

REBa₂Cu₃O_{7-x} (RE=Nd, Gd, Dy) 초전도체의 열처리에 따른 상변태와 미세구조

Phase Transformation and Misconstruct of REBa₂Cu₃O_{7-x} (RE=Nd, Gd, Dy) Superconductor during Heat treatment

오용택*, 한용희**, 한병성***, 한상철****, 성태현****, 홍광준****, 신동찬*****

(Yong Taeg O*, Yong Hee Han**, Byoung Sung Han***, Sang Chul Han****, Tae Hyun Sung****, Kwang Joon Hong****, and Dong Chan Shin*****)

Abstract

This study investigated the phase transformation of the REBa₂Cu₃O_{7-x} (RE=Nd, Gd, Dy) superconductor, and CCT (Continuous-Cooling-Transformation) along with the TTT (Time-Temperature-Transformation) diagrams are suggested according to the isothermal and continuous cooling heat-treatments. The peritectic temperature of the 123 phases decreased approximately 30°C when the ionic radius of the rare-earth elements was reduced. The optimum cooling rate where BC and Cu-free phases do not exist was 0.001°C/s. At this cooling rate, the 123 phase grew with a c-axis perpendicular to the surface and had a well-distributed 211 phase. When the oxygen partial pressure was reduced during isothermal heat-treatment, the formation temperature of the 211 phase decreased. In addition, the formation temperature of the 123 phases decreased from 1000°C (Nd-123) to 925°C (Gd-123), and finally 875°C (Dy-123) according to the decrease in the ionic radius of the rare-earth elements. Compared to Nd-123, Gd- and Dy-123 had a better texture with a well-distributed 211 phase.

Key Words : REBa₂Cu₃O_{7-x} (RE=Nd, Gd, Dy) superconductor, Second phases, CCT, TTT diagram

1. 서론

초전도체는 에너지, 전력산업, 의료산업, 환경산업, 반도체산업, 교통수송분야 등 다양한 분야에

응용이 가능하다. 그 중에서 에너지 저장장치로 응용되는 flywheel은 고자장에서 높은 임계전류 밀도를 가지는 초전도체가 요구된다. 기존의 YBa₂Cu₃O_{7-x} (Y-123)계 초전도체는 고자장하에서 높은 임계전류밀도를 가지며, Bi계는 고자장하에서 낮은 임계전류밀도를 지나 제조가 어렵다는 단점을 가지고 있다. 고자장 하에서 높은 임계전류밀도를 가지면서 제조가 쉬운 물질로는 NdBa₂Cu₃O_{7-x} (Nd-123) 초전도체가 있다[1-8]. Nd-123계 초전도체는 Y-123계와 같은 결정구조를 가지며, 공기 중에서 넓은 상 안정영역을 가지고 있다[9-13]. 또한 낮은 산소분압에서 stoichiometry를 만족하는 초전도체를 쉽게 얻을 수 있다. 그러나 낮은 산소분압

*: 조선대학교 에너지자원기술연구소

** : 한국전력공사 인천지사

*** : 전북대학교 전자정보공학부

**** : 한전전력연구원 신에너지 그룹

***** : 조선대학교 물리화학부

***** : 조선대학교 신소재공학과

(광주시 동구 서석동 357,

Fax : 062-232-2474

Corresponding Author : deshini@mail.chosun.ac.kr)

2003년 7월 21일 접수, 2003년 8월 13일 1차 심사완료,

2003년 8월 26일 최종 심사완료

에서 제조할 경우 성장계면에서 산소 확산의 문제로 인한 큰 단결정 제조가 어렵다는 단점을 가진다.

최근 경희토류 원소 (LRE=Nd, Eu, Gd, Dy)를 혼합한 $\text{LREBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (LRE-123)가 기존의 Nd-123나 Y-123 초전도체보다 높은 임계전류밀도를 갖는다는 것이 밝혀졌다[14-15]. 또한 LRE-123계는 벌크의 기계적 특성을 향상시키기 위한 Ag 입자의 분산이 Y-123계 보다 훨씬 용이한 장점이 가지고 있어 앞으로 Y-123계를 대체할 것으로 예상된다. 따라서 경희토류 원소를 혼합하여 초전도체 단결정을 제조하기 위해서는 먼저 단일 RE-123 (RE=Nd, Gd, Dy)계의 기초연구로서 열처리방법과 분위기 변화에 따른 상변화에 대한 연구가 필요하다.

따라서 본 연구에서는 Nd, Gd, Dy 등 세종류의 RE-123계 초전도체의 열처리 방법과 분위기에 따른 상변화에 대해 고찰하였다. 각각 연속냉각과 등온열처리를 통하여 CCT (Continuous-Cooling-Transformation)와 TTT (Time-Temperature-Transformation) 상태도를 제시하였고, 초전도 특성과 미세구조에 대해서도 고찰하였다.

