

## Microstructure of the (Nd/Y)-Ba-Cu-O superconductors by floating zone melt growth process

So-Jung Kim<sup>†</sup>

Department of Electrical and Electronic Engineering, Donghae University, Donghae 240-713, Korea

Received February 14, 2003)

(Accepted March 19, 2003)

**Abstract** (Nd/Y)<sub>1.8</sub>Ba<sub>2.4</sub>Cu<sub>3.4</sub>O<sub>7-x</sub> [(Nd/Y)1.8] high T<sub>c</sub> superconductor was directionally grown by floating zone melt growth process, with a large temperature gradient in air. Cylindrical green rods of (Nd/Y)1.8 oxides were fabricated by cold isostatic pressing (CIP) method using rubber mold. Microstructures were observed by SEM and TEM and superconducting properties were measured by a SQUID magnetometer. Nonsuperconducting (Nd/Y)<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> inclusions were uniformly distributed within the superconducting (Nd/Y)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> matrix. The directionally melt-textured (Nd/Y)1.8 superconductor showed an onset T<sub>c</sub> ≥ 90 K and a sharp superconducting transition.

**Key words** (Nd/Y)<sub>1.8</sub>Ba<sub>2.4</sub>Cu<sub>3.4</sub>O<sub>7-x</sub>, Floating zone melt growth process, Cylindrical green rods, (Nd/Y)<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> inclusion, (Nd/Y)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> matrix

## 부유대역용융성장법을 이용한 (Nd/Y)-Ba-Cu-O계 초전도체의 미세구조

김소정<sup>†</sup>

동해대학교 전기전자공학과, 동해, 240-713

(2003년 2월 14일 접수)

(2003년 3월 19일 심사완료)

**요약** 부유대역용융성장법을 이용한 (Nd/Y)<sub>1.8</sub>Ba<sub>2.4</sub>Cu<sub>3.4</sub>O<sub>7-x</sub>[이하 (Nd/Y)1.8]계 고온초전도체를 대기 중에서 용융성장실험을 하였다. 용융성장기에 사용된 (Nd/Y)1.8 시편은 rubber 몰드를 이용해 냉간정수압성형(CIP) 과정을 거쳐 길이방향 원통형상으로 제조되었다. 용융성장된 (Nd/Y)1.8 초전도체는 SEM, TEM 그리고 SQUID magnetometer를 이용해 미세구조 및 초전도특성을 평가하였다. 특히 용융성장된 (Nd/Y)1.8 초전도체의 SEM에 의한 미세구조 관측 결과 초전도상인 (Nd/Y)1.8 matrix 내에 비초전도상인 (Nd/Y)211 inclusions이 균질하게 분포되어 있는 것이 관측되었다. 또한 용융성장된 (Nd/Y)1.8 초전도체는 90 K에서 임계온도가 시작되어 77 K 이상의 온도에서 포화되는 특성을 보였다.

### 1. 서론

1987년 YBCO계 초전도체가 발견된 이래 열기가 시작된 고온초전도체에 관한 연구는 현재 실용화를 위한 연구가 한창이다. 특히 벌크형 고온초전도체의 실용화를 위해 크게 대두되고 있는 것이 높은 임계전류밀도의 실현을 들 수 있는데, 이러한 높은 임계전류밀도는 초전도체의 초기조성 및 제조공정과 밀접한 관계가 있다고 볼 수 있다. 이와 병행하여 고자기장 영역에서 높은 임계전류밀도를 얻을 수 있는 고온초전도체 연구 중 하나로 희

