

Thermal Stability of Superconductor NdBCO Sintered at Various Oxygen Partial Pressures

J.-K. Chung^a, W.-J. Kim^a, S.-C. Park^b, S. G. Kang^b, Y.-J. Lim^b, C. J. Kim^{b,*}

^aInstitute of Industrial Technology, Changwon National University, Changwon, Korea

^bi-Cube Center & Advanced Materials Research Institute, Gyeongsang National University, Jinju, Korea

(Received 16 March 2009; revised 7 April 2009; accepted 9 April 2009)

다양한 산소분압에서 소결한 NdBCO 초전도체의 열적 안정성

정준기^a, 김원정^a, 박성창^b, 강성구^b, 임영진^b, 김철진^{b,*}

Abstract

The Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-δ}(Nd123) superconductor exhibits high performance in high magnetic field and high temperature. We have studied phase stability for Nd123 under reduced oxygen partial pressure and various heat-treatment conditions. The main phase is Nd123 and some samples contain small amounts of Nd422 depending on the temperature and oxygen partial pressure. The decomposition temperature decreases with decreasing oxygen partial pressure from 1052 °C(P(O₂) = 150 Torr) to about 845 °C(P(O₂) = 0.1 Torr). The liquidus line was steeper temperature with decreasing oxygen partial pressure. In same condition of oxygen partial pressure, the region of stable Nd123 phase was formed at slightly higher temperature than the region of stable YBCO phase.

Keywords : superconductor, NdBCO, phase stability, oxygen partial pressure

I. 서론

RE-Ba-Cu-O(RE = Y 또는 희토류계 원소: La, Nd, Sm, Eu, Gd)계열의 고온 초전도체 중에서 Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-δ}(NdBCO, Nd123) 초전도체는 그

이전에 많은 주목을 받아왔던 YBa₂Cu₃O_{7-δ}(YBCO) 초전도체에서 Y³⁺대신 Nd³⁺가 치환된 것으로 RE-Ba-Cu-O계 초전도체중에서 가장 높은 임계전이온도(T_c)를 가지며, 고자기장하에서 임계전류(J_c) 특성이 YBCO보다 좋은 것으로 알려져 있다 [1, 2]. 또한 NdBCO 박막의 경우, YBCO에 비해 표면 및 결정성이 우수한 것으로 보고되었다 [3]. 그러나 NdBCO 박막 연구는 초전도 소자나 선재응용

*Corresponding author. Fax : +82 55 758 1987
e-mail: cjk@gnu.ac.kr

을 위해 많은 연구가 되어 온 YBCO에 비해 상대적으로 적다. 이는 비슷한 이온 반경을 가진 Nd^{3+} (이온반경 = 0.130 nm) 이온과 Ba^{2+} (이온반경 = 0.161 nm) 이온의 자리 치환에 의해 초전도 특성 저하가 생겨 T_c 가 Ba^{2+} 이온과 치환되는 비율에 따라 다르게 변하는데 희토류원소가 많이 치환될수록 임계전이온도는 낮아지는 경로를 알려져 있으며 [4], 이를 제어하면서 제조하는 공정에서 공정 변수에 민감하여 재현성 있는 제조가 힘들기 때문이다.

일반적으로 NdBCO에서 전이온도의 변화는 산소결핍 정도(비화학양론적 화학식에서 δ 의 변화)가 클수록 전이온도가 감소하는 것과 Nd^{3+} 이온과 Ba^{2+} 이온이 고용체를 형성하거나 두 이온의 자리바꿈으로 양이온 불규칙성(cation disorder)에 의한 것으로 알려져 있다 [5, 6]. 이러한 연유로 NdBCO는 비화학양론적인 화학식($\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$)을 갖는 조성이 만들어지는데, 여기에서 초전도성을 나타내는 x 값의 범위는 $0.04 \leq x \leq 0.6$ 의 범위를 가진다 [7]. 박막 또는 박막형태로 제조되는 coated-conductor 공정에서 산소분압 및 열처리 온도는 초전도체의 특성을 결정짓는 아주 중요한 요소이다.

