

Effect of Metal Oxide of Ceramic Superconductor for Neutron beam Irradiation

李尙憲^{*} · 崔 鎔^{*}
(Sang-Heon Lee · Yong Choi)

Abstract - Much studies have been concentrated to develop the fabrication technique for high critical current density but still there are a lot of gap which should be overcome for large scale application of superconducting materials at liquid nitrogen temperature. The improvement of the critical current can be achieved by forming the nano size defect working as a flux pinning center inside the superconductor. In this paper, the establishment of fabrication condition and additive effects of second elements were examined so as to improve the related properties to the practical use of superconductor.

Key Words : Ceramic, Flux pinning, 전류밀도

1. 서 론

1986년 산화물 고온 초전도체가 발견된 이후 초전도 벌크체에 대한 연구가 이루어져 왔으며, 현재는 그 응용분야를 모색하는데, 많은 노력이 수행되고 있다. 그러한 응용을 위해서는 초전도 재료의 기계적 성질 뿐만 아니라 전기적 임계특성의 향상이 무엇보다 중요하다. 초전도체에 흘릴 수 있는 전류의 양은 초전도체의 미세조직에 따라 달라진다. 분말의 하소, 성형, 열처리 과정을 포함하는 일반적인 분말야금 공정으로 제조된 세라믹 초전도체는 입계의 약결합 특성으로 인하여 전류 특성이 매우 낮다. 초전도체의 전기 자기적 특성은 초전도 내부의 나노 결함과 관계가 있다. 결함의 크기가 나노 사이즈 정도로 작아야 초전도 물성을 향상시킬 수 있는데, 이는 초전도체의 전자 pair를 이루는 거리인 coherence length가 짧기 때문이다. 따라서 초전도체의 전류 특성을 향상하기 위하여는 초전도 특성상 flux pinning center를 내부에 형성 시키는 것이 필요하며, 이를 위해서는 결정내부에 균일하게 분산된 나노크기의 결함을 생성 시켜야만 한다. 이러한 나노 결함을 만들 수 있는 가장 효과적인 방법은 기능성 물질의 첨가이다. 기능성 물질의 첨가로 인하여 초전도체 내부에 미세결합이 생성되면 이들이 전류가 흐를 때 발생하는 자기장을 잡아주는 flux pinning center로 작용하여 전기적 특성을 향상 시키는 효과가 있다. 특히 미량의 원소 첨가가 flux pinning의 상승효과를 가져와 Jc의 향상 및 결정 성장의 촉진에 유효함을 도출할 수 있

다. 따라서 본 연구에서는 고온초전도체 합성에 있어 유용하게 거론 되는 화학 프로세스를 면밀히 검토하여, 간편하고 저렴한 전구체를 합성하여 초전도특성을 향상시키고 함께 원소첨가 및 치환이 초전도특성 및 조직에 미치는 영향을 상세하게 조사하여, 중성자 조사를 위한 전기 도체의 기본 물성을 얻고자 한다.

2. 실험방법

초전도 시료는 99.9% 순도의 Y₂O₃, BaCO₃와 CuO 분말을 혼합과 하소의 공정을 포함하는 고상 반응법으로 제조하였다. 저울에서 정량 한 분말을 알루미늄 박자사발에서 균일하게 혼합하였다. 혼합된 분말은 840℃에서 24시간 하소하였다. 하소된 화합물 및 탄산염의 혼합물을 진한 질산염으로 용해하여 질산염으로 한다. 이 혼합 용액에 구연산과 에틸렌글리콜을 첨가하여 가열각반을 하였다. 초전도 혼합 분말에 순도 99.7%의 Ag 분말을 첨가 하였으며, 순도 99%의 ZrO₂를 사용하였다. 원료분말을 질산에 용해한 후, 혼합용액을 hot plate위에 놓고 약 90℃의 온도에서 2~3 시간 가열하였다. 가열후, 혼합물을 전기로에서 350℃에서 1.5시간 분해하여, 초전도 전구체를 얻을 수 있었다. 이 전구체를 전기로에서 750℃, 8시간 하소하여, 합성 분말을 얻었다. 모든 가열처리는 대기중에서 수행하였다. 전기적 특성은 직류 4단자법으로 임계온도 Tc와 임계전류 Ic를 측정하였다. In을 전극재료로 사용하였으며, Electron probe micro analyzer (EPMA)에 의하여, 초전도 시료 내부의 원소 분포형태를 측정하였다.

