

## A Study on the Fabrication and Electromagnetic Characteristics of High Tc Superconductor Using Pyrolysis method for Electrical Equipment

李 尚 憲<sup>†</sup>  
(Sang-Heon Lee)

**Abstract** - We have fabricated superconducting ceramics by chemical process. A high Tc superconducting with a nominal composition of YBaCuO was prepared by the pyrolysis method. The electromagnetic properties in YBaCuO superconductor was studied. In the measurement of current-voltage characteristics, a voltage across the superconducting sample was observed on applying an external magnetic field. The voltage increases with increase in applied magnetic flux, but it becomes constant at about  $10^{-2}$ T. The voltage continues to appear the removal of the magnetic field. The appearance of the voltage is ascribed to the trapping of magnetic flux. Depending on the direction of applied magnetic flux less than  $2.5 \times 10^{-5}$  T, the voltage in the magnetized sample increases or decreases.

**Key Words** : YBaCuO , 전자기특성, 자기 플럭스

### 1. 서 론

초전도 재료는 선재의 형태로 가공하면 송전선이나 변압기, 발전기 그리고 전력저장장치 등의 개발에 사용되어 전력계통의 효율을 극대화시킬 수 있는 재료로서, 인류의 에너지 문제해결에 크게 기여할 재료로 기대되고 있다[1-6]. 더욱이 1980년대 후반에 개발된 고온 초전도재료는 액체질소의 비등점인 77K 이상에서 초전도 현상을 나타내어 초전도 전력기기의 실용화에 대한 기대를 고조시켜 관련 연구를 더욱 활성화시키고 있다. 초전도 선재는 초전도 전력기기 개발의 핵심소재로서 고온 초전도 재료의 개발 초기부터 많은 연구가 수행되어 열적-기계적 PIT(Powder in tube) 가공법에 의한 Ag/Bi-2223 선재가 개발되어 현재 수km의 장선재가 시판되고 있으며, 이를 이용한 전력기기 개발이 진행 중이다. 전력용 초전도 선재의 원료가 되는 벌크 고온 초전도체의 합성에는 공침법, 유기산염 침전법, 화합물 침전법 등이 이용되고 있다. 그러나, 이들 기존의 방법으로는 원료 용액이 고가이며, 원료 용액의 pH 변화에 따른 조성변동이 발생하여 고온 초전도체와 같은 다성분계의 합성에는 적합하지 않은 제조방법으로 판명되고 있다. 더욱이, 시료 합성에는 장시간을 요하며, 용매 중에는 여분의 금속이온이 부착되는 관계로, 이를 제거하기 위하여 다량의 세정수를 필요로 하는 단점이 있다. 본 연구에서는 이러한 문제점들을 극복하기 위하여 설비비가 저렴하며 전구체의 합성이 상대적으로 용이한 열분해법에 의하여 초전도체를 합성하였다.

본 연구에 의하여 열분해법으로 합성한 YBaCuO 초전도체에는 외부로부터 자계를 인가하면 전압이 발생하게 되는데 외부 자계를 소거한 후에도 출력전압이 유지되는 물리적 현상이 있다. 본 연구는 전력기기에 응용이 가능한 열분해에 의한 초전도 합성법을 제시함과 아울러 초전도체에서 관측되는 자기적 특성을 명확하게 조사 하는 것을 연구의 목적으로 하며, 이러한 초전도 합성법과 자기적 효과의 기초물성에 대하여 정성적으로 고찰하고자 한다.

### 2. 실험방법

시료는 99.9% 순도의  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$ , CuO 분말 과  $Ag_2O$  분말을 소성하여 출발 조성이 화학양론적 조성이 되도록 평량 한 후 질산에 용해하였다.

