

16-3-11

## RE<sup>3+</sup> 원소가 첨가된 YBCO 고온초전도체의 용융성장 및 초전도 특성

### Melt Textured Growth and Superconducting Properties of RE<sup>3+</sup> Elements Doped YBCO Superconductors

김소정

(So-Jung Kim)

#### Abstract

RE(Nd, Sm) elements doped (RE/Y)<sub>1.8</sub>Ba<sub>2.4</sub>Cu<sub>3.4</sub>O<sub>7-x</sub> [(RE/Y)1.8] high T<sub>c</sub> superconductors were directionally grown by Top Seed Melt Growth(TSMG) process in air atmosphere. The (001) melt-textured Nd<sub>1.8</sub>Ba<sub>2.4</sub>Cu<sub>3.4</sub>O<sub>7-x</sub>(Nd1.8) seed crystals were used for achieving the c-axis alignment large grains perpendicular to the surface of the samples. The (RE/Y)1.8 SEM micrographs of the melt-textured (RE/Y)1.8 samples revealed that the nonsuperconducting (RE/Y)211 inclusions are uniformly distributed in the superconducting (RE/Y)123 matrix except the region very close to the Nd seed crystal. The microstructure and superconducting properties were investigated by XRD, SEM, TEM and SQUID magnetometer. The Melt-textured (RE/Y)1.8 samples showed an onset T<sub>c</sub> = 91 K and sharp superconducting transition. Also, the magnetization values of the (RE/Y)1.8 samples were compared with those of Y1.8 sample at 77 K.

**Key Words** : (RE/Y)<sub>1.8</sub>Ba<sub>2.4</sub>Cu<sub>3.4</sub>O<sub>7-x</sub>, Nd<sub>1.8</sub>Ba<sub>2.4</sub>Cu<sub>3.4</sub>O<sub>7-x</sub>, TSMG, Nd seed

#### 1. 서론

1986년 La 산화물계 고온초전도체가 발견된 이래[1] 계속되어온 고온초전도체에 대한 연구는 현재 상용화를 위한 방향으로 그 연구가 한창 진행되고 있다. 특히 벌크형 Y-Ba-Cu-O(YBCO)계 고온초전도체의 실용화를 위해서는 고자기장에서의 높은 임계전류밀도 값이 요구되고 있어 이러한 분야로의 연구형태가 활기를 띄고 있다. 고전적인 세라믹 공정법으로 제조한 다결정급 YBCO계 고온초전도체의 경우에는 일반적으로 낮은 임계전류밀도

값을 보이고 있는데, 그 주된 이유로는 결정입간의 무작위한 결정방위(misorientation)에 기인하는 입계(grain boundary)에서의 약한 결합(weak link)을 들 수 있으며, 이것은 초전도체 전체적으로 전류흐름이 억제되는 큰 요인으로 작용하고 있다. 초전도 재료의 외적특성에 기인하는 이러한 결정입계 상호간의 weak link문제를 해결하여 초전도체 시편 전체적으로 높은 임계전류밀도 값을 얻기 위한 제조공정 개선의 일환으로 1988년도에 S. Jin[2] 등에 의해 용융성장법(Melt-Textured Growth method)이 도입되었고, 이후 개선된 많은 용융성장법이 제기되었다[3-6]. 종자결정성장법(Top Seed Melt Growth, TSMG method)[7,8,15]은 이렇게 제기된 고온초전도체 용융성장법 중의 하나로, 시편 전체적으로 균질한 미세구조를 갖는 벌크형 고온초전도체의 제조에 널리 사용되고 있다. 이러

동해대학교 전기전자공학과  
(강원도 동해시 지흥동 산 119번지,  
Fax : 033-521-9407

Corresponding Author : sjkim@donghae.ac.kr  
2002년 9월 30일 접수, 2002년 10월 29일 1차 심사완료,  
2002년 11월 14일 2차 심사완료, 2002년 12월 13일 최종 심사완료.

