Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, Vol. 15, No. 3, p. 269, March 2002.

논 문 15-3-12

국부용융성장법으로 제조한 (Sm/Y)-Ba-Cu-O계 고온복합초전도체의 CeO_2첨가에 따른 초전도특성

Superconducting Properties of (Sm/Y)-Ba-Cu-O High T_c Composite Superconductors with CeO_2 Additive by Zone-Melt Textured Growth

김소정
(So-Jung Kim)

Abstract

(Sm/Y)-Ba-Cu-O system high T_c composite superconductors with / without CeO_2 additive were directionally grown by zone-melting process, having large temperature gradient, in air atmosphere. Cylindrical green rods of $(Sm/Y)_{1.8}Ba_{2.4}Cu_{3.4}O_x$ [(Sm/Y)1.8] composite oxides by cold isostatic pressing(CIP) method using rubber mold were fabricated. The microstructure and superconducting properties were investigated by XRD, SEM, TEM and SQUID magnetometer. The size of nonsuperconducting $(Sm/Y)_2BaCuO_5$ inclusions of the melt-textured (Sm/Y)1.8 sample with CeO_2 additive were remarkably reduced and uniformly distributed within the superconducting (Sm/Y)1.8 matrix. Both samples, with / without CeO_2 additive, showed an onset $T_c \geq 90$ K and sharp superconducting transition. The critical current density J_c value of the CeO_2 additive were 1×10^5 A/cm^2 in 77 K, 0 Tesla.

Key Words : (Sm/Y)-B-C-O, Composites, CIP, CeO_2, Zone-melting process

1. 서 론

1987년에 임계온도 77 K 이상에서 초전도성이 나타나는 산화물계 YBCO 고온초전도체가 발견된 이래 활성화된 고온초전도체에 관한 연구는, 현재 응용 및 실용화를 위해 미국과 일본 등의 초전도분야 선진국에서 초전도응용기기를 중심으로 해서 그 연구가 한창이다. 이러한 산화물계 고온초전도체를 실용화하기 위해서는 무엇보다도 고자기장 영역에서의 고임계전류밀도값을 얻는 것이 필요시되고 있다. 또한 이와 함께 실용화를 위해서 요구되어야 할 사항으로는 초전도재료의 공정분야에 대한 개선을 들 수 가 있다. 에너지 관련분야의 실용화를 위해서는 대부분 선재와 벌크 형태로 초전도체가 가공, 사용되고 있는 실정인 점에 비추어볼 때 고자기장하에서의 높은 임계전류밀도값을 갖는 초전도체 제조기술은 더더욱 절실하다고 볼 수 있다. 고전적인 세라믹 공정법으로 제조한 다결정급 고온초전도체의 경우에는 입계에서의 weak link가 전류흐름의 큰 장해요인으로 작용하고 있다. 초전도재료의 외적특성에 기인하는 결정입간의 grain boundary weak link문제를 해결하기 위해 여러가지 제조 공정법[1]이 도입되고 있는데, 이러한 방법중의 하나가 고온초전도체를 국부적으로 용융가열시켜 입계간의 각도를 저각입계로하는 국부용융

동해대학교 전기공학과
(강원도 동해시 지흥동 산 119번지,
Fax : 033-521-9407
E-mail : sjkim@mail.donghae.ac.kr)
2001년 11월 12일 접수, 2001년 11월 28일 1차 심사완료,
2001년 12월 12일 2차 심사완료