본 용액에 시트르산 및 에틸렌글리콜을 첨가 하였다. 첨가한 시트르산은 용액 중에 포함되어 있는 금속 이온의 총 원자 가수를 계산하여 필요량을 첨가 하였다. 에틸렌글리콜은 금속 시트르산염이 에틸렌글리콜과 탈수 중합 반응을 일으키므로 polymer상 화합물 생성의 최적비를 계산하여 필요량을 첨가하였다. 본 원료 용액을 약 90℃의 hot plate에서 2시간동안 가열 각반 하였다. 반응 종료 후 전기로에서 350℃에서 2시간동안 가열하여 전구체를 얻었다. 전구체 분말을 press 성형하여 860℃로 10시간동안 열처리하면 최종적으로 고온 초전도체가 얻어진다. 본 합성법은 초전도체에 적용한 합성기법으로서 설비비가 저렴하며 전구체의 합성이 상대적으로 용이하여 공학적으로 응용 가능성을 내포하고 있다.

온도에 따른 저항의 변화를 측정하기 위하여 측정부분에 실리콘 다이오드 온도 센서를 설치하여 온도변화와 저항과의 관계를 AC 4단자법을 이용하여 전기저항을 측정하였다. 전류 및

<sup>†</sup> 교신저자, 正會員 : 선문대학교 전자공학부 교수

E-mail : shelee@sunmoon.ac.kr

接受日字 : 2005年 8月 16日

最終完了 : 2005年 9月 21日

전압 단자는 접촉저항을 줄이기 위하여 In을 전극 재료로 사용하였고, 리드선은 약 0.08mm $\phi$ 의 구리선을 사용하였다. 소자는 凹형으로 전압단자가 위치하는 부분을 오목하게 가공하여 전압단자 부분의 전류밀도를 높게 하였다. 그리하여 시료에 전류를 흘리거나, 외부로부터 자계를 인가함으로써 초전도 상태에서부터 상전도 상태로 천이하기 쉽게 하고 그 부분에 있어서 전기저항이 자계에 의하여 크게 변화하는 현상이 기대된다.

### 3. 결과 및 고찰

그림1에는 열분해법으로 합성한 YBaCuO 초전도체의 XRD 패턴을 제시한다. 그림에서 단시간의 합성시간에도 고온 초전도 phase가 비교적 양호하게 합성되어 있음을 알 수 있다. 따라서 본 열분해법은 합성 프로세스의 단축은 물론 화학 양론적 조성의 제어가 우수하며, 공학적으로 응용 가능한 합성법으로 사려 된다.

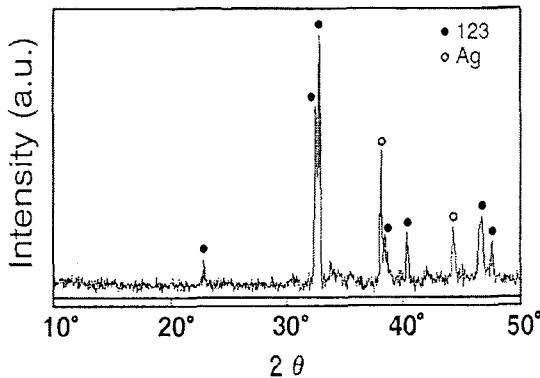


그림 1 초전도체의 XRD 패턴.  
Fig. 1 XRD pattern of the superconductor.

열분해법으로 제작한 YBaCuO 초전도시료의 전류-전압특성의 결과를 그림2에 나타낸다.

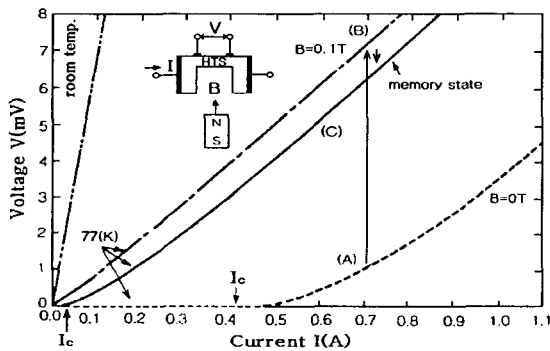


그림 2. YBaCuO 초전도체의 전류-전압특성.  
Fig. 2. Current-voltage characteristics of YBaCuO superconductor.

