

## 존멜팅법으로 제조한 (YNdSm)-Ba-Cu-O계 고온복합초전도체의 미세구조 및 전기적 특성

김소정<sup>1,a</sup>, 이상현<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 한중대학교 전기전자공학과

<sup>2</sup> 선문대학교 전자공학과

### Microstructure and Electrical Properties of (YNdSm)-Ba-Cu-O High $T_c$ Composite Superconductors by Zone Melting Process

So-Jung Kim<sup>1,a</sup> and Sang-Heon Lee<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Electrical and Electronic Engineering, Hanzhong University, Donghae 25800, Korea

<sup>2</sup> Department of Electronic Engineering, Sunmoon University, Asan 31460, Korea

(Received January 18, 2016; Accepted January 24, 2016)

**Abstract:** (YNdSm)-Ba-Cu-O system high  $T_c$  composite superconductors were directionally grown by zone melting process, having large temperature gradient, in air atmosphere. Cylindrical green rods of  $(\text{YNdSm})_{1.8}\text{Ba}_{2.4}\text{Cu}_{3.4}\text{O}_x$  [(YNS)1.8] composite oxides by CIP (cold isostatic pressing) method using rubber mold were fabricated. The microstructure and superconducting properties were investigated by XRD, TEM and SQUID magnetometer. The size of nonsuperconducting  $(\text{YNdSm})_2\text{BaCuO}_5$  inclusions of the melt-textured (YNS)1.8 sample with  $\text{CeO}_2$  additive were remarkably reduced and uniformly distributed within the superconducting (YNS)1.8 matrix. (YNS)1.8 samples, with / without  $\text{CeO}_2$  additive, showed an onset  $T_c \geq 90$  K and sharp superconducting transition. The critical current density  $J_c$  value of the (YNdSm)1.8 superconductor with  $\text{CeO}_2$  additive were 840 A,  $1.2 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup> in 77 K, 0 Tesla by direct current transport method.

**Keywords:** (YNS)-B-C-O, Composites, CIP,  $\text{CeO}_2$ , Zone melting process

#### 1. 서 론

1987년에 산화물계 YBCO 고온초전도체가 발견된 이래 활성화된 고온초전도체에 관한 연구는, 현재 초전도응용기기를 중심으로 응용 및 실용화를 위한 연구가 한창이다. 이러한 산화물계 고온초전도체를 실용화하기

위해서는 고자기장 영역에서 높은 임계전류밀도 값이 요구된다. 이와 함께 실용화를 위해 요구되는 사항으로 초전도재료의 공정분야에 대한 개선을 들 수 가 있다. 고전적인 세라믹 공정법으로 제조한 다결정급 고온초전도체의 경우에는 입계에서 weak link가 전류흐름의 큰 장애요인으로 작용하고 있다. 초전도재료의 외적특성에 기인하는 결정립간의 grain boundary weak link 문제를 해결하기 위해 여러가지 제조 공정법이 도입되고 있는데, 이러한 방법 중의 하나가 고온초전도체를 국부적으로 용융가열시켜 입계간의 각도를 저각 입계로 하는 국부용융성장공정법(zone melt textured growth method)이다 [1]. 이에 의하면, 초전도체내의

a. Corresponding author; [sjkim@hanzhong.ac.kr](mailto:sjkim@hanzhong.ac.kr)

Copyright ©2016 KIEEME. All rights reserved.  
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

입계들을 한 방향으로 배열, 성장시켜서 초전도체 전체적으로 단결정급의 매우 높은 입계전류밀도 값을 갖는 고온초전도체의 제조가 가능한 것으로 보고되고 있다 [2,3]. 이와 같은 맥락에서 고자기장하에서 높은 입계전류밀도를 얻을 목적으로 현재 많은 연구가 시도되고 있는 것이 YBCO계 고온초전도체의 Y자리에 희토류계 원소(RE : Nd, Sm, Gd 등)를 치환시켜 얻어진 희토류계 고온초전도체(RE-B-C-O)이다 [4]. 따라서 본 연구에서는 YBCO계 고온초전도체의 전기적 특성을 향상시킬 목적으로 희토류계 원소인 Nd와 Sm을 치환한 (YNdSm)-B-C-O계 고온복합초전도체를 합성해 제조하였으며, 이를 국부용융성장로(zone melting furnace)를 이용해 대기중에서 한방향으로 용융 성장시켰다. 또한 이렇게 얻어진 고온복합초전도체의 미세구조 및 초전도 특성을 평가하였다.