본 연구에서는 NdBCO에 비해 비교적 많은 연구가 이루어진 YBCO 고온초전도체의 산소분압에 따른 온도의 상평형 데이터 [8]를 기초로 하여 산소분압에 따른 NdBCO 초전도상의 열적 안정영역을 고찰하고 이를 박막 공정에서 활용할 자료로 제시하고자 한다.

II. 실험방법

출발원료로 Nd_2O_3 (Aldrich, 99.9 %), BaCO_3 (Aldrich, 99.98 %), CuO (Aldrich, 99.9 %) 분말을 이용하여 고상합성을 하였다. 초기조성은 비화학양론적 조성식에서 $x = 0.1$ 이 되도록 맞추어 NdBCO의 양이온 조성비가 1.1:1.9:3이 되도록 하였다. 칭량 후, 지르코니아 볼을 사용하여 12시간 볼 밀링하였다. 혼합이 끝난 시료분말은 900 °C에서 12시간 동안 하소하였다. 하소과정은 반복적으로 총 4회 실시하였으며, 마지막 하소시에는 24시간 동

안 하소하였다. 하소된 분말은 1.5 g씩 나누어서 5 ton/cm²의 하중을 가하여 일축성형을 하고 원통형태의 펠렛을 만들었다. 성형된 시편은 직경이 20 mm, 두께가 2 mm였다.

소결과정은 먼저 산소분압을 150 Torr, 10 Torr, 1 Torr, 0.1 Torr 4가지 조건으로 설정하고 각각의 산소분압조건에서 성형온도를 조금씩 바꾸어가면서 소결하였다. Table 1에서는 각 산소분압에서의 온도범위를 나타내었다. 산소분압은 비활성인 가스인 아르곤(Ar)과 산소를 혼합한 가스를 튜브형 전기로 내부로 흘려주면서 Oxygen Analyser(Novatech Oxygen Analyser 1632)를 이용하여 조절하였다.

소결 온도의 범위는 각 산소분압에 따라 다르게 설정하였는데, 온도-산소분압 관계의 YBCO [8], NdBCO [9, 10] 상평형 데이터를 기초로 하였다. 소결 과정은 상온에서부터 5 °C/min의 승온속도로 각각의 소결온도까지 상승시켰으며, 유지 시간은 박막공정에서의 짧은 공정시간을 고려하여 2시간 유지시켰다. 열처리 유지 시간이 끝난 후, 결정상의 상태를 그대로 유지하기 위해 상온까지 급냉시켰다.

소결된 시편의 결정구조와 미세구조관찰은 X선 회절 분석(X-Ray Diffraction, Cu K α = 1.5406 Å Rigaku D/Max-3C)과 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, JEOL JSM-6400)을 이용하여 분석하였다.

Table 1. Sintering temperature ranges under each oxygen partial pressure.

산소분압 (Torr)	소결온도 (°C)
150	930~1100
10	950~1050
1	850~1000
0.1	750~900

III. 결과 및 고찰

Fig. 1은 볼 밀링으로 혼합한 분말을 1차에서 마지막 4차까지 하소를 하면서 각 단계별로 얻은 X-

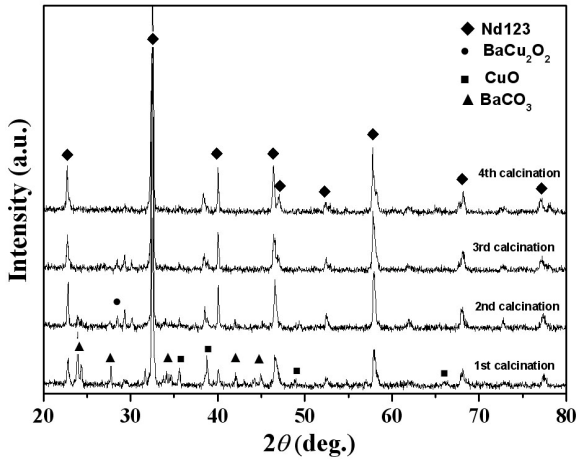


Fig. 1. X-ray diffraction pattern for NdBCO sintered in $P(O_2) = 150$ Torr.

