

# TSMG법에 의한 RE-123계 초전도 단결정 제조에 미치는 seed의 영향

오용택, 신동찬, 한상철\*, 성태현\*

조선대학교, \*한전전력연구원

## Effect of seed on the TSMG processing of RE-123 superconductor

Yong-Taeg O, Dong-Chan Shin, Sang-Chul Han\*, Tae-Hyun Sung\*

### Abstract

This study investigated the phase transformation of the  $REBa_2Cu_3O_{7-x}$  (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. According to result of fabricated single crystal of RE-123 superconductor through TSMG method based on phase transformation neted among heat treatment process, when the ionic radius elements was decreased, RE-211 phase was well-distributed. According to result that examine about seed of pretreatment effect of TSMG method, magnetic hysteresis improved when preprocess among oxygen atmosphere in same seed. and used after. Effect of miscut expressed good superconducting special quality in case miscut uses big seed.

**Key Words** : TSMG, Superconductor, CCT, TTT diagram

### 1. 서론

초전도체는 에너지, 전력산업, 의료산업, 환경산업, 반도체산업, 교통 수송분야 등 다양한 분야에 응용이 가능하다. 그 중에서 에너지 저장장치로 응용되는 flywheel은 고자장에서 높은 임계전류밀도를 가지는 초전도체가 요구된다. 기존의  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  (Y-123)계 초전도체는 고자장하에서 낮은 임계전류밀도를 가지며, Bi계는 고자장하에서 높은 임계전류밀도를 가지나 제조가 어렵다는 단점을 가지고 있다 [1]. 고자장 하에서 높은 임계전류밀도를 가지면서 제조가 쉬운 물질로는  $NdBa_2Cu_3O_{7-x}$  (Nd-123) 초전도체가 있다[2]. Nd-123계 초전도체는 Y-123계와 같은 결정구조를 가지며, 공기 중에서 넓은 상 안정영역을 가지고 있다[3-4]. 또한 낮은 산소분압에서 stoichiometry를 만족하는 초전도체를 쉽게 얻을 수 있다. 그러나 낮은 산소분압에서 제조할 경우 성장계면에서 산소 확산의 문제로 인한 큰 단결정 제조

가 어렵다는 단점을 가진다.

최근 경희토류 원소 (LRE=Nd, Eu, Gd, Dy)를 혼합한  $LREBa_2Cu_3O_{7-x}$  (LRE-123)가 기존의 Nd-123나 Y-123 초전도체보다 높은 임계전류밀도를 갖는다는 것이 밝혀졌다[5]. 또한 LRE-123계는 벌크의 기계적 특성을 향상시키기 위한 Ag 입자의 분산이 Y-123계 보다 훨씬 용이한 장점을 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.

또한 희토류계 산화물을 이용하여 Bulk의 형태를 갖는 단결정을 제조하기 위한 대표적인 방법으로는 TSMG법을 들 수 있다[6]. TSMG법은 사용하는 단결정 seed의 종류와 특성 및 전처리 방법에 의해서 초전도 단결정의 물성이 결정된다.

따라서 본 연구에서는 Nd, Gd, Dy 등 세 종류의 RE-123계 초전도체의 열처리 방법과 분위기에 따른 상변화에 대해 고찰하고, TSMG법에 의해 초전도체를 제조하였다. 각각 연속냉각과 등온열처리를 통하여 CCT (Continuous-Cooling- Transformation)와 TTT (Time-Temperature- Transformation) 상태도를 제시하였고, TSMG (Top-Seeded Melt-Growth)법에 의해 초전도 제조시의 seed 종류 및 전처리 조건에 따른 초전도 특성과 미세구조에 대해서도 고찰하였다.

## 2. 실험방법

초전도체를 제조하기 위한 출발원료로서는 고순도 Nd<sub>2</sub>O, Gd<sub>2</sub>O, Dy<sub>2</sub>O, BaCO<sub>3</sub>, CuO를 사용하였다. 초전도체의 합성은 RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:BaO: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°C의 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°C/min으로 1300°C까지 가열하였다. 하소는 BaCO<sub>3</sub> 중의 CO<sub>2</sub>의 분해온도인 880°C에서 6시간 동안 2회 하소하여 성형체를 제조하였다. 시편은 하중 2 kg/cm<sup>2</sup>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°C/s로 변화시켰다. 등온 열처리시에는 800°C에서 포정온도보다 100°C 높은 온도까지 25°C 간격으로 온도를 변화시키고, 열처리시간은 10<sup>2</sup>-10<sup>5</sup> 초까지 변화하였다.

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

### 3.1 열처리 방법에 따른 상변화

Fig. 1은 희토류 원소를 이온반경이 다른 원소로 치환한 RE-123 (RE=Nd, Gd, Dy)계 초전도체에 연속냉각과정 중에서 도출된 결과를 바탕으로 작성한 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.