## 2. 실험 방법

순도 99.9% 이상의 초전도 분말을 초기조성 (YNdSm)<sub>1.8</sub>Ba<sub>2.4</sub>Cu<sub>3.4</sub>O<sub>x</sub>(이하 (YNS)1.8이라 칭함)가 되도록 평량한 후, 850°C의 온도에서 24시간 3번에 걸쳐 하소를 하였고, 분말의 미세화를 기할 목적으로 attrition milling을 분당 450 rpm의 회전속도로 하였다. 또한 고온복합초전도체의 비초전도상인 (YNdSm) 211 inclusion의 크기가 초전도특성에 미치는 영향을 고찰하기 위해 첨가제로 CeO<sub>2</sub>를 1 wt% 첨가시킨 고온복합초전도체의 분말도 함께 준비하였다. 이러한 초기조성의 분말은 이후 국부용융성장실험을 하기 위해 내, 외경이 각각 7 mm 와 5 mm 그리고 길이 약 10 cm 정도의 원통형상을 갖는 green rod로 제조되었으며, green rod의 제조 조건은 고무몰드(rubber mold)를 이용해 600 MPa의 압력하에서 냉간정수압성형(cold isostatic pressing, CIP)법을 통해 얻어졌다.

이렇게 제조되어 얻어진 green rod는 950°C에서 5시간 열처리를 거쳐 온도구배 약 300°C/cm를 갖는 국부용융성장로(zone-melting furnace)에서 온도 1,090°C, 시간당 2~4 mm의 성장속도로 성장 실험을 행하였다. 용융 성장이 끝난 고온복합초전도체는 500°C의 온도에서 약 50~100시간에 걸쳐 산소 확산 열처리를 행하였고, 이후 XRD, TEM을 이용해 초전도체의 재료 특성을 평가하였으며, SQUID magnetometer와 직접전류수송법(direct transporting current method)을 이용해 초전도체의 전기적 특성을 평가하였다.

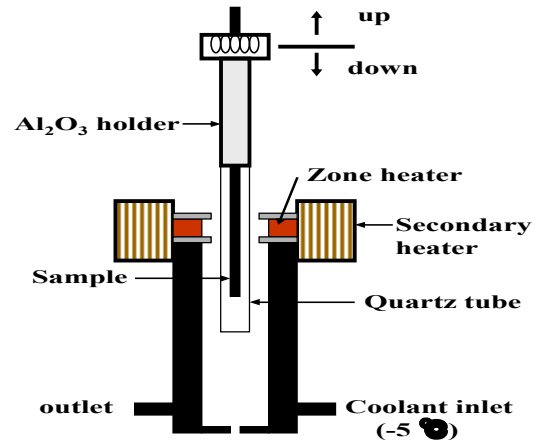


Fig. 1. Schematic apparatus for directional crystal growth using zone melting process.

그림 1은 본 실험에 사용된 국부용융성장로의 장치도를 보여준다. 그림에서 보는 것과 같이 hot zone부위에서 높은 온도구배를 얻을 목적으로 hot zone의 상, 하부에 chiller를 통해서 약 5°C의 냉각수를 순환하도록 고안, 설계되었다.

## 3. 결과 및 고찰

950°C에서 5시간 열처리 한 고온복합초전도체 green rod는 국부용융성장로에서 한방향 용융 성장 실험을 하였다.

