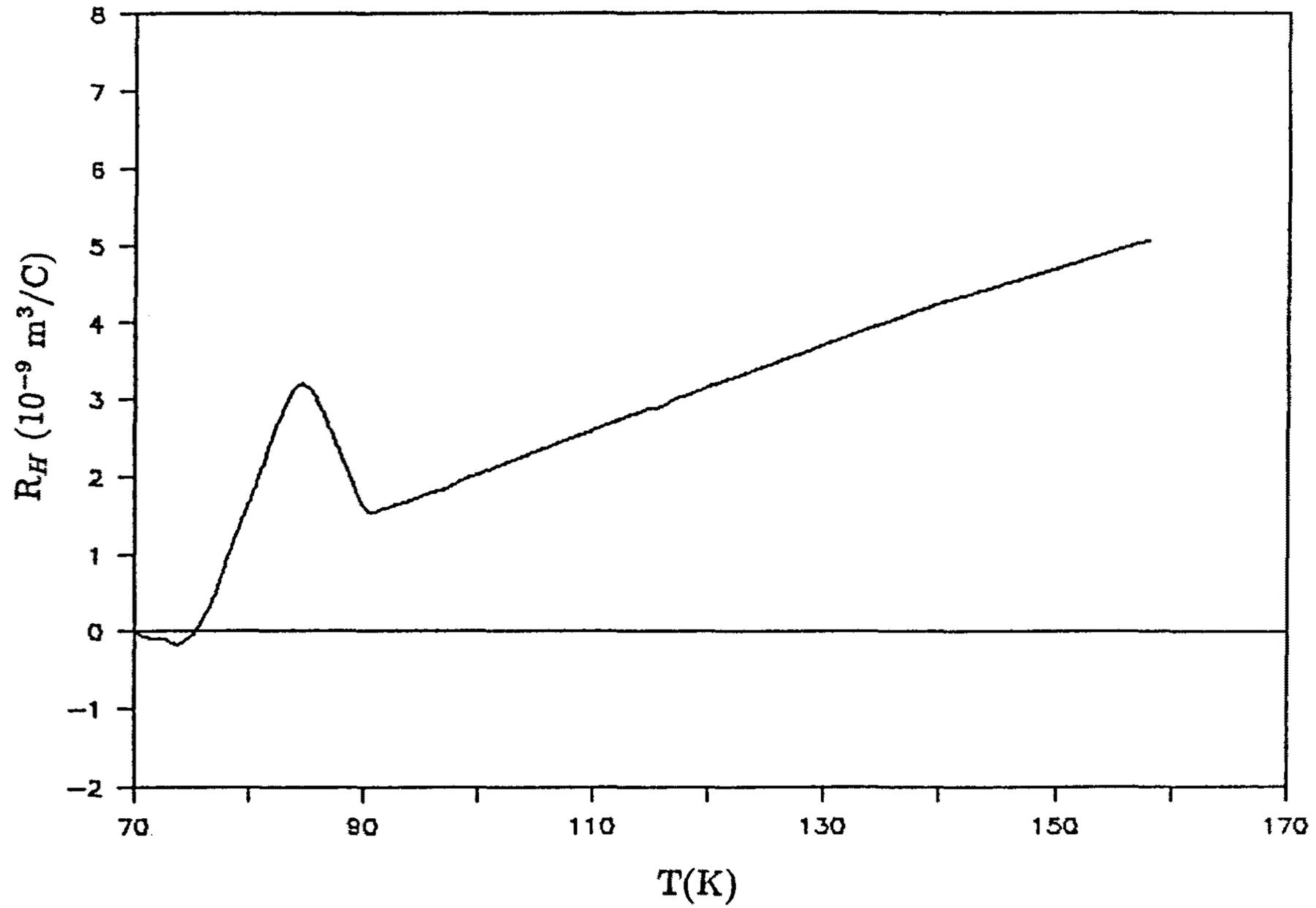


Fig. 2-5. Temperature dependence of  $R_H$  for ion-implanted YBCO thin film.

온을 선택한 이유는 이온주입으로 인하여 무엇보다도 산소함량이 가장 많이 바뀌므로 산소함량의 변화를 최소화시키기 위하여  $O_2$  이온주입을 시도하였다. Fig. 2-5에서 보는 바와 같이 초전도전이 영역에서는 이온주입 전의 시료와 마찬가지로  $R_H$ 가 sign reversal을 보였으나 normal 상태에서는 이온주입 전의 시료와는 반대로 온도가 증가함에 따라  $R_H$  값도 증가하였다.

Fig. 2-6과 2-7은  $O_2$  이온주입 전과 후에 측정된 magnetoresistance 결과이다. 이온주입 후  $T_c$ 가 낮아졌다는 것 이외에는 magnetoresistance에는 별다른 영향을 주지 않았다.

이온주입이 가져다주는 구조변화로는 크게 두가지로 나누어 볼 수 있겠다. 첫째는 산소함량의 변화이다. 그러나 참고문헌<sup>2)</sup>에서 보고된 바와 같이 산소함량의 변화가  $R_H$ 의 온도 의존도를 크게 바꾸지는 못하므로 본 연구에서 관측된  $R_H$ 의 온도 의존도 변화가 산소함량의 변화에 기인한다고는 볼 수 없겠다. 두번째는 이온주입으로 인한 defect 형성을 생각할 수 있겠다. 이미 이온주입 후 임계전류밀도가 증가하였다는 보고<sup>9)</sup>가 있으므로 이온주입이 YBCO에 defect를 형성시킨다는 것은 알려져있다. 그러나 defect의 자세한 구조나 다른 특성들에 미치는 영향은 아직 잘 알려져있지 않으므로 형성된 defect가 과연 홀효과에 영향을 주는지, 준다면 어떠한 형태로 영향을 주는지는 좀더 연구해 보아야 할 것이다. Fig. 2-8은 이온주입된 시료의  $1/R_H - T$ 이다. Sample A, B와는 달리  $1/R_H$ 가  $1/T$  온도 의존도를 보인다.

Fig. 2-9는 sample A, B, 그리고 이온주입된 시료의 홀 각도  $\tan \theta_H = R_H \cdot H/\rho$ 를 log scale로 그린 것이다. Sample A의 경우는  $\tan \theta_H$ 가  $T^{-1.6}$

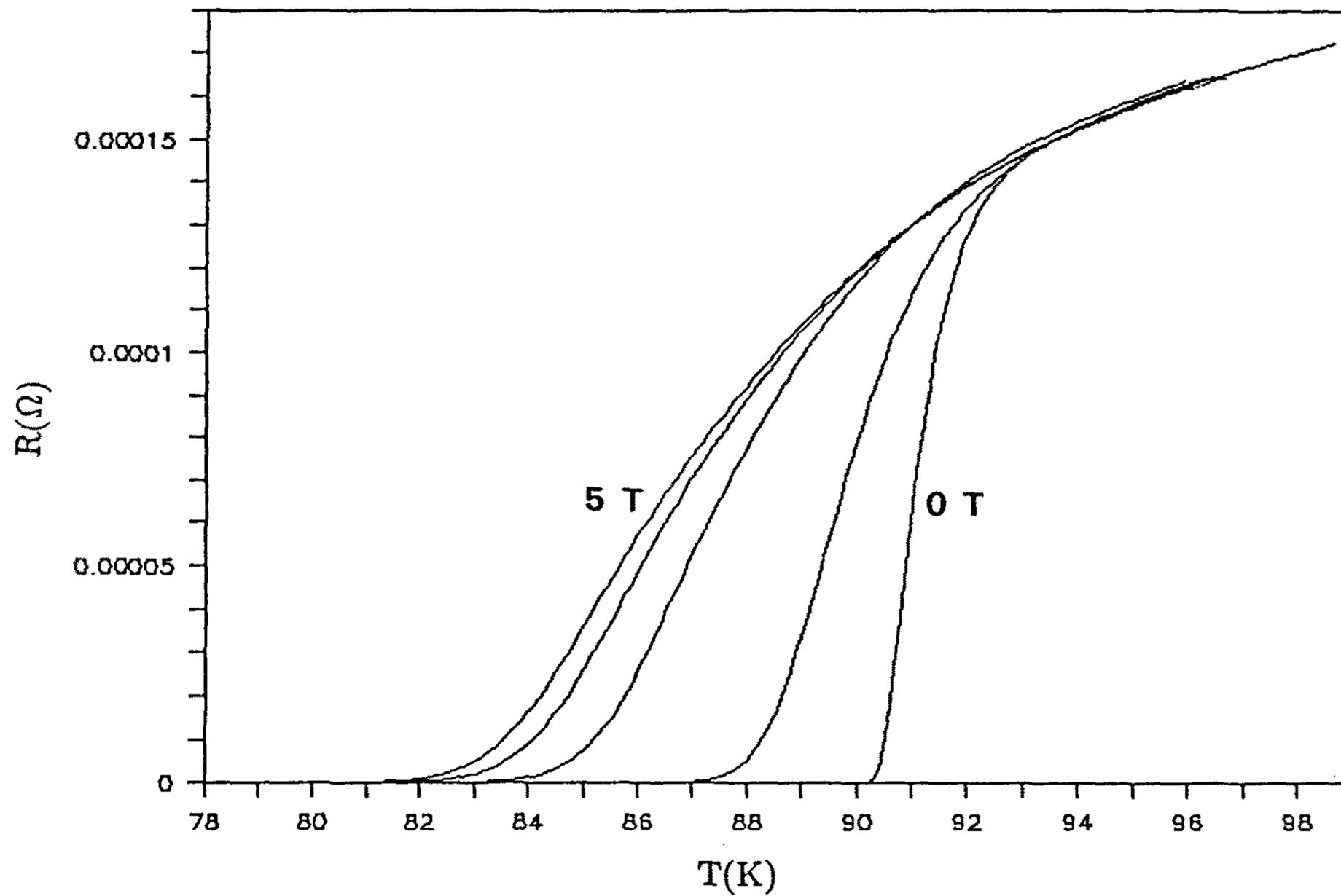


Fig. 2-6. Temperature dependence of the resistance of YBCO thin film before ion-implantation at various magnetic fields.

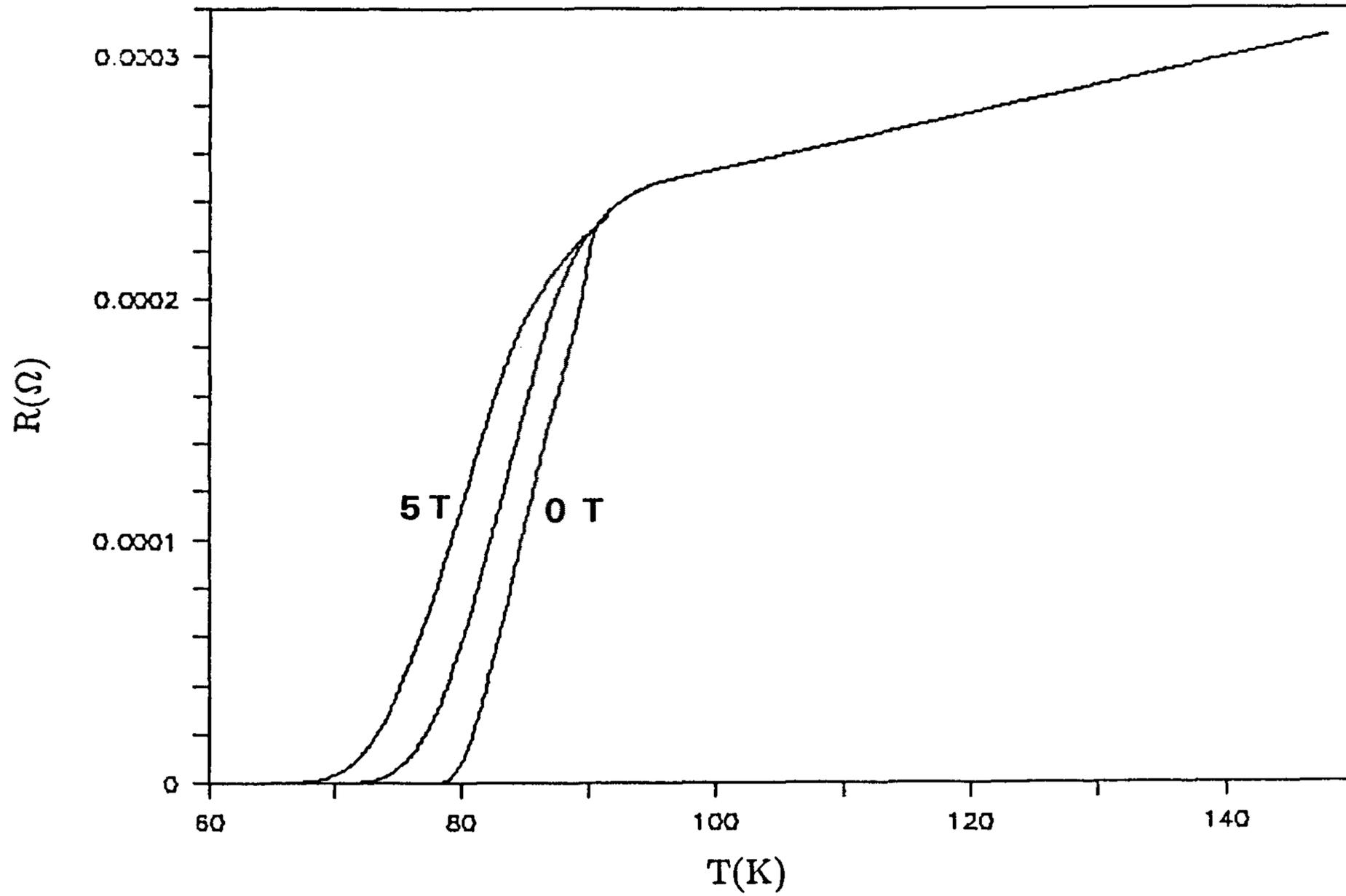


Fig. 2-7. Temperature dependence of the resistance of YBCO thin film after ion-implantation at various magnetic fields.

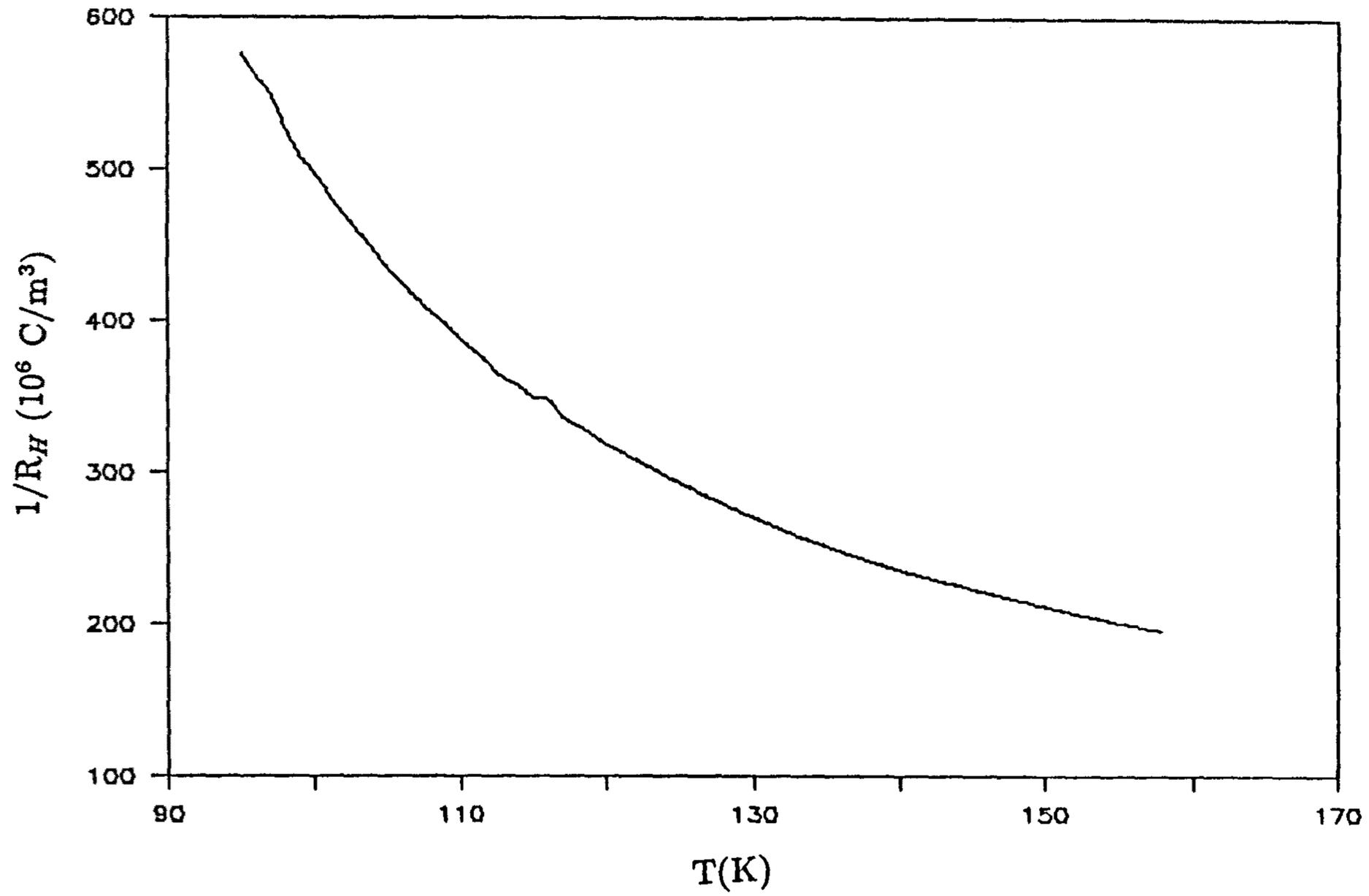


Fig. 2-8. Temperature dependence of  $1/R_H$  for ion-implanted YBCO thin film at the magnetic field of 5 T.

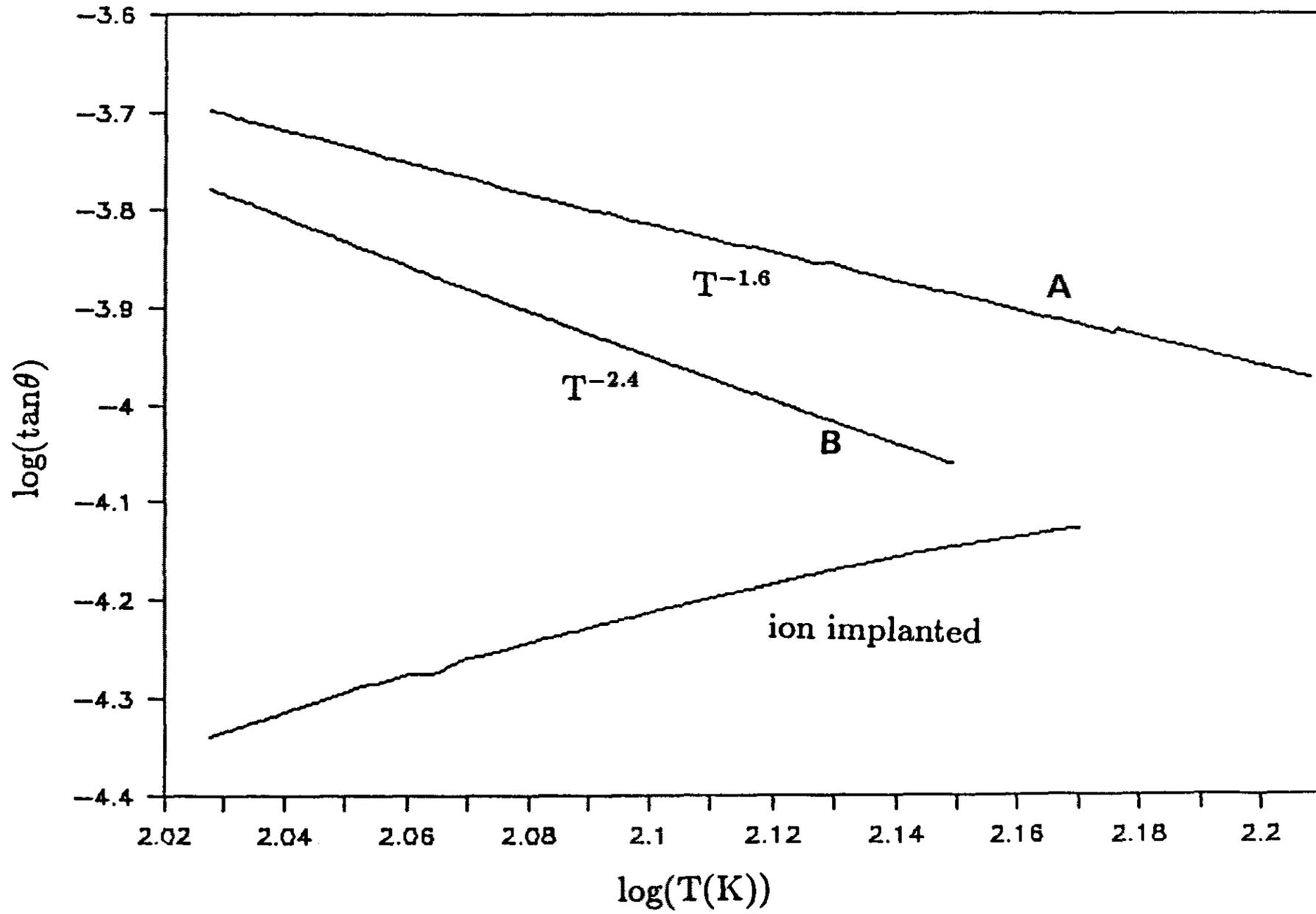


Fig. 2-9. Temperature dependence of  $\tan \theta_H$  for two YBCO thin films and ion-implanted YBCO thin film at the magnetic field of 5 T.

으로 sample B의 경우는  $\tan \theta_H$ 가  $T^{-2.4}$ 로 변화하였으나 이온주입된 시료의 경우는 T의 power law로 표시할 수 없었다.

## 제 4 절 결 론

두 개의 YBCO 박막의 홀효과를 온도의 함수로 측정하였다. Normal 상태에서는  $R_H$ 가  $1/T$  온도 의존도를 보였으며, 초전도 전이영역에서는 하나의 시료에서는 sign reversal이 관측되었으나 다른 하나의 시료에서는 sign reversal이 관측되지 않았다. Sign reversal이 관측되지 않은 이유는 아마도 시료에 포함된 불순물 때문이 아닌가 생각된다.

YBCO 박막에 defect를 형성시키고, defect가 홀효과에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 YBCO 박막에  $O_2$  이온주입을 시킨 후 홀효과를 측정하였다. 초전도전이 영역에서는 sign reversal이 관측되었으나 normal 상태에서는 이온주입되지 않은 시료와는 달리  $R_H$ 가 T에 비례하는 온도 의존도를 보였다. 이렇게 이온주입 후 정반대되는 온도 의존도를 보이는 원인은 이온주입에 의하여 생성된 defect에 의한 것으로 추측되지만 좀 더 자세한 설명을 위해서는 더 많은 연구가 필요하다.

## 참 고 문 헌

- [1] For a review, see N.P. Ong, in Physical Properties of High Temperature Superconductors, edited by D.M. Ginsberg (World Scientific, Singapore, 1990), Vol. 2, p. 459.
- [2] Z.Z. Wang, J. Clayhold, N.P. Ong, J.M. Tarascon, L.H. Greene, W.R. Mc Kinnon, and G.W. Hull, Phys. Rev., B36, 7222 (1987)
- [3] J. Clayhold, N.P. Ong, Z.Z. Wang, J.M. Tarascon, and P. Barboux, Phys. Rev., B39, 7324 (1989)
- [4] A. Davidson, P. Santhanam, A. Palevski, and M.J. Brady, Phys. Rev., B38, 2828 (1988)
- [5] A.T. Fiory and G.S. Grader, Phys. Rev., B38, 9198 (1988)
- [6] I.D. Parker and R.H. Friend, J. Phys., C21, L345 (1988)
- [7] S.J. Hagen, C.J. Lobb, R.L. Greene, M.G. Forrester, and J.H. Kang, Phys. Rev., B41, 11630 (1990)
- [8] T.R. Chien, D.A. Brawner, Z.Z. Wang, and N.P. Ong, Phys. Rev., B43, 6243 (1991)
- [9] S. Vadlamannati, P. England, N.G. Stoffel, A. Findikoglu, Q. Li, T. Venkatesan, W.L. McLean, Phys. Rev., B43, 5290 (1991)

# 제 3 장 고온초전도체 단결정 성장기술 기초연구

## 제 1 절 서 론

세라믹으로 된 산화물 고온초전도체가 발견된 이래로 이들 화합물들의 초전도 현상을 띠는 기본 메카니즘을 규명하기 위해서 많은 물리적 성질들을 연구한 보고가 있어왔다. 그러나, 이러한 많은 연구에도 불구하고, 측정에 사용하고 있는 이들 세라믹 시편의 내재적인 결함, 즉 polycrystalline 재료가 가질 수 밖에 없는 불균질성이나 불순물의 효과 등, 때문에 이들 시편에 대한 정확한 물성연구가 어려웠었다. 이러한 이유로 순수한 단일상만을 갖는 단결정을 성장시켜서 이러한 단결정에 대한 물리적인 정보를 얻는 것이 중요하게 되었다. 본 장에서는 금속산화물의 단결정을 키우는 일반적인 방법과 본 연구에서 수행하려고 하는 flux melting에 의한 단결정 성장에 대해서 서술하고자 한다.

