

Magnetic Properties of $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ Bulk Superconductors Fabricated by a Top-seeded Melt Growth Process

K. M. Kim^{a,b}, S. D. Park^a, B. H. Jun^a, T. K. Ko^b and C. J. Kim^{*,a}

^a Neutron Science Division, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon, Republic of Korea

^b Department of Electrical and Electronic Engineering, Yonsei University, Seoul, Korea

(Received 14 May 2012; revised 2 August 2012; accepted 3 August 2012)

종자 결정 성장법으로 제조된 $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 벌크 초전도체의 자기적 특성

김광모^{a,b}, 박순동^a, 전병혁^a, 고태국^b, 김찬중^{*,a}

Abstract

The fabrications condition and superconducting properties of top-seeded melt growth (TSMG) processed $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (Gd123) bulk superconductors were studied. Processing parameters (a maximum temperature (T_{max}), a temperature for crystal growth (T_G) and a cooling rate (R_G) through a peritectic temperature (T_p)) for the fabrication of single grain Gd123 superconductors were optimized. The magnetic levitation forces, trapped magnetic fields, superconducting transition temperature (T_c) and critical current density (J_c) of the Gd123 bulks superconductors were estimated. Single grain Gd123 bulk superconductors were successfully fabricated at the optimized processing condition. The T_c of a TSMG processed Gd123 sample was 92.5 K and the J_c at 77 K and 0 T was approximately 50 kA/cm². The trapped magnetic field contour and magnetic levitation forces were dependent on the top surface morphology of TSMG processed Gd123 samples. The single grain Gd123 samples, field-cooled at 77 K using a Nd-B-Fe permanent magnet with 5.27 kG and 30 mm dia., showed the trapped magnetic field contour of a single grain with a maximum of 4 kG at the sample center. The maximum magnetic levitation forces of the single grain Gd123 sample, field-cooled or zero field-cooled, were 40 N and 107 N, respectively.

Keywords : $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ superconductors, Single grain, Top-seeded melt growth, Trapped magnetic field, Magnetic levitation force

I. 서론

일방향 성장 RE123(RE : Rare-earth element, $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$) 벌크 초전도체는 초전도 온도(T_c)가 90 K 이상으로 높고, 자장에서의 임계전류 밀도와 영구자석에 대한 자기부상력이 크기 때문에 플라이휠 에너지 저장장치의 베어링과 고자장 자석의 전류 인입선이나 자기분리기용 초

*Corresponding author. Fax : +82 42 868 8275
e-mail : cjkim2@kaeri.re.kr

전도 영구자석 등의 분야에 활용될 수 있다 [1-3].

RE123 초전도체를 전자기 응용에 사용하려면 초전도체의 전류특성(특히 자기장에서의 임계전류밀도)을 높여야 한다. RE123의 전자기 특성은 결정방위에 따라 달라진다. 결정 이방성으로 인해 초전도체의 전류밀도가 인가자장과 초전도 결정방위에 따라 달라지므로 전류특성을 높이려면 전류가 가장 잘 흐르는 방향으로 초전도 결정을 배열시켜 주어야 한다. 현재까지 보고된 초전도체의 제조공정 중 종자결정 성장법(Top-seeded melt growth process, TSMG)이 RE123 초전도체의 방향성을 가장 효과적으로 제어할 수 있는 공정으로 알려져 있다 [4-7]. TSMG 공정은 분말 성형체 상부에 결정구조가 같고 용융온도가 높은 종자를 올려놓고 시편을 포정온도(Peritectic temperature, T_p) 이상으로 올린 후, 다시 T_p 바로 아래 온도로 내린 후 그 온도에서 서서히 냉각하여 종자에서부터 결정이 성장되게 하는 방법이다. TSMG 공정의 변수는 종자를 올리는 방식, 성형체의 조성, 용융온도와 시간, 냉각속도 등으로, 조건에 따라 성장하는 초전도체의 결정성과 크기, 내부 미세조직이 달라진다. 이 공정으로부터 수 cm 크기의 일방향으로 성장된 벌크 초전도체를 제조할 수 있다 [6-8].