2. 실험 방법

초전도체를 제조하기 위한 출발원료로서는 고순도 Nd_2O_3 , Gd_2O_3 , Dy_2O_3 , BaCO_3 , CuO 를 사용하였다. 초전도체의 합성은 $\text{RE}_2\text{O}_3:\text{BaO}:\text{CuO}=1:2:3$ (RE=Nd, Gd, Dy)의 몰비가 되도록 정량한 후 폴리 에틸렌 용기에 넣고 24시간 습식혼합을 행하여 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리는 120°C 의 건조로에서 12시간 건조한 후 유발 중에서 분쇄하였다.

준비된 분말은 하소온도와 연속냉각과정 중 용융온도 및 등온열처리 온도를 결정하기 위하여 시차열분석기 (DTA, DTA-TA 1600)를 이용하여 승온속도 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 1300°C 까지 가열하였다. 하소는 BaCO_3 중의 CO_2 의 분해온도인 880°C 에서 6시간 동안 2회 하소하여 성형체를 제조하였다. 시편은 하중 $2\text{ kg}/\text{cm}^3$ 을 가하여 직경 10 mm, 두께 5 mm의 원통형의 시편을 제조하였다.

산소분압에 따른 상변화를 고찰하기 위하여 산소, 공기, Ar 등으로 열처리 분위기를 변화하였다. 연속냉각 열처리 조건은 DTA 결과로부터 도출된 포정온도에서 20분간 유지한 후 실온까지 냉각속도를 $1-0.001^\circ\text{C}/\text{s}$ 로 변화시켰다. 등온 열처리에

는 800°C 에서 포정온도보다 100°C 높은 온도까지 25°C 간격으로 온도를 변화시키고, 열처리시간은 10^2-10^5 초까지 변화하였다.

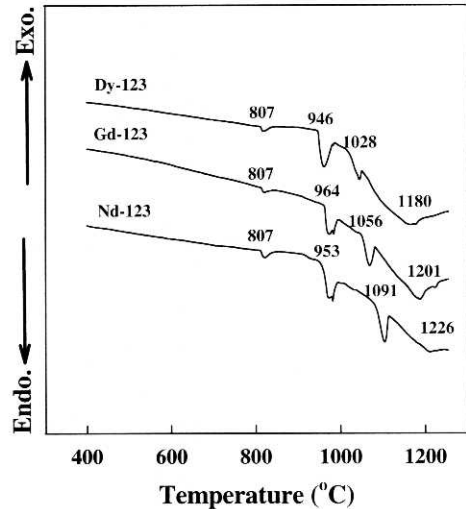


그림 1. 880°C 에서 6시간 하소한 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (RE=Nd, Gd, Dy) 시편에 대한 DTA곡선.

Fig. 1. DTA curves for the $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (RE=Nd, Gd, Dy) specimens calcined at 880°C for 6h.

열처리가 끝난 시편의 결정상의 검토는 X선회절 (XRD: Rigaku D-Max III A)을 통하여 조사하였다. 미세조직 관찰은 50 vol.% 에틸알콜과 50 vol.% 증류수를 혼합한 용액 중에 1% 염산을 첨가한 에칭용액 중에서 에칭한 후 광학현미경과 전자현미경 (FE-SEM: Hitachi S-4700)으로 관찰하였고, EDX로 상분석을 행하였다. 초전도 특성의 평가를 위하여 PPMS (Quantum Design 6000)를 이용하여 20K의 헬륨액체 중에서 자기이력 특성을 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

시편의 온도에 따른 상변화를 결정하기 위하여 880°C 에서 6시간에 걸쳐 2회 하소한 분말을 DTA에 의하여 시차열분석을 행하였다. 그림 1은 RE-123 (RE=Nd, Gd, Dy)계 조성에 대한 시차열분석 측정결과를 나타낸다. 모든 조성에서는 4개의

흡열피크가 관찰되었다. 각 조성에서 관찰된 I의 흡열피크는 Ba-Cu-O와 RE-Ba-Cu-O (RE=Nd, Gd, Dy)의 고상반응과 BaCO₃의 CO₂ 분해반응에 의한 것이며, II 이상의 온도에서는 RE-123 초전도상과 액상이 공존하는 영역이며, III 이상의 온도에서는 RE₂BaCuO₅ (RE-211)상과 액상이 공존하며, IV는 완전한 용융에 의한 흡열피크이다.

희토류 원소의 이온 반경의 크기가 Nd (1.11 Å) > Gd (1.05 Å) > Dy (1.03 Å) 순으로 작은 원소로 치환함에 따라 염기도가 0.97, 0.96 및 0.95로 작아지고, 분자량이 커짐에 따라 211상과 액상이 공존하는 포징온도 (III)는 1091°C, 1056°C 및 1028°C로 약 30°C 정도씩 낮아진다. 따라서 이후의 연속냉각과 등온열처리시의 최초 포징온도이상에서의 유지온도는 DTA의 결과를 바탕으로 사용되는 희토류 원소마다 차이를 두었다.