한 종자결정성장법은 종자결정(seed crystal)을 성장시키고자하는 특정형상의 고온초전도체 위에 얹고 용융성장을 행하는 공정법으로, 이때의 고온초전도체 시편은 종자결정의 방위를 따라 일부 혹은 전체적으로 입체간의 각도가 저각입계로 배열(alignment)되는 용융성장을 하게된다. 이와 병행하여 YBCO계 고온초전도체의 높은 임계전류밀도 값을 얻기 위한 연구로 현재 많은 연구가 시도되고 있는 것이 YBCO계 고온초전도체의 Y 자리에 희토류 원소(Nd, Sm 등)를 치환시켜 제조된 RE-Ba-Cu-O(REBCO)계 고온초전도체를 들 수 있다[9-12]. 이러한 희토류계 고온초전도체는 이온 반경(ionic radius)이 서로 비슷한 RE 원소가 Ba 자리로 일부 치환되는  $RE_{1-x}Ba_xCu_3O_y$  고용체(solid solution)구조로 되어 있어 대기 중에서 합성, 제조시에는 초전도특성이 현저하게 저하되는 문제점을 안고 있다. 따라서 희토류계 RE 원소가 Ba 자리로 치환되는 것을 억제하기 위해서는 산소결핍분압공정(Oxygen Controlled Melt Growth, OCMG process)[9-12]이라는 추가적인 공정을 행하여야 하는 단점을 안고 있다. 본 연구에서는 이러한 산소결핍분압공정을 거치지 않고 대기 중에서 자기장에 따른 임계전류밀도 값을 향상시킬 목적으로 희토류계가 원소가 첨가된 (RE/Y)BCO 계 고온복합초전도체를 합성해 제조하였으며, 이를 종자결정성장법을 이용해 대기압 분위기하에서 용융성장 실험을 하였다. 이렇게 얻어진 (RE/Y)BCO 계 고온초전도체의 미세구조 및 초전도 특성을 YBCO계 고온초전도체와 비교해 분석, 평가하였다.

## 2. 실험

순도 99.9 % 이상의 초전도 분말을 Nd123 초전도체에 비초전도상인 Nd422를 약 20 wt% 함유한  $Nd_{1.8}Ba_{2.4}Cu_{3.4}O_x$ (이하 Nd1.8) 종자결정 조성으로 정량화하여 합성하였다. 이렇게 해서 얻어진 Nd1.8 종자결정 초전도분말은 약 600 MPa의 압력 하에서 디스크(disk) 형태(직경 10 mm, 두께 5 mm)로 냉간정수압성형(CIP)을 행하였고, 이후 MTG(Melt-Textured Growth) 용융공정을 통해 1100 °C 부터 950 °C 까지 시간당 약 2 °C 의 온도구배로 (001) MgO plate 위에서 냉각시키면서 용융성장되었다. 성장된 Nd1.8 종자결정은 수 mm 정도 크기의 잘 성장된 grain들로 이루어져 있고,

