

종자결정성장법으로 제조한 YBCO 초전도체의 자기 부상력과 포획자력 특성

김찬중, 홍계원
원자력연구원, 기능성재료

Levitation force and trapped magnetic field of top-seeded melt growth processed YBCO superconductors

Chan-Joong Kim, Gye-Won Hong
Functional Materials Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute

cjkim2@kaeri.re.kr.

Abstract - YBCO superconductors were prepared by top-seeded melt growth process using various numbers of seeds. The levitation forces and trapped magnetic fields of the top surfaces of the samples were measured using Nd-B-Fe permanent magnets. It was found that the processing time was greatly reduced by multiple seeding, but the properties were decreased as the number of seeds was increased. The degradation of the properties is attributed to the presence of the nonsuperconducting phases at the grain boundaries as result of the entrapment of a residual melt at grain boundaries during melt processing.

이제까지 적용된 종자결정 성장법에서는 YBCO 성형체 윗면 중앙에 1 개의 종자를 올려 놓고 시료를 용융 열처리하였다. 이 경우 시료를 제조하는데 걸리는 시간은 중앙에 위치한 종자에서 성장하는 Y123 결정의 성장속도에 지배를 받게 된다. 만약, 성형체 윗면에 n 개의 종자결정을 올려놓고 결정을 성장시키면, 각각의 종자에서 초전도 결정들이 독립적으로 성장하기 때문에, 이론적으로는 초전도체의 성장속도를 n 배로 증가시킬 수 있다. 시편 전체의 결정방위를 한 방향으로 만들면서, 동시에 공정시간을 단축할 수 있다면, 종자결정성장법의 경제성을 높일 수 있을 뿐만 아니라, 현재보다 몇 배 큰 단결정형 시료를 만들 수 있을 것이다. 본 연구에서는 종자를 여러 개 사용하여 YBCO 초전도체를 용융공정으로 제조하여, 종자 수에 따른 초전도체 상부면의 자기부상력과 포획자력을 연구하였다.

1. 서 론

고온 초전도체의 자기 부상력은 초전도체에 가해진 외부자기장의 크기와 초전도 결정에서 형성되는 차폐전류의 크기와 비례한다 [1]. 차폐전류는 초전도 결정 내에 제한되고 그 크기는 결정립 크기에 비례한다. 따라서 부상력을 높이려면 결정립이 큰 초전도체를 만들어야 한다. 용융공정으로 제조한 YBCO 초전도는 플럭스 피닝능력이 우수하고 결정립을 수 cm 크기로 크게 성장시킬 수 있기 때문에 자기 부상력이 가장 뛰어나다. 용융공정 중에서도 결정립이 큰 초전도체를 제조할 수 있는 공정은 종자 결정성장법이다[2]. 이 방법은 YBCO 성형체위에 종자결정을 심은 다음, 성형체를 부분적으로 녹인 다음, 서서히 냉각하여 종자로부터 YBCO 초전도 결정이 성장하게 하는 공정이다. 이 공정으로 제조할 수 있는 초전도 결정의 크기는 수 cm 정도이다. 그러나 초전도 결정을 이 정도 크기로 키우려면 1000 °C 부근의 온도에서 수 백 시간의 열처리가 요구된다.

2. 실험방법

종자를 제조하고자 Sm_2O_3 , BaCO_3 와 CuO 분말을 혼합하여 $\text{Sm}_{1.8}\text{Ba}_{2.4}\text{Cu}_{3.4}\text{O}_x$ ($\text{Sm}_{1.8}$) 조성으로 합성하였다. 분말 혼합체를 하소, 성형한 뒤 용융 공정을 거쳐 벌크체를 제조하였다. 용융공정을 거친 $\text{Sm}_{1.8}$ 시편을 부수어 작은 조각 중에서 c 축과 수직인 벽계면을 갖는 것들을 취해서 종자로 사용하였다. $\text{Y}_{1.8}\text{Ba}_{2.4}\text{Cu}_{3.4}\text{O}_x$ ($\text{Y}_{1.8}$)분말 40 g으로 $3 \times 3 \times 2 \text{ cm}^3$ 몰드에서 성형하였다. $\text{Sm}_{1.8}$ 종자를 1개에서부터 6개까지 시편 상부에 배치하였다(그림 1). 종자들의 c-축 방향이 시편의 상부 표면에 수직하도록 놓았다. 종자를 심은 시편들은 MgO 단결정 위에 올려놓은 다음, 로의 중앙에 위치시켰다. 시편은 Y123의 포정온도이하에서 일정시간 유지하여 Y123 결정을 생성, 성장시키는 일반적인 용융공정조건 [3]으로 열처리하였다. 용융 열처리 후 다시 Y123 결정 내부로의 산소확산을 위해 500 °C 산소분위기에서 50시간동안 열처리하였다.