토류계 고온초전도체(REBCO, RE=Nd, Sm 등)에 관한 것이라 볼 수 있다. 그러나 이러한 희토류계 고온초전도체(RE<sub>1+x</sub>Ba<sub>2-x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub>)[1, 2]는 희토류 원소가 Ba 자리로 치환되는 고용체 구조를 형성하고 있어 대기 중에서 제조할 경우 초전도특성이 현저하게 저하되는 단점을 안고 있다. 따라서 OCMG(oxygen controlled melt growth) [1-3]라는 산소분압공정을 행하여야 한다. 한편 일반적인 고전적 세라믹 제조공정법으로 제조된 다결정형 초전도체는 입계(grain boundary)에서의 weak link로 인해 시편 전체적으로 전류밀도가 크게 제한되는 단점을 안고 있다. 이러한 입계에서의 weak link를 해결하기 위해서는 입계들을 일정한 방향으로 배열하는 제조공정이 요구되고 있으며 이러한 제조공정법으로 도입된 것이 용융성장법(melt-textured growth process)[4]이다. 부유대역용

<sup>†</sup>Corresponding author  
Tel: +82-33-520-9322  
Fax: +82-33-521-9407  
E-mail: sjkim123@kornet.net

용융성장법(floating zone melt growth process)[5-7]은 이러한 용융성장법 중의 하나로 초전도체의 weak link를 해결하여 높은 임계전류밀도를 얻을 목적으로 선재형 길이방향의 고온초전도체 용융성장에 많이 응용되고 있다. 본 연구에서는 YBCO계 고온초전도체보다 초전도특성이 우수한 벌크 및 선재형의 고온초전도체를 대기 중에서 제조하여 응용 할 목적으로 기존의 YBCO계 고온초전도체에 희토류 원소인 Nd를 1/2몰 치환한 구조인  $(Nd/Y)_{1.8}Ba_{2.4}Cu_{3.4}O_{7-x}$ [이하  $(Nd/Y)1.8$ ] 고온초전도체를 합성해서 원통형 길이방향으로 제조했으며, 특히 이러한  $(Nd/Y)1.8$  고온초전도체에서 초전도특성을 향상시키기 위해 부유대역용융성장법을 이용해 대기 중에서 용융성장 실험을 하였다. 또한 이렇게 용융성장된  $(Nd/Y)1.8$  고온초전도체의 미세구조와 초전도특성을 평가해 보았다.

## 2. 실험 방법

순도 99.9% 이상의  $Y_2O_3$ ,  $Nd_2O_3$ ,  $BaCO_3$  그리고 CuO 초전도 분말을 이용하여 초전도상(Y123 및 Nd123)에 비초전도상(Y211 및 Nd422)이 약 30 mol%가 되도록  $(Nd/Y)1.8$ 의 초기조성으로 합성하였다. 합성된 분말은  $900^\circ C$ 의 온도에서 20시간씩 3번에 걸쳐 하소를 하였다. 하소분말의 미세화를 위하여 분당 450의 회전속도로 attrition milling을 하여 최종적으로 sub-micron 크기의 미세한 초전도분말을 제조하였다. 이렇게 얻어진 초전도분말은 부유대역용융성장 실험을 위해 rubber mold와 냉간정수압성형(CIP)을 이용해 외경과 내경 그리고 길이가 각각 5 mm, 2 mm, 10 cm 정도인 원통형상의 green rod로 제조되었다. 원통형상의 green rod는  $950^\circ C$ 에서 5시간 열처리하였으며 온도구배가 약  $250^\circ C/cm$ 인 부유대역용융성장로(floating zone melting furnace)에서  $1090^\circ C$ 의 온도에서 시간당 3 mm의 성장속도로 일방향 용융성장실험을 하였다. 용융성장실험이 끝난 초전도용융체는

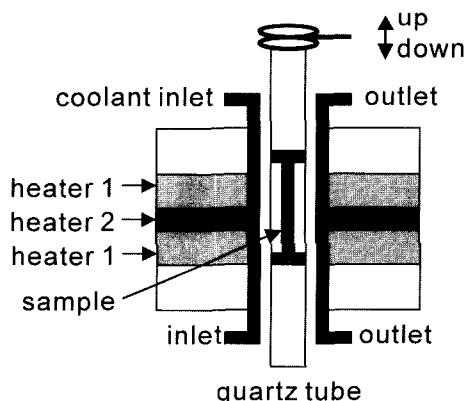


Fig. 1. Schematic diagram of floating zone melt growth process.

