

Melt growth and superconducting properties of Sm-doped YBCO superconductor by zone melting method

So-Jung Kim[†]

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

(Received March 17, 2004)

(Accepted March 31, 2004)

Abstract Sm-doped YBCO high T_c superconductor was directionally grown by zone melt growth process in air atmosphere. Cylindrical green rods of $(\text{Sm}/\text{Y})_{1.8}\text{Ba}_{2.4}\text{Cu}_{3.4}\text{O}_{7-x}$ [$(\text{Sm}/\text{Y})1.8$] oxides were fabricated by cold isostatic pressing (CIP) method using rubber mold. Based on the variation of melting temperature and growth rate, the microstructure and superconducting properties were systematically measured by using optical micrographs, TEM and SQUID magnetometer. In this study, optimum melting temperature and growth rate were 1085°C and 3.5 mm/hr respectively. Nonsuperconducting $(\text{Sm}/\text{Y})_2\text{BaCuO}_5$ inclusions of $(\text{Sm}/\text{Y})1.8$ superconductor were uniformly distributed within the superconducting $(\text{Sm}/\text{Y})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ matrix. The directionally melt-textured $(\text{Sm}/\text{Y})1.8$ superconductor showed an onset $T_c \geq 90\text{ K}$ and sharp superconducting transition.

Key words $(\text{Sm}/\text{Y})_{1.8}\text{Ba}_{2.4}\text{Cu}_{3.4}\text{O}_{7-x}$, Zone melt growth, $(\text{Sm}/\text{Y})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, $(\text{Sm}/\text{Y})_2\text{BaCuO}_5$

국부용융성장법으로 제조된 Sm이 첨가된 YBCO 초전도체의 용융온도 및 성장 속도에 따른 미세구조

김소정[†]

동해대학교 전기전자공학과, 동해, 240-713

(2004년 3월 17일 접수)

(2004년 3월 31일 심사완료)

요약 Sm 원소가 첨가된 $(\text{Sm}/\text{Y})_{1.8}\text{Ba}_{2.4}\text{Cu}_{3.4}\text{O}_{7-x}$ [이하 $(\text{Sm}/\text{Y})1.8$] 고온초전도체를 국부용융성장법을 이용해 대기 중에서 용융성장실험을 하였다. 초기 $(\text{Sm}/\text{Y})1.8$ 초전도체 시편은 rubber 몰드를 이용해 냉간정수압성형(CIP) 과정을 거쳐 길이 방향 원통형상으로 제조되었다. 이렇게 얻어진 $(\text{Sm}/\text{Y})1.8$ 초전도체는 용융온도 및 성장속도에 따라 광학현미경, TEM 그리고 SQUID magnetometer를 이용해 미세구조 및 초전도특성을 평가하였다. 이 결과 $(\text{Sm}/\text{Y})1.8$ 초전도체의 최적의 용융온도 및 성장속도는 1085°C 에서 3.5 mm/hr 로 나타났다. 특히 일방향으로 용융성장된 $(\text{Sm}/\text{Y})1.8$ 초전도체의 광학현미경 및 TEM에 의한 미세구조 관측 결과, 초전도상인 $(\text{Sm}/\text{Y})123$ matrix 내에 비초전도상인 $(\text{Sm}/\text{Y})211$ inclusions이 균질하게 분포되어 있는 것이 관측되었다. 초전도특성을 평가한 결과 용융성장된 $(\text{Sm}/\text{Y})1.8$ 초전도체는 90 K 에서 임계온도가 시작되어 77 K 이상의 온도에서 포화되는 특성을 보였다.

1. 서론

에너지, 교통, 의료, 정보통신을 포함한 첨단산업 제분야에 걸쳐 그 기술적 파급효과가 매우 크리라 예상되는 고온초전도체 응용기술은 1987년 산화물계 YBCO 초전도체가 발견된 이래 열기가 시작되어 현재는 벌크 및 박막소자로의 응용을 위한 연구가 한창이다. 이러한 고온

