

# Nd-Ba-Cu-O 벌크 초전도체의 초전도 특성에 미치는 Ca 첨가제의 영향

## Effect of Ca-doping on the superconducting properties of Nd-Ba-Cu-O bulks

이훈배\*, 위성훈\*\*, 유상임\*\*\*

Hoon Baek Lee\*, Sung Hun Wee\*\*, Sang-Im Yoo\*\*\*

**Abstract:** The effect of Ca doping on the superconducting properties of Nd-Ba-Cu-O bulk superconductors, fabricated by the oxygen-controlled melt growth process, has been systematically investigated. Various c-axis textured bulk samples were grown using precursors with the nominal compositions of  $Nd_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $x = 0.00, 0.02, 0.05, 0.10, 0.15$ ) in a reduced oxygen atmosphere of 1%O<sub>2</sub> in Ar. Magnetization measurements revealed that the critical temperatures ( $T_c$ ) were almost linearly depressed from 95K to 86K with increasing the Ca dopant from  $x = 0.0$  to 0.15, respectively, and thus critical current densities ( $J_c$ ) at 77K and for H//c-axis of specimens were gradually degraded with increasing x. Compositional analyses revealed that although the amounts of the Ca dopant both in NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>(Nd123) and Nd<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>(Nd422) were increased with increasing x, only less than half of the initial Ca compositions were detected in melt-grown Ca-doped Nd-Ba-Cu-O bulk crystals. The suppression of  $T_c$  is attributed to an increased Nd substitution for the Ba site in the Nd123 superconducting matrix with increasing the amount of the Ca dopant.

### 1. 서 론

YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>(Y123) 초전도체와 달리 Y 자리에 경희토류원소(LRE: La, Nd, Sm, Eu, Gd)가 치환된 초전도체는 LRE1+xBa<sub>2</sub>-XCu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 형태의 고용체를 형성한다. 이 때 3개의 LRE<sup>3+</sup> 이온이 2개의 Ba<sup>2+</sup> 자리를 치환하면 임계온도( $T_c$ )가 감소한다[1]. 공기중에서 고상 소결법이나 용융법으로 시편을 제조하면 높은 임계온도를 가진 양질의 LREBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 초전도체를 제조하기 어렵는데, 그 주요한 이유는 이러한 제조법으로는 LRE가 Ba 자리에 과잉으로 치환되는 현상을 방지하기 어렵기 때문이다. 이에 대해 Yoo 등[2,3]은 낮은 산소 분압에서 벌크 초전도체를 제조하면 이러한 치환을 효과적으로 억제할 수 있음을 보여 주었다. 또한 LRE-Ba-Cu-O 벌크 초전도체는 Y-Ba-Cu-O 벌크에서와 같이 제 2상에 의한 미

역이 강한 자속 고정점(flux pinning site)으로 작용하여 액체질소 온도영역에서 용융법으로 제조한 양질의 Y-Ba-Cu-O 벌크 초전도체 보다 고자장 영역에서  $J_c$  값들이 높은 피크효과들을 보이고 비가역자장(irreversibility field)도 향상됨을 보고하였다.