선 회절 결과이다. 각각의 하소 과정에서는 900 °C 온도에서 반복적으로 수행하였다. 1차 하소에서 탄소를 포함하는 유기물들이 대부분 제거되었으며, 하소를 거듭할수록 이차상들의 회절 피크가 감소 또는 제거되면서 Nd123상이 형성되는 것을 확인 할 수 있었다.

Fig. 2는 하소 과정이 끝난 시편을 150 Torr의 산소분압에서 930~1100 °C 온도범위로 소결한 X-선 회절 분석 결과이다. 주된 결정상은 Nd123로 나타났고 1050 °C에서 소결된 시편에서는 $Nd_{1-y}Ba_2Cu_{2-y/2}O_2(Nd422)$ 결정상이 형성되는 것을 볼 수 있으며, 보다 높은 온도인 1100 °C에서 피크의 강도가 증가하는 경향을 보여준다. Yoo et al. [9]와 Bieger et al. [10]는 Nd123상은 열적 평형영역보다 온도가 높은 용융영역에서 Nd원소가 상대적으로 적은 경우 Nd123상이 $BaCuO_2$ 와 $NdBa_6Cu_3O_{11}(Nd163)$ 상이 공존하여 나타나고, Nd원소가 상대적으로 많은 경우 Nd_2CuO_4 와 Nd_2BaO_4 혹은 Nd422상 등이 공존하게 된다고 하였다. 150 Torr 산소분압하에서 열처리시 조건에서는 1050 °C 이상에서부터 Nd 원소가 과잉 또는 부족한 화합물들이 생성됨을 확인할 수 있었다.

이와 같이 X-선 회절 분석을 한 시편의 미세구조 형상은 Fig. 3에서 보여준다. Fig. 3(e)와 (f)에서 화살표로 표시된 크랙 부분은 실험과정에서 열처리가 끝난 후 바로 급냉을 시킨 영향으로 생성되

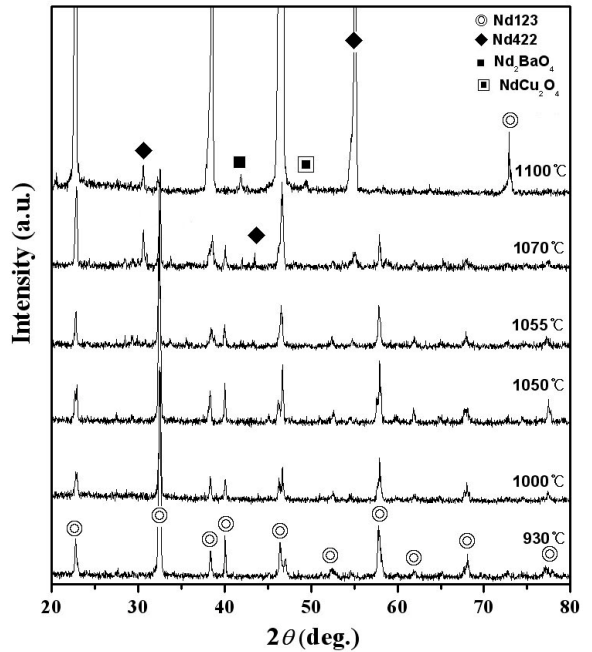


Fig. 2. X-ray diffraction pattern for NdBCO sintered at various temperature under $P(O_2) = 150$ Torr.

