

논문 16-12S-20

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

*: 조선대학교 에너지자원신기술연구소

** : 한국전력공사 인천지사

*** : 전북대학교 전자정보공학부

**** : 한전전력연구원 신에너지 그룹

***** : 조선대학교 물리화학부

***** : 조선대학교 신소재공학과

(광주시 동구 서석동 357,

Fax : 062-232-2474

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

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

2003년 8월 26일 최종 심사완료

응용이 가능하다. 그 중에서 에너지 저장장치로 응용되는 flywheel은 고자장에서 높은 임계전류밀도를 가지는 초전도체가 요구된다. 기존의 YBa₂Cu₃O_{7-x} (Y-123)계 초전도체는 고자장하에서 낮은 임계전류밀도를 가지며, Bi계는 고자장하에서 높은 임계전류밀도를 가지나 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

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 장점도 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) 상태를 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°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_3 중의 CO_2 의 분해온도인 880°C에서 6시간 동안 2회 하소하여 성형체를 제조하였다. 시편은 하중 2 kg/cm³을 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 열처리시에

는 800°C 에서 포정온도보다 100°C 높은 온도까지 25°C 간격으로 온도를 변화시키고, 열처리시간은 10²- 10⁵ 초까지 변화하였다.

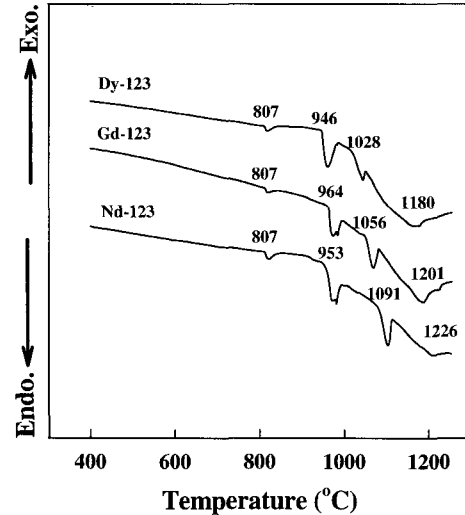


그림 1. 880°C에서 6시간 하소한 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (RE=Nd, Gd, Dy) 시편에 대한 DTA곡선.

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°C에서 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 포정온도 (III)는 1091°C, 1056°C 및 1028°C로 약 30°C 정도씩 낮아진다. 따라서 이후의 연속냉각과 동온열처리시의 최초 포정온도이상에서의 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 변화시켜 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 포정반응에 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 평행모양인 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 포정반응이므로 RE-211상에 존재하는 희토류 이온이 고상인 RE-123상을 빠져나가고 액상이 RE-123상을

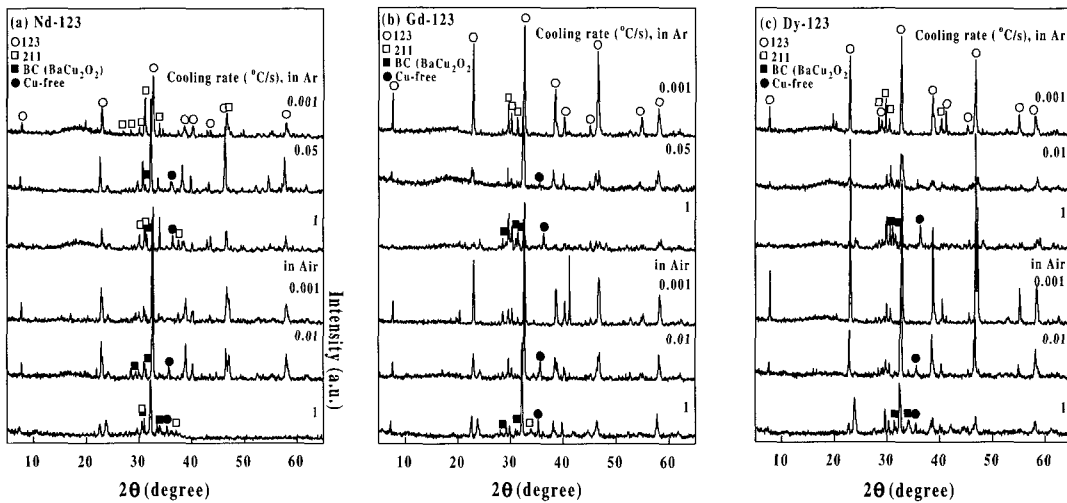


그림 2. 대기 및 Ar 분위기 중에서 연속냉각에 의해 열처리한 REBa₂Cu₃O_{7-x} (RE=Nd, Gd, Dy) 시편의 XRD 패턴.

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

확산해 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.