그림에서 특성(A)는 외부로부터 자계를 인가하지 않는 경우의 특성이며, 저항값은 0.067 $\Omega$ 이 된다. 액체질소 온도에서는 전류가 425mA까지 전압강하가 관측되지 않으나, 임계전류 ( $I_c=425mA$ ) 보다 큰 전류를 인가하면 초전도 시료의 양

단에서는 전압이 발생한다. 이것은 초전도체를 흐르는 전류와 더불어 발생한 자계로 인하여 초전도영역의 일부가 상전도 영역으로 천이된 결과로 생각된다. 시료의 주위온도를 77K로 하고 그림1의 삽입도 에서와 같이 YBaCuO계 초전도시료에 외부로부터 0.1 T의 자계를 인가하면 특성 (A)는 일점쇄선으로 표시된 특성 (B)로 변화된다. 다음으로 외부 자계를 소거하면 시료에서 발생하는 전압은 감소하나 원래의 특성 (A)의 상태로는 돌아가지 않고 (C)의 특성에 머무르게 되며 임계전류는 감소하게 된다. 이를 회로 모델로 대응하여 보면 접합은 직렬, 병렬로 입체적이며 복잡하게 접속된 회로라고 할 수 있다. 또한 결정 입계의 결합정도에 의해 Josephson접합의 자기적 특성이 다르다고 하면 초전도 시료에 인가되는 자계의 강도가 커짐에 따라 Josephson접합에서 저항이 발생되므로 저항이 발생하는 접합수가 증가하게 된다. 따라서 초전도 시료에서 자계의 증가에 의하여 발생하는 전압은 증가하게 된다. 그림3에는 본 열분해법으로 합성된 초전도체의 단면 SEM 사진을 제시한다. 본 초전도체는 치밀하며, 층상으로 합성된 판상 결정 조직을 하고 있음을 알 수 있다.

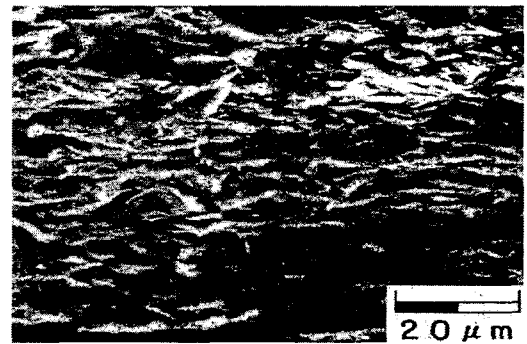


그림 3 초전도체 단면의 SEM 사진  
Fig. 3 SEM cross section of the superconductor

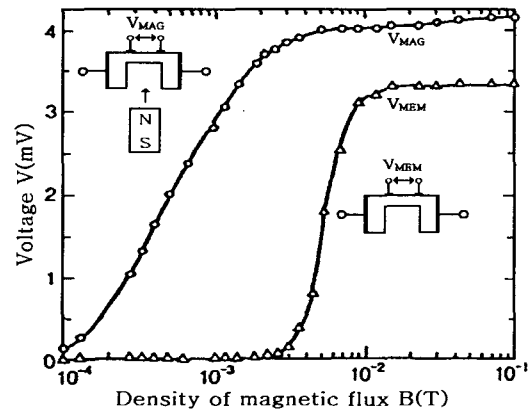


그림 4. 77K에서 인가된 외부 자계로 인하여 발생하는 전압 의존성.  
Fig. 4. Dependences of the voltage V on externally applied magnetic field at 77K.