RE123 초전도체 중에서 가장 일반적인 초전도체는 이트륨을 희토류 원소로 사용한 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ (Y123)이다 [9]. Y123는 제조공정이 단순하고 원료비가 다른 희토류 원소에 비해 상대적으로 저렴하다. 최근에는 초전도체의 구성원소 중 이트륨을 가돌리늄으로 치환한 $GdBa_2Cu_3O_{7-y}$ (Gd123)가 각광을 받고 있다. 그 이유는 Gd123는 Y123보다 초전도 온도가 2 K 정도 높고 자장 하에서의 임계전류밀도가 높고 자장에서의 응용 가능성이 높기 때문이다 [10].

본 연구에서는 종자결정성장법으로 일방향으로 성장된 Gd123 벌크 초전도체를 제조하였다. 포정온도 (T_p)와 초전도체의 성장이 이루어지는 구간의 냉각속도를 공정의 변수로 정하여 초전도 결정 성장에 대한 최적조건을 알아보았다. 일방향으로 성장시킨 벌크 초전도체의 초전도 전이온도(T_c)와 임계전류밀도(J_c), 액체질

소 온도(77 K)에서의 영구자석에 대한 자기부상력과 포획 자장을 조사하였다.

II. 실험방법

단결정 벌크 초전도는 독일 Solvay사의 Gd123 (순도 99.9%) 분말과 중국산 Gd_2O_3 분말 (순도 99.9%)을 사용하여 제조하였다. Gd123와 Gd_2O_3 분말을 100 : 25의 몰 비율($Gd_{1.5}Ba_2Cu_3O_x$ (Gd 1.5) 조성)로 칭량한 후 볼 밀링기를 이용하여 혼합하였다. Gd123 분말에 Gd_2O_3 분말을 첨가한 이유는 초전도체 내부에 Gd_2BaCuO_5 (G211) 자기 플럭스 고정점을 만들어 초전도체의 자장저항성을 높이기 위함이다. [11, 12]. Gd123-Gd $_2$ O $_3$ 혼합 분말에 Gd211 입자를 미세화하는데 효과적인 첨가제로 알려져 있는 CeO $_2$ 분말 [13, 14]을 1 wt% 첨가하여 최종 Gd1.5 분말을 만들었다. Gd1.5 분말 30 g을 직경 30 mm의 원형 몰드에 넣어 5 톤의 압력으로 일축 가압하여 성형체를 제작하였다. 성형체의 치밀화를 위해 냉간등방가압(CIP : Cold Isostatic Press)를 이용하여 1800 kg/cm 2 의 압력으로 다시 가압하였다.

단결정형 Gd123 벌크 초전도체는 종자결정 성장법으로 제조되었다. 종자로는 Gd123의 용융점(1030 °C)보다 용점이 높은 Nd123 단결정(용융점 1068 °C)을 사용하였다. 성형체의 상부 중앙에 Nd123 단결정을 올려 놓았고, 바닥에는 액상의 손실과 반응을 방지하고자 산화마그네슘 단결정을 깔았다. 종자를 올린 Gd123 성형체를 박스로의 중앙에 위치시킨 다음 공기 분위기에서 열처리하였다. 단결정 성장의 최적 온도 조건을 결정하고자 초전도체의 성장이 이루어지는 구간의 온도 T_G (결정성장 개시온도)와 T_F (결정성장이 끝나는 온도)을 변화시켰다. 이 온도 구간에서의 냉각속도(R_G)를 변화시키면서 결정성장 거동을 관찰하였다.

Fig. 1은 본 실험에서 실행한 열처리 조건의 모식도이다. 성형체를 200 °C/h의 승온 속도로 T_{max} (1055 °C)까지 가열하여 T_{max} 에서 1 시간 동안 유지 후, 5 °C/h의 속도로 T_G 까지 냉각 후, 다시 $R_G = 0.3$ °C/h 또는 $R_G = 0.5$ °C/h의 속도로 T_F 까지 냉각하고, 이후 200 °C/h의 속도로 상온

까지 냉각하였다.

