

A Study on the Magnetic Properties of Ceramics Superconductors for Simplified Testing System

이 상 현*
(Sang-Heon Lee)

Abstract - The high T_c superconductor of YBCO system with the nominal composition of precursor was prepared from mixed powders of Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO and TiO_2 by the thermal pyrolysis method. The effect of TiO_2 doping to Y based ceramics superconductors fabricated by the thermal pyrolysis reaction, to investigate the effect of the dopant on the superconductivity. The voltage appearing across the field-cooled HTS sample increased with external magnetic field. The improvement of critical current property as well as the mechanical property is important for the application. The improvement of the critical current can be achieved by forming the nano size defect working as a flux pinning center inside the superconductor. We simply added TiO_2 to starting materials to dope TiO_2 and observed an increase in the trapped field and the critical current density up to at least 5 wt % TiO_2 . The TiO_2 was converted to fine $BaTiO_3$ particles which were trapped in YBCO matrix during the sintering process. We observed a peak effect of J_c that can be attributed to TiO_2 doping and results suggest that introducing a proper amount of pinning centers can significantly enhance current density.

Key Words : YBCO, Precursor, Pyrolysis, TiO_2

1. 서 론

자장을 변화 시키면 전기저항이 변하는 자성재료의 성질을 이용하여 자장의 세기를 측정하려는 연구가 Hebbert R.S.와 Schwegel L.J.[1]에 의하여 처음으로 시도 되었으며, 그 후 자성특성 연구자들에 의하여 자기 측정 및 자성 기술을 현장에 접목하고자하는 연구가 계속 진행 되어 왔다 [2-5]. 자기장을 사용한 자기 활용이 최근에 이슈가 되는 과학적 근거는 자기응용에 가장 근접한 우수한 기술이라고 인정 되기 때문이다. 외부 자기로 물질의 구조 및 응용 가능한 특성의 개발을 관측하는 기술은 물질의 구조를 파괴하거나 물질 반응에 직접적인 영향을 미치지 않는다. 의료 진단에 사용하는 자기공명영상 장치 (MRI)와 자기 비파괴 시험등에 자기력이 응용되는 이유이다. 최근의 초전도 자기 기술의 혁신적인 진보로 인하여 초전도체를 전자적으로 활용하여 10T 이상의 자기장을 쉽게 사용할 수 있게 되었으며, 산업현장에서도 필수 적인 자기 기술로 거론 되고 있다. 이런 초전도체가 실제 응용이 가능하게 된 것은 1950년대 후반에서 1960년대 초반에 미국의 Mattias 와 kunzle에 의해서 고자장에 쓰이는 새로운 초전도체가 만들어지기 시작한 후 이다. 통상적인 구리도체를 사용하는 bitter 솔레노이드의 경우 매우 큰 자기장과 전류밀도를 얻을 수 있으나, 이 경우 매우 큰 전력소모와 엄청난 양의 냉각수 공급이 필요

하다. 그러나 초전도체인 경우 온도를 낮추기 위한 전력과 초기에 초전도 회로를 형성시키기 위한 적은 양의 전력으로 충분하다. 초전도체의 우수한 전기적 및 기계적 특성을 실용화하기 위해서는 보다 높은 온도에서 작동할 수 있는 새로운 초전도 물질을 개발하기 보다는 초전도체에 대한 성형 합성, 분말처리, 혁신적인 제작 공정등의 개발이 실용화에 더 근접 할 수 있는 분야 라고 판단된다. 고온 초전도 연구가 활발히 진행되면서 초전도체를 이용한 전기기기 응용에 관한 연구가 많은 발전을 보이고 있다. 초전도 기기의 개발은 초전도체가 갖는 적은 전력소모, 높은 감도, 빠른 스위칭 속도, 낮은 신호 왜곡 등의 장점을 지니고 있기 때문에 마이크로와 응용등 여러 종류의 전기기기 개발 등을 위하여 전세계적으로 활발히 연구가 진행되고 있다. 이 중에서 초전도 passive device 연구는 초전도체의 low loss, low distortion의 특성을 응용하는 것으로 고온초전도 응용분야 중에서 가장 먼저 부분적으로 실용화될 것으로 기대된다. Argonne Lab(미국), ISTE(일본)등의 연구기관을 중심으로 field effect device로서 flux flow를 이용한 초전도 전기기기 개발을 선도 하고 있으며, flux flow device의 구조는 외부 자장을 조정하는 전류 조절성이 있고, 이 자장에 의한 영향으로 weak link를 따라 Abrikosov vortex flow가 생기게 되고 일정한 bias 전류하에서 전압의 증폭현상이 나타나게 된다. 초전도체로 모든 전자device를 개발한다하여도 궁극적으로 사용자와의 interaction은 실온에서 수행되므로 초전도 hybrid 분야는 계속 연구되어야 할 과제로 인식되고 있다. 산화물 고온 초전도체가 발견된 이후로 벌크체에 관한 많은 연구가 이루어져 왔으며, 현재는 그 응용 분야를 모색하는

* 중신회원 : 선문대학교 공대 전자공학과 교수.

