

Magnetic Pinning Effect of High Tc Superconductor

李 尙 憲[†]
(Sang-Heon Lee)

Abstract - The electromagnetic effect observed in a BiSrCaCuO superconductor was studied. The electromagnetic properties of a Ag₂O doped BiSrCaCuO superconductor and an undoped superconductor were evaluated to investigate the contribution of the pinning effect. It was confirmed experimentally that a large amount of magnetic flux was trapped in the Ag₂O doped BiSrCaCuO than that in the undoped one, indicating that the pinning centers of magnetic flux are related closely to the occurrence mechanism of magnetic phenomena. It was considered that by adding Ag₂O, the area where normal conduction takes place increases and the magnetic flux penetrating through the sample increases. It also was considered that Ag₂O acts to increase pinning centers of magnetic flux.

Key Words : Magnetic Properties, Ag₂O, Pinning Center, Magnetic Flux

1. 서 론

1986년 Bednorz 와 Muller 에 의해 산화물 고온 초전도체가 발견된 이래 세계도처에서 산화물 고온 초전도체에 관한 수많은 연구가 수행되어 왔다. 현재까지 여러 종류의 초전도체 재료가 제안되어 왔으나 특히 YBaCuO계 및 BiSrCaCuO계 초전도체는 액체질소 온도이상의 고온에서 초전도상태를 관측할 수 있으며 초전도 상태가 비교적 안정되어 실용화에 큰 주목을 받고 있다[1-2].

고온초전도체는 임계온도 이외에도 여러 가지 성질이 종래의 금속초전도체와는 판이하게 다른 것으로 알려져 있다. 세라믹의 특성인 층상구조로 인하여 여러 가지 물리적 성질, 전기저항, 임계자장, 간섭길이, 에너지 간격 등이 심한 이방성을 나타내며 부서지기 쉽고 원하는 모양으로 만드는 데 어려움이 있다. 그러나 유리한 점은 고온 초전도로서 전체 혹은 일부시스템을 운영할 경우 액체 헬륨 대신 액체질소를 냉매로 쓸 수 있기 때문에 저온 초전도 시스템과 비교해 볼 때 열적 단열을 위한 비용의 감소뿐 아니라 전체적인 비용도 상당히 감소되는 것이다. 이러한 점 때문에 고온초전도체의 응용은 많은 분야에서 시도되고 있으며 그중 가장 실용화에 근접되어 있는 것으로 초전도 자기용융 분야가 주목을 받고 있다. 이는, 초전도 상태에서 상전도 상태로 혹은 상전도 상태에서 초전도 상태로의 상전이때 발생하는 저항의 변화를 디바이스의 동작으로 응용할 수 있기 때문이다.

따라서 고온초전도체의 전자소자로서의 응용은 초전도 산업화를 위해서도 대단히 중요한 의미를 갖는다. 특히 초전도체에는 외부로부터 자계를 인가하면 전압이 발생하게 되는데 외부 자계를 소거한 후에도 출력전압이 유지되는 물리적 현상이 있다. 이 현상은 다결정입계로 구성되어 있는 산화물 초전도체가 갖는 특징이며 자계를 인가함과 동시에 초전도체에 발생하는 출력전압이 변화하는 현상을 주목하면 간단한 고감도 초전도 자기 센서로서 응용할 수 있는 가능성을 내포하고 있다. 본 연구에서는 자기적 효과가 초전도체에 트랩 된 자속과 밀접하게 관계되어 있는 것을 조사하여 초전도체의 자기 속박 효과에 대하여 정성적으로 설명한다.