$400^\circ C$ 에서 50시간 동안 산소 열처리를 하여 최종적으로  $(Nd/Y)1.8$  고온초전도체를 얻었다.  $(Nd/Y)1.8$  고온초전도체는 SEM 그리고 TEM을 이용하여 미세구조를 관찰하였으며 SQUID magnetometer를 이용해 초전도 특성을 평가하였다. Fig. 1은 본 실험에 사용된 부유대역용융성장로의 장치도를 보여 준 것으로 용융부의 온도구배를 크게 할 목적으로 상, 하부에 chiller를 이용하여 약  $5^\circ C$ 의 냉각수가 순환되도록 고안, 설계하여 제조되었다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 hot zone 온도  $1090^\circ C$ 에서 3 mm/hr의 성장속도로 용융성장시킨  $(Nd/Y)1.8$  용융체의 모습과 용융성장의 방향을 따라 다결정상의 소결체가 일방향으로 용융성장되고 있는 모습을 보여주고 있다. 산소확산공정을 거친 용융체에는 Fig. 2(b)의 SEM 사진에서와 같이 123 matrix 내에 비초전도상인 211 inclusions이 포획되고 있다. 일반적인 YBCO계 고온초전도체의 경우 211 inclusions의 형상은 원형상을 보이고 있으나  $(Nd/Y)1.8$  고온초전도체의 경우 원형상을 포함해 irregular한 형상을 보이고 있었으며 그 크기 또한 YBCO계 고온초전도체보다 다소 큰 수  $\mu m$  이상의 크기로 관측되었다. 산소확산처

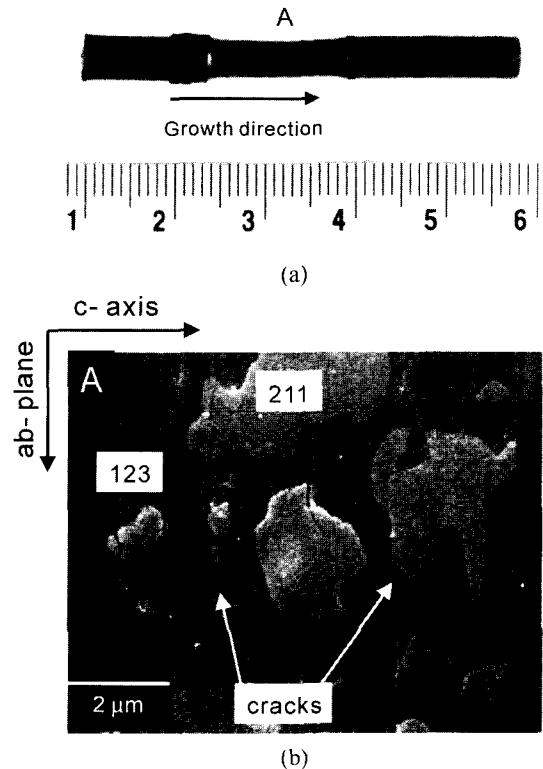
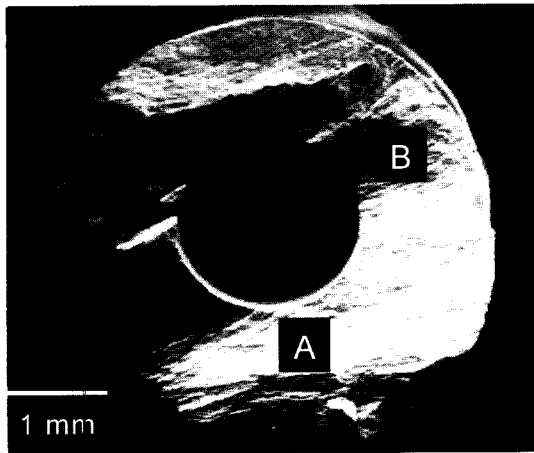
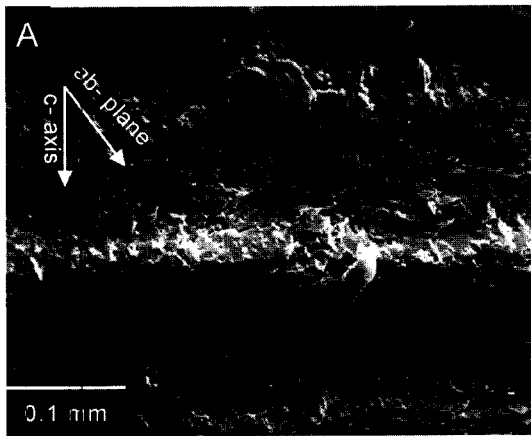


