

KAERI/AR-744/2006

중성자 및 이온 조사에 의한

초전도 재료의 물성 향상

(Property improvement of superconductor
materials by neutron and ion irradiation)

KAERI

2006. 3.

한국원자력연구소

제 출 문

한국원자력연구소장 귀하

본 보고서를 “중성자 및 이온 조사에 의한 초전도 재료의 물성 향상”에 대한 기술현황 분석보고서로 제출합니다.



2006. 3.

주 저 자 : 김 찬 중

공 저 자 : 전 병 혁
정 충 환
권 준 현

요 약 문

I. 제목 : 중성자 및 이온 조사에 의한 초전도 재료의 물성 향상

II. 기술현황분석의 필요성

1986년 산화물 고온 초전도체가 발견된 이후 벌크체에 대한 많은 연구가 이루어져 왔으며 현재는 그 응용 분야를 모색하는데 많은 노력이 수행되고 있다. 그러한 응용을 위해서는 초전도 재료의 기계적 성질 뿐만 아니라 전기적 임계특성의 향상이 무엇보다 중요하다. 20년간의 고온 초전도체에 대한 연구결과를 통해 초전도체의 물성(전기 자기적 성질)은 초전도 내부의 나노결합과 관계가 있음을 알게 되었다. 특히 결합의 크기가 나노 사이즈 정도로 작아야 초전도 물성을 향상시킬 수 있는데 이는 초전도체의 전자쌍을 이루는 거리인 coherence length가 짧기 때문이다. 따라서 초전도체의 전류특성을 향상하기 위하여 초전도 특성상 플럭스 피닝 센터 (flux pinning center)를 내부에 형성시키는 것이 필요하며 이를 위해서는 결정 내부에 균일하게 분산된 나노크기의 결합을 생성시켜야만 한다. 이러한 나노결합을 만들 수 있는 가장 효과적인 방법은 조사 (irradiation)이다. 여러 가지 조사 방법이 있으며 그 중 중성자 조사가 가장 효과적이다. 원자력 연구소가 보유하고 있는 연구용 원자로 하나로의 중성자를 이용하면 그 효과를 극대화 할 수 있다. 금속과 같은 대부분의 재료는 조사빔을 맞으면 결합이 생성되어 모든 물성이 나빠진다. 하지만 초전도체에는 미세결합이 생성되면 이들이 전류가 흐를 때 발생하는 자기장을 잡아 주는 플럭스 피닝 센터로 작용하므로 오히려 임계특성이 크게 향상되는 효과가 있다. 본 보고서에서는 이러한 중성자 및 (중)이온 조사에 의한 특성 향상에 대한 기존 문헌 조사를 통하여 결과를 정리하였으며 실제 하나로 중성자속 내에서의 초전도체의 방사화 특성을 평가하였다.

III. 기술현황분석의 내용

본 보고서는 3장으로 구성되어 있으며 1장은 중이온 및 이온 조사에 의한 초전도체 물성 변화를, 2장은 중성자 조사에 의한 물성변화를, 3장은 하나로 중성자 조사 시뮬레이션 결과를 언급하였다. 고온 초전도체를 중이온 (heavy ion) 및 이온, 중성자 (neutron) 등으로 조사 (irradiation) 시켰을 경우 초전도체 물성의 변화에 대한 논문 자료 분석과 실제로 중성자속에서 시뮬레이션한 결과를 기술한 것이다.

1 장. 중이온 및 이온 조사효과

2 장. 중성자 조사에 의한 초전도체 특성변화

- 단결정 박막의 중성자
- Melt processed YBCO 벌크
- Sm123와 Y123
- 초전도체의 여기현상
- 중성자 흡수능
- Bi-계 초전도체의 중성자 조사 효과

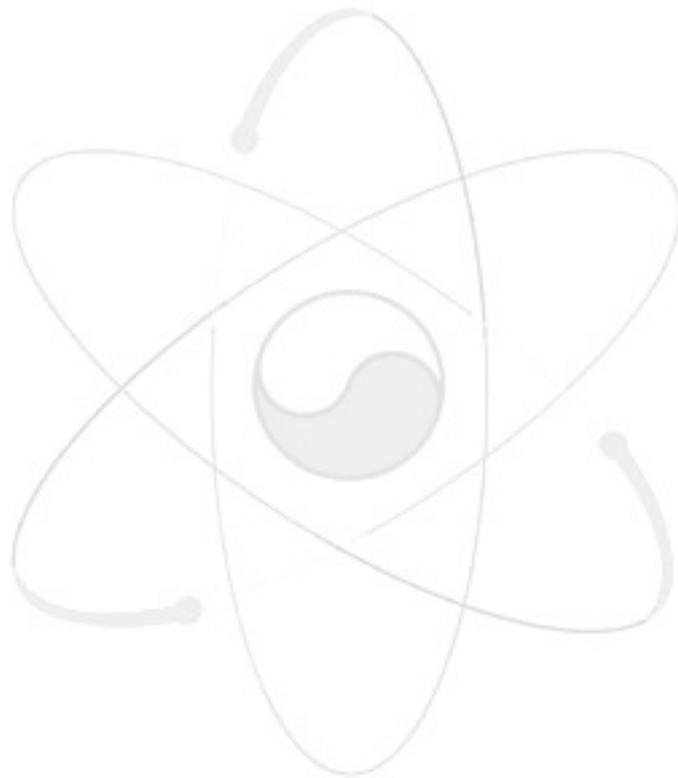
3 장. 중성자조사에 의한 REBCO 초전도체의 방사화 평가

- 중성자 조사조건
- 초전도 재료 방사화
- 금속기판의 방사화

IV. 활용계획 및 건의사항

초전도체의 중성자 조사 효과에 대한 기술을 분석하는 이유는 초전도체의 물성을 산업화할 수 있는 수준으로 향상시키기 위함이다. 우선 초전도 단결정과 벌크에서의 중성자 조사 효과를 이해하고 나아가서는 초전도 선재에 활용하고자 한다. 현재 본 연구 과제에서는 초전도 벌크체를 이용하여 전력 저장장치의 베어링을 개발하는 프로젝트를 수행 중에 있으며 임계전류 특성을 향상시키기 위하여 중성자 조사를 통한 실험 계획을 구상 중에 있다. 또한 초전도체의 또 다른 응용 분야인 2세대 초전도 선재를 만드는 기술과 선

재를 보유하고 있고, 이것 또한 중성자 조사를 통하여 임계전류 특성을 향상시키는 연구를 계획하고 있다. 선재와 같이 산업에 활용되는 초전도 기술에 중성자 조사 효과를 적용할 수 있다면 이 기술을 일반 전력산업 수준으로 높일 수 있다. 이런 관점에서 초전도 벌크나 박막 모두 실험 공정을 변화시켜 최적화된 제조 공정 변수를 확립하는 것도 중요하지만 제조된 초전도체에 조사빔을 이용하여 임계특성을 수 배 - 수십 배 향상시키는 연구를 하는 것이 매우 효율적이라고 판단된다.



목 차

제 1 장. 중이온 및 이온 조사 (heavy ion & ion irradiation)에 의한 초전도체 특성변화 -----	1
제 1 절. 중이온 조사 효과 -----	1
제 2 절. 이온 조사 효과 -----	9
제 2 장. 중성자 조사 (neutron irradiation)에 의한 초전도체 특성변화 ---	13
제 1 절. 초전도체 단결정과 박막의 중성자 조사 효과 -----	13
제 2 절. Melt processed YBCO 벌크의 중성자 조사 효과 -----	14
제 3 절. Sm-123와 Y-123 초전도체의 중성자 조사 효과 -----	17
제 4 절. 중성자 조사에 따른 초전도체의 여기현상 -----	19
제 5 절. 중성자 흡수능과 중성자 조사에 따른 초전도체 특성변화 ----	21
제 6 절. Bi-based 초전도체의 low-energy 중성자 조사에 따른 효과 --	22
1. 조사에 따른 임계온도의 증가현상 -----	22
2. 조사에 따른 임계전류밀도의 증가현상 -----	22
3. 조사에 따른 저항의 감소현상 -----	24
제 3 장. 중성자 조사에 의한 REBa ₂ Cu ₃ O _x 초전도체의 방사화 평가 -----	26
제 1 절. 배경 -----	26
제 2 절. 계산 방법 -----	26
제 3 절. 계산 결과 -----	26
1. 중성자 조사 조건 -----	26
2. 초전도 재료 방사화 -----	27
가. NdBa ₂ Cu ₃ O _x -----	28
나. SmBa ₂ Cu ₃ O _x -----	29
다. LaBa ₂ Cu ₃ O _x -----	30
라. HoBa ₂ Cu ₃ O _x -----	31
마. YBa ₂ Cu ₃ O _x -----	32
3. 금속 기판 (metal substrate) 방사화 -----	34
제 4 절. 결론 -----	35
참고문헌 -----	36

제 1 장. 중이온 및 이온 조사 (heavy ion & ion irradiation)에 의한 초전도체 특성 변화

제 1 절. 중이온 조사 효과

중이온 조사로 효과적인 pinning center를 만들 수 있고 전체 조사량을 변화시킴으로써 그 pinning 성질을 조절할 수 있는 장점이 있다고 알려져 있다. (100) STO 단결정 기판 위에 PLD 법으로 YBCO 박막을 증착시킨 후 200 MeV Au¹³⁺ 이온을 5×10¹⁰ ions/cm² 양으로 조사시켜 B-J 특성을 살펴보았다.[1] 참고로 조사 전 시편의 임계온도는 90.6K, 조사후 89.1K으로 낮아졌다. 그림 1에 보는 바와 같이 조사받은 샘플의 임계전류밀도 값이 조사받지 않은 샘플에 비하여 모든 자장과 온도 구간에서 더 큰 값을 보여주고 있음을 알 수 있다. 이는 heavy ion 조사로 인하여 생성된 columnar defects가 효과적인 pinning center 로 작용함을 보여준다. E-J curve의 기울기를 나타내는 n값 또한 조사받은 샘플의 경우가 크게 나왔는데 이 또한 columnar defect가 영향이라고 할 수 있다.