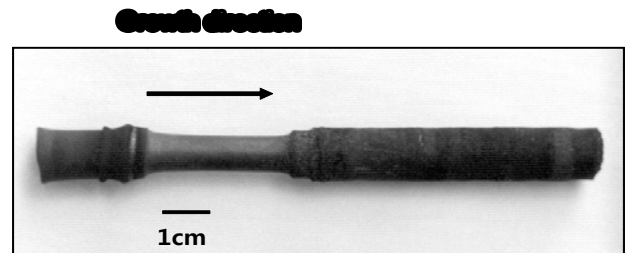


Fig. 2. Photograph of the (YNS)1.8 composite sample grown by zone melting process.

그림 2는 hot zone온도가 1,090°C 이고, 성장속도 3 mm/hr로 고온복합초전도체 green rod를 국부용융 성장시킨 것으로, 외관상 양호하게 성장된 모습을 보여주고 있다.

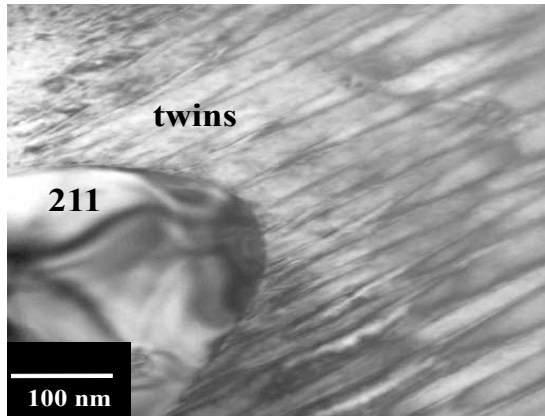


Fig. 3. TEM micrograph of the as grown (YNS)1.8 composite crystals with  $\text{CeO}_2$  additive.

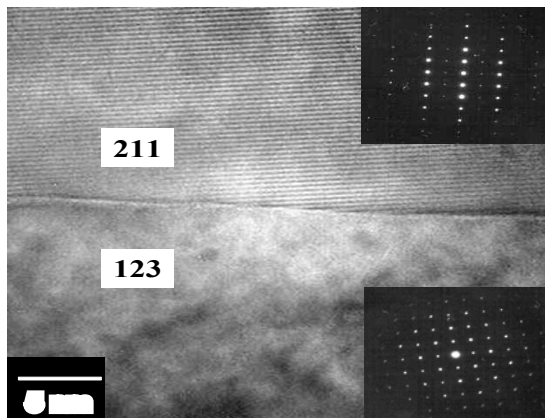


Fig. 4. HR-TEM image and SAED patterns of the as grown (YNS)1.8 composite crystal.

그림 3의 TEM 사진에서 보는 것과 같이, sub-micron 크기의 211 inclusion이 123 matrix내 쌍정(twins)과 함께 잘 성장된 모습이 관측되었다.

그림 4는 한방향으로 성장된 (YNS)1.8 고온복합초전도체의 HR-TEM 및 SAED(selected-area electron diffraction patterns)분석 결과로, 깨끗한 123 / 211 계면의 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 5는 복합고온초전도체의 용융성장 이후의 단결정 정도를 고찰하기 위해 XRD회절분석을 나타낸 것으로, 거의 단결정급 c-축(00L)으로 잘 성장된 결과를

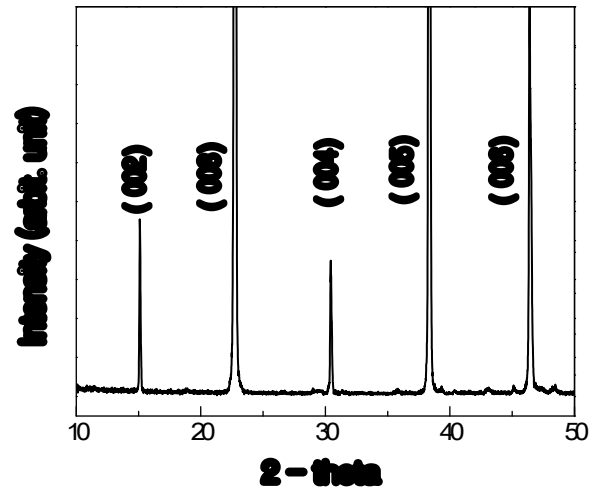


Fig. 5. XRD pattern of the as grown (YNS)1.8 composite crystal, showing the near perfect c-axis orientation.

