대면적 단결정 $\text{Gd}_{1.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 벌크 초전도체의 초전도 특성

김찬중[†] · 박승연 · 김광모 · 박순동 · 전병혁

한국원자력연구원 중성자과학연구부

Superconducting Properties of Large Single Grain $\text{Gd}_{1.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ Bulk Superconductors

Chan-Joong Kim[†], Seung Yeon Park, Kwang-Mo Kim, Soon-Dong Park and Byung-Hyuk Jun

Neutron Science Division, Korea Atomic Energy Research Institute, Daedeok-daero 1045, Yuseong Daejeon Korea

(2012년 9월 20일 접수 : 2012년 10월 8일 최종수정 : 2012년 10월 9일 채택)

Abstract Large single grain $\text{Gd}_{1.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ($\text{Gd}_{1.5}$) bulk superconductors were fabricated by a top-seeded melt growth (TSMG) process using an $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ seed. The seeded $\text{Gd}_{1.5}$ powder compacts with a diameter of 50 mm were subjected to the heating cycles of a TSMG process. After the TSMG process, the diameter of the single grain $\text{Gd}_{1.5}$ compact was reduced to 43 mm owing to the volume contraction during the heat treatment. The superconducting transition temperature (T_c) of the top surface of the single grain $\text{Gd}_{1.5}$ sample was as high as 93.5 K. The critical current densities (J_c s) at 77 K and 1 T and 1.5 T were in ranges of 25,200–43,900 A/cm² and 10,000–23,000 A/cm², respectively. The maximum attractive force at 77 K of the sample field-cooled using an Nd-B-Fe permanent magnet (surface magnetic field of 0.527 T) was 108.3 N; the maximum repulsive force of the zero field-cooled sample was 262 N. The magnetic flux density of the sample field-cooled at 77 K was 0.311 T, which is approximately 85% of the applied magnetic field of 0.375 T. Microstructure investigation showed that many $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$ (Gd_{211}) particles of a few μm in size, which are flux pinning sites of Gd_{123} , were trapped within the $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (Gd_{123}) grain; unreacted $\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_8$ liquid and Gd_{211} particles were present near the edge regions of the single grain $\text{Gd}_{1.5}$ bulk compact.

Key words $\text{Gd}_{1.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ superconductor, single grain, magnetic flux density, magnetic levitation force.

1. 서 론

제로 저항, 완전 반자장, 그리고 자기포획 특성은 초전도체의 중요한 성질이다. 초전도체와 영구자석간의 마이스너(Meissner) 반발력을 이용하는 초전도 베어링은 초전도 플라이휠 에너지 저장과 초전도 운송 장치의 에너지 저장 효율을 높이기 위한 부품으로 사용된다.¹⁻²⁾ 여러 고온 초전도체 중 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (RE123, RE: rare-earth elements) 초전도체는 외부 자기장을 속박하는 능력이 크다. RE123 벌크 초전도체에는 수 테슬라(T) 이상의 자력을 포획시킬 수 있다.³⁾ 초전도 벌크 자석은 오염수에서 자성물질을 분리하는 초전도 자기분리기에 사용된다.⁴⁻⁵⁾

초전도체의 자기 부상력은 초전도체의 임계전류밀도(J_c), 결정립 크기와 외부 자기장(영구자석)의 세기에 비례한다.⁶⁾ 초전도체 결정내부에 자장을 포획할 수 있는 미세

한 비초전도 물질(공공이나 전위 또는 화학 도핑)을 인위적으로 만들어 주면 결합 부위에서 자장이 속박되기 때문에 초전도체의 J_c 가 향상된다(자장의 움직임은 초전도 전류의 흐름을 방해한다). 초전도체의 마이스너 반발력은 외부 자기장이 초전도체에 인가될 때 나타난다. 자기장에 의해 초전도체에 차폐전류(Shield current)가 만들어지며 그 크기가 자기부상력을 결정한다. 차폐전류는 결정의 내부에 제한되므로 자기부상력을 높이려면 초전도체를 큰 단결정 형태로 만들어 주어야 한다.