## 제 2 절 단결정 성장법

결정을 성장시키는 가장 일반적인 방법들은 용융된 상태에서 고용화시키거나 용액으로부터 결정화를 시키는 것이다. 그리고, 기체상에서 vapour transport 방법을 이용해서 키우는 법도 있는데, 이러한 방법들에 대한 대략적인 설명이 Table 3-1에 나타나 있다. 여기에서는 사용되는 성분에 따라서 크게 분류해 놓았다.

Table 3-1 Methods of crystal growth

계 면	Growth in one component system	Growth involving more than one component system
고체-고체	strain annealing	고용액으로부터의 침전
액체-고체	1. directional solidification 2. pulling (Czochralski) 3. zone melting	1. 용액으로부터 성장 a) solvents b) molten solution c) hydrothermal 2. 화학 또는 전기화학적 방법에 의한 성장 3. 용융된 상태에서의 성장
기체-고체	승화-응축	1. chemical vapour transport 2. 비가역반응에 의한 성장

이밖에도 고압이나 hydrothermal 방법, 그리고 laser나 IR lamp를 열원으로 해서 결정을 키우는 법 등 아주 많은 방법들이 알려져 있다. 본 절에서는 대표적인 방법들을 예로 들어 설명하고자 한다.

### 1. Czochralski 방법

이것은 같은 조성을 가진 용융액으로 부터 단결정을 키우는 방법인데, Fig. 3-1에 보여진 것처럼, seed crystal을 녹는점 보다 약간 높게 유지되어 있는 용융된 부분에 놓은 후에 그 seed crystal을 아주 천천히 끌어 올리면서 orient된 rod-shaped crystal을 키운다. 이 방법은

반도체 물질인 Si, Ge, GaAs 그리고 laser 용으로 쓰이는 Nd가 doping 된  $\text{Ca}(\text{NbO}_3)_2$ 와 같은 재료의 결정을 키우는데 널리 사용된다.

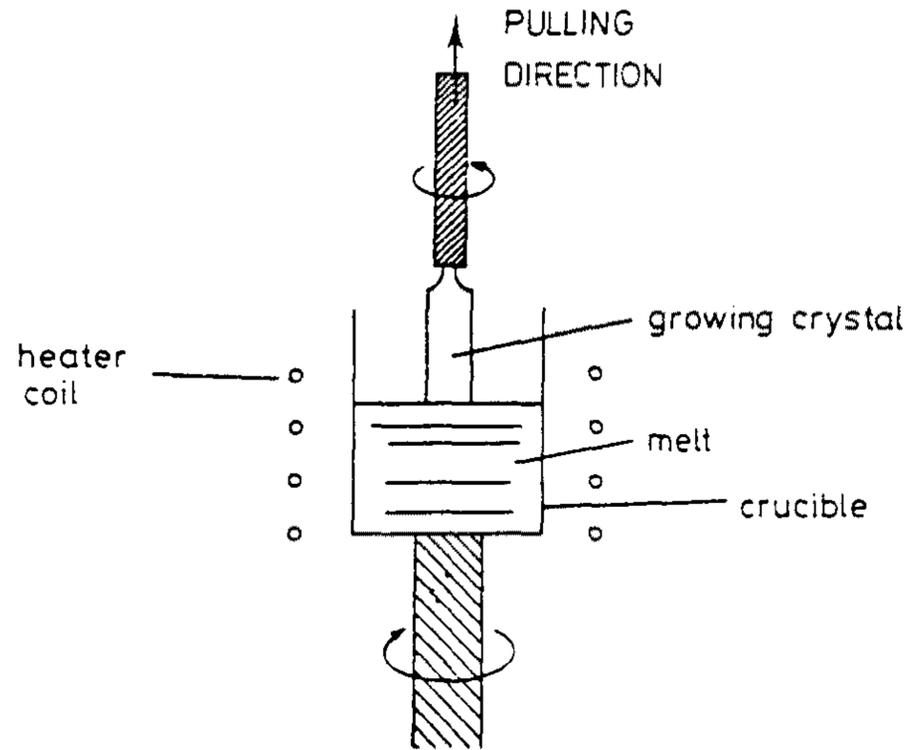


Fig. 3-1 Czochralski method for crystal growth.

## 2. Hydrothermal 방법

이 방법은 고압과 고온 상태의 물을 고체간의 반응을 가속화시키는 수단으로 사용해서 결정을 키우는 방법인데, 여기서 물은 액체 또는 기체로서 압력을 전달하는 매개체의 역할을 한다. 이 방법은 특히, 고온에서 불안정한 화합물들의 상을 분리합성하는데 유용하다. 장치에 대한 개략적인 그림이 Fig. 3-2에 나타나 있는데, 기본적으로 보통 steel로 되어 있는 한쪽끝에 막혀있는 tube 그리고 반대편은 sealing 하기

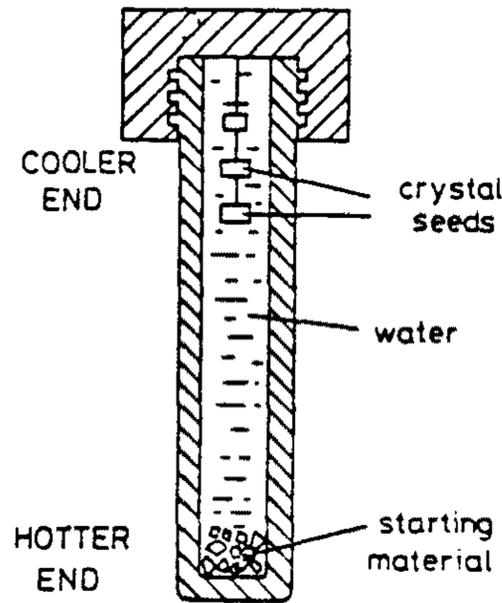


Fig. 3-2 Schematic hydrothermal bomb used for crystal growth

위해서 연한 구리로 된 gasket을 갖춘 screw cap으로 되어 있다.

반응물과 물은 용기안에 놓여져서 밀봉되어 진 후에 외부로 부터 필요한 온도와 압력이 가해진다. 이러한 방법은, 특히  $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$ 와  $\text{Al}_2\text{O}_3$  같은 산화물을 합성하는데 많이 사용되고 있다. 종종 이러한 방법에 의해서 결정을 성장시킬 때 결정성장을 가속화시키기 위해서 NaOH와 같은 mineralizer를 첨가시키기도 한다.

### 3. Vapor phase transport 방법

최근에 Schafer 등에 의해서 개발된 이 방법은 기체상을 통해서 화합물을 이동시켜서 결정을 키우는 방법이다. 아주 간단한 system을 예를 들어 살펴보면, Fig. 3-3에 나타난 것처럼 한쪽끝에 반응물(A)을 놓고 진공하에서나 transporting agent(B)를 넣은 분위기에서 밀봉한 후에 열처리를 하게되면 temperature gradient에 의해 다른 한쪽끝에 A의

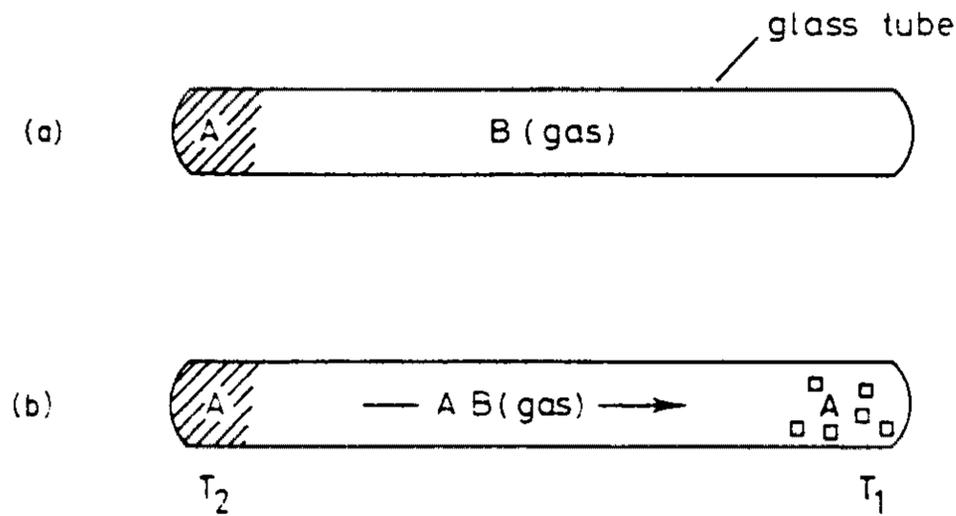
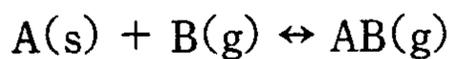


Fig. 3-3 Simple vapour phase transport experiment for the growth of single crystals of substance A.

결정이 형성된다. 이 방법은 반응물과 transporting agent 사이의 아래와 같은 평형관계에 의해서 좌우된다. 만약 AB의 형성이 흡열반응이면, A의 결정은 cold end인  $T_1$  쪽에서 형성되고, 반대로 발열반응인 경우



에는 A의 결정은 hot end인  $T_2$  쪽에서 만들어진다.

이러한 방법은 보다 더 복잡한  $Ca_2SnO_4$ ,  $NiCr_2O_4$ ,  $Al_2S_3$ ,  $Cu_3TaSe_4$  등과 같은 여러종류의 화합물에서 단결정을 키우는데 사용되는데, 이때 사용되는 transporting agents가 결정성장에 많은 영향을 미친다.

#### 4. 결정성장 방법에 따른 비교

물질 각각에 따라서 결정을 키우는 방법 및 기술은 특수하지만, 일

반적인 특성을 장점과 단점으로 나누어서 분류해 보면 아래의 Table 3-2와 같다.

Table 3-2 Comparison of crystal growth methods.

방 법	장 점	단 점
Melt growth (Czochralski)	빠른 성장속도 및 간단한 장치, 큰 결정을 키우는데 유리	결정의 특성이 defect나 inhomogeneity를 갖을 수 있음
Solution growth (flux grow, hydrothermal)	등온조건하에서 양질의 결정을 키울 수 있음	느린 성장속도, 반응용기나 flux에 의한 오염

### 제 3 절 Flux melting에 의한 단결정 성장

Flux를 이용한 결정 성장방법이 다른 melt growth 방법에 비해 결정을 등온조건에서 키울 수 있기 때문에 순수한 단결정만을 성장시킬 수 있고, 또한 상대적으로 낮은 온도범위(100~1400 °C)에서 사용할 수 있다는 잇점이 있다. 그러나, 결정에 붙어있는 flux를 제거해야만 하는 문제점이 있기 때문에 일반용매에 잘 녹는 flux를 선택하는 것이 유리하다.

#### 1. Flux의 선택

이상적으로 flux는 다음과 같은 특성을 가져야 한다.

(a) 용질에 대한 적절한 용해도를 가져야 하고, (b) 용질과는 비가역적

으로 반응해서는 안되고, (c) 결정이 성장되어지는 온도에서 낮은 녹는점, 높은 끓는점, 그리고 낮은 증기압을 가져야 하고, (d) 낮은 viscosity와 toxicity를 갖고, (e) 물이나 기타용매에 잘 녹아야 하고, (f) solute crystal의 격자내부에 쉽게 flux들이 들어가지 않아야 한다. 실제적으로는 이러한 조건들을 모두 만족시키는 용매는 없고, 이러한 조건들을 용질에 대해 어느정도 맞출 수 있으면 된다. 다음의 Table 3-3에 보통 많이 쓰이고 있는 flux에 대해서 나열해 놓았다.

Table 3-3 Characteristics of fluxes.

flux	m.p.(°C)	solvent	remarks
LiCl	614	Water	
NaCl	801	Water	
NaF	992	Slight in water	
KCl	775	Water	
KF	860	Water	
CaCl <sub>2</sub>	772	Water	
BaCl <sub>2</sub>	960	Water	
BaF <sub>2</sub>	1290	Acids	M.P. too high for convenient use
BiF <sub>3</sub>	1016	Acids	
PbCl <sub>2</sub>	500	Water (hot)	
PbF <sub>2</sub>	840	HNO <sub>3</sub>	Soluble in nitric or acetic acids
ZnF <sub>2</sub>	872	Water	
Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	1010		Very difficult to dissolve
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	450	Alkalis	
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	817	Acids	
PbO	888	HNO <sub>3</sub>	Soluble in nitric or acetic acids
TiO <sub>2</sub>	1640	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	690	Acids	Soluble in alkalis
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	850	Water	Attacks platinum in high concentrations
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	891	Water	
Pb <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	820	Acids	
Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1075	Acids	
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	741	Slight in water	Soluble in acids
BaO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	870	Acids	
PbO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	493	Acids	
Li <sub>2</sub> O-MoO <sub>3</sub>	532	Water	
Li <sub>2</sub> O-WO <sub>3</sub>	695	Water	Melting point dependent upon composition
Na <sub>2</sub> O-WO <sub>3</sub>	ca.620	Water	
K <sub>2</sub> O-MoO <sub>3</sub>	ca.480	Water	
K <sub>2</sub> O-WO <sub>3</sub>	ca.550	Water	

Flux의 선택은 기존의 알려진 시스템과 용질의 성질 그리고 flux의 특성을 고려하여 선택하면 되는데, 보통 용질 대 flux의 비율은 1:10 정도이다.

## 2. Flux를 사용해서 결정을 키운 예들

알루미나나  $Al_2O_3$ 를 근거로 한  $MgAl_2O_4$ ,  $Y_3Al_5O_{12}$ ,  $YAlO_3$ 와 같은 화합물의 경우에는  $PbF_2$ 를 이용해서 1 cm 정도되는 순수한 결정을 키울 수 있는데, 남은 flux는 질산에 녹임으로서 깨끗하게 제거되어진다. 여기서 flux는 용질에 대해 무게비가 16배정도 되게 넣어주었다.  $ABO_3$  type의 perovskite 구조를 갖는 화합물의 경우는 flux로서  $B_2O_3$ 나  $PbO$ 가 좋고  $KNbO_3$ 와 같은 ferroelectric 물질의 경우에는  $KF$ 나  $KCl$ 을 많이 사용한다. Table 3-4는 많이 사용하는 flux와 사용되는 system에 대한 간략한 실험조건들을 보여주는데, 알려지지 않은 unknown materials에 대해서 결정을 성장시킬 경우 이러한 자료들을 토대로 해서 flux와 성장조건들을 찾아나가면 편리하다.

Table 3-4. Typical solvents and crystallization of simple oxides.

crystal	flux	conditions	size and characteristics	remarks
BeO	Li <sub>2</sub> O-MoO <sub>3</sub> PbF <sub>2</sub>	Evaporation, slow-cooling, or temperature gradient	Bipyramids up to 2 cm	Solubility dependent upon excess MoO <sub>3</sub> content above Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> composition MgF <sub>2</sub> precipitates at temperatures below ~1150°C
MgO	PbF <sub>2</sub>	Evaporation > 1150°	Octahedra up to 2 cm	
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbF <sub>2</sub>	1400→900°C at 1°C/h <sup>2</sup>	Hexagonal plates up to 3 cm across	
TiO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> O-MoO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> O-MoO <sub>3</sub> K <sub>2</sub> O-MoO <sub>3</sub>	Slow cool 1100→700°C at 3°C/hr	Teragonal prisms up to 3×3×10 mm	
BaTiO <sub>2</sub>	KF	Perovskites 1200→850°C at 20-40°C/h	Butterfly-twin habit, up to 5 cm	Undissolved material provides nuclei
BaTiO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Crystals "pulled" from melt	Several cm of growth on seeds	
KNbO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Growth on rotated seed, cooled from 1020°C at 3°C/h	Crystals up to 15 g in 5 h	
NaNbO <sub>3</sub>	NaF-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1300→200°C at 20°C/h	Plates up to 1×1×0.3 mm	Anhydrous NaHCO <sub>3</sub> preferred as source of carbonate
PbTiO <sub>3</sub>	PbCl <sub>2</sub> -PbO	Evaporation at 800°C	Hexagonal yellow crystals up to 1 mm	
PbZrO <sub>3</sub>	PbF <sub>2</sub>	Evaporation at 1250°C	Light brown cubes and octahedra up to 0.3 mm	PbCl <sub>2</sub> also used as solvent
ABO <sub>3</sub> Perovskites Perovskites A = Y, La, Pr, Nd, Sm B = Al, Se, Ca, Cr, Fe, Co, etc. Rare earth manganites YVO <sub>4</sub>	PbO Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1300→850°C/h 1400→1000°C slow cool : evaporation at 1450°C 1200→900°C at 3°C/h Spinels	Black plates, 20 μ to 1 mm Cubic crystals up to 2 mm	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> used for Cr compounds as PbO reacts with Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	PbF <sub>2</sub>	Evaporation > 1150°C	Octahedra up to 2 cm edge	
MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> MFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> M = Ni, Co, Zn Mg, Cd CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Pb <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> PbO-PbF <sub>2</sub> PbO	1310→900°C at 4.3°C/h 1220→900°C at 3-4°C/h 1300→800°C at 10°C/h	Octahedra up to 3 mm Crystals up to 10 mm	
7ZnO-Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PbF <sub>2</sub> , Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Cooled from 1350°C at 2°C/h 1150→800°C at 1-5°C/h	Crystals up to 25 mm	Cold finger used for nucleation
R <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> R = Rare Earth	PbO	Slow cooled from 1370°C at 1-5°C/h	Crystals several cm diameter of characteristic polyhedral habit	Ferroplumbite Crystallizes out first

## 제 4 절 산화물고온초전도체의 단결정 성장

기존의 알려진 YBCO나 BSCCO 초전도체의 경우 다성분계의 화합물이어서 melt growth 방법으로 쉽게 단결정이 생성되지 않기 때문에 KF나 KCl 그리고 PbO 등의 flux를 이용해서 단결정을 키운 보고들이 있으나, 아직까지도 순수한 단결정만을 재현성있게 만든 보고는 거의 없다. 특히, 비스무스계의 경우 여러상이 공존하는 관계로 해서 한 성분만을 분리해서 키우는 것이 어려운 것으로 알려지고 있으나, 적절한 flux를 찾을 수만 있다면 각 상에 해당하는 단결정을 키울 수 있으리라고 본다.

따라서, 2차년도 부터 수행될 과제는 이러한 flux들을 이용해서 고온초전도체의 단결정을 육성하는 일을 중점적으로 추진할 계획이다. 이러한 목적으로 분위기 조절이 가능하고 1600 °C까지 쓸 수 있고, 온도조절이 program으로 가능한 전기로를 제작하였고, 이에 필요한 반응용기 및 가능한 flux들을 준비하였다.

## 제 5 절 일본의 공동연구기관에서의 단결정 성장

고온초전도체의 단결정을 얻는 방법으로는 flux법, floating zone (FZ)법, slow cooling법 등이 있다. 이중 FZ 법은 다른 방법과 비교할 때 용기를 사용하지 않기 때문에 성장한 단결정이 오염되지 않으며 또한 flux와 성장한 단결정을 분리할 필요가 없기 때문에 물성측정용 단결정을 육성하는데 적절한 방법이다. 본 절에서는 일본의 공동연구기관인 ETL에서 사용하고 있는 FZ 법을 이용해서 Bi계 초전도체의 단결정을 제조하는 방법에 대해서 서술하였다.

FZ 법으로 고온초전도체의 단결정을 육성하는 기본장치도는 Fig. 3-4와 같다.

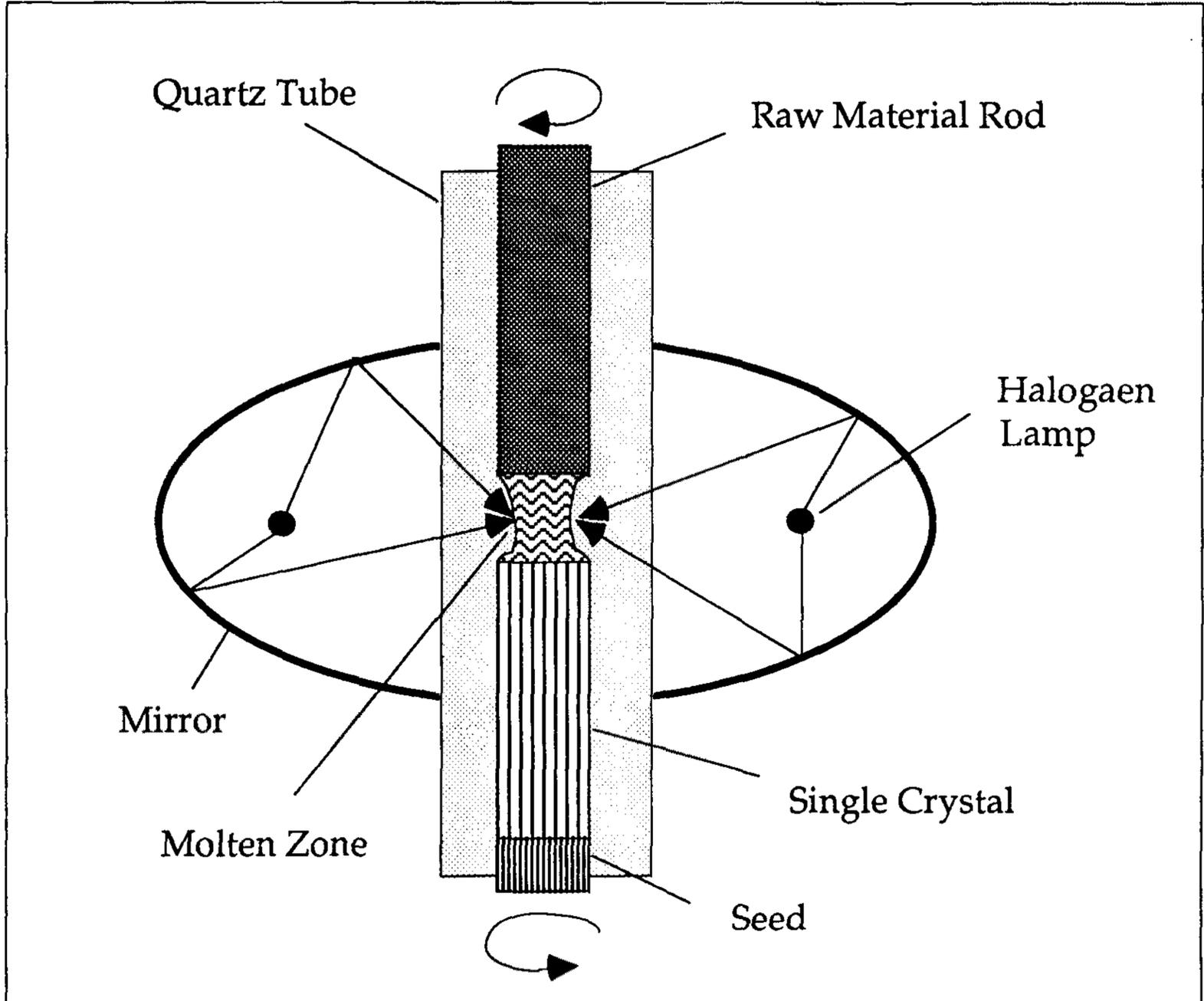


Fig. 3-4 Infrared heating furnace for FZ method.