한편 벌크 초전도체의 응용을 위해서  $J_c$ 와 같은 초전도 특성을 보다 개선하려는 노력이 계속되고 있다. 이러한 시도로는 보다 효과적인 자속 고정점을 개발하는 것이 주된 관심이 되어왔다. 이에 반해 가능성이 높다고 할 수 없지만, 만일 이러한 123초전도체에서  $T_c$ 를 조금 더 향상시킬 수 있다면 초전도 특성 개선에 결정적인 역할을 할 수 있으므로  $T_c$  향상을 위한 다양한 연구가 시도되고 있다. 지금까지 보고된  $T_c$  향상과 관련된 연구결과들은 주로 양이온 자리에 소량의 원소를 치환하는 방법에 의한 것이었다. 예를 들면, La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>의 경우 Sr을 La에 치환하여  $T_c$ 를 향상시킬 수 있었고[4],  $T_c$ 가 80K인 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>(Y123)에 10at%Ca<sup>2+</sup> 치환된 Y<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 초전도체에서  $T_c$ 를 91K까지 증가시킬 수 있었다[5]. 이 화합물의 중성자 회절분석 결과는 Ca<sup>2+</sup>은 Y<sup>3+</sup>의 이온 반경과 비슷하고 Ba<sup>2+</sup>보다는 상당히 작기 때문에 Ba<sup>2+</sup> 자리보다 Y<sup>3+</sup> 자리를 치환하는 것으로 예상되고 있으나 Ca<sup>2+</sup>가 Y<sup>3+</sup> 자리만 치환하는지는 확실하지 않다[6]. 이러한  $T_c$ 의 증가는 모두 3개의 양이온 자리에 2개의 양이온을 첨가함으로써 고온 초전도체의 홀(hole)의 농도를 증가시킬 수 있기 때문이라고 알려져 있다. 이외 마찬가지로 용융의 측면에서 중요한 123 초전도체의 경우에도 각 양이온 자리를 다른 원소로 치환시켜  $T_c$ 를 보다 높히려는 많은 노력이 있어 왔지만 지금까지 성공적인 결과는 아직 보고된 바 없다. 예를 들면, YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 소결체에서는 Y<sup>3+</sup> 자리에 Ca<sup>2+</sup>을 20% 치환했을 때  $T_c$ 는 약 80K로 감소하는데, 중성자 회절을 통한 분석 결과는 Ca<sup>2+</sup>이 Y<sup>3+</sup> 자리만을 점유한다고 보고되어 있으나 이온이 많다[7].

본 실험에서 연구한 NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>(Nd123) 소결체의 경우에도 Ca를 첨가한 경우  $T_c$ 가 감소하는 것으로 보고되어 있다[8]. 그러나 이 보고에 따르면 Ca를 첨가하지 않은 경우에도  $T_c$ 가 92.5K으로 이미 Yoo 등[9]이 낮은 산소 분압하에서 용융공정을 통해 Nd-Ba-Cu-O 벌크 초전도체를 제조하면 Nd의 Ba치환을 효과적으로 억제할 경우 얻을 수 있는 최고값인 96K의  $T_c$ 에 비해 훨씬 낮은 값이다. 이것은 공기 중에서 고상 소결에 의해서 시편을 제조하는 경우 Nd가 Ba 자리를 소량 치환되는 것을 방지할 수 없음을 나타낸다. 따라서 용융공정을 이용하여 Ca가 첨가된 Nd-Ba-Cu-O 벌크 초전도체를 제조하여 그 시편의 초전도 특성을 규명하는 것이 매우 흥미롭다고 생각되었고, 또한 아직 이에 대한 보고가 없다는 것이 본 연구를 수행하게 된 동기이다. 이러한 목적으로 본 연구에서는 낮은 산소 분압하에서 용융공정(oxygen-controlled melt growth: OCMG)을 통해c-축

\* 정 회 원 : Innovative Materials & Devices

\*\* 정 회 원 : 서울대학교 재료공학부 박사과정

\*\*\* 정 회 원 : 서울대학교 재료공학부 조교수

원고접수 : 2002년 04월 06일

심사완료 : 2002년 04월 26일

세구조를 제어하지 않아도 국부적인 LRE-Ba 고용 영

으로 배향된 Nd-Ba-Cu-O 벌크 결정을 제조할 때 다양한 Ca 첨가량이 제조된 벌크 결정의 초전도 특성에 미치는 영향을 체계적으로 규명하고자 하였다.