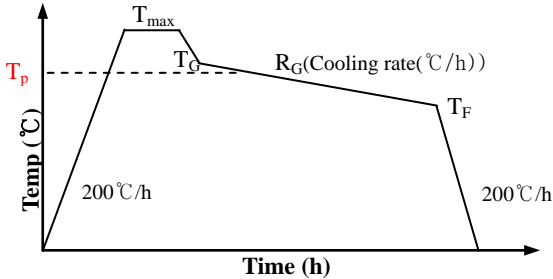


Fig. 1. Heating cycles of a TSMG process for the fabrication of Gd123 bulk superconductors.

성장이 완료된 Gd123 시편들을 관상로에 넣은 다음, 산소를 흘리면서 400 °C - 450 °C의 온도에서 200 시간 동안 열처리 하였다. 산소 분위기에서 열처리를 하는 이유는 산화물 단결정의 Cu-O 결합에 필요한 산소를 공급하여 제조된 결정에 초전도성을 갖게 하기 위함이다. 산소 열처리가 종료된 시편에 대해 자력냉각법과 무자력 냉각법을 이용하여 초전도체를 액체 질소온도까지 냉각시킨 다음 영구자석에 대한 힘-거리 곡선을 얻었다. 영구자석과 초전도체간의 반발력이나 인력을 load cell을 이용하여 측정하였으며 초전도체와 영구자석간의 최소 간극은 1 mm이었다. 초전도 결정 내부에 포획되는 자력의 세기는 Nd-B-Fe 영구자석(상온에서의 표면자력 5.27 kG, 직경 30 mm)을 이용하여 초전도 시편을 자력냉각법으로 77 K까지 냉각한 다음에 영구자석을 제거한 후 Hall probe 로 초전도체 내부에 포획된 자력을 측정하였다. 자기 물성 측정기(MPMS, Quantum Design Inc.)를 이용하여 온도와 자장에 대한 자화율을 측정하였다. 자화율이 마이너스로 떨어지는 온도를 T_c 로 하였고, Bean 모델을 이용하여 자장에 대한 J_c 를 계산하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 2는 T_{max} 를 1055°C로 고정시키고 T_G 와 T_F 온도와 R_G 를 변화시켜서 성장시킨 Gd123 시편의 상부 표면 사진이다. Fig. 2(a)는 $T_G = 1033^\circ\text{C}$,

$T_F = 1005^\circ\text{C}$ 와 $R_G = 0.5^\circ\text{C/h}$ 의 조건에서 제조된 시편의 사진이다.

중앙에 위치한 Nd123 종자에서 시작된 Gd123 결정성장이 시편의 넓은 영역으로 확대된 모습이다. 시편의 상부 가장자리에는 중앙에서 성장한 결정보다 작은 결정이 다수 성장해 있다. 이는 이 시편에 적용된 열처리 조건에서 여러 개의 결정들이 성장되기 때문이다.