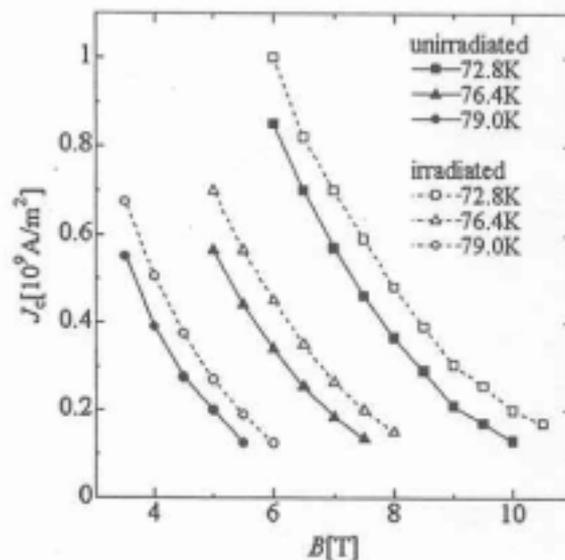


Fig. 2. The dependence of the critical current density J_c on the magnetic field obtained by the E - J characteristics, where the criterion of the electric field is 1.0×10^{-3} V/m.

그림 1. $E_c=1 \times 10^{-3}$ V/m의 criterion에서 결정된 임계전류밀도의 자기장 의존성 (자장은 c-축에 평행)

300nm의 두께의 YBCO 박막을 laser ablation 법으로 제조하여 250 MeV Ag 이온의 조사량을 변화시켜가며 임계온도를 측정하였다.[2] 이온 조사는 79K에서 행하여졌고 저항은 조사후 79K에서 285K으로 증가할 때 four-probe법으로 측정되었다. 그림 2는 조사량에 따른 온도대 저항을 보여 주고 있다. 조사량이 증가함에 따라 저항은 증가하며 임계온도는 낮아지는 것을 알 수 있다. 조사된 시편이 285K으로 어닐링 된 후 온도에 따른 저항 측정을 해 본 결과 그림 3과 같이 임계온도가 올라가 회복되는 것을 볼 수 있다. 이 논문에서는 이를 조사에 의한 이차전자 방출 효과로 설명하였다.

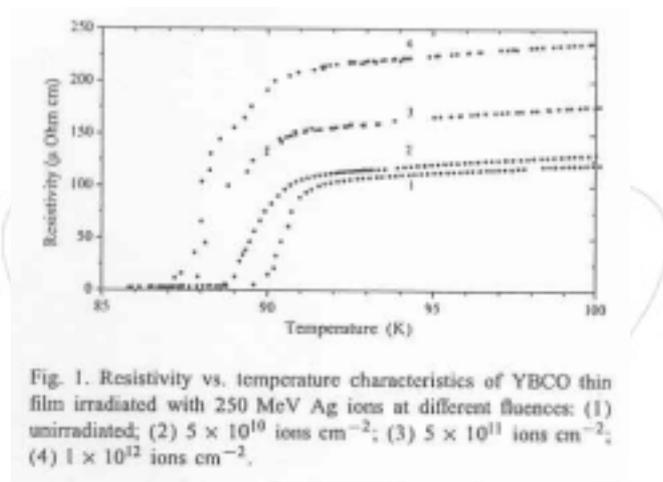


Fig. 1. Resistivity vs. temperature characteristics of YBCO thin film irradiated with 250 MeV Ag ions at different fluences: (1) unirradiated; (2) 5×10^{10} ions cm^{-2} ; (3) 5×10^{11} ions cm^{-2} ; (4) 1×10^{12} ions cm^{-2} .

그림 2. 다른 조사량의 250 MeV Ag ion으로 조사된 YBCO 박막의 저항대 온도 ; (1) 조사받지 않은 경우 (2) 5×10^{10} ions/ cm^2 (3) 5×10^{11} ions/ cm^2 (4) 1×10^{12} ions/ cm^2

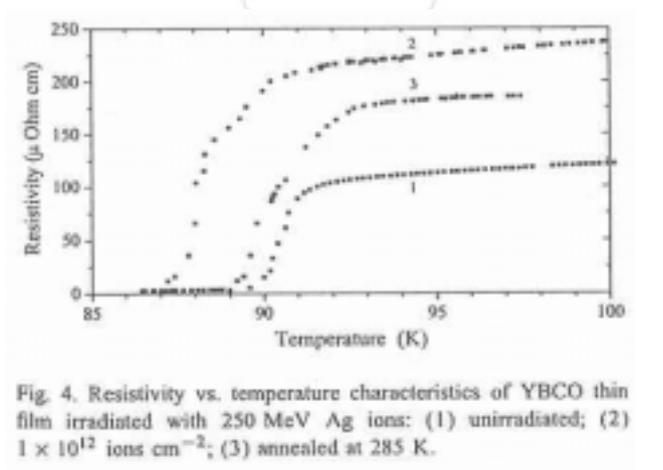


Fig. 4. Resistivity vs. temperature characteristics of YBCO thin film irradiated with 250 MeV Ag ions: (1) unirradiated; (2) 1×10^{12} ions cm^{-2} ; (3) annealed at 285 K.

그림 3. 250 MeV Ag ion으로 조사된 YBCO 박막의 저항대 온도 ; (1) 조사받지 않은 경우 (2) 1×10^{12} ions/ cm^2 (3) 285K에서 어닐링

기본적으로 YBCO내의 점 결함 (point defect)들이 그 위치에 따라 임계 온도를 낮추는 역할을 한다. 만일 점결함이 초전도 CuO_2 plane 상에 위치한 다면 불순물 산란으로 인하여 초전도상을 유지하는 전자쌍을 부수게 된다. 또 그 체인에서 점결함은 캐리어 농도에 영향을 주고 임계온도를 낮추게 된다. 즉, 점결함으로 산소 원자들의 이동으로 인하여 Cu 원자의 사각 평면 구조가 비사각 평면구조로 바뀌게 되고 이는 CuO_2 평면내 hole-carrier 밀도를 급격하게 감소시키게 되어 임계온도는 낮아지게 된다.

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 초전도체에 3.5 GeV Xe^{31+} 중이온을 조사하여 parallel columnar와 splayed columnar 결함들을 생성시켜 5 ~ 30K 의 온도 범위에서 플럭스 피닝을 연구하였다.[3] 그림 4는 5, 20, 30K에서 변화하는 자장하에 측정된 임계전류밀도를 보여준다. 조사받은 시편이 조사받지 않은 시편에 비하여 모든 자장영역에서 더 큰 임계전류밀도를 보여주고 있으며 splayed columnar 결함이 parallel columnar 결함에 비하여 높은 J_c 값을 보여준다.

YBCO 박막의 임계전류 밀도값은 기판의 표면 성질에 크게 의존하는 것으로 나타난다. 30 keV의 Ga 이온 빔으로 SrTiO_3 단결정 기판 표면을 조사시키고 atomic force microscopy에 의하여 생성된 패턴을 알아보았으며 그 위에 pulsed laser deposition 법으로 YBCO 박막을 증착하였다.[4] 그림 5는 조사된 시편의 개략도를 보여주고 있다. Magneto-optical 측정으로부터 적절한 조사 공정을 이용하여 임계전류밀도의 향상 효과를 얻을 수 있음을 그림 6으로부터 알 수 있다. 조사된 기판에 증착된 박막 성장은 더 높은 결함 밀도를 보여주었으며 초전도체내에 효과적인 플럭스 라인 고정점 (flux line pinning site)으로 작용하는 것으로 사료된다.

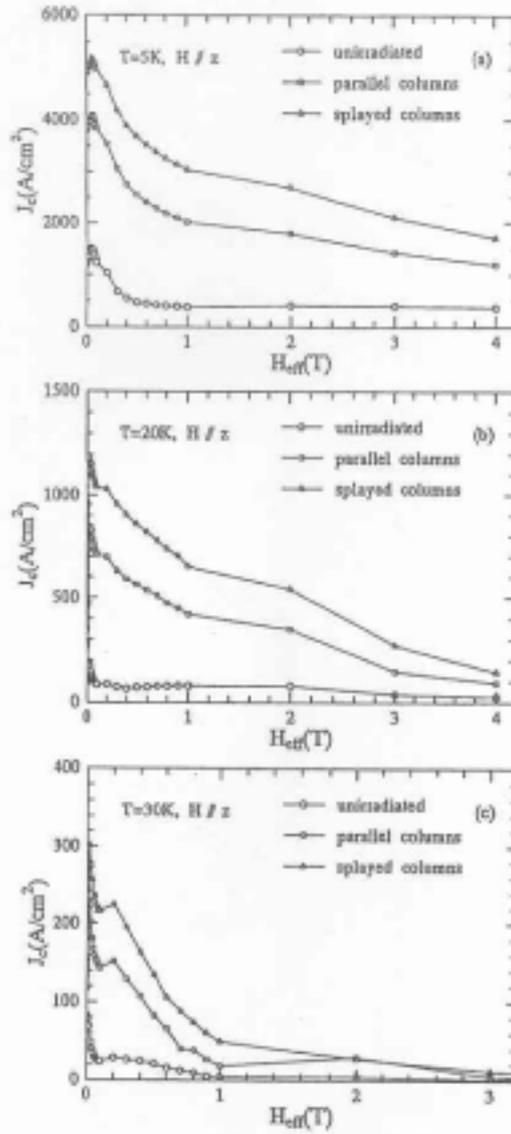


Fig. 2. The critical current density J_c as a function of the effective field H_{eff} for the unirradiated specimen, the specimen with parallel columnar defects, and the specimen with splayed columnar defects. (a), (b) and (c) correspond to the temperatures $T = 5, 20$ and 30 K, respectively.

