

철계 초전도 물질의 특성 및 선재화 동향

이 상 한
광주과학기술원 신소재공학부

1. 서 론

2008년 Tokyo Institute of Technology의 Hideo Hosono 연구팀은 LaFeAs(O,F) 화합물이 26K이하에서 초전도성을 보임을 밝히고 관련 내용의 논문을 *JACS* (Journal of the American Chemical Society)에 발표하게 된다. 새로운 초전도체에 관심을 가지게 된 다른 연구팀들이 La을 다른 희토류 원소인 Sm, Eu, Gd 등으로 치환하는 실험을 진행하였는데 이 때 초전도전이온도가 약 56K이상으로 향상되게 되어 이 물질이 고온 초전도체임을 확인하게 되었다. 과거 구리산화물계열 고온초전도체가 발견되었던 시기의 열광적인 연구 분위기를 “superconductor fever”라 표현했듯이 이와 비슷하게 이 새로운 고온초전도체 물질에 대한 폭발적인 연구 붐이 전 세계적으로 일게 되었다. 그 결과로 세계의 다양한 연구 그룹에서 동시 다발적으로 이와 유사한 형태의 초전도체를 같은 시기에 학계에 발표하게 되었는데 대표적인 것들이 Co 혹은 K이 도핑된 BaFe₂As₂, LiFeAs, FeSe 등이다. (참고로 이들 물질의 약식명칭도 구리산화물 초전도체를 명명할 때처럼 각 구성원소의 화학식 비를 기본으로 한다. ex. BaFe₂As₂: 122 혹은 Ba-122) 이들 물질들의 공통점은 모두 강자성을 띠는 Fe이 물질의 구성 원소로 포함되어있음에도 불구하고 초전도성이 발현된다는 것인데 이로 인해 이들 종류의 물질을 하나로 묶어 학계에서는 철계 초전도체 (Iron based superconductor)라고 명명하게 된다. 관련 연구자들은 아직까지 명확히 밝혀지지 않은 고온초전도체의 근본 원리 규명을 위해 철계 초전도체 시료를 이용한 기초 연구들에 상당한 노력을 기울이고 있고 또한 이 물질이 실제 박막 형태의 소자 및 선재 형태로 응용될 수 있을지에 대해서도 많은 연구가 진행되고 있다. 실제, 현재 철계 초전도체가 발견된 지

8년밖에 지나지 않았음에도 불구하고 서두에 언급한 Hosono 그룹의 첫 번째 논문이 지금까지 약 5000번 가량 인용되었을 정도로 세계적으로 많은 연구가 진행되고 있다.

응용적인 측면에서 철계 초전도체는 낮은 온도에서 비교적 높은 상부 임계자기장, 낮은 이방성, 높은 임계전류밀도 등의 특성을 보이기에 저온 고자기장 영역에서의 응용가능성이 있는 것으로 여겨지고 있다. 초기 응용 연구에서는 주로 단결정 박막을 이용해 그 임계전류밀도를 향상시키는 연구가 진행되었고 최근 들어 마침내 철계 초전도체의 선재화를 통한 응용 가능성에 대해 연구가 시작되었다. 하지만 구리산화물 계열의 2G 초전도 선재에 비해서는 그 역사가 일천하기에 더욱 더 심도 깊은 연구들을 통해 철계 초전도체 선재의 실용화가 가능한지 여부를 판단해 보아야 할 것이다. 이 글에서는 철계 초전도체의 기본적인 특성을 살펴 본 뒤 선재 응용 연구의 동향 및 전망에 대해 기술하고자 한다.

2. 철계 초전도체의 특성

1) 초전도전이온도 (T_c)

초전도재료의 산업적 응용 가능성은 그 재료의 기본적 초전도 특성, 즉 초전도전이온도, 임계자기장, 임계전류밀도등에 의해 가늠해 볼 수 있다. 철계 초전도체 중 가장 높은 초전도전이온도는 1111 물질 중 SmFeAs(O,F)의 58K이다. 따라서 이 물질은 구리산화물계열 초전도체와 MgB₂ 사이 정도의 T_c 를 가진다고 말할 수 있다. 통상, 고자기장 응용을 위한 초전도체의 동작 온도 (T_{op})는 T_c 의 절반 혹은 이보다 낮은 값이어야 하는 것으로 알려져 있고 또한 볼텍스의 강한 열적 요동은 높은 이방성을 보이는 초전도 물질에서 임계전류밀도를 현저히 감소시키

기에 훨씬 낮은 동작 온도를 요구하게 된다.