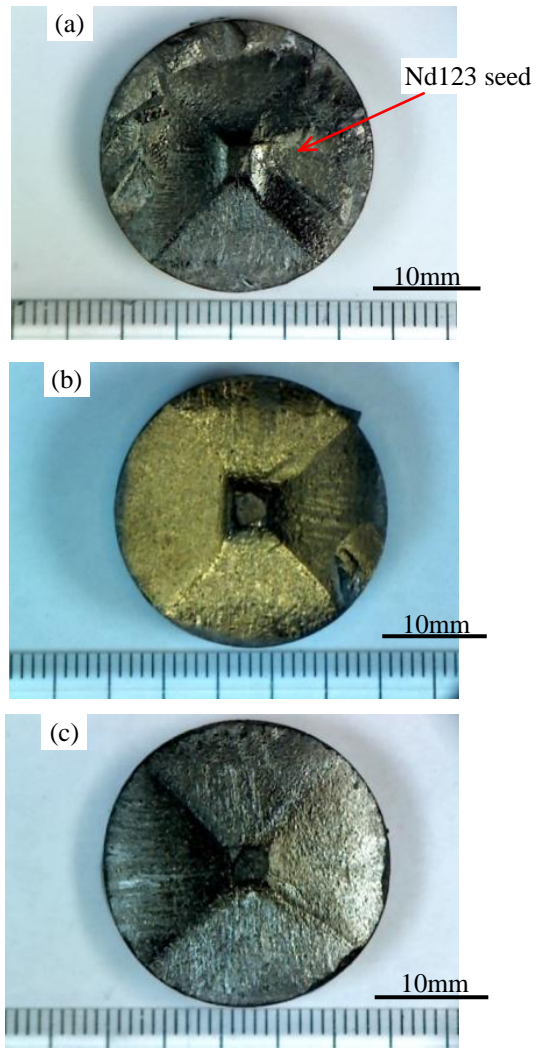


Fig. 2. Top surface view of Gd123 samples, TSMG processed at (a) $T_G = 1035^\circ\text{C}$, (b) $T_G = 1040^\circ\text{C}$ and (c) $T_G = 1043^\circ\text{C}$.

부차적인 결정의 핵 생성을 억제하여(한 개의 핵만 종자에서 성장시키기 위해) 성장조건을 $T_G = 1040^\circ\text{C}$, $T_F = 1010^\circ\text{C}$ 와 $R_G = 0.3^\circ\text{C/h}$ 으로 바꾼 결과, Fig. 2(b)와 같은 시료 결정을 성장시킬 수 있었다. 그림에서 보는 바와 같이, 시편 가장자리에서의 Gd123 핵 생성이 억제되었고, 중앙 Nd123 종자에서 생성된 하나의 결정이 시편의 전 영역으로 성장되고 있다. 핵 생성과 성장속도의 최적의 조건을 찾고자 결정성장조건을 $T_G = 1043^\circ\text{C}$, $T_F = 1013^\circ\text{C}$ 와 $R_G = 0.3^\circ\text{C/h}$ 로 한 결과, Fig. 2(c)와 같은 상부표면사진을 얻을 수 있었다. 그림에서 보듯이 Nd123 종자에서 시작된 Gd123 성장이 시편 전체로 확대되었다. Hinai 등은 Gd123 제조시 T_{max} 를 조정하여 결정성장을 연구하였는데 $T_{max} = 1065^\circ\text{C}$ 에서 단결정이 잘 성장한 결과를 보고하였다 [15]. 본 실험의 경우에서 $T_{max} = 1055^\circ\text{C}$ 로 Hinai의 결과보다 10°C 낮았지만 유사한 결과를 얻을 수 있었다. 본 실험에서 3개의 열처리 조건을 비교해 본 결과, 시편 (c)에 적용한 결정 성장 조건이 Gd123 단결정 시편을 제조하기 위한 가장 적합한 조건이라고 판단된다.

Fig. 3은 Fig. 2의 3 개의 시편에 대해 자력냉각법으로 냉각시킨 다음 77 K에서 시편의 표면에 대해 측정된 포획자력 분포곡선이다. Fig. 3(a)에서 알 수 있듯이, 포획자력이 시편의 중앙에서 2.46 kG 최대값을 갖지만 자력분포 곡선에 약결함(결정입계나 미세균열)에 기인하는 것으로 생각되는 굴곡들이 다수 관찰된다. 이 결과는 Fig. 2(a)에서 관찰된 상부표면 사진(다결정)과 잘 일치한다. 시편 (b)의 포획자력 분포곡선은 왼쪽에 굴곡이 존재하는 것을 제외하고는 완전한 단결정 형태이다. 최대 포획자장은 3.75 kG로 시편 (a)에 비해 상대적으로 높다. 이는 Fig. 2(b)에서 관찰한 바와 같이 부차적인 핵생성 없이 Gd123 결정성장이 상대적으로 넓게 확대되었기 때문이다. 반면, 시편 (c)에 대해 굴곡이 전혀 없는 완전한 단결정 형태의 포획자력 분포 곡선을 얻을 수 있었고, 이는 Fig. 2(c)의 상부사진 관찰 결과와 잘 일치한다. 이 시편의 최대 포획자력은 3.99 kG이었다.