3.1 연속냉각과정 중의 상변화

그림 2는 RE-123 (RE=Nd, Gd, Dy)계의 조성을 대기 및 Ar 분위기 중에서 20분간 용융한 초전도체를 냉각속도를 1~0.001°C/s로 변화시키 열처리한 초전도 시편의 XRD 측정 결과를 도시하였다. 각 그림에서 위쪽 3개의 X-ray 패턴은 Ar 분위기 아

래쪽 3개는 대기 분위기에서의 결과를 나타낸다. Nd계를 대기분위기 중에서 냉각속도를 1°C/s로 냉각시켜 열처리한 시편에서는 Nd-211상과 냉각과정 중에서 포징반응에 의해 석출된 Nd-123상 외에 BC (BaCu₂O₂)상과 Cu-free상의 결정상이 존재하였다. Nd-123상은 냉각속도가 0.05°C/s까지는 결정상이 무질서하게 증가함으로 인하여 (013)면이 증가하다가 냉각속도가 더 작은 0.001°C/s에 가까울수록 평형모양인 c축으로 결정성장이 일어나서 (003)면과 (006)면의 강도가 증가하고 (013)면의 강도가 감소하면서 BC (BaCu₂O₂)상과 Cu-free상은 존재하지 않았다. Gd계와 Dy계의 강도변화도 Nd계와 같은 경향을 나타내었다.

또한 모든 계에서 대기 중에서보다 Ar 분위기 중에서 냉각속도에 따라 열처리한 시편에서는 RE-123상의 상대적 강도가 낮게 나타났고, RE-211상의 상대적 강도는 높게 나타났다. 또한 RE-211상은 냉각속도에 관계없이 각 조성에 대해서 거의 일정한 강도를 나타냈으며, 희토류 원소의 이온반경이 작을수록 RE-123상의 상대적 강도는 높게 나타났다. RE-123상의 형성반응은 포징반응이므로 RE-211상에 존재하는 희토류 이온이 고상인 RE-123상을 빠져나가고 액상이 RE-123상을

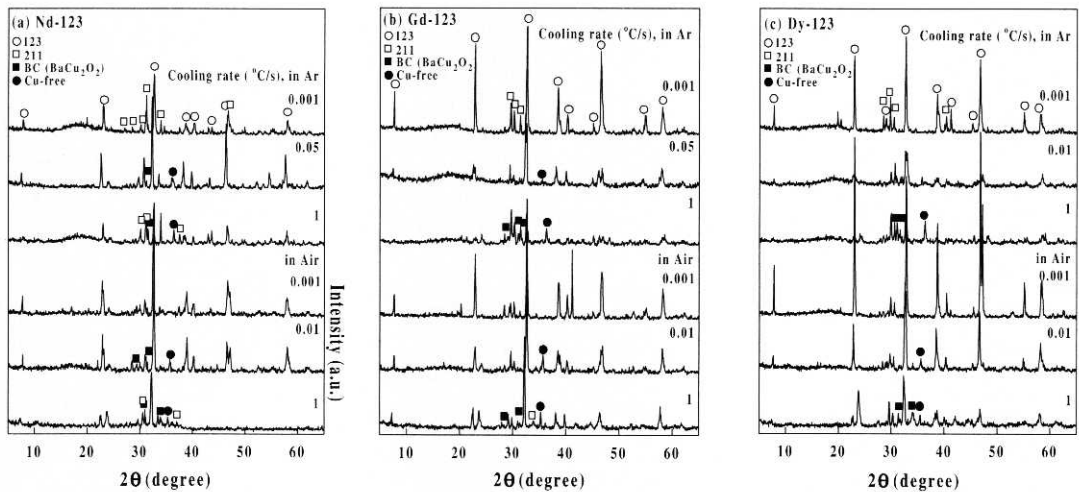


그림 2. 대기 및 Ar 분위기 중에서 연속냉각에 의해 열처리한 REBa₂Cu₃O_{7-x} (RE=Nd, Gd, Dy) 시편의 XRD 패턴.

Fig. 2. XRD patterns of the REBa₂Cu₃O_{7-x} (RE=Nd, Gd, Dy) specimens heat-treated under continuous cooling in air and Ar atmospheres.

확산에 들어가야만 성장이 일어날 수 있다. 이때 반응속도를 결정하는 것은 RE-211내에 있는 희토류 원소의 확산일 것이다. 희토류 원소의 이온반경이 작을수록 확산에 필요한 활성화 에너지가 작아지기 때문에 상변화가 촉진될 수 있다고 사료된다.