## 2. 본 론

### 2.1. 실험방법

순도 99.9%의 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>, CuO, CaCO<sub>3</sub>를 출발원료로 사용하여 Nd<sub>1.8-x</sub>Ca<sub>x</sub>Ba<sub>2.4</sub>Cu<sub>3.4</sub>O<sub>y</sub> (x = 0, 0.02, 0.05, 0.10, 0.15)의 다양한 초기조성을 가지도록 Ca를 첨가한 후 혼합과 분쇄 과정을 반복하며 850°C에서 3회 하소하여 상합성을 하였다. 하소된 분말은 먼저 0.2 tonf로 일축성형을 한 후, 2tonf로 냉간정압성형을 하였다. 직경 약 20mm, 두께 20-25mm의 성형시편을 사용하여 저 산소 분압에서 용융법으로 Nd-Ba-Cu-O 벌크 결정을 성장시켰다. 이 때 산소 분압의 제어를 위해 1% O<sub>2</sub> + Ar 혼합 가스를 흘려주었다. 벌크 결정의 성장을 위해서는 먼저 성장용로의 온도를 1100°C로 가열하여 30분 유지함으로써 Nd422와 액상의 반응용체를 형성한 후, 1040°C로 1시간에 걸쳐 온도를 내리고, 다시 1000°C까지 1°C/h의 냉각 속도로 서냉하면서 Ca-doped Nd-Ba-Cu-O 벌크 초전도체를 제조하였다. 비교 연구를 위해 동일한 제조공정을 통해 Ca가 첨가되지 않은 시편도 함께 제조하였다. 성장된 벌크 시편들은 산소 주입을 위하여 순수한 산소 가스를 흘려주며 600°C에서 300°C의 온도 구간에 걸쳐 96시간 동안 서냉하며 열처리하였다.

### 2.2. X-선 회절 분석 결과

성장된 벌크 결정은 임의의 방위를 갖는 약 5mm 내외의 여러 벌크 결정들로 이루어져 있는데, 이 가운데 일부를 채취하여 분쇄한 후, X-선 회절 분석을 한 결과를 그림 1에 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 시편은 모두 Nd123상과 Nd422상으로 구성되어 있고, 모든 시편에서 Ca 첨가량에 따른 다른 이차상은 생성되지 않았음을 알 수 있다.

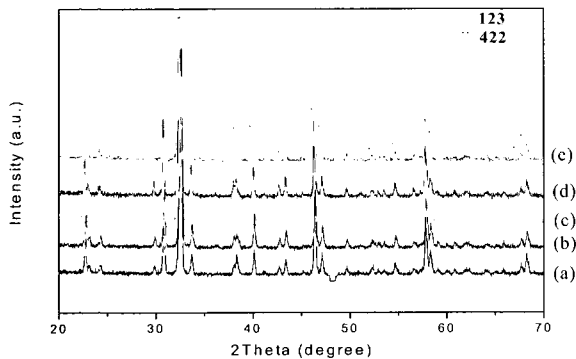


Fig. 1. Powder XRD of as-grown samples at PO<sub>2</sub>=0.01atm. (a)x=0, (b)x=0.02, (c)x=0.05, (d)x=0.10, (e)x=0.15 in Nd<sub>1.8-x</sub>Ca<sub>x</sub>Ba<sub>2.4</sub>Cu<sub>3.4</sub>O<sub>y</sub>.

### 2.3. 벌크 결정의 조성 분석 결과

1% O<sub>2</sub> + Ar 혼합가스에서 각각의 Ca 첨가량을 달리 하여 성장시킨 벌크 결정의 조성을 EPMA에 의해 분석한 결과를 표 1에 나타내었다. 아래의 EPMA 분석 결과를 보면 첨가한 Ca이 Nd123상과 Nd422상에

모두 치환되어 들어가는 것을 알 수 있다. 먼저 모든 조성에서 Nd123상과 Nd422상에서 검출되는 Ca의 총합이 초기 조성에서 넣어준 양보다 상당히 작음을 알 수 있다. 한 예로 표 1의 x=0.02의 조성을 살펴보자. 초기 조성에서 넣어준 Ca의 양은 0.02이다. 그런데 EPMA에서 검출되는 양을 계산해 보면 Nd123상의 0.006과 Nd422상에서 몰비를 고려한 양인 0.0036(=0.009×0.4)의 합인 0.0096이다. 즉, 초기 조성에서 넣어준 Ca의 약 절반만이 시편에서 검출되고 있는 것이다. 한편 Ca의 첨가량이 증가할수록 Nd123의 Ca 함유량이 증가하나 넣어 준 양에 비해 상대적으로 소량이 치환되고 있는 반면에 Nd의 함량이 상대적으로 과량 함유되어 있는 것도 알 수 있다. 그렇지만 본 연구에서는 Ca가 Nd123와 Nd422의 Nd와 Ba자리에 각각 어느정도 치환되는 지는 정확히 규명하지 못했다. 이를 위해서는 중성자 회절 분석이 수행되어야 할 것이다.