또한 이러한 grain들은 벽개면(cleavage plane)을 따라 잘 부서지므로 종자결정으로 이용할 수 있다. 본 실험에 사용된 종자는 a-b 방향으로 벽개된 크기 1 mm 정도의 정사각 판상 모양의 것을 이용했다. 또한 YBCO초전도체와 REBCO초전도체를 123형 초전도체에 비초전도상인 RE211을 약 20 wt% 함유시킨  $Y_{1.8}Ba_{2.4}Cu_{3.4}O_x$ (이하 Y1.8)과  $(RE/Y)_{1.8}Ba_{2.4}Cu_{3.4}O_x$ [이하 (RE/Y)1.8]조성을 갖는 고온초전도체를 합성하였다. 잘 성장된 Nd1.8 종자결정은 직경 10 mm, 두께 5 mm 정도 디스크 모양의 (RE/Y)1.8 초전도체의 위 부분 중앙에 놓여져 대기 중에서 종자결정성장법에 의해 용융성장되었다. 일반적으로 종자결정을 이용한 용융공정법은 크게 undercooling법과 continuous cooling법 2 가지를 들 수 있는데 [7], 본 실험에서는 이러한 2 가지 방법을 혼합해 변형한 방법을 채택하였다. 종자결정용융실험의 온도와 시간은 포정온도(peritectic temperature,  $T_p$ ) 이상의 온도에서 30 분 유지하고 이후 바로  $T_p$  아래의 온도에서 10 시간정도 유지(undercooling)한 후, 930 °C 까지 시간당 약 1~2 °C 의 온도구배로 서서히 냉각시켜(continuous cooling)서 최종적으로 초전도체 용융체가 얻어졌다. 대기 중에서 DTA 측정으로 얻어진 (Nd/Y)1.8 과 (Sm/Y)1.8 복합초전도체의 포정온도는 각각 1075 °C 와 1055 °C 이었다. 이렇게 용융성장된 초전도체는 450 °C 에서 60 시간 산소 열처리 공정을 거쳐 최종적으로 (RE/Y)계 고온초전도체를 얻을 수 있었으며, XRD, SEM 그리고 TEM을 이용해 미세구조를 관찰하였고 SQUID magnetometer를 이용해 임계온도와 임계자계 특성을 비교 평가하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 종자결정성장법으로 제조된 고온복합초전도체의 외관 모습 및 미세구조를 보여주고 있다. 그림 (a)에서 사각판상의 Nd1.8 종자결정을 중심으로 평면(a-b 면)상의 일방향으로 성장된 (RE/Y)1.8 초전도체의 모습을 관찰할 수 있었고, 그림 (b)는 용융성장된 (RE/Y) 초전도체의 내부 단면의 미세구조로 Nd1.8 종자결정이 놓여져 있는 중앙 위 부분을 중심으로 a-b 면과 c-축으로 잘 성장되어 있는 모습을 보이고 있다. 특히, c-축의 밑 부분으로 갈수록 초전도체 내부에 기공(pore)이 성장하고 있는 것이 간혹 관찰되고 있는데 이러한 초전도체내부의 기공 형성은 액상(liq. phase)과

211 inclusions 으로부터 123 matrix가 장시간 용융성장되는 동안에 생성되는 것으로 부적합 용융 (incongruent melting)조건에 기인하는 것으로 볼 수 있다[13,14].

열(microcrack)을 중심으로 초전도상인 123 matrix 내에 비초전도상인 211 inclusion이 분포되어 있는 모습이 관측되었다. 211 inclusion의 형상은 전형적인 YBCO 초전도체에서 보여주는 균질한 구형상

**그림 1.** 종자결정성장법으로 제조된 (RE/Y)1.8 복합초전도체의 용융성장된 모습.

(a) (RE/Y)1.8 초전도체, (b) 용융성장된 단면 모습.

**Fig. 1.** Photograph and SEM micrograph the (RE/Y)1.8 composite samples grown by TSMG method. (a) (RE/Y)1.8 crystal, and (b) cross-sectional view.

그림 2는 용융성장된 (RE/Y)1.8 초전도체의 산소 확산 공정 이후의 미세구조를 보여주는 것으로 그림 (a)와 (b) 공히 잘 발달된 수지형상의 미세균

**그림 2.** 용융 성장된 (RE/Y)1.8 고온복합초전도체의 미세구조.

(a) (Nd/Y)1.8, (b)(Sm/Y)1.8 초전도체.

**Fig. 2.** SEM micrographs of the as grown (RE/Y)1.8 composite crystals.

(a) (Nd/Y)1.8, and (b) (Sm/Y)1.8 crystal.

과는 달리 구형상을 포함한 무작위한 형상을 보이고 있었으며 그 크기 또한 작게는 sub-micron부터 수  $\mu\text{m}$ 에 이르는 크기로 다양하게 나타났다. 이렇

게 잘 발달된 미세균열과 123 matrix내에 균일하게 분포되고 있는 211 inclusion들은 초전도체내에서 flux pinning site로 작용하게 되어 최종 물성을 향상시키는 결과를 가져오게 된다[12,14].