1111의 T_c 는 철계 초전도체 중 가장 높지만 비교적 이방성이 큰 특성을 보이는데 반해 122의 경우 거의 등방성 특성을 보이므로 그 응용 가능성이 더 높다고 예측할 수 있다. 하지만 어떠한 경우에도 자명한 것은 지금까지 발견된 철계 초전도체가 비교적 고온인 50K 이상에서 이용되는 RE-123 coated conductor 혹은 Bi-2223 tapes의 대체물질이 될 수는 없다는 것이다. K doped Ba-122는 T_c 가 MgB_2 와 비슷한 38K정도이기에 이러한 사실로 미루어 볼 때 액체헬륨 대신 cryocooler를 사용하는 온도 영역의 응용분야에서 두 물질이 서로 경쟁하게 될 수도 있을 것으로 추측된다. 11 물질의 T_c 는 여러 철계 초전도체 물질 중 가장 낮은 16K 정도이므로 헬륨을 냉각제로 쓰는 온도영역에서의 응용에 대한 연구들이 필요할 것이다. 비록 다양한 종류의 철계 초전도체 물질들이 현재까지 새롭게 발견되었지만 구리산화물계열 초전도체의 연구에서처럼 급격한 T_c 향상은 얻지 못하고 있는 것이 사실이다. 하지만 최근 SrTiO₃ 산화물 기판위에 11 철계 초전도체인 FeSe 한층을 쌓은 이중구조박막의 경우 기판으로부터 초전도층으로의 전하이동으로 인해 그 계면에서 100K 이상에서 초전도성이 관측되기도 하였으므로 여전히 더 높은 T_c 를 가지는 철계 초전도체의 구현에 대한 희망은 남아있다고 할 수 있을 것이다.

2) 상부임계자기장 (B_{c2})

초전도 자석을 제조하기 위해 통상 초전도 선재가 널리 이용되기 때문에, 상부임계자기장은 가장 중요한 초전도 특성 중의 하나로 일컬어진다. 철계 초전도체의 경우 구리산화물계열물질과 마찬가지로 B_{c2} 가 4.2K에서 50~100T 이상을 기록할 정도로 높으므로 이상적으로는 저온에서 고자기장 자석을 동작시킬 선재로 사용되는데 제한 요소는 없다고 볼 수 있다. 그러나 B_{c2} 는 온도가 증가함에 따라 그 값이 감소하고 T_c 까지 그 온도가 증가하면 "0"으로 수렴하기에 비교적 높은 자기장에서 cryocooler 방식의 초전도 자석을 동작시키기 위해서는 (ex. MRI) 그 초전도 선재의 T_c 가 높아야만 한다는 요구조건이 따르게 된다. 이러한 관점에서 볼 때 철계 초전도

체는 현재 low field MRI 장비에 간혹 사용되고 있는 MgB_2 선재의 대체 가능성이 있다고 볼 수 있다.

B_{c2} 에 있어 철계 초전도체의 한 가지 중요한 특성은 앞에서 언급되었다시피 그 이방성이 비교적 낮다는 것이다. 특히 11 이나 122 물질의 경우 저온에서는 거의 등방성의 특성을 보이고 T_c 근처의 높은 온도에서도 이방성 값이 3 정도로 매우 적은 값을 보인다. 기존의 구리산화물계열 선재인 RE-123 coated conductor와 Bi-tape의 경우 이방성이 각각 5, 20 이상임을 볼 때 이는 매우 양호한 값을 알 수 있다.