성장공정법(zone-melt textured growth method)을 들 수가 있다. 이에 의하면, 초전도체내의 입계들을 일방향으로 성장시킴으로 인해 초전도체 전체적으로 단결정급의 매우 높은 임계전류밀도값을 갖는 고온초전도체의 제조가 가능한 것으로 보고되고 있다 [2,3] . 이와 같은 맥락에서 고자기장하에서 높은 임계전류밀도를 얻을 목적으로 현재 많은 연구가 시도되고 있는것이 YBCO계 고온초전도체의 Y자리에 희토류계원소(RE : Nd, Sm, Gd 등)를 치환시켜 얻어진 희토류계 고온초전도체(RE-B-C-O)이다 [4,5] . 그러나 이러한 희토류계 고온초전도체는 대기중에서 제조공정시 희토류계 원소인 RE가 Ba자리로 치환되어 초전도특성이 현저하게 저하되는 문제점을 안고있어 OCMG (oxygen controlled melt growth)법 [6,7] 이라는 산소결핍용융공정을 도입해야하는 단점을 안고있다. 따라서 본 연구에서는 이러한 문제를 해결하기 위해 YBCO계 고온초전도체에 희토류계 원소인 Sm을 치환한 (Sm/Y)-B-C-O계 고온복합초전도체를 합성해 제조하였으며, 이를 국부용융성장로(zone-melting furnace)를 이용해 대기중에서 일방향 용융 성장시켜 제조하였다. 국부용융성장공정에서의 일방향 성장변수로는 액상과 고상간 계면에서의 온도구배(G), 성장속도(R) 그리고 성장분위기를 들 수 있다. 본 연구에서는 온도구배가 약 300 °C/cm인 국부용융성장로를 이용해 용융 성장 실험을 행하였으며, 또한 이렇게 얻어진 고온복합초전도체를 초전도체 응용기기의 한 분야인 전류도입선으로의 실용화를 기할 목적으로 원통형상의 선재형태로 제조하였고, 일방향으로 용융 성장된 고온복합초전도체의 미세구조 및 초전도 특성을 평가해 보았다.

2. 실 험

순도 99.9 % 이상의 초전도 분말을 초기조성 $(Sm/Y)_{1.8}Ba_{2.4}Cu_{3.4}O_x$ [이하 (Sm/Y)1.8이라 칭함] 가 되도록 평량한 후, 900 °C의 온도에서 24시간 3번에 걸쳐 하소를 행하였고, 초기 분말의 미세화를 기할 목적으로 attrition milling을 분당 450 rpm의 회전속도로 zirconia zar에서 행하였다. 이렇게 해서 얻어진 초전도체의 분말은 sub-micron 크기의 아주 미세한 상태였다. 또한 고온복합초전도체의 비초전도상인 (Sm/Y)211 inclusion의 크기가 초전도특성에 미치는 영향을 고찰하기 위해 첨가제로 CeO_2를 1 wt% 첨가시킨 고온복합초전도체의 분말도 함께 준비하였다. 이러한 초기조성의 분말은 이후 국부용융성장실험을 행하기 위해 내, 외경이 각각 7 mm 와 5 mm 그리고 길이 약 10 cm 정도의 원통형상을 갖는 green rod로 제조되었으며, 이때의 green rod는 고무몰드(rubber mold)를 이용해 600 MPa의 압력하에서 냉간정수압성형(cold isostatic pressing, CIP)법을 행 한 후, 최종적으로 얻어졌다. 또한 이렇게 제조되어 얻어진 green rod는 970 °C에서 5 시간 열처리를 거쳐 온도구배(G) 약 300 °C/cm를 갖는 국부용융성장로(zone-melting furnace)에서 온도 1085 °C, 성장속도(R) 시간당 2.5 mm로 일방향 성장 실험을 행하였다. 일방향 용융 성장이 끝난 고온복합초전도체는 450 °C의 온도에서 약 100시간에 걸쳐 산소 확산 열처리를 행하였고, 이후 XRD, 광학현미경, SEM 및 TEM을 이용해 초전도체의 재료특성을 평가하였으며, SQUID magnetometer를 이용해 초전도 특성을 평가하였다. 그림 1은 본 실험에 사용된 국부용융성장로의 장치도를 보여주는 것으로, 그림에서 보는 것과 같이 hot zone부위에서 높은 온도구배(G)를 얻을 목적으로 hot zone의 상, 하부에 chiller를 통해서 약 5 °C의 냉각수를 순환하도록 고안, 설계하여 제조되었다.

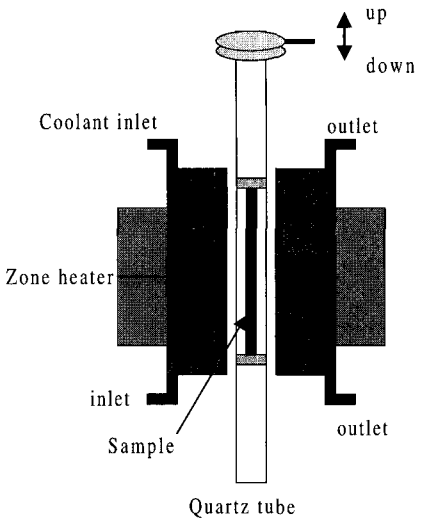


그림 1. 국부용융성장로의 장치개략도.