그림 3은 용융성장된 Y1.8 및 (RE/Y)1.8 초전도체의 산소확산공정을 거친 사방정상(orthorhombic phase)의 시편을 분말형태로 분쇄한 후 XRD로 그 결정상을 분석한 결과를 보여주고 있다. 그림에서와 같이 각각의 시편 공히 123상 및 211상이 잘 합성되어 성장된 결정상을 보여주고 있다.

그림 3. 용융 성장된 사방정상 Y1.8 과 (RE/Y)1.8 고온복합초전도체의 X-ray 회절도.

Fig. 3. XRD patterns from orthorhombic phase of the TSMG samples.

그림 4는 용융성장된 사방정상 (RE/Y)1.8 초전도체의 a-b 면 및 c-축의 결정격자크기를 보여주는 XRD 분석 결과로 Y1.8, (Sm/Y)1.8 그리고 (Nd/Y)1.8 의 순으로 격자상수가 증가하고 있는 것을 보여주고 있으며, 이는 희토류계 원소인 Sm 과 Nd 가 Y 원소 보다 원자 이온반경이 큰 것에 기인한다고 볼 수 있다. 또한 이러한 결과는 Y 자

리로 희토류 원소인 Nd 및 Sm 이 적당량 치환되고 있음을 의미하는 결과라 볼 수 가 있다.

그림 4. 용융 성장된 사방정상 (RE/Y)1.8 고온복합초전도체의 격자상수.

Fig. 4. The lattice parameter plotted against RE ionic radius for the TSMG samples.

그림 5는 용융성장된 (Sm/Y)1.8 초전도체의 내부를 TEM으로 관측한 모습을 보여주고 있다. 그림 (a)는 (Sm/Y)123 초전도 matrix 내에 구형상의 (Sm/Y)211 비초전도 inclusion이 성장되어 있는 모습을 보여주고 있으며, 그림 (b)는 (Sm/Y)1.8 초전도체의 단결정 정도를 관찰하기 위한 (Sm/Y)123 초전도상의 SAED(selected-area electron diffraction patterns)분석 결과이다. 그림에서 보여주듯이 123 matrix상의 SAED pattern이 거의 단결정급으로 잘 성장되었음을 확인 할 수 있었다.

그림 6은 종자결정성장법으로 용융성장된 (RE/Y)1.8 초전도체의 zero field cooling 상태 하에서 임계온도와 대자율(magnetization, emu/g)과의 관계 특성을 같은 방법으로 제조한 Y1.8 초전도체와 비교해서 평가해 본 것으로, Y1.8 과 (RE/Y)1.8 초전도체의 임계온도가 각각 90 K 와 91 K 에서 onset T<sub>c</sub> 가 시작되어 77 K 이상에서 각 시편들 공히 saturation T<sub>c</sub> 값을 보였다. Y1.8 초전도체와 비교해 (RE/Y)1.8 초전도체의 임계온도 특성이 다소 우수하게(saturation T<sub>c</sub> 값이) 나타

난 결과는 Y site로의 RE 원소가 치환된 것에 기인한다고 볼 수 있다.

gauss의 자계를 작은 시편( $a \times b \times t = 0.5 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 0.4 \text{ mm}$  정도)에 인가하면서 측정했다.

그림 5. 용융 성장된 (Sm/Y)1.8 고온복합초전도체의 TEM 모습(a) 및 (Sm/Y)123 matrix의 SAED 패턴(b).

Fig. 5. TEM bright field image (a), and SAED pattern of the (Sm/Y)123 matrix grown (Sm/Y)1.8 composite crystal (b).