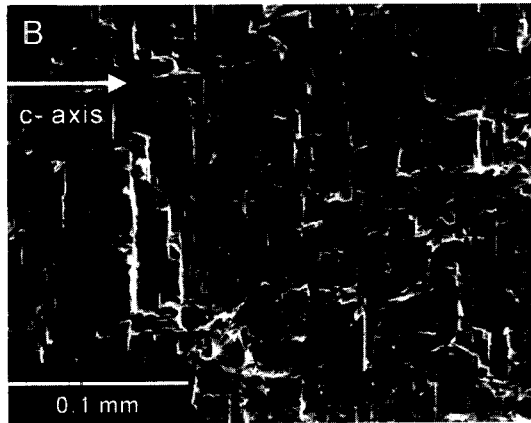
Fig. 2. Photograph and SEM micrograph of the as-grown  $(Nd/Y)1.8$  crystal.



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. SEM micrographs of the cross sectional views of the as-grown (Nd/Y)1.8 crystal : (a) lateral cross section and (b), (c) are along the ab-plane, c axis, respectively.

리 이후에는 초전도체 내부 123 matrix 내에 tetragonal phase로부터 orthorhombic phase로의 전이에 따르는 전형적인 수지형(c-축에 수직인 방향으로)의 crack(plate boundary)들이 나타나고 있었으며 이러한 crack들의 origin은 211 inclusions으로부터 발생되어 전파되고 있는 모습을 보여주고 있다. Fig. 3(a)는 부유대역용융성장



Fig. 4. TEM bright field image of the as-grown (Nd/Y)1.8 crystal showing 211 inclusions and twin boundaries.

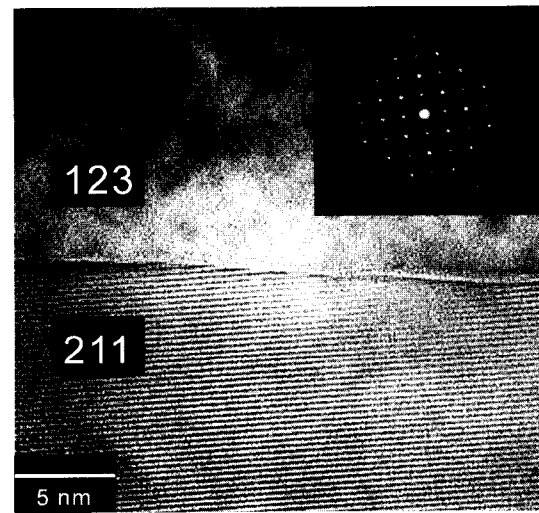


Fig. 5. HR-TEM image and SAED pattern of the as-grown (Nd/Y)1.8 crystal.