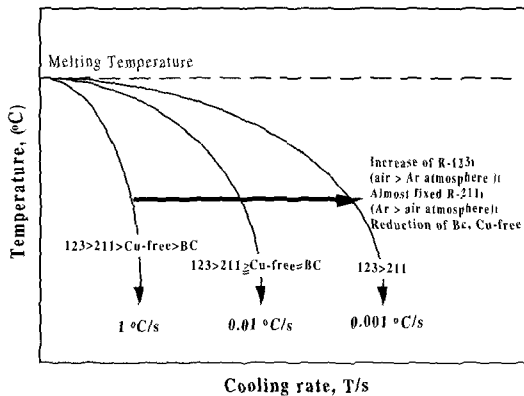


그림 3. REBa₂Cu₃O_{7-x} (Nd, Gd, Dy)의 조성에 대한 응고과정에 따른 CCT 상태도.

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 느려짐에 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.

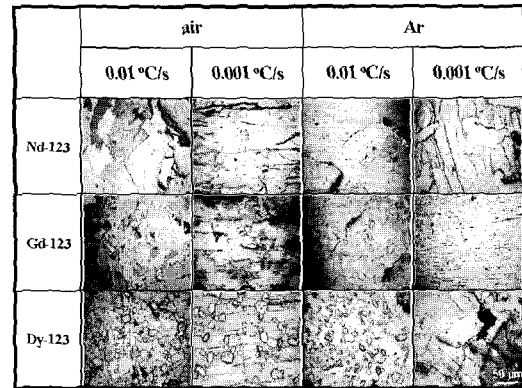


그림 4. 0.01°C/s 및 0.001°C/s의 냉각속도에 의해 열처리된 REBa₂Cu₃O_{7-x} (RE=Nd, Gd, Dy) 시편의 광학사진.

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 결과로써 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.

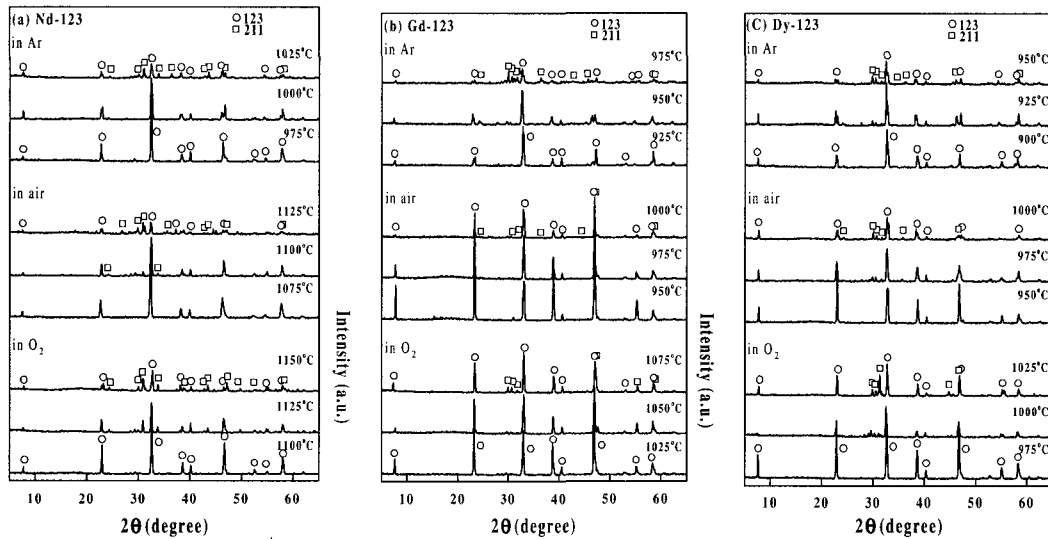


그림 5. 산소, 대기 및 Ar 분위기 중에서 등온 열처리한 REBa₂Cu₃O_{7-x} (RE=Nd, Gd, Dy) 시편의 XRD 패턴.

Fig. 5. XRD patterns of REBa₂Cu₃O_{7-x} (RE=Nd, Gd, Dy) specimens isothermally heat-treated in O₂, air, and Ar atmospheres.

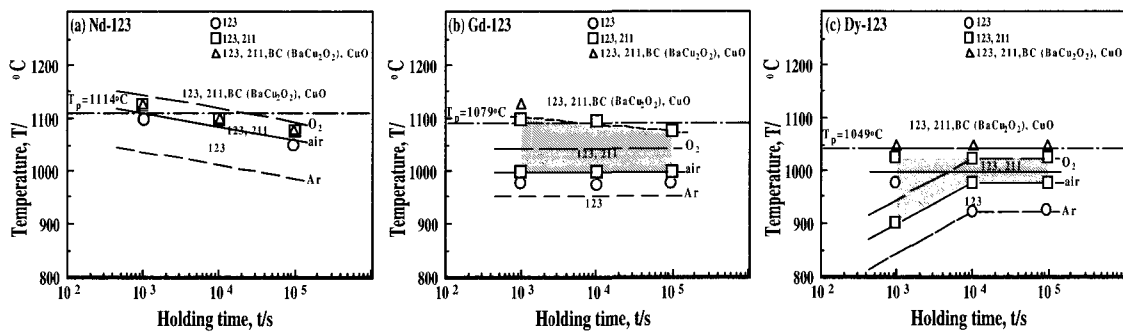


그림 6. REBa₂Cu₃O_{7-x} (RE=Nd, Gd, Dy)시편의 TTT 상태도.

