

Rod-type 종자결정성장법을 이용한 (Sm/Y)-Ba-Cu-O계 초전도체의 미세구조 및 초전도특성

Microstructure and Superconducting Properties of (Sm/Y)-Ba-Cu-O Superconductor by Rod-type Seed Melt Growth

김소정
(So-Jung Kim)

Abstract

(Sm/Y)_{1.8}Ba_{2.4}Cu_{3.4}O_{7-x} [(Sm/Y)1.8] high T_c superconductors were directionally grown by Rod-type Seed Melt Growth(RSMG) process in air atmosphere. The sintered polycrystalline Nd_{1.8}Ba_{2.4}Cu_{3.4}O_{7-x}(Nd1.8) of rod-type seed crystal grown by extrusion mold process were used for achieving the ab-plane alignment having large grains perpendicular to the center of (Sm/Y)1.8 samples. The observations using TEM micrographs of the melt-textured (Sm/Y)1.8 samples revealed that the nonsuperconducting (Sm/Y)211 inclusions are uniformly distributed in the superconducting (Sm/Y)123 matrix. The microstructure and superconducting properties were investigated by XRD, TEM and SQUID magnetometer. The RSMG (Sm/Y)1.8 samples showed an onset T_c ≥ 90 K and sharp superconducting transition.

Key Words : (Sm/Y)_{1.8}Ba_{2.4}Cu_{3.4}O_{7-x}, Nd_{1.8}Ba_{2.4}Cu_{3.4}O_{7-x}, RSMG, Seed crystal

1. 서론

YBCO계 초전도체가 1987년에 발견된 이래 고온초전도체에 대한 연구가 활성화되어 현재에 이르고 있다. 이러한 연구의 주된 재료로는 발견 초기부터 관심을 끌어 온 YBCO계 고온초전도체가 사용되고 있으며 이 재료를 이용한 벌크 및 박막형 고온초전도 선재의 제조 연구가 활발하게 진행 중이다. 그러나 에너지 및 산업용으로 상용화를 위한 벌크형 고온초전도체의 경우는 외부 자기장의 영향하에서도 높은 임계전류밀도 값을 보이는 고온초전도체를 필요로 하고 있으며 이러한 요구

를 충족시키기 위해서는 제조공정의 개선과 YBCO계 고온초전도체 조성의 변화가 절실하게 요구되고 있다. YBCO계 고온초전도체의 제조공정 개선으로는 용융성장법(melt texture growth)[1]을 들 수 가 있으며, 시편의 형상에 따라 개선된 여러 가지 용융공정법이 알려져 있다[2-8]. 이러한 용융성장법 중의 하나인 Rod-type 종자결정용융공정법(Rod-type Seed crystal Melt Growth method, 이하 RSMG)은 적당한 길이를 가진 원형상의 종자결정을 용융성장시키려는 초전도체의 중앙부에 삽입하고 포정온도(T_p)이상의 온도에서부터 용융성장시키는 방법이다. 용융성장법의 도입과 함께 YBCO계 고온초전도체의 높은 임계전류밀도 값을 얻기 위한 연구의 일환으로 YBCO계 고온초전도체의 Y site를 희토류 원소인 RE(rare earth ; Nd, Sm, Gd 등)원소로 치환시킨 구조인 REBCO계 고온초전도체에 대한 연구를 들 수 있다[9-12]. 그러

동해대학교 전기전자공학과
(강원도 동해시 지흥동 산119번지,
Fax : 033-521-9407
Corresponding Author : sjkim@donghae.ac.kr)
2002년 10월 10일 접수, 2002년 11월 27일 1차 심사완료,
2003년 1월 30일 2차 심사완료, 2003년 2월 12일 최종 심사완료