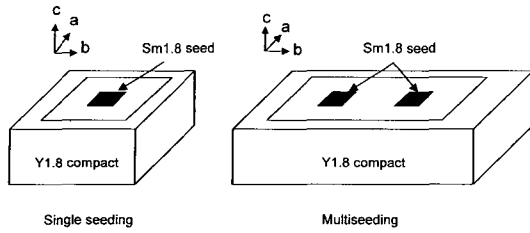


Fig. 1. 다중 종자결정성장법의 개념

표면자장이 5000 G이고 지름이 20 mm인 Nd-B-Fe 영구자석과 시편 사이의 자력-거리에 따른 이력 분포 곡선을 알아보기 위해 77 K에서 자기 부상력을 측정하였다. 포획자력을 측정하기 위해 자장이 4000 G이고 지름이 50 mm인 Nd-B-Fe 영구자석을 사용하여 자력 냉각시켰다. 홀 센서(Lake shore model HGCT 3020)를 사용하여 시편표면의 포획자장을 측정하였다.

2. 결과 및 고찰

YBCO 초전도체의 자기 부상력에 대한 종자 수의 영향을 알아보고자 1-6개의 Sm1.8 종자를 YBCO 성형체 위에 올려놓고 시편을 995°C에서 70시간 동안 유지시켜 열처리하였다. 995°C에서 70시간 동안의 공정시간은 Y123 결정들이 모든 시편의 상부 표면을 덮기에 충분했다. 그림 2에서 보는 바와 같이, 각진 형상을 갖는 Y123 결정들이 종자 밑에서 생성되어 성형체 벽면까지 성장하였다. 열처리 후 종자들의 위치가 처음 위치에서 약간 벗어났는데, 이는 소결과 용융 열처리과정을 거치는 동안 시편의 체적변화가 있었기 때문이다. 상부표면을 x-선으로 분석한 결과, 시편의 상부 표면에 성장한 결정들은 모두 c 축 방향에 수직인 결정학적 방위를 가졌다. 종자를 여러 개 사용한 시편의 상부면에는 각 성장 결정들이 만나는 곳에서 (100)/(100) 입계가 형성되었다.

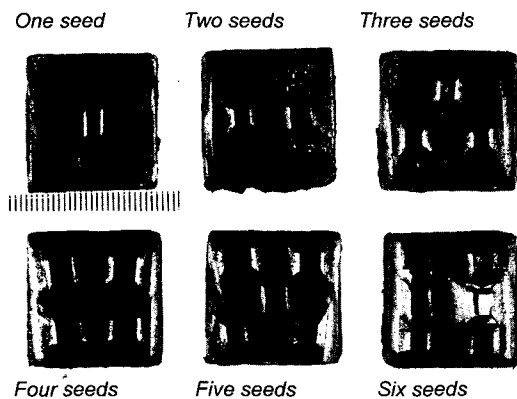


Fig. 2. 다중종자결정법으로 성장시킨 YBCO 시료

그림 3은 Y123 결정 수에 따른 최대 자기 부상력(F_{max})이다. 1 개의 종자를 사용한 시편의 최대 자기 부상력은 43 N이었고 2-4개의 종자를 사용한 시편들의 최대 자기 부상력은 40-44 N이었다. 최대 자기 부상력은 결정의 수가 4개까지는 그다지 큰 변화 없이 일정하였으나, 5-6개로 증가한 경우에는 각각 한 개의 결정을 가진 시편의 최대 자기 부상력 값에 대해 70%와 60%정도로 급격히 감소하였다.