그림1에서처럼 할로겐 램프에서 나오는 빛을 회전타원면경으로 집속시켜 가열해서 원료봉을 녹인다. 이때 용융대의 조성을 균일하게 유지시키기 위해 결정을 성장시키는 동안 계속해서 원료봉과 단결정을 서로 반대방향으로 회전시킨다. 동시에 원료봉과 단결정을 천천히 아래쪽으로 이동시켜가며 단결정을 제조하는데 고온초전도체는 여러가지 요소로 이루어지기 때문에

열역학적인 평형에 도달하기까지는 많은 시간이 걸린다. 따라서 고온초전도체의 성장속도는 일반적으로 2 mm/h 이하이며 본 실험에서는 0.5 mm/h로 하였다. 단결정은 아래와 같은 방법으로 제조하였다.

우선  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$ 를 잘 배합하여서 원료( $\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_{1.0}\text{Cu}_{2.0}\text{O}_x$ )와 Zone ( $\text{Bi}_{2.4}\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_{1.0}\text{Cu}_{1.8}\text{O}_y$ ) 분말을 만든다. 각 분말을 공기분위기 820 °C에서 각각 10시간 씩 하소한 후 다시 곱게 갈아 분말로 만든다. 분말을 지름이 8 mm 길이가 10 cm인 막대형으로 성형한 후 다시 공기분위기에서 원료는 870 °C zone은 860 °C에서 15시간씩 소결한다. 소결이 끝난 zone의 일부를 떼내어서 그림1의 장치를 이용하여 Fig. 3-5의 (a)처럼 원료위에 접합한다. 다음 소결이 끝난 원료의 일부를 떼내어서 seed로 이용하고 (a)에서 제조한 것을 원료로 이용하여 Fig. 3-5의 (b)처럼 10 mm/h 정도의 빠른 속도로 scan한다. 단순히 소결이 끝난 그림 (a)에서의 원료는 속에 기공이 많은 상태이지만 first scan이 끝나면 매우 치밀한 상태의 원료봉이 된다. (First scan이 끝난 원료봉위에 앞에서와 같이 다시 zone의 일부를 접합한다.) First scan이 끝난 치밀한 상태의 원료봉을 원료로 하고 미리 준비한 작은 Bi 단결정을 seed로 사용하여 Fig. 3-5의 (c)처럼 다시한번 scan한다. Second scan의 경우에는 성장속도를 0.5 mm/h로 하였으며 실험중 단결정의 성장상태를 지속적으로 계속 관찰해야 한다.

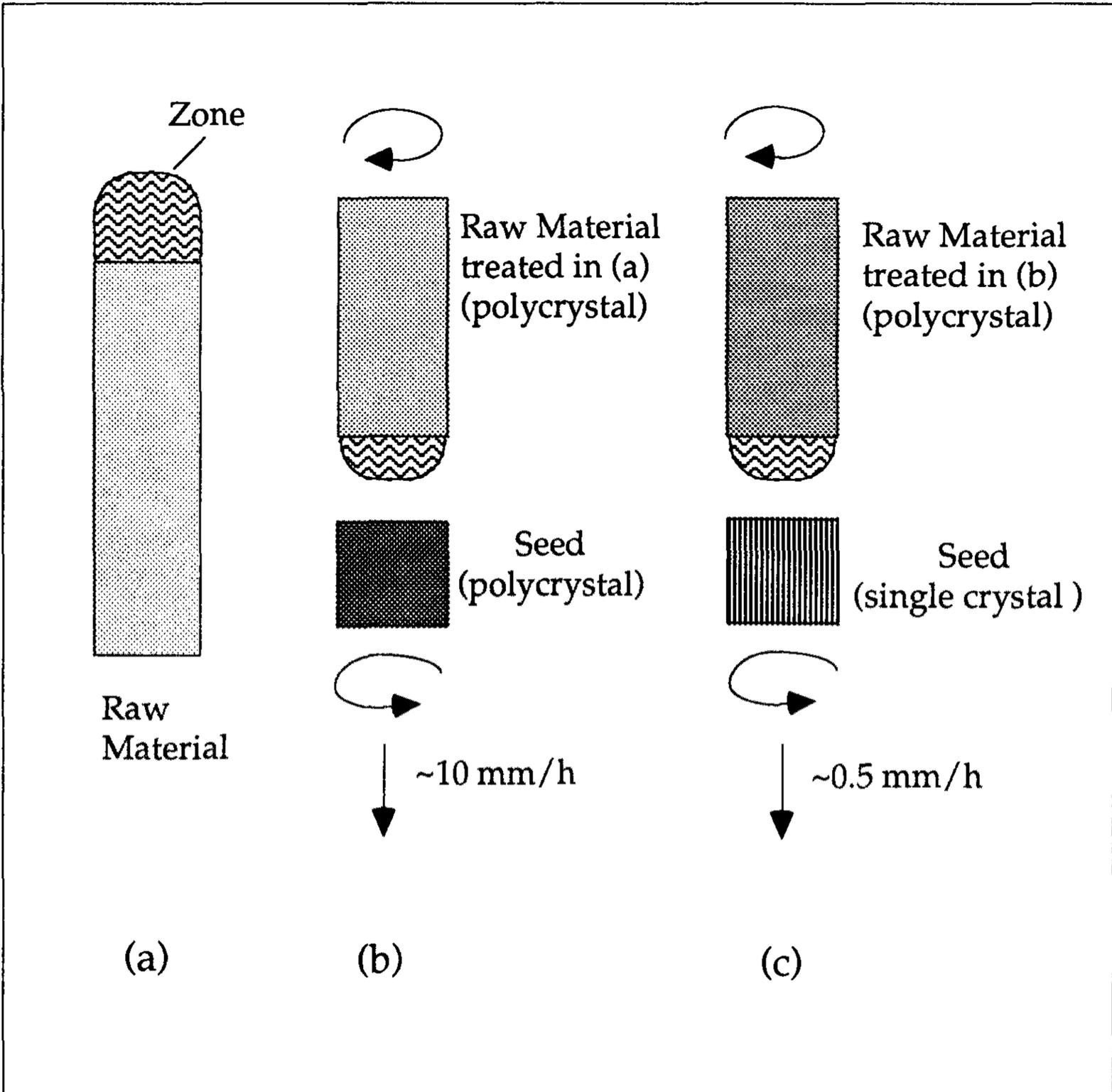


Fig. 3-5 Process for single crystal growing  
 (a) contact zone with raw material  
 (b) first scan  
 (c) second scan

위의 방법으로 길이 약 15 mm 정도의 Bi (2212) 단결정을 시험적으로 제작하였다. 성장이 끝난후의 표면은 검은색으로 빛이 났으며 계속해서 여러가지 특성을 조사할 계획이다.

이상 FZ 법으로 고온초전도체의 단결정을 제조하는 법을 간단히 설명하였다. 앞으로는 FZ법과 더불어 slow cooling 법을 이용하여 단결정을 제조할 계획이며 Bi 계 뿐만이 아니라 YBCO 계 단결정도 제조할 계획이다.

## 참 고 문 헌

- (1) A.R. West (1984), "Solid state chemistry and its applications", John Wiley & Sons.
- (2) C.N.R. Rao and J. Gopalakrishnan (1986), "New directions in solid state chemistry", Cambridge University Press.

# 제 4 장 용융성장법에 의한 YBCO 초전도체 제조기술 개발

## 제 1 절 서 론

123 초전도체가 발견된 이후<sup>1)</sup> 그 미세조직의 제어를 통하여 임계전류밀도를 증가시키고 실용화를 가능케 하기 위하여 많은 제조 공정이 개발되어 왔다.<sup>2)</sup> 본 연구에서도 이러한 제조 방법의 하나로서 용침반응법을 개발하였다. 용침반응법은 크게 액상을 211 성형체에 용침시키는 단계와 용침 후 냉각시키면서 포정 반응을 일으켜 123 초전도체를 제조하는 반응 단계로 구분된다. 제2절에서는 이와 같은 용침 반응법의 상세한 설명과 아울러 용침 반응 과정에서 제기되는 공정상의 문제점을 미세조직을 근거로 분석하였으며 또한 얻어진 123 초전도체의 전기적 자기적 특성을 측정하였다. 그리고 제3절에서는 용침반응법을 응용하여 123 초전도체에 분산된 211 입자의 크기와 분산 비율을 조절하였으며 이들의 미세조직과 자기적 특성을 비교하였으며 최적의 211 피용침체 조건을 찾고자 하였다.

## 제 2 절 용침 반응법의 개발

### 1. 배 경

123초전도체의 제조 방법은 크게 소결법과 용융 성장법으로 나눌 수 있는데 소결로 만든 초전도체는 그 임계전류밀도가 낮아서 실용화의 가능성

이 희박하여 요사이에는 주로 용융성장법<sup>2-6)</sup>에 관한 연구가 주종을 이루고 있다. 용융성장법의 특징은 만들어진 123 입자 내부에 211 입자가 분산되어 있다는 점인데<sup>7-12)</sup> 일반적인 용융성장법으로 123 초전도체를 제조하는 방법은 다음과 같다. 먼저 123 상을 용융시켜 Fig. 4-1 (a)와 같이 211 과 액상으로 분해시킨 후 이를 다시 냉각시켜 포정반응을 일으키면 (b)와 같이 123상의 핵이 211상과 액상의 계면에서 생성되고 211 입자들을 포획하면서 자라나므로 결국 반응이 종료된 후에는 (c)와 같이 211 입자들이 123 입자의 내부에 분산되게 된다. 이러한 입자의 포획 과정은 포정 반응이 가능한 계에서는 일반적으로 관찰되는 현상으로서<sup>13)</sup> 입자 포획으로 인한다. 즉 211 입자가 123 입자에 포획되어 버리면 주위의 액상과 격리되어 더 이상 포정 반응이 진행되기 어려워진다. 포정 반응이 계속되기 위해서는 211 입자와 액상의 성분 원소들이 123 입자를 통하여 상호 확산할 수 있어야만 가능한데 Fig. 4-2의 상태도에서 보는 바와 같이 123 상은 상기 원소들의 고용도가 입계에 잔류하게 된다. 이러한 잔류 액상은 123 초전도체에 전류를 흘릴 때 그 흐름을 차단하여 임계전류밀도를 낮추게 된다.<sup>14)</sup> 뿐만 아니라 잔류 액상은 상자성체이므로 123 초전도체의 내부에 잔류하면 결국 초전도체 시편의 반자성을 감소시키게 된다.

123 소결체에서 임계전류밀도가 낮은 이유는 flux creep 현상 때문으로 알려져 있다. Flux creep 현상이란 123 초전도체에 일정 크기 이상의 자장을 가해 주면 자장의 일부가 fluxoid의 형태로써 Fig. 4-3과 같이 초전도체의 내부로 침투하게 되고 이들이 초전도체의 내부에서 움직여 다님으로써 초전도성을 파괴시켜 버리는 현상을 말한다. 이러한 flux creep 현상은 자장을 가해주지 않고 초전도체에 전류를 흘릴 때에도 일어난다. 즉

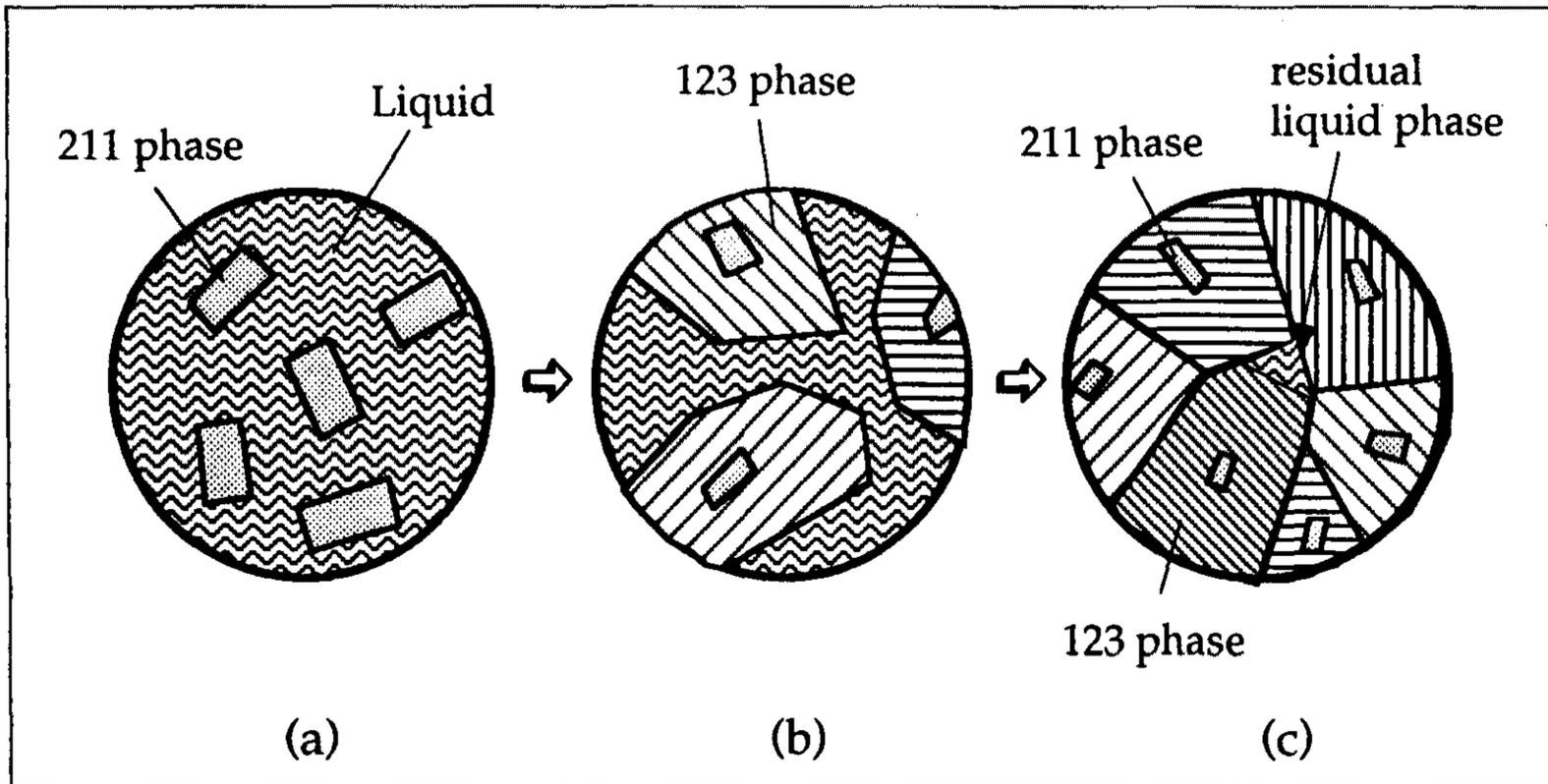


Fig. 4-1 Formation of 123 phase by the peritectic reaction of 211 and liquid phase.

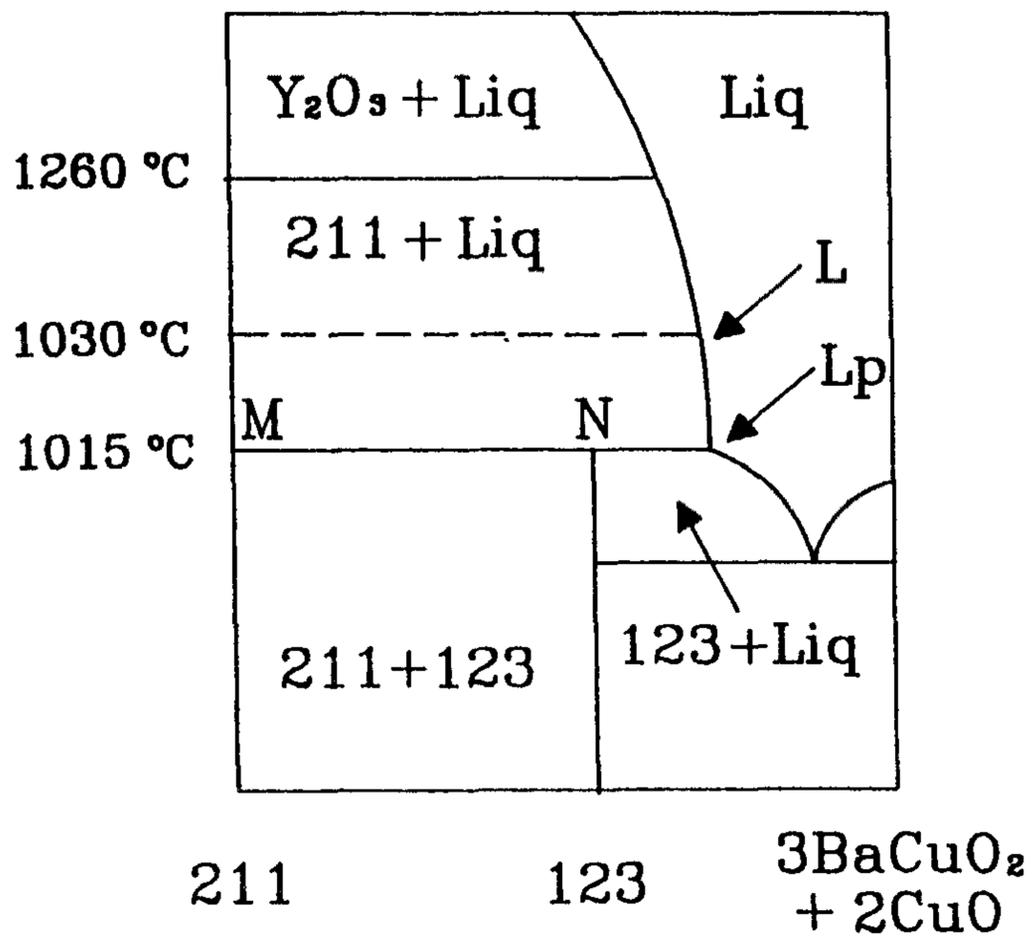


Fig. 4-2 Pseudobinary phase diagram.

초전도체에 전류를 흘리면 유도 자장이 발생하여 초전도체의 내부로 침투하게 된다. 이 자장은 흘러 준 전류와 Lorentz 힘에 의한 상호 작용(전자기적 작용)으로 인하여 시편 내부를 이리저리 밀려다니게 되어 초전도성을 파괴하게 되는데 그 정도는 전류를 많이 흘릴수록 심하게 될 것이므로 결국 초전도체의 임계전류밀도를 낮은 값으로 제한하게 되는 것이다.

이와 같은 flux creep 현상을 방지하려면 123 입자 내부에 침투된 fluxoid들이 움직이지 못하도록 붙들어매야 하는데 이러한 역할을 하는 것을 pinning center라 한다. 123 소결체에서는 적당한 pinning center가 존재하지 않기 때문에 임계전류밀도가 낮은 반면 용융성장된 123 초전도체의 경우에는 분산된 211 입자들이 Fig. 4-4와 같이 pinning center로 작용하여 그 임계전류밀도가 크게 향상되는 것으로 알려져 있다.<sup>16)</sup> 일반적으로 pinning center의 크기는 한 개의 fluxoid 크기 정도로 작아야 하는 것으로 알려져 있는데 반하여 211 입자의 크기는 이보다 훨씬 큰 수  $\mu\text{m}$  정도여서 과연 211 입자가 pinning center로 작용할 수 있는지 의문이 제기되고 있는데<sup>17-18)</sup> 현재까지는 211 입자 자체보다는 211과 123 입자의 계면이 pinning center로 작용할 것으로 주장하고 있다. 이 주장에 따르면 보다 나은 pinning 효과를 얻기 위해서는 분산되는 211 입자의 크기는 되도록 작게 하는 한편 분상량은 크게하여 211과 123 입자간의 계면 면적을 증가시키는 것이 효과적이라 믿어진다.

본 연구에서는 211 입자를 분산시키되 그 양을 크게하며 또한 액상이 입계에 잔류하지 않는 123 초전도체를 제조하기 위하여 용침반응법이라는 새로운 제조 방법을 개발하였다. 용침 반응법은 211 성형체를 별도로 준비한 후 여기에 액상을 용침시키고 이들을 반응시켜 123를 제조하는 것으로

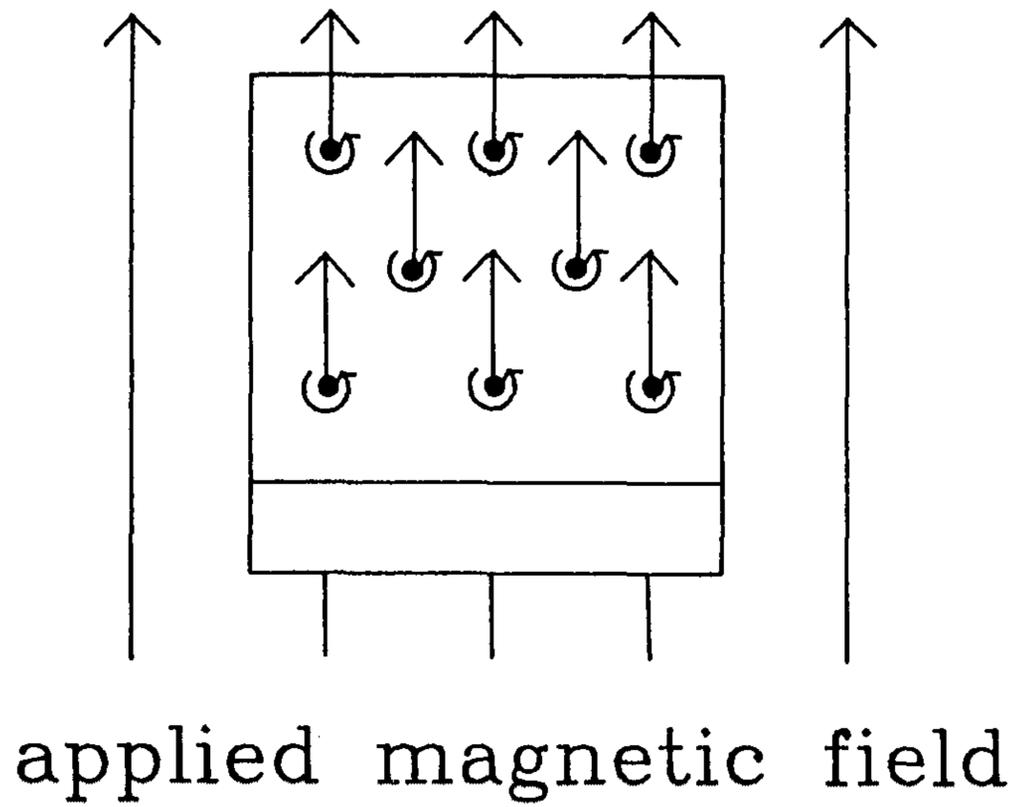


Fig. 4-3 Penetration of magnetic fluxes into 123 superconductor

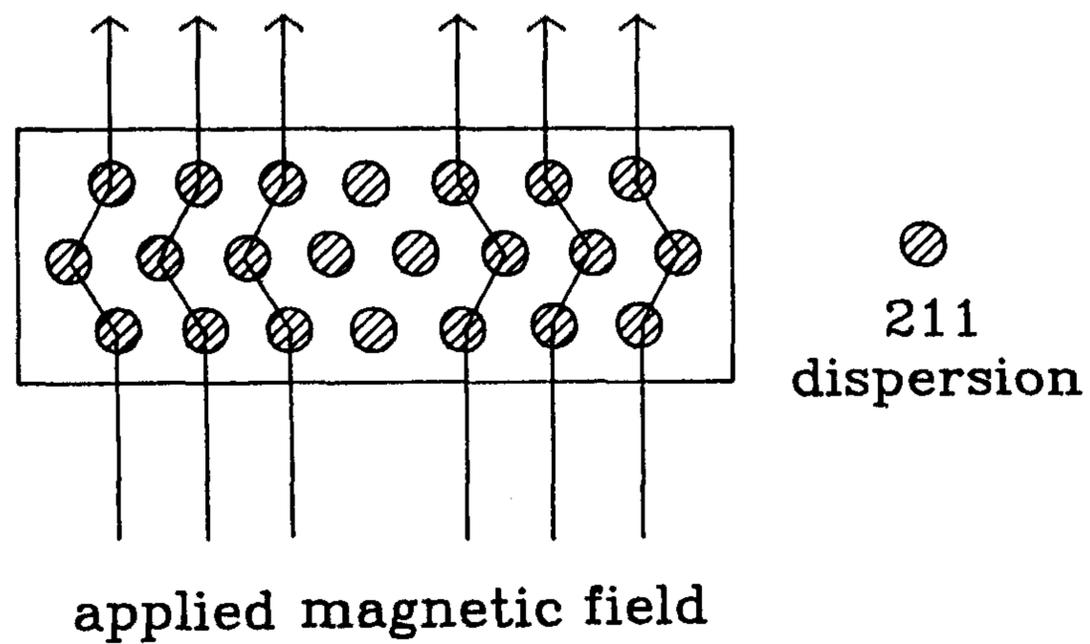


Fig. 4-4 Flux pinning by 211 pinning centers.