나 이러한 희토류계 고온초전도체는 이온반경(ionic radius)이 서로 비슷한 RE 원소가 Ba 자리로 일부 치환되는 $RE_{1-x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ 고용체(solid solution) 구조로 되어 있어 대기 중에서 합성, 제조 시에는 초전도특성이 현저하게 저하되는 문제점을 안고 있다. 따라서, 이러한 희토류계 RE 원소가 Ba 자리로 치환되는 것을 억제하기 위해서는 Ar 이나 N_2 분위기를 이용한 산소결핍분압공정(Oxygen Controlled Melt Growth, OCMG process)을 행하여야 한다. 이러한 OCMG법으로 제조된 REBCO계 고온초전도체는 YBCO계 고온초전도체가 갖는 입계전류특성보다 고자기장 영역에서 우수한 전류밀도특성을 보이고 있다[9,10]. 본 연구에서는 벌크형 YBCO계 고온초전도체의 용융성장 및 초전도특성을 대체할 목적으로 기존의 YBCO계 고온초전도체의 Y 자리 절반을 Sm으로 치환시킨 구조인 (Sm/Y)-Ba-Cu-O계 고온초전도체를 합성, 제조하였고 나아가 시편 전체적으로 균질한 일방향 용융성장을 피하기 위해 OCMG법의 Ar, N_2 분위기가 아닌 대기 중에서 이를 rod-type 종자결정용융성장법으로 용융성장 실험을 하였다. 또한 이렇게 얻어진 (Sm/Y)BCO 고온초전도체의 미세구조 및 초전도특성을 분석, 평가해 보았다.

2. 실험

2.1 Nd1.8 rod-type seed 제조

순도 99.9 % 이상의 Nd_2O_3 , $BaCO_3$, CuO 초전도 분말을 이용하여 Nd123 과 Nd422 조성으로 합성하여 일반적인 세라믹 공정법으로 제조한 균질한 분말을 얻었다. 이렇게 얻어진 Nd123 초전도체 분말에 비초전도상인 Nd422 분말을 약 20 wt% 함유한 $Nd_{1.8}Ba_{2.4}Cu_{3.4}O_x$ (이하 Nd1.8) 조성으로 정량화하여 최종적으로 rod-type seed의 조성을 합성하였다. Nd1.8 초전도체 분말은 비수계인 ethanol 용매에서 결합제인 바인더를 미량 혼합한 후, 비이커 내에서 magnetic stir로 저어주면서 적당히 건조되었다. 습기가 있는 적당히 건조된 Nd1.8 초전도체 분말 덩어리는 직경 약 1.5 mm 정도인 원형상의 extrusion mold를 이용해 압출성형을 행하였다. 이렇게 압출성형된 Nd1.8 초전도체 rod 는 약 15 cm 정도의 길이로 잘라 건조로에서 장시간 1차 건조시킨 후, 950 °C에서 5시간 정도 소결을 행하여 최종적으로 Nd1.8 rod-type seed 가 얻어졌다.

2.2 (Sm/Y)1.8 초전도체 결정성장

순도 99.9 % 이상의 Y_2O_3 , Sm_2O_3 , $BaCO_3$, CuO 초전도체 분말을 이용하여 (Sm/Y) $_{1.8}$ Ba $_{2.4}$ Cu $_{3.4}$ O $_x$ [이하 (Sm/Y)1.8] 초전도체를 합성하였다. 이렇게 합성된 (Sm/Y)1.8 초전도체는 850 °C의 온도에서 15 시간 2번 하소공정을 거쳐 최종적으로 얻어졌다. (Sm/Y)1.8 초전도체 분말은 직경 1 mm, 길이 5 mm 의 Nd1.8 rod-type seed가 중앙부에 삽입된 disk 형태(직경 10 mm, 두께 5 mm)로 가성형된 후, 약 600 MPa의 압력으로 냉간정수압성형(CIP)을 행하여 최종적인 (Sm/Y)1.8 초전도체 시편이 얻어졌다. 이후 (Sm/Y)1.8 초전도체 시편은 RSMG법 공정을 통해 (001) MgO plate 위에서 대기 중 성장 실험을 행하였으며, 이때의 전체적인 용융공정조건을 그림 1에 나타내었다.