초전도체의 응용화와 관련되어 크게 대두되고 있는 것이 높은 임계전류밀도값의 실현을 들 수가 있으며 특히, 벌크형 고온초전도체의 응용화를 위해서는 무엇보다도 고자기장영역에서의 고임계전류밀도값의 실현이 중요한 요인으로 작용하고 있다. 일반적인 벌크형 고온초전도체의 경우 이러한 높은 임계전류밀도값의 실현은 초전도체의 초기조성 및 제조공정과 밀접한 관계가 있다고 볼 수 있다. 현재 벌크 및 박막소자로의 응용과 관련하여 YBCO초전도체보다 높은 임계전류밀도 값을 얻기 위한 초전도체 연구 분야는 Y site를 희토류 원소인 Nd나 Sm 등으로 치환시킨 구조인 REBCO계 고온초전도체[1]

[†]Corresponding author

Tel: +82-33-520-9322

Fax: +82-33-521-9407

E-mail: sjkim@mail.donghae.ac.kr

를 들 수 있다. 그러나 이러한 희토류계 고온초전도체 ($RE_{1-x}Ba_xCu_3O_{7-y}$)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, 2]라는 산소분압공정을 행하여야 한다. 이러한 OCMG법의 단점을 보완하기 위한 일환으로 대기 중에서 Y 자리에 RE 원소를 1/2몰 치환시킨 (RE/Y)BCO 초전도체에 대한 연구가 보고 되어 그 우수성이 입증된 바 있다[3, 4]. 한편, 국부용융성장법(zone melting method)은 열처리된 다결정형 초전도체 내부의 입계(grain boundary)들을 포정온도(peritectic temperature, T_p) 이상의 온도에서 용융시켜 한 방향으로 성장시키는 방법으로 벌크 및 선재형 초전도체의 제조공정에 많이 응용되고 있으며[3, 5-8], 가장 중요한 요인으로는 적정 용융온도(melting temperature, T_m) 및 성장속도(growth rate, R) 그리고 용융부(hot zone)의 온도구배(temperature gradient, G)를 들 수가 있다. 본 연구에서는 선재형으로의 고온초전도체 용융화를 기할 목적으로 RE원소인 Sm을 YBCO 초전도체의 Y site에 1/2몰 치환한 구조인 (Sm/Y)BCO 고온초전도체를 초기조성으로 대기 중에서 합성하였으며 특히, 고자기장 영역에서의 고임계전류밀도를 얻기 위한 일환으로 국부용융성장법을 이용해 원통형상의 선재형으로 일방향 용융성장시켰다. 또한 이렇게 용융성장된 초전도체의 최적 용융조건을 확립하기 위해 용융온도와 성장속도를 변화시켜 최종적으로 최적의 조건을 만족하는 선재형 용융성장된 (Sm/Y)BCO 고온초전도체의 미세구조 및 초전도특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

상업용 초전도시약인 순도 99.9% 이상의 Sm_2O_3 , Y_2O_3 , $BaCO_3$ 그리고 CuO 초전도체 분말을 이용하여 초전도상인 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (이하 Y123) 및 $SmBa_2Cu_3O_{7-x}$ (이하 Sm123)에 비초전도상 Y_2BaCuO_5 (이하 Y211) 및 Sm_2BaCuO_5 (이하 Sm211)을 혼합하여 (Sm/Y)1.8의 초기조성으로 합성하였다. 합성된 분말은 $880^\circ C$ 의 온도에서 20시간씩 3번에 걸쳐 하소를 하였고 하소과정을 거친 분말은 미세화를 기할 목적으로 분당 450의 회전속도로 attrition milling을 하여 최종적으로 sub-micron크기의 미세한 초전도분말을 제조하였다. 이렇게 얻어진 초전도분말은 국부용융성장 실험을 위해 rubber mold와 냉간정수압성형(CIP)을 이용해 외경과 내경 그리고 길이가 각각 5 mm, 2 mm, 10 cm정도인 원통형상의 선재형 green rod로 제조되었다. 원통형상의 green rod는 $930^\circ C$ 에서 5시간에 걸쳐 열처리를 하였으며 온도구배가 약