BC 및 Cu-free상은 냉각속도가 낮아짐에 따라 Nd계의 경우는 0.05°C/s까지는 조금 증가하다가 냉각속도가 가장 느린 경우에는 존재하지 않았다. 그리고 Gd계의 경우에는 0.01°C/s에서, Dy계의 경우에는 0.1°C/s의 냉각속도에서 가장 높은 상대적 강도를 나타내었고, 그보다 냉각속도가 늦어질수록 감소하였다. 또한 BC와 Cu-free상의 감소와 함께 RE-123상의 무질서한 성장보다는 c축으로 결정상이 성장하기 때문에 (003)면과 (006)면이 증가하는 것이 확인되었다.

그림 3은 희토류 원소를 이온반경이 다른 원소로 치환한 RE-123 (RE=Nd, Gd, Dy)계 초전도체에 대한 CCT 상태도이다. 1°C/s의 냉각속도에서는 RE-123 > RE-211 > Cu-free > BC의 순서로 상형성이 이루어졌고 0.01°C/s에서는 RE-123 > RE-211 = Cu-free = BC와 같은 경향을 나타내었다. 냉각속도가 가장 느린 0.001°C/s의 경우에는 BC 및 Cu-free상이 존재하지 않았으며 RE-123상이 가장 잘 형성되었다. 이와 같은 CCT 상태도에 의해 희토류 원소를 치환한 계의 연속냉각과정에 따른 RE-123상, RE-211 및 제2상의 석출조건을 알 수 있다.

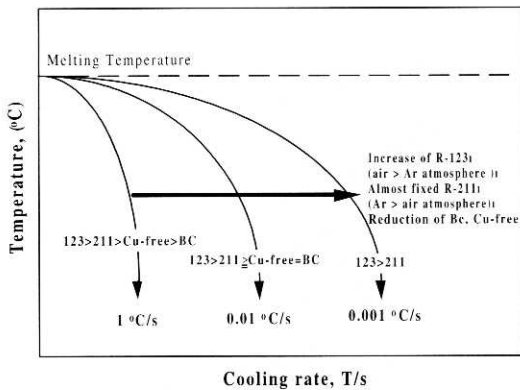


그림 3. REBa₂Cu₃O_{7-x} (Nd, Gd, Dy)의 조성에 대한 응고과정에 따른 CCT 상태도.

Fig. 3. CCT diagram in the solidification of REBa₂Cu₃O_{7-x} (Nd, Gd, Dy) melt.

그림 4는 RE-123계의 시편을 대기와 Ar분위기 중에서 0.01°C/s 및 0.001°C/s로 연속 냉각시킨 초전도 시편의 미세조직 사진이다. 각 조성을 대기 중에서 0.01°C/s의 속도로 냉각시킨 시편에서는 RE-123상 내에 RE-211상이 존재하며, BC와 Cu-free상은 RE-123의 결정립계에 존재하는 것이 전자현미경 관찰과 EDX 분석결과에 의해 확인되었다. 또한 0.001°C/s에서는 모든 조성에서 RE-123상 내에 균일하게 RE-211상이 분포되어 있으며 제2상은 발견되지 않았다. 그러나 Ar분위기 중에서 제조한 시편에서는 냉각속도가 느리짐에 따라 RE-211상이 성장하였으며 특히 0.001°C/s 냉각속도에서는 Dy-211상이 다른 조성의 RE-211보다 크게 성장하였다. 모든 분위기에서 Nd계에 비교하여 Gd나 Dy계의 경우가 RE-123상 내에 RE-211상이 작은 입자크기를 갖은 결정상으로 분포되어 있는 것을 알 수 있다.

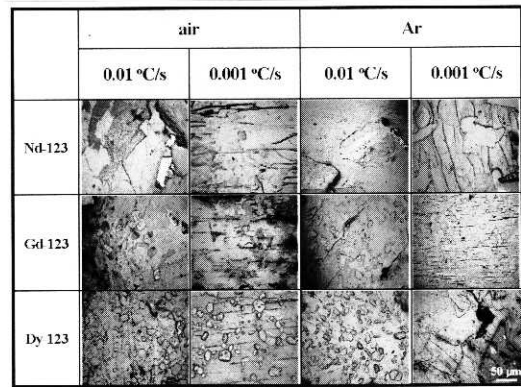


그림 4. 0.01°C/s 및 0.001°C/s의 냉각속도에 의해 열처리된 REBa₂Cu₃O_{7-x} (RE=Nd, Gd, Dy) 시편의 광학사진.

Fig. 4. Optical micrographs of REBa₂Cu₃O_{7-x} (RE=Nd, Gd, Dy) specimens continuously cooled with cooling rate of 0.01°C/s and 0.001°C/s.