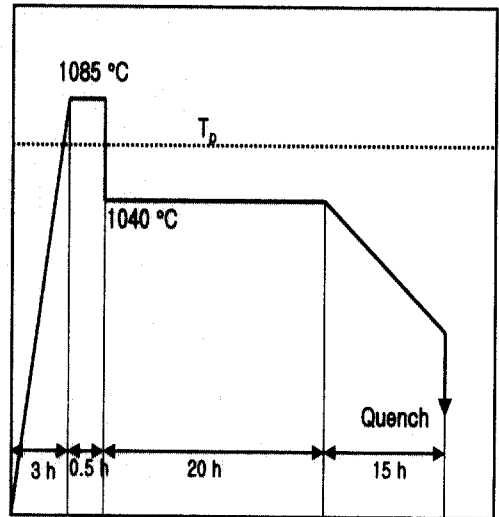


그림 1. RSMG법으로 제조된 (Sm/Y)1.8 초전도체의 용융공정도.

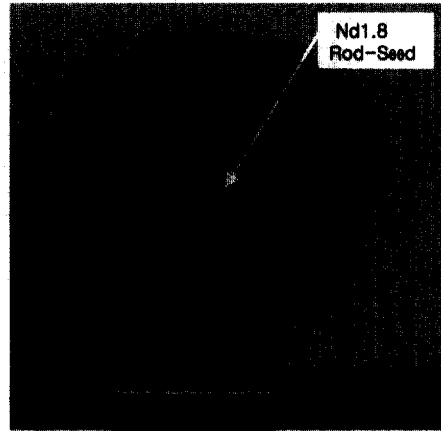
Fig. 1. Schematic illustration of the heat treatment schedule for the RSMG process.

그림 1에서와 같이 용융성장 실험 조건은 constant undercooling법과 continuous cooling법 2 가지 법을 혼합해 변형한 방법을 사용하였다. 이렇게 용융성장된 초전도체는 450 °C에서 30시간 산소 열처리 공정을 거쳐 최종적으로 (Sm/Y)BCO계 고온초전도체를 얻을 수 있었으며, XRD, SEM 그리고 TEM을 이용한 미세구조를 관찰하였고