$250^\circ C/cm$ 인 국부용융성장로(zone melting furnace)에서 포정온도(T_p) 이상의 온도로부터 대기 중에서 용융온도 및 성장속도별 일방향 용융성장실험을 하였다. 용융성장 실험이 끝난 정방정상(tetragonal phase)의 용융체는 $450^\circ C$ 에서 50시간 동안 산소 열처리를 하여 최종적으로 사방정상(orthorhombic phase)구조인 (Sm/Y)1.8 고온초전도체를 얻었으며 광학현미경과 TEM을 이용하여 미세구조를 관찰하였고, SQUID magnetometer를 이용해 최적의 조건을 만족하는 (Sm/Y)1.8 고온초전도체의 초전도특성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 (Sm/Y)1.8 초전도체 분말의 대기 중에서 측정된 DTA그림을 나타낸 것으로, DTA결과 포정온도(T_p)는 $1050^\circ C$ 를 보여주고 있다. 이는 대기 중에서 YBCO 초전도체가 $1020^\circ C$ 에서 그리고 SmBCO 초전도체가 $1065^\circ C$ 부근에서 포정온도를 보이고 있는 것에 근거하

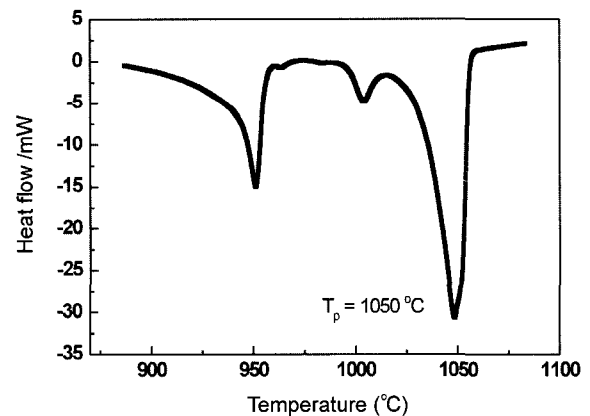


Fig. 1. DTA curve for (Sm/Y)1.8 composition in air.

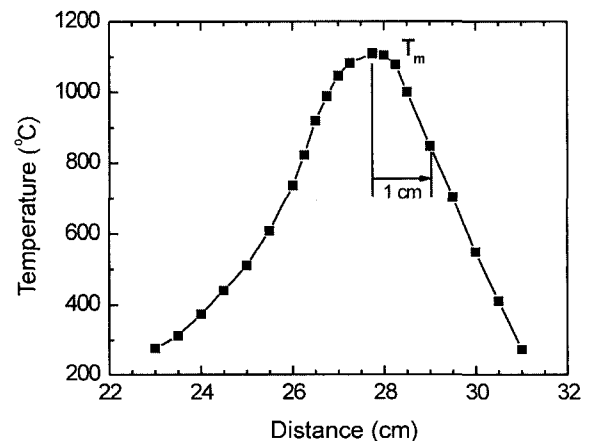


Fig. 2. A typical temperature profile of the zone melting furnace.

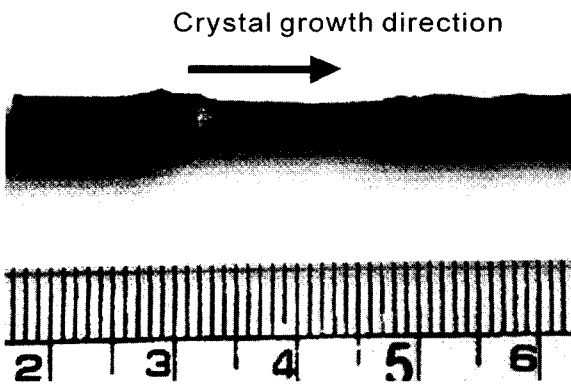


Fig. 3. Photograph of the as-grown (Sm/Y)1.8 crystal.

고 있는 결과이다. Fig. 2는 온도구배(G)가 $\sim 250^\circ\text{C}/\text{cm}$ 를 갖는 국부용융성장로의 용융부 hot zone 온도를 profile한 것이고, Fig. 3은 이러한 온도구배를 갖는 국부용융성장로를 이용해 대기 중에서 일방향으로 결정성장된 (Sm/Y)1.8 초전도체의 모습을 보여주고 있다. 그림에서와 같이 열처리 된 상태의 원통형 (Sm/Y)1.8 초전도체 rod가 hot zone부를 통과하면서 외관상으로 결정화