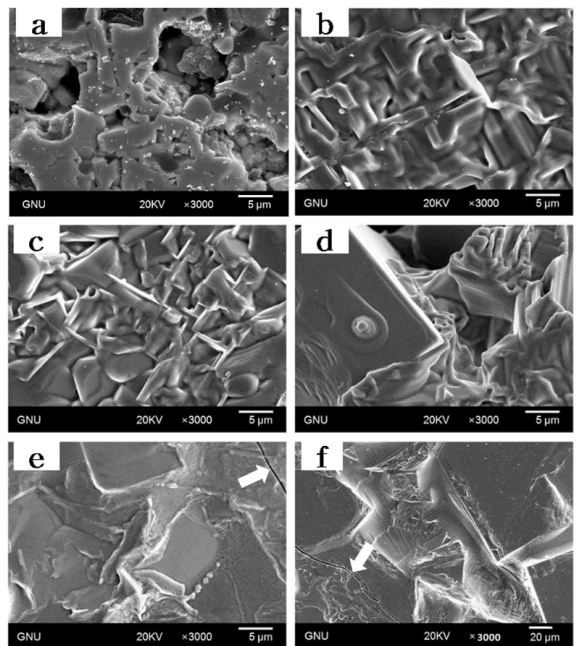


Fig. 3. SEM micrographs of NdBCO sintered in $P(O_2) = 150$ Torr: (a) 930 °C, (b) 1000 °C, (c) 1050 °C, (d) 1055 °C, (e) 1070 °C, and (f) 1100 °C.

었다. 1000 °C 열처리 온도에서는 입계가 용융된 형태를 보여 주었고, 1050 °C에서는 국부적으로 입자 성장한 입자들을 관찰할 수 있었다. 이보다 높은 열처리 온도에서는 입자가 조대해지고, 용융 상태로 인해 입계 부분을 구분할 수 없었다.

Fig. 4는 10 Torr 산소분압에서 열처리한 시편의 X선 회절 결과이다. 150 Torr와 비교해서 분압이 낮아짐에 따라 액상이 형성되는 온도도 낮아짐을 확인할 수 있다. 소결 온도 1000 °C를 전후하여 온도가 높아짐에 따라 Nd123상의 피크는 감소하는

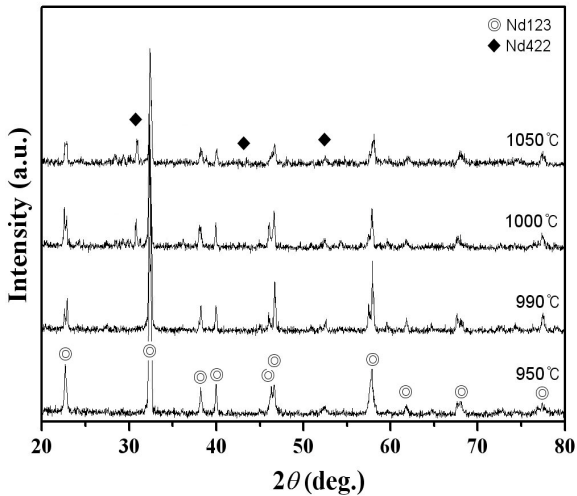


Fig. 4. X-ray diffraction pattern for NdBCO sintered in $P(O_2) = 10$ Torr.

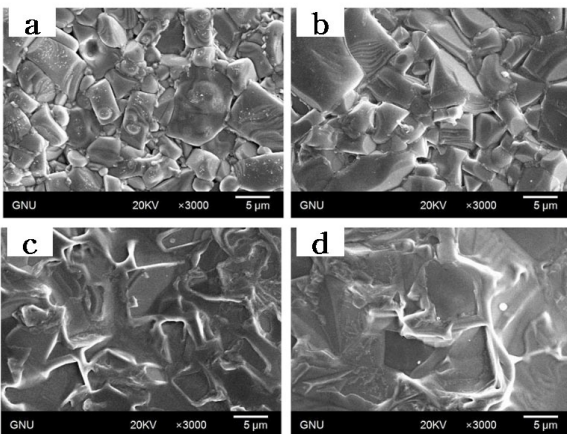


Fig. 5. SEM micrographs of NdBCO sintered in $P(O_2) = 10$ Torr: (a) 950 °C, (b) 990 °C, (c) 1000 °C and (d) 1050 °C.