현재까지 보고된 초전도체의 제조공정 중 자기부상력이 높은 초전도체를 효과적으로 제조할 수 있는 공정은 종자결정성장법(Top-seeded melt growth process, 이하 TSMG)이다.⁷⁻⁹⁾ TSMG 공정은 분말 성형체 상부에 성장시키고자 하는 초전도 결정(예를 들어, $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (Gd_{123}))과 결정구조가 같고 용점이 높은($\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$, Nd_{123}) 종자를 올려놓고, 시편을 포징온도(T_p) 이상으로 가열한 다음, 그 온도에서 적당히 유지시킨 후 다시 T_p 바로 아래 온도로 서서히 내려서 결정을 성장시키는 방

[†]Corresponding author

E-Mail : cjkim2@kaeri.re.kr (C. J. Kim)

법이다. 이 공정에서는 외부에서 인위적으로 핵 생성에 필요한 종자를 제공하고 결정 성장 속도를 제어해 주기 때문에 하나의 Gd123 결정체로 된 대면적 벌크 초전도의 제조가 가능하다. TSMG 공정은 자기부상용 벌크 초전도체를 제조하는데 활용되고 있다.^{7,9)}

본 연구에서는 TSMG 공정으로 수 cm 크기의 대면적 단결정 Gd123 초전도 벌크를 제조하고자 하였다. TSMG 공정의 T_p 와 초전도체의 성장이 이루어지는 구간의 냉각 속도를 조절하여 대면적 단결정 Gd123 초전도 벌크를 제조하였다. Gd123 초전도체의 초전도 전이온도(T_c), 임계 전류밀도(J_c), 액체질소 온도(77 K)에서의 영구자석에 대한 자기 부상력과 포획 자속밀도를 조사하였다.

2. 실험 방법

단결정 Gd123 벌크 초전도체 제조를 위해 원료 분말로 독일 Solvay사의 Gd123(순도 99.9%) 분말과 중국산 Gd_2O_3 분말(순도 99.9%)을 사용하였다. Gd123 결정내부에 자기 플럭스 고정점(초전도 결정에 미세하게 분산된 Gd_2BaCuO_5 (이하 G211) 입자)을 만들어 주고자 Gd123 분말에 Gd_2O_3 분말을 첨가하였다.^{10,11)} Gd123와 Gd_2O_3 분말을 100:25의 몰 비율로 칭량한 후 볼 밀링 공정으로 분말을 혼합하였다. 혼합된 분말에 Gd211 입자 미세화에 효과적인 첨가제인 CeO_2 ¹²⁾를 1 wt.% 첨가하여 최종 조성이 $Gd_{1.5}Ba_2Cu_3O_x$ (이하 Gd1.5)인 전구체 분말을 만들었다. Gd1.5 분말 90 g을 직경 50 mm의 원형 스틸 몰드(Steel mold)에 넣어 8 톤의 압력으로 일축 가압하여 원판형태의 성형체를 제작하였다. 성형체의 치밀화를 위해 성형체를 비닐로 감싼 다음에 냉간 등방가압(CIP: Cold isostatic press)기의 수조(Water chamber)에서 1800 kg/cm²의 압력으로 다시 가압하였다.

Gd1.5 성형체에 TSMG 공정을 적용하여 단결정형 Gd123 벌크 초전도체를 제조하고자 하였다. Gd123 결정의 성장을 위해 Gd123의 용융점(1030°C)보다 용점이 높은 Nd123 단결정(용융점 1068°C)을 종자로 사용하였다. 성형체 상부표면과 Nd123 결정의 c 축이 수직하게 놓이도록 2-3 mm 크기의 Nd123 단결정 종자를 성형체의 상부표면 정 중앙에 올려 놓았다. 성형체의 바닥에는 열처리 중 발생하는 액상의 손실을 방지하고자 산화마그네슘(MgO) 단결정을 깔았다. Nd123 종자를 올린 Gd1.5 성형체를 박스로의 중앙에 위치시킨 다음, Fig. 1의 온도조건에 따라 열처리하였다. 시편을 공기 중에서 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 하고, 다시 $R_G=0.3^\circ\text{C/h}$ 의 속도로 T_F 까지 냉각한 다음, 이후 200°C/h의 속도로 상온까지 냉각하였다. 포정온도를 서서히 통과하는 열