E-mail : shlee@sunmoon.ac.kr

접수일자 : 2011년 1월 27일

최종완료 : 2011년 11월 25일

데, 많은 노력이 수행 되고 있다. 그러한 응용을 위해서는 초전도 재료의 기계적 성질 뿐만 아니라 전기적 임계특성의 향상이 무엇보다 중요하다. 20년간의 고온 초전도체에 관한 연구결과를 통해 초전도체의 물성은 초전도 나노 사이즈 결함과 밀접하게 관계가 있음을 알게 되었다. 특히 결함의 크기가 나노사이즈정도로 작아야 초전도 물성을 향상 시킬 수 있는데 이는 초전도체의 전자쌍을 이루는 거리인 coherence length가 짧기 때문이다. 따라서 초전도체의 전류특성을 향상하기 위하여는 초전도 특성상 플럭스 피닝 센터를 내부에 형성 시키는 것이 필요하며, 이를 위해서는 결정내부에 균일하게 분산된 나노 크기의 결함을 생성시켜야만 한다. 본 연구에서 추진하고 있는 자기 적용기술의 개발은 초전도체를 이용한 컴팩트화 된 초전도 전기기기를 개발하기 위한 기초 연구이며, 초전도 자기특성 향상을 위하여 용해 프로세스를 적용하여 수행된 연구결과를 바탕으로 초전도체 및 소재 기술과 융합할 수 있는 저온 기술을 확보하기 위함이다.

2. 실험방법

출발원료로는 순도 99.9%의 Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO 분말과 순도 99.9%의 TiO_2 분말을 소성하여 출발조성이 화학양론적 조성이 되도록 평량한후, 질산에 용해 하였다. Ti의 첨가량은 5wt%가 되도록 첨가하였다. 원료분말을 질산에 용해한 후, 시트르산 수화물 및 에틸렌글리콜을 첨가하였다. 혼합용액을 hot plate위에 놓고 약 80°C의 온도에서 3시간 가열 각반 하였다. 가열반응 종료후, 겔 상태의 혼합물을 전기로에서 450°C에서 5시간 열분해를 수행하였다. 이 전구체를 전기로에서 950°C, 10시간 하소하여, 분쇄하는 작업을 하여 합성 분말을 얻었다. 합성분말을 폭 12mm, 두께 1mm의 펠렛으로 프레스 성형하여, 열처리를 하였다. 모든 가열처리는 대기중에서 수행하였다. 전기적 특성은 In을 전극재료로 사용하여, 직류 4단자법으로 임계온도와 임계전류를 측정하였다. 주사형 전자현미경 (FESEM)에 의하여, 초전도 시료의 결정조직을 관찰 하였으며, 초전도 시료 내부의 원소 분포형태를 측정하였다. 미세조직은 0.1 마이크로까지 미세 연마와 화학 에칭을 수행하여 단면에 대하여 관측 하였다.

3. 결과 및 고찰

YBCO 초전도 합성 분말을 10시간 소결 하여 초전도체에 flux pinning기능을 목적으로 도핑한 TiO_2 첨가량과 임계전류밀도 (J_c)와의 상관관계를 측정하였다. 그림 1에서 TiO_2 를 5 wt% 첨가한 초전도 시료에서 J_c 의 최고치 225 A/cm^2 가 얻어졌다. 이결과로부터 TiO_2 의 첨가량의 증가와 함께, J_c 가 최고치로 되는 합성 조건을 얻을 수 있었으며, TiO_2 의 첨가량이 5wt%이상이 되면 초전도 시료에서 J_c 값은 감소하는 경향을 나타냄을 측정 하였다. 그림 2는 본 연구에서 TiO_2 를 5 wt% 첨가한 초전도 시료에 외부로부터 자계를 인가하면서 자계의 세기에 따른 임계 전류밀도의 변화를 측정 하였다. 그림에서 TiO_2 를 5 wt% 첨가한 초전도 시료에 인가되는 외부 자계의 세기에 따라 J_c 값이 완만하게 감소하였으며, J_c 의 급격한 감소를 나타내지 않는 현상으로, 시료에 첨