그림 4. 자장하에서 조사받지 않은 시편, 평행한 columnar 결함을 갖고 있는 시편, splayed columnar 결함을 갖고 있는 시편에 대하여 측정된 임계전류밀도 변화 ; (a) $T=5K$, (b) $T=20K$, (c) $T=30K$

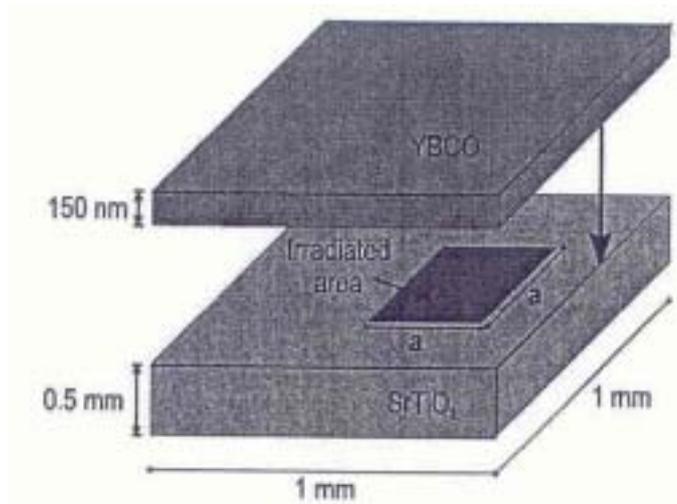


Fig. 1. Sketch of the geometry of the investigated samples. Single crystalline SrTiO_3 substrates are patterned with a focused ion beam. On top of this structures YBCO thin films are grown by pulsed laser deposition.

그림 5. 조사된 시편의 개략도

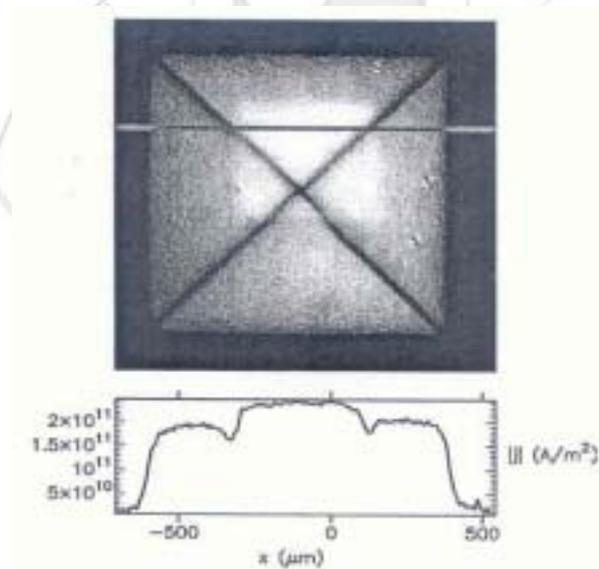


Fig. 3. Grey scale representation of the magnitude of the critical current density at $T = 7$ K. The bright rectangle refers to the parts of the film grown on the irradiated structure.

그림 6. $T=7\text{K}$ 에서 임계전류밀도의 grey scale 표시

EuBa₂Cu₃O_y 박막을 DC sputtering으로 만들어 200 MeV Au 이온을 사용하여 조사량을 1-4 × 10¹¹ ion/cm² 으로 변화시켜가며 조사한 후 구조적인 변화 특히 c-축의 변화를 관찰하였다.[5] 그림 7은 조사량의 증가에 따른 XRD (003) 피크의 이동을 보여주고 있다. 그림 8은 조사량이 증가함에 따라 c-축의 격자상수 값이 증가하였으나 550도 열처리에 의하여 다시 원래 상태로 돌아오는 것을 보여주고 있다.

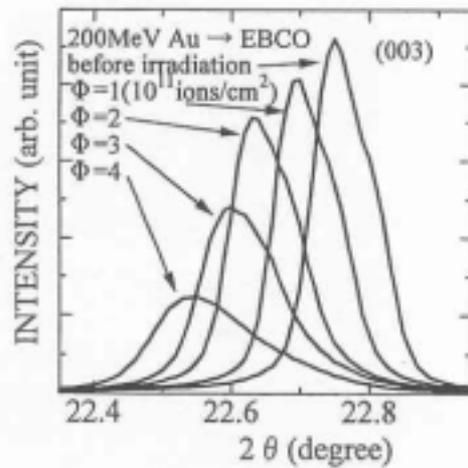


Fig. 1. Shift of (003) peak as a function of fluence for EBCO with oxygen content of $y \approx 7$.

그림 7. 조사량에 따른 EBCO (003) peak의 shift

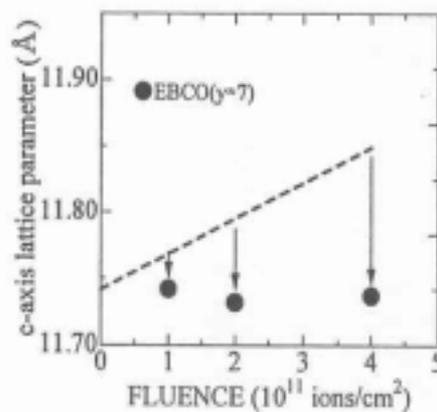


Fig. 3. Fluence dependence of c-axis lattice parameter after post-annealing. Closed circles are for EBCO with oxygen content of $y \approx 7$. The data before post-annealing are shown as a dotted line.

그림 8. 여러 조사량에서 열처리후 c-축 격자상수값의 변화

RF magnetron sputtering 법으로 MgO 기판 위에 두께 300nm의 $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 박막을 증착시켰다. 상온에서 MeV~GeV의 에너지 범위의 여러 종류의 이온들을 EBCO 초전도 박막의 c-축에 평행하게 조사시켰다.[6] 그림 9는 여러 에너지-이온의 조사량에 따른 c-축 lattice parameter의 변화를 보여주고 있다. 낮은 조사 에너지에서 큰 격자상수 값의 변화를 보이고 높은 조사 에너지에서 작은 격자상수 값의 변화가 있다. 낮은 에너지 이온 조사는 이온과 타겟 원자간의 탄성 충돌이 격자 상수의 증가를 야기시킨다. 반면 높은 에너지의 이온 조사는 이온빔 경로를 따라 전자들을 집중적으로 excitation 시키고 이로써 격자 상수가 증가하게 된다. 그림 10은 100K에서 EBCO 초전도에 중이온들을 여러 조사량에서 조사시킨 후 비저항의 변화를 나타내고 있다. 여기서 ρ_0 는 조사전 100K에서의 비저항, $\Delta\rho$ 는 조사에 의한 비저항값 변화를 의미한다. 비저항의 변화는 앞의 격자상수 변화와 비슷한 경향을 보임을 알 수 있다. 그림 11은 임계온도의 변화를 보여주고 있다. (a)는 조사전의 온도-저항 그래프이고 (b)는 100K에서 3.54 GeV Xe 이온으로 조사후 300K 까지 히팅하면서 측정한 것 그리고 (c)는 다시 100K 이하로 온도를 내리면서 측정한 온도-저항 그래프이다. 이는 어닐링 효과로써 그림 3의 결과와 비슷한 것으로 볼 수 있다.

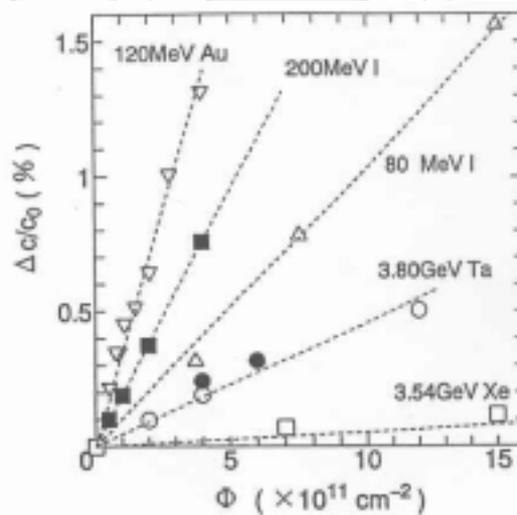


Fig. 1. Values of $(\Delta c/c_0)$ as a function of ion-fluence for EBCO-film irradiated with high energy heavy ions. For 3.8 GeV Ta^{37+} irradiation, (●) data for the specimens covered with Al foil, and (○) for the specimens without Al foil.