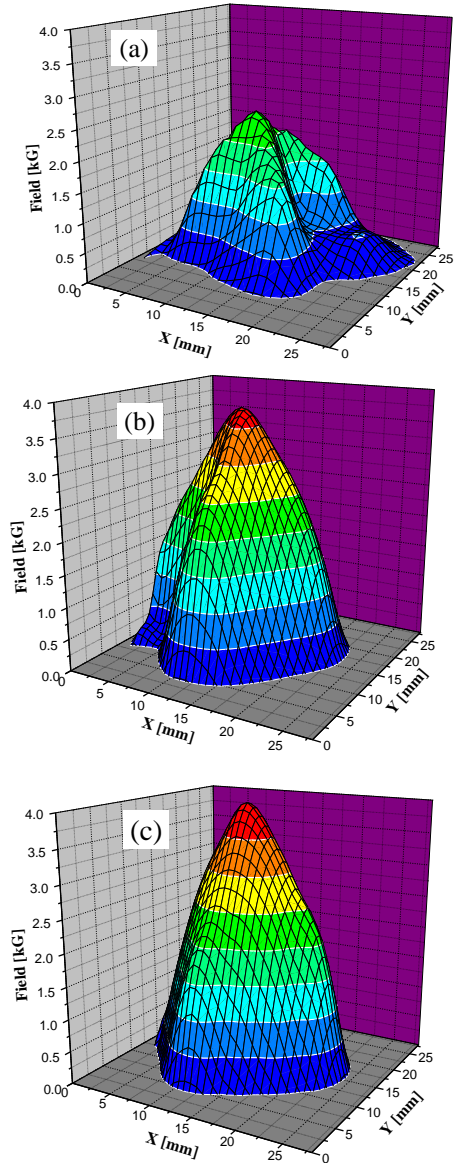


Fig. 3. Trapped magnetic field contours at 77 K of Gd123 samples, TSMG processed at (a) $T_G = 1035^\circ\text{C}$, (b) $T_G = 1040^\circ\text{C}$ and (c) $T_G = 1043^\circ\text{C}$.

Fig. 4(a)와 (b)는 세 시편에 대해 각각 자력냉각법과 무자력냉각법으로 액체질소 온도까지 냉각시킨 다음 영구자석을 이용해 측정된 거리-힘 곡선이다. 지름 30 mm, 표면자력 5.27 kG인 Nd-B-Fe 영구자석을 사용하여 힘을 측정하였

다. 자력 냉각의 경우(영구자석이 자력이 초전도 내부에 포획되는 조건) 초전도체와 영구자석간의 당기는 최대 힘(인력, 곡선에서의 최소점)은 시편 (a), (b), (c) 각각 22.5 N, 38.5 N, 45.9 N이었고, 최대 반발력(마이스너 효과에 의한 힘, 곡선에서의 최대점)은 각각 31.1 N, 36.8 N과 38.8 N으로, 두 힘 모두 시편 (c)가 가장 높았다. 무자력 냉각법으로 측정된 경우에는 세 시편 모두 인력은 거의 없고 최대 반발력은 각각 52.8 N, 106.1 N, 107.7 N으로 시편 (c)의 경우가 가장 높았다. 단결정으로 성장된 시편 (c)가 부차적 핵생성이 있는 시편 (a)보다 자기 반발력이 약 2 배 이상 높았다. 이는 완전한 단결정으로 성장한 시편 (c)가 초전도 내부에 포획시킬 수 있는 자력량과 영구자석에 대한 마이스너 반발력이 상대적으로 크기 때문이다(단결정일 경우 입계를 통해 자력이 빠져 나가므로 자기부상력이 상대적으로 떨어진다).