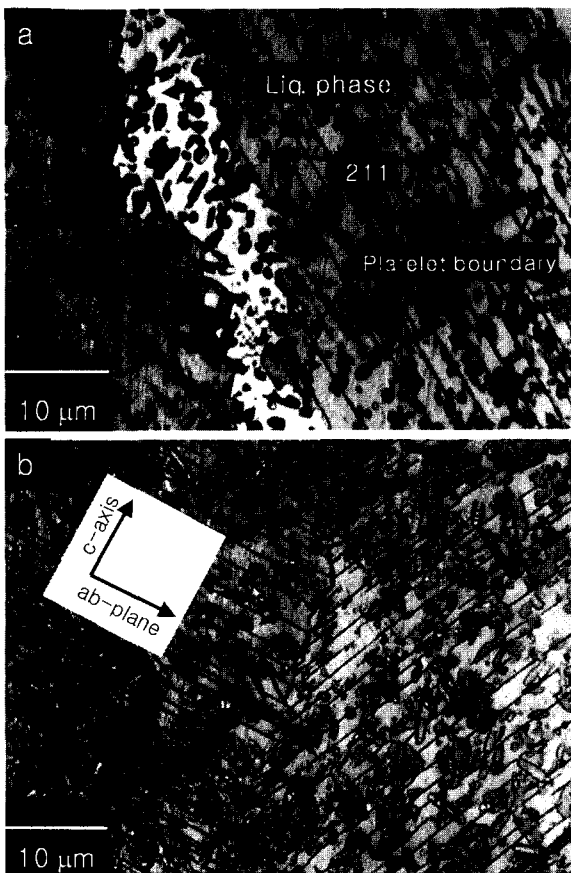


Fig. 4. Optical micrographs of the as-grown (Sm/Y)1.8 crystal : (a) 1 mm/hr, and (b) 3.5 mm/hr growth rate at 1085°C .

되고 있는 모습이 관측되었다. Fig. 4는 hot zone 온도 1085°C 에서 성장속도(R)에 따라 일방향으로 용융성장된 (Sm/Y)1.8 초전도체의 광학현미경사진의 모습을 보여주고 있다. 그림(a)는 성장속도가 시간당 1 mm로 일방향으로 성장된 모습이고, (b)는 시간당 3.5 mm의 성장속도로 용융성장된 (Sm/Y)1.8 초전도체의 모습이다. 그림에서 보는 것과 같이 성장속도가 1 mm인 초전도체의 경우 수많은 $1\ \mu\text{m}$ 내외의 크기를 갖는 원형 또는 타원형상의 비초전도상인 211 inclusions과 수지형상 입계 (platelet grain boundary)를 갖는 초전도상인 123 matrix를 관측할 수 있으며, 이러한 211들은 123 matrix내로 trap되어진 모습을 보이고 있다. 또한 이 경우, 시편 전체적으로는 다량의 액상(liquid phase)이 존재하고 있는 모습이 관측되었다. 반면에, 성장속도가 3.5 mm인 초전도체의 경우는 211 inclusions의 모습은 성장속도가 1 mm인 것과 같은 모습을 보이고 있으나, 90° grain을 경계로 하여 잘 성장 발달된 platelet boundary의 모습이 비교, 관측되고 있다. 일반적으로 액상(CuO 와 BaCuO_2 의 mixture)은 211과 더불어 123 초전도상을 형성하는 포정과정에서 생성되며, 성장속도가 1 mm인 경우와 같이 시편 전체적으로 다량 관측되는 경우는 최종 초전도체 물성을 저해하는 원인이 된다[5]. Fig. 5는 성장속도를 시간 당 3.5 mm로 동일하게 하고 시편 용융부의 hot zone 온도를 변화시켜가면서 이때의 미세구조를 관측한 결과를 보여주고 있다. 그림 (a)는 용융부의 온도가 1085°C 일 때의 것이고 (b)는 1100°C 일 때이며, 그림 (c)와 (d)는 용융부의 온도가 각각 1150°C 와 1250°C 일 때의 일방향 용융성장된 초전도체의 미세구조 모습이다. 그림에서 보여 주듯이 시편 용융부의 hot zone 온도가 증가할수록 미세구조상의 90° grain의 경계면 각도가 점점 증가되고 있는 것을 관측할 수 있으며, 용융부의 온도가 1250°C 인 경우 시편 내에 전체적으로 liquid pocket이 형성되고 있는 모습이 관측되었고, 90° grain의 경계면을 포함한 platelet boundary의 경우 또한 방향성이 없는 무작위한 모습을 보이고 있음이 확인되었다. 이러한 액상들은 절연체(insulator)로 작용해 초전도성을 떨어뜨리게 되는 요인이 되며, 또한 결정방위성이 없는 무작위한 경계면상의 platelet boundary도 전류의 흐름을 억제하는 weak link 역할을 하게 되어 최종적으로 초전도 물성을 저해하는 요인으로 작용하게 된다[5]. 희토류계 원소를 포함한 벌크형 YBCO 초전도체의 일방향 용융성장은 방향성을 갖고 있으며, ab면인 $\langle 100 \rangle$ 또는 $\langle 010 \rangle$ 방향이 c축 방향인 $\langle 001 \rangle$ 방향보다 상대적으로 성장속도가 큰 결과를 보이고 있다[8]. 특히, 국부용융성장로를 이용한 초전도체의 일방향 용융성장시에는 이러한 경향이 두드러지게 나타나고 있다. 벌크형 초전도체는 산소 확산 열처리 공정을 거쳐 정방정상(tetragonal phase)이