2. 실험방법

시료는 99.9% 순도의 Bi₂O₃, SrCO₃, CaCO₃와 CuO 분말을 혼합과 하소의 공정을 포함하는 고상 반응법으로 제조하였다. 저울에서 정량 한 분말을 알루미늄 막자 사발에서 균일하게 혼합하였다. 재료의 조성은 고온 초전도상을 생성하기 용이한 것으로 알려진 Bi : Sr : Ca : Cu = 1.84 : 1.92 : 2.03 : 3.06을 선택하였다. 혼합된 분말은 840℃에서 24시간 하소하였다. 분석 화합물을 및 탄산염의 혼합물을 진한 질산염으로 용해하여 질산염으로 한다. 질산염에 Ag₂O를 첨가하여 금속이온을 생성하였다. 이 혼합 용액에 구연산과 에틸렌글리콜을 첨가하여 가열각반을 하였다. 가열각반을 계속하면 용액중의 수분이 증발하고 용액중의 재용해되어 이온상태가 된다. 즉 용질인 구연산염이 용매중에 균일하게 분산된 상태가 된다. 반응을 계속하면 생성된 gel화합물은 스펀지 상으로 변화하여 반응이 종료된다. gel화합물을 열분

[†] 교신저자, 正會員 : 선문대학교 전자공학부 교수

E-mail : shelee@sunmoon.ac.kr

接受日字 : 2006年 2月 13日

最終完了 : 2006年 3月 16日

해 하면 회색의 재형태의 전구체가 형성된다. 전구체 분말을 가열처리하면 최종적으로 고온 초전도체가 얻어진다.

본 시료제조법은 금속이온을 유기산과 유기 용매중에 분산시켜, 가열함으로써 화학반응을 촉진한다. 또한 용매의 일부가 증발한 gel상의 물질을 열분해 하여 전구체를 얻는 방법이다. 이 전구체가 그대로 최종 생성물의 조성이 되므로 조성제어가 용이하며 stoichiometry가 유지된다. 따라서 고품 침전물이 발생하지 않는 관계로 pH조절이 용이하며, 원료분말에 포함되는 금속원소는 이온의 형태를 거쳐, 용매중에 완전히 용해되므로 기존의 분말 야금법에서 이용되는 원료를 용이하게 활용할 수 있는 장점이 있다.

미세조직 관찰용 시료를 epoxy 수지로 mounting하여 탄화규소 연마지에서 #600 grit까지 거친 연마를 한후 다시 1 μm 입도의 다이아몬드 paste로 미세연마 하였다. 미세연마된 시료는 알코올을 용매로 하여 초음파 세척기에서 10분간 세척한 후 건조시켰다. 시료의 미세연마된 면에 대하여 미세조직을 관찰하였으며, JEOL사의 200 kV, 2000 Fx EPMA 현미경을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림1에는 Ag₂O와 초전도상과의 반응을 살펴보고자 초전도시료에 대한 EPMA 분석을 수행하였다. 본 결과는 공기중에서 소결한 BiSrCaCuO 초전도체의 EPMA 분석사진이다. 금속 Ag 입자(그림중 적색으로 표시)들이 초전도상과 그 내부에 고립되어 석출되어 있는 상태를 나타낸다. Ag는 입자 형태로 존재하며, Ag₂O는 금속 Ag로 환원되어 초전도상 내부에 분산되고 있음을 알 수 있다. 따라서 첨가된 Ag의 산화로 인하여 초전도체 내에서 Ag₂O-PbO-CuO 고용체를 형성할 것이라는 이론은 고려될 수 없다.

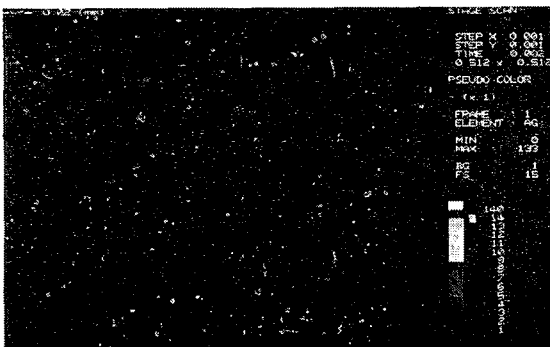


그림 1. EPMA(Ag) 측정 결과.

Fig. 1. An EPMA micrograph for the composition analysis of the Ag₂O doped BiSrCaCuO.

본 연구의 산화물 초전도체에서는 초전도 영역의 일부가 상전도 상태로 천이하는 메커니즘으로서 외부로부터의 자계에 의한 자속의 flux 기구가 있다[2]. 이 메커니즘은 외부 자계가 커지게 되면(초전도체 내부에 많은 자속이 포획되면) 자속은 초전도체를 관통하게 되고 자속에 의하여 관통

된 영역은 초전도 상태에서 상전도 상태로 천이된다. 상대적으로 많은 자속이 트랩 될수록 저항성분은 증가하게 된다.