그림 7은 종자결정성장법으로 용융성장된 (RE/Y)1.8 복합초전도체의 인가 자계(2 tesla 까지)에 따른 대자율( $\text{emu}/\text{cm}^3$ )의 정도를 비교 평가해 본 것으로 77 K에서 c-축으로 평행하게 10

그림 6. 용융 성장된 Y1.8과 (RE/Y)1.8 고온초전도체의 대자율 대 온도 특성.

Fig. 6. Magnetization vs. temperature of the as grown Y1.8 and (RE/Y)1.8 crystals.

그림 7. 용융 성장된 Y1.8 과 (RE/Y)1.8 고온초전도체의 인가 자기장에 따른 대자율 특성.

Fig. 7. M-H curves of the as grown Y1.8 and (RE/Y)1.8 crystals.

그림에서 보듯이 인가된 자계영역 전반에 걸쳐서 (RE/Y)1.8 초전도체가 Y1.8 초전도체와 비교해 우수한 대자율 특성을 보이고 있었다. 특히, 인가 자계가 1 tesla 영역까지는 (Nd/Y)1.8 초전도체가 가장 우수한 대자율 특성을 보여주고 있었으며, 이후 2 tesla 영역까지는 (Sm/Y)1.8 초전도체가 (Nd/Y)1.8 초전도체보다 우수한 특성을 보여주고 있음이 관측되었다. 이러한 결과는 일반적인 OCMG법으로 제조된 REBCO계 초전도체의 경우 Nd 원소가 Sm 원소보다 인가 자계에 따른 대자율 및 임계전류밀도 특성이 우수하게 나타나고 있는 것과 비교해 볼 때 다소 상반되는 결과라고 볼 수가 있는데, 그 원인은 본 실험의 분위기가 저산소압이 아닌 대기 중이기 때문이다. 회토류계 원소를 대기 중에서 용융성장시에는 회토류계 원소의 Ba 자리로의 고용한도가 Nd 원소가 0.5 그리고 Sm 원소가 0.4 를 보이고 있어[9] Nd 가 Sm 보다 큰 고용한도에 기인해 상대적으로 Y 자리로의 치환되는 양이 작게되는 것에 있다고 볼 수 있다. 따라서 이러한 대기 중에서의 용융성장과 관련된 결과가 최종적으로 초전도체의 물성에 영향을 주는 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

YBCO계 고온초전도체가 고자기장 영역에서 저 임계전류밀도 값을 보이는 단점을 향상시킬 목적으로 고자기장 영역에서 임계전류밀도 값이 우수한 회토류 원소인 Nd 와 Sm 을 YBCO고온초전도체에 각각 1/2 몰씩 치환시킨 (Nd/Y)1.8 및 (Sm/Y)1.8 복합초전도체를 합성하였다. 이러한 복합초전도체는 Nd1.8 종자결정을 이용해 포징온도 이상에서부터 종자결정성장(TSMG)법에 의해 대기 중에서 용융성장 시켰다. 종자결정성장법으로 용융성장된 복합초전도체는 a-b 면 및 c-축으로 (RE/Y)123 matrix 내에 (RE/Y)211 inclusions이 균질하게 단결정급으로 성장되었음이 관찰되었다. 임계온도 특성을 측정된 결과, 91 K 에서 onset  $T_c$  값을 보였으며 시편 공히 77 K 이상의 온도에서 saturation  $T_c$  값이 관측되었다. 또한 인가 자기장에 따른 대자율 특성 평가 결과 (RE/Y)1.8 복합초전도체의 대자율 특성이 Y1.8 초전도체와 비교해 상대적으로 우수한 특성을 보였다. 이는 RE 원소가 대기 중에서 용융성장 되었음에도 Y 자리로 치환이 되고 있다는 것을 의미하며, 이 같은 결과

가 전체적으로 초전도특성을 향상시키는 것으로 사료된다. (RE/Y)1.8 고온초전도체의 이 같은 결과는 향후 전개 될 고온초전도 응용기기 분야의 상용화에 많은 도움이 되리라 판단된다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 2002년도 지역대학우수 과학자지원사업(과제번호: R05-2002-000-0145-0)의 지원에 의해 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고 문헌