Fig. 1. Temperature profile of a TSMG process for the fabrication of single grain Gd1.5 bulk superconductors.

처리 과정 중에 Gd123 단결정이 식 (1)의 반응으로 성장한다.

식 (1)에서 원료로 사용된 전구체 중 Gd123 분말은 녹아서 Gd211 액상으로 분해되고 Gd_2O_3 분말은 액상과 반응해서 부가적인 Gd211 입자를 생성한다. 이후 포정 반응 온도를 통과할 때 Gd211 입자와 액상이 반응해서 Gd123 결정을 만들고 이 결정 내에 Gd211 입자들이 포획된다. Gd211 입자 미세화를 위해 첨가된 CeO_2 는 액상과 반응해서 $BaCeO_3$ 를 형성한다.¹²⁾

시편 내부로의 산소확산을 위해 열처리가 완료된 시편들을 관상로에 넣은 다음, 산화물 산소 가스를 흘리면서 400°C-450°C의 온도에서 200시간 동안 열처리 하였다. 초전도체의 전이온도를 알고자 자기 물성 측정기(MPMS, Quantum Design Inc.)를 이용하여 온도에 대한 자화율을 측정하였다. 또한 자장에 대한 자화율 곡선을 구한 다음 식 (2)의 Bean 모델¹³⁾을 이용하여 자장에 대한 J_c 를 계산하였다.

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

여기에서 ΔM 은 일정 자기장에서의 자화율 차이, d , a , b 는 시편 형태(가로, 세로)와 관련된 상수이다. 초전도체의 자기부상력을 측정하고자 초전도체를 자력 냉각법(Field cooling)과 무자력 냉각법(Zero field cooling)으로 액체질소 온도(77 K)까지 냉각시켰다. 두 조건으로 냉각시킨 시료에 대해 Nd-B-Fe 영구자석(상온에서의 표면자력 0.527 T, 직경 30 mm)을 사용하여 힘-거리 곡선을 얻었다. 영구자석을 초전도체에 가까이 접근시킬 때 초전

도체가 영구자석을 밀어내는 힘(반발력)과 자력냉각 시 초전도체 내부에 포획되는 자기력이 영구자석을 잡아당기는 힘(인력)을 로드셀(Load cell)을 이용하여 측정하였다. 초전도 결정 내부에 포획되는 자력의 세기를 측정하고자 Nd-B-Fe 영구자석(표면자력 0.375 T, 직경 50 mm)을 초전도체 위에 올려 놓고 액체질소 온도로 냉각하였다. 냉각된 시편에서 영구자석을 제거한 후 시편 상부표면을 홀프루브(Hall probe)로 스캔(Scan)하여 초전도체 내부에 포획된 자력을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 TSMG 공정으로 제조한 $\text{Gd}_{1.5}$ 시편의 상부 표면 사진이다. TSMG 용융 열처리 전에 50 mm였던 분말 성형체의 직경은 열처리 후 시편의 부피 수축으로 인해 43 mm로 감소하였다. 상부표면 사진을 살펴보면, 시편 중앙에 위치한 Nd123 종자가 있는 위치에서 하나의 $\text{Gd}_{1.5}$ 결정이 성장되었다. 표면에는 RE123 결정성장의 특징인

Fig. 2. Top surface view of the TSMG-processed $\text{Gd}_{1.5}$ bulk sample.