로를 이용해 용융성장된 (Nd/Y)1.8 용융체의 단면모습을 보여주고 있으며 Fig. 3(b)는 Fig. 3(a)에 보여준 단면의 A부분을 나타낸 것이다. 용융성장된 (Nd/Y)1.8 용융체의 판상 형상인 ab 면을 따라 일방향으로 균질하게 성장되고 있는 모습을 보여주고 있다. Fig. 3(c)는 Fig. 3(a)의 B부분을 나타낸 것으로 용융성장된 (Nd/Y)1.8 용융체의 c-축의 모습을 보여주고 있다. c-축에 수직인 방향으로 수지형상의 crack 모습이 시편 전체적으로 균질하게 성장되고 있는 모습이 관찰되고 있다. Fig. 4는 산소화공정을 거친 (Nd/Y) 고온초전도체의 ab 면상의 211 inclusions의 TEM 모습으로 ab 면상에 211 inclusions을 중심으로 쌍정(twin)이 성장되고 있는 모습이 관측되고 있다. 일반적으로 용융성장법으로 제조된 벌크형 YBCO계 고온초전도체의 경우 123 matrix 내에 twin boundary, dislocation, stacking faults와 같은 비초전도상의 결함들을 포함하게 되며 이러한 결함들이 생성되는 원인은

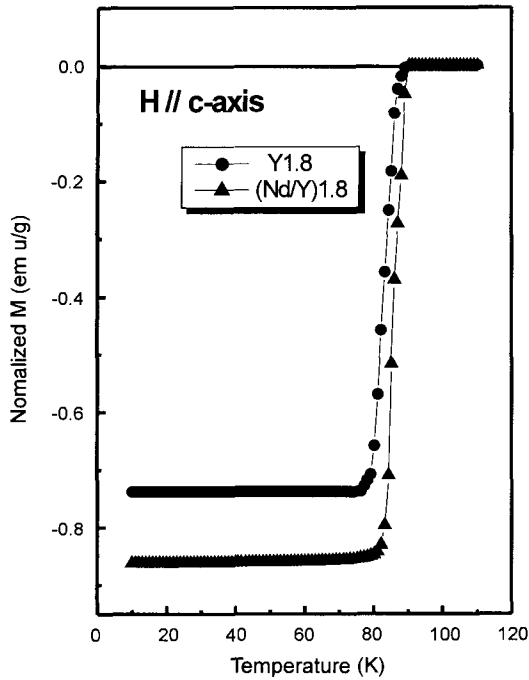


Fig. 6. Temperature dependence of magnetization of the as-grown (Nd/Y)1.8 crystal.

123 matrix와 211 inclusions 사이의 열팽창계수 차이에 기인한다고 볼 수 있다[8]. 또한 이러한 결함들은 123 matrix와 211 inclusions의 계면에서 생성되어 ab 면상의 [100]과 [010] 방향을 따라 결정 전체적으로 전파되게 된다. 이러한 ab 면상에 생성되고 있는 쌍정은 211 inclusions과 함께 123 matrix 내에서 flux pinning site로 작용해 최종적인 초전도물성에 긍정적인 영향을 미칠 것으로 예상된다[9]. Fig. 5는 초전도상인 123 matrix와 비초전도상인 211 inclusions의 경계면을 HR-TEM으로 나타낸 모습과 123 matrix의 SAED(selected-area electron diffraction) 패턴 모습을 보여주고 있다. HR-TEM에 의한 관측결과 경계면에는 결정 결함이 없는 깨끗한 모습을 보이고 있었으며 SAED 패턴 결과 또한 거의 단결정급으로 성장된 모습을 관측할 수 있었다. 이러한 123/211의 깨끗한 계면과 단결정급 결정으로 성장된(Nd/Y)1.8 고온초전도체는 최적의 용융성장공정(hot zone 온도, 성장속도 및 온도구배)에 기인하는 것으로 볼 수 있으며 초전도특성을 향상시키는 결과를 가져올 것으로 예상된다. Fig. 6은 부유대역용융성장법으로 얻어진(Nd/Y)1.8 고온초전도체의 초전도특성을 평가해 본 것으로 임계온도와 자화율(magnetization)과의 관계를 보여 주고 있다. 초전도 시편의 임계온도 특성평가는 c-축상에 평행하게 10(Oe)의 자기장을 인가하면서 zero field cooling 상태에서 측정하였다. 임계온도 특성 결과 약 90 K의 온도에서 onset  $T_c$ (K)가 시작되어 77 K 이상에서 saturation되는 결과를 보이고 있으며 같은 방법으로 용융성장된

Y1.8 고온초전도체와 비교해 다소 우수한 결과를 보이고 있다. 이 같은 결과는 용융성장되는 과정에서 Y site로의 Nd가 치환되는 것에 기인한다고 볼 수 있다[10].