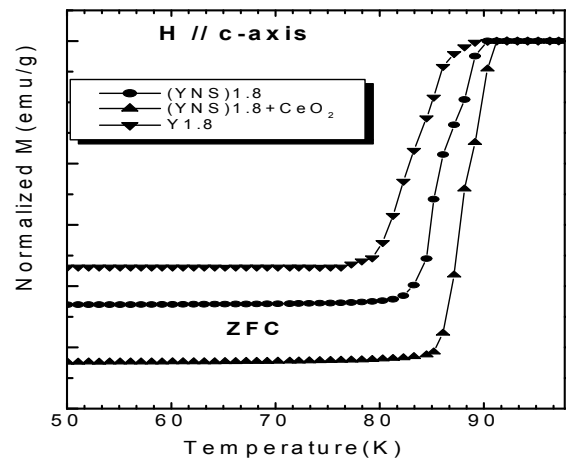


Fig. 6. Temperature dependence of magnetic susceptibility of the directionally melt-textured Y1.8 and (YNS)1.8 sample.

보여주고 있다. 그림 6은 한방향으로 성장된 (YNS)1.8 고온복합초전도체의 zero field cooling 상태에서 임계온도를 측정된 것으로 onset  $T_c$ 가 90 K 이상을 보이고 있다.

그림 7은 Y1.8 및 (YNS)1.8 고온복합초전도체의 인가 자계에 따른 대자율의 정도를 측정된 값으로, 77 K에서 c-축으로 평행하게 10 Gauss의 자계를 인가해서 얻어졌다. 그림에서 보듯이 자계가 인가된 전 영역에 걸쳐 (YNS)1.8이 Y1.8보다 우수하게 나타났으며 특히  $\text{CeO}_2$ 가 첨가된 (YNS)1.8의 경우 시편에서의 대자율이

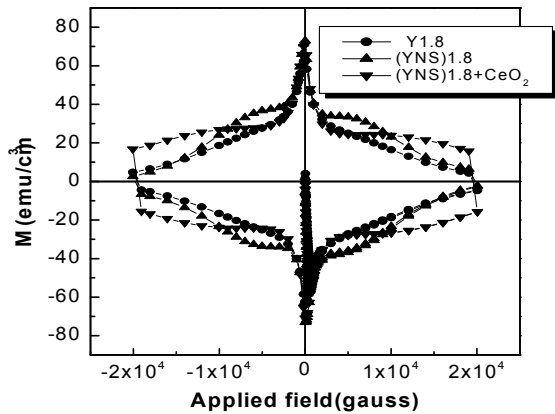


Fig. 7. M-H curves of the as grown Y1.8 and (YNS)1.8 composite crystal.

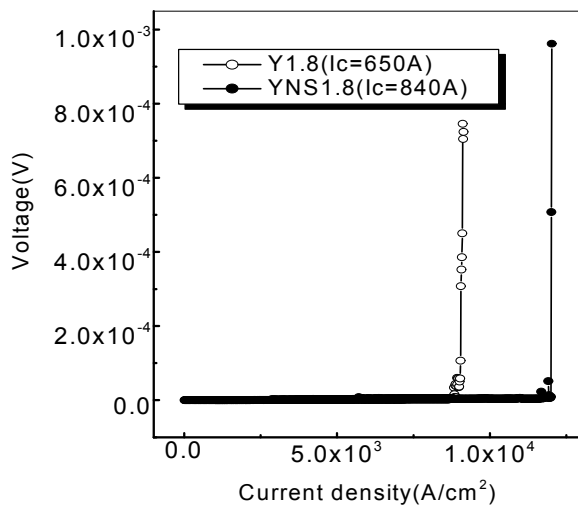


Fig. 8. Critical current density of the as grown Y1.8 and (YNS)1.8 composite crystal.