서 그 제조 과정은 다음과 같다.

## 2. 실험

### 2.1 실험방법

실험에 사용된 123 및 211 분말은  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $CuO$  분말을 원료로 하여 제조되었다. 이들을 각각 양이온의 비가 1:2:3과 2:1:1이 되도록 칭량한 후 1:2:3인 경우에는  $850^\circ C$ 에서 그리고 2:1:1인 경우에는  $920^\circ C$ 에서 12시간씩 3차례에 걸쳐 하소하였다. 각각의 하소 단계 후에는 하소 분말의 화학적 균일성을 높이기 위하여 분쇄를 행하였다. 제조된 123과 211 분말을 각각 2g과 1g씩 칭량하여 직경 10 mm의 원판형으로 100 MPa 정수압을 가하여 성형하였다. 211 성형체를 123 성형체 위에 올려 놓아 하나의 적층체로 만들었다.

이를  $1030^\circ C$ 에서 30분간 가열한 후 냉각시켰다. 얻어진 초전도체는 광학 현미경과 SEM, XRD, TEM 등으로 미세조직이 분석되었으며 임계온도의 자기적인 특성은 SQUID를 이용하여 측정되었다. 임계전류밀도는 Bean's critical state model에 의하여 이론적으로 계산되었으며 4 point probe method 방법으로 직접적으로 측정되었다.

### 2.2 용침반응법

123와 211의 적층체를 Fig. 4-5 (a)에 도식적으로 나타내었는데 이를 열처리하는 과정에서 예상되는 용침반응 과정은 다음과 같다. 먼저 123와 211 상의 용융점은 Fig. 4-2의 상태도<sup>19)</sup>에서와 같이 각각  $1015^\circ C$ ,  $1260^\circ C$ 이므로  $1030^\circ C$ 에서 가열하는 동안에는 Fig. 4-5 (b)에서와 같이 123

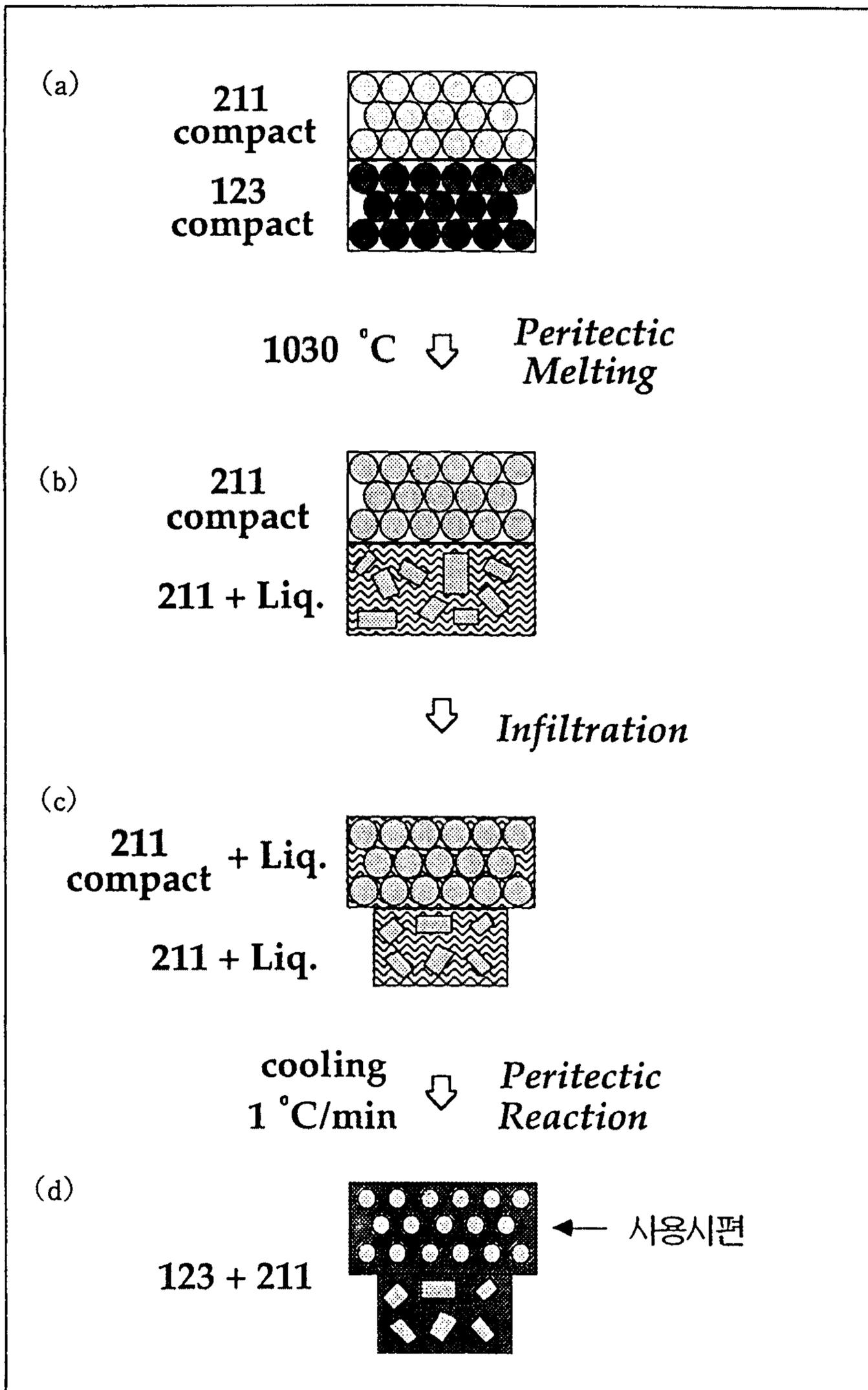


Fig. 4-5 Procedure of infiltration reaction process.

성형체만이 용융하여 211과 액상으로 분해된다. 이 액상의 조성은 Fig. 4-2에 L로 표시되어 있다. 이렇게 분해된 액상은 Fig. 4-5 (c)에서와 같이 211 성형체의 빈공간인 개기공을 따라 빨려들어 들어 간다. 이 단계를 용침이라 하는데 이러한 용침이 가능하려면 액상의 점도가 충분히 낮아야 하며 또한 이 액상과 211 성형체간의 젖음 정도(wettability)가 좋아야만 한다.<sup>20)</sup> 이때 액상 공급원인 아래 부분에서도 용침되어 나가고 남은 액상이 존재하게 된다.

Fig. 4-5 (c)의 적층체를 서서히 냉각시키면 액상의 조성은 Fig. 4-2의 액상선을 따라 변하여 1015 °C에서는 Lp의 조성으로 변하게 된다. 이 과정에서 lever rule에 의하여 211상도 새로이 석출될 것으로 예상되는데 액상선의 기울기가 Fig. 4-2에서 보는바와 같이 매우 크므로 석출되는 211상의 양은 아주 적을 것으로 생각된다. 1015 °C이하로 냉각을 계속하면 Fig. 4-5 (c)의 적층체의 위와 아래 부분 모두에서 211 입자와 조성 Lp를 갖는 용침된 액상간에 포정반응이 일어나서 Fig. 4-5 (d)에서와 같이 211을 포획하면서 123상이 생성될 것이다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 4-6과 4-7은 반응전과 1030 °C에서 30분간 가열한 후 서냉시킨 적층체의 형태이다. 아래 부분이 심하게 수축된 것으로 보아 액상이 윗부분으로 빠져나갔음을 추측할 수 있었는데 이는 적층체를 가열하기 전 상태의 211 성형체 (Fig. 4-6)와 적층체를 1030 °C에서 가열한 후 액체 질소 온도로 급냉시켰을 때 얻어진 211 성형체 부분을 비교하여 나타낸



Fig. 4-6 Stack of 123 and 211 compact.

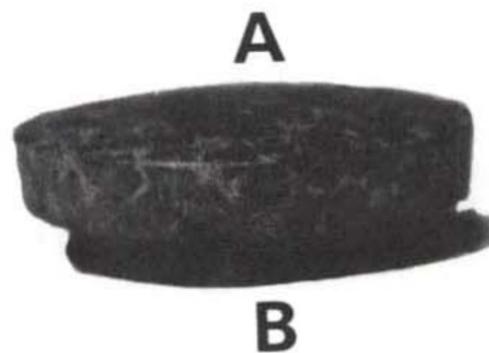
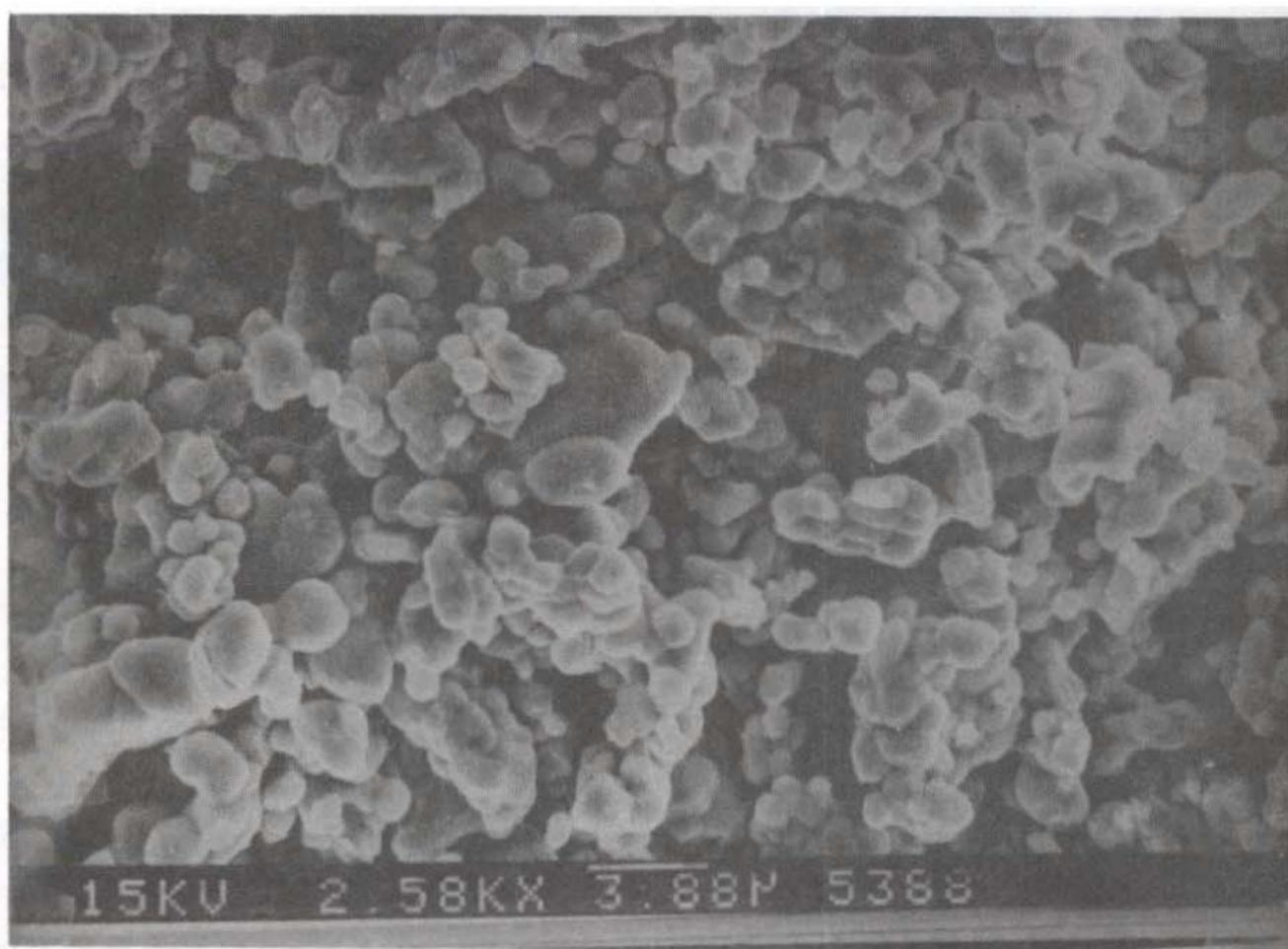
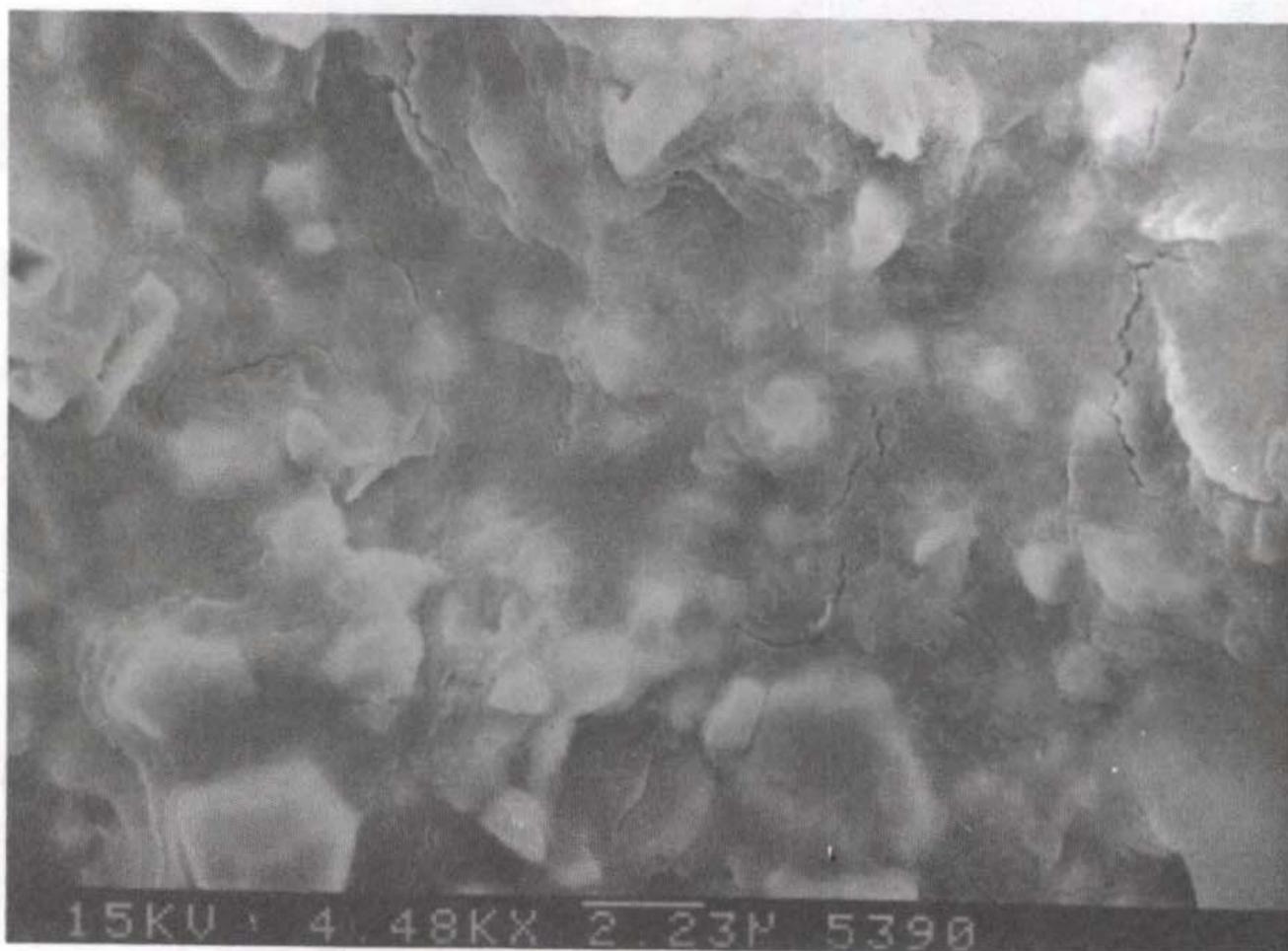


Fig. 4-7 Changed shape of the stack in Fig. 4-6 after infiltration reaction process.

Fig. 4-8로부터 확인되었다. Fig. 4-8 (b)에 따르면 8(a)에 나타난 211 성형체의 기공이었던 부분에 액상이 용침되어 있음을 알 수 있다. 이상과 같은 용침 양상으로부터 1030 °C에서 가열할 때 Fig. 4-6에서와 같이 적층체의 아래 부분에 나타난 액상은 윗 부분이 211 성형체로 용침되기에 충분한 낮은 점도와 아울러 211 성형체와의 좋은 젖음 정도를 가지고 있음을 확인하였다.



(a)



(b)

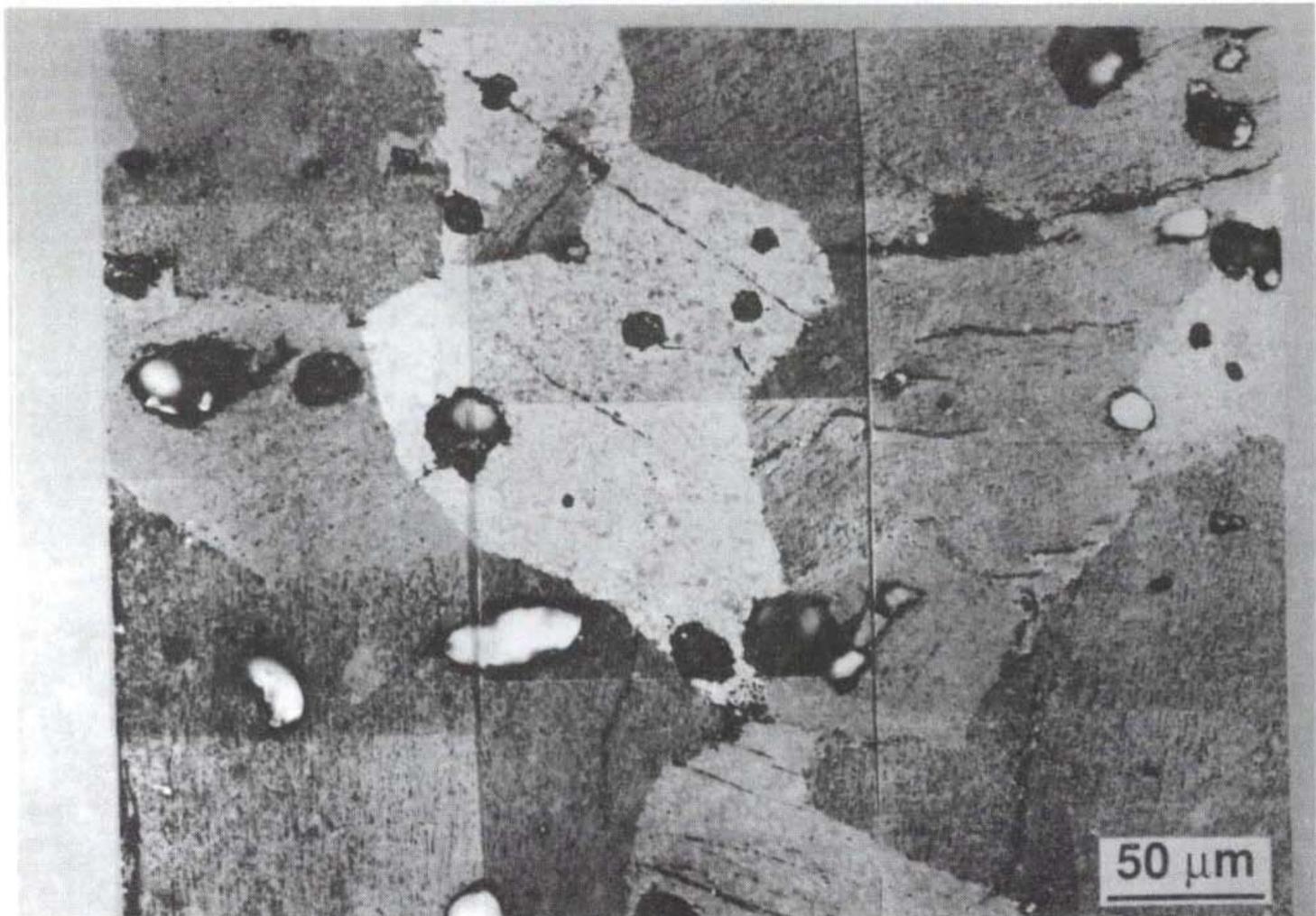
Fig. 4-8 SEM micrographs of (a) 211 compact and (b) 211 compact with infiltrated liquid phase.

Fig. 4-7의 윗 부분인 A의 미세 조직은 Fig. 4-9 (a)와 같았다. 50-200  $\mu\text{m}$  크기로 자란 123 입자들이 존재하고 있었으며 그 내부에는 Fig. 4-9 (b)에 확대하여 나타낸 바와 같이 5  $\mu\text{m}$  이하의 크기를 갖는 211 입자들이 균일하게 분산되어 있었다. Point counting 방법<sup>21)</sup>으로 211 입자의 분산율을 측정한 결과 35 % 이상의 높은 분산율이 얻어졌다. 그리고 Fig. 4-10에 나타낸 TEM 사진에 따르면 123 입자 내부에는 초전도체임을 확인시켜 주는 twin pattern도 관찰되었다. 이상으로 부터 용침 반응법에 의하여 211 입자가 35 % 이상으로 균일하게 분산된 123 초전도체를 얻을 수 있었다. Fig. 4-9 (a)에서 나타나는 또 하나의 미세조직상의 특징은 123 입계에 잔류하지 않는다는 점이다. 일반적인 용융성장으로 123를 제조할 때 액상이 잔류하는 이유는 211 입자가 123 입자 내부에 포획되어 버려서 액상과 반응할 수 없게되기 때문인데 이를 Fig. 4-1과 Fig. 4-2의 상태도를 이용하여 설명하면 다음과 같다. 즉 123를 포정 반응온도인 1015  $^{\circ}\text{C}$ 에서 용융시키면 MN만큼의 액상과 이 보다 적은 NLp 만큼 211 상이 Fig. 4-1 (a)에서와 같이 생겨나고 이를 다시 냉각시키면 이들이 반응하여 123가 생겨나는데 이때 Fig. 4-1 (b)에서와 같이 211이 123에 포획되어 버려서 결국 211이 결핍되므로 완전한 포정 반응에 필요한 MN양보다 줄어들게 되므로 상대적으로 액상이 과잉이 되어 Fig. 4-1 (c)에서와 같이 잔류하게 되는 것이다. 그러나 용침반응법으로 제조된 시편(A)에서는 Fig. 4-9에서와 같이 액상이 잔류하지 않는 이유는 다음과 같은 때문으로 생각되었다. 즉 Fig. 4-6의 적층체에서 211 성형체의 기공율을 40 % 정도라 하고 이 기공에 액상이 모두 채워진다고 가정할 때 211 : 액상의 비율은 대략 6 : 4 정도로서 211이 주된 상으로 많이 존재할

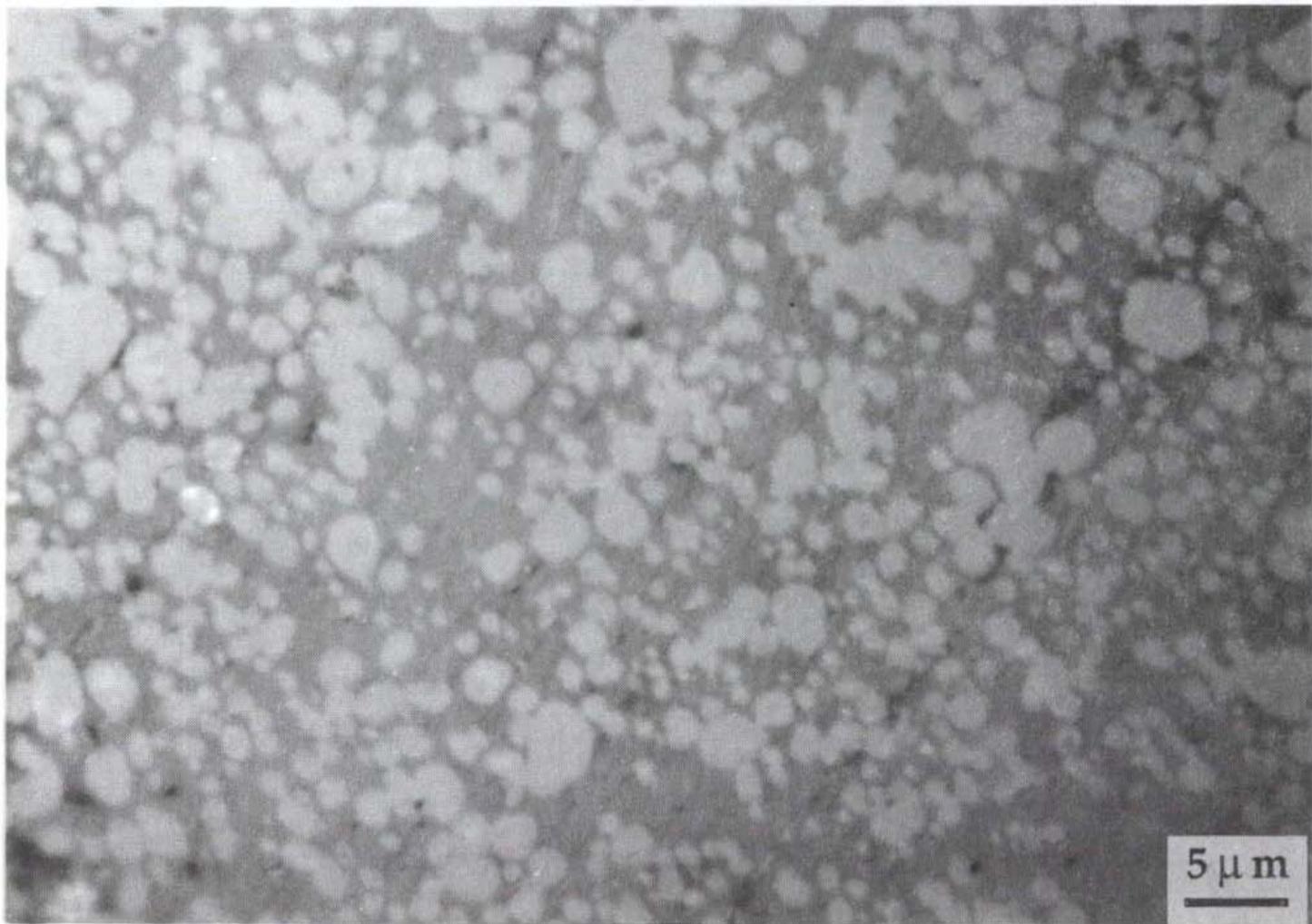
것이다. 따라서 포정 반응으로 123 생성 도중에 211이 일부 포획되어 버려도 아직 액상과 반응할 충분한 211 상이 존재하기 때문에 액상이 모두 이들과 반응하여 소모되었기 때문으로 생각되었다.