초전도 재료 내부에 자속을 트랩 하는 핀 고정점(pinning center)이 있으면 그곳에 자속이 포획 된다. 핀 고정점 기능을 수행하는 요소로는 내부 결함, 화학적 불순물, 첨가물등을 들 수 있다.

자기적 효과가 발생하는 초전도 시료 내부에 트랩 된 자속을 확인하기 위하여 자기 메모리 되어 있지 않는 凹형의 초전도체를 자기 센서로 실험하였다.

자기센서로 이용하는 초전도체를 凹형으로 가공하여 전압단자 부분의 전류 밀도를 높게 하였다. 그리하여 자계의 인가에 의해서 초전도 상태에서 상전도 상태로 천이하기 쉽게 하여 전압 단자 부분의 전기 저항이 자계에 의해 크게 변화하는 현상이 기대된다. 그 결과를 그림 2에 제시한다.

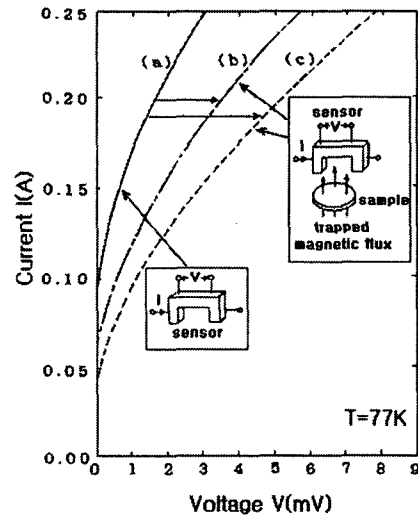


그림 2. 초전도체의 전류-전압특성.

Fig. 2. Detection of the trapped magnetic flux in superconducting BiSrCaCuO specimen by using a magnetic sensor of superconductor.

- (a) Current-voltage characteristic of the magnetic sensor.
- (b) Current-voltage characteristic of the magnetic sensor when undoped BiPbSrCaCuO is set closely to the sensor.
- (c) Current-voltage characteristic of the magnetic sensor when Ag₂O doped BiSrCaCuO is set closely to the sensor.

자기 센서로서 사용되는 시료의 전류-전압 특성은 실선의 특성 (a)로 표시되어 있다. 그림중의 삽입도에서와 같이 자기 메모리 되어 있는 Ag₂O를 첨가하지 않은 초전도체를 凹형 자기센서에 근접시키면 전류-전압특성은 일점쇄선의 (b)의 특성으로 변화한다. 한편 자기 메모리 되어 있는

Ag₂O를 첨가한 초전도체를 凹형 자기센서에 근접시키면 전류-전압특성은 점선의 (c)의 특성으로 변화하고, 멀리 가져가면 원래 특성(a)로 돌아온다. 이는 외부자계에 의하여 초전도체에서 발생하는 전압이 증가하는 현상과 같은 결과로서 자기적 특성이 발생하는 초전도 시료에 자속이 트랩 되어 있는 것으로 생각할 수 있다. 이 결과는 초전도 시료 내부에 트랩 된 자속이 많을수록, 자속으로 인한 초전도 시료의 상전도 영역이 확장되어 출력전압이 증가되고 동시에 저항도 증가하게 된다. 따라서 초전도체에 존재하는 상전도 영역은 증가하여 초전도 자기센서에서 발생하는 전압을 증가 하는 것으로 사려 된다. 즉 초전도체 내부에 핀 고정 기능이 향상됨에 따라, 자기적 효과의 출현 세기는 증가 하고 있음을 알 수 있다.

산화물 초전도체의 특성은 초전도체-금속, 초전도-제2상-금속등의 복합체 합성 및 액상 공정과 같은 새로운 합성방법의 개발로 인하여 크게 향상 되고 있다. 특히 초전도 세라믹에 Pt, Au, Zr등과 같은 금속물질을 첨가할 경우, 초전도 복합체의 flexibility를 향상 시키며, 입계의 weak link한 성질을 개선하는 효과도 있는 것으로 보고되고 있다[4].