3) 임계전류밀도 (J_c)

초전도체 선재의 J_c 는 플럭스 피닝 혹은 결정립특성에 영향을 받게 된다. 플럭스 피닝은 J_c 특성을 결정짓는 외인적 효과중 하나로 적절한 결합 구조를 초전도체 내에 생성시킬 때 나타나고 이로 인해 J_c 를 향상시킬 수 있다. 하지만 특정 초전도체에서 최대로 얻을 수 있는 DC 전류값은 그 물질의 기본적인 특성과 무관하지 않는데 그 이유는 최대 J_c 는 de-pairing current density (J_d)의 10~20% 수준이기 때문이다. J_d 는 재료 자체의 특성으로서 구리산화물 계열 초전도체에서는 3×10^8 A/cm², Nb₃Sn에서는 1.8×10^8 A/cm², MgB_2 에서는 2×10^8 A/cm² 수준이다. Sm-1111과 K-doped Ba-122의 경우 1.7×10^8 A/cm² 이고 P-혹은 Co-doped Ba-122 물질의 경우는 각각 5×10^7 , 9×10^7 A/cm²이다. 마지막으로 11 철계 초전도체의 경우는 가장 작은 값인 2×10^7 A/cm² 수준이다. 이와 같이 Sm-1111과 K-doped Ba-122와 같은 철계 초전도체들은 기존의 초전도체들과 경쟁할 수 있는 J_d 값을 가지고 있음을 알 수 있다. 또한 중성자 혹은 Au 이온 조사 실험, 나노입자 혹은 나노막대 2차상의 형성 등의 방법을 통해 철계 초전도체 물질의 경우 효과적인 피닝을 구현할 수 있음이 알려져 있고, Au 이온, 중성자 등의 조사를 통한 피닝 센터 형성과 ab 결정 방향으로 인공적으로 형성시킨 2차상을 이용한 피닝 센터 형성 등은 T_c 를 감소시키지 않는 것으로 보고되었다. 이러한 사실로 미루어 볼 때 피닝 센터 형성이 T_c 의 감소

에 상당한 영향을 주는 구리산화물 초전도체와 달리 철계 초전도체의 경우 비교적 높은 밀도로 2차상 혹은 결함들을 T_c 감소 없이 수용할 수 있기에 고밀도의 피닝 센터 형성이 필수적인 고자기장하의 응용에 있어 철계 초전도체는 이상적인 물질이라 할 수 있다.

4) 결정립의 연결

다결정 구리산화물의 경우 고각 결정립계들이 근본적으로 전류의 흐름을 심각하게 저하시킴이 알려져 있다. 이웃한 결정립들의 사이각이 3° 이상일 경우 J_c 가 사이각이 커짐에 따라 지수함수적으로 감소하게 된다. 철계 초전도체의 결정립계각에 따른 전류밀도 특성에 대해서도 UW-Madison의 Eom 연구팀과, Tokyo Institute of Tech의 Hosono 연구팀 두 그룹에서 122 박막을 bicrystal 기판위에 증착함으로써 연구한 결과를 각각 보고하였다. 두 연구팀의 실험 결과를 종합하면 122 철계 초전도체의 경우에도 결정립계의 존재가 전류 흐름을 저하시키지만 구리산화물계열 초전도체보다는 전류밀도의 감소 정도가 낮았다는 것이다. 또, 이후의 연구 결과에 따르면 이차상 혹은 다른 외인적 요소가 없는 “순수한” 결정립계의 경우는 더욱 더 전류밀도의 감소가 적고 나아가 결정립계와 외부자기장의 방향을 고려해보면 볼텍스가 결정립계에 교차하듯 존재할 때 전류밀도의 저하가 현저히 줄어들 수 있다고 한다.