Fig. 4-6의 적층체에 대한 용침 과정에서 211 성형체에 얼마만큼의 액상을 공급하여야 하는가 그리고 적당량의 액상을 공급하려면 액상의 공급원인 123의 양을 얼마로 하여야 하는가의 문제가 제기될 수 있다. 이를 밝히기 위하여 먼저 Fig. 4-6의 경우보다 많은 양인 2g의 211 성형체에 대하여 적은 양인 0.5g의 123 성형체를 액상의 공급원으로 사용하여 용침 반응실험을 행하였다. 그 미세조직은 Fig. 4-9와는 달리 Fig. 4-11 (a)에서와 같이 X 부분과 Y 부분으로 구별되었다. X 부분에는 Fig. 4-9 (b)에서와 마찬가지로 123 초전도 입자가 생성되고 그 내부에는 Fig. 4-11 (b)와 같이 211 입자가 분산되어 있었으나 Y 부분에는 Fig. 4-11 (c)에서와 같이 123 입자가 생성되지 않고 211 입자만이 성형체 때의 모습을 간직한 채로 그대로 남아 있었다. Fig. 4-8 (a)에 나타난 211 성형체에서의 211 입자 모양에 비해 약간 각진 모습으로 바뀐 것은 1030 °C의 열처리 과정에서 211 입자들이 평형 형상을 찾아 가는 때문으로 생각된다. 이상과 같이 123 입자가 X 부분에서만 국부적으로 생성된 것은 결국 액상 공급원인 123 성형체로 부터 충분한 액상이 211 성형체로 공급되지 못하여 액상이 공급된 부분에서만 123 생성포정 반응이 가능했던 때문으로 생각되었다.

한편 위와 같이 액상이 부족한 경우와는 반대로 211 성형체에 충분한 액상을 공급하기 위하여 1g의 211 성형체에 대하여 3g의 123 성형체를 액상 공급원으로 사용하였는데 이때 얻어진 미세조직은 Fig. 4-9의 경우



(a)



(b)

Fig. 4-9 Microstructure of A in Fig. 4-7 with (a) low and (b) high magnification, respectively.

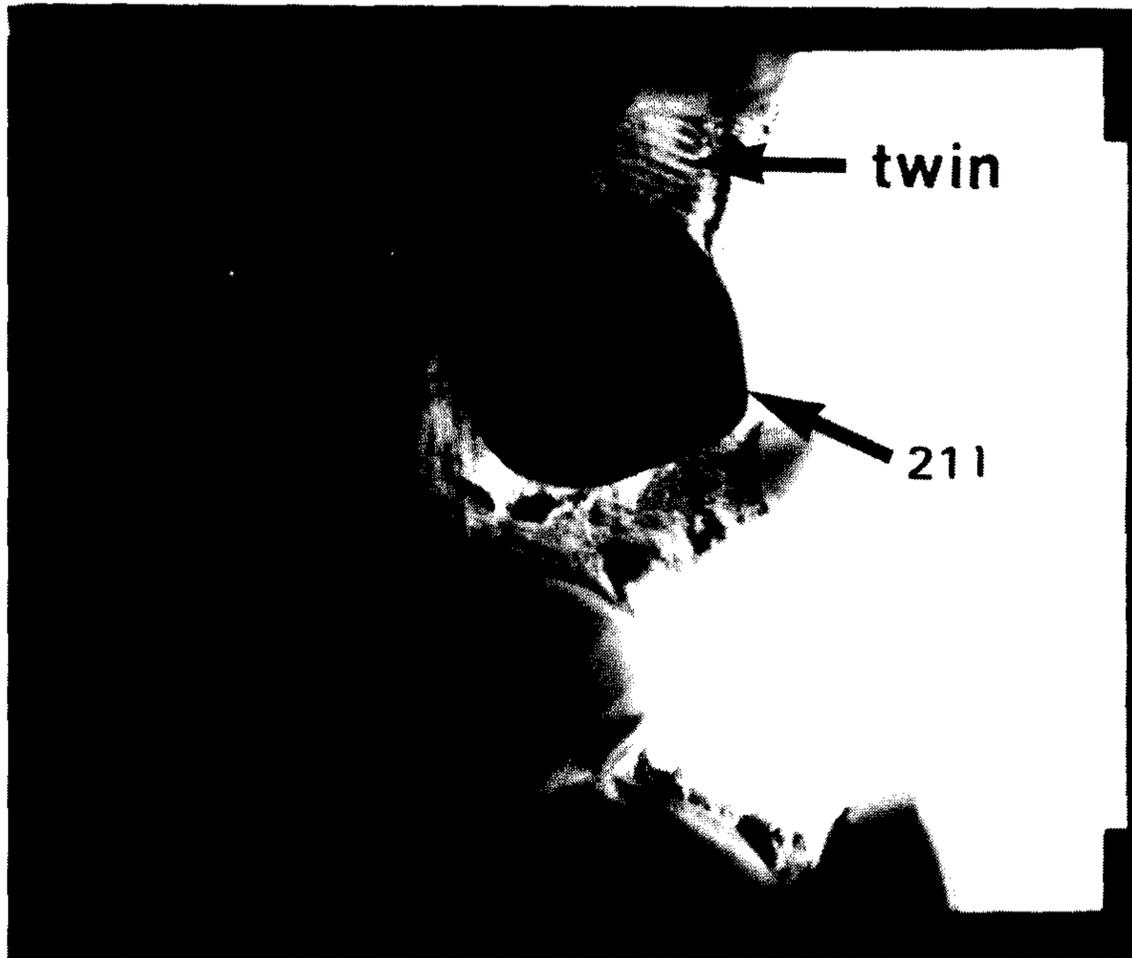
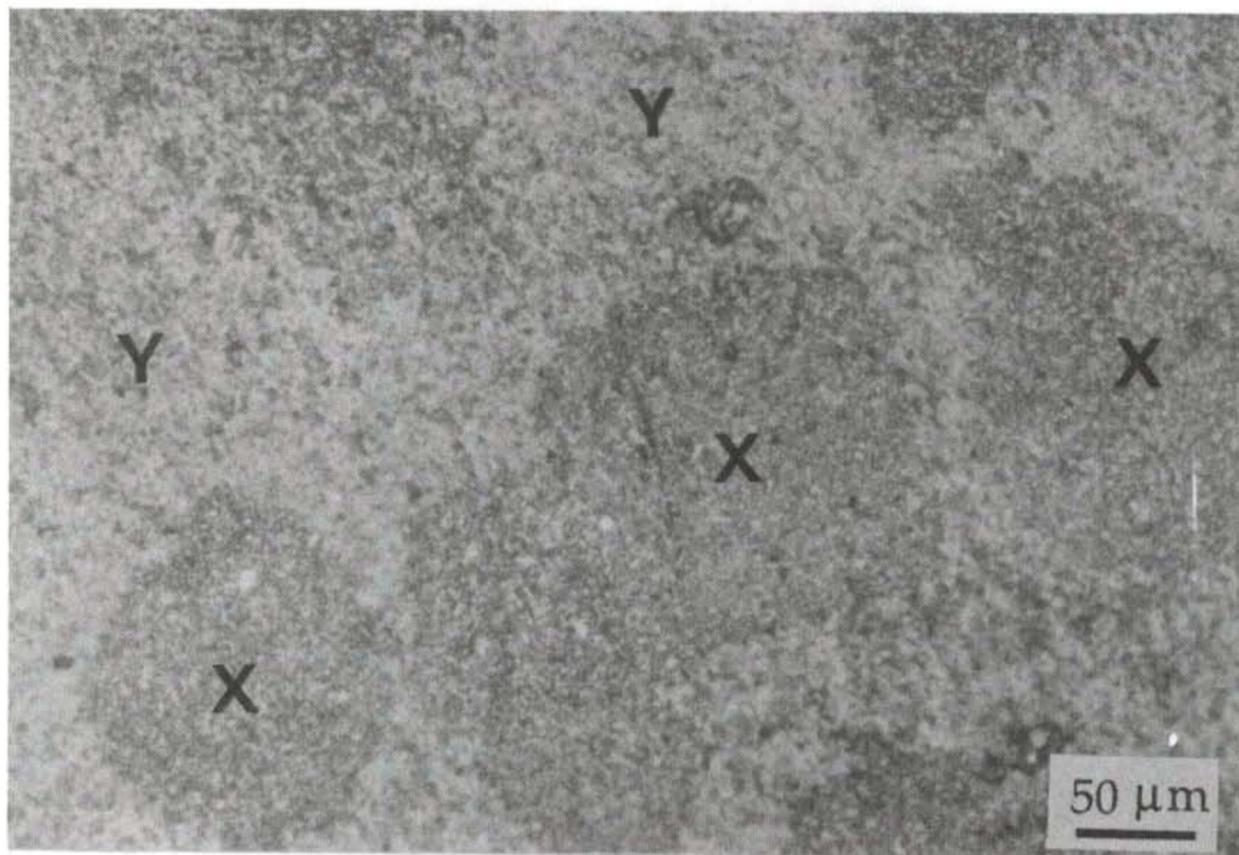


Fig. 4-10 TEM of A in Fig. 4-7.

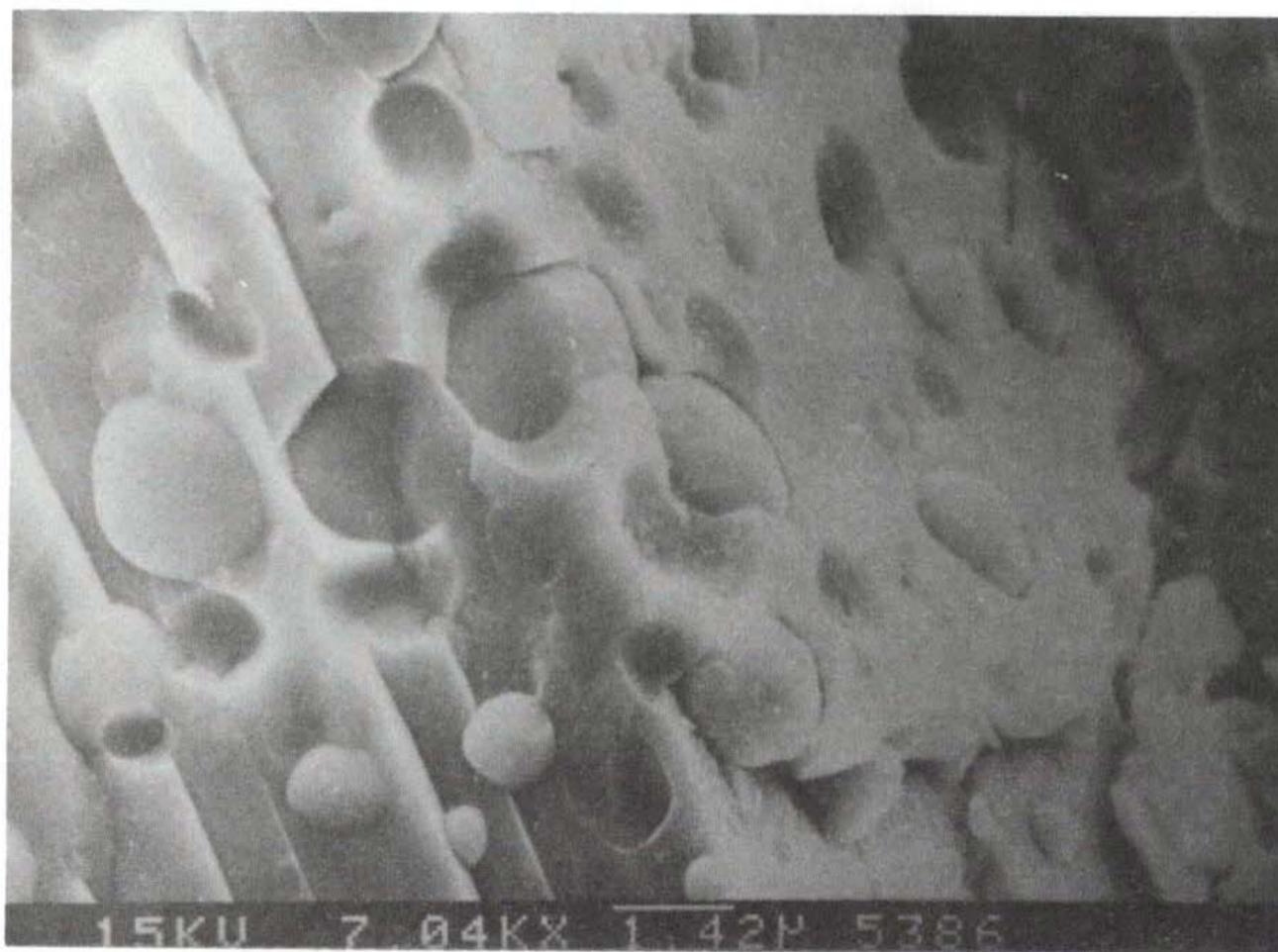
와 차이가 없었다. 이로부터 211 성형체에 용침되는 액상의 양은 액상 공급원의 양에는 상관 없이 211 성형체 자체에 의하여 결정되는 것으로 밝혀졌으며 그 중에서도 특히 기공율에 의해 결정되리라 기대되었다. 결국 용침 반응법을 이용하여 123 초전도체를 성공적으로 제조하기 위해서는 211 성형체에 Fig. 4-11에서와 같이 액상이 부족하지 않도록 충분한 액상을 공급하여야 하며 이를 위해서는 1g의 211 성형체에 대하여 2g 이상의 123 성형체를 액상 공급원으로 사용하여야 함을 실험적으로 확인하였다.

한편 Fig. 4-9(a)에서는 수 십  $\mu\text{m}$  크기의 기공이 관찰되는데 이렇게 큰 기공은 Fig. 4-8 (a)의 211 성형체에서는 볼 수 없었던 것들로서 아마도 액상의 용침 과정에서 새로이 생겨난 것으로 생각된다. 즉 211 성형체에 액상이 용침되면 이 액상에 의한 모세관 압력에 의하여 211 입자들의 재배열이 일어나는데 이 때 211 입자들 사이에 있던 기공들도 함께 움직이다가 서로 만나게 되면 합체가 일어나서 커다란 기공으로 성장할 수 있기 때문이다.<sup>22)</sup> 액상이 용침되면 모세관 압력에 의하여 211 입자의 재배열이 일어난다는 사실은 용침전에 10 mm 직경을 갖던 211 성형체가 용침후에는 액상이 새로이 공급되었음에도 불구하고 그 직경이 9 mm 정도로 감소한 사실로부터도 확인할 수 있었다.

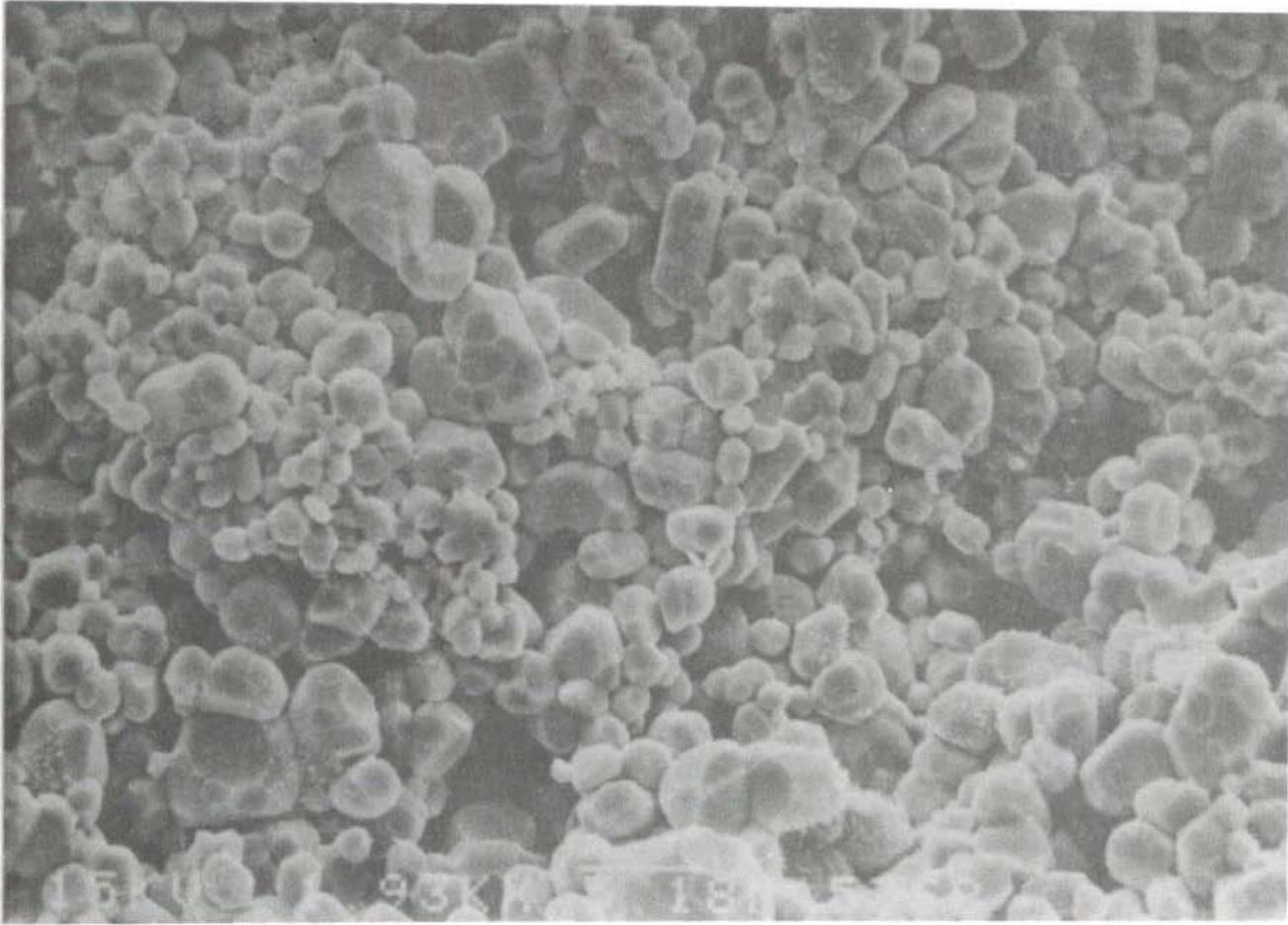
Fig. 4-7의 아래부분인 B에서도 Fig. 4-12에서와 같이 211 입자가 분산된 123 초전도체가 얻어졌으나 기공율이 너무 컸으며 또한 분산된 211 입자의 분산율도 낮았고 211 입자의 크기도 커서 효과적인 pinning center로서의 가능성이 의문시되었으므로 이 시편에 대해서는 자세히 분석하지는 않았다. 커다란 기공이 생긴 것은 1030 °C의 용침 단계에서 B로부터



(a)



(b)



(c)

Fig. 4-11 Microstructure of A when the amount of the infiltrated liquid phase was not sufficient.



Fig. 4-12 Microstructure of B in Fig. 4-7.

액상이 A로 빠져나갔으며 액상이 빠져나간 자리가 채워지지 못하고 남아 있기 때문으로 생각되었다.

Fig. 4-7의 A는 분산된 211 입자로 인한 증진된 flux pinning 효과로 인하여 Meissner 효과 및 자석 밑에 매달리는 suspension 효과도 나타내었다. 이 시편은 Fig. 4-13과 같이 온도에 따른 시편의 반자성을 측정한 결과 93 K에서 완전 반자성의 초전도성을 보였다. 외부 자장에 대한 시편의 자화도를 나타내는 자기이력곡선을 측정한 결과 Fig. 4-14와 같은 커다란 자기 이력 곡선이 얻어졌다. 이 곡선상에서 동일한 크기의 외부자장일지라도 자장을 가할 때와 자장을 제거할 때 시편의 자화도가 반대의 부호를 갖는 것이 바로 flux pinning 효과를 보여주는 것으로서 이 두 값의 차이가 클수록 pinning 효과가 크며 임계전류밀도의 값도 증가하는 것으로 알려져 있다. 이를 근거로 임계전류밀도를 계산한 결과 1000 G, 77 K에서  $90,990 \text{ A/cm}^2$ 의 높은 전류값이 얻어졌다.

이처럼 높은 이론 계산 임계전류밀도와 또한 이 시편에서 123 입계에 전류의 흐름을 차단하는 액상이 관찰되지 않았음에도 불구하고 실제로 전류를 흘리면서 측정한 임계전류밀도는  $100 \text{ A/cm}^2$  정도로 매우 낮은 값이 얻어졌다. 이는 이 시편에 존재하는 미세균열과 기공, 그리고 임계전류밀도에 있어서 이방성이 큰 123 입자들이 무질서하게 배열하고 있기 때문으로 생각되었다.<sup>23-28)</sup> 앞으로 임계전류밀도를 높이기 위하여 용침 반응법으로 123 초전도체를 만들되 기공 및 균열을 제거하고 또한 123 입자들을 방향성 있게 성장시키는 연구가 진행될 예정이며 또한 분산된 211 입자의 크기와 분산율을 조절할 수 있는 방법이 제3절에서 언급될 것이다.