Table 1. EPMA results for Ca-doped Nd123 samples melt-processed under PO<sub>2</sub>=0.01atm.

x	Phase	Nd	Ba	Cu	Ca
0	123	1.14	1.92	2.93	--
	422	4.20	1.82	1.97	--
0.02	123	1.15	1.95	2.90	0.006
	422	4.20	1.87	1.93	0.009
0.05	123	1.14	1.91	2.94	0.013
	422	4.10	1.90	1.94	0.058
0.10	123	1.11	1.92	2.94	0.029
	422	4.09	1.89	1.97	0.050
0.15	123	1.11	1.91	2.93	0.048
	422	4.06	1.91	1.95	0.076

### 2.4. Ca 첨가제가 벌크 결정의 미세구조에 미치는 영향

Ca 첨가제에 따른 벌크 결정의 미세구조 변화를 그림 2에 나타내었다. 그림에 나타난 미세구조를 살펴보면 Nd123 기지(matrix)상 내에 Nd422상이 포획되어 있는 것을 알 수 있다. 앞서 표 1에 나타난 바와 같이 Nd123와 Nd422에 소량의 Ca가 치환되어 있다. 무엇보다 두드러진 현상은 Ca 첨가량이 증가할수록 이차상의 형상이 변하고 있는 점인데, Ca를 도핑하지 않은 경우 Nd422상은 기둥(rod) 모양으로 큰 형상 이방성을 가지지만 Ca의 첨가량이 증가할수록 이차상의 모양이 점점 등축상(equiaxed)으로 변화하고 있음을 알 수 있다. Nd123가 결정화되기 전 초기 승온과 1100°C의 고온 유지 과정에서 precursor에 포함된 Nd422상과 Nd123상이 포정반응에 의해 분해되어 생성된 Nd422상은 액상 속에서 어느 한 결정축 방향으로 입성장을 하여 기둥 모양의 형상을 가진다. 그러나 Ca의 첨가량을 증가 시킴에 따라 Nd422상의 입성장은 그러한 이방적 결정 성장이 억제되고 등축상 모양으로 변화되는 것이다. 이러한 변화는 Ca의 첨가에 따른 Nd422상으로의 고용과 액상내 Ca양의 증가에 따른 고상-액상 계면 에너지 변화에 기인한 것으로 생각되나 이에 대한 명확한 규명은 앞으로 연구가 더 요구된다.

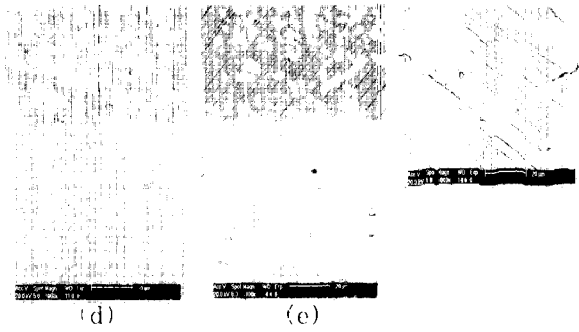


Fig. 2. Typical SEM micrographs for the melt-grown Nd-Ba-Cu-O samples at  $PO_2=0.01\text{atm}$ . (a) $x=0$ , (b) $x=0.02$ , (c) $x=0.05$ , (d) $x=0.10$ , (e) $x=0.15$  in  $Nd_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_7$ .

한편 Ca 첨가에 따른 Nd422 상의 평균 입경이 변화하는 것도 흥미롭다. 그 변화를 살펴보면  $x=0$ 에서  $x=0.10$ 까지는 이차상의 크기가 전체적으로 볼 때 감소하지만  $x=0.15$ 에서는 다시 커지고 있음을 알 수 있다. 이 현상 역시 Ca 첨가로 인해 Nd422상과 액상의 조성 변화에 그 원인이 있다고 추정된다. Nd123상이 형성되기 위해서는 Nd가 Nd422상에서 액상으로 확산되어 공급되어야 하는데 Ca이 Nd의 확산 구동력에 영향을 미치고 그로 인해 Nd422상의 크기가 달라지는 것으로 보인다. 첨가한 Ca이 10 mol%까지는 Nd422상의 크기가 감소하는 것으로 보아 액상에 녹은 Ca이 Nd의 액상에서의 확산 속도를 감소시키는 것으로 생각된다. 그러나 Ca양이 더욱 증가하면 오히려 Nd422상의 크기가 증가하는데, 이것은 Ca양이 과량으로 증가하면 액상의 특성이 상당히 변하기 때문인 것으로 추측된다.