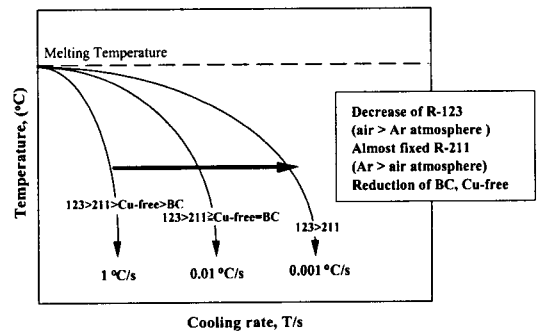


그림 1. REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> (Nd, Gd, Dy)의 조성에 대한 응고과정에 따른 CCT 상태도.

Fig. 1. CCT diagram in the solidification of REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> (Nd, Gd, Dy) melt.

### 3.2 등온 열처리에 따른 TTT상태도

Fig. 2 희토류 원소를 이온반경이 다른 원소로 치환한 RE-123계의 등온열처리과정 중에서 도출된 결과를 바탕으로 작성한 TTT 상태도를 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 영역 임). BC 및 Cu-free상의 석출영역은 모든 조성에서 포정온도보다 50°C 낮은

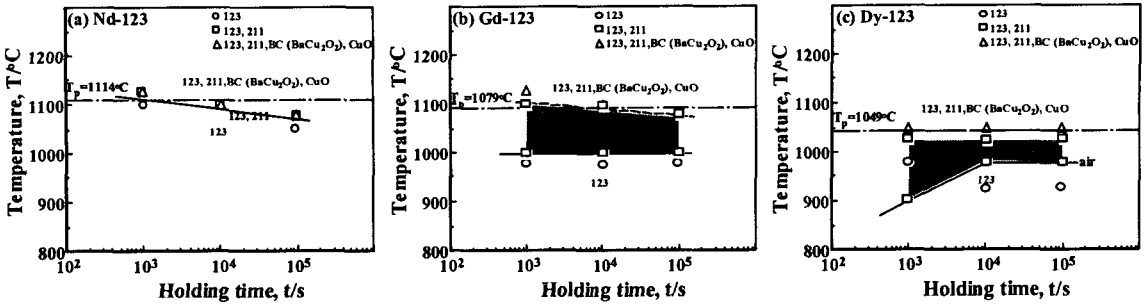


그림 2. REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> (RE=Nd, Gd, Dy)시편의 TTT 상태도.  
Fig. 2. TTT diagram of REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> (Nd, Gd, Dy) specimens.

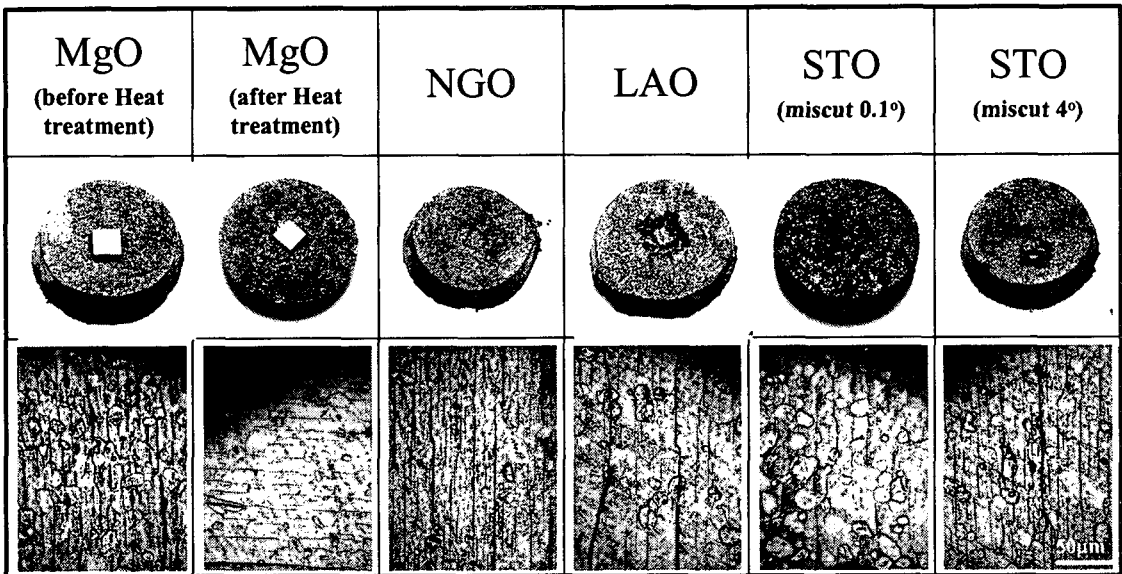


그림 3. TSMG법에 의해서 조제된 Gd-123계 초전도 시편의 광학사진.  
Fig. 3. Optical micrographs of Gd-123 specimens fabricated with TSMG method.

온도에서부터 나타났다.