3.2 등온열처리과정 중의 상변화

그림 5는 RE-123 (RE=Nd, Gd, Dy)계의 조성을 각각 산소, 대기, Ar 분위기 중에서 10⁵ s 동안 등온 열처리한 시편의 XRD패턴을 나타낸다. 그림 5(a)는 Nd계의 결과로서 산소 분위기에서는 1100°C 이하에서 Nd-123 단일상만이 존재하였고, 그 이상

의 온도에서는 Nd-123상과 Nd-211상이 공존하였다. 대기 분위기에서는 산소분위기에서 열처리한 것보다 25°C, Ar 분위기에서는 75°C 정도 저온 쪽에서 Nd-123상만이 존재하였다. 그 이상의 온도에서는 산소분위기와 동일하게 Nd-211상이 공존하였다. 그림 5 (b)의 Gd계에서는 산소분위기에서 1025°C 이하의 온도에서 Gd-123 단일상만이 존재하였

고, 그 외의 분위기에서는 산소분압에 따라 Nd계와 동일한 온도간격으로 Gd-123상이 형성되었다. 그리고 그 이상의 온도에서는 Nd와 같이 Gd-211상이 공존하였다. 그림 5 (c)의 Dy계의 경우도 산소분위기에서 975°C 이하에서 Dy-123 단일상만이 공존하였고, 그 외의 분위기에서는 산소분압에 따른 Nd나 Gd계와 같은 경향을 나타내었다.

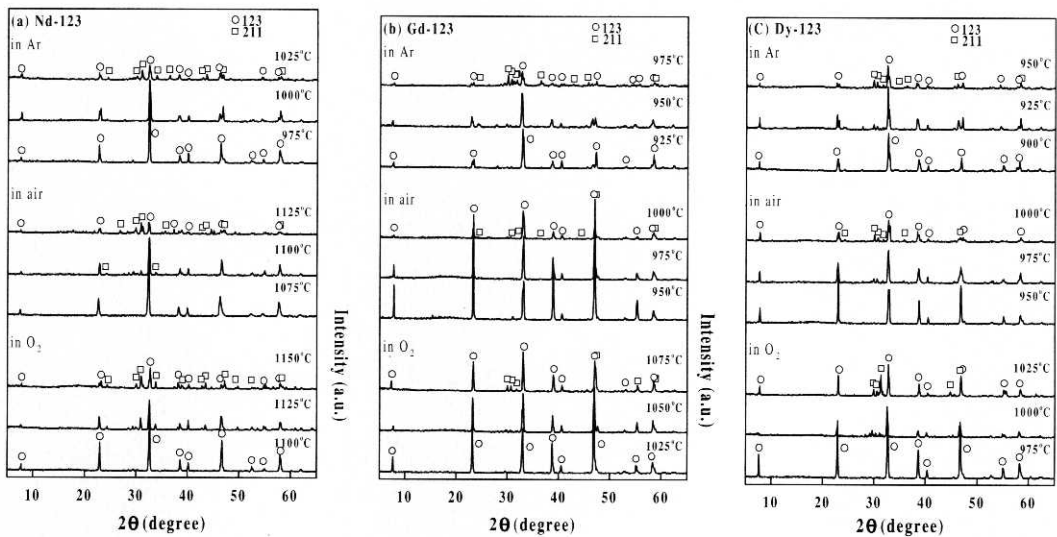


그림 5. 산소, 대기 및 Ar 분위기 중에서 등온 열처리한 $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ (RE=Nd, Gd, Dy) 시편의 XRD 패턴.

Fig. 5. XRD patterns of $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ (RE=Nd, Gd, Dy) specimens isothermally heat-treated in O_2 , air, and Ar atmospheres.

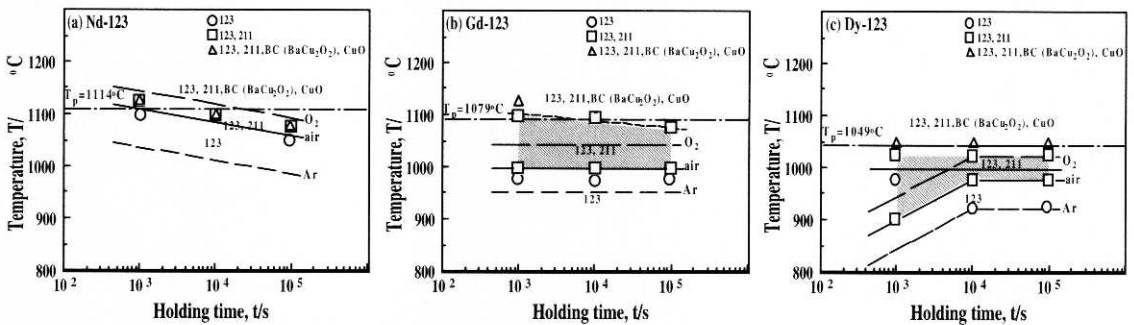


그림 6. $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ (RE=Nd, Gd, Dy)시편의 TTT 상태도.