[†] 교신저자, 正會員 : 鮮文大 工大 電子工學部 副教授 · 工博
E-mail : shlee@sunmoon.ac.kr

^{*} 正會員 : 鮮文大 工大 電子材料工學科 教授
接受日字 : 2008年 1月 7日
最終完了 : 2008年 1月 11日

3. 결과 및 고찰

초전도 합성 분말을 8시간 소결 하여 초전도의 소결온도와 Tc와의 상관관계를 조사 하였다.

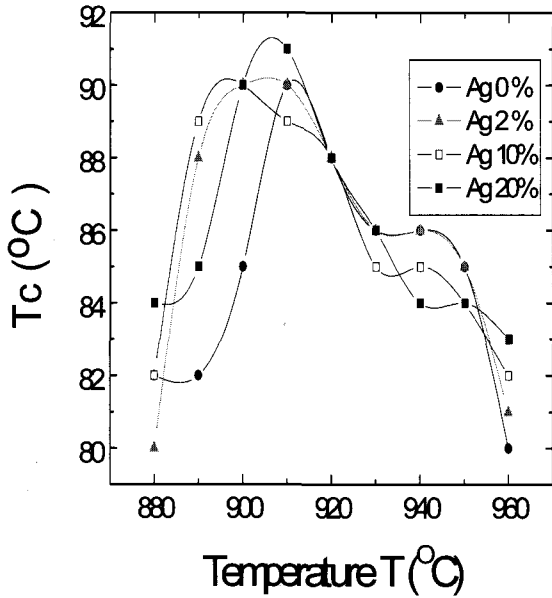


그림 1 초전도체의 Tc 의 소결 온도 의존성.
Fig. 1 Tc versus sintering temperature for the superconductor specimens with different Ag concentration.

소결온도가 950 °C의 온도에서 Tc의 최고치 91K이 얻어졌다. 950 °C이상의 온도에서는 시료가 부분용융 상태가 되므로, 이후 소결온도는 950 °C 로 하였다. Ag 첨가량이 초전도체 조성에 대하여 2~20%로 변화시킨 시료의 소결 온도와 Tc와의 관계를 그림 1에 제시한다.

그림에서 Ag의 첨가량의 증가와 함께, Tc가 최고치로 되는 소결온도는 저하되며, Ag의 첨가량이 10%이상이 되면 900°C에서 소결한 초전도 시료에서 Tc의 최고치를 나타냈다. Ag를 첨가할 경우, 최적의 소결 온도를 880°C로 하였다. Ag 첨가량이 2%에 이르게 되면, 소결온도의 저하는 더 이상 관측 되지 않는다. 또한, Ag를 첨가한 모든 시료에서는 상온의 전기저항은 매우 적게 나타났으며, Ag 첨가는 소결 온도를 낮출 뿐만 아니라 내부저항 및 접촉저항 값도 저하시키는 것으로 사려 된다.

Ag의 첨가량을 0~20%로 변화시킨 경우, 초전도 임계전류 Jc와 소결시간과의 상관관계를 그림 2에 제시한다.

그림에서 10%의 Ag를 첨가 하게 되면, 8시간의 단시간 소결만으로도 Jc값을 상승 하였으나, 2%의 Ag를 첨가한 초전도 시료에서는 Jc의 상승은 관측 되지 않았다. Ag를 첨

가한 시료에서는 Ag를 첨가하지 않은 시료의 최적 소결온도 910°C와 비교하여, 소결온도는 880°C로 약 50°C로 저하되었다. 이 원인으로는, Ag의 첨가에 의하여 초전도 시료의 부분 용융 개시온도의 저하에 기인하는 것으로 사려 된다. 초전도 시료에 Ag를 첨가하게 되면, 초전도체의 부분 용융 개시온도가 저하되는 보고가 발표 되었으나, Tc에 대한 최적 소결온도의 저하에 관한 연구가 보고 된 때는 적다. 또한 부분용융 개시 온도 및 최적 소결온도의 저하에 관한 메커니즘 또한 밝혀진바 없다.

