

NdBCO 벌크 HTS 초전도 특성

소대화*, 이영매*, 번점국**
 명지대학교*, 중국 동북대학교**

Superconducting Properties of NdBCO Bulk HTS

Soh Dea-Wha*, Li Ying-Mei*, Fan Zhan-Guo**
 Myongji University, Korea*, Northeastern University, China**

Abstract

The conditions of zone-melting method such as a sample travel speed in a furnace, content of Nd422, control of melting temperature, and heat-treatment with/without Ar gas for $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductor was optimized. As a results, a $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sample with a surface area of 25 mm² showed a good superconducting properties when its travel speed was 6 mm/h. The improvement of superconductivity added with 10~20 wt% of Nd422 phase increasing pinning effect was also shown. The critical current density, J_c was remarkable affected by the condition of heat-treatment temperature of $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductor with/without Ar ambient gas.

Key Words : zone-melting method, $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, pinning effect, critical current density

1. 서 론

고온초전도체의 기술적 응용과 발전을 위하여 기초 기술분야의 중요성이 부각되고 있다. 특히 높은 임계온도(T_c)와 높은 임계전류밀도(J_c)는 초전도체의 응용과 제작에 중요한 척도로 작용한다. 현재 액체 질소온도에서의 초전도성을 나타내는 재료로는 주로 Y계, Bi계, Tl계와 Hg계가 있다. Tl계에서 사용되는 재료 Tl_2O_3 는 독성[1]이 매우 강하고, Hg계도 강한 독성과 비싼 가격 등의 이유로 산업화의 한계성을 안고 있다. 이러한 문제점을 고려할 때, Y계(Y123)와 Bi계(Bi2212, Bi2223) 초전도체에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있으나 고온초전도체에도 각기 제조과정과 응용환경에 단점을 갖고 있다. Y계 초전도체는 선재로 가공하기가 어려우며, 결정구조를 생성하는 속도는 너무 느리다[2]. Bi계 고온초전도체의 전류밀도는 자기장의 영향에 매우 취약한 특징을 지니고 있어 30 K 이상의 온도에서 임계전류는 자기장 강도의 증가에 따라 급속히 하강된다.

11가지 희토류계 원소는 모두 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 와

유사한 초전도 특성을 나타낸다. 그 중 $\text{Re}(\text{Nd}, \text{Sm})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 는 많은 연구자들의 관심을 갖고 있다. NdBaCuO 와 SmBaCuO 는 비슷한 특징을 갖고 있지만 NdBaCuO 에 대한 연구가 활발해지고 있다. $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 는 30 K이상의 온도에서 임계전류밀도가 자장의 증가에 따라 급속히 떨어지지 않으며, Y계와 비교했을 때 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 의 결정 형성 속도는 Y계 보다 약 10배가 빠르다. 또한 높은 자기장에서는 YBCO보다 더 높은 임계전류밀도를 유지하는 특성을 나타낸다[3]. 그 외 PLD (puised laser deposition)법으로 제작된 박막에서도 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 는 YBaCuO 보다 표면 특성이 우수하게 나타나고 입자의 결정도 작게 나타난다.

본 논문에서는 zone-melting법으로 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 를 제작하였으며 샘플의 이동속도, Nd422의 첨가량, 용융온도의 설정, 열처리 조건 등 각각의 제작 조건으로 제작한 샘플의 특성을 비교, 분석하였다.

2. 실험방법 및 이론

본 연구에서는 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 초전도체를 zone-

melting법으로 제작하였다. zone-melting법은 샘플을 비교적 좁은 고온구역 및 Step 온도구역을 통과시키면서 순도를 높여주고 방향성을 갖는 결정으로 성장시키는 방법이다[4].

Zone-melting법을 이용하여 샘플을 제작하기 위하여 그림 1(a)에서와 같은 Step 온도를 갖는 로를 제작하였다. SiC 발열체는 내경이 50 mm이고, 석연 튜브관을 사용하였다.