Fig. 1. Schematic apparatus for directional crystal growth using zone melt-textured growth method.

3. 결과 및 고찰

970 ℃에서 5시간 열처리가 끝난 고온복합초전도체 green rod는 국부용융성장로에서 일방향 용융 성장 실험을 행하였다. 그림 2는 hot zone온도가 1085 ℃ 이고, 성장속도(R)가 2.5 mm/hr로 고온복합초전도체 green rod를 국부용융성장시킨 모습을 보여주는 것으로, 외관상 양호하게 성장된 습을 보여주고 있다. 또한 광학모현미경사진에서 보여주는 것과 같이, 다결정의 소결부로부터 용융 성장되는 경계면 선단의 모습을 볼 수 가 있으며, 초전도상인 (Sm/Y)123 matrix상 내에 잘 성장된 비초전도상 (Sm/Y)211 inclusions의 모습이 관찰되고 있다. 그림 3은 복합고온초전도체의 용융 성장후의 단결정 정도를 고찰하기 위한 목적으로 XRD회절분석을 나타낸 것으로, 거의 단결정급으로 c-축(00l)으로 성장된 결과를 보여주고 있다.

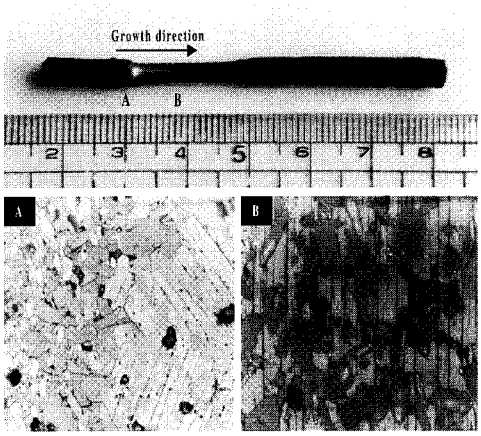


그림 2. 국부용융성장된 (Sm/Y)1.8고온복합 초전도체의 성장모습.

Fig. 2. Photograph of the (Sm/Y)1.8 composite sample grown by zone melt-textured growth.

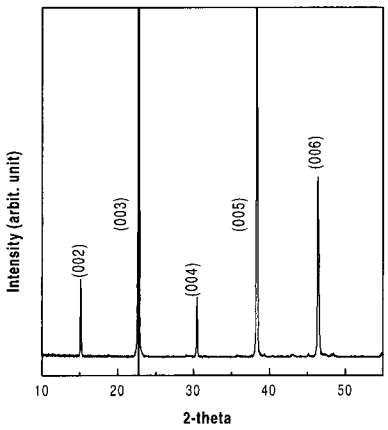
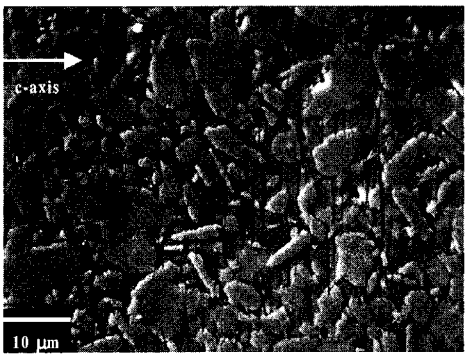
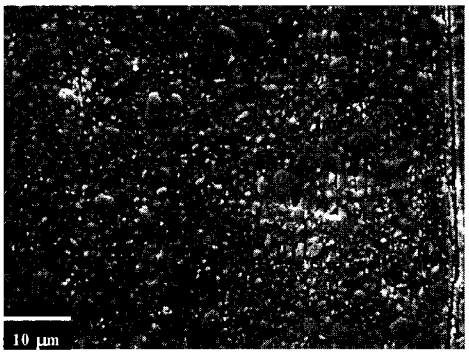


그림 3. 용융 성장된 (Sm/Y)1.8 고온복합초전도체의 X-ray 회절도.