Fig. 3. Magnetization - temperature (M - T) curves of the samples taken from the top surfaces of the TSMG-processed $\text{Gd}_{1.5}$ bulk sample.

4개의 대각선 선들이 관찰된다. 이 선들은 TSMG 공정으로 제조되는 대부분의 RE123 단결정에서 나타나는 것으로, 그 결정방위는 RE123의 $\langle 110 \rangle$ 로 알려져 있다.¹⁴⁾ 대각선 선들이 시편 원주방향의 끝 단까지 연결되어 있는데, 이는 시편의 상부 표면이 완전한 하나의 $\text{Gd}_{1.5}$ 단결정체로 연결되어 있음을 의미한다.

$\text{Gd}_{1.5}$ 단결정의 초전도 전이 온도를 알고자 상부표면 세 부분(종자로부터 멀리 떨어진 순서로 a, b, c 세 영역)에서 $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 크기의 시편을 채취해서 초전도 온도를 측정하였으며, Fig. 3이 그 결과이다. 각 부위의 자화를 곡선을 살펴보면, 세 시편 모두 93.5 K 부근에서 초전도 전이가 시작된다. 각 부위의 초전도 전이 폭(Transition width: ΔT)은 2.0-2.5 K로 서로 비슷하다.

Fig. 4는 시편 (a), (b)와 (c)의 임계전류밀도-자장(J_c - B) 곡선이다. 2 T 이하의 낮은 자장에서는 Nd123 종자에서 가까이 있는 시편 (a)의 J_c 가 가장 낮다. 종자에서 가까운 순서로 각 시편의 0 T에서의 J_c 는 $25,200 \text{ A/cm}^2$, $43,900 \text{ A/cm}^2$, $36,000 \text{ A/cm}^2$ 으로 중간 부위인 시편 (b)의 J_c 가 가장 높다. 시편 (b)와 (c)의 경우는 인가자장에 따라 J_c 가 증가하여 1.5 T에서 최고가 되며 인가자장이 더 증가하면 J_c 가 다시 감소하는 비정상 피크 효과(Peak effect)가 관찰된다. 이러한 피크효과는 초전도 결정 내에 포함된 미세결함이나 국부적인 조성차이와 같은 결과와 인가자장의 반응으로 만들어 지는 것으로 보고되고 있다.^{15,16)} 피크가 관찰되는 1.5 T에서의 시편 (a), (b)와 (c)의 J_c 는 각각 $10,000 \text{ A/cm}^2$, $23,000 \text{ A/cm}^2$, $15,000 \text{ A/cm}^2$ 이다. 3-4 T 이상의 고자장 영역에서는 인가자장에 대한 J_c 의 역전이 일어나서 시편 (a)의 J_c 가 가장 높게 된다.

Figs. 5(a)와 5(b)는 각각 자력냉각법과 무자력 냉각법으로 액체질소 온도까지 냉각시킨 다음 영구자석을 이용해 측정된 거리-힘 곡선이다. Fig. 5(a)의 자력 냉각의

Fig. 4. Critical current density - applied magnetic field (J_c - B) curves of the samples taken from the top surfaces of the TSMG-processed $\text{Gd}_{1.5}$ bulk sample.

Fig. 5. Force-distance curves at 77 K of the TSMG processed Gd1.5 bulk sample: (a) field cooled and (b) zero-field cooled.