그림 9. 여러 조사 에너지에서 조사량에 따른 c-축 격자상수 변화

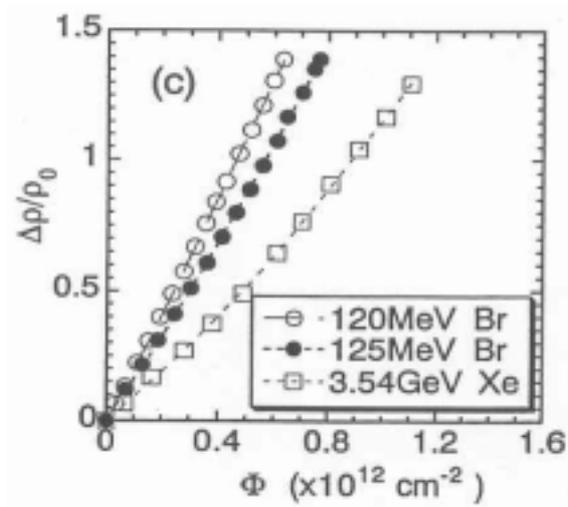


그림 10. 여러 조사 에너지에서 조사량에 따른 비저항 변화

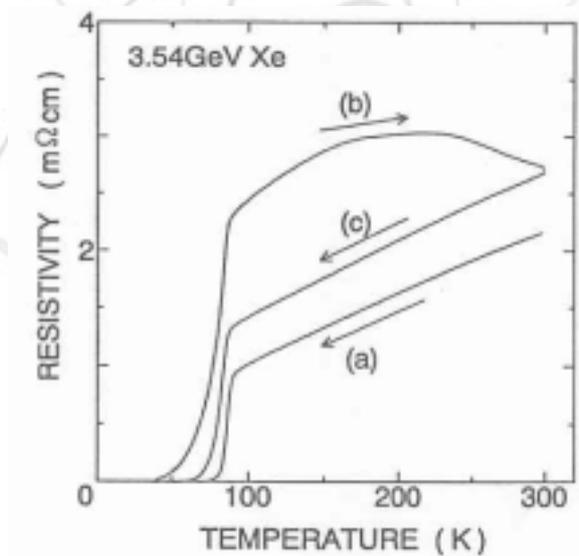


Fig. 7. Resistivity-temperature curves for EBCO-film measured (a) before irradiation, (b) during warming up to 300 K after irradiation with 3.54 GeV Xe ions at 100 k, and (c) during the subsequent cooling down to <100 K.

그림 11. EBCO 박막의 저항-온도 그래프; (a) 조사 전 (b) 100K에서 조사 후 300K으로 승온시 (c) 다시 100K 이하로 냉각 시

그 외 sputtering과 laser ablation법으로 YBCO를 증착하고 100 MeV oxygen과 200 MeV silver를 조사하여 임계온도와 표면조도의 변화를 관찰한 논문이 있다.[7] 높은 이온 조사 에너지는 입계를 침식시키는 작용을 하여 임계 온도를 낮게 하고 Ag의 높은 조사량으로 인하여 초전도상을 잃게 할 수도 있다고 하였다. 한편 높은 산소 조사량은 오히려 annealing으로 회복 (recovery) 현상을 보이기도 하였다.

제 2 절. 이온 조사 효과

초전도 박막에 상온에서 C-12, I-127 그리고 Au-197 이온을 다른 조사강도로 조사하여 결정질에서 비정질로의 전환에 필요한 임계조사강도를 알아 보았다.[8] MgO 기판위의 YBCO 박막에 Au-197과 C-12를 조사한 후 Raman spectra 분석하여 그림 12와 13에 나타내었다. Virgin과 MgO 는 sample에서 조사되지 않은 영역과 기판의 분석결과이며, 조사된 시편에서 조사에 의한 중요효과는 570 cm^{-1} 에서 큰 broad structure가 나타난 점이다. 이러한 broad structure 현상은 주로 산소결핍시편에서 관찰되며, 그림 12와 13의 경우도 조사로 인하여 형성된 산소원자의 disorder에 의한 것이다. 그림 12에서 Au-197이 조사된 경우는, $9 \times 10^{19}\text{ ions/cm}^2$ 의 조사강도에서도 Raman spectrum의 변화가 없다. 반면에 $3 \times 10^{11}\text{ ions/cm}^2$ 의 경우는 570 cm^{-1} 에서 broad structure가 나타나며 500 cm^{-1} 에서는 O(4)의 peak이 존재한다. $7 \times 10^{11}\text{ ions/cm}^2$ 의 경우는 broad structure가 주요한 peak로 되어서 O(4) peak을 덮는다.

C-12를 조사한 경우는, 이전의 보고에서 $5 \times 10^{15}\text{ ions/cm}^2$ 의 경우는 전혀 변화가 없으며 $1 \times 10^{16}\text{ ions/cm}^2$ 의 경우에만 broad structure가 나타나며 500 cm^{-1} 의 O(4) peak을 덮었다. 그림 13에서 $6 \times 10^{15}\text{ ions/cm}^2$ 의 경우는 O(4) peak이 존재하지만 그 강도는 매우 약하며, 반면에 broad structure도 매우 약하다. $7 \times 10^{15}\text{ ions/cm}^2$ 의 경우는 broad structure가 우세함을 알 수 있다. 결과적으로 높은 dose에서는 ($2 \times 10^{16}\text{ ions/cm}^2$) spectrum의 모든 구조가 사라진다, 이는 구조의 완전한 disorder 또는 비정질화를 나타낸다. 즉 YBCO 초전도박막의 결정성의 distortion이 시작되는 임계 조사정도는 C-12의 경우는 $6 \times 10^{15}\text{ ions/cm}^2$, I-127은 $5 \times 10^{11}\text{ ions/cm}^2$ 이고 Au-197의 경우는 $3 \times 10^{11}\text{ ions/cm}^2$ 임을 알 수 있다.

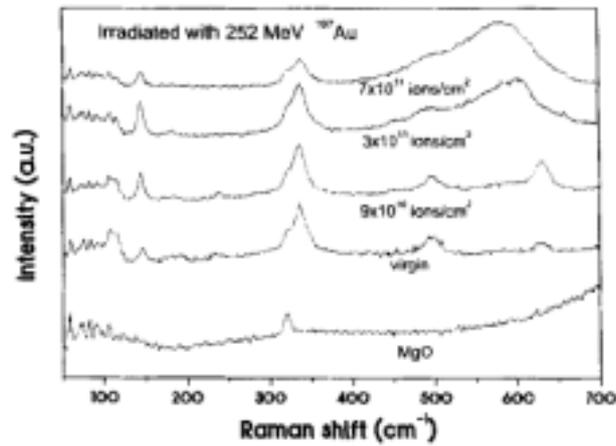


그림 12. Raman spectra of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ films on MgO as deposited (virgin) and irradiated at the indicated doses with 252 MeV

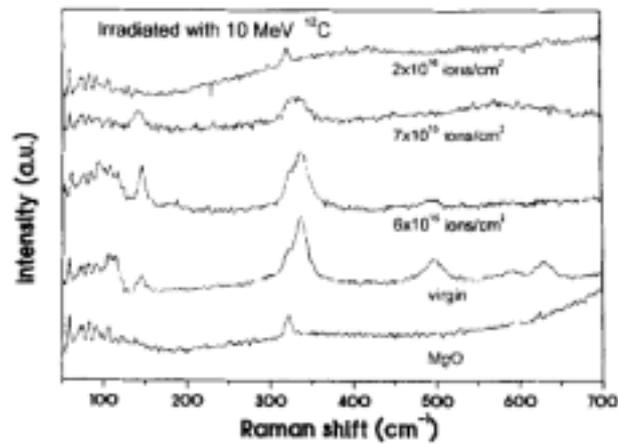


그림 13. Raman spectra of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ films on MgO as deposited (virgin) and irradiated at the indicated doses with 10 MeV

고상반응법으로 합성한 Pb-doped Bi-2223을 사용하여 standard probe tech.으로 resistivity를 측정하였다. 조사조건은 $(1, 3, 5, 7) \times 10^{13}$ ions/cm²의 조사량으로 100 MeV 산소를 사용하였다.[9]

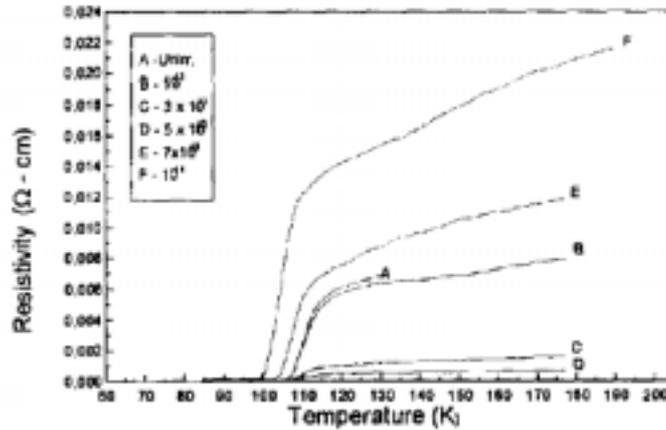


그림 14. Resistivity plots of unirradiated and irradiated Bi(Pb)-2223 superconductors

위 그림 14는 여러 조사량과 온도에 따른 저항의 변화를 보여준다. 저항의 초기의 감소현상은 낮은 조사량의 시편에서 관찰되지만, 높은 조사량의 시편의 경우는 오히려 저항이 증가하였다. 표 1은 조사전후의 여러 변수에 대하여 나타내었다.

Table 1
Various parameters characteristic of irradiated and unirradiated Bi(Pb)-2223 samples.

Fluence (ions/cm ²)	T _∞ (K)	T _{onset} (K)	ΔT _c (K)	T _c ^{mf} (K)	T ₀ (K)	λ	Dimension	J	ξ _c (0)Å
Unirradiated	107	111	4	110.4	114.1	1.4	2D	0.0166	1.692
10 ¹³	107	113	6	110.2	113.4	0.73	2D	0.0143	1.568
3x10 ¹³	107	113	6	110	111.6	0.21	2D	0.0069	1.096
5x10 ¹³	107	113	6	109.4	110.6	1.05	2D	0.0055	0.968
						1.60	2D		
7x10 ¹³	103	113	10	107.4	111.9	0.38	3D	0.0208	1.893
						0.54	3D		

AL 이론은 unirradiated와 irradiated 시편의 fluctuation induced conductivity를 표현한다. 표 1을 보면 조사량이 증가하면 dimension이 2D에서 3D로 변화하며 J값과 E 값이 감소함을 알 수 있다.

Pulsed laser deposition 공정으로 증착된 Bi₂Sr₂Ca₁Cu₂O_x (Bi-2212) films

의 산소이온조사와 thermal annealing 효과를 연구하였다.[10] Power transmission cables에서부터 Josephson-junction-based electronic devices 까지 사용할 수 있는 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ 는 여러 방법의 박막증착으로 연구되었다. 그러나 양질의 Bi-2212 박막을 전자디바이스에 응용하려면 박막의 증착 조건 등이 최적화 하여야 한다.