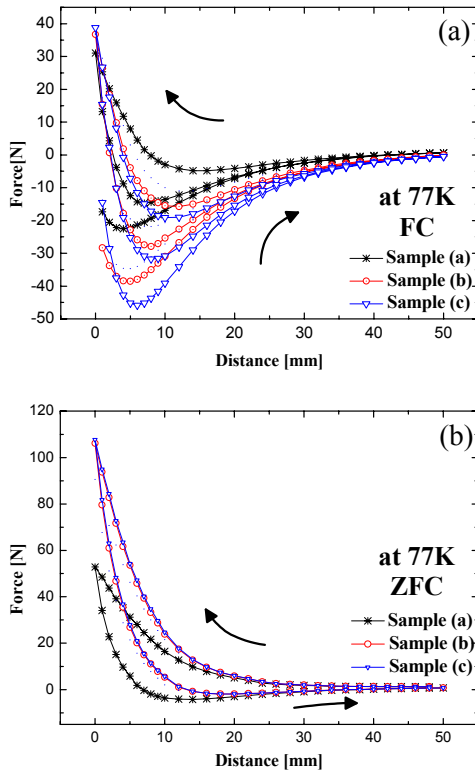


Fig. 4. Force-distance curves at 77 K of TSMG processed Gd123 samples at $T_G = 1035^\circ\text{C}$, $T_G = 1040^\circ\text{C}$ and $T_G = 1043^\circ\text{C}$: (a) field cooled, (b) zero-field cooled.

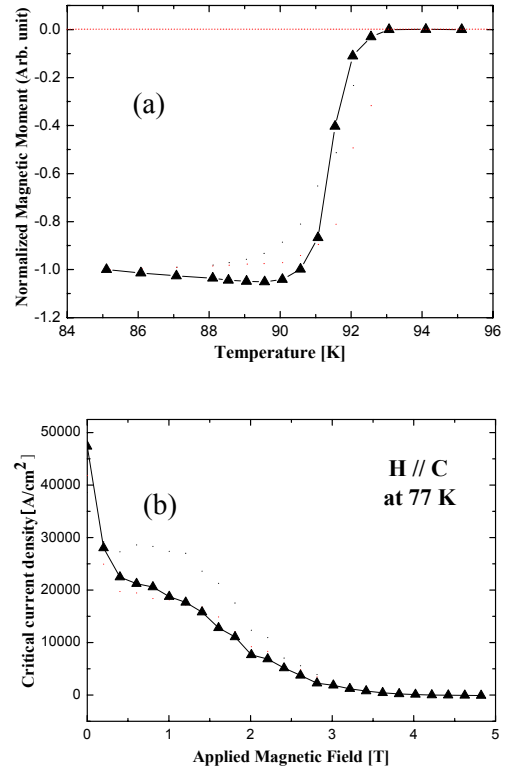


Fig. 5. (a) M - T curve and (b) J_c - B curve of a single grain Gd123 bulk superconductor of Fig. 2(c).

Gd123 초전도체의 초전도 온도와 임계전류 밀도를 알고자 시편 (c)의 상부표면에서 종자와 5-6 mm 떨어진 곳에서 시료를 채취했다. 시료의 크기는 $3 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$ 이었다. Fig. 5(a)는 자화율-온도(M - T) 곡선이고, Fig. 5(b)는 임계전류밀도-인가자장(J_c - B) 곡선이다. J_c 를 구하는 식은 아래와 같다.

$$J_c [\text{A}/\text{cm}^2] = \frac{\Delta M}{d} = \frac{20\Delta M(H) [\text{emu}/\text{cm}^3]}{a\left(1 - \frac{a}{3b}\right) [\text{cm}]} \quad (1)$$

초전도 임계온도는 자화율 값이 마이너스로 되는 점을 기준으로 했을 때 약 92.5 K이었고 초전도 전이폭(Transition width : ΔT)는 2.5 K이었다. Xu 등은 Gd123 제조 시 BaO_2 첨가에 의한 임계전류밀도 값의 변화 결과를 조사하였는데 BaO_2 를 첨가하지 않은 시편의 경우 0 T에서 $4.5 \times 10^4 \text{ A}/\text{cm}^2$ 의 임계전류밀도 값을 보고하

였다 [16, 17]. 본 실험의 경우 J_c 는 0 T에서 4.8×10^4 A/cm²이고, 1 – 2 T의 자장에서도 1.0×10^4 A/cm² 이상으로 동일 자장에서의 Y123의 J_c 보다 [10] 상대적으로 높으며 기준에 보고된 Gd123 시편의 임계전류밀도 값과 비슷하다.