Fig. 3. XRD pattern of the as grown(Sm/Y)1.8 composite crystal, showing the near perfect c-axis orientation.



(a)



(b)

그림 4. 용융 성장된 (Sm/Y)1.8 고온복합초 전도체의 미세구조.
(a) CeO_2가 첨가되지 않은 경우,
(b) CeO_2가 첨가된 경우.

Fig. 4. SEM micrographs of the as grown (Sm/Y)1.8 composite crystals.
(a) without CeO_2 , (b) with CeO_2 .

그림 4는 일방향으로 성장된 (Sm/Y)1.8 고온복합초전도체의 미세구조를 보여주는 것으로 첨가제인 CeO_2의 첨가 여부에 대해 비초전도상인 (Sm/Y)211 inclusions의 크기가 현저하게 작게 비교됨을 관찰할 수 가 있었으며, 이러한 (Sm/Y)211 inclusions은 (Sm/Y)123 matrix내에 시편 전체적으로 고르게 분포되어 있는 결과를 보였다. CeO_2가 미량 첨가된 시편의 경우, 비초전도상인 (Sm/Y)211 inclusions의 크기가 미세하게 관찰되는 이유는 고온복합초전도체가 용융 성장될 때 CeO_2 첨가제가 액상의 상태를 변화시키는 것으로 작용해 용융부의 선단으로부터 성장되는 비초전도상 (Sm/Y)211 inclusions의 기하학적 형상 및 크기를 제어하는 것으로 설명할 수 있다[8-10] . 또한 이러한 비초전도상 (Sm/Y)211 inclusions의 미세화는 최종적인 임계전류밀도의 영향에도 밀접한 관계가 있는 것으로 알려지고 있어, 이후의 초전도 특성의 물성평가에도 매우 유리하게 작용할 것으로 사료된다.

그림 5는 일방향으로 성장된 (Sm/Y)1.8 고온복합초전도체의 HR-TEM 및 SAED(selected-area electron diffraction patterns)분석 결과로, 123 / 211계면의 모습을 보여주고 있으며, 211 inclusion 및 123 matrix상 모두 거의 단결정급으로 성장되고 있음을 보이고 있다. 이는 온도구배가 매우 큰 용융성장로의 사용과 최적의 성장속도가 이루어낸 결과라고 볼 수가 있다.

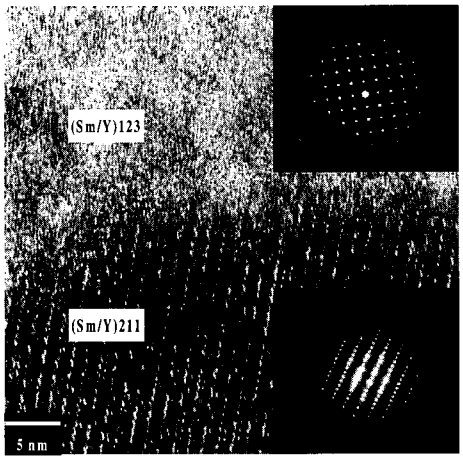


그림 5. 용융 성장된 (Sm/Y)1.8 고온복합초전도체의 HR-TEM 모습 및 SAED 패턴.

Fig. 5. HR-TEM image and SAED patterns of the as grown (Sm/Y)1.8 composite crystal.

그림 6은 일방향 성장된 (Sm/Y)1.8 고온복합초전

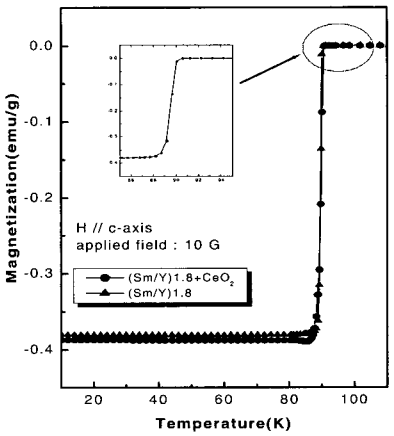


그림 6. 용융 성장된 (Sm/Y)1.8 고온복합초전도체의 대자율 대 온도 특성.