외부 자계의 인가에 의한 초전도 시료의 전압  $V_{MAG}$ 의 변

화와 인가되었던 외부 자계를 소거 한 후 발생하는 전압  $V_{MEM}$ 의 관계를 그림4에 나타낸다.  $I_c = 425mA$ 의 조건에서 측정하였다. 이 결과로부터 약  $2 \times 10^{-3}$  T이하의 자계에서는 자기적 특성이 발생하지 않는다. 즉  $2 \times 10^{-3}$  T이하의 자계에서는 초전도 시료에 자계를 인가하였을 경우 단자간에 전압이 발생하나 자계를 배제하면 전압은 0이 된다. 이것은 자계를 배제한 후의 특성이 다시 초전도 상태로 천이 되어 메모리 되지 않는 것을 의미한다. 그러나  $2 \times 10^{-3}$  T이상의 자계를 소거한 후 시료에서 발생하는 전압  $V_{MEM}$ 은 급격히 증가하고 약  $10^{-2}$  T에서 포화된다.

다음으로 본 연구의 자속 피닝을 검토하기 위하여 그림5의 측정 회로를 고안하였다. 본 실험은 초전도 필라멘트 모델에 기초를 두고 있다. 본 시료와 같이 소결체는 시료 내부에 많은 weak link를 포함하고 있다. 외부 자계와 시료에 트랩된 자속에 의하여, 초전도 소결체의 약 결합이 초전도 상태에서 상전도 상태로 천이된다. 따라서 시료 전체의 초전도 영역의 비율이 자계에 의하여 변화하는 것으로 사려된다. 측정은 그림5의 회로를 사용 하였다. 본 방법은 2개의 코일을 이용하여 코일사이에 초전도체를 삽입하고, 코일사이에 발생하는 자속에 의하여 발생하는 전압을 측정 하였다. 1차 코일에는 주파수 125KHz의 교류전압을 입력하며, 시료를 삽입하기 이전의 실험조건에서 2차 코일에 발생하는 전압을 0.5V로 일정하게 하였다. 77K의 온도에서 2 코일사이에 초전도체를 삽입 한 후, 외부자계를 인가하지 않은 상태, 0.1T의 외부자계를 인가 한 상태, 0.1T의 외부자계를 인가 한 후 외부자계를 0으로 되돌린 상태에서 각각의 출력 전압을 측정하였다. 실험결과를 표1에 제시한다.

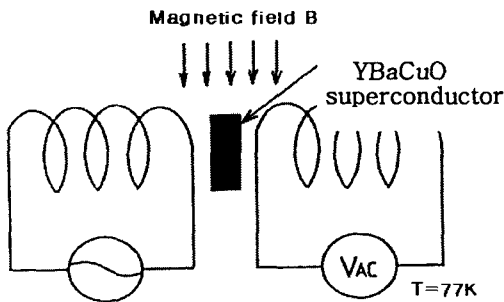


그림 5. 전자기적 방법에 의한 자속 트랩실험  
 Fig. 5. Confirmation of trapped magnetic flux using electro-magnetic method.

표 1. 출력전압.

Table 1. Output voltage after placing superconductor.

Condition	Initially set	Prior to applying static magnetic field	After applying static magnetic field	After removing static magnetic field
Output Voltage	0.5	0.2	0.45	0.435

자계는 시료 내부에 존재하는 상전도 상태의 영역에 진입하여 시료를 관통함으로써 2차 코일에 전압이 발생 되는 것으로 고찰할 수 있다. 본 실험에서 코일간에 약한 교류 자계가 초전도 시료에 부과 되는 것으로 생각 할 수 있으나, 이경우는 시료를 관통하는 자계의 세기가 약하므로 시료 내부의 초전도 영역의 변화에 미치는 영향은 미약한 것으로 생각 할 수 있다. 실험 결과로부터 초전도 시료를 삽입한후 2차 코일에 유기 되는 출력 전압은 시료 삽입 이전의 0.5V 로부터 0.2V로 변화하였다. 이 결과는 초전도 시료 내부의 상전도 영역이 증가 되어 발생하는 현상으로 사려 된다. 코일간에 삽입된 초전도 시료에 0.1T의 외부 자계를 인가한 경우와 이 외부자계를 제거 한 이후의 실험 결과를 설명 한다. 표1에서 제시 된것과 같이 0.1T의 자계가 인가 된 상태에서는, 출력전압이 0.2V에서 0.45V로 변화하여 현저한 출력 전압의 증가를 나타내고 있다. 더욱이 외부 자계를 제거 한 후에는 0.435V의 교류 전압이 2차 코일에 유기 되었다.