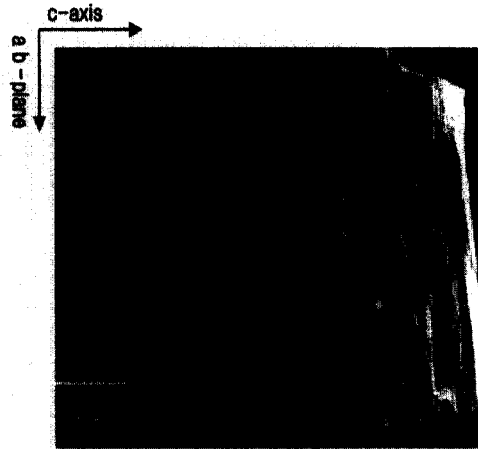
SQUID magnetometer를 이용해 임계온도 특성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 RSMG법으로 제조된 (Sm/Y)1.8 초전도체의 외관 모습 및 내부 단면모습을 보여주고 있다. 그림 (a)는 (Sm/Y)1.8 초전도체의 용융성장된 모습을 보여주는 것으로, 원형상의 Nd1.8 종자 결정을 중심으로 일방적인 용융성장법(MTG법)에서 보여주는 조대하게 성장된 다결정 입계의 모습이 아닌 평면상으로 일방향 용융성장된 초전도체의 외관모습을 관찰할 수 있었고, 그림 (b)는 용융성장된 (Sm/Y)1.8 초전도체 내부의 단면 미세구조를 보여주는 것으로 Nd1.8 rod seed결정이 놓여져 있는 중앙 부분을 중심으로 위 부분으로부터 밑 부분까지 시편 전체적으로 균일하게 성장되어 있는 모습을 보이고 있다. 특히, 종자결정용융성장법(TSMG)에서 보여주는 내부의 pore가 현저히 제거되었고, 또한 결정성장의 진행방향이 a-b 면이 우선적으로 성장되어 시편 전체적으로 상부로부터 하부에 이르는 a-b 면 결정성장을 보이고 있음이 관측되었다. 이는 다결정형 YBCO계 초전도체의 용융성장시 a-b 면이 c-축 보다 2 배 이상 결정성장의 진행방향이 우선됨에 기인한다고 볼 수 있다 [13,14]. 따라서 다결정의 길이방향 원형 Nd1.8 seed의 중앙부로부터 시작되는 결정성장 진행이 c-축보다 a-b 면으로 우선되었을 것으로 추측된다. 그림 3은 용융성장된 (Sm/Y)1.8 초전도체의 성장방향에 따른 단면모습을 보여주는 것으로, 그림 (a)는 a-b 면을 그리고 (b)는 c-축 방향으로 성장되고있는 모습을 보여주고 있다. 그림에서와 같이 (Sm/Y)123 matrix 내에 pore가 간혹 관찰되기는 했으나, 시편 전체적으로 (Sm/Y)123 matrix 와 (Sm/Y)211 inclusions 이 고르게 결정성장 방위를 따라 잘 성장된 미세구조를 보이고 있었다. 그림 4는 용융성장된 (Sm/Y)1.8 초전도체의 일방향으로 결정이 성장된 정도를 고찰하기 위한 목적으로 잘 성장, 발달된 c-축(001) 중앙의 일부분(a×b×t, 3 mm×5 mm×0.5 mm)을 XRD 회절분석 한 결과를 보이고 있다. 그림에서 보여주는 것과 같이 시편이 거의 (001) 방향으로 고르게 성장된 결정 성장 결과를 얻을 수 있었다. 그림 5는 용융성장된 (Sm/Y)1.8 초전도체의 산소 확산 공정 이후의 TEM에 의한 미세구조와 SAED(selected-area



(a)



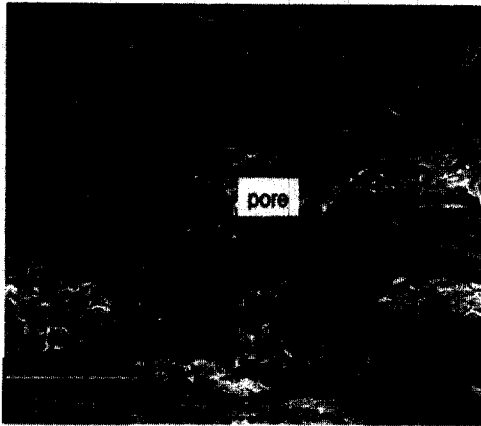
(b)

그림 2. RSMG법으로 제조된 (Sm/Y)1.8 초전도체의 용융성장된 모습. (a) (Sm/Y)1.8 초전도체, (b) 용융성장된 단면모습.

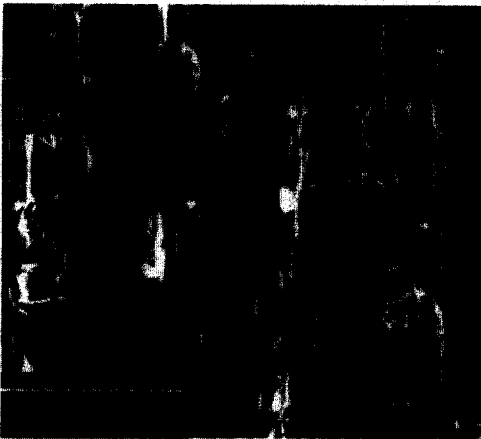
Fig. 2. Photograph and SEM micrograph of the (Sm/Y)1.8 crystal grown by RSMG method. (a) (Sm/Y)1.8 crystal, and (b) cross-sectional view.

electron diffraction patterns)분석 결과를 보여주고 있다. 그림 (a)에서 123 matrix 내에 1 μm 내외 크기의 구형상 211 inclusions들이 분포되어 있는 모습을 보여주고 있는데, 이러한 구형상의 작은

211 inclusions 들은 최종적인 초전도특성에 영향을 주는 것으로 알려져 있다[15,16].