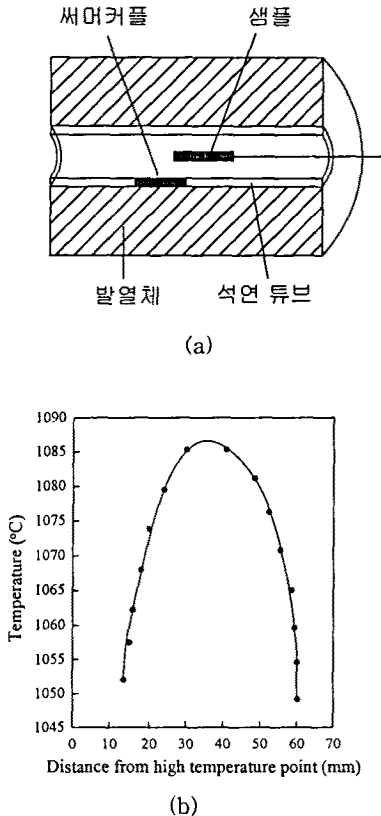
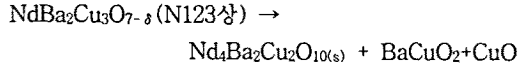


그림 1. Zone-melting법을 적용한 로의 단면도 (a) 및 위치에 따른 온도분포 (b)

그림 2에서와 같이 막대 모양으로 물딩된(5 mm × 5 mm × 60 mm) Nd_{1-x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-δ} 샘플을 알루미나 집게로 집어서 고온에서 견딜 수 있는 합금선(Fe-Cr-Al)으로 매달아 수직으로 zone-melting 용 노에 넣어 샘플의 하단부가 석연관 튜브 원중앙의 고온구역에 놓이게 한다. 샘플의 고온구역 이동은 합금선을 소형모터를 이용하여 일정한 속도로 하강시킨다. 약 1090°C 온도에서 NdBa₂Cu₃O_{7-δ}

는 Nd422상과 액상(BaCuO₂+CuO)으로 분해되며 반응식은 다음과 같다.



노의 구역에 따른 온도 변화가 비교적 크기 때문에 막대 상태의 샘플은 고온 구역을 지난 후 온도가 1090°C 이하가 되면 곧 포정반응을 일으키며 반응식은 다음과 같다.

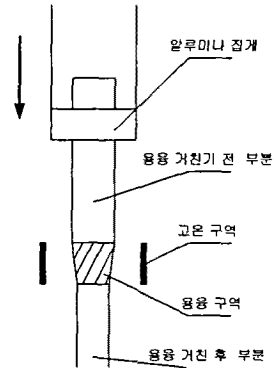
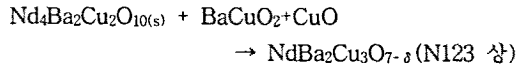


그림 2. Zone-melting 시편의 용융성장 모형도

생성된 NdBa₂Cu₃O_{7-δ}는 샘플의 이동방향에 따라 비교적 균일한 결정방향을 갖는다.

MTG법으로 제작된 NdBa₂Cu₃O_{7-δ}에 Nd422를 첨가함으로써 결정내의 크랙을 감소시키고 또한 weak link 현상이 감소하면서 강한 자기부상능력을 갖는다[5]. 본 실험에서는 고온 구역을 1090°C에 두고 6 mm/h의 속도로 샘플을 이동시켜 10 wt%~35 wt%의 Nd422를 첨가한 후 zone-melting법으로 제작된 샘플의 임계전류밀도 특성을 분석하였다. 또 Na⁺가 Ba⁺의 대체를 줄이기 위하여 알곤 분위기에서 각각 950°C, 900°C, 850°C에서 24시간 열처리를 한 후, 샘플의 임계온도 및 임계전류밀도의 특성을 비교하였다. zone-melting법으로 제작된 모든 NdBa₂Cu₃O_{7-δ} 초전도체 샘플은 350°C에서 100시간 산소흡착과정[6]을 수행한 후 초전도 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 검토

3.1 구역 용융 속도에 따른 임계전류밀도 특성

10 wt%의 Nd422를 첨가한 9개의 동일한 크기의 NdBaCuO 초전도체 샘플을 고온구역의 온도를 1090℃로 정해 놓고 각각 1 mm/h, 6 mm/h, 12 mm/h의 속도로 이동시킨 후 Ar 분위기 하에서 950℃의 온도로 24시간 후 열처리한 후 산소흡착을 수행하였고 임계전류밀도를 표 1에 나타냈다.