본 연구에서는 유기 금속염법으로 Ag₂O가 첨가된 BiSrCaCuO 초전도체를 합성하여 초전도체의 자기 속박 효과에 미치는 이들의 첨가원소의 역할, 기지의 초전도상과 첨가원소의 반응을 조사하여 우수한 특성을 가지는 초전도 합성의 기초자료로 활용하고자 한다. 그림2의 결과에서도 알 수 있듯이 BiSrCaCuO계 초전도체에 첨가된 Ag는 핀 고정점(pinning center)로서 작용하며 초전도특성의 향상에 중요한 역할을 담당하고 있다.

Ag₂O가 첨가된 BiSrCaCuO계 초전도체의 M-H curve 측정결과를 그림3에 나타낸다. Ag₂O를 2wt% 첨가한 시편의 자화 M값이 크게 나타났고 있음을 알 수 있다. 이 결과로부터 그림2의 초전도 자기센서의 발생전압의 상대 값 과 자화율의 값은 서로 대응하는 결과를 얻을 수 있었다.

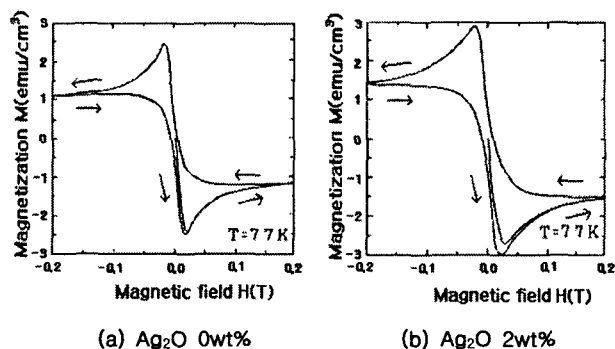


그림 3. 초전도체의 자기 hysteresis.
Fig. 3. Magnetic hysteresis loops of the superconductor.

Ag₂O 첨가에 따른 자화 M의 증가는 초전도체 내부에 석출되는 Ag입자가 핀 고정점(pinning center)으로 작용하여 초전도체의 자기 속박 효과가 크게 향상 된 것으로 사려 된

다. Ag가 초전도 시료 내부에 고르게 분포하여, flux pinning 효과를 향상 시키고 있는 것으로 고찰된다.

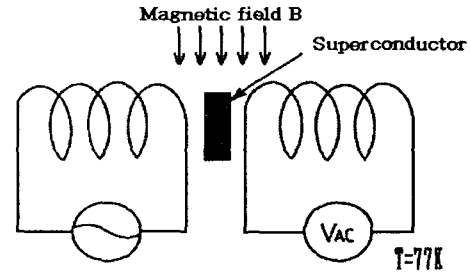


그림 4. 초전도체의 자기 특성 측정.
Fig. 4. Circuit to measure the magnetic shielding effect of superconducting BiPbSrCaCuO.

표 1. 초전도체의 자기 특성 측정결과.
Table 1. Magnetic shielding effect of Ag₂O doped and undoped BiSrCaCuO superconductors.

Condition	Prior to applying static magnetic field	After applying static magnetic field	After removing static magnetic field
Undoped	0.17	0.26	0.175
Ag ₂ O Doped	0.28	0.45	0.436

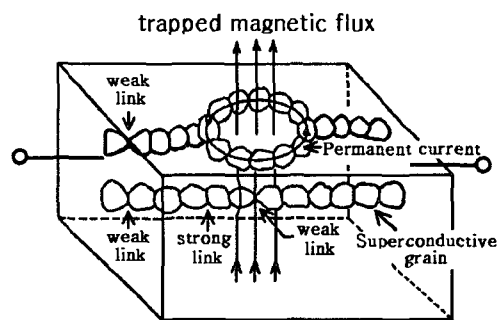


그림 5. 초전도체의 전압 발생 모델
Fig. 5. Model responsible for the occurrence of the voltage.