# Magnetic Susceptibility ( $H=10\text{Oe}$ )

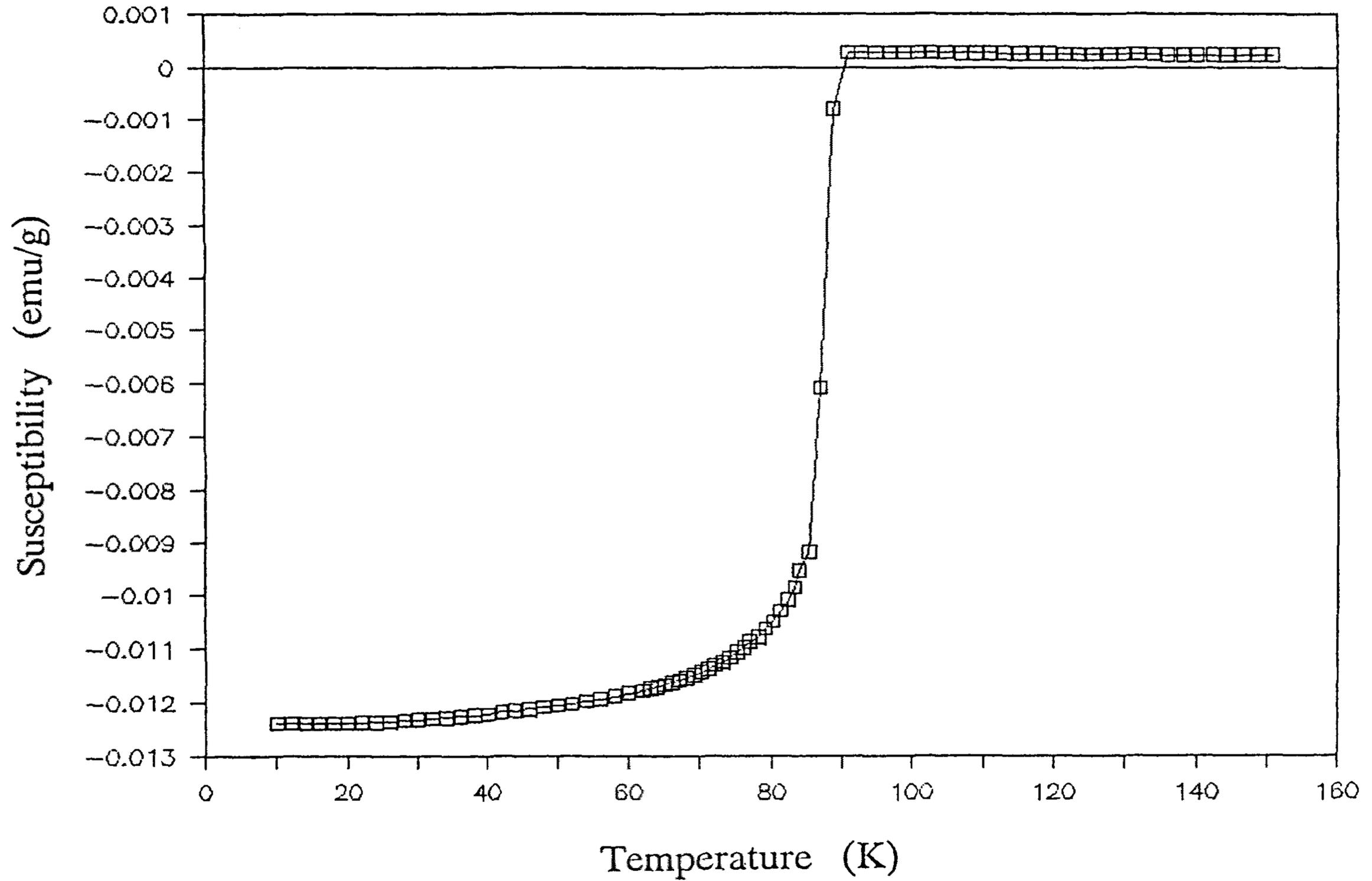


Fig. 4-13 Magnetization vs. temperature measurement.

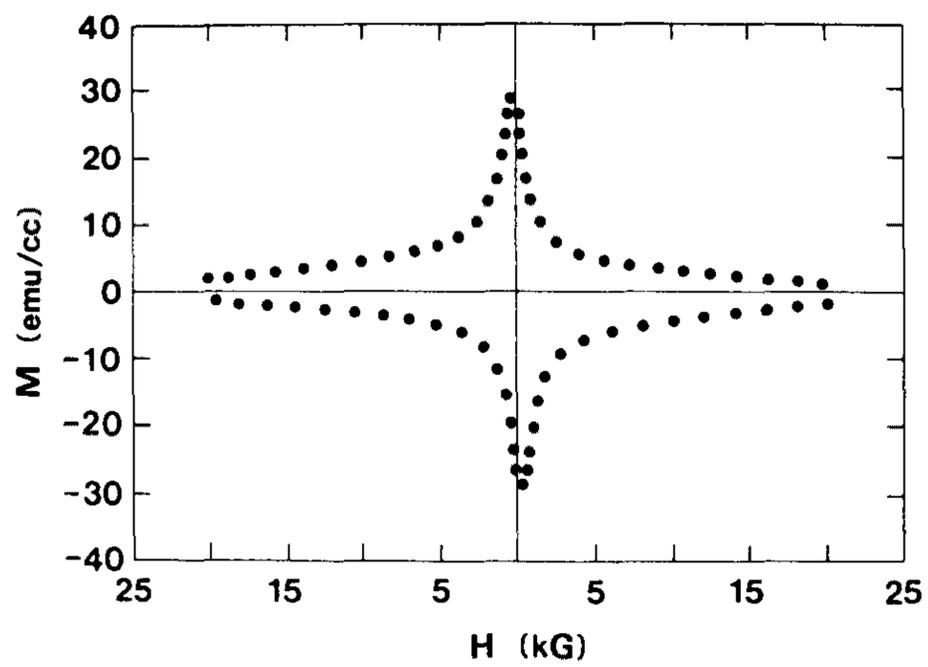


Fig. 4-14 Magnetization hysteresis curve of A in Fig. 4-7

#### 4. 결 론

123 초전도체에서 새로운 제조방법으로서 용침반응법을 개발하였다. 먼저 123 성형체를 1030 °C에서 가열하여 211과 액상으로 분해한 다음 액상만을 추출하여 211 성형체에 용침시켰다. 이때 211 성형체에 충분한 액상을 공급하기 위하여 액상 공급원인 123 성형체의 질량이 211 성형체의 질량의 2배 이상이 되도록 하였다. 액상이 용침된 211 성형체를 냉각하여 211 성형체와 액상이 포정반응함으로써 123 초전도체가 생성되도록 하였다. 제조된 123 초전도체 안에는 5 μm 이하의 211 입자들이 균일하게 분산되어 있었으며 그 분산율은 35 % 정도로 매우 높았다. 123 입계에서는 잔류 액상이 관찰되지 않았다. 자기이력 측정 결과 커다란 자기이력과 아울러 90,990 A/cm<sup>2</sup>의 높은 임계전류밀도를 가짐을 확인하였다. 이러한 특성들은 균일하게 분산된 211 입자들의 높은 분산율 때문으로 생각되었다.

### 제 3 절 211 분산 입자의 크기 및 분산 밀도의 조절

#### 1. 배 경

제 2 절에서는 용침반응법에 의하여 123 초전도체를 제조하였으며 그 내부에는 211 입자들이 분산되어 있었다. 그리고 이와 같이 제조된 123 초전도체의 전기적 자기적 특성이 향상됨을 확인하였다. 이와같은 특성의 향상은 211 입자에 의한 flux pinning 효과 때문이며 따라서 보다 나은 물성을 얻으려면 분산된 211 입자의 분산율을 크게 하며 입자 크기는 될수록 작게하는 것이 좋다는 주장<sup>29-30)</sup>과 함께 이와는 반대로 211 입자는 pinning center로 작용하기에는 그 크기가 너무 커서 pinning center로 작용하지 못할 것이라는 주장<sup>17-18)</sup>이 제기되고 있으나 어느 쪽도 그들의 주장을 뒷받침하는 명확한 증거를 제시하지는 못하는 형편이다. 그러나 앞서의 주장은 211 입자의 분산율을 증가시킴으로써 pinning 효과가 향상된 시편에 대하여 TEM을 이용하여 211 입자이외에 가능한 pinning center를 탐색한 결과 pinning center로 작용할 만한 것들이 관찰되지 못했기 때문에 211 입자에 의한 pinning을 주장하고 있다. 이들은 특히 211 입자의 크기가 pinning에는 부적합할 정도로 크므로 211 입자와 123 입자의 입계에서 pinning이 일어날 것으로 예상하였다. 이러한 예상에 따르면 123 초전도체의 pinning 효과를 증진시키려면 분산된 211 입자의 분산율을 크게하며 같은 분산율일지라도 되도록 211 입자의 크기를 작게하여 211 입자의 계면 면적을 크게 하는 것이 효과적이라 생각된다.

이러한 관점에서 용침반응법으로 123 초전도체를 제조할 때에도 분산된 211 입자의 분산율과 크기를 조절하는 방법을 모색하였다. 즉 용침반응법으로 제조된 초전도체 내부에 분산된 211 입자는 211 피용침체에 있던 211 입자의 크기에 의하여 결정될 것이며 211 입자의 분산율 또한 211 피용침체의 기공율에 의하여 결정될 것으로 예상할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 피용침체로 사용되는 211의 기공율과 211 입자 크기를 달리함으로써 용침반응 후에 얻어지는 123 초전도체의 내부에 분산되어 있는 211 입자의 분산율과 크기를 다르게 조절하였다. 211 피용침체의 기공율 및 입자 크기를 달리 하기 위하여 먼저 211 피용침체에서 준비할 때 성형압력을 달리하여 성형 밀도를 조절하였다. 그리고 211 피용침체에서 211 입자의 밀도를 더욱 높이고 기공율을 감소시키기 위하여 211 성형체를 소결하였는데 이를 통하여 211 입자의 크기도 크게 성장시킬 수 있었다. 이와 같이 준비된 211 피용침체에 대하여 용침단계에서의 액상의 용침기구를 성형체와 소결체에 대하여 비교하였다. 용침반응후 얻어진 123 초전도체에 분산된 211 입자의 크기와 분산율을 비교하였으며 또한 자기적 특성을 측정하여 미세조직과 관련지어 해석하였으며 이를 통해 최적의 211 피용침체 조건을 찾고자 하였다.

## 2. 실험

용침 반응법에 관한 실험 방법은 제2절에 상세히 설명되어 있으므로 여기서는 단지 211 피용침체의 준비에 관해서만 언급하겠다. 211 피용침체는 Table 4-1과 같이 2개의 성형체와 2개의 소결체로 나누어 준비하였다.

Table 4-1. 211 preforms used in the infiltration reaction process.

211 specimen	compacting press	sintering condition
C1	5 MPa	
C2	200 MPa	
S1		1120 °C, 1 h
S2		1240 °C, 24 h

성형체의 경우에는 그 성형밀도를 달리 하기 위하여 C1은 5 MPa의 작은 압력으로 성형하였으며 C2는 200 MPa의 큰 정수압을 가하여 성형하였다. 성형은 직경 10 mm의 원통 형 금형에서 행하였다. 소결체의 경우에는 C2와 같은 압력으로 성형된 성형체들을 S1은 1120 °C에서 1시간, 그리고 S2는 1240 °C에서 24시간 소결하였다. 이렇게 준비된 성형체와 소결체들을 각각 123 성형체 위에 올려 놓은 후 용침 반응법을 시행하였다. 얻어진 초전도체의 미세조직을 광학 현미경과 SEM 등으로 관찰하였으며 SQUID를 이용하여 자기적 특성을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 4-15에는 Table 4-1에서 준비된 성형체 C2와 소결체 S1, S2의

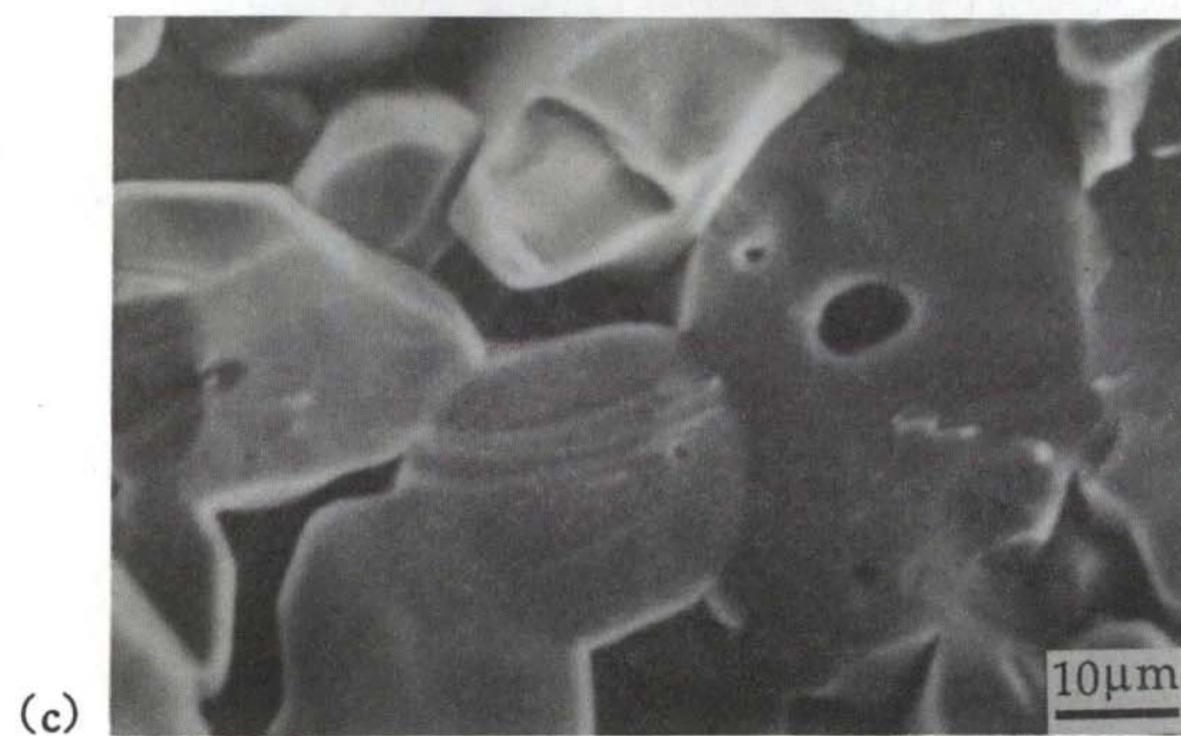
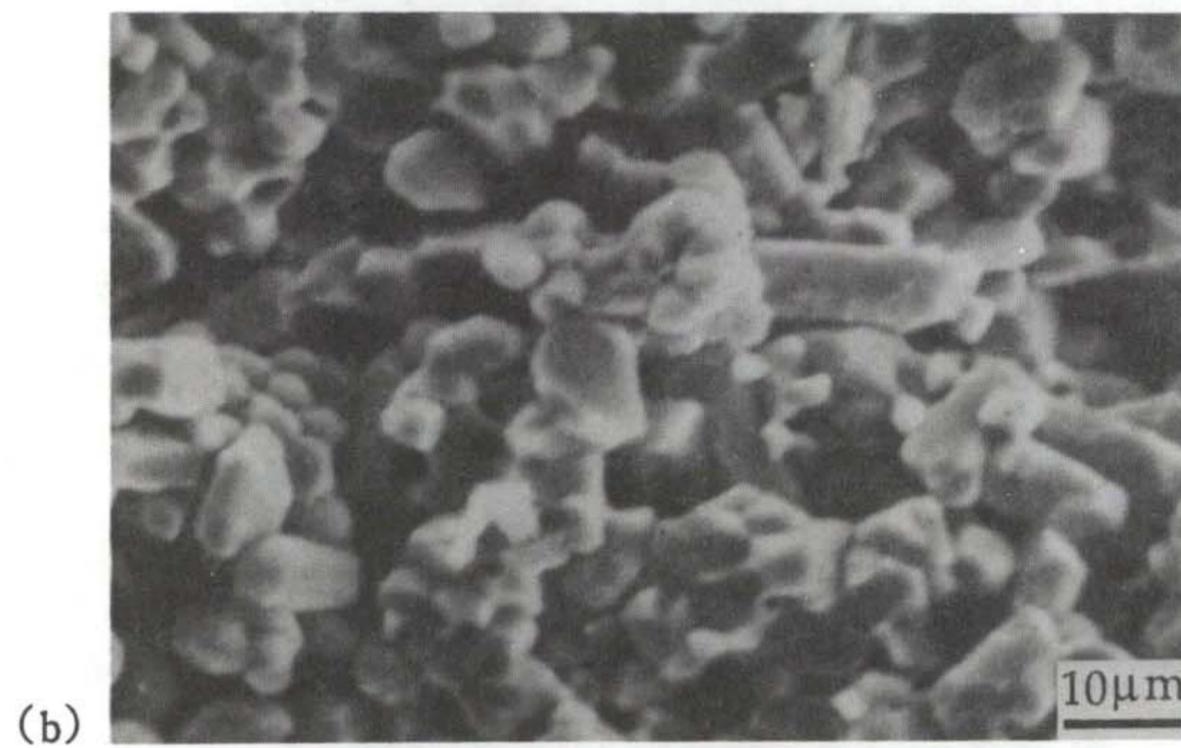
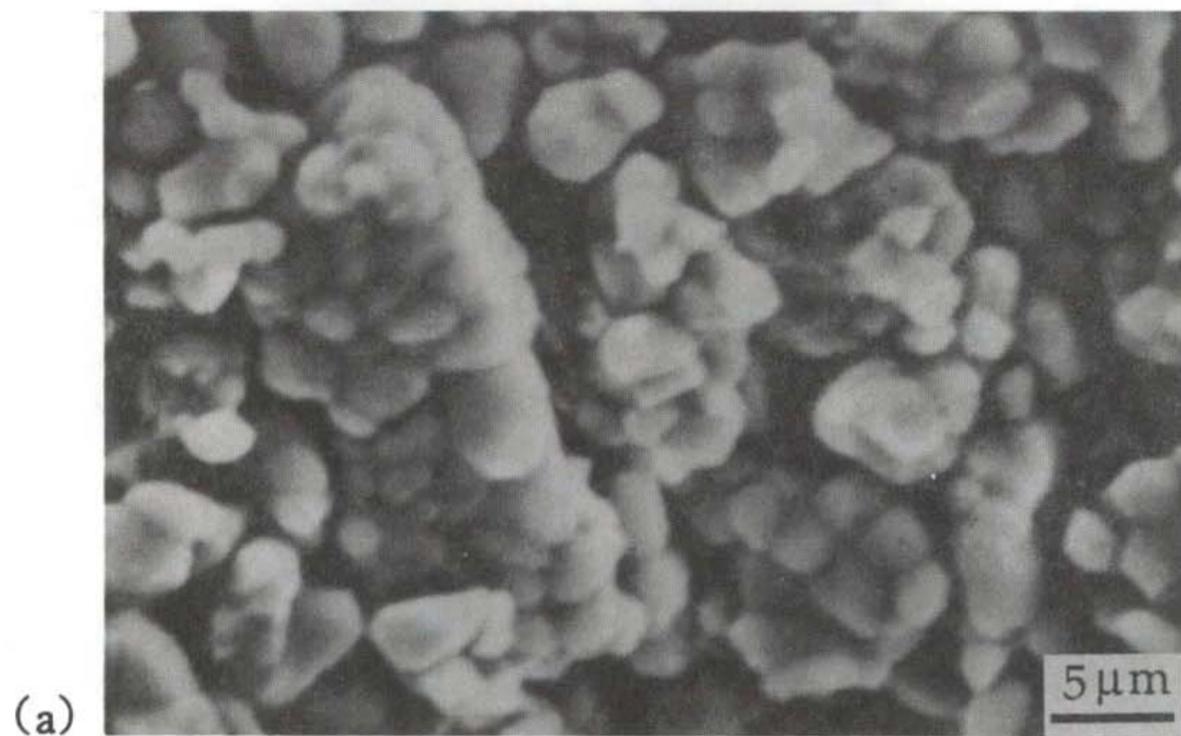


Fig. 4-15. SEM micrographis of (a) C2, (b) S1 and (c) S2.

SEM 사진을 나타내었다. 성형체 C1의 경우에는 성형 압력이 너무 작아서 다루는 도중에 부서져버려서 SEM 시편으로 만들지 못하였으나 그 미세조직은 C2의 경우와 비슷하고 단지 기공율만 조금 클 것으로 생각되었다. C2. S1, S2의 기공율은 각각 35%, 23%, 11%였으며 입자 크기는 각각 5, 10, 그리고  $40\ \mu\text{m}$  이하였다. 즉 소결이 진행됨에 따라 치밀화가 진행되어 개기공이 폐기공으로 변하면서 기공율이 감소하고 211 입자가 성장하였음을 알 수 있다. 성형체 C1과 C2에 대한 액상의 용침기구는 제2절의 Fig. 4-8에서 살펴 본 바와 같이 개기공으로 이루어진 모세관을 따라 모세관 압력에 의하여 액상이 빨려 올라 가는 것으로 이해될 수 있다. C1의 직경은 용침전에는  $10\ \text{mm}$ 였으나 액상을 용침시킨 후에는  $9.1\ \text{mm}$ 로 감소하였는데 이와 같이 액상이 빨려들어 갔음에도 불구하고 직경이 감소한 것은 액상에 의해 211 입자의 재배열이 일어난 때문을 생각되었다. 즉 211 성형체의 211 입자들 사이에 Fig. 4-16과 같이 액상이 존재하면 액상의 곡률로 인하여 액상 내부의 압력이 대기압보다 낮게 된다. 따라서 입자들이 대기압에 의해 압축력을 받게되어 서로 끌리어서 입자간 거리가 가까워지고 211 성형체 전체적으로도 부피 수축이 일어나게 된다. 그러나

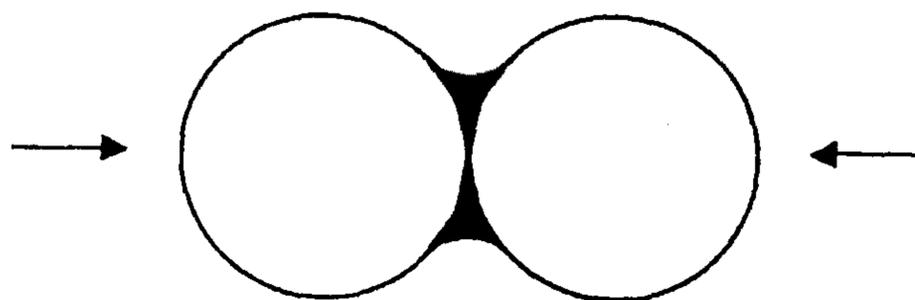


Fig. 4-16 Compressive force due to capillary force of liquid phase between solid particles.

C2의 경우에는 용침 전에는 0.7 mm였던 직경이 용침후에 9.8 mm 정도로 약간 증가하였는데 이는 입자의 재배열에 의하여 시편이 수축되리라는 앞서의 예상과는 상반되는 것으로서 그 이유는 다음과 같이 생각된다. 즉 C2 성형체는 200 MPa의 큰 정수압을 받아서 직경이 10 mm에서 9.7 mm로 수축이 일어났는데 이때 211 입자간에는 압축력이 작용하고 이에 의한 탄성변형이 일어날 수 있다. 이러한 211 입자사이에 액상이 용침되어 들어가 탄성 압축 변형이 해소되었기 때문에 시편이 팽창한 것으로 생각된다.

소결체 S1과 S2에 대한 용침기구는 성형체의 경우와는 다를 것으로 생각되는데 이는 Fig. 4-15의 (b)와 (c)에서와 같이 소결체에서는 모세관으로 작용하는 개기공이 없고 폐기공만이 존재하기 때문이다. 액상과 고상 입자를 포함하고 있는 계에서 그 계의 에너지를 최소화하는 평형 액상량을 분석한 보고에 의하면 고상 입자사이에 존재할 수 있는 평형 액상량은 고상과 액상간의 wetting angle에 의하여 Fig. 4-17과 같이 결정된다.<sup>31)</sup> Fig. 4-17에 따르면 wetting angle이 0° 경우에는 26% 정도의 액상이 존재할 때 그 계의 에너지가 최소가 되며 wetting angle이 45° 이면 약 10% 정도일 때 최소가 되며, 그리고 wetting angle이 90° 이상이면 액상이 존재하면 오히려 계의 에너지가 증가함을 알 수 있다. 이로부터 완전 치밀화된 고상 소결체 일지라도 외부에 액상이 존재하면 그 액상과 고상간의 wetting angle에 따라 일정량의 액상이 입계를 통하여 소결체 내부로 침투할 수 있음을 예측할 수 있다. Fig. 4-15의 (b)와 (c)에 나타난 소결체 S1과 S2의 경우에도 이와 같은 방법으로 액상이 침투할 수 있을 것으로 생각되었다.