IV. 결론

본 연구에서는 종자 결정 성장법으로 Gd123 벌크 초전도를 제조하여 액체질소 온도(77 K)에서의 영구자석에 대한 자기부상력과 포획자기력을 조사하였다. Gd123 벌크 초전도체를 단 결정 형태로 제조하고자 열처리 공정 중 최대 온도(T_{max}), 결정성장 개시온도(T_G)와 냉각속도(R_G)를 달리한 결과, $T_{max} = 1055^\circ\text{C}$, $T_G = 1043^\circ\text{C}$, $R_G = 0.3^\circ\text{C/h}$ 일 때 초전도 벌크체가 하나의 결정으로 잘 성장하였다. 이 Gd123 초전도 벌크의 초전도 전이온도는 92.5 K, 임계전류밀도는 4.8×10^4 A/cm²(77 K, 0 T)이었다. Gd123의 자기부상력과 포획자기력은 시편 상부표면에서의 Gd123 결정의 성장형태에 의존했다. 시편 중앙의 Nd123 종자에서의 Gd123 성장 이외에 부차적인 핵 생성 있는 경우에는 결정입계의 약결합으로 인해 자기 부상력과 포획자력이 낮았다. 반면 완전히 하나의 결정으로 성장한 Gd123 벌크 초전도체의 최대 자기부상력과 포획자력은 각각 107 N과 3.99 kG이었다.

참고문헌

- [1] M. Ikeda, A. Wongsatanawarid, H. Seki and M. Murakami, *Physica C* 469 (2009) 1270.
- [2] T. Oka, K. Tanaka, T. Kimura, D. Mimura, S. Fukui, J. Ogawa, T. Sato, M. Oozumi, K. Yokoyama and M. Yamaguchi, *Physica C* 470 (2010) 1799.
- [3] U. Mizutani, H. Iluta, T. Hosokawa, H. Ishihara, K. Tazoe, T. Oka, Y. Itoh, Y. Yanagi and M. Yoshikawa, *Supercond. Sci. Technol.*, 13 (2000) 863.
- [4] M. Morita, S. Takebayashi, M. Tanaka, K. Kimura, K. Miyamoto and K. Sawano, *Adv. Supercond.* III (1991) 733.
- [5] W. Lo, D. A. Cardwell, C. D. Dewhurst and S. L. Dung, *J. Mater. Res.* 11 (1996) 786.
- [6] P. Schätzle, G. Krabbes, G. Stöver, G. Fuchs and D. Schläfer, *Supercond. Sci. Technol.* 12 (1999) 69.
- [7] Y. A. Jee, C. J. Kim, T. H. Sung and G. W. Hong, *Supercond. Sci. Technol.* 13 (2000) 195.
- [8] C. J. Kim, G. W. Hong and H. J. Oh, *Physica C* 357 (2001) 635.
- [9] C. J. Kim, K. B. Kim, I. H. Kuk, G. W. Hong, Y. S. Lee and H. S. Park, *Supercond. Sci. Technol* 10 (1997) 947.
- [10] D. A. Cardwell, N. Hari babu, *Physica C* 445-448 (2006) 1.
- [11] S. Nariki, S. J. Seo, N. Sakai and M. Murakami, *Supercond. Sci. Technol* 13 (2000) 778.
- [12] S. Nariki, N. Sakai and M. Murakami, *Physica C* 357-350 (2001) 811.
- [13] C. J. Kim, H. W. Park, K. B. Kim and G. W. Hong, *Supercond. Sci. Technol.* 8 (1995) 652.
- [14] C. J. Kim, H. C. Moon, K. B. Kim, S. C. Kwon, D. S. Suhr, I. S. Suh and D. Y. Won, *J. Mater. Sci. Letts*, 11 (1992) 831.
- [15] H. Hinai, S. Nariki, K. Ogasawara, N. Sakai, M. Murakami and M. Otsuka, *Physica C* 357-360 (2001) 706.
- [16] C. Xu, A. Hu, N. Sakai, M. Izumi and I. Hirabayashi, *Physica C* 426-431 (2005) 613.
- [17] C. Xu, A. Hu, N. Sakai, M. Izumi and I. Hirabayashi, *Supercond. Sci. Technol.* 18 (2005) 229.