Ion implantation technique은 재료의 표면보강이나 제조에 널리 사용되는 공정이나 초전도재료에는 성공적인 공정이 아니었다. 단지 고온초전도체의 임계전류밀도를 개선하는 것에는 성공적으로 사용되었지만 임계온도는 감소되는 현상을 초래하였다. Ion implantation의 다른 한 가지 특징은 재료를 ion-beam-induced crystallization 하는 것이다. 이온빔을 이용한 Si recrystallization 공정이 처음 연구되었을 때, 이 공정은 낮은 온도에서 여러 재료의 epitaxial films의 성장에 성공적인 공정이었다. 저온에서의 이온빔을 이용한 초전도체의 결정성장에 관한 연구는 현재까지 없다.

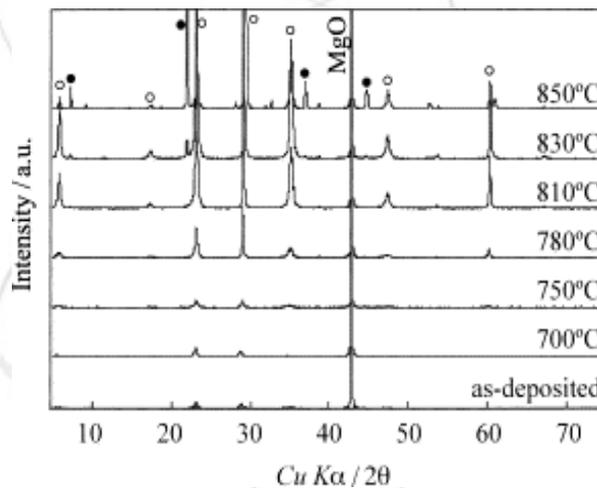


그림 15. XRD patterns of the heated-only films ;

The peaks marked by open circles (o) indicate the Bi-2212 phase and by solid circles (•) the Bi-2201 phase

위 그림 15는 MgO 기판위의 Bi-2212 박막의 열적 효과에 관한 결과이다. 증착된 박막은 결정질의 형성이 미약하고, 반도체적인 전기거동을 보였다.

제 2 장. 중성자 조사 (neutron irradiation)에 의한 초전도체 특성 변화

초전도체 재료내부의 pinning center의 형성으로 초전도체는 고온에서의 임계전류밀도가 증가하게 된다. 이러한 pinning center를 초전도체 내부에 균일하게 형성하는 효과적인 방법 중의 한 가지는, 여러 형태의 물질조사에 의하여 재료내부의 pinning center를 형성하는 것이다. 물질조사방법은 조사되는 물질에 따라서 Proton, electron, charged ion과 neutron 조사 등이 있으며, 중성자조사를 제외한 다른 조사방법은 조사되는 재료(초전도체를 형성하는 물질, Y, Ba, Cu, Sm등)와의 상호반응에 의하여 여러 가지 핵분열생성물을 형성하므로, 조사된 재료내부에 불균일적인 결함을 형성한다. 그러나 중성자조사의 경우는 중성자의 성질로 인하여 YBCO 초전도체에 조사되어도 재료내의 균일한 결함을 형성하게 된다.

제 1 절. 초전도체 단결정과 박막의 중성자 조사 효과 [11]

그림 16은 임계전류밀도의 중성자 조사 효과를 보여주는 데이터이다. 5K의 낮은 온도에서 J_c 는 자장 방향에 관계없이 중성자량에 비례하며 증가한다. J_c 의 이방성은 100배 이상으로 매우 큼을 알 수 있고 J_c 증가는 $H \parallel c$ 보다 $H \parallel a,b$ 가 두배정도 큼을 볼 수 있다. 77K의 높은 온도에서의 측정 결과는 5K 측정결과와 다른 양상을 보인다. $H \parallel c$ 의 경우, 가장 큰 J_c 증가가 작은 자장, 조사량에서 일어난다. 반면에 $H \parallel a,b$ 의 경우, J_c 의 증가가 자장이 커짐에 따라 점차적으로 증가하다가 감소하는 양상을 보여준다.

전자현미경으로 YBCO 단결정에 중성자를 조사시킨 후 결함 생성을 관찰하여 보았다. 10 keV를 넘는 primary recoil 원자들의 대부분은 defect cascade를 일으킨다. 2~7nm 크기의 지름을 갖는 결함들은 비정질 상태로 존재한다. 평균 지름은 4nm 정도이고 주변 strain field를 고려하면 대략 10nm의 구 형태로 존재하게 된다. Flux line의 coherence length는 낮은 온도에서 1.5nm, 77K에서 8nm 정도 되어 10nm의 크기는 flux pinning 역할을 하는데 적절한 크기임을 알 수 있다. 조사량이 증가함에 따라 결함밀도는 증가하게 된다. 반면, 100 eV의 비교적 낮은 에너지 recoil은 2nm 보다 작은 사이즈의 point defect cluster를 생성시키며 이러한 것들이 모여 pinning site로 작용한다.

YBCO 박막에 중성자 조사는 임계전류밀도를 크게 향상시키지 못하고

오히려 최적화된 결함구조를 방해하는 것으로 보고 되었다. 그러나 한편으로는 낮은 조사량에서 J_c 의 증가된다는 보고도 있다. 전반적으로 박막에 중성자 조사효과는 미비하다고 알려져 있다.

제 2 절. Melt processed YBCO 벌크의 중성자 조사 효과 [11]

온도 구배를 주어 melt-powder-melt-growth (MPMG) 공정 기술에 의해 YBCO 벌크체를 제조하였다. MPMG 기술은 초전도체를 가열하여 Y_2O_3 와 액상이 되게 한 후 다시 이 전구체를 미세 분쇄하여 211과 액상이 되는 온도로 가열한 후 서냉하여 포정반응에 의해 초전도 결정이 성장되게 하는 방법이다. 211 상이 각각 12.8%, 17.5% 함유된 MPMG-1과 MPMG-3 샘플에 대하여 자장 ($H \parallel c$) 크기에 따른 J_c 측정결과, 두 샘플 모두 자장이 증가함에 따라 J_c 값은 감소하는 경향을 보였으며 211상의 함량이 높은 MPMG-3가 MPMG-1에 비하여 모든 측정 온도에서 상대적으로 높은 임계전류 밀도값을 보여주었다. 중성자 조사 실험이 행하여 졌다. 그림 17은 여러 온도에서 조사전과 $2 \times 10^{21} \text{ m}^{-2}$ 의 조사후 ($E > 0.1 \text{ MeV}$)의 MPMG-3 샘플의 자장에 따른 임계전류밀도의 변화를 보여준다. 비록 77K의 높은 온도와 6T의 고자장이상에서는 J_c 증가가 미미하지만 그 외의 대부분의 영역에서 J_c 의 향상을 볼 수 있다. 이 샘플에 $4 \times 10^{21} \text{ m}^{-2}$ 의 조사량을 조사한 경우, J_c 의 추가적인 증가는 아주 작음을 알 수 있었으며 이는 포화 (saturation) 효과로 불리운다. 그림 18에서 보듯이 $H \parallel c$ 인 경우 높은 조사량에서 irreversibility line이 고자장 고온으로 약간 shift함을 볼 수 있고 $H \parallel a, b$ 에서는 오히려 감소함을 볼 수 있다. 이에대한 해석으로는 추가적인 실험이 필요하다고 언급하였다.

Flux pinning capability의 가장 큰 향상은 조사 전 결함 구조가 거의 없어 flux pinning에 가장 부적절할 때 일어났다. 즉, 결함이 거의 없는 단결정의 경우, 중성자 조사로 인하여 미세 결함이 발생하여 100배 정도의 J_c 향상을 얻을 수 있었다. 반면 박막과 같은 결함구조가 많아 최적화된 경우는 조사로 인한 결함 구조의 변형은 오히려 J_c 의 감소를 야기시킨다. Melt process 된 재료의 경우, 이 두가지 극단적인 사이에 존재하여 낮은 자장의 77K에서 대략 10배의 임계전류밀도 향상을 기대할 수 있었다.

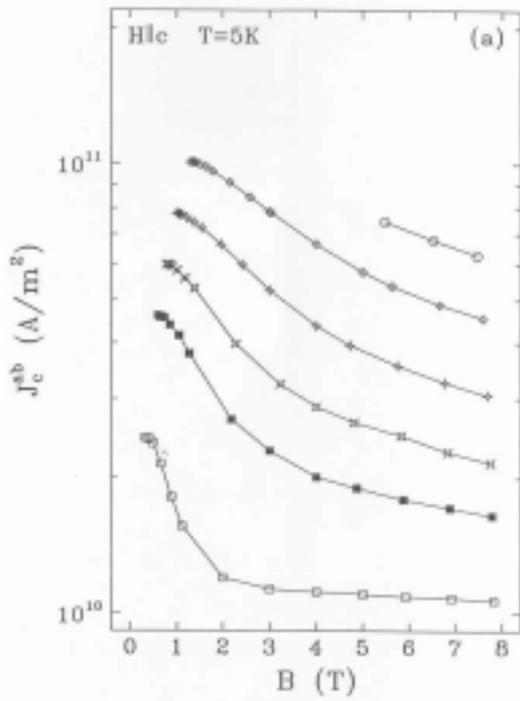


Fig. 1(a). Critical current densities as a function of the induction B in the sample for single crystal HfO1. The symbols (from bottom to top of the figures) refer to the following neutron fluences (cf. also Fig. 2): 0, 0.5, 1, 2, 4, and $8 \times 10^{21} \text{ m}^{-2}$ ($E=0.1\text{MeV}$). a) $T=5\text{K}$, $H||c$; b) $T=5\text{K}$, $H||a,b$; c) $T=77\text{K}$, $H||c$; d) $T=77\text{K}$, $H||a,b$.