경우(영구자석의 자력이 초전도 내부에 포획되는 조건)는 초전도체 위에 영구자석을 올려 놓고 냉각시키기 때문에 초전도 상태에 도달하면 초전도체 내부에 영구자석의 자력이 포획된다. 초전도체로부터 영구자석을 멀리하려고 하면 초전도체의 자력과 영구자석의 자력이 서로 잡아당기게 된다. 영구자석과 초전도체 간의 최대 인력은 5 mm의 간격에서 108.3 N이다. 최대점을 지나면 거리에 따른 인력은 감소하여 50 mm의 간격에서 제로가 된다. 초전도체와 영구자석이 멀리 떨어진 상태에서 영구자석을 초전도체에 접근시키면 다시 인력성분이 나타나 이 경우 최대 인력은 75 N 정도로 초기의 인력에 비해 상대적으로 작다. 계속 영구자석을 초전도체 가까이 접근시키면 마이스너 효과에 의해 반발력이 증가하며 1 mm 간격에서 50 N이 된다. 반면, 무자력 냉각법으로 초전도체를 냉각한 경우에는 초전도체의 완전 반자성 특성에 의해 인력은 거의 없고 마이스너 효과에 의한 반발력만 나타난다. 마이스너 반발력은 초전도체와 영구자석간의 거리에 반비례하며 최대 반발력은 1 mm 간격에서 262 N이다.

Fig. 6. Magnetic flux density profiles at 77 K of the single grain Gd123 bulk superconductor with a diameter of 43 mm. (a) and (b) are a top view and a two-dimensional view, respectively.

Fig. 6은 직경 43 mm의 단결정 Gd1.5 벌크 초전도체를 자력냉각법으로 77 K까지 냉각시킨 다음 시편의 상부표면에 대해 측정된 자력밀도 곡선이다. (a)는 상부에서 본 자력분포이고 (b)는 2차원 자력분포 곡선이다. 자력밀도 곡선은 분포도 중앙에 하나의 피크가 있는 단결정 자력분포를 보이며 약결합에 기인하는 것으로 생각되는 굴곡들이 관찰된다. 최대 자장밀도가 0.311 T이며, 이 값은 인가자장 0.375 T의 85% 수준이다.

Fig. 7은 단결정 Gd1.5 시편 상부표면(Nd123 종자에서 시편 끝 단까지)의 거리에 따른 광학현미경 사진이다. Figs. 7(a)-7(c)의 미세조직에서 일정한 방위로 배열된 선들과 결정 내에 포획된 수-수십 μm 크기의 Gd211 입자들이 공통적으로 관찰된다. 일정방위로 배열된 선들은 TSMG 공정 후에 결정에 산소를 주입하기 위한 장시간의 산소 열처리 과정 중에 생성된 2차상(Ba-Cu-O)이거나 정방정·사방정 상전이 응력에 의해 생긴 미세균열들이다.¹⁷⁾ Gd211 입자들은 Gd123 결정 성장 중에 결정 내로 포획된 것들로, Gd123 결정의 J_c 를 향상시키는 물질로

Fig. 7. Optical micrographs of the TSMG processed Gd1.5 bulk sample: (a) is a region near a Nd123 seed, (b) and (c) are intermediate regions and (d) is a region near a sample edge.

알려져 있다.^{10,11)} 한편, 시편 끝 단 부위의 미세조직(Fig. 7(d))은 Figs. 7(a)-7(c)의 미세조직과 확연히 다르다. 이 미세조직에는 특정방향으로 배열된 선들이 보이지 않고, 대신 미반응 액상 영역(밝은 부위)과 다수의 Gd211 입자들이 관찰된다. 이는 Gd123 결정이 성장할 때 식 (1)에서 제시한 바와 같이 다수의 Gd211 입자들이 결정 내부에 포획 되고, Gd211 입자의 미세화를 위해 첨가된 CeO_2 가 액상과 반응해서 BaCeO_3 를 만들기 때문에¹²⁾ 반응이 종결되는 시편 끝 부분에서는 화학조성이 결정성장을 충족시키기에 적합하지 않아서 반응하지 못한 2차상들이 남은 것으로 추정된다.