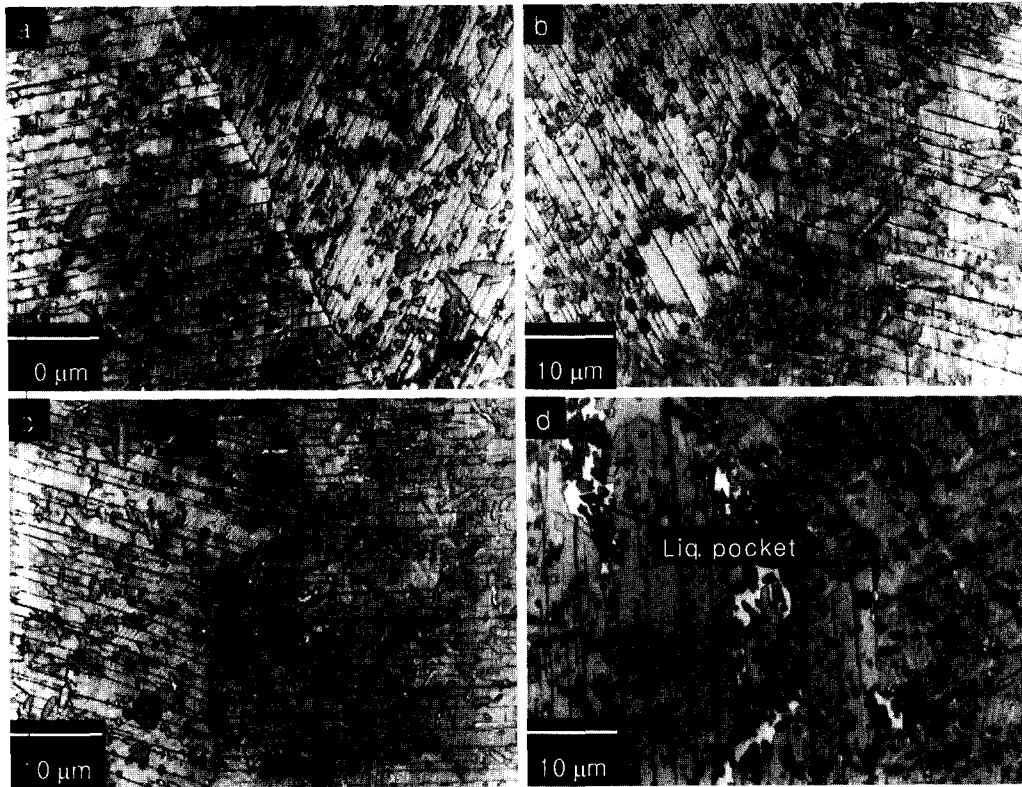


Fig. 5. Optical micrographs of the as-grown (Sm/Y)1.8 crystal at 3.5 mm/hr growth rate and various maximum temperatures : (a) 1085°C, (b) 1100°C, (c) 1150°C and (d) 1250°C, respectively.