첨가되지 않은 것과 비교해 큰 값을 보였다. 이것은 CeO<sub>2</sub>를 첨가한 시편이 211 inclusion의 크기를 미세화 하여 초전도특성을 향상시키는 것을 의미하는 것으로, 일반적으로 YBCO 산화물계 고온초전도체에서 비초전도상인 211 inclusions의 크기가 작고 구상의 균일한 분포를 보이는 것이 시편 전체적으로 flux pinning 효과를 증진시킨다고 알려지고 있다 [5,6]

그림 8은 Y1.8 및 (YNS)1.8 초전도체의 임계전류밀도값을 나타내는 것으로, 임계전류밀도 값의 측정은 4 단자법에 의한 직접전류수송법에 의해 77 K 액체질소

안에서 행하였으며 그 결과 Y1.8에 비해 (YNS)1.8이 높은 임계전류밀도 값을 보였는데 이는 희토류계 원소를 치환함으로써 전기적 특성을 향상시킨 것으로 사료된다.

#### 4. 결론

(YNdSm)<sub>1.8</sub>Ba<sub>2.4</sub>Cu<sub>3.4</sub>O<sub>x</sub>의 조성을 갖는 고온복합초전도체를 국부용융성장법에 의해 대기중에서 한방향으로 용융성장 시켰다. 비초전도상인 (YNS)211 inclusion의 영향을 고찰해 볼 목적으로 비초전도상의 크기를 제어하는 효과로 알려진 CeO<sub>2</sub>를 첨가해서 최종 물성을 평가해 비교, 분석하였다. 국부용융성장법으로 제조된 고온복합초전도체는 XRD와 TEM에 의한 SAED 분석 결과, 거의 단결정급으로 용융성장된 모습을 확인할 수 있었다. 또한 초전도성을 보이는 임계온도는 두 시편 공히 90 K 이상의 onset T<sub>c</sub> 를 보였으며, 인가 자기장에 따른 대자율 특성과 직접전류수송법으로 임계전류밀도 값을 평가한 결과, Y1.8에 비해 (YNS)1.8이 우수한 특성을 보였다. 특히 CeO<sub>2</sub>가 첨가된 시편의 임계온도 및 대자율 특성이 첨가되지 않은 시편에 비해 우수한 특성을 보였으며, 이러한 결과는 향후 전개될 고온초전도응용산업에 실용화가 가능하리라 사료된다.

#### REFERENCES

- [1] P. McGinn, W. Chen, N. Zhu, M. Lanagan, and U. Balachandran, *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 1455 (1990). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.104125>]
- [2] D. Shi, H. Krishnan, J. M. Hong, D. Miller, P. J. McGinn, W. H. Chen, M. Xu, J. G. Chen, M. M. Fang, U. Welp, M. T. Lanagan, K. C. Goretta, J. T. Dusek, J. J. Picciolo, and U. Balachandran, *J. Appl. Phys.*, **68**, 228 (1990). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.347122>]
- [3] S. J. Kim, *J. Ceramic Processing Research*, **7**, 235 (2006).
- [4] M. Murakami, N. Sakai, T. Higuchi, and S. I. Yoo, *Supercond. Sci. Technol.*, **9**, 1015 (1996). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0953-2048/9/12/001>]
- [5] C. J. Kim, H. W. Park, K. B. Kim, and G. W. Hong, *Supercond. Sci. Technol.*, **8**, 652 (1995). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0953-2048/8/8/009>]
- [6] S. J. Kim, *J. Korean. Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **15**, 269 (2002). [DOI: <http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2002.15.3.269>]