(a)



(b)

그림 3. 용융 성장된 (Sm/Y)1.8 초전도체의 성장 방향에 따른 미세구조. (a) a-b 면, (b) c-축.

Fig. 3. SEM micrographs of the as grown (Sm/Y)1.8 crystal. (a) a-b , and (b) c-directions.

그림 (b)에서는 123 matrix 와 211 inclusions 계면의 HR-TEM 모습과 123 와 211 각 부분의

SAED 패턴을 보여주고 있다. SAED 패턴 결과 123 matrix 와 211 inclusion 모두 일방향으로 용융성장되고 있는 패턴 결과를 확인할 수 있었는데, 이러한 결과는 RSMG법으로 제조된 (Sm/Y)1.8 초전도체의 최적 용융성장 조건과 관계된다고 볼 수 있다.

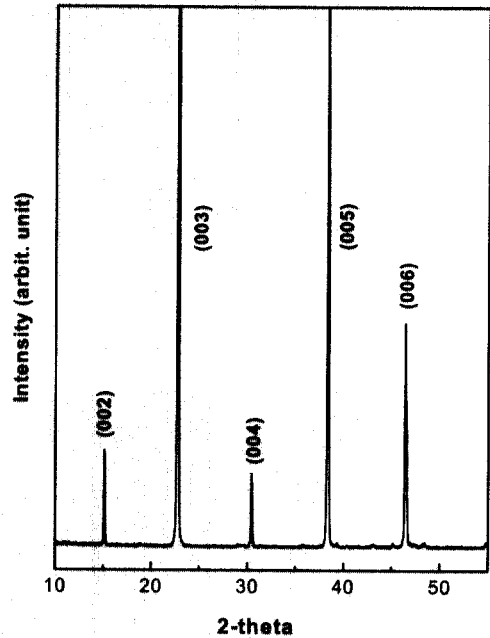
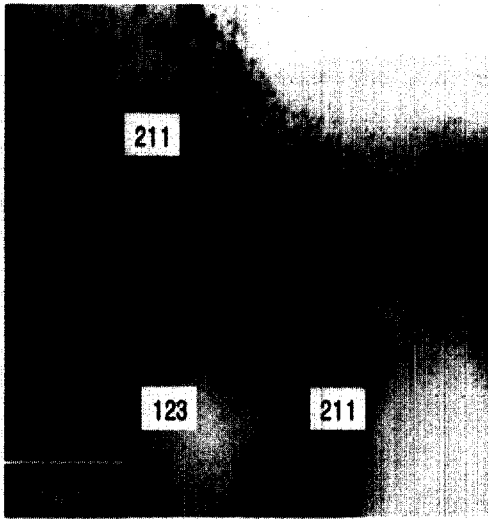


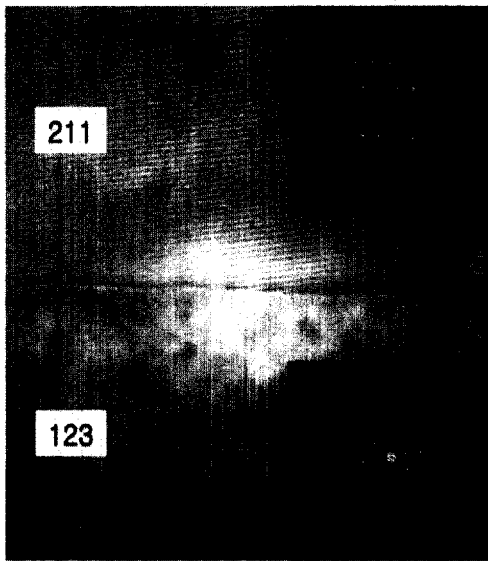
그림 4. 용융 성장된 (Sm/Y)1.8 초전도체의 XRD 회절도.