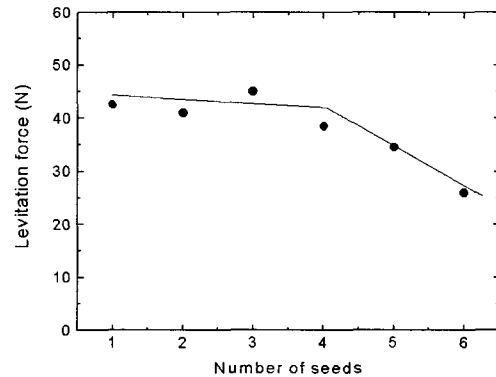


Fig. 3. 종자 수에 따른 자기부상력 변화

그림 4(a)와 4(b)는 종자를 각각 1와 2 개를 사용하여 제조한 시편 상부면에 대한 포획자력 (H)을 나타낸 것이다. (a)의 자력분포도에서는 시편 중앙에서 최대값인 3500 G를 가지며 대칭적 자력 분포를 나타내고 있다. 대칭적 자력 분포는 시편이 입계가 없는 하나의 결정으로 이루어졌음을 나타낸다. 반면, (b)인 경우 두 종자 위치에서 최대점이 나타났고 두 결정의 (100)/(100)계면에 해당하는 부분(시편의 중앙)에서 최소점이 존재하였다. 두 최대점에서의 자력은 각각 3200 G와 2900 G였다. 입계에서 H 가 감소하는 것은 입계에서 초전도 결합이 완전히 이루어지지 않았기 때문으로 사료된다. Schätzle 등은 2 개의 종자를 사용하여 제조한 YBCO 시료의 (100)입계에서의 포획자력 감소에 대해 보고하였다[4]. 그들의 결과에 따르면 입계에서의 포획자력은 거의 0에 가까웠다. 입계에서의 자력감소는 입계 내에 존재하는 잔류액상 때문이라고 보고되었다. Jee 등의 또 다른 결과 [5]에 의하면, 결정입계에서의 포획자력은 입계의 형태에 따라 달랐다. (100)/(100)와 (110)/(110) 입계에서의 포획자력은 최대치를 기준으로 각각 60%와 65%이었다. 본 연구의 경우, (100) 입계의 포획자력은 종자 수가 2와 4로 증가했을 때 최대치에 대해 각각 90%와 40%로 감소하였으나 0 까지 수렴하지는 않았다. 입계에서의 포획자력의 감소 정도는 시편의 제조 조건에 따라 달라질 수 있을 것이다. 입계에 잔류하는 비초전도상, 결정입계에서의 산소함량, 입계정합 등이 결정입계의 결합력을 좌우하는 인자들이 될 것이다.

따라서 입계에서의 포획자력을 최대화하려면 공정변수를 적정화하여 입계의 약결함 요인들을 최소화하여야 할 것이다.