Fig. 6. TTT diagram of REBa₂Cu₃O_{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 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 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 μ m 정도로 입자성장이 잘 일어나지 못하였다. Gd와 Dy계의 경우는 RE-123상만이 존재하는 온도보다 25°C 높은 온도에서는 입자성장이 촉진되어 수백 μ m 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 분포하면서도 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

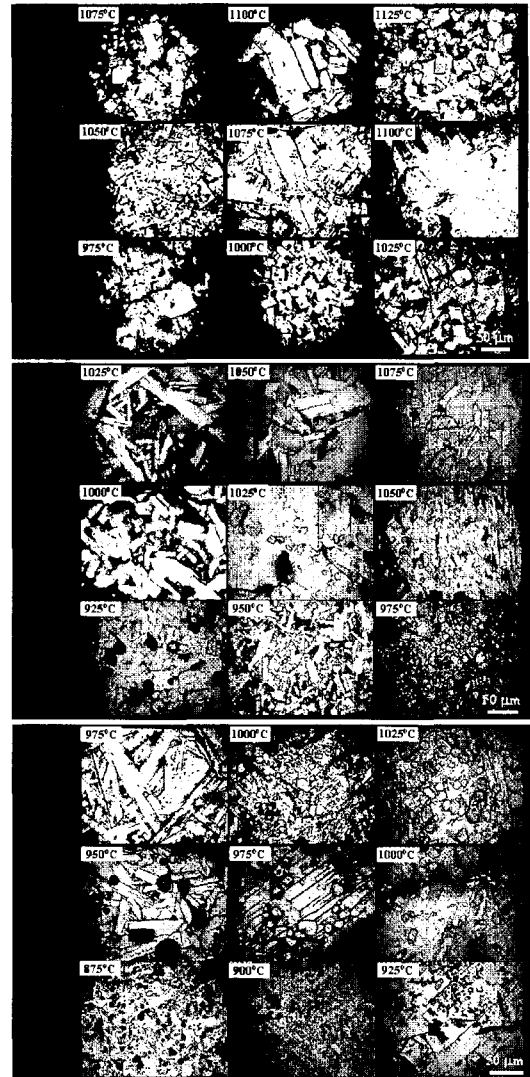


그림 7. 산소, 대기 및 Ar 분위기 중에서 등온 열처리한 REBa₂Cu₃O_{7-x} (RE=Nd, Gd, Dy) 시편의 광학사진.

Fig. 7. Optical micrographs of REBa₂Cu₃O_{7-x} (RE=Nd, Gd, Dy) specimens isothermally heat-treated in O₂, air, and Ar atmospheres.

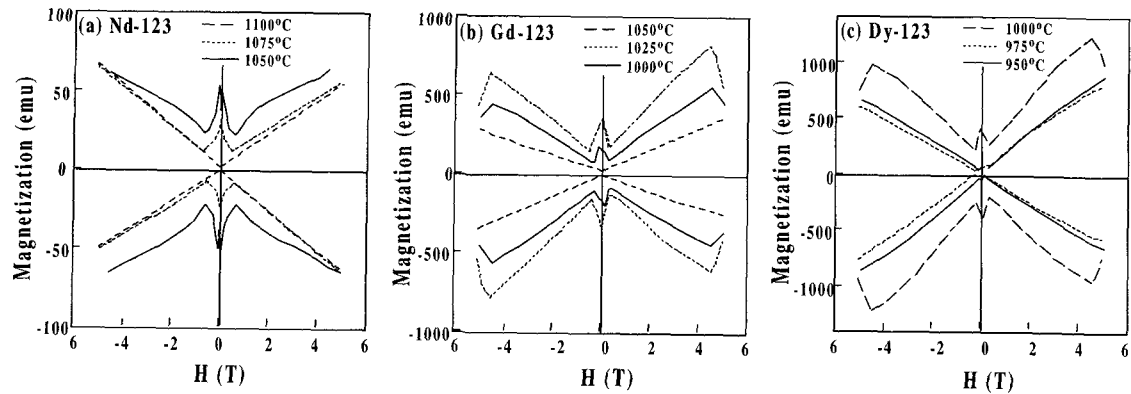


그림 8. 대기 분위기 중에서 등온 열처리한 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (RE=Nd, Gd, Dy) 시편의 자기이력 곡선. 모든 측정온도는 20K에서 이루어졌다.

Fig. 8. Magnetic hysteresis curves of $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (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 감사 드립니다.

참고 문헌

- [1] 오용택, 신동찬, 구재본, 이인환, 한상철, 성태현, "Bi₂Sr₂Ca_{2.2}Cu₃O_x 계에서 초전도상과

- Bi-free상의 핵생성과 성장”, 전기전자재료학회논문지, 16권 4호, p. 343, 2003.
- [2] M. Murakami, S. I. Yoo, T. Higuchi, N. Sakai, J. Weltz, 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 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 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 $\text{Nd}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ - $\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_8$ 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.