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

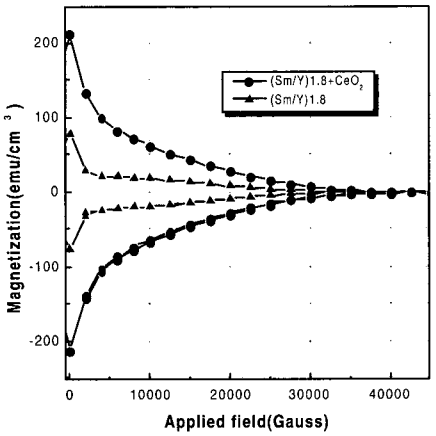


그림 7. 용융 성장된 (Sm/Y)1.8 고온복합초전도체의 인가된 자기장에 따른 대자율 특성.

Fig. 7. M-H curves of the as grown (Sm/Y)1.8 composite crystal .

도체의 zero field cooling 상태하에서 임계온도와 대자율(magnetization)과의 관계를 보이고 있는 것으로, onset T_c가 90 K를 보이고 있으며, 또한 그 전이(transition)가 그림에서와 같이 급격한 임계온도 특성을 보여주는, 아주 양호한 특성을 보이고 있다. 그림 7은 (Sm/Y)1.8 고온복합초전도체의 인가 자계에 따른 대자율의 정도를 77 K에서 c-축으로 평행하게 10 Gauss의 자계를 시편에 인가하면서 측정한 값을 보이는 것으로, 그림에서 보듯이 자계가 인가된 전 영역에 걸쳐 CeO_2가 첨가된 시편에서의 대자율이 첨가되지 않은 것과 비교해 월등히 큰 값을 보이고 있는 것을 관찰할 수가 있다. 이것은 CeO_2를 첨가한 시편의 초전도특성의 향상을 의미하는 것으로, 일반적으로 YB- CO 산화물계 고온초전도체에서 비초전도상인 211 inclusions의 크기가 작고 구상의 균일한 분포를 보이는 것이 시편 전체적으로 flux pinning효과를 증진시킨다고 알려지고 있다 [8-12] .

따라서 이러한 미세한 구형상의 (Sm/Y) 211 inclusions을 갖는 시편이 상대적으로 큰(Sm/Y) 211 inclusions을 갖는 시편과 비교해 결과적으로초전도특성을 향상시킨 것으로 설명할 수 있다. CeO_2 첨가된 시편의 미세구조 확인 결과, 간혹 액상의 존재가 확인되긴 했으나 시편 전체적으로 미세하고 균일하게 분포된 비초전도상인 (Sm/Y)211 inclusions이 초전도상인 (Sm/Y)123 matrix내에 고르게 분포되어있는 것을 관측할 수가 있었다. 그림 8은 이러한 고온복합초전도체의 임계전류밀도 값을 나타내는 것으로, 임계전류밀도의 값은 인가 자계에 따른 대자율 값(emu/cm^3)으로부터 측정된 시편의 기하학적인 형상(a×b×t : cm)에 따른 Critical Bean's model에 의해 계산되었다. CeO_2가 미량 첨가된 시편의 경우 그 전류 밀도값이 첨가되지 않은 경우와 비교해 현저하게 큰 값을 보이고 있으며, 그림에서 보여주듯이 77 K, 0 tesla에서 1×10^5 A/cm^2 급의 우수한 결과를 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 CeO_2가 미량 첨가됨으로써 비초전도상인 (Sm/Y)211입자의 크기를 원형상으로 미세하게 초전도상에 분산되게 하여 결과적으로 초전도특성을 향상시키는 flux pinning site역할에 기인한 것으로 생각할 수 있다.

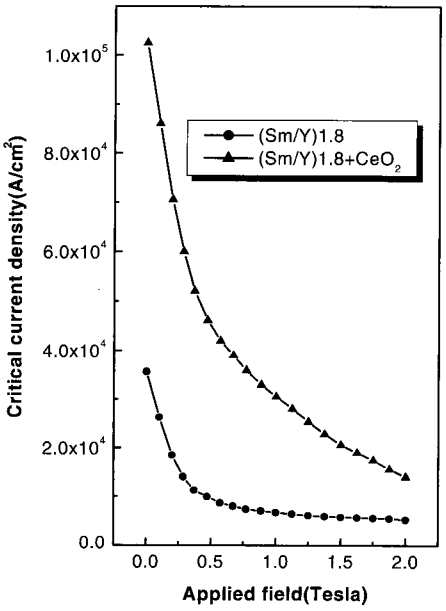


그림 8. (Sm/Y)1.8 고온복합초전도체의 임계전류밀도 특성.