가된 TiO_2 가 유효한 pinning center로 기능하고 있음을 추론 할 수 있다. TiO_2 첨가를 첨가한 모든 시료에서는 상온의 전기저항은 매우 적게 나타났으며, TiO_2 첨가는 소결온도 뿐만 아니라 내부저항 및 접촉저항 값도 저하 시키는 것으로 사려 된다.

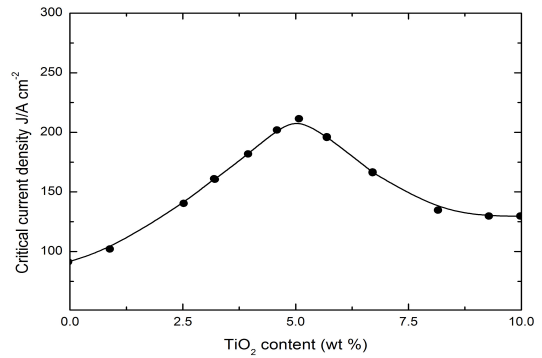


그림 1 초전도 J_c 의 TiO_2 첨가량 의존성.

Fig. 1 J_c versus different TiO_2 concentration for the superconducting specimens.

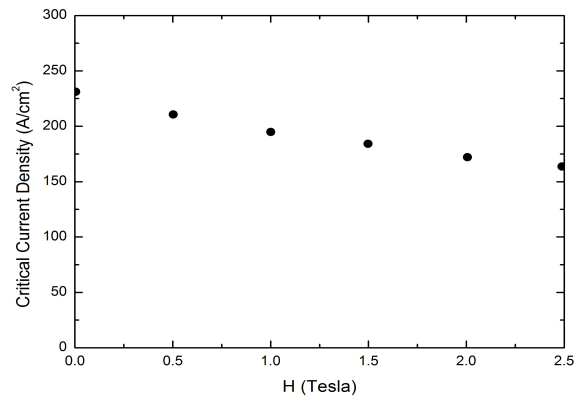


그림 2 초전도 J_c 의 외부자계 의존성.

Fig. 2 J_c versus different external magnetic field for the superconducting specimens.

이 결과로부터 TiO_2 첨가량이 증가함에 따라, 초전도체의 J_c 는 감소되고 있음을 알 수 있다. 5wt%의 TiO_2 를 첨가한 초전도 시료의 J_c 는 TiO_2 를 첨가하지 않은 시료와 비교하여 2배 이상에 이르렀다. 그러나, TiO_2 의 첨가량이 10wt% 이상이 되면, 소결온도에는 변화가 없으나, J_c 의 값은 현저하게 저하된다. 이 원인으로서 TiO_2 의 첨가량이 증가 할수록 시료 내부의 초전도 phase의 체적비율이 감소하여, J_c 값이 저하 되는 것으로 사려 된다. 그림 3에는 YBaCuO 초전도 시료의 단면을 SEM으로 관찰한 결과를 제시하였다. 그림 2에 제시 되어 있는 것과 같이 TiO_2 를 첨가한 초전도시료에서는 결정입자가 미세화 되어, 평균 입자의 크기가 약 210nm으로 관측 되었다. 그러나, TiO_2 의 첨가량이 5wt% 이상이 되면, 초전도 결정의 입자의 크기는 반대로 크게 성장하게 된다. 따라서 과다한 량의 TiO_2 첨가는 오히려 시료내부에 존재하는 TiO_2 의 응집 현상을 발현하여 전체적인 flux pinning center의 감소를 가져온다. 이러한 현상이 초전도

시료의 J_c 값을 저하 시키는 원인으로 사려 된다.

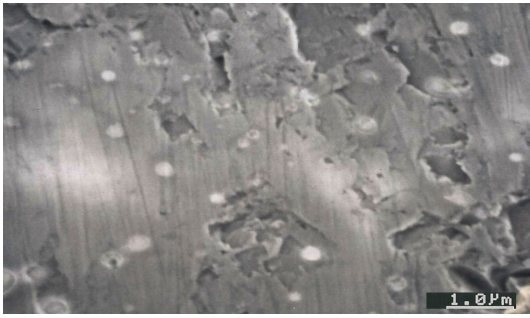


그림 3 5 wt%의 TiO_2 를 첨가한 초전도 시료의 FESEM .
Fig. 3 FESEM images for the fracture surface of 5wt% TiO_2 added superconducting specimen.