구리산화물 초전도체의 경우 결정립계에서의 전류 흐름 저하를 물질의 결정학적 방향을 특정 방향으로 texturing(배향)함으로써 극복하고 있다. 즉 특정 방향으로 배향된 구리산화물초전도체의 경우 고각결정립계를 최대한 줄임으로써 전류밀도 감소를 억제할 수 있게 된다. 이와 같은 textured 초전도체를 구현하기 위해서는 공정이 매우 복잡해 질 수밖에 없고 이로 인해 생산 비용도 증가하게 된다. 하지만 앞서 설명한 결정립계 특성으로 미루어 볼 때 철계 초전도체의 경우 texturing 기술이 필수적으로 요구되지 않을 수 있다. 특히 K-doped 122 선재의 경우 최근 보고되고 있는 J_c 값들이 실제 응용 수준에 근접하고 있는데 그 값은 untextured 구리산화물의 경우보다 10배 이상이라 보고되었다.

3. 연구동향

현재까지 PIT (powder in tube)방법을 이용한 다양한 철계 초전도체들의 선재 제작 및 특성 평가 관련 연구들이 보고된 바 있다. 일반적으로 *ex-situ* PIT를 사용하면 다양한 후처리 공정을 통해 분말의 결함에 있어 최적화된 조건을 찾는 것이 용이하므로 이를 이용해 제작한 선재가 *in-situ* PIT방식으로 제조한 선재보다 더욱 더 높은 J_c 값을 보이는 것으로 알려져 있다. 철계 초전도체의 경우 결정방향에 관계없이 J_c 특성이 비교적 비슷하고 결정립계에서의 전류 감소가 적어 구리산화물초전도체와 달리 texturing이 필수적으로 요구되지는 않기에 고가의 coated conductor를 구현하지 않아도 산업계에서 요구하는 수준의 전류밀도를 구현할 수 있을 것이라 예측되고 있다.

PIT법으로 제조한 철계 초전도체의 전류밀도 중 비교적 최근에는 10^5 A/cm² 이상의 값이 속속 보고되고 있다. 예를 들어 작은 결정립 크기를 가진, 즉, 높은 결정립계 밀도를 가진 untextured 다결정 K-doped Ba-122 벌크 시료와 *ex-situ* PIT 방법을 통해 제작한 와이어의 전류밀도가 4.2K에서 10^5 A/cm² 이상의 값을 보임이 보고된 것이 그 예 중 하나이다. 이와 같이 높은 J_c 값이 얻어진 것은 고순도의 초전도체상 형성과 깊은 관련이 있는 것으로 밝혀졌다. 또한 소결 전 약 2GPa의 uniaxial pressing (일축방향 가압)을 통해 재료의 고밀화를 구현하면 또한 10^5 A/cm² 이상의 J_c 값을 얻을 수 있고 나아가 고자기장인 10T하에서도 비교적 높은 8.6×10^4 A/cm²를 얻을 수 있음이 보고되었다. 이 결과는 rolling (압연공정) 과 달리 일축방향 가압공정을 적용할 경우 재료내의 크랙 구조에 변화가 야기되어 더욱 더 균일한 소성변형이 이루어지고 이로 인해 고밀화가 구현되기 때문으로 해석된다.

이 외에 Hot pressing (고온 가압) 법을 이용해 더욱 더 J_c 를 향상시킨 결과들이 최근 또한 보고되고 있다. J_c 가 증가하는 이유는 고온하에서 가압시 결정립들의 연결성이 더욱 더 증가되어 결정립의 크랙 혹은 기공 등이 줄어들어 더욱 더 치밀한 구조의 초전도체와 이어를 형성할 수 있기 때문이다. 그 예로 섭씨 850도의 공정온도하에 30MPa의 압력으

로 K-doped 122를 가압함으로써 높은 균일성, 결정립의 연결성을 얻을 수 있고 그 결과로 10T하에서도 10^5 A/cm²이상의 J_c 값을 얻은 연구 결과가 보고되었다. 공정온도를 900도까지 상승시켜 PIT 와이어를 제작할 시에는 무려 14T하에서도 10^5 A/cm²의 J_c 를 유지하였다고 보고되었다.