Fig. 8. Critical current density of the as grown (Sm/Y)1.8 composite crystal with / without CeO_2 addition.

4. 결 론

$(Sm/Y)_{1.8}Ba_{2.4}Cu_{3.4}O_x$의 조성을 갖는 고온복합초전도체를 국부용융성장법에 의해 대기중에서 일방향으로 용융 성장 시켰다. 비초전도상인 (Sm/Y)211 inclusion의 크기가 최종적으로 시편의 초전도성에 미치는 영향을 고찰해 볼 목적으로 비초전도상의 크기를 제어하는 효과로 알려진 CeO_2를 첨가해서 최종 물성을 평가해 비교, 분석하였다. 미세구조 분석 결과 CeO_2가 첨가된 시편의 211 inclusions의 크기가 첨가되지 않은 시편의 것보다 월등히 그 크기가 작게 관측되었다. 국부용융성장법으로 제조된 고온복합초전도체는 TEM에 의한 SAED 분석 결과, 거의 단결정급으로 용융성장된 모습을 확인할 수 있었다. 또한 초전도성을 보이는 임계온도는 두시편 공히 90 K 이상의 onset T_c 를 보였으며, 83 K이상에서 안정된 온도특성을 나타냈다. 인가 자기장에 따른 대자율 특성을 평가한 결과, CeO_2가 첨가된 시편의 대자율 특성이 첨가되지 않은 시편에 비해 인가된 자기장 영역 전체에 걸쳐 우수한 특성을 보였으며, 임계전류밀도값으로 환산한 결과 77 K, 0 tesla에서 1×10^5 A/cm^2 의 우수한 값을 보였다. 이러한 결과

는 향후 전개될 고온초전도응용산업에 그 응용이 가능하리라 사료된다.

감사의 글

이 논문은 2000년도 한국학술진흥재단의 신진교수연구과제(KRF-2000-E00147) 지원에 의해 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

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

[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] Donglu Shi, H. Krishnan, J. M. Hong, and D. Miller, "Transport critical current density and microstructure in extruded $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ wires processed by zone melting", J. Appl. Phys., Vol. 68, No. 1, p. 228, 1990.

[4] 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.

[5] 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.

[6] S. I. Yoo, N. Sakai, H. Takaichi, and M. Murakami, "Melt processing for obtaining Nd-$Ba_2Cu_3O_y$ superconductors with high T_c and large J_c", Appl.Phys. Lett., Vol. 65, No. 5, p. 633, 1994.

[7] M. Nakamura, C. Krauns, and Y. Shiohara, "Fablication of single crystal of $SmBa_2Cu_3O_x$ by the modified top-seed solution growth method in low oxygen partial pressure atmosphere", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 34, p. 6031, 1995.

[8] C. J. Kim, H. W. Park, K. B. Kim, K. W. Lee, and G. W. Hong, "Preparation and critical current density of melt mextured Y-Ba-Cu-O superconductor containing Fine Y_2BaCuO_5 inclusions", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 34, p. L671, 1995.

[9] M. P. Delamare, I. Monot, J. Wang, J. Provost, and G. Desgardin, "Influence of CeO_2, $BaCeO_3$ or PtO_2 additionson the microstructure and the critical current density of melt processed YBCO samples", Supercond. Sci. Technol., Vol. 9, p. 534, 1996.

[10] T. Meignan, A. Banerjee, J. Fultz, and P. J. McGinn, "Effects of Ce-based additions during texturing of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$", Physica C, Vol. 281, p. 109, 1997.

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

[12] 이현수, 강형곤, 임성훈, 한병성, "Ag와 Y_2BaCuO_5가 고온초전도체의 임계특성에 미치는 영향", 전기전자재료한회논문지, 11권 6호, p. 493, 1998.