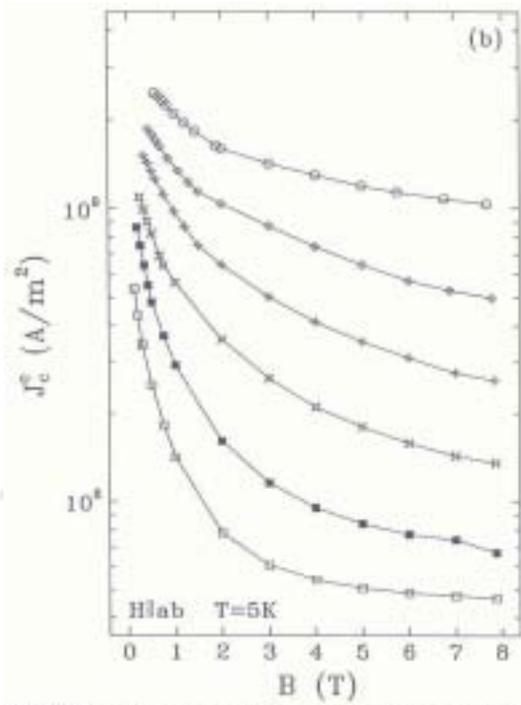


Fig. 1(b). Critical current densities as a function of the induction B in the sample for single crystal HfO1. The symbols (from bottom to top of the figures) refer to the following neutron fluences: 0, 0.5, 1, 2, 4, and $8 \times 10^{21} \text{ m}^{-2}$ ($E=0.1\text{MeV}$). ($T=5\text{K}$, $H||a,b$)

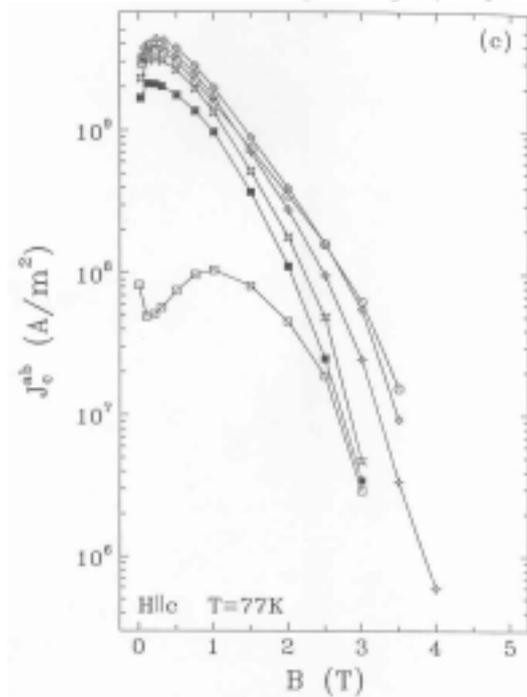


Fig. 1(c). Critical current densities as a function of the induction B in the sample for single crystal HfO1. The symbols (from bottom to top of the figures) refer to the following neutron fluences: 0, 0.5, 1, 2, 4, and $8 \times 10^{21} \text{ m}^{-2}$ ($E=0.1\text{MeV}$). ($T=77\text{K}$, $H||c$)

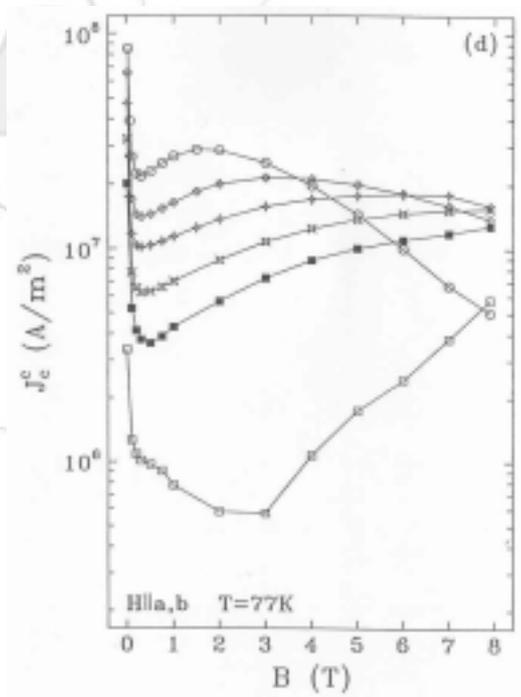


Fig. 1(d). Critical current densities as a function of the induction B in the sample for single crystal HfO1. The symbols (from bottom to top of the figures) refer to the following neutron fluences: 0, 0.5, 1, 2, 4, and $8 \times 10^{21} \text{ m}^{-2}$ ($E=0.1\text{MeV}$). ($T=77\text{K}$, $H||a,b$)

그림 16. 자장과 중성자 조사량에 따른 임계전류밀도 변화 ;
 (a) $T=5\text{K}$, $H || c$, (b) $T=5\text{K}$, $H || a,b$ (c) $T=77\text{K}$, $H || c$, (d) $T=77\text{K}$, $H || a,b$