경향을 나타내고, Nd가 과잉으로 형성된 Nd422상의 피크는 상대적으로 강해지는 양상을 보여주기 때문에 1000 °C 이상부터 상전이가 나타남을 확인할 수 있다.

이와 같은 X-선 회절 결과는 미세구조에서도 유사한 경향을 보여준다(Fig. 5). 소결온도가 1000 °C에서부터 과대한 입자성장과 액상이 형성되었음을 보여 주며, 1050 °C에서는 액상으로 전이된 형상을 관찰할 수 있다.

Fig. 6, 7은 $P(O_2) = 1$ Torr에서 소결된 시편의 X선 회절 분석 결과와 미세구조사진이다. $P(O_2) = 1$ Torr하에서 열처리된 시편에서도 산소 분압이 낮아짐에 따라 액상으로 전이되는 온도도 보다 낮아졌다. 1000 °C에서는 액상의 증가와 함께 Nd123상의 X선 회절피크를 거의 볼 수 없었다. 미세구조에서도 입자의 과대성장과 액상으로 형성된 형태를 관찰할 수 있다.

Fig. 8과 9는 산소분압이 0.1 Torr에서 열처리된 시편의 X선 결과와 미세구조를 보여주고 있다. X선 결과에서는 액상과 공존하는 Nd422상의 피크가 제대로 검출되지 않았지만, SEM사에서는 850 °C를 기점으로 액상으로 전이함을 알 수 있으며 750 °C의 낮은 열처리 온도에서는 입자성장이 일어나지 않아 많은 기공들이 관찰 되었다.

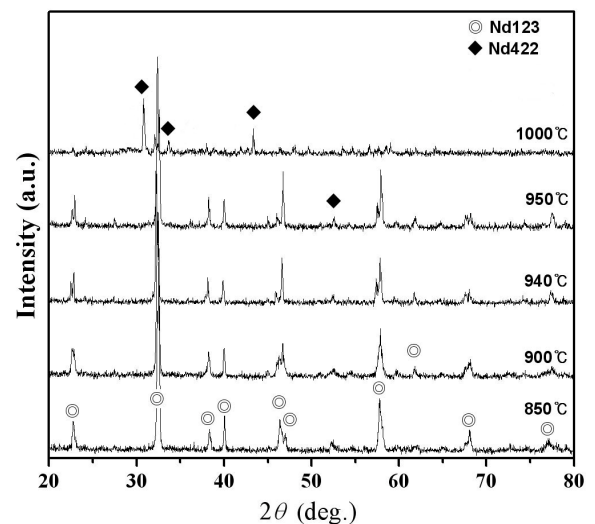


Fig. 6. X-ray diffraction pattern for NdBCO sintered in $P(O_2) = 1$ Torr.

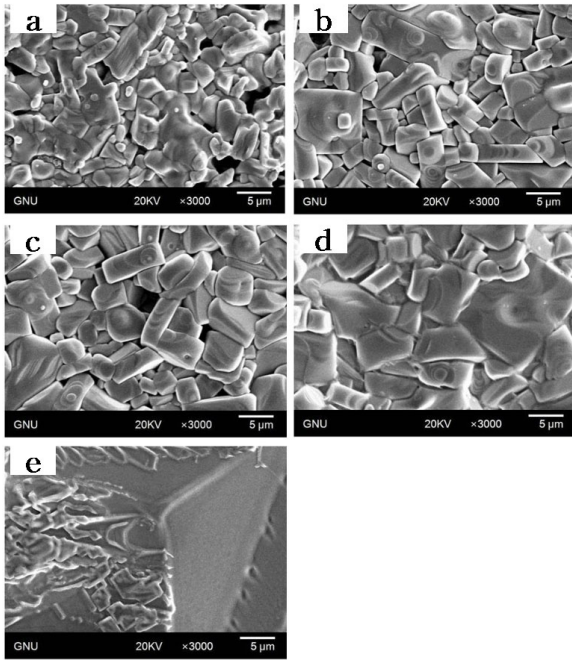


Fig. 7. SEM micrographs of NdBCO sintered in $P(O_2) = 1$ Torr: (a) 850 °C, (b) 900 °C, (c) 940 °C, (d) 950 °C and (e) 1000 °C.