- [1] J. G. Bednorz and K. A. Müller, "Possible High  $T_c$  Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System", Z. Phys., Vol. B64, p. 189, 1986.
- [2] 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 current in Y-Ba-Cu-O superconductors", Appl. Phys. Lett., Vol. 52, No. 24, p. 2074, 1988.
- [3] P. McGinn, W. Chen, N. Zhu, M. Lanagan, and U. Balachandran, "Microstructure and critical current density of zone melt textured  $YBa_2Cu_3O_{6-x}$ ", Appl. Phys. Lett., Vol. 57, No. 14, p. 1455, 1990.
- [4] 김소정, "극부용융성장법으로 제조한 (Sm/Y)-Ba-Cu-O계 고온초전도체의  $CeO_2$  첨가에 따른 초전도특성", 전기전자재료학회논문지, 15권, 3호, p. 269, 2002.
- [5] 노태형, 송정환, 장규철, 한이섭, 김소정, 구분급, 김호기, "부유대역 용융용교법으로 제조된  $YBa_2Cu_3O_x$  산화물초전도체의 미세구조와 전기적 특성", 전기전자재료학회논문지, 12권, 6호, p. 536, 1999.
- [6] 성태현, 한승호, 한상철, "Y-Ba-Cu-O 초전도체의 제조공정기술", 전기전자재료학회지, 11권, 10호, p. 145, 1998.
- [7] A. Endo, H. S. Chauhan, and Y. Shiohara, "Entrapment of  $Y_2BaCuO_5$  particles in melt-textured  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  crystals and its effect on  $J_c$  properties", Physica C, Vol. 273, p. 107, 1996.
- [8] S. Marinell, J. Wang, I. Monot, M. Delamare, J.

- Provost, and G. Desgardin, "Top-seeding melt texture growth of single-domain superconducting  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  pellets", *Supercond. Sci. Technol.*, Vol. 10, p. 147, 1997.
- [9] M. Murakami, N. Sakai, T. Higuchi, and S. I. Yoo, "Melt-processed light rare earth element-Ba-Cu-O", *Supercond. Sci. Technol.*, Vol. 9, p. 1015, 1996.
- [10] S. I. Yoo, N. Sakai, H. Takaichi, and M. Murakami, "Melt processing for obtaining  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  superconductors with high  $T_c$  and large  $J_c$ ", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 65, No. 5, p. 633, 1994.
- [11] N. V. N. Viswanath and T. Rajasekharan, "Refinement of insulating  $\text{Sm}_2\text{BaCuO}_5$  phase and its effect on  $J_c$  in melt processed  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  system", *Physica C*, Vol. 298, p. 173, 1998.
- [12] M. Nakamura, C. Krauns, and Y. Shiohara, "Fabrication of Single Crystal of  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  by the Modified Top-Seeded Solution Growth Method in Low Oxygen Partial Pressure Atmosphere", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 34, p. 6031, 1995.
- [13] C. J. Kim, H. G. Lee, K. B. Kim, and G. W. Hong, "Origin of the  $\text{Y}_2\text{Ba}_1\text{Cu}_1\text{O}_5$  free region in melt-textured Y-Ba-Cu-O oxides", *J. Mater. Res.*, Vol. 10, No. 9, p. 2235, 1995.
- [14] M. P. Delamare, I. Monot, J. Wang, J. Provost, and G. Desgardin, "Influence of  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{BaCeO}_3$  or  $\text{PtO}_2$  additions on the microstructure and the critical current density of melt processed YBCO samples", *Supercond. Sci. Technol.*, Vol. 9, p. 534, 1996.
- [15] So-Jung Kim, Kyu-Won Lee, and Ho-Gi Kim, "Characterization and superconducting properties of (Sm/Y)-Ba-Cu-O composite oxides by top-seeded melt growth in air", *J. of Crystal Growth*, Vol. 204, p. 204, 1999.