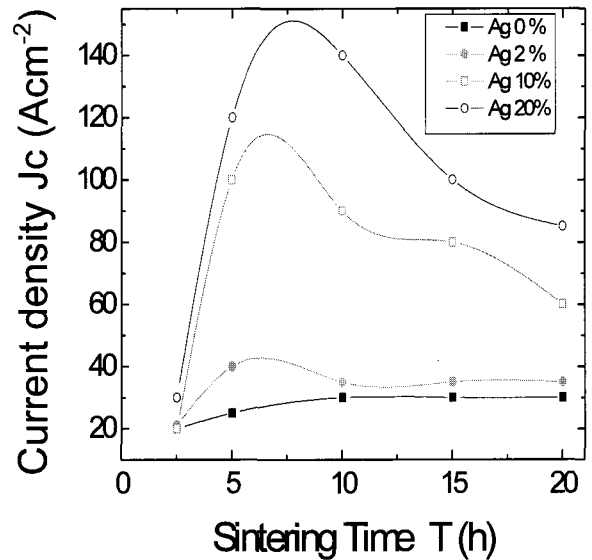


그림 2 Ag 첨가량에 따른 초전도체의 Jc 의 소결시간 의존성
Fig. 2 Jc (77K, 0T) versus sintering time for the superconductor specimens with different Ag concentration.

본 연구에서는 Ag의 첨가로 인하여, 초전도 시료의 전기적 특성이 크게 개선되었다. 또한 초전도 특성이 향상되는 이유로는, 본 연구에 의한 초전도 합성 분말법으로 합성한 분말이 미세하고 균일하게 형성되는 현상과 Ag를 첨가함으로써 초전도 phase의 부분 용융온도가 저하되어, Ag가 용점 이하의 온도에서 용융되어 미세한 Ag가 결정입계에 분산되어 입계의 커넥션을 향상 시킨 결과로 사려 된다. 또한 첨가된 Ag는 용융 상태에서 산소를 과다하게 취할 가능성이 있다. 시료를 냉각시킬 경우, Ag는 입계에 석출됨과 동시에 산소를 입계로 반출할 가능성이 있다. 따라서 입계 부근에서의 산소 농도는 과다하게 증가하여, 입계의 산소결손이 크게 개선되는 것으로 사려 된다. carrier의 농도도 증가하게 되므로 Jc값도 크게 향상되는 것으로 생각 된다.

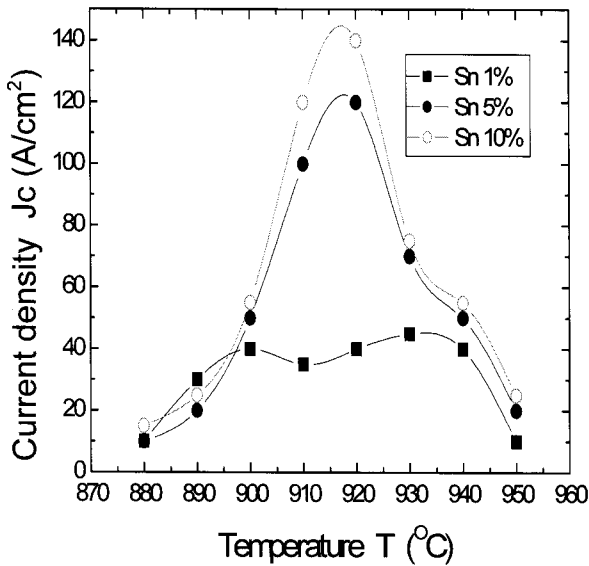


그림 3 Zr 첨가에 따른 초전도체의 Jc 의 소결온도의존성.
 Fig. 3 Jc (77K, 0T) versus sintering temperature for the superconductor specimens with different Zr concentration.

일반적으로 Jc값은 소결체의 밀도, 결정입계의 구조, 결정의 배향성, pinning center의 분포등의 요인등에 의하여 크게 좌우 된다. 본 연구에서 합성 된 초전도 시료는 비교적 높은 밀도의 4.0 g/cm³이 얻어졌다.

SnO₂ 가 첨가된 초전도 시료에 Sn 첨가량의 증가에 따른 초전도 전류특성 Jc의 변화를 측정하였다. 소결 시간을 8시간으로 고정하고, 소결온도와 Jc 와의 상관관계를 조사하였다. 그림 3에 SnO₂ 가 첨가된 초전도 시료의 전기적 특성을 나타낸다.