Fig. 4. XRD pattern of the as grown (Sm/Y)1.8 crystal.

그림 6은 용융성장된 (Sm/Y)1.8 초전도체의 field cooling 및 zero field cooling 상태 하에서 임계온도와 자기화(magnetization, emu/g)와의 관계 특성을 보여주는 것으로, 그림에서 보는 것과 같이 임계온도가 90.5 K부근에서 onset T_c 가 시작되어 77 K이상에서 saturation 되는 온도특성 결과를 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 다른 용융성장법으로 제조된 (RE/Y)1.8 초전도체와 비교해 동등 이상의 결과를 보이는 것으로[3,4], 대기 중에서 RSMG법으로 용융성장되는 동안 희토류 원소인 Sm 원소가 Y site 로 치환되어 최종적으로 초전도체의 물성에 영향을 주는 결과로 추측되어진다.



(a)



(b)

그림 5. 용융 성장된 (Sm/Y)1.8 초전도체의 TEM 모습(a) 및 123 / 211 계면의 HR-TEM 모습과 SAED 패턴(b).

Fig. 5. TEM bright field image (a), HR-TEM image and SAED patterns (b) of the as grown (Sm/Y)1.8 crystal.

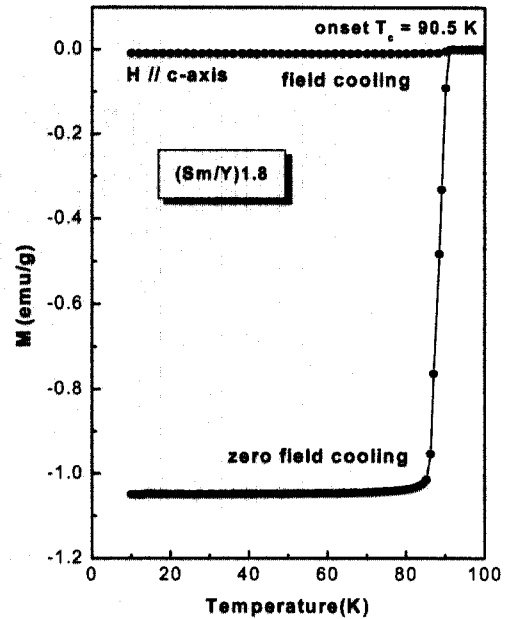


그림 6. 용융 성장된 (Sm/Y)1.8 초전도체의 자기화와 온도 특성.

Fig. 6. Magnetization vs. temperature of the as grown (Sm/Y)1.8 crystal.

4. 결 론

벌크형 YBCO계 고온초전도체를 응용화하기 위해 YBCO계 고온초전도체가 갖는 단점을 보완한 (Sm/Y)BCO계 고온초전도체를 합성, 제조하였다. 특히 벌크형 초전도체가 갖는 weak link를 해결하기 위해 시편 전체적으로 균일하게 일방향으로 성장된 (Sm/Y)1.8 초전도체를 RSMG법을 통해 제조하였다. 이러한 RSMG법은 Nd1.8 조성을 갖는 extrusion mold를 이용한 다결정, 길이 방향의 rod-type seed를 최초로 사용하였다. RSMG법으로 용융성장된 (Sm/Y)1.8 초전도체의 미세구조 분석 결과 길이방향 rod 형의 seed를 중심으로 시편 전체적으로 고르게 a-b 면으로 성장되고 있음이 관측되었으며, XRD 회절 분석 결과 (001)방향으로 용융성장된 초전도체를 얻을 수 있었다. 특히, TEM미세구조 결과 123 matrix 내에 1 μ m 내외 크기의 구형상 211 inclusions 들이 분포되어 있는