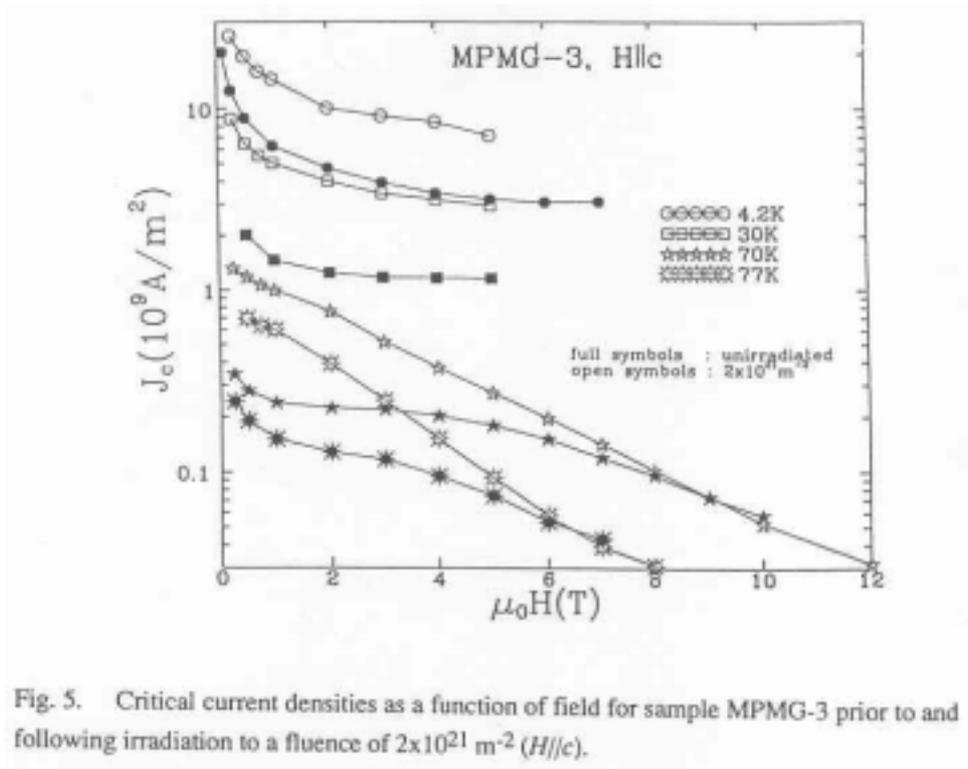


그림 17. MPMG-3 샘플에 대한 중성자 조사 전, 후의 자장에 따른 J_c 변화

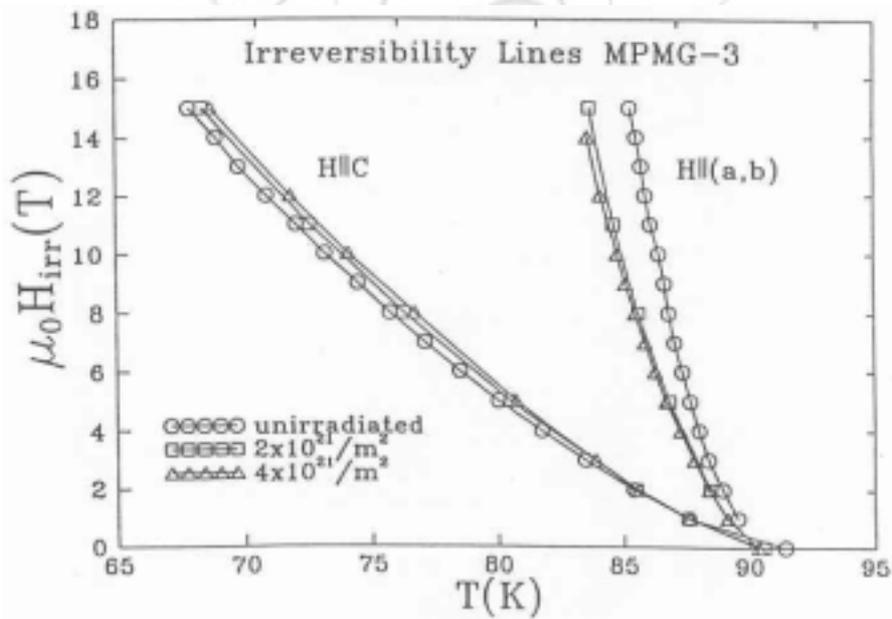


그림 18. MPMG-3 샘플에 대한 중성자 조사 전, 후의 온도에 따른 irreversibility line 변화

제 3 절. Sm-123와 Y-123 초전도체의 중성자 조사 효과

중성자조사의 영향은 입사된 중성자와 원자간의 탄성에너지 전달에 기인한다. 결정을 이루는 원자는 강한 에너지의 중성자 조사(수 keV in Y, Sm, Nd-123)를 받게 되면 불규칙적인 형태의 구조로 변하게 된다. 그러므로 수 meV의 에너지를 가진 저속의 중성자는 자기장속의 pinning을 할 수 있는 충분한량의 조사손상을 생성하지 못한다. 반면에 고속중성자의 경우는 초전도체의 flux pinning이 가능하나 비교적 장시간의 조사가 필요하다. 보통의 경우 중성자의 에너지를 수 meV에서 수 MeV (0 - 10 MeV in the reactor)를 사용한다. 따라서 아주 작은 점결함에서 대형의 결함군까지의 다양한 결함이 형성된다. Cascades는 아주 효과적인 pinning centers이며, 중성자에너지가 0.1 MeV 이상 일때 형성된다. 수백 eV 이하의 낮은 에너지 조사의 경우는 2nm 정도의 점결함 cluster를 형성한다. 조사되어 형성된 결함밀도는 결정원자와 상호반응한 중성자의 수에 의존한다. 따라서 결정원자의 neutron absorption cross section은 이러한 상호반응을 증가 시키는 중요한 성질이다. YBaCuO는 입사된 중성자와 Y 원자간의 상호반응이 Y의 낮은 thermal neutron absorption cross section (0.001 barn)으로 미미하여 Y 원자의 최종 결함은 무시할 정도이다. SmBaCuO의 경우는, thermal neutron absorption cross sections (220 barn for Sm-152 and 7.74 barn for Sm-154)이 Y 보다 크다. 따라서 Sm-123 system이 Y-123보다 낮은 온도에서 효과적인 flux pinning 현상을 나타낸다.[12]

그림 19 [12]는 온도에 따른 SmBaCuO 의 임계전류밀도의 변화에 미치는 중성자조사효과를 나타낸 것이다. J_c 값은 온도가 50 K 이고, 조사선량이 $4.428 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 일때 25000에서 120000 A/cm² 까지 증가하였다. 또한 J_c 값은 온도가 50 K 일때의 값 보다는 3.5 - 7 배 증가하고 온도가 77 K 일때 보다는 2.5 - 5 배 향상되었다 이러한 온도에 따른 변화의 차이는 조사인가에 의한 결함의 크기차이이다.

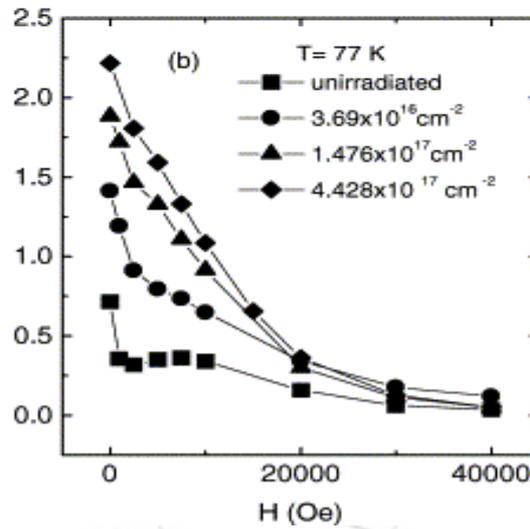
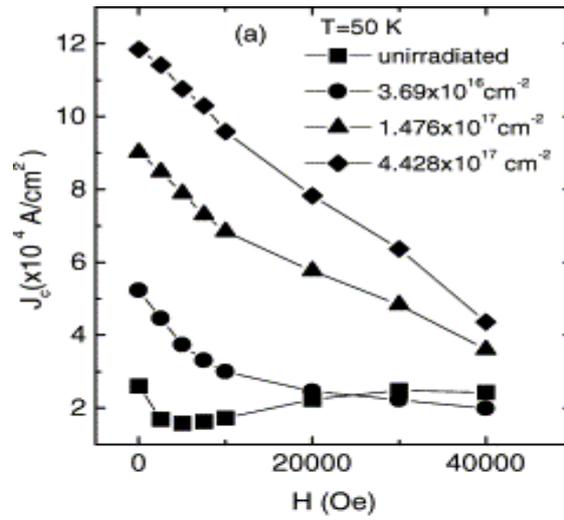


그림 19. Effect of neutron irradiation on J_c of SmBaCuO sample at (a) $T=50 \text{ K}$ and (b) $T=77 \text{ K}$

U. Topal[12] 등의 연구로부터, 중성자 조사는 Sm-123 초전도체의 임계전류밀도(J_c)를 증가시키는 효과적인 방법이며, 중성자 조사는 Y-123 초전도체 보다 Sm-123 초전도체에서 flux pinning의 효과가 우수하며 이는 Y와 Sm의 thermal neutron absorption cross section 차이에서 기인한다. 따라서 Eu-123 초전도체의 중성자 조사에 관한 연구도 진행되고 있다.

제 4 절. 중성자 조사에 따른 초전도체의 여기현상

고온 초전도체 (high- T_c superconductors, HTSC)의 실제적인 상업적인 응용에서 낮은 임계전류밀도의 증가개선이 필요하다. 일반적으로 HTSC에서 pinning centers는 전류밀도를 증가시키는 것으로 보고되고 있으며, 고속중성자 조사 (fast neutron irradiation)는 초전도체 재료 내에 비교적 균일한 수 나노미터 크기의 결함조직을 형성한다. 그러나 우라늄이 첨가된 초전도체의 열중성자 조사 (thermal neutron irradiation)는 재료내부에 핵분열 생성물을 형성하게 되고 이런 생성물은 columnar형 결함을 형성한다. 즉, 중성자조사는 초전도체 내부의 pinning 성질의 개선하여 전류밀도를 향상하는 효과도 있지만, 초전도체 자체의 activation을 초래하게 된다. 이러한 activation은 첨가되는 불순물양의 감소와 열중성자 조사량의 감소로 조절가능하다.[13]

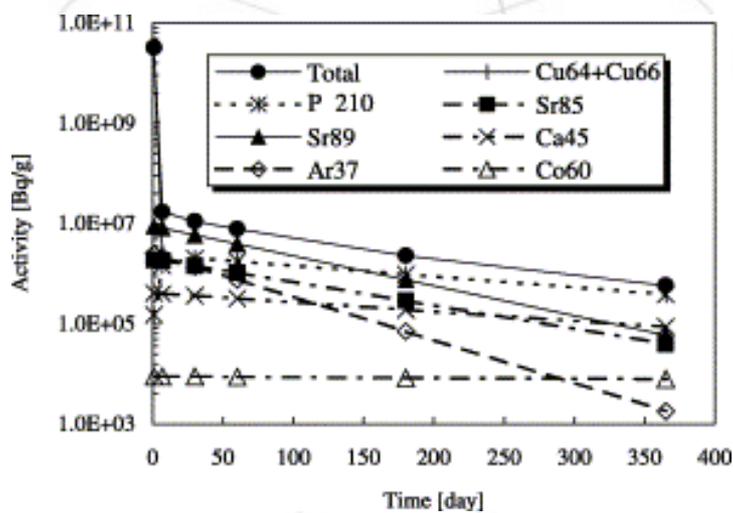


그림 20. The decay of radioactivity in the case of Bi-2212 with impurities.

그림 20은 불순물이 첨가된 Bi-2212 초전도체의 시간에 따른 activity 변화이다. Cu-64와 Cu-66은 수 일 내에 빠르게 여기상태가 감쇄되지만, Bi, Sr, Ca과 같은 초전도체 구성 물질에서 부터 야기된 Po-210, Sr-89, Sr-85, Ca-45 와 Ar-37 등은 초전도체의 전체적인 activity를 차지한다. 그림 21은 Y-123 초전도체의 activity 감쇄 현상을 나타낸다. Ba 이나 Cu로부터 기인된 Ba-131, Ba-133 과 Co-60 의 여기현상보다 Y 은 activation 하기가 어렵기 때문에 RE-family에서는 가장 작은 activity를 나타낸다. 그림 22는 우라늄이 첨가된 Y-123 초전도체의 여기현상이다. 첨가된 우라늄으로부터 생성된 핵분

열생성물의 activation이 초전도체 구성물질의 activation 보다 큰 값을 알 수 있다.