표 1. 샘플 이동 속도에 따른 임계전류밀도

속도	1 mm/h			6 mm/h			12 mm/h		
샘플 No.	A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	C3
J_c (A/cm ²)	0	12	25	150	500	250	200	150	80

표 1에서와 같이 구역 용융 이동 속도가 6 mm/h일 때 임계전류는 평균적으로 비교적 높은 값을 얻었다. 샘플의 이동속도가 1 mm/h일 때 고온 구역에서 샘플이 노출 시간이 길기 때문에 액상(BaCuO₂+CuO)의 과손실로 샘플 중에 Nd422의 함량이 과다 함유됨으로써 임계전류(J_c)의 값이 낮아졌다. 이동속도가 12 mm/h일 때, 생산의 효율은 높아지지만 고온 구역에서 샘플의 노출 시간이 짧기 때문에 분해가 충분히 되지 않았을 뿐만 아니라 포정반응에 의한 결정성장이 짧은 시간에 이루어짐으로 결정이 미세하여 임계전류 값이 낮게 나타났다.

3.2 Nd422의 첨가량에 따른 J_c 의 특성

Nd422를 각기 10, 15, 20, 25, 30, 35 wt% 첨가한 샘플을 고온 구역 온도는 1090℃로, 샘플의 고온 구역 이동속도를 6 mm/h로 하여 제작한 후 950℃의 아르곤 분위기에서 24시간 열처리한 후 산소흡착시켰다. 표 2는 제작된 샘플들의 Nd422 첨가량에 따른 임계전류밀도를 나타냈다.

표 2로부터 Nd422의 첨가량이 10~20 wt%일 때 임계전류밀도가 비교적 높았으며 Nd422의 첨가량이 25 %를 초과하였을 때부터 오히려 임계전류 밀도는 낮아지는 것을 확인하였다. 이는 결정을 형성하는 과정에서 액상은 Nd422입자의 주위로 흘러들어 결정을 형성함으로써 원래의 액체 부위는 홀을 생성시키기 때문이다.

표 2. Nd422의 첨가량에 따른 임계전류밀도

Nd422의 첨가량 (wt%)	J_c (A/cm ²)
10	470
15	480
20	320
25	120
30	40
35	7

3.3 고온 구역온도의 영향

Zone-melting법으로 샘플을 제작할 때 고온 구역의 온도는 중요한 결정성장 파라미터이다. 온도가 너무 높으면 분해된 물질들의 휘발과 유실이 많아져 표면이 고르지 못하고 초전도성을 갖지 않는 Nd422가 많이 잔류하게 되며, 온도가 너무 낮으면 반응이 충분히 일어나지 않으므로 결정형성 상태가 크지 못하다.

표 3은 고온 구역 온도를 1090℃에서 1045℃의 범위로 정했을 때 각 온도 조건에서 제작된 샘플의 임계전류밀도를 측정하여 비교 분석하였다.

표 3. 고온 구역 온도에 따른 임계전류밀도

고온구역온도 (℃)	J_c (A/cm ²)
1090	540
1085	200
1080	550
1075	450
1070	750
1065	1500
1060	800
1055	5000
1050	1000
1045	500

표 3으로부터 1065℃, 1055℃와 1050℃의 온도에서 1000~5000 A/cm² 범위의 임계전류 값을 얻었다. 1050~1065℃의 온도에서 높은 임계전류 값을 갖는 샘플을 얻을 수 있는 확률은 훨씬 높았으며 온도가 높은 1090℃에서, 혹은 낮은 1045℃에서 제작된 샘플 보다 약 3~10배의 높은 임계전류 값을 얻었다.

3.4 알곤 분위기에서의 열처리

산소 혹은 공기 분위기에서 포정반응을 거친 샘플은 산소가 샘플 중의 Ba와 쉽게 반응을 일으켜 Ba^{2+} 이 결핍하게 된다. 때문에 Nd^{3+} 은 Ba^{2+} 이온을 대체하여 화합물 $Nd_{1-x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-\delta}$ 를 형성하게 된다. Nd^{3+} 가 Ba^{2+} 를 대체한 양이 많으면 X 값은 증가하게 되고 초전도성을 갖게 하는 123상이 적어져 초전도 특성이 저하된다[7]. 아르곤 분위기에서 후 열처리를 거치게 되면 Nd^{3+} 가 Ba^{2+} 를 치환할 때 필요한 산소가 없기 때문에 고온에서 123상으로 다시 재 정렬한다. 공기 분위기에서 용융성장된 $Re(Sm,Nd)BaCuO$ 는 알곤 분위기에서 후 열처리를 거치지 않고 직접 산소흡착 후 특성을 측정할 결과 초전도성을 나타내지 않았다[8].