**2.5. Ca 첨가제가 벌크 결정의 초전도 특성에 미치는 영향**

여러 조성의 단일 벌크 결정 시편에 대해 온도 변화에 따른 상대 자화율을 그림 3에 나타내었다. Ca을 첨가하지 않았을 때 일반적으로 보고되는  $T_c$ 는 95K인데 본 실험에서도 비슷한 값을 얻었다. 그리고 초기 조성의 Ca의 함량이  $x=0.02, 0.05, 0.10, 0.15$ 로 점진적으로 증가할 때  $T_c$ 는 각각 92.5, 91.7, 88, 86K로 나타나 점차적으로 감소하는 경향을 보이고 있다.

이상의  $T_c$  감소 결과는 첨가한 Ca이 어느 자리로 치환하느냐에 따라 결정된다. Y124계에서는 Ca이 Y 자리에 치환하여 결과적으로 홀 농도의 증가가  $T_c$  증가의 원인을 이해되고 있다. 그러나 Ca이 어느 자리에 들어가는가에 대해서는 아직 명확한 결론이 나와 있지 않다. 이에 비해 Y123나 Nd123 소결체에서는 Ca 치환의 효과로  $T_c$ 가 감소한다는 것이 예외없는 일반적인 보고이며 첨가한 Ca이 Y이나 Nd 자리와 Ba 자리에 모두 들어간다는 것이 보편적인 견해이다.

특히 Nd123 소결체에서 Ca 첨가에 따른  $T_c$ 를 조사한 Ghorbani등(8)의 보고를 살펴보자. 그들은 먼저 소결한 Nd123 시편에서 Nd의 Ba 자리로의 과량 고용을 크게 고려하지 않았다. Ca을 첨가하지 않았을 때 그들이 보고한  $T_c$ 는 92.5K 정도인데 이 값은 Nd가 Ba로 상당량 과량 고용되었음을 암시하고 있다. 그리고 첨가한 Ca이 Nd자리로 모두 들어간다고 가정하여 결과를 해석하고 있는데 이는 Ca 치환자리에 대한 정밀한 분석을 수행하지 않았다는 한계가 있다. 그들은 Ca 첨가량이  $Nd_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_7$ 에서  $x$ 가 0.00, 0.03, 0.06, 0.10로 증가할 때  $T_c$ 가 각각 90.6K, 88.6K, 85.6K로 보고했고 이는 본 실험의 동일 Ca 첨가량과 비교했을

때, 상대적으로  $T_c$ 의 감소가 덜하다는 것을 보여준다. 그러나 앞서 말했듯이 첨가한 Ca이 모두 Nd로 들어갔다고 단정할 수 없으므로 본 실험의 EPMA 결과에서처럼 실제로 Nd에 들어가는 Ca의 양은 소량일 가능성이 크고 그렇다면 그들의 견과처럼  $T_c$ 의 감소정도가 줄어드는 것은 쉽게 예상할 수 있다. 그러나 만일 첨가한 Ca이 Nd로 모두 들어간다면 이는 본 연구에서 사용된 낮은 산소 분압하 용융공정인 OCMG (Oxygen-Controlled Melt Growth)법 보다는 소결공정이 Ca 첨가량 증가에 따른  $T_c$ 의 감소 효과를 줄일 수 있다고도 할 수 있다.