#### 4. 결 론

YBCO계 고온초전도체에 희토류 원소인 Nd를 치환한 구조인(Nd/Y)1.8 고온초전도체를 합성하여 고무몰드를 이용해 원통형 길이모양으로 성형하였다. (Nd/Y)1.8 성형체는 부유대역용융성장법을 이용해 1090°C의 hot zone 온도에서 시간당 3 mm의 성장속도로 일방향 용융 성장되었다. 용융성장된 (Nd/Y)1.8 고온초전도체의 SEM 미세구조 관찰결과 irregular한 211 inclusions의 모습이 123 matrix 내에 균일하게 분포되어 있으며 TEM에 의한 미세구조 관찰결과 211 inclusions을 중심으로 쌍정의 모습을 확인할 수 있었다. 또한 HR-TEM 관찰결과 123 matrix와 211 inclusions의 계면의 모습이 깨끗하였으며 123 matrix의 SAED 패턴결과 거의 단결정급으로 성장되고 있음이 확인되었다. 초전도특성으로서는 90 K 이상의 임계온도를 나타내었으며 YBCO계 고온초전도체 보다 우수한 초전도특성을 보였다. 이 같은 결과는 향후 전개될 벌크 및 선재형 고온초전도체제조에 응용이 가능하리라 예상된다.

#### 참 고 문 헌

- [1] S.I. Yoo, N. Sakai, H. Takaichi and M. Murakami, "Melt processing for obtaining NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> superconductors with high T<sub>c</sub> and large J<sub>c</sub>", Appl. Phys. Lett. 65 (1994) 633.
- [2] M. Murakami, N. Sakai, T. Higuchi and S. I. Yoo, "Melt-processed light rare earth element-Ba-Cu-O", Supercond. Sci. Technol. 9 (1996) 1015.
- [3] M. Nakamura, C. Krauns and Y. Shiohara, "Fabrication of Single Crystal of SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> by the Modified Top-Seeded Solution Growth Method in Low Oxygen Partial Pressure Atmosphere", Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) 6031.
- [4] S. Jin, T. Tiefel, R. Sherwood, R. van Dover, M. Davis, G. Kammlott and R. Fastnacht, "High critical current in Y-Ba-Cu-O superconductors", Appl. Phys. Lett. 52 (1988) 2074.
- [5] P. McGinn, W. Chen, N. Zhu, M. Lanagan and U. Balachandran, "Microstructure and critical current density of zone melt textured YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>", Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 1455.
- [6] S.J. Kim and H.G. Kim, "Effects of 211 inclusions on zone melt-textured (RE/Y)-Ba-Cu-O superconductors", Physica C 338 (2000) 110.
- [7] D. Shi, H. Krishnan, J.M. Hong and D. Miller, "Transport critical current density and microstructure in ex-

- truded  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  wires processed by zone melting”, *J. Appl. Phys.* 68 (1990) 228.
- [ 8 ] S.J. Kim, K.W. Lee and H.G. Kim, “Characterization and superconducting properties of (Sm/Y)-Ba-Cu-O composite oxides by top-seeded melt growth in air”, *J. Crystal Growth* 204 (1999) 78.
- [ 9 ] J.W. Cochrane, P.A. Miles, G.J. Russell, G. Foran and D.J. Cookson, “Electron microprobe analysis and synchrotron diffraction study of crystalline  $(\text{Nd}_{0.5}\text{Y}_{0.5})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ”, *Physica C* 277 (1997) 213.
- [10] P. Schatzle, W. Bieger, U. Wiesner, P. Verges and G. Krabbes, “Melt processing of (Nd, Y)BaCuO and (Sm, Y)BaCuO composites”, *Supercond. Sci. Technol.* 9 (1996) 869.