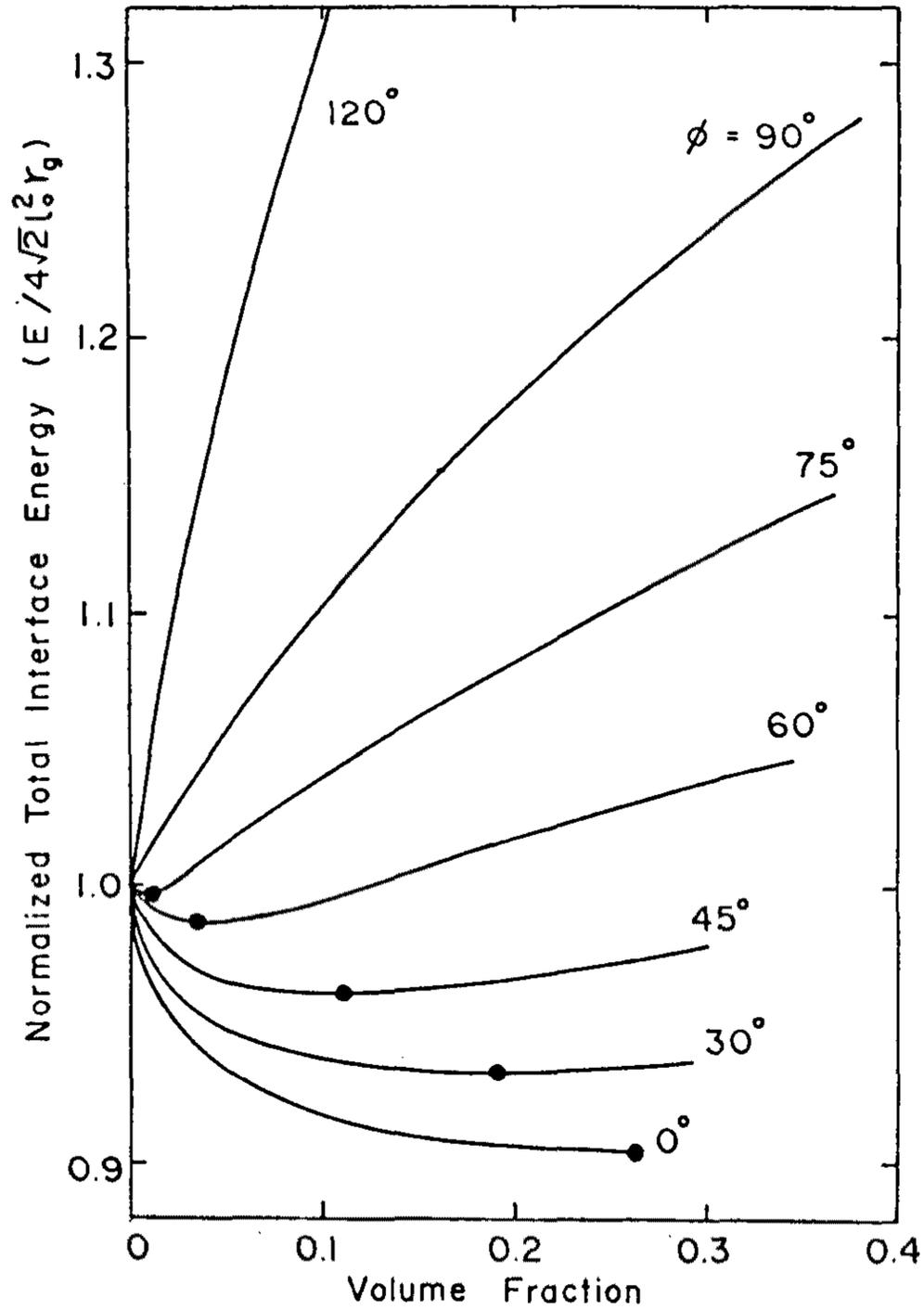


Fig. 4-17 The calculated variation of total interface energy with the matrix volume fraction for various dihedral angles.<sup>31)</sup>

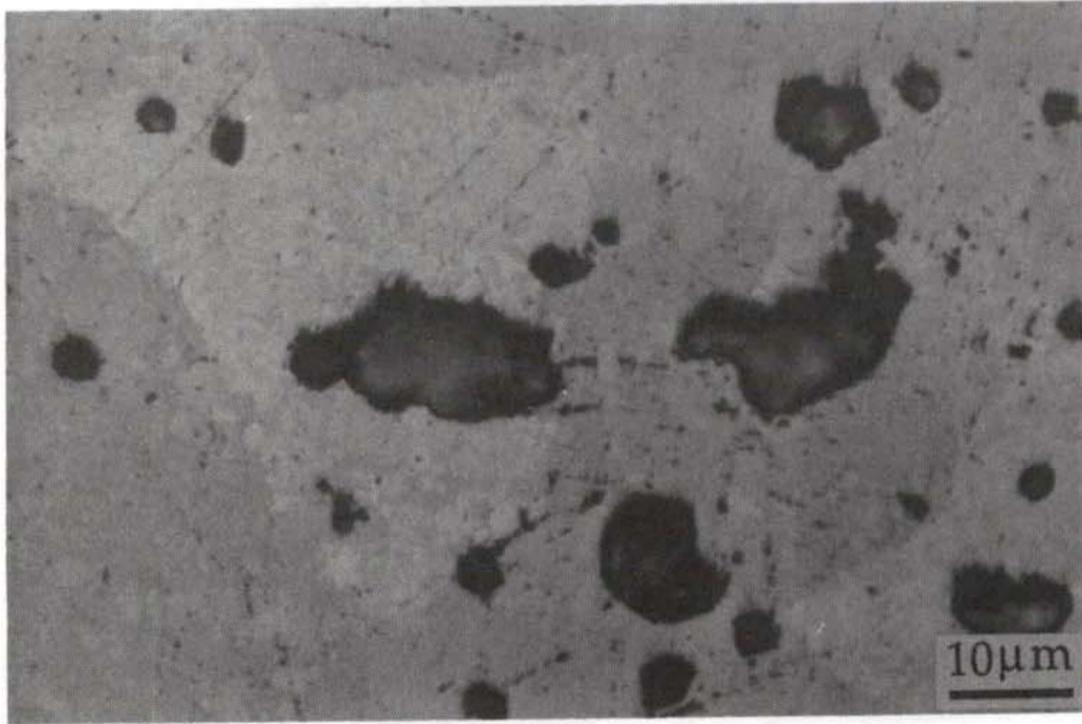
특히 본 실험에서 침투시키고자 하는 액상과 211 피용침체는 제2절의 Fig. 4-8에서 확인한 바와 같이 좋은 젖음 정도를 가지고 있으며 그 wetting angle이 영에 가까우므로 S1과 S2에도 액상이 성공적으로 용침될 것으로 생각되었다. 소결된 S1과 S2 피용침체의 직경은 각각 9.45 mm 와 8.95 mm였으나 이들에 액상을 용침시킨 후에는 그 직경이 각각 9.9 mm와

9.2 mm로 증가하였는데 이는 C1의 경우와는 상반된 현상이며 C2의 경우와 결과는 같지만 S1과 S2에는 액상이 211 입자간에 형성된 입계를 따라 침투하면서 입자 사이를 벌리면서 입자간 거리를 증가시켰기 때문으로 생각되었다. 소결된 S2 피용침체에 1030 °C에서 액상을 용침시킨 후 액체 질소 온도로 급냉시킨 시편의 미세조직으로부터 액상이 211 입자간의 입계에 용침되어 있음을 알 수 있으며 이로부터 211 소결체의 경우에도 액상이 성공적으로 용침되며 그 구동력은 액상의 침투로 인한 계면에너지의 감소로 생각되었다.

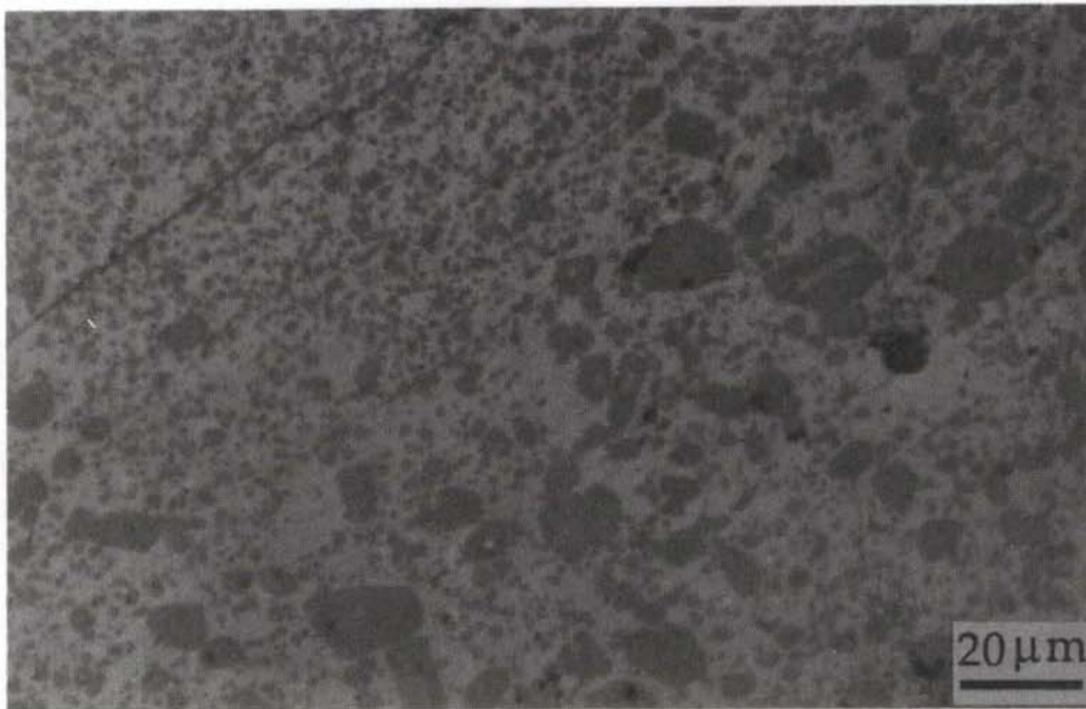
그러나 용침되는 액상량은 앞에서 언급한 보고와 같이 정확히 예측할 수는 없는데 이는 앞의 보고에서는 완전 치밀화되어 기공이 없으며 고상 입자는 12면체라 가정하고 이론적인 계산으로부터 구평형 액상량을 구하였으나 211 소결체의 경우에는 입자 모양이 12 면체가 아닐 뿐만 아니라 폐기공도 존재하므로 이들을 직접 비교할 수 없기 때문이다. 그러나 제2절에서 211 성형체에 용침되는 액상량은 211 성형체에 의해 결정됨을 밝힌 바와 같이 211 소결체의 경우에도 용침되는 액상량은 211 소결체 자신에 의해 결정될 것으로 생각되는데 특히 직접적으로 액상이 흘러들어갈 수 있는 폐기공 이외에도 입계의 면적에 의해 결정될 것으로 생각되었다. 이는 액상이 211 고상 입자간의 입계를 따라 침투하므로 입계가 많을수록 많은 양의 액상이 침투할 것으로 생각되기 때문이다. 따라서 소결체의 경우도 성형체의 경우와 마찬가지로 외부에서 충분한 액상만 공급한다면 소결체의 폐기공율과 입자 크기에 의해 결정된 만큼의 액상이 용침되어 들어가며 이를 냉각시키면 이 액상과 211 입자간의 포정반응에 의하여 123 입자가 생성되리라 예상할 수 있다. 즉 211 소결체에 용침되는 액상량은

211 소결체의 계면의 면적과 폐기공율에 의해 결정된다고 할 수 있는데 이렇게 결정되어 용침된 액상량이 211 소결체에서 211 입자와 반응하기에 충분한지 과잉인지 또는 부족한 양인지는 정량적으로 예측이 불가능하였으므로 반응후 얻어지는 123 초전도체의 미세조직으로부터 역으로 최적의 211 피용침체 조건을 추정하였다.

Fig. 4-18에는 C1과 C2를 피용침체로 하여 제조한 123 초전도체의 미세조직을 나타내었다. C1과 C2의 경우에는 성형압력을 다르게 함으로써 성형밀도를 다르게 조절하였음에도 불구하고 Fig. 4-18 (a)와 같이 얻어진 초전도체의 기공율은 10% 정도로서 비슷하였으며 123 입자 크기도 100  $\mu\text{m}$  정도로 비슷하였다. 또한 Fig. 4-18 (b)에서와 같이 123 입자 내부에 분산된 211 입자의 크기와 분산율도 비슷하였다. 이는 C1과 C2 피용침체에 액상이 용침되어 211 입자의 재배열이 진행되는 동안 성형 압력에 의한 성형밀도의 차이가 해소되어 버린 때문으로 생각된다. 즉 C2의 경우에 성형시 가한 압력이 용침된 액상에 의해 모두 해소되고 C1의 경우와 마찬가지로 액상에 의한 모세관 압력만이 작용하여 입자의 재배열이 일어났기 때문으로 생각되었다. 분산된 211 입자의 크기는 5  $\mu\text{m}$ 이하가 주를 이루었으나 20  $\mu\text{m}$  정도로 커다란 것들도 많이 관찰되었는데 이와 같이 커다란 입자는 C1과 C2의 피용침체 상태에서는 없었던 것들로서 1030  $^{\circ}\text{C}$ 의 용침 단계에서 211 입자들이 입성장을 한 때문으로 생각되었다. 211 입자들의 분산율은 대략 32% 정도였다. 소결체 S1에 용침시켜 제조한 경우에는 Fig. 4-19 (a)에서와 같이 기공율이 2% 정도로 크게 감소하였으며 123 입자 크기는 100  $\mu\text{m}$  정도로서 앞서의 경우와 비슷하였다. 123 입자의 내부에는 Fig. 4-19 (b)에 확대하여 나타낸 바와 같이 20  $\mu\text{m}$  이하의



(a)



(b)

Fig. 4-18 Microstructures of C1 and C2 after the infiltration reaction process ; (a) low and (b) high magnification, respectively.

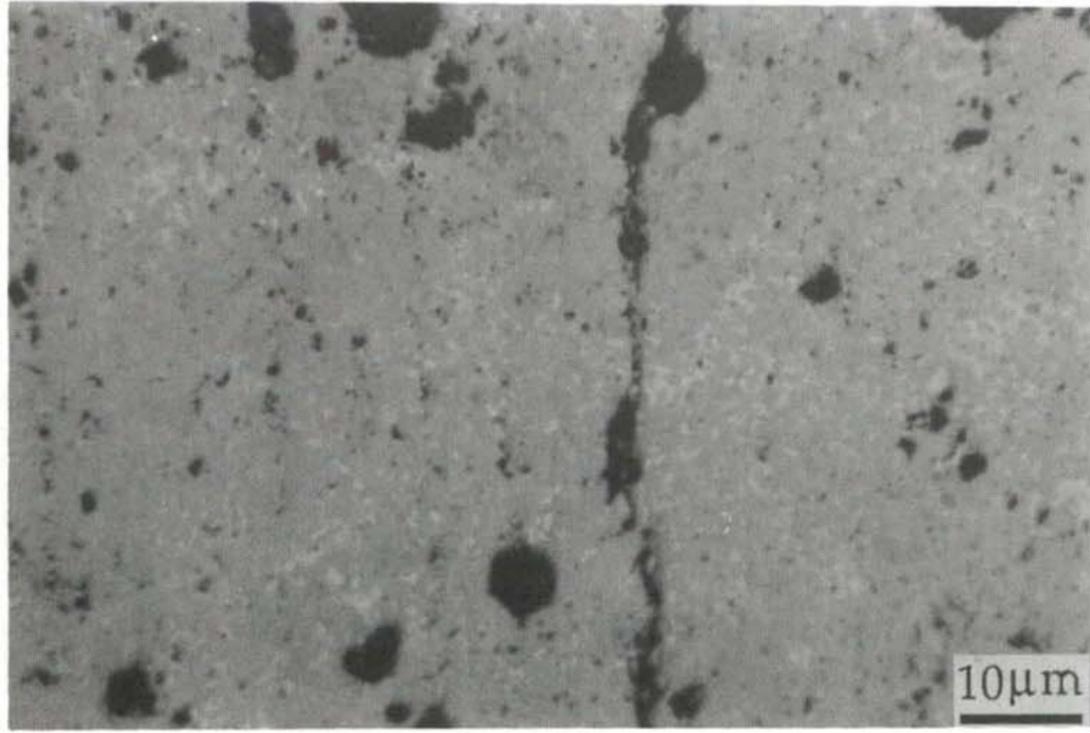


(a)

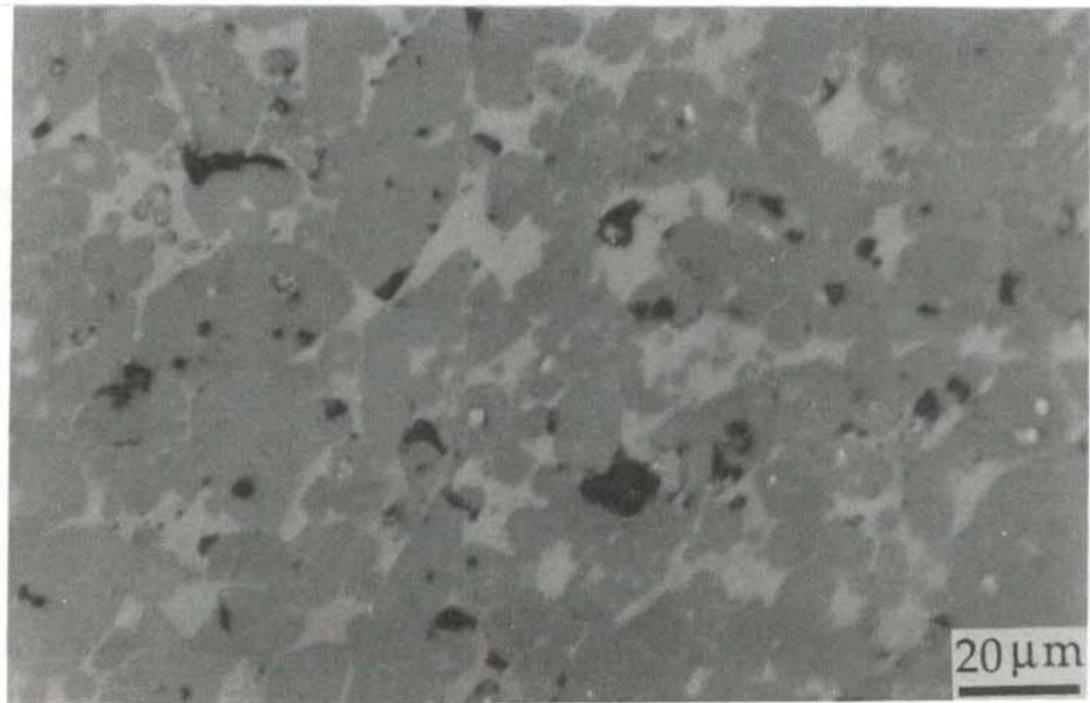


(b)

Fig. 4-19 Microstructure of S1 after the infiltration reaction process ;  
(a) low and (b) high magnification, respectively.



(a)



(b)

Fig. 4-20 Microstructure of S2 after the infiltration reaction process ;  
(a) low and (b) high magnification, respectively.

211 입자들이 비교적 균일하게 분산되어 있었으며 그 분산율은 35 % 정도였다. 분산된 211 입자들의 크기 편차는 앞서의 경우에 비하여 감소하였다. 소결체 S2에 용침시켜 제조한 경우에는 Fig. 4-20 (a)에서와 같이 기공율은 5% 정도였으며 123 입자들의 크기는 30  $\mu\text{m}$  정도였다. Fig. 4-20 (b)에 나타낸 바와 같이 211 입자들의 크기는 40  $\mu\text{m}$  이하로서 매우 컸으며 그 분산율도 75% 정도로 매우 높았다. 이상에서 비교한 바와 같이 피용침체의 종류에 따라 각기 상이한 123 초전도체의 미세조직이 얻어졌는데 특히 분산된 211 입자의 분산 밀도와 입자의 크기는 소결온도와 시간이 길 수록 증가하였으며 기공율은 S2을 피용침체로 사용한 경우에 가장 적었다.

이상과 같이 제조된 123 초전도체에 대하여 자기 이력 곡선을 측정한 결과 Fig. 4-21과 같은 결과가 얻어졌다. 초전도체에 자장을 가할 때 얻어지는 자화도와 자장을 감소시킬 때 얻어지는 자화도의 차이가 초전도체의 pinning 효과를 뒷받침하는 척도로 알려져 있는데 이를 근거로 해석할 때 Fig. 4-21 (b)에서와 같이 S1을 피용침체로 사용한 경우에 pinning 효과가 가장 뛰어남을 알 수 있다. C2가 피용침체로 사용된 Fig. 4-21 (a)의 경우 Fig. 4-21 (b)에 비하여 작은 자화도를 나타내고 있는데 그 정확한 이유를 비교할 수는 없으나 아마도 분산된 211 입자의 분포도와 10% 에서 2% 로 감소한 기공율 차이 때문으로 해석될 수 있다.

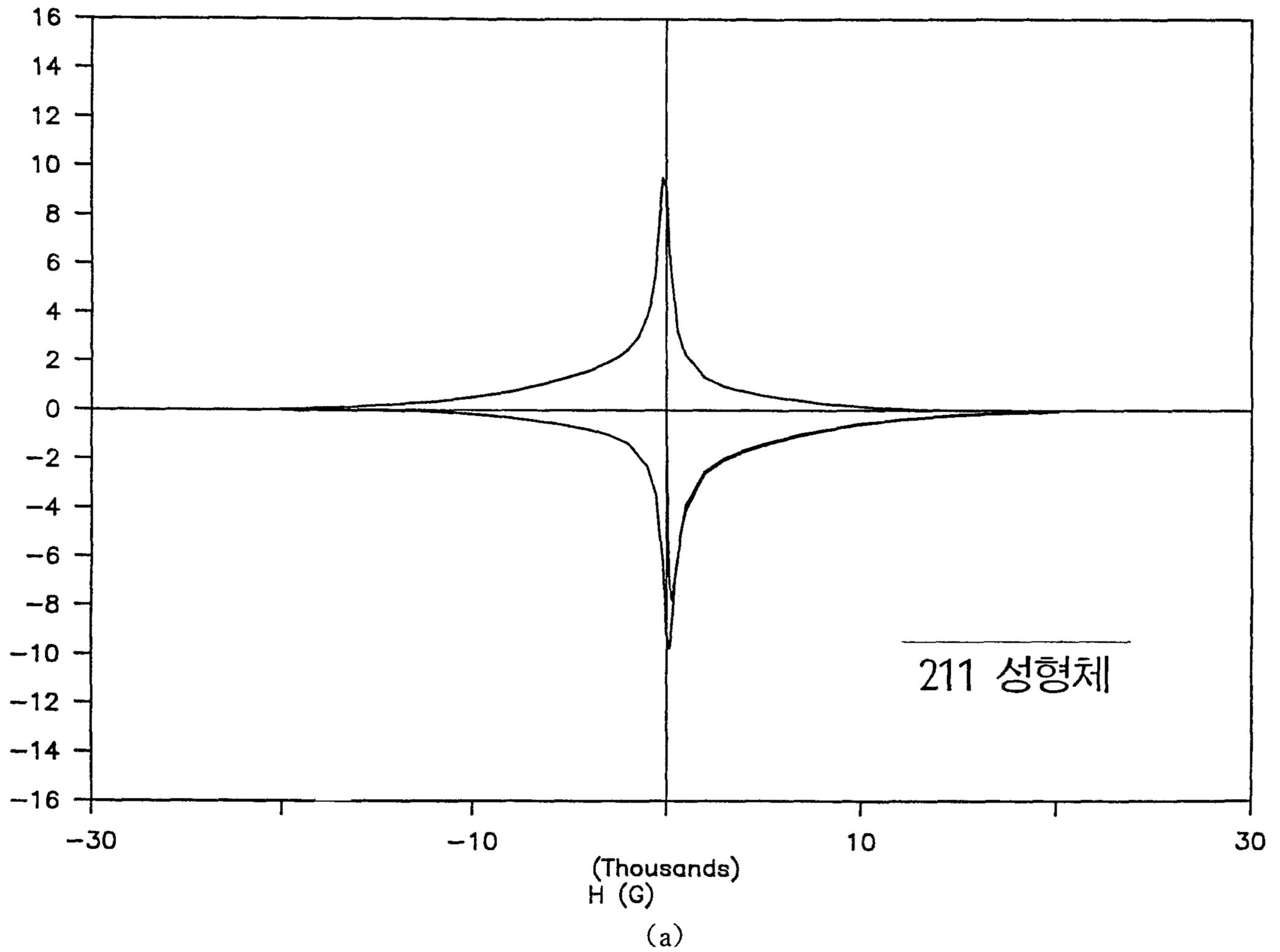
완전 치밀화된 123 초전도체의 자화도를 100 emu/cc라 할때 이 시편에 기공이 존재하면 자화도는 100 emu/cc보다 작게 나타날 수 있다. 이는 SQUID로 측정된 자화도는 시편의 단위 질량당 자화도(emu/g)이고 여기에 시편의 밀도인 cc/g을 곱하여 단위 부피당의 자화율(emu/cc)로 환산하여

Fig. 4-21과 같은 그래프를 얻기 때문이다. 따라서 시편에 기공이 많을수록 시편의 밀도는 감소하게 되므로 단위 부피당 자화율은 작게 나타날 수 있다. 따라서 S1을 피용침체로 사용하여 기공이 적은 Fig. 4-21 (b)의 경우가 C2를 피용침체로 사용하여 기공이 많은 Fig. 4-21 (a)의 경우에 비하여 자기 이력이 커진 것으로 생각된다.