Fig. 6. TTT diagram of $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ (Nd, Gd, Dy) specimens.

따라서 이상의 결과로부터 희토류 원소의 이온 반경이 작은 원소로 치환함에 따라 RE-123 단일상만이 존재하는 온도는 다르나 산소분위기에서부터 산소분압이 낮아짐에 따라 대기분위기에서는 25°C 정도, Ar 분위기에서는 75°C로 낮아짐을 알 수 있었다. 그리고 그 이상의 온도에서는 RE-211상의 영역이 확인되었다. 또한 산소분위기에서 RE-123 단일상이 석출되는 온도는 Nd계에서는 1100°C, Gd계에서는 1025°C 및 Dy계에서는 975°C로 나타났다.

그림 6은 희토류 원소를 이온반경이 다른 원소로 치환한 RE-123계의 TTT 상태를 나타낸다. 점선은 Ar, 실선은 대기, 긴 점선은 산소분위기 중에서 각각 RE-123 단일상 영역을 나타낸다. 산소분압이 낮아지고 희토류 원소의 이온반경이 작아질수록 RE-123상이 석출되는 온도는 저온 쪽으로 이동하였다. RE-211상의 석출되는 영역 또한 RE-123상과 마찬가지로 저온 쪽으로 이동하였다(그림 중의 사선으로 빗금친 부분은 대기 중에서 열처리한 경우로 RE-211상이 관찰된 영역임). BC 및 Cu-free상의 석출영역은 모든 조성에서 포정온도보다 50°C 낮은 온도에서부터 나타났다.

그림 7은 그림 5의 XRD 결과에서 보여준 것과 동일한 시편의 미세조직 사진을 나타낸다. Nd계의 경우는 Nd-123상만이 존재하기 시작하는 1100°C에서는 직사각형 모양의 단면형상을 보여준다. Nd-211상이 존재하는 1125°C에서는 결정모양이 정사각형에 가깝게 변화하였다. 결정립의 크기는 모든 조건에서 50-100 μm 정도로 입자성장이 잘 일어나지 못하였다. Gd와 Dy계의 경우는 RE-123상만이 존재하는 온도보다 25°C 높은 온도에서는 입자성장이 촉진되어 수백 μm 이상의 결정립이 형성되었다. 또한 산소와 대기분위기에서 열처리된 Gd와 Dy계 시편들에서는 일방향으로 형성된 크랙(crack)이 쉽게 관찰되고, 이는 방향성 성장이 일어났음을 보여주는 증거이다. 대기분위기에서 열처리한 경우 Gd는 1025°C, Dy계는 1000°C에서 작은 크기의 RE-211상이 결정립내에 고르게 분포하면서 RE-123결정립이 1 mm 이상 되는 이상적인 미세조직이 얻어졌다. 이와 같은 미세조직 관찰을 통하여 flywheel 응용을 위한 단결정 제조시 각각의 열처리 분위기와 희토류 원소에 따른 RE-123상과 RE-211상의 상변화 경향을 예상할 수 있다.

그림 8은 대기 분위기에서 등온열처리한 시편에 대한 자기이력 곡선을 보여준다. Nd-123계에서는 XRD결과와 미세 조직관찰 결과 RE-211상이 거의

확인되지 않는 1050°C에서 가장 좋은 특성을 나타내었다. 그러나 Gd나 Dy계에서는 RE-123상이 크게 성장하고 RE-211상이 결정상 크기가 작은 온도 즉, 1025°C와 1000°C에서 가장 좋은 특성을 얻