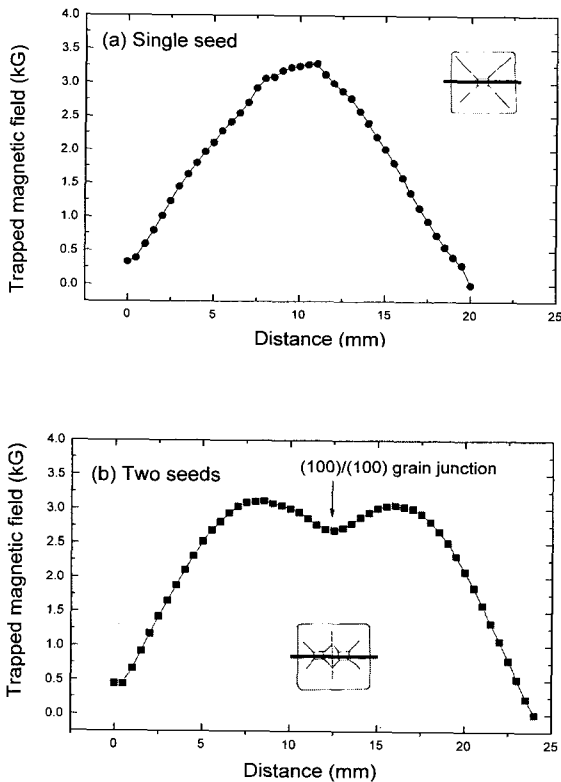


Fig.4. 종자를 각각 1개와 2개를 사용하여 제조한 시편의 포획자력특성곡선

그림 5는 (100)/(100) 입계 주위의 미세조직이다. 이 사진에서 알 수 있듯이, 입계에서 CuO와 Ba-Cu-O같은 잔류액상이 관찰된다. 이 2 차상들은 용융 열처리 시 생성됐던 포정조성의 액상이 시편 냉각 시 공정액상으로 분리될 때 생성된 것이다. 잔류액상은 주로 연속적인 얇은 층 형태로 존재하지만 때때로 불연속 상으로 존재하기도 한다. 초전도 성질을 가지지 않은 2 차상 층이 수십 마이크로 정도 입계에 연속적으로 존재한다면 초전도 전류가 입계를 통과할 수 없게 된다. 결정입계에 존재하는 비 초전도 2 차상의 존재가 입계 자력 감소의 주된 요인으로 생각된다.

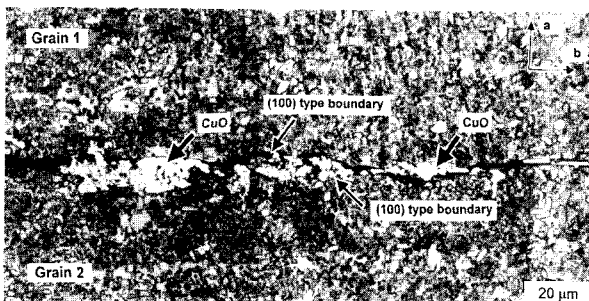


Fig. 5. 결정입계의 미세조직

입계에서의 잔류액상 형태는 젖음각(ϕ)과 관련된다. 만약 $\phi = 0$ (완전 젖음)라면 액상은 연속적으로 입계에 존재하게 된다. 반면 ϕ 가 0° 와 180° 사이에 존재한다면 잔류액상은 분리된 형태로 입계에 존재하게 된다. 만약 액상이 젖지 않는다면 입계에는 잔류액상이 존재하지 않게 된다. 젖음각은 입계의 내부에너지의 함수로 나타내어진다. (100)입계에서는 거의 완전 젖음에 상응하는 경우로 여겨진다.

3. 결 론

여러 개의 종자를 사용하여 YBCO 초전도체를 제조한 후 시편 상부면의 자기 부상력과 포획자력을 측정하였다. c 축에 수직인 상부 표면의 자기 부상력을 측정한 결과, 종자 수가 4 개까지 부상력에는 큰 변화가 없었다. 종자 수가 4개 이상일 경우는 자기 부상력이 감소하였다. 또한 포획자력도 결정입계에서 급격히 감소하였다. 미세조직관찰 결과에 따르면, 결정입계에 잔류하는 액상이 자기 부상력 및 포획자력 감소의 주원인인 것으로 판단된다.

(참 고 문 헌)

- [1] M. Murakami, T. Oyama, H. Fujimoto, T. Taguchi, S. Gotoh, Y. Shiohara, N. Koshizuka and S. Tanaka S, Jpn. J. Appl. Phys. 29 L1991 (1990).
- [2] M. Morita, S. Takebayashi, M. Tanaka, K. Kimura, K. Miyamoto and K. Sawano, Adv. Supercond. 3 733 (1991).
- [3] C-J. Kim, H-J. Kim, J-H. Joo, G-W. Hong, S-C. Han, Y-H. Han, T-H. Sung, and S-J. Kim, Physica C 336 233 (2000).
- [4] P. Schätzle, G. Krabbes, G. Stöver, G. Fuchs and D. Schläfer, Supercond. Sci. Technol. 12 69 (1999).
- [5] Y. A. Jee, C-J. Kim, T-H. Sung and G-W. Hong, Supercond. Sci. Technol. 13 195 (2000).