사방정상(orthorhombic phase)으로 전이하게 되고 이결과, 초전도체의 내부에는 산소확산의 통로로 작용된 crack을 포함한 platelet grain boundary가 생성된다. 특히, 국부 용융성장로를 이용한 초전도체의 일방향 용융성장시에는 시편 전체적으로 특정의 한 방향으로만 결정성장되는 것이 아니고, 이러한 platelet grain boundary들이 서로 인접된 경계면을 중심으로 90° grain을 형성해 시편 부분적으로 결정의 방위가 바뀌면서 전체적으로 성장되어 전파되는 모습을 보이게 된다. 그러나 이 경우에도 초전도 특성은 전체적으로 한 방향으로 배열된 단결정과 비교해 그 특성이 동등하게 나타나게 된다[5]. Fig. 5의 그림들은 이러한 경계면을 중심으로 서로 다른 90° grain을 형성하는 platelet grain boundary들의 일부 모습을 보여주는 것이다. 미세구조상의 관측에서 보이는 platelet grain boundary간의 경계면의 각도가 90°를 기준으로 저각입계를 보일수록 특성이 우수하게 나타나는 반면, 고각입계를 보이는 시편의 경우 초전도성이 저하되는 결과를 보이게 된다[5]. 따라서 위 미세구조 관측 결과, 용융부의 온도가 1085°C인 시편의 경우가 가장 우수한 초전도 특성을 보이게 될을 추측할 수 있다. 또한 국부용융성장법을 이용해 일방향으로 초전도체를 결정성장시키는 경우 용융부의 온도구배(G)와 성장속도(R)와의 관계가 매우 중요한 요인으로 작용되는데, G/R 의 값이 클수록 결정

성이 우수할 뿐 아니라 우수한 초전도성을 보이는 platelet grain(planar, cellular 구조)의 결정형상을 얻을 수 있는 이점이 있다[9]. Constitutional supercooling에 의한 벌크형 초전도체의 일방향 solidification과 관련해 용융부의 hot zone 온도구배(G) 및 최적용융성장속도(R_{max})와 관계된 연구에 의하면[10], 최적용융성장속도는 높은 온도구배와 작고, 다량의 균질한 211 inclusions들을 요구하게 된다. 따라서 본 연구에서 사용된 국부용융성장로의 용융부의 hot zone 온도구배는 $\sim 250^\circ\text{C}/\text{cm}$ 급의 큰 온도구배를 갖는 용융성장로를 이용하였고 이를 통한 용융부의 온도와 용융성장속도에 따른 미세구조 관측결과 1085°C의 온도에서 시간당 3.5 mm를 갖는 성장속도가 (Sm/Y)1.8 초전도체의 최적용융성장조건임을 보이고 있다. Fig. 6은 1085°C에서 시간당 3.5 mm의 성장속도로 일방향 용융성장시킨 (Sm/Y)1.8 초전도체의 산소확산 처리 이후의 TEM 모습을 보이고 있는 것으로, 원형상의 211 inclusions과 일방향으로 잘 결정성장된 123 matrix의 SAED(selected-area electron diffraction) 패턴 모습을 보이고 있다. Fig. 7은 국부용융성장법으로 용융성장된 (Sm/Y)1.8 초전도체의 용융부의 온도별, 그리고 성장속도별 초전도특성을 평가해 본 것으로 임계온도(T_c)와 자화율(magnetization)과의 관계를 보여 주고 있다. 초전도 시편의 임계온도 특성평가는 c -축상에 평행

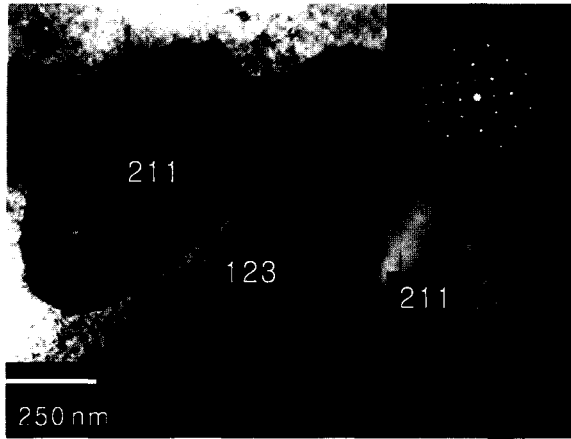


Fig. 6. TEM image and SAED pattern of the as-grown (Sm/Y)1.8 crystal.