### 3.3. TSMG 법에 의해 형성된 초전도체의 미세 조직 관찰과 초전도 특성평가

Fig. 3은 MgO, STO, NGO, LAO등의 다양한 시드와 열처리 유무 및 시드표면을 0, 0.1, 4°로 미스컷을 변화시킨 시드를 사용하여 Gd-123계를 대기 분위기에서 TSMG법에 의하여 제조된 초전도체의 미세조직 사진을 나타낸다. NGO와 LAO의 시드를 사용한 경우에는 시드와 초전도체 사이에 심한반응이 일어나므로 적합한 시드 물질이 되지 못할 식으로 사료된다. 또한 전처리와 미스컷 효과를 보면 MgO의 열처리한 시드와 미스컷이 큰 STO의 시드

를 사용한 경우가 시편의 전체적으로 Gd-123 matrix와 Gd-211 inclusions이 고르게 결정성장 방위를 따라 잘 성장된 미세조직을 보이고 있다.

Fig. 4는 Fig. 3의 동일한 시편에 대한 자기 이력 곡선을 보여준다. 미세조직 관찰 결과 시편의 전체적으로 Gd-123 matrix와 Gd-211 inclusions이 고르게 결정성장 방위를 따라 잘 성장된 MgO 열처리 시드와 미스컷이 4° 있는 STO 시드를 사용하였을 때 거의 5000 emu의 값을 나타내었으며, 그 외의 시편에서는 1000 emu 이하를 나타내었다. 따라서 좋은 특성을 갖는 초전도체를 제조하기 위해서는 시드의 전처리와 미스컷이 있는 시드를 사용할 필요가 있다고 사료된다.

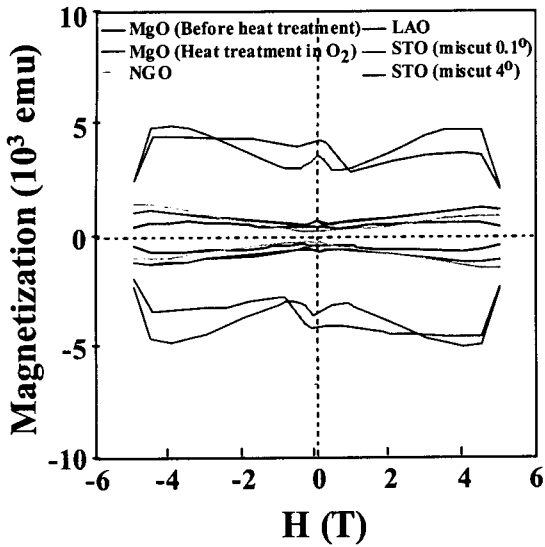


그림 4. TSMG법에 의해 제조된 Gd-123계의 시편의 자기이력 곡선. 모든 측정은 20K에서 이루어졌다.

Fig. 4. Magnetic hysteresis curves of Gd-123 specimens fabricated by TSMG method. All the measurements were done at 20K.

#### 4. 결론

희토류 원소 Nd, Gd 및 Dy의 치환과 열처리 분위기에 따라 RE-123계의 상변화를 고찰하였다. 연속 냉각과정에서는 가장 느린 0.001°C/s에서 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.

MgO, STO, NGO, LAO등의 다양한 시드와 열처리 유무 및 시드표면을 0, 0.1, 4°로 미스컷을 변화시킨 시드를 사용하여 Gd-123계를 대기 분위기에서 TSMG법에 의하여 제조된 초전도체의 미세조직과 PPMS 측정 결과에 따르면 MgO의 열처리한 시드와 미스컷이 큰 STO의 시드를 사용한 경우가 시편의 전체적으로 Gd-123 matrix와 Gd-211 inclusions 이 고르게 결정성장 방위를 따라 잘 성장된 미세조

직을 보이고 있으며 또한 우수한 자기적 특성을 가짐을 알 수 있었다. 따라서, TSMG법에 의하여 초전도 단결정 제조시에 MgO의 경우는 산소분위기에 열처리와 미스컷이 큰 시드를 사용할 경우가 우수한 전기적 특성을 갖을 것으로 예상된다.

#### 감사의 글

이 논문은 2002년도 과학기술부의 전력산업연구개발사업의 지원 (K201436004)에 의해서 연구되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고 문헌

- [1] 오용택, 신동찬, 구재본, 이인환, 한상철, 성태현, "Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>22</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>계에서 초전도상과Bi-free상의 핵생성과 성장", 전기전자재료학회논문지, 16권 4호, p. 343, 2003.
- [2] M. Murakami, S. I. Yoo, T. Higuchi, N. Sakai, J. Wetz, N. Koshizuka, and S. Tanaka, "Flux pinning in melt-grown NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> Superconductors", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 33, p. L715, 1994.
- [3] M. Nakamura, H. Kutami, and Y. Shiohara, "Fabrication of NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 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.
- [4] 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.
- [5] T. Goto, Y. Adachi, Y. Bito, and K. Watanabe, "Fabrication of multi-filamentary LRE123 superconductors", Physica C, Vol. 372-376, p. 771, 2002.
- [6] C. J. Kim, Y. A. Jee, and G. W. Hong, "Variables affecting the fabrication of single grain YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> superconductors by the top-seeded melt growth process", Supercond. Sci. Technol., 13, p.1, 2000.