본 실험의 경우, 만일 Ca이 전부 Nd 자리로 치환된다면 Y124에서와 마찬가지로 역시 홀 농도의 증가로  $T_c$ 의 증가를 기대할 수 있다. 여기에 OCMG의 장점인 Nd의 Ba 자리로의 고용억제 효과까지 더해지면 높은  $T_c$ 를 예상할 수 있다. 물론 이러한 예상은 Y124에서와 같이 Ca의 Nd치환에 따른 Nd123상의 산소량 감소가 수반되지 않는 경우에 가능하다. Ca이 Ba 자리로 들어가는 것은 그다지 큰 문제는 아니다. Ca 치환의 요점은 Nd의 Ba 자리로의 고용을 최대한 막는 것이다. 각 이온의 이온반경을 비교해보면 배위수 8을 기준으로 했을 때,  $Nd^{3+}$ 은 1.109Å,  $Ba^{2+}$ 는 1.42Å,  $Ca^{2+}$ 는 1.12Å 이고 이온반경을 기준으로 본다면  $Ca^{2+}$ 는 2가인  $Ba^{2+}$  보다 Nd<sup>3+</sup>에 치환될 가능성이 많다.

표 1에 나타낸 조성분석 결과와 그림 3의  $T_c$ 의 변화를 토대로 Ca 첨가량이 증가할수록 임계온도가 감소하는 이유를 다음과 같이 유추해 볼 수 있다. 먼저 본 실험에서 사용한 OCMG 공정은 Nd가 Ba 자리로 고용되는 것을 억제해주는 결정성장법이다. 그런데 표 1의 결과를 보면 Ca 첨가량이 증가할수록 첨가한 Ca이 123상에 소량 치환되는 반면에 Nd가 Ba 자리로 상대적으로 과량 고용되었음을 알 수 있다. 즉 Ca 첨가로 인해 Nd의 Ba 자리로의 고용이 도리어 촉진되어 OCMG와 반대의 효과를 보인다고 할 수 있다. 이것은 OCMG 법으로 제조한 Nd-Ba-Cu-O 초전도체에서 Ca 첨가는 Ca를 첨가하지 않은 경우와 달리 Nd의 Ba 자리로의 치환을 억제하는데 효과적이지 않음을 알 수 있다. 즉, Ca이 어느 자리로 들어가던 간에 Nd의 Ba로의 고용을 막지 못하고 도리어 Ca 첨가로 인해 Nd의 Ba로의 고용이 상당히 이루어지고 있다고 볼 수 있다.

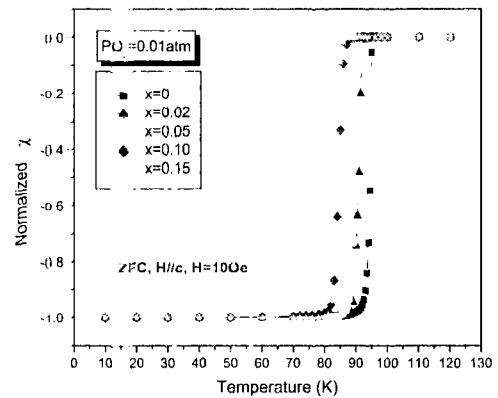


Fig. 3. Temperature dependence of magnetization for Nd123 samples melt processed under  $PO_2 = 0.01\text{atm}$ .

Nd가 과량 고용된 Nd123상이 생성된 결과를 상평형도 상에서 유추해보면 다음과 같다. Ca을 포함한 422상의

형성은 액상의 조성에 영향을 미치고, 포정반응온도 이하에서 이 액상과 평형을 이루는 123상은 Nd가 과량 고용된 123상이 되어 서로 tie line을 이루는 것으로 보여진다. 따라서 포정반응온도 이하에서 액상과 Ca 첨가로 인해 Nd가 과량 고용된 Nd123상에서 형성된 tie line을 따라 결정 성장이 이루어지므로 그 결과 Nd가 Ba자리에 치환된 Nd123 고용체 결정이 성장하여 임계온도가 감소하는 것으로 생각된다. 이러한 관점으로 볼 때, 앞으로 Nd/Ba 치환에 의한 고용체를 형성하는 Nd422와 달리 LRE/Ba 치환에 의한 고용체를 이루지 않는 것으로 알려진 LRE211 (LRE: Sm, Eu, Gd) 고온상을 가지는 다른 경희토류계에서 Ca 첨가제가  $T_c$ 에 미치는 영향을 규명하는 것이 매우 흥미로운 것으로 생각된다.