4. 결 론

본 연구에서는 TSMG 공정으로 직경 43 mm 대면적 단결정 $\text{Gd}_{1.5}$ 벌크 초전도를 제조하였다. 최대온도(T_{max}) 1055°C, 결정 성장구간에서의 냉각속도 $R_G = 0.3^\circ\text{C/h}$ 에서 Nd123 종자에서 하나의 $\text{Gd}_{1.5}$ 결정이 성장한 대면적 초

전도 벌크를 제조할 수 있었다. Gd123 초전도 벌크의 초전도 전이온도는 93.5 K, 최대 임계전류밀도는 $43,900 \text{ A/cm}^2$ (77 K, 0 T)이었으며, 시편의 부위에 따라 편차를 보였다. 영구자석을 이용해 측정한 77 K에서의 $\text{Gd}_{1.5}$ 시편의 자기 부상력은 자력냉각의 경우 최대 인력이 108 N, 무자력 냉각의 경우 최대 반발력이 262 N 이었다. 표면 자력 0.375 T의 영구자석을 사용하여 단결정 $\text{Gd}_{1.5}$ 벌크 시편을 자력 냉각한 결과, 인가자장의 85%인 0.311 T가 시편에 포획되었다. 단결정 $\text{Gd}_{1.5}$ 벌크 초전도체의 미세조직에는 초전도 결정 내부에 미세 분산된 수-수십 μm 크기의 Gd211 입자들과 일방향으로 발달한 선(미세균열과 2차상)들이, 시편의 끝 단에는 반응하지 않은 액상과 Gd211 입자들이 관찰되었다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 원자력 연구개발 프로그램의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. M. Strasik, J. R. Hull, J. A. Mittleider, J. F. Gonder, P. E. Johnson, K. E. McCrary and C. R. McIver, *Supercond. Sci. Technol.*, **23**, 034021 (2010).
2. K. Nagashima, H. Seino, N. Sakai and M. Murakami, *Phys. C*, **469**, 1244 (2009).
3. T. Oka, K. Yokoyama, Y. Itoh, Y. Yanagi, M. Yoshikawa, H. Ikuta, U. Mizutani, H. Okada and K. Noto, *Phys. C*, **392-396**, 709 (2003).
4. K. Yokoyama, T. Oka, H. Okada and K. Noto, *Phys. C*, **392-396**, 739 (2003).
5. M. Tomita and M. Murakami, *Nature*, **421**, 517 (2003).
6. Y. Tachi, N. Uemura, K. Sawa, Y. Iwasa, K. Nagashima, T. Otani, T. Miyamoto, M. Tomita and M. Murakami, *Supercond. Sci. Technol.*, **13**, 850 (2000).
7. W. Lo, D. A. Cardwell, C. D. Dewhurst and S. -L. Dung, *J. Mater. Res.*, **11**, 786 (1996).
8. Y. A. Jee, C. J. Kim, T. H. Sung and G. W. Hong, *Supercond. Sci. Technol.*, **13**, 195 (2000).
9. P. Schätzle, G. Krabbes, G. Stöver, G. Fuchs and D. Schläfer, *Supercond. Sci. Technol.*, **12**, 69 (1999).
10. K. Iida, K. Nenkov, G. Fuchs, G. Krabbes, B. Holzapfel, B. Büchner and L. Schultz, *Phys. C*, **470**, 1153 (2002).
11. M. Muralidhar, S. Nariki, M. Jirsa and M. Murakami, *Phys. C*, **378-381**, 746 (2002).
12. C. J. Kim, H. W. Park, K. B. Kim and G. W. Hong, *Supercond. Sci. Technol.*, **8**, 652 (1995).
13. D. X. Chen and R. B. Goldfarb, *J. Appl. Phys.*, **66**, 2489 (1989).
14. C. J. Kim, H. J. Kim, J. H. Joo and G. W. Hong, *Phys. C*, **354**, 384 (2001).
15. S. I. Yoo, N. Sakai, H. Takaichi, T. Higuchi and M. Murakami, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 633 (1994).
16. M. Daeumling, J. M. Seuntjens and D. C. Larbaestier, *Nature (London)*, **346**, 332 (1991).
17. C. J. Kim, K. B. Kim, I. H. Kuk, G. W. Hong, Y. S. Lee and H. S. Park, *Supercond. Sci. Technol.*, **10**, 947 (1997).