이과 같은 결과들은 실험실 차원에서 얻어진 값들이기에 현실적으로 고려할 필요가 있다. 일축방향 가압법을 장선재 제작 공정에 이용하기 위해서는 특별히 제작된 연속 가압머신이 필요하다. “쉽고 빠른 공정법”과 “선재의 높은 성능”은 상충관계(trade-off)에 놓여있기에 두 요소를 모두 고려해 적당한 타협점을 찾아야 할 것이다. 현재, 스케일화가 가능하고 비교적 값싼 압연 방식을 이용해 제작한 철계 초전도체의 일반적인 J_c 값은 10T하에서 약 5.4×10^4 A/cm², 7.7×10^4 A/cm² 정도로 알려져 있다. Multifilamentary 122 철계 초전도체 와이어와 테이프의 경우, 가장 높은 J_c 값은 4.2K, 10T에서 7-core일 경우 6.1×10^4 A/cm², 12-core일 경우 3.5×10^4 A/cm²으로 알려져 있다.

1111 와이어나 테이프의 경우는 고온하의 소재 합성 과정에 있어 O와 F 원소들의 조성 조절이 어려워 그렇게 많은 연구가 진행되지 않고 있다. 반면 11 와이어나 테이프의 경우 비교적 낮은 T_c 와 J_c 특성을 보임에도 불구하고 실제 응용에 있어 가능성을 보이고 있다. 하지만 선재 제조 과정 중 피복 물질과 11 초전도체 사이의 화학적 반응, 그리고 튜브 내에 고밀도의 분말을 형성하는데 어려움이 있는 등 여러 가지 현실적인 문제점들에 봉착해 있다. 이러한 이유로 11 초전도체의 경우 Fe를 그 피복 물질로 쓰는 것이 가장 합리적인 선택이 된다. 그 이유는 피복과 11 phase 간의 확산이 일어나더라도 같은 Fe 물질을 공유하기에 고온의 열처리 공정 등의 환경에서도 11 phase의 조성이 유지될 수 있기 때문이다. Fe를 피복으로 사용한 11 와이어의 경우 J_c 가 약 10^3 A/cm² 가량으로 측정되었다.

결론적으로, 여러 철계 초전도체 물질중 122 계열 물질에서 가장 높은 J_c ($10^4 \sim 10^5$ A/cm²)를 얻을 수 있다는 사실을 알 수 있고 이 루 미루어 볼 때 122 계열 물질이 가장 응용 가능성이 높다고 추측할 수 있다. 더욱

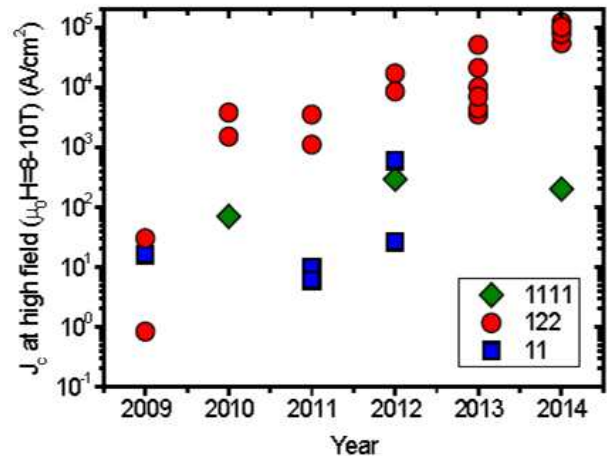


그림 1. 연도별 철계 초전도체 물질들의 다결정벌크, 와이어, 테이프에서 얻어진 J_c 수치 (측정조건: 4~5K, 8~10T).

더 고무적인 것은 약 10T하의 J_c 값이 self field의 J_c 값보다 한 자릿수 (one order of magnitude) 정도밖에 감소하지 않는다는 사실로 미루어 볼 때 철계 초전도체의 경우 외부자기장에 대한 의존성이 비교적 약하다고 볼 수 있다. 그러므로 Nb계열 초전도체들은 그 T_c 가 낮고 또한 다른 대체물질인 MgB₂의 경우 J_c 가 외부자기장하에서 급격히 저하되는 측면으로 볼 때, 122 와이어나 테이프가 20~30K 정도의 온도범위 내의 고자기장 magnet 응용에 비교적 적합할 수도 있을 것이라 예상된다. 더욱이, 아래 그림에서 보다시피, 11, 122, 1111 모든 철계 초전도체 물질들의 선재 특성이 꾸준히 증가되어 왔고 현재도 연구가 진행 중이기에 추후 더욱 더 높은 성능을 보이는 선재들이 개발될 수 있을 것이라 예상된다.