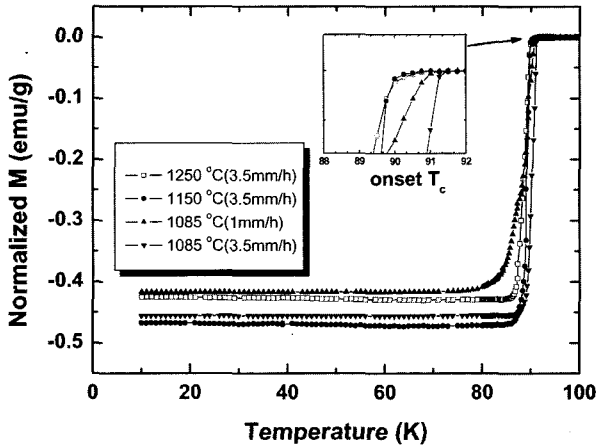


Fig. 7. Temperature dependence of magnetization of the as-grown (Sm/Y)1.8 crystals.

하계 10 (Oe)의 자기장을 인가하면서 zero field cooling 상태에서 측정하였다. 임계온도 특성 결과 각 시편 공히 약 90 K의 온도에서 onset T_c (K)가 시작되어 77 K 이상에서 saturation되는 결과를 보이고 있으며, 1085°C의 온도에서 3.5 mm의 성장속도로 일방향 용융성장된 시편이 미세구조 관측 결과와 동일한 가장 우수한 초전도성을 보이고 있음이 관측되었다.

4. 결 론

YBCO계 고온초전도체에 희토류 원소인 Sm을 치환한 구조인 (Sm/Y)1.8 초전도체를 합성하여 고무몰드를 이용해 원통형 길이모양으로 성형하였다. (Sm/Y)1.8 성형체는 최적 용융조건을 확립하기 위해 국부용융성장법을 이용해 용융부의 온도별, 그리고 성장속도별 일방향 용융성장실험을 행하였다. 이때의 각각의 (Sm/Y)1.8 초전

도체의 미세구조 및 초전도성을 평가하였으며, 그 결과 1085°C의 용융부 hot zone 온도에서 시간당 3.5 mm의 성장속도로 일방향 용융성장된 시편이 가장 우수한 특성을 보였다. 일방향 용융성장된 (Sm/Y)1.8 초전도체의 미세구조 관측결과 platelet grain boundary를 중심으로 원형 또는 타원형상의 211 inclusions의 모습이 123 matrix 내부에 균질하게 성장된 모습이 관측되었다. TEM에 의한 미세구조 관측결과 원형상의 211 inclusions이 관측되었고 123 matrix의 SAED 패턴결과 거의 일방향 단결정급으로 성장되고 있음이 확인되었다. 초전도특성 결과 각 시편 공히 90 K 이상의 onset 임계온도특성을 보이고 있었으며 1085°C, 3.5 mm의 성장속도 시편의 경우 가장 우수한 초전도특성을 보였다. 이 같은 결과는 향후 전개될 벌크 및 선재형 고온초전도체의 제조공정분야에 그 응용이 가능하리라 예견된다.

참 고 문 헌

- [1] 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.
- [2] M. Nakamura, C. Krauns and Y. Shiohara, "Fabrication of single crystal of $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ by the modified top-seeded solution growth method in low oxygen partial pressure atmosphere", Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) 6031.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] P. McGinn, W. Chen, N. Zhu, M. Lanagan and U. Balachandran, "Microstructure and critical current density of zone melt textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ", Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 1455.
- [6] D. Shi, H. Krishnan, J.M. Hong and D. Miller, "Transport critical current density and microstructure in extruded $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ wires processed by zone melting", J. Appl. Phys. 68, (1990) 228.
- [7] F. Giovannelli, S. Marinell and I. Monot-Laffez, "Melt processing of (light rare earth) $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ materials by the floating zone method", Supercon. Sci. Technol. 15 (2002) 533.
- [8] Y. Nakamura, K. Furuya, T. Izumi and Y. Shiohara, "Crystal orientation and growth anisotropy of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ fabricated by directional solidification method", J. Mater. Res. 9 (1994) 1350.
- [9] Y. Shiohara and A. Endo, "Crystal growth of bulk high- T_c superconducting oxide materials", Mater. Sci. Eng. R19 (1997) 1.
- [10] M. Murakami, "Melt processed high-temperature superconductors", POBox 128, Farrer Road, Singapore, NJ07661: World Scientific Publishing Co. (1992) 61.