본 현상은 많은 자속이 초전도 시료에 포함되어 있는 피닝 센터에 트랩 되어, 이 부분이 외부 자계가 제거 된 이후에도 초전도 입자간의 weak link와 상호 작용을 통하여, 시료 내부의 상전도 영역이 증가시킴으로서 2차 코일의 출력전압이 크게 발생 하는 것으로 고찰 된다. 초전도 소결체에서 관측되는 자기적 현상은 소결체 내부에의 초전도 영역이 인가 자계에 의하여 변화 하므로 발생 하는 현상으로 사려 된다. 따라서 본 결과는 초전도 필라멘트 모델의 타당성을 입증하는 결과로서 많은 weak link가 존재하고 있는 초전도 소결체에 있어서 시료 내부에 자속을 트랩 하는 피닝센터와 같은 상전도 영역이 포함되어 있는 정도를 간단하게 조사 할 수 있는 방법을 제시 하고 있다.

#### 4. 결 론

본 열분해법은 초전도체에 적용한 합성기법으로서 설비비가 저렴하며 전구체의 합성이 상대적으로 용이하여 공학적으로 응용 가능성을 내포하고 있다. 단시간의 합성시간에도 고온 초전도 phase가 비교적 양호하게 합성되어 있음을 알 수 있다. 따라서 본 열분해법은 합성 프로세스의 단축은 물론 화학 양론적 조성의 제어가 우수하며, 공학적으로 응용 가능한 합성법으로 사려된다. 초전도체의 전기 자기적 효과는 외부 자계 및 초전도 시료에 트랩 된 자속의 상호 작용으로 인하여 초전도 소결체 내부의 약 결합 부분이 파괴되어 발생하는 현상으로 사려 된다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지원에 의하여 기초전력연구원 (R-2005-B-144) 주관으로 수행된 과제입니다.

#### 참 고 문 헌

[1] J. G. Bednorz and K. A. Muller, "Possible high  $T_c$

본 실험에서 1차 코일에서 발생하는 교류 자계와 외부

- superconductivity in the Ba-La- Cu-O system”, Z. Phys. B64, p. 189, 1986.
- [2] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Hukutomi, “Bi-based High Tc Superconductors” Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 27, No. 2, p.209, 1988.
- [3] Y. Dimitriev and E. Kashchieva, Charge-density-wave transport properties”, J. Mater. Sci., Vol. 10, No. 2, p. 1419 , 1995.
- [4] M. Murakami, M. Morita, K. Doi, and K. Miyamoto, A new process with the promise of high Jc in oxide superconductors”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 28, No. 7, p. 1189, 1989.
- [5] Y. Fukudo, K. Aoki, K. Numata, A. Nishimura, “Temperature Dependence of Dielectric Absorption Current of SrTiO3 Thin-Film Capacitor”, Jpn. J. Appl. Phys., Part 2 34, L1291, 1995.
- [6] R. Ramesh, S. Aggarwal and O. Auciello, “Science and technology of ferroelectric films and heterostructures for non-volatile ferroelectric memories”, Materials Science and Engineering: R: Reports, Volume 32, Issue 6, 16, pp.191-236, 2001.

## 저 자 소 개



### 이 상 헌(李尙憲)

1989년 일본 TOKAI University  
전자공학과 공학사

1991년 일본 TOKAI University  
전자공학과 공학석사 1994년 일본

TOKAI University 전자공학과 공학박사  
1994년-1997년 동경전기대학

초전도물성연구소 연구교수

1995년-1997년 일본

ISTEC(초전도공학연구소) 책임연구원

1997년-현재 선문대학교 전자공학부 교수