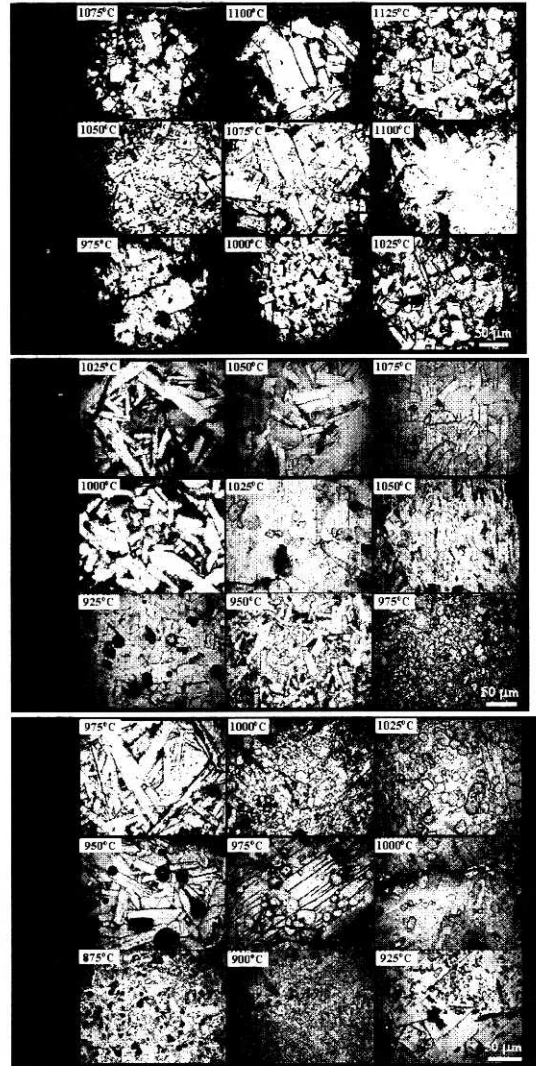


그림 7. 산소, 대기 및 Ar 분위기 중에서 등온 열처리한 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (RE=Nd, Gd, Dy) 시편의 광학사진.

Fig. 7. Optical micrographs of $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (RE=Nd, Gd, Dy) specimens isothermally heat-treated in O_2 , air, and Ar atmospheres.

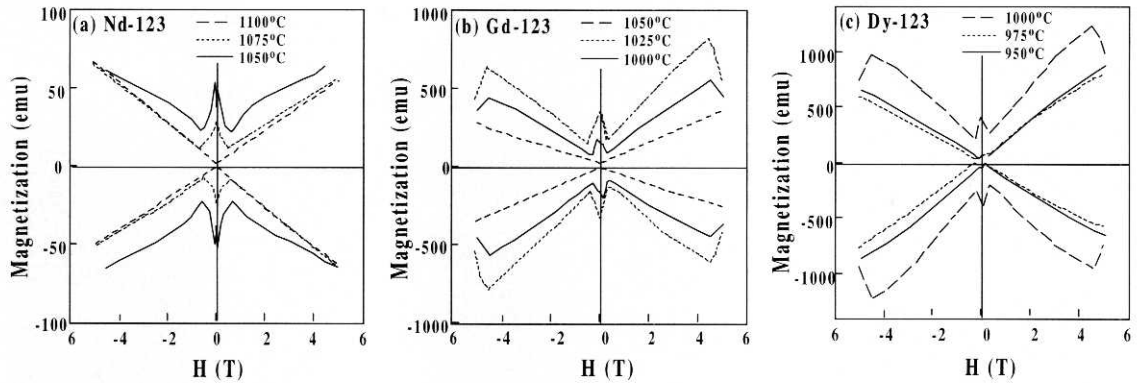


그림 8. 대기 분위기 중에서 등온 열처리한 $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ (RE=Nd, Gd, Dy) 시편의 자기이력 곡선. 모든 측정은 20K에서 이루어졌다.

Fig. 8. Magnetic hysteresis curves of $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ (RE=Nd, Gd, Dy) specimens isothermally heat-treated in air atmosphere. All the measurements were done at 20K.

을 수 있었다. 희토류 원소의 이온 반경이 작은 원소로 치환함에 따라 이온반경이 작아질수록 우수한 자기적 특성을 얻을 수 있었다. 이러한 경향은 앞의 X-ray와 미세조직 사진의 결과와도 잘 일치한다. 따라서 LRE-123와 같이 희토류 원소가 복합적으로 첨가된 초전도체의 제조시 Gd나 Dy가 많이 첨가된 조성이 우수한 초전도 특성을 가질 것으로 예상할 수 있다. 실제 Muralidhar [16] 등의 연구결과에서도 이유는 밝히지 않았지만 Gd가 많이 함유한 조성에서 높은 J_c 를 얻었다고 보고하고 있다.

4. 결론

희토류 원소 Nd, Gd 및 Dy의 치환과 열처리 분위기에 따라 RE-123계의 상변화를 고찰하였다. 연속냉각과정에서는 가장 느린 $0.001^\circ\text{C}/\text{s}$ 에서 BC와 Cu-free 상이 존재하지 않고 RE-123상이 방향성 성장을 하고 RE-211상이 균일하게 분포한 미세조직을 얻을 수 있었다. 등온열처리과정에서는 산소분압이 낮아지고 희토류 원소의 이온반경이 작아짐에 따라서 상변화 온도는 낮아졌다. 두 가지 실험을 통하여 작성된 CCT와 TTT 상태도는 각각의 RE-123와 최근 많은 연구가 이루어지고 있는 LRE-123의 열처리 시에 기본적인 자료로 사용될 수 있다.