이 결과 소결온도가 920°C에서 가장 높은 Jc값이 관측 되었다. 20%의 Ag를 첨가한 초전도 시료에서 4~8시간의 소결로 Jc의 최고값이 제시 되었으나, SnO₂를 첨가한 초전도 시료에서는 소결시간의 증가와 함께, Jc 값은 향상 되어, 10% SnO₂를 첨가한 초전도 시료에서는 20시간의 소결로 20%의 Ag를 첨가한 초전도 시료와 동등한 값의 Jc가 관측 되었다.

4. 결 론

초전도 시료에 Ag를 첨가하면, 단시간의 소결만으로도, Ag를 첨가 하지 않은 시료와 비교하여 약 수배에 해당하는 Jc가 얻어졌다. 초전도 시료에 Ag 및Sn 첨가에 의하여, 결정 입자가 미세하고 균일화 되어 결정조직이 치밀하게 구성 되었다. 본 연구의 초전도 합성법은 기존의 물리적, 화학

적 초전도 원료합성 제조기법의 제반 문제점으로 지적되어 오고 있는 고 기능성 분말의 합성이 가능한 방법으로서 효율성은 매우 크며, 분말 제작의 설비비가 높지 않을 뿐 만 아니라 복잡한 제조과정을 획기적으로 줄일 수 있어서 중성자 조사용 초전도 선재 제조의 기술로서의 적용이 가능하다.

감사의 글

This work was carried out with help of National Research Lab.(NRL) program of Korea Science and Engineering Foundation and Ministry of Science and Technology, Korean government(Grant number M1060000024806J000024810).

참 고 문 헌

- [1] M. Murakami, M. Morita, K. Doi, and K. Miyamoto, "A new process with the promise of high Jc in oxide superconductors", J. Appl. Phys., Vol. 28, p. 1189, 1989.
- [2] M. Murakami, M. Morita and K. Koyama, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 28, p. 1125, 1989.
- [3] H.Fujimoto, M. Murakami, S.Gotoh, N.Koshizuka, T.Oyama, Y.Shiohara and S.Tanaka, Proc. of ISS'89, Springer-Verlag, Tokyo, 211, 1990.
- [4] M. Murakami, T.Oyama, H.Fujimoto, S.Gotoh, K.Yamaguchi, T.Tanaka, N.Koshizuka, Y.Shiohara and S.Tanaka, Proc. of ISS'89, Springer-Verlag, Tokyo, 11, 1990.
- [5] M. Murakami, H.Fujimoto, T.Oyama, S.Gotoh, Y.Shiohara, N.Koshizuka and S.Tanaka, High Temperature Superconductors Materials Aspect DGM Informationsgesellschaft, Germany, 13, 1991.
- [6] D.Shangguan, S.Ahuja, and D.M.Stefanescu, Metall. Trans. A, Vol.23A, p.669, 1992.
- [7] M. Haruta, T.Fujiyoshi, T.Sueyoshi, T.Ikegami, "Influence of columnar defects on pinning parameters in high Tc superconductors", Physica C Vol.412-414, p. 511, 2004.
- [8] H.Sato, N.Ishikawa, A.Iwase, Y.Chimi, "Structural change by high energy ion irradiation and post annealing in EuBaCuO", Physica C Vol.378-381, pp. 527-530, 2002.
- [9] A.Iwase, T.Sueyoshi, Y.Chimi, "High energy heavy ion irradiation damage in oxide superconductor EuBaCuO", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B Vol. 146, pp. 557-564, 1998.

저 자 소 개



이 상 헌 (李尙憲)

1962년 8월 6일생. 1989년 일본 TOKAI
대 전자공학과 졸업. 1994년 동 대학원
전자공학과 졸업 (공학). 현재 선문대 전
자공학과 교수

최 용 (崔鎔)

1958년 10월 5일생. 1981년 연세대 금속공학과 졸업. 1983
년 한국과학기술원 대학원 재료공학과 졸업 1990년 미국
미시간 공대 재료공학과 졸업 (공학). 현재 선문대 전자재
료공학과 교수