시편의 c축 방향으로 자장을 인가하면서 77K의 온도에서 자화율을 측정하여 자기이력곡선을 구한 후에 임계전류밀도를 계산한 결과를 그림 4에 나타내었다. 자장을 인가하지 않았을 때 Ca를 첨가하지 않은 경우 임계전류밀도 값이 38,000A/cm<sup>2</sup>이었다. 자장을 인가할수록 전류밀도 값이 점차 감소하다가 1.5T에서 secondary peak effect를 나타냈으며 그 때의  $J_c$ 는 18,000A/cm<sup>2</sup>이었다. Ca 첨가량이 증가함에 따라  $J_c$ 는 점차적으로 감소하였다. 중요한 기준값인 0T에서의  $J_c$ , secondary peak field와 그 때의  $J_c$  그리고 비가역 자장 값이 모두 감소한 것을 볼 수 있다. Ca 첨가량이  $x=0.10$ 를 초과했을 때는 secondary peak effect가 보이지 않았다. 본 실험에서는 실행하지 않았지만 보다 낮은 측정 온도에서 자기이력곡선을 측정하면 secondary peak effect를 볼 수 있을 것으로 예상된다. 이런 일련의 결과는  $T_c$  감소에 따른 자연스런  $J_c$  감소를 반영하는 것이다.

앞서 그림 2에 나타낸 바와 같이 제2상의 변화에 따른  $J_c$ 의 변화도 흥미로울 수 있으나  $T_c$ 의 감소가 두드러져 액체 질소 온도에서는 그 효과가 미미하다고 여겨진다.

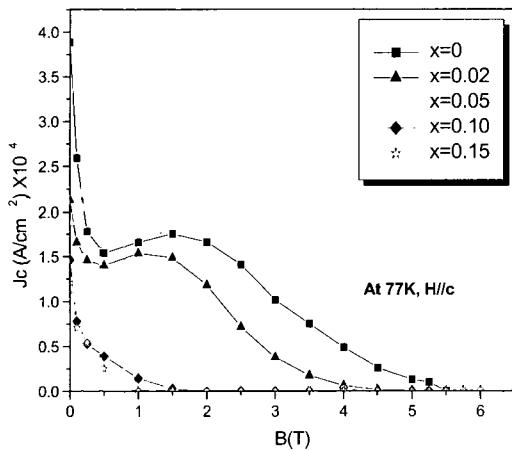


Fig. 4. Field-dependence of critical current density for Nd123 samples melt-processed under  $PO_2=0.01\text{atm}$ .

### 3. 결 론

1%  $O_2 + Ar$ 의 저압 산소 분위기에서 Ca의 첨가량을 변화시키며 Nd-Ba-Cu-O 벌크 결정을 제조하여 Ca 첨가가 미세구조와 초전도 특성에 미치는 효과들을 체계적으로 규명하였다. 그 결과를 요약하던 다음과 같다.

첫째, 성장한 시편에서 Ca 첨가량이 증가할수록 이차상인 Nd422상의 형상이 기둥 모양에서 등축상으로 변화하였다. 이는 Ca의 첨가에 따른 Nd422 상으로의 고용과 액상내 Ca양의 증가에 따른 고상-액상 계면 에너지 변화에 기인한 것으로 보인다. 한편 Nd422상의 크기는 Ca 첨가량이 증가할수록 감소하다가 일정량을 초과하였을 때 다시 증가하였다. 이는 첨가한 Ca이 Nd의 액상내에서의 확산을 방해하기 때문인 것으로 보여진다.

둘째, Ca 첨가량이 증가할수록 성장한 시편의 임계온도와 임계전류밀도는 모두 감소하였다.  $T_c$ 의 감소는 첨가한 Ca의 치환자리에 의한 홀 농도의 감소 때문으로 볼 수 있는데, 첨가한 Ca이 Nd의 Ba자리로의 과량 고용을 유발하기 때문인 것으로 사료된다. 한편,  $J_c$ 의 감소는  $T_c$  감소에 자연스런 결과로 볼 수 있다.