그림 5와 같이 초전도체 내부에는 초전도 입자간의 결합 강도가 강한 부분과 약결합 부분이 혼합되어 존재한다. 이러한 초전도 입자는 그림에서 나타내는 것과 같이 양 단자간을 연결하고 있거나 ring 형태로 연결되어 있는 부분도 존재하는 것으로 생각할 수 있다. 이와 같은 시료에 외부로부터 자계가 인가되면 ring 형태의 결합을 하고 있는 초전도 입자 사이에는 영구 전류가 흐르게 되며, 이 영구 전류에 의해 외부 자장이 소거된 이후에도 시료에는 자속이 트랩된

다. 또한 이 같은 자속은 ring 형태의 결함을 하고 있는 초전도 입자뿐만 아니라 개개의 초전도 입자의 결함에도 트랩되는 것으로 사료된다. 이 결과로서 초전도체에 트랩된 자속이 인접한 초전도 필라멘트의 약결합 부분에 들어가 그 부분의 초전도성을 파괴하는 것으로 생각된다. 그리하여 시료에 인가된 자장 및 트랩된 자속에 의하여 초전도 소결체의 약결합 부분이 초전도 상태에서 상전도 상태로 천이되어, 초전도 상태의 단자간을 연결하는 초전도 필라멘트는 분단된다. 결과적으로 초전도 소결체의 단자 간에는 전압이 나타나게 된다.

4. 결 론

자기 메모리된 초전도체의 전기적 특성을 조사하였다. 자기 메모리의 원인으로 사려 되는 자속 트랩을 고정하여 두고 임계 전류값 이상의 전류가 흐르고 있는 고 전류 영역에서는 외부 자계의 변화를 주면, 초전도체에 트랩 된 자속에 따라 초전도체의 전기저항이 증가하고 감소하는 현상을 고찰하였다.

Ag₂O의 첨가로 핀 고정 기능이 향상되어 초전도체에 트랩 된 자속의 실효값이 증가하여 초전도 상태에 있는 영역의 일부가 상전도 상태로 천이 되어 초전도체의 출력전압이 증가하고 있음을 알 수 있었다. 첨가된 Ag₂O가 시료의 소결합성 프로세스 도중에 Ag입자로 환원되는 것으로 사려 되며, 이러한 Ag 입자의 분산이 자기 속박 기능이 크게 향상시키는 주된 요인으로 사려 된다. BiSrCaCuO계 초전도체에 첨가된 Ag는 핀 고정점(pinning center)로서 작용하며 초전도특성의 향상에 중요한 역할을 담당하고 있다. 자기 속박 효과의 개선 요인으로서, 초전도체에 주입하는 제2상의 종류 및 첨가원소의 입자 분산형태에 밀접하게 관련되어 있음을 고찰 할 수 있다.

참 고 문 헌

- [1] P.N.Peter, R.C.Sick, E.W.Urbon, C.Y.Huang, M.K.Wu, "Observation of enhanced properties in samples of silver oxide doped YBaCuO", Appl. Phys. Lett., Vol. 52, No. 24 (1988), pp. 2066.
- [2] M.Murakami, "Melt processing of YBaCuO superconductors and critical currents", Modern Physics Letters, Vol. 4, No. 3 (1993) pp. 163-271.
- [3] F.Hellman, E.M.Gyorgy, D.W.Johnson, J.R.Wang, R.C.Sherwood, "Levitation of a magnet over flat type II superconductor", J.Appl.Phys. Vol. 63, No. 2, (1988) pp. 447.
- [4] D.B.Marshall, R.E.DeWames, P.E.D.Morgan, J.J.Ratto, "High Tc Superconductor Implications for Magnetic Suspension and Shielding", Appl. Phys., Vol. 52, (1989), pp. 87-90.

저 자 소 개



이 상 현(李尙憲)

1989년 일본 TOKAI University
전자공학과 공학사
1991년 일본 TOKAI University
전자공학과 공학석사 1994년 일본
TOKAI University 전자공학과 공학박사
1994년-1997년 동경전기대학
초전도물성연구센터 연구교수
1995년-1997년 일본
ISTEC(초전도공학연구소) 책임연구원
1997년-현재 선문대학교 전자공학부 교수