미세조직과 PPMS 측정 결과에 따르면 Nd계보다는 Gd나 Dy계의 경우가 더 큰 결정립을 가지며 일방향 성장된 조직을 얻을 수 있었고 우수한 자기적 특성을 가짐을 알 수 있었다. 따라서, 경희토류 원소를 혼합한 LRE-123계의 조성을 결정할 때에도 Nd에 비해서 Gd나 Dy가 많이 들어간 조성이 유리한 특성을 가질 것으로 예상된다. 공기 중에서 열처리한 RE-123가 특정온도에서 결정립 성장이 촉진되는 입자성장 양상이 일어났고 자기적 특성도 우수하였다. 초전도 자석을 응용하는 flywheel 등에서는 단결정의 형상을 가지는 RE-123 초전도체가 필요하므로 위의 특이한 입자성장 양상은 중요한 의미를 가진다. 희토류 원소 치환과 분위기에 따른 입자성장 양상에 대해서는 기초적인 연구가 추가적으로 필요하다고 사료된다.

감사의 글

이 논문은 2002년도 에너지기술학술진흥의 지원 (2002-S-0102)에 의해서 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] 오용택, 신동찬, 구재본, 이인환, 한상철, 성태현, "Bi₂Sr₂Ca₂₂Cu₃O_x 계에서 초전도상과

- Bi-free상의 핵생성과 성장”, 전기전자재료학회논문지, 16권 4호, p. 343, 2003.
- [2] M. Murakami, S. I. Yoo, T. Higuchi, N. Sakai, J. Wertz, N. Koshizuka, and S. Tanaka, "Flux pinning in melt-grown $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ Superconductors", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 33, p. L715, 1994.
- [3] S. I. Yoo, N. Sakai, T. Higuchi, 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, p. 633, 1994.
- [4] S. I. Yoo, M. Murakami, N. Sakai, T. Higuchi, and S. Tanaka, "Enhanced T_C and strong flux pinning in melt-processed $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ superconductors", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 33, p. L1000, 1994.
- [5] T. Egi, J. G. Wen, K. Kuroda, H. Unoki, and N. Koshizuka, "High critical-current density of $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 67, p. 2406, 1995.
- [6] M. Murakami, S. I. Yoo, T. Higuchi, N. Sakai, M. Watahiki, N. Koshizuka, and S. Tanaka, "A new type of pinning center in melt grown Nd123 and Sm123 ", *Physica C*, Vol. 235-240, p. 2781, 1994.
- [7] Z. Fan, D. Soh, P. Si, Y. Li, and B. Lim, "Heat treatment condition for preparing $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ superconductors", *Proc. 2001 Summer Conf. KIEEME*, p. 642, 2001.
- [8] D. Soh, Z. Fan, H. Kim, W. Gao, and T. Kim, "Preparation of zone-meltinged NdBaCuO under low oxygen pressure", *Proc. 2001 Autumn Conf. KIEEME*, p. 85, 2001.
- [9] M. Nakamura, H. Kutami, and Y. Shiohara, "Fabrication of $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals by the top-seeded solution-growth method in 1%, 21%, and 100% oxygen partial pressure atmosphere", *Physica C*, Vol. 260, p. 297, 1996.
- [10] M. Nakanura, C. Krauns, and Y. Shiohara, "Oxygen partial pressure dependence of the yttrium solubility in Y-Ba-Cu-O solution", *J. Mater. Res.*, Vol. 11, p.1076, 1996.
- [11] M. Nakamura, M. Kambara, T. Umeda, and Y. Shiohara, "Effect of oxygen partial pressure on the neodymium solubility in Ba-Cu-O solvent", *Physica C*, Vol. 266, p. 178, 1996.
- [12] M. Kambara, M. Nakamura, Y. Shiohara, and T. Umeda, "Quasi-binary phase diagram of $\text{Nd}_d\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ - $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{O}_8$ system", *Physica C*, Vol. 275, p. 127, 1997.
- [13] G. Krabbes, P. Schatzle, W. Bieger, and G. Fuchs, "Modified melt crystallization processes for improved RE-123 based bulk materials (RE=Y, Nd)", *Appl. Supercond.*, Vol. 6, p. 61, 1998.
- [14] T. Goto, Y. Adachi, Y. Bito, and K. Watanabe, "Fabrication of multi-filamentary LRE123 superconductors", *Physica C*, Vol. 372-376, p. 771, 2002.
- [15] M. Muralidhar, N. Sakai, M. Jirsa, and M. Murakami, "Fabrication and characterization of $\text{LRE}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ (LRE:Nd, Eu, Gd, NEG) superconductors: a low oxygen partial pressure", *Physica C*, Vol. 378-381, p. 646, 2002.
- [16] M. Muralidhar and M. Murakami, "Superconducting properties of (Nd, Eu, Gd) 123", *Physica C*, Vol. 341-348, p. 2431, 2000.partial pressure", *Physica C*, Vol. 378-381, p. 646, 2002.