TiO_2 를 첨가한 초전도 시료의 원소 분포 형태를 관측한 결과, 각각의 원소는 시료내부를 균일하게 분포하는 것으로 관측 되었다. TiO_2 는 초전도시료 중에 존재하고 있는 초전도 합성의 잔여물인 Ba과 반응하여 $BaTiO_3$ 를 형성하며, 시료내부에 미세한 입자 형태로 분산 되어 있는 것으로 관측 된다. 그러나, 소결 시간이 길어지게 되면, 초전도 YBCO phase의 결정입자는 조대화 되어, 시료 내부에 분산 되어 있던 TiO_2 입자는 서로 응집하여, $BaTiO_3$ 입자의 수가 감소 하는 것으로 사려 된다. 이러한 $BaTiO_3$ 입자의 응집과 관련하여, 장시간의 소결시간 또한 J_c 의 감소와도 밀접하게 관계 있는 것으로 사려 된다.

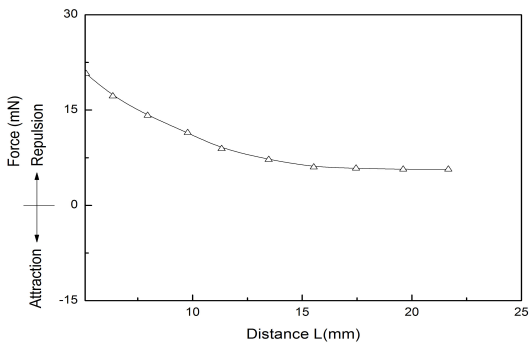


그림 4 5 wt%의 TiO_2 를 첨가한 초전도 시료의 자기력 측정
Fig. 4 Changes in the magnetic force versus the distance between 5 wt% TiO_2 added superconducting sample and the magnet.

4. 결 론

본 연구에서 제조된 초전도체를 자성체재료로 응용하기 위해 초전도체와 자기장과의 수직변위의 자기 인력을 측정하였다. field-cooling 방법에 의해 자기력 측정 시스템을 설명하였다. 0.2T 인 자기장으로 자기력을 측정 한 결과, 자기반발력이 관측되었으며, 자기장의 세기에 비례하여 본 연구의 측정 시스템은 비교적 큰 인력을 용이하게 측정할 수 있었으며, 본 연구를 응용하여 자성체물질의 자기력을 간단하게

측정할 수 있다. 본 연구를 통하여 초전도체와 인가되는 자기장간에는 작용력이 발생 하고 있음을 얻었으며, 초전도체와 자기장간의 역학적 상호작용에 대하여는 앞으로 초전도 자성체의 자화특성, 자속밀도 등과의 관계에 대하여 자세한 연구를 수행할 예정이다. 본 연구는 고가의 자기 측정 장비를 대체할 수 있는 기능을 보유하는 기기 시스템을 적용하는 기초 연구결과로서 초전도 자성체를 포함한 각종 전자 기능성 재료의 전기자기력 측정 장비로 대체 될 수 있는 가능성을 제시 하였다.

참 고 문 헌

[1] Anna B. Chang, Mark A. Rothman, Appl. Phys. Lett., Vol. 83, No. 3, pp. 413, 2003.
 [2] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Bredas, M. Logdlundd, and W. R. Sanraneck, Nature, Vol. 397, pp. 121-128, 1999.
 [3] C. Jiang, W. Yang, J. Peng, S. Xiao and Y. Caoet, Advanced Materials, Vol. 16. No. 6, pp. 537-541, 2004.
 [4] W.D. Liu, J.W. Spencer, J.K. Wood, J.J. Chaaraoui and G.R. Jones IEE Proc-sci. meas. Technol. Vol. 3, pp. 195-200, 1996.
 [5] M. Murakami, M. Morita, K. Doi, and K. Miyamoto, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 28, No. 7, p. 1189, 1989.

저 자 소 개



이 상 헌 (李尙憲)

1989년 일본 TOKAI 대 전자공학과 졸업. 1994년 동 대학원 전자공학과졸업 (공학). 현재 선문대 전자공학과 교수.
 Tel : 041-530-2357
 E-mail : shlee@sunmoon.ac.kr