같은 조건으로 제작된 초전도체 $NdBaCuO$ 를 각각 950°C, 900°C, 850°C에서 24시간 알곤 분위기 후 열처리를 거친 후 샘플들의 임계온도와 임계전류 특성을 측정하였다.

표 4에서와 같이 850°C는 온도가 너무 낮기 때문에 123상으로의 정렬에 필요한 에너지를 주지 못했고, 950°C에서 비교적 높은 임계온도를 얻었지만 임계전류도 포함해서 특성을 비교해보면 900°C의 후 열처리가 제일 적합한 알곤 열처리 온도라는 것을 알 수 있다.

표 4. 알곤 분위기에서의 열처리

고온구역 온도	이동속도	Nd422함량	Ar 분위기 온도	Tc (K)	Jc (A/cm ²)
1070°C	6mm/h	15 wt%	950°C	91	200
1070°C	6mm/h	15 wt%	900°C	87	560
1070°C	6mm/h	15 wt%	850°C	85	5

3.5 알곤 분위기에서의 제작

zone-melting법으로 알곤 분위기에서 Nd422를 15% 첨가한 샘플을 6mm/h의 이동속도로 1070°C 고온 구역을 지나면서 $NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 를 용융성장시켜 제작하였다. 산소흡착 후 얻은 샘플의 특성을 측정할 결과 20700 A/cm²의 전류밀도를 얻었다.

4. 결론

$NdBaCuO$ 를 zone-melting법으로 용융 성장시켰을 때 샘플의 이동속도 즉, 용융성장속도는 매우 중요하다. 피닝효과를 가져다 주는 Nd422상 첨가

는 $NdBaCuO$ 초전도체 제작에 빼놓을 수 없는 부분이며 Nd422를 약 10~20 wt% 첨가하였을 때 초전도특성이 많이 향상되었다. zone-melting법으로 용융 제작되는 샘플의 용융온도 즉, 로에서의 고온구역 온도의 설정은 초전도체 특성에 매우 많은 영향을 미치는 것으로 나타났으며, 1055°C의 고온 구역 온도 설정으로 5000 A/cm²의 임계전류밀도를 얻었다. Sm계와 Nd계에서 꼭 거쳐야만 하는 알곤 분위기 하의 열처리에서 $NdBaCuO$ 초전도체는 900°C에서 24시간 열처리하였을 때 임계온도는 87K, 임계전류밀도는 560 A/cm²를 얻었으며, 알곤 분위기에서 성장시킨 샘플은 20700 A/cm²로써 매우 향상된 높은 임계전류밀도 값을 얻었다.

감사의 글

본 연구는 KISTEP 지원사업(과제번호: M6-0011-00-0043)으로 수행되었음을 감사를 드립니다.

참고 문헌

- [1] R. J. Cava, B. Batlogg and J. J. Kvjewski, Nature, Vol. 336, p. 211, 1988.
- [2] R. W. McCallum, D. Verhoeven, M. A. Noack, E. D. Gibson, F. C. Laabs and D. K. Finnemore, Advanced Ceramic Materials, Vol. 2, No. 3B, Special Issue, 1987.
- [3] Masato Murakami, Sang-Im Yoo, Takamitsu Higuchi, Naomichi Sakai, Jurgen Weltz, Naoki Koshizuka and Tanaka, J. Appl. Phys. Vol. 33, p. L715, 1994.
- [4] 張平祥, 中國東北大學博士學位論文, 1995.
- [5] A. M. Hu, Z. X. Zhao, J. W. Xiong et al., physica C, Vol. 288, 1997.
- [6] Soh Deawha, Fan Zhanguo, Kim Heenam, Gao Wei-ying, Kim Taewan, "구역용융법--", KIEEME, 추계대회논문집, p. 292, 2001.
- [7] 梁敬魁, 車廣燦, 陳小龍, "高Tc氣化物超導體系的相關系和結體結構", 科學出版社, p. 31, 1994.
- [8] 杜金紅, 中國東北大學碩士學位論文, 1999.