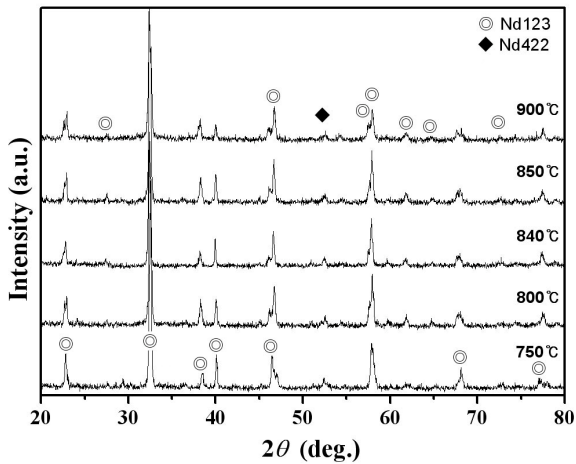


Fig. 8. X-ray diffraction pattern for NdBCO sintered in $P(O_2) = 0.1$ Torr.

산소분압과 온도에 따른 영향으로 Nd123상이 부분적으로 액상으로 전이하여 Nd422상이 공존하는 경계를 Fig. 10에서 보여주고 있다. Lindemer et al.은 Nd123의 산소분압에 따른 상평형온도를 클

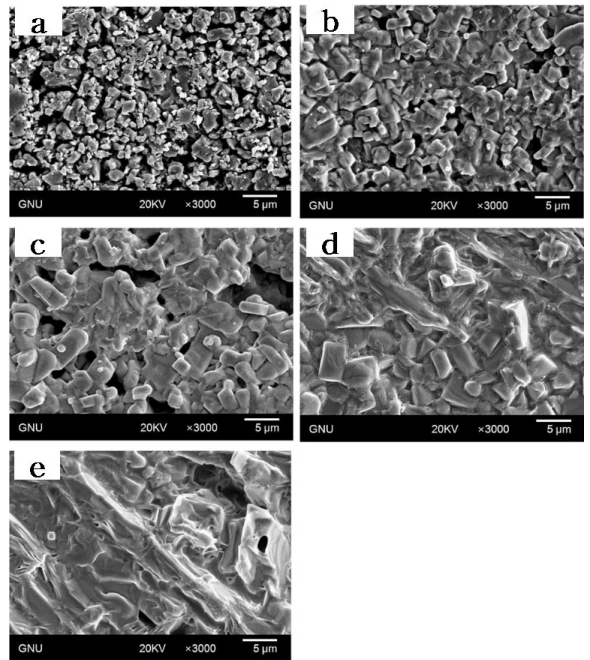


Fig. 9. SEM micrographs of NdBCO sintered in $P(O_2) = 0.1$ Torr: (a) 750 °C, (b) 800 °C, (c) 840 °C, (d) 850 °C and (e) 900 °C.

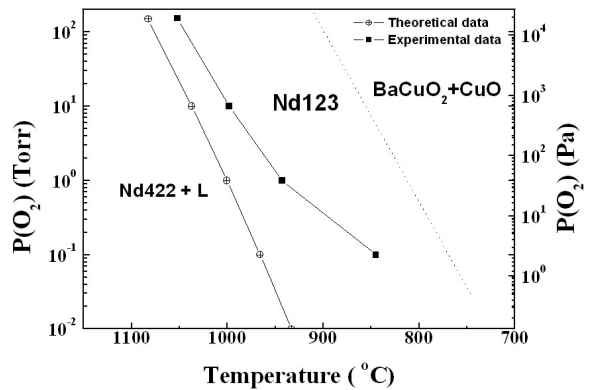


Fig. 10. Oxygen partial pressure vs temperature diagram for $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-\delta}$ ($x = 0.1$).