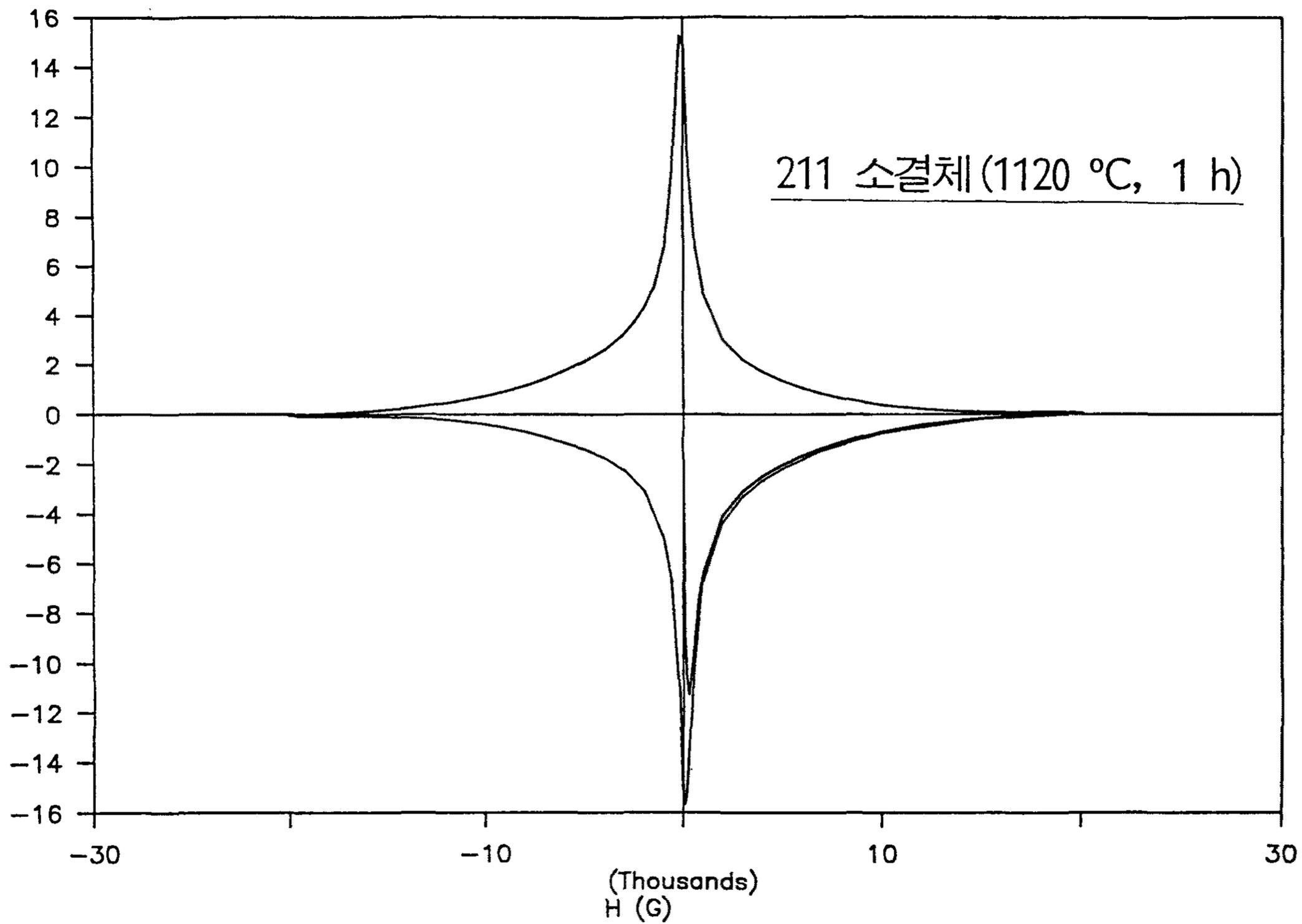
Fig. 4-21 (c)의 경우에는 자기 이력 곡선이 아주 작은 값을 측정되었는데 이 시편에서의 211 입자의 분산율은 75 % 정도로서 매우 높았으나 그 크기가  $40\ \mu\text{m}$  정도로 매우 커서 실질적으로 pinning 효과가 생기지 않는 때문으로 생각된다. 그리고 이 시편에 대한  $T_c$  측정 결과 Fig. 4-22과 같이 초전도체로의 전이가 93 K에서 시작되어 더 낮은 온도까지도 계속되므로 이 시편에는  $T_c$ 가 93 K인 123 상과 함께 더 낮은  $T_c$ 를 갖는 123 상이 공존하고 있음을 알 수 있으나 그 원인은 아직 알 수 없었다.

### 3. 결 론

용침반응법시 사용되는 211 피용침체에서의 211 입자의 크기와 기공율을 다르게 하여 123 초전도체를 제조함으로써 123 초전도체 안에 분산되어 있는 211 입자의 크기와 분산밀도를 조절하였다. 성형압력을 달리하여 211 피용침체를 성형한 경우에는 그 성형 압력에 의한 성형밀도의 차이가 액상의 용침으로 인하여 모두 해소되고 용침된 액상의 모세관 압력에 의한 211 입자의 재배열이 일어났다. 제조된 123 초전도체의 미세조직은 서로 동일하였다. 소결시간과 소결 온도를 달리한 211 피용침체를 사용한 경우에는 성형체를 사용한 앞서의 경우보다 분산된 211 입자의 크기도 컸으며



# M-H curve



211 소결체 (1120 °C, 1 h)

-70-

(b)

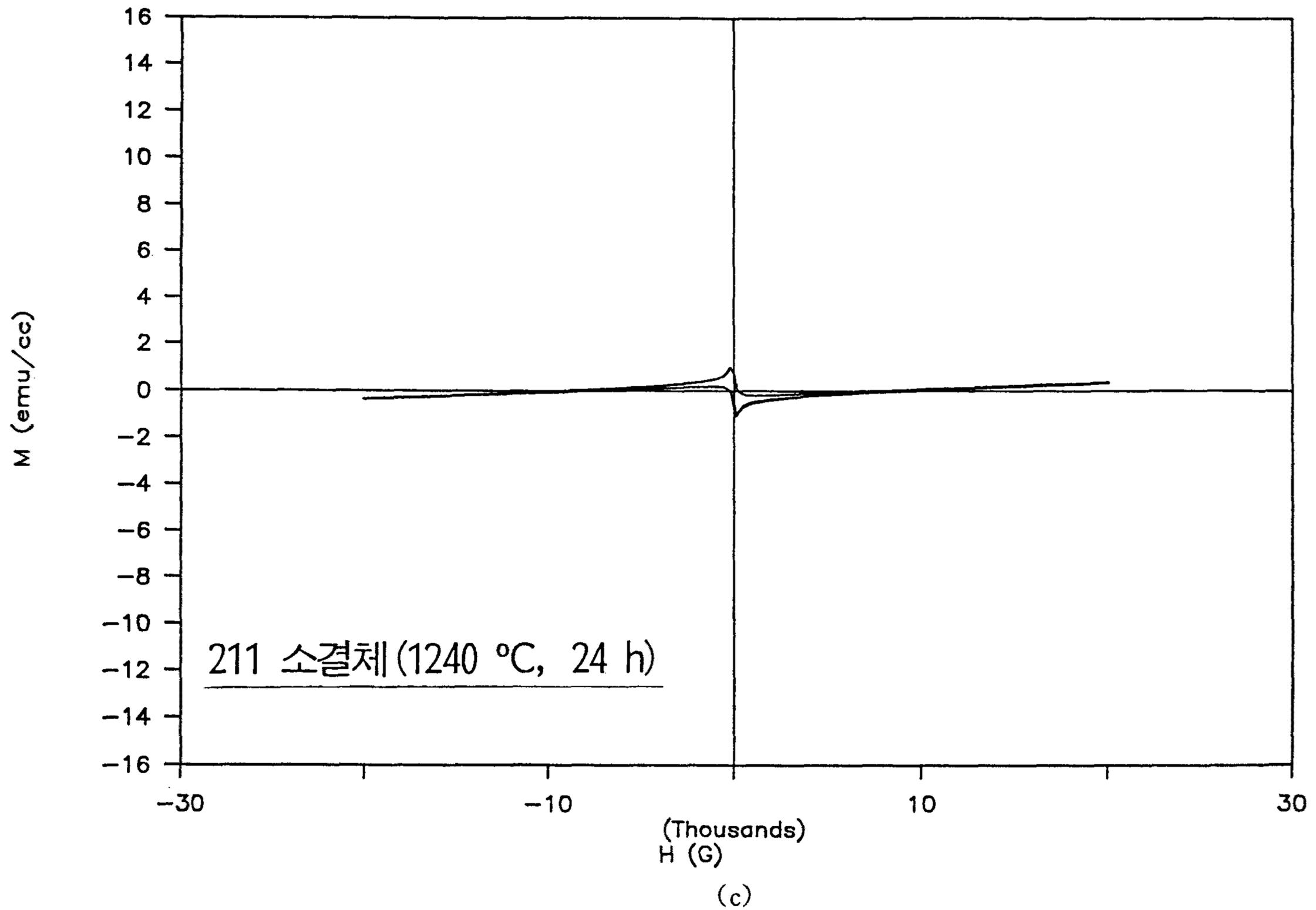


Fig. 4-21 Magnetization hysteresis of the specimens of (a) Fig. 4-18, (b) Fig. 4-19, and (c) Fig. 4-20.

# X-T RELATIONS of #177

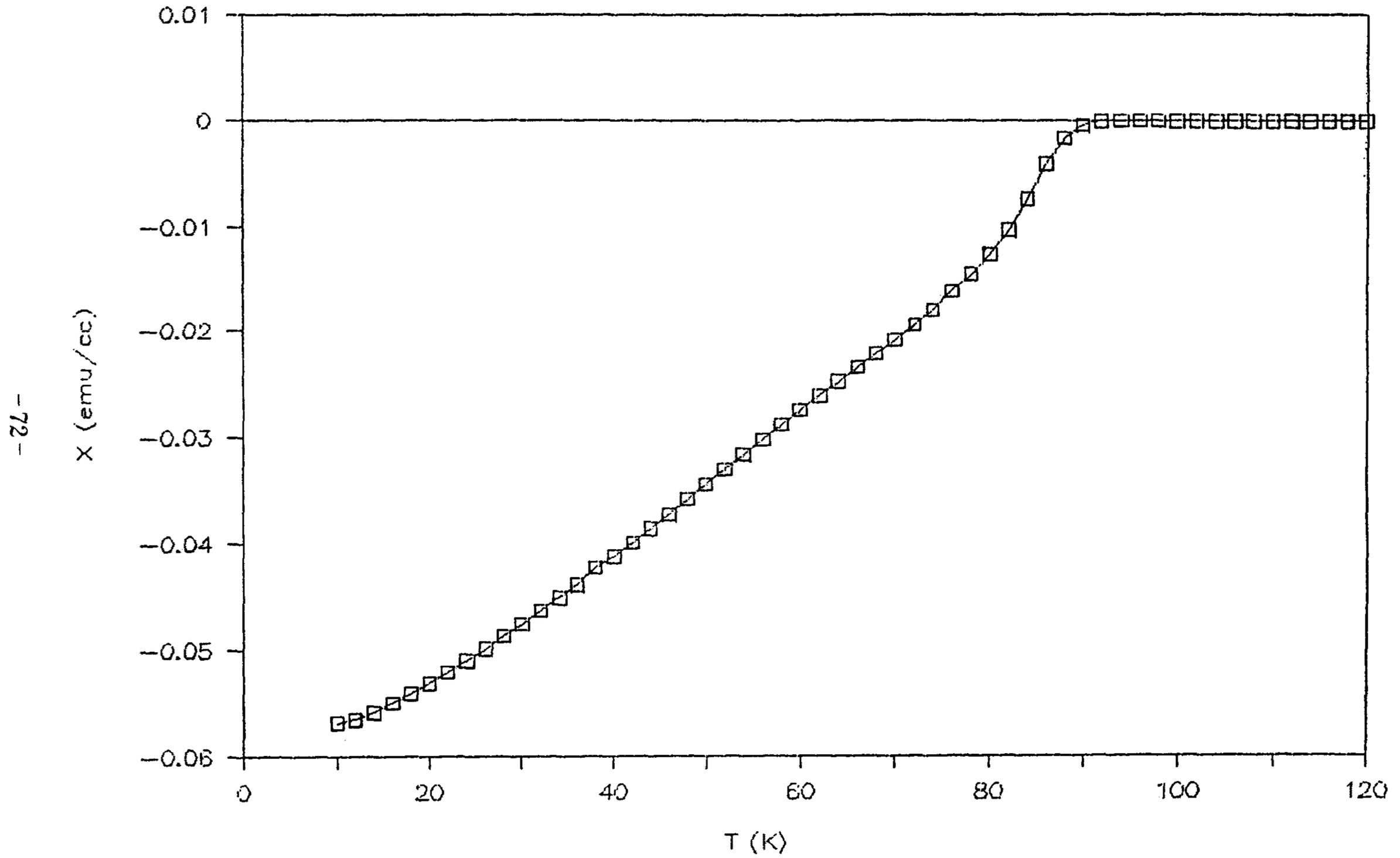


Fig. 4-22 Magnetization vs. temperature measurement of Fig. 4-20.

분산율도 증가하였다. 제조된 123 초전도체의 자기이력을 조사한 결과 1120 °C에서 1시간 소결한 소결체를 피용침체로 사용한 경우의 자기 이력이 가장 컸으며 이러한 결과는 이 시편에 기공이 거의 없었다는 점과 35% 정도의 많은 211 입자가 균일하게 분산되어 있는 때문으로 해석되었다. 그러나 분산된 211 입자의 크기와 분산율이 자기 이력 특성에 미치는 정확한 상관 관계를 밝히기 위해서는 좀 더 연구가 필요한 것으로 생각된다.

## 제 4 절 결 론

본 연구에서는 211 입자를 분산시켜 123 초전도체를 제조하는 새로운 제조방법으로서 용침반응법을 개발하였다. 먼저 123 성형체를 1030 °C에서 가열하여 211과 액상으로 분해한 다음 액상만을 추출하여 211 성형체에 용침시켰다. 이때 211 성형체에 충분한 액상을 공급하기 위하여 액상 공급원인 123 성형체의 질량이 211 성형체의 질량의 2배 이상이 되도록 하였다. 액상이 용침된 211 성형체를 냉각하여 211 성형체와 액상이 포정반응함으로써 123 초전도체가 생성되도록 하였다. 제조된 123 초전도체 안에는 5 μm 이하의 211 입자들이 균일하게 분산되어 있었으며 그 분산율은 35%로 지금까지 보고된 분산율에 비하여 최고의 분산율이었다. 123 입계에는 다른 용융성장법으로 123을 제조할 때 빈번히 관찰되는 잔류액상이 관찰되지 않았다. 자기이력 측정결과 커다란 자기이력과 아울러 높은 임계전류밀도를 갖음이 확인되었는데 이러한 특성들은 균일하게 분산된 211 입자들의 높은 분산율 때문으로 생각되었다.

또한 용침반응법시 사용되는 211 피용침체에서의 211 입자의 크기와 기공율을 다르게 하여 123 초전도체를 제조함으로써 123 초전도체 안에 분산되어 있는 211 입자의 크기와 분산 밀도를 조절하였다. 액상용침의 구동력은 성형체의 경우에는 211 성형체에 형성된 개기공에 의한 모세관 압력이었으며 소결체의 경우에는 액상용침으로 인한 전체 계면에너지의 감소인 것으로 생각되었다. 성형압력을 달리하여 211 피용침체를 성형한 경우에는 그 성형 압력에 의한 성형밀도의 차이가 액상의 용침으로 인하여 모두 해소되고 용침된 액상의 모세관 압력에 의하여 양쪽 경우에 동일하게 211 입자의 재배열이 일어났으므로 제조된 123 초전도체의 미세조직도 서로 동일하였다. 소결시간과 소결 온도를 달리한 211 피용침체를 사용한 경우에는 성형체를 사용한 앞서의 경우보다 분산된 211 입자의 크기도 컸으며 분산율도 증가하였다. 제조된 123 초전도체의 자기이력을 조사한 결과 1120 °C에서 1시간 소결한 소결체를 피용침체로 사용한 경우의 자기 이력이 가장 컸으며 이러한 결과는 이 시편에 기공이 거의 없었다는 점과 35% 정도의 많은 211 입자가 균일하게 분산되어 있는 때문으로 해석되었다.

결론적으로 용침 반응법을 이용하여 211 입자가 분산되어 자기 이력특성 및 입계전류밀도가 향상된 123 초전도체를 제조하였으며 특히 211 피용침체를 1120 °C에서 1시간 정도 소결하여 사용한 경우의 미세조직과 자기 이력 특성이 개선됨을 확인하였다.

## Reference

- [1] M.K.Wu et al, "Superconductivity at 93 K in a new mixed phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure," *Phys. Rev. Lett*, 58(9) 908(1986).
- [2] S.Jin, R.C. Sherwood, E.M. Gyorgy, T.H. Tiefel, R.B. van Dover, S. Nakahara, L.F. Schneemeyer, R.A. Fastnacht and M.E. Davis, *Appl. Phys. Lett*, 54,584(1989).
- [3] K.Salama, V.Selvamanickam, L.Gao and K.Sun, *Appl.Phys.Lett*, 54, 2352(1989).
- [4] M.Murakami, M.Morita, K.Doi and K.Miyamoto, *Jpn.J.Appl.Phys.*, 28,1189(1989).
- [5] P.J.McGinn, W.Chen, N.Zhu, U.Balachandran and M.T.Lanagam, *Physica C*, 165,480(1989).
- [6] R.L.Meng, C.Kinalidis, Y.Y.Sun, L.Gao, Y.K.Tao, P.H.Hor and C. W.Chu, *Nature*, 345,326(1990).
- [7] M.Murakami, S.Gotoh, H.Fujimoto, K.Yamaguchi, N.Koshizuka and S.Tanaka, "Flux pinning and critical currents in melt processed YBaCuO superconductors", *Supercond.Sci.Technol.*, 4,S43-50(1991).
- [8] M.Murakami, T.Oyama, H.Fujimoto, S.Gotoh, K.Yamaguchi, Y. Shiohara, N.Koshizuka and S.Tanaka, "Melt processing of bulk high T<sub>c</sub> superconductors and their application, *IEEE Transactions on Magnetics*, 27(2) 1479-86 (1991).
- [9] S.Tanaka, "Materials: What are the prospects?", *IEEE Tran-*

- sactions on Magnetism, 27(2) 820 (1991).
- [10] K.Yamaguchi, M.Murakami, H.Hujimoto, S.Gotoh, N.Koshizuka, and S.Tanaka, "TEM observation of interfaces between  $Y_2BaCuO_5$  inclusions and the  $Y_2BaCu_3O_{7-x}$  matrix in melt-powder-melt growth processed YBaCuO", Jpn.J.Appl.Phys., 29(8) L1428-31 (1990).
- [11] K.Yamaguchi, M.Murakami, H.Fujimoto, S.Gotoh, T.Oyama, Y.Sniohara, N.Koshizuka, and S.Tanaka, "Microstructure of the melt powder melt growth processed YBaCuO", J.Mater.Res., 6(7) 1404-1407 (1991).
- [12] M.Murakami, T.Oyama, H.Fujimoto, T.Taguchi, and S.Gotho, Y. Shiohara, N.Koshizuka, and S.Tanaka, "Large levitation force due to flux pinning in  $YBa_2Cu_3O$  superconductors fabricated by melt powder melt growth process", Jpn.J.Appl.Phys., 29[11] L1191-L1194 (1990).
- [13] M.Murakami et al., Cryogenics 30,390(1990).
- [14] N.M.Hwang, Y.K.Park, H.K.Lee, J.H.Hahn, G.W.Bahng, K.W.Lee, H.G.Moon, and J.C.Park, "Effects of a liquid phase in the Y-Ba-Cu-O superconductor", J.Am. Ceram.Soc., 71[4] C210-C211 (1988).
- [15] D.H.St.John, and L.M.Hogan, "A simple prediction of the rate of the peritectic transformation", Acta Metall., 35[1] 171-74 (1987).
- [16] D.H.St.John, and L.M.Hogan, "A simple prediction of the rate

- of the peritectic transformation", *Acta Metall.* 35[1] 171-174 (1987).
- [17] S.Jin, T.H.Tiefel, and G.W.Kammlott, "The effect of  $Y_2BaCuO_5$  inclusions of flux pinning in  $YBa_2Cu_3O_x$ ", submitted to *Appl. Phys.Lett.*
- [18] P.McGinn, N.Zhu, W.Chen, S.Sengupta and T.Li, "Microstructure and critical current density of zone melt textured  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  with  $Y_2BaCuO_5$  additions", submitted to *Physica C*.
- [19] T.Aselage and K.Keefer, "Liquidus relations in Y-Ba-Cu oxides", *J.Mater.Res.*, 3[6] 1279-91 (1988).
- [20] W.B.Hillig, "Melt infiltration approach to ceramic matrix composites", *J.Am.Ceram.Soc.*, 71[2]C96-C99 (1988).
- [21] E.E.Underwood, "Statistically exact expressions for points, lines, surfaces and volumes"; pp.23-47 in *Quantative Stereology*, Addison-Wesley publishing company, Inc., Reading, Massachusetts. Menlo Park, California.London.Don Mills, Ontario, 1970.
- [22] U.C.Oh, Y.S.Chung, and D.Y.Kim, "Effect of grain growth on pore coalescence during the liquid phase sintering of MgO-Ca-MgSiO<sub>4</sub> systems", *J.Am.Ceram.Soc.*, 71[10]854-57 (1988).
- [23] J.W.Ekin, *Adv.Cer.Mat.*, 2,586(1987).
- [24] T.Matsushita, B.Ni, Y.Sudo, M.Iwakuma, K.Funaki, M.Takeo, and K.Yamafuji, "Critical transport current density in sintered oxide superconductors with high critical temperature", *Jpn.J.Appl.Phys.*, 27[6]929-36 (1988).

- [25] D.Dimos, P.Chaudhari, J.Mannhart, and F.K.LeGoues, "Orientation dependence of grain boundary critical currents in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  bicrystals", *Phys.Rev.Lett.*, 61[2] 219-22 (1988).
- [26] J.Mannhart, P.Chaudhari, D.Dimos, C.C.Tsuei, and T.R.McGuire, "Critical currents in [001] grains and across their tilt boundaries in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  films", *Phys.Rev.Lett.*, 61[21] 2476-79 (1988).
- [27] T.M.Shaw, S.L.Shinde, D.Dimos, R.F.Cook, P.R.Duncombe, and C. Kroll, "The effect of grain size on microstructure and stress relaxation in polycrystalline  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ", *J.Mater.Res.*, 4[2] 248-56 (1989).
- [28] S.Nakahara, G.J.Fisanick, M.F.Yan, R.B.von Dover, T.Boone, and R.Moore, "On the defect structure of grain boundaries in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ", *J.Cryst. Growth.*, 85, 639-51 (1987).
- [29] S.Tanaka, "Materials ; What are the prospects? ", *IEEE Transactions on Magnetism*, 27(2) 820-27 (1991).
- [30] M.Murakami, et al., "Large levitation force due to flux pinning in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  superconductors fabricated by melt powder melt growth process", *Jpn.J.Appl.Phys.*, 29[11] 11191-11191 (1990).
- [31] H.H.Park and D.N.Yoon, "Effect of dihedral angle on the morphology of grains in a matrix phase", *Metall. Trans. A*, vol.16 A, 923-928 (1985).