마지막으로 성장된 벌크 결정의 조성 분석 결과, 첨가한 Ca은 용융 성장중에 Nd123상과 Nd422상에 동시에 소량 치환되고 액상에 상당량이 존재함을 알게 되었다. Ca을 함유한 Nd422상은 역시 Ca을 과량 함유한 액상과 Nd가 Ba로 과량 고용된 Nd123상을 형성하게끔 tie line을 형성한다고 볼 수 있다. 이는 결과적으로 결정 성장시 Nd가 과량 고용된 Nd123 결정을 생성시키게 되어 임계온도와 임계전류밀도가 감소를 초래한 것으로 생각된다. 결국 OCMG 법으로 제조한 Nd-Ba-Cu-O 벌크 초전도에서 첨가한 Ca이 Nd의 Ba자리로의 고용을 막는데 효과적이지 않음을 알 수 있다.

### 감사의 글

본 연구는 21세기 프론티어 연구개발사업인 차세대 초전도응용기술개발 사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

### 참 고 문 헌

- [1] K. Zhang, B. Dabrowski, C.U. Segre, D.G. Hinks, Ivan.K.Schuller, J.D. Jorgensen and M. Slaski, "Solubility and superconductivity in RE(Ba<sub>2-x</sub>RE<sub>x</sub>)Cu<sub>3</sub>O<sub>7+δ</sub> systems (RE= Nd, Sm, Eu, Gd, Dy)", J. Phys. C: Solid State Phys., 20, L935, 1987
- [2] S.I. Yoo, N. Sakai, H. Takaichi, T. Higuchi and M. Murakami, "Melt-processing for obtaining NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> superconductors with high  $T_c$  and  $J_c$ ", Appl. Phys. Lett., 65, 633, 1994
- [3] S.I. Yoo, M. Murakami, N. Sakai, T. Oyama, T. Higuchi, M. Watahiki and M. Takahashi, "Melt processing for strong flux pinning in RE-Ba-Cu-O superconductors (RE= Nd, Sm, Eu, Gd)", J. Electron. Mater., 24, 923, 1995
- [4] J.G. Bednortz, K.A. Muller, and M. Takashige, Science 235, 73, 1987
- [5] T. Miyatake, S. Gotoh, N. Koshizuka and S. Tanaka, " $T_c$  increased to 90K YBa<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub> by Ca doping", Nature, 341, 41, 1989

- [6] P. Fischer, E. Kaldis, J. Karpinski, S. Rusiecki and E. Jilek, V. Trounov, A.W. Hewat, "Neutron diffraction analysis of 44Ca and Ca substituted superconductors  $YBa_2Cu_3O_8$  with  $T_c \sim 90K$ ", Physica C, 205, 259, 1993
- [7] M. Andersson, O. Rapp, R. Tellgren, "Neutron diffraction studies of interatomic distances in the  $Y_{1-2x}Ca_xTh_xBa_2Cu_3O_{7.8}$  system", Solid State Comm., 81(5), 425, 1992
- [8] S.R. Ghorbani, M. Andersson, P. Lundqvist, M. Valldor, O. Rapp, "Thermoelectric power and resistivity of  $Nd_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$  and  $Nd_{1-x}La_xBa_2Cu_3O_y$ ", Physica C, 339, 245, 2000
- [9] S.I. Yoo, M. Murakami, N. Sakai, T. Higuchi and S. Tanaka, "Enhanced  $T_c$  and Strong Flux Pinning in Melt-Processed  $NdBa_2Cu_3O_y$  Superconductors", Jpn. J. Appl. Phys., 33, L1000, 1994



**위성훈**

1975년 9월 16일생. 1996년 아주대학교 재료공학과 공학사. 1998년 서울대학교 재료공학부 석사. 현재 동 대학원 박사과정



**유상임**

1959년 10월 10일생. 1982년 서울대학교 무기재료공학과 공학사. 1984년 동 대학원 무기재료공학과 공학석사. 1992년 (미국) Iowa State University 공학박사. 1992~93년 (미국) Ames Laboratory-USDOE 박사후기 연구원. 1993~95년 (일본) Superconductor Research Laboratory-ISTEC 초빙연구원. 1995~98 (일본) Railway Technical Research Laboratory 주임연구원. 현재 서울대학교 재료공학부 조교수

저 자 소 개



**이훈배**

1976년 4월 17일생. 1999년 홍익대학교 금속재료공학부 공학사. 2002년 서울대학교 재료공학부 석사. 현재 Innovative Materials & Devices 연구원