4. 철계 초전도체 선재의 전망

철계 초전도체의 선재 제조 기술은 아직 태동단계이기 때문에 실용화가 실제 이루어질지에 대해 예측하는 것은 시기상조라 볼 수 있다. 현재까지 122, 11 선재 기술이 해외 (중국, 일본, 미국, 유럽) 대학과 연구소 등에서 연구되고 있는데 향후 5년 동안은 현재로서 가장 산업화 가능성이 높은 PIT방법으로 제작한 고품질의 122 와이어의 장선화 기술 확보가 주요 이슈가 될 것으로 예상된다. 이와

평행하게 11 coated conductor의 장선화 기술 관련해서도 체계적인 연구가 이루어 질 것이고 향후 관련 연구를 지속할 필요가 있는 지에 대해 판단하게 될 것이다. 일단 122 선재의 장선화 기술이 확보되게 되면 그 후에는 선재의 내구성 (열적 안정성, 기계적 강도) 등에 대한 연구가 뒤따르게 될 것이고 이로 인해 실제 제품화를 위한 초석을 다지게 될 것으로 보인다. 현재 국내 연구진 혹은 기업에서는 철계 초전도체 선재 연구를 아직까지 수행하고 있지는 않지만 기초 연구, 즉, 철계 초전도체의 기초 물성 연구 혹은 박막증착 연구 등에 있어서는 세계수준에 견주어 뒤처지지 않다고 볼 수 있고 또한 세계적 수준의 기존 저온초전도선재 혹은 2G 고온초전도선재 제조 기술을 보유하고 있으므로 투자가 뒷받침되고 기존 초전도선재 연구자들의 연구 역량이 결집되면 세계 수준을 넘어 관련 연구 분야에서 주도적인 역할도 수행할 수 있으리라 예상해 본다.

참고문헌

[1] Y. Kamihara et al., J. Am. Chem. Soc. 130, 3296 (2008)
 [2] S. Lee, Ph. D. thesis (Univ. of Wisconsin-Madison) (2012)
 [3] J.-F. Ge et al., Nature Mat. 14, 285 (2014).
 [4] M. Eisterer et al., Supercond. Sci. Technol. 27, 044009 (2014)
 [5] Y. Nakajima et al., Phys. Rev. B 80, 012510 (2009)
 [6] S. Lee et al., Appl. Phys. Lett. 95, 212505 (2009)
 [7] T. Katase et al., Nature Commun. 2, 409 (2011)

[8] I. Pallecchi et al., IEEE/CSC & ESAS European superconductivity news forum, 33, (2015)
 [9] J. D. Weiss et al., Nature Mat. 11, 682 (2012)
 [10] Z. Gao et al., Sci. Rep. 2, 998 (2012)
 [11] K. Togano et al., Supercond. Sci. Technol. 26, 115007 (2013)
 [12] H. Lin et al., Sci. Rep. 4, 6944 (2014)
 [13] C. Dong et al., Scripta Materialia 99, 33 (2015)
 [14] Z. Gao et al., Supercond. Sci. Technol. 28, 012001 (2015)
 [15] K. Togano et al., Supercond. Sci. Technol. 26, 065003 (2013)
 [16] Y. Ma et al., Supercond. Sci. Technol. 26, 035011 (2013)
 [17] T. Ozaki et al., J. Appl. Phys. 111, 112620 (2012)

저자이력



이상한(李常漢)
 1997-2004년 포스텍 신소재 공학과 학사
 2004-2006년 포스텍 신소재 공학과 석사
 2007-2012 University of Wisconsin-Madison 재료공학과 박사
 2012-2013 University of Wisconsin-Madison 재료공학과 Post Doc.
 현재 광주과학기술원 신소재공학부 조교수