라우시우스-클라페이론(Clausius - Clapeyron)식을 기초로 하여 유도하였는데 [11], 그 식은 다음과 같다.

$$\log(P[O_2] [\text{MPa}]) = 33.872 - 17.9x + (-48226 + 24983x)/T(\text{K}) \quad (1)$$

식 (1)에서 x 는 $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 조성식에서의 x (본 실험에서는 $x=0.1$) 값이다. 이와 같은 식을 기초로 계산한 결과와 XRD, 미세구조사진의 실험 결과를 바탕으로 Nd123상과 Nd422+액상의 경계를 Fig. 10에 그래프로 나타내었다. 계산한 결과와 실험 결과에서 분압이 낮아짐에 따라 Nd123상의 경계 구간 편차가 커지만 분압이 낮아짐에 따라 Nd123 결정상 형성온도가 낮아짐을 확인 할 수 있다.

IV. 결론

$P(\text{O}_2) = 0.1$ 에서 150 Torr까지 범위의 산소분압 하에서 소결온도를 변화시켜가며 NdBCO초전도체의 산소분압에 따른 열적 평형 상태를 살펴보았다. 산소분압을 먼저 설정해놓고 소결온도를 달리 하면서 시편을 제작하고 상의 변화를 분석해 본 결과, 각각의 특정온도 영역에서 Nd422상+액상으로 전이가 일어남을 알 수 있었다. 산소 분압이 낮아짐에 따라 Nd422상과 액상이 공존하는 상으로 전이되는 온도가 낮아짐을 확인하였다. 이러한 경향은 기초데이터가 되었던 YBCO의 상전이 영역 [8]과 비슷한 양상을 보여주었다.

박막이나 coated conductor 공정에서 산소분압과 열적 상태도를 나타낸 Fig. 10을 참고하여 양질의 초전도체를 제조할 수 있는 자료로 활용되기를 바란다.

감사의 글

본 연구는 21세기 프론티어 연구개발사업인 차세대 초전도 응용기술개발 사업단의 연구비 지원

및 2006년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음 (KRF-2006-005-J02702).

References

- [1] A. Takagi, T. Yamazaki, T. Oka, Y. Yanagi, Y. Itoh, M. Yoshikawa, Y. Yamada and U. Mizutani, *Physica C* 250, 222 (1995).
- [2] M. Murakami, N. Sakai, T. Higuchiz and S. I. Yoo, *Supercond. Sci. Technol.* 9, 1015 (1996).
- [3] M. Badaye, F. Wang, Y. Kanke, K. Fukushima, and Tadataka Morishita, *Appl. Phys. Lett.* 66, 2131 (1995).
- [4] G. Osabe, T. Takizawa, S. I. Yoo, N. Sakai, T. Higuchi, M. Murakami, *Mater. Sci. Eng. B.* 65, 11 (1999).
- [5] H. Shaked, B. W. Veal, J. Faber, Jr., R. L. Hitterman, U. Balachandran, G. Tomlins, H. Shi, L. Morss and A. P. Paulikas, *Phys Rev B.* 41, 4173 (1990).
- [6] K. Takita, H. Katohm H. Akinaga, M. Nishino, T. Ishigaki and H. Asano, *Jpn. Appl. Phys.* 27, L57 (1988).
- [7] K. Takita, H. Akinaga, H. Katoh and K. Masuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27, L1676 (1988).
- [8] J. L. MacManus-Driscoll, P. C. Wang, J. Bravman, R. Beyers, *Physica C* 241, 401 (1995).
- [9] S.-I. Yoo and R.W. Mc Callum, *Physica C* 210, 147 (1993).
- [10] W. Bieger, G. Krabbes, P. Schätzle, L. Zelenina, U. Wiesner, P. Verges and J. Klosowski, *Physica C* 257, 46 (1996).
- [11] T. B. Lindemer, E. D. Specht, P. M. Martin, M. L. Flitcroft, *Physica C* 255, 66 (1995).