모습을 확인할 수 있었다. 또한 HR-TEM 미세구조 결과 123 matrix 와 211 inclusions 계면이 깨끗한 구조를 보이고 있었으며, SAED 패턴 분석결과 123 matrix 및 구형상의 211 inclusions 공히 균질하게 일방향으로 용융성장 되고 있음이 관측되었다. 용융성장된 (Sm/Y)1.8 초전도체의 자기화와 임계온도특성 측정 결과, 90.5 K부근에서 onset T_c 값을 보였으며 77 K이상의 온도에서 saturation 되는 온도특성을 보였다. 이러한 초전도특성은 Sm 원소가 대기 중에서 용융성장 되었음에도 Y 자리로 치환이 되고 있다는 결과로 추측할 수 있다. 시편 전체적으로 균질하게 용융성장된 (Sm/Y)1.8 고온초전도체의 이 같은 결과는 벌크형 고온초전도체의 제조 및 응용 분야에 많은 도움이 되리라 판단된다.

감사의 글

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

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 current in Y-Ba-Cu-O superconductors", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 52, No. 24, p. 2074, 1988.

[2] 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.

[3] 김소정, "국부용융성장법으로 제조한 (Sm/Y)-Ba-Cu-O계 고온초전도체의 CeO_2 첨가에 따른 초전도특성", *전기전자재료학회논문지*, 15권, 3호, p. 269, 2002.

[4] 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.

[5] 노태형, 송정환, 장규철, 한이섭, 김소정, 구분급, 김호기, "부유대역 용융응고법으로 제조된 $YBa_2Cu_3O_x$ 산화물초전도체의 미세구조와 전기적 특성", *전기전자재료학회논문지*, 12권, 6호, p. 536, 1999.

[6] T. Izumi, X. Yao, K. Nomura, K. Kakimoto, M. Egami, A. Hayashi, and Y. Shiohara, "Single crystal growth and LPE thin film process for RE-123 superconducting materials", *Physica C*, Vol. 337, p. 7, 2000.

[7] 성태현, 한승호, 한상철, "Y-Ba-Cu-O 초전도체의 제조공정기술", *전기전자재료학회지*, 11권, 10호, p. 145, 1998.

[8] So-Jung Kim and Ho-Gi Kim, "Effects of 211 inclusions on zone melt-textured (RE/Y)-Ba-Cu-O superconductors", *Physica C*, Vol. 338, p. 110, 2000.

[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 $NdBa_2Cu_3O_y$ 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 Sm_2BaCuO_5 phase and its effect on J_c in melt processed $SmBa_2Cu_3O_y$ system", *Physica C*, Vol. 298, p. 173, 1998.

[12] M. Nakamura, C. Krauns, and Y. Shiohara, "Fabrication of single crystal of $SmBa_2Cu_3O_{7-x}$ by the modified top-seeded solution growth method in low oxygen partial pressure atmosphere", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 34, p. 6031, 1995.

[13] Y. Nakamura, K. Furuya, T. Izumi, and Y. Shiohara, "Crystal orientation and growth anisotropy of $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ fabricated by directional solidification method", *J. Mater. Res.*, Vol. 9, No. 6, p. 1350, 1994.

[14] S. Marinel, J. Wang, I. Monot, M. Delamare, J. Provost, and G. Desgardin, "Top-seeding melt texture growth of single-domain super

conducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ pellets", Supercond. Sci. Technol., Vol. 10, p. 147, 1997.

- [15] A. Endo, H. S. Chauhan, and Y. Shiohara, "Entrapment of Y_2BaCuO_5 particles in melt-textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crystals and its effect on J_c properties", Physica C, Vol. 273, p. 107, 1996.
- [16] C. J. Kim, H. W. Park, K. B. Kim, K. W. Lee, and G. W. Hong, "Preparation and critical current density of melt-textured Y-Ba-Cu-O superconductor containing fine Y_2BaCuO_5 inclusions", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 34, p. L671, 1995.