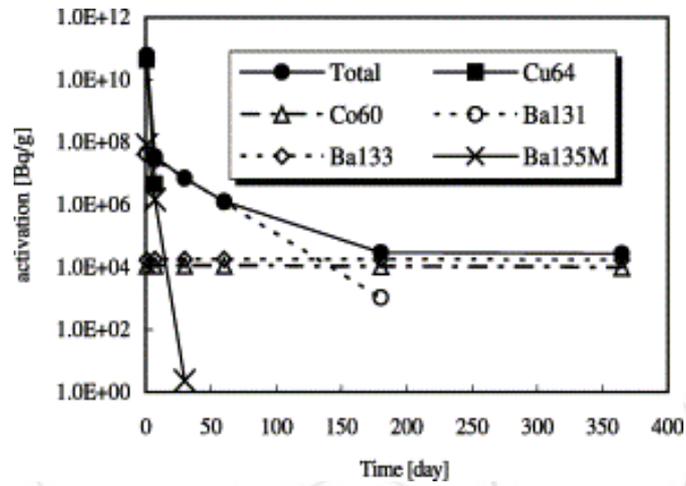


그림 21. The decay of radioactivity in Y-123

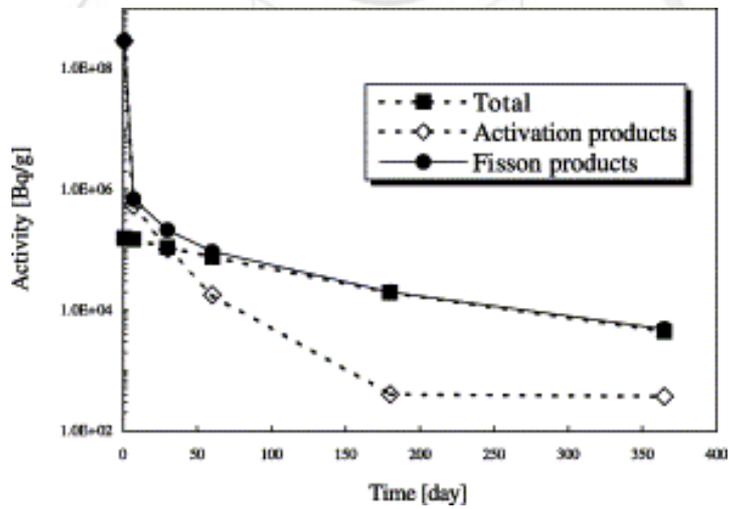


그림 22. The decay of radioactivity in U-doped Y-123

제 5 절. 중성자 흡수능과 중성자 조사에 따른 초전도체 특성변화

열중성자 조사 (thermal neutron irradiation)는 Li-doped Y-123 초전도체의 pinning 효과를 증대시킨다. 한편 보론 (boron)은 Li보다 absorption cross section이 더 크기 때문에 (absorption cross section Li= 945 barn, ^{10}B = 3837 barn), 보론이 첨가된 초전도체의 열중성자 조사에 따른 결함형성은 매우 효과적이다.[14] 그림 23은 보론이 첨가된 YBCO 초전도체의 열중성자 조사에 따른 J_c 의 값을 나타낸다.

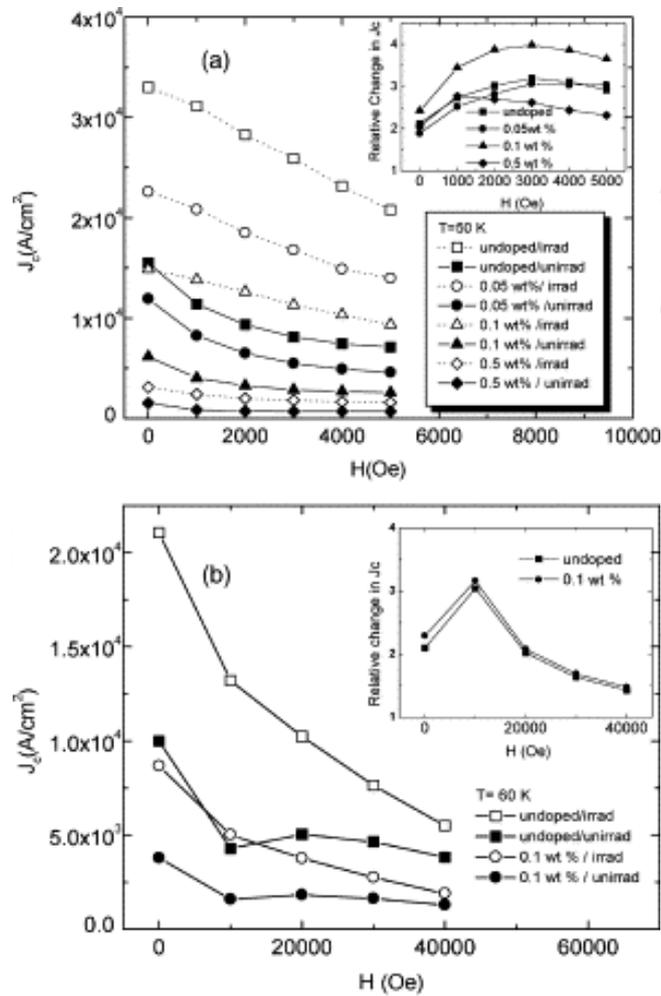


그림 23. Effect of thermal neutron irradiation on J_c of different levels of boron-doped samples at (a) $T=50$ K, (b) $T=60$ K. Insets: relative change in magnitude of J_c at different magnetic fields

온도가 50 K 일때, 0.1wt%의 보론이 첨가된 시료의 열중성자 조사에 따른 J_c 값의 변화로부터 조사에 따른 효과가 매우 큼을 알 수 있다. J_c 는 자기장이 3000 Oe (see inset (a))일때 최대값을 나타내었다. 그림 23(b)는 온도 $T=60$ K에서 J_c 값의 조사효과를 나타내었다. 보론이 첨가된 Y-123 초전도체는 열중성자 조사에 의하여 flux-pinning이 개선되었음을 알 수 있다.

제 6 절. Bi-based 초전도체의 low-energy 중성자 조사에 따른 효과 [15]

임계전류밀도는 초전도체가 지녀야 할 특성 중에서 매우 중요한 특성이며, 이 값을 증가시키기 위하여 많은 연구가 진행되었다. 임계전류밀도는 결정내부 결함이나 불순물 원자와 관계되는 magnetic flux pinning centers와 밀접한 관계가 있다. 따라서 결정격자에 첨가되는 원소는 J_c 값을 증가시키는 유용한 방법이다. Sn이나 Ag이 첨가된 초전도체는 이들이 pinning centers로 작용하여 J_c 값의 증가에 기여한다고 보고되었다.[15] 여러 가지 원소를 doping 하는 방법보다 물질조사방법은 일반적인 방법은 아니지만, 초전도체의 J_c 증가에 매우 효과적인 방법이다. 그러나 doping이나 조사에 의한 효과는 항상 J_c 값의 증가를 초래하지는 않는다. 다른 불순물 (Fe, Co)이나 헬륨 조사등은 오히려 J_c 값의 감소를 초래하게 된다. 고속중성자 조사의 경우는 많은 양의 radioactive byproducts와 cascade를 형성하게 되며, 이는 조사된 재료의 내부 결정 결함(손상)으로 남게 된다. 이러한 결점을 피하기 위하여 낮은 속도의 중성자를 YBCO에 조사하게 되면 J_c 향상에 좋은 효과를 보게 된다.

1. 조사에 따른 임계온도의 증가현상

Bi-2223 초전도체와 Sn-doped Bi-초전도체의 조사에 따른 임계온도의 변화를 그림 24에 나타내었다. 조사된 초전도체의 T_c 는 조사되지 않은 초전도체보다 3 - 5.5 K정도의 온도상승이 있으며, 조사시간이 7.2×10^8 n/cm² 로 증가하면 Sn이 0.15% 첨가된 2223 초전도체의 T_c 는 106.5 K 이었다. 일반적으로 초전도체의 T_c 는 결정구조에 크게 의존한다. 높은 T_c 를 얻기 위해서는 적절한 압력이 필요하며, Hg가 첨가된 초전도체는 이러한 법칙에 의하여 임계온도가 150K 보다 높다. 이는 첨가된 원소가 결정구조의 내부압력증가를 초래하여 일어나는 현상이다. Pb는 Bi 보다 이온반경이 크므로 Pb가 첨가되면 Bi-2223 초전도체에서 이러한 현상은 증가되게 된다.

이와 마찬가지로 조사 방법도 내부 압력을 증가시키는 물리적 방법이다. 중성자 조사의 경우는 결정내부에 결함을 생성하고 이는 결정격자의 뒤틀림 현상을 초래한다. 결정의 뒤틀림은 내부응력을 인가하게 되며, 이런 응력이 내부압력의 효과로 나타나게 된다. 반면에 조사는 내부의 금속이온이나 산소 이온과의 상호반응을 일으키며, 특히 산소원자 수의 변화는 초전도체의 임계 온도변화에 매우 중요한 변수이다. 낮은 에너지의 중성자 조사는 산소원자 함량을 점진적으로 변화시키며, 이는 초전도체의 임계온도를 개선하게 된다. 그러나 고속중성자 조사의 경우는 Bi-2223 초전도체의 임계온도를 증가시키지 않는다. 오히려 diamagnetism 현상으로 인하여 임계온도를 감소시킨다. 고속 중성자 조사는 초전도체의 초전도 현상에 손상을 주게 된다.

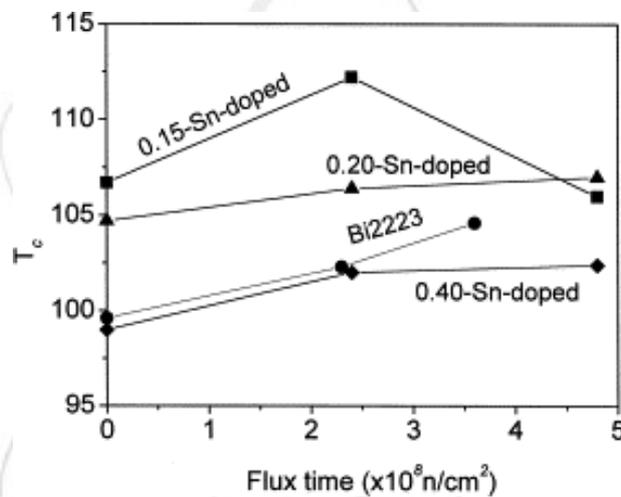


그림 24. T_c variation with irradiation dose for 2223 sample and Sn-doped Bi-based samples. It shows that T_c of all samples is increased after low-energy neutron irradiation

2. 조사에 따른 임계전류밀도의 증가현상

그림 25는 중성자 조사가 initial magnetization curve의 linearity를 증가 시킴을 알 수 있다. 이러한 현상은 조사되는 중에 결정의 weak links가 감소 한다는 것으로 생각되며, 중성자조사는 weak link의 감소를 초래하게 된다. 임계전류밀도의 증가는 임계온도와 pinning center의 증가로부터 일어나는 현상이며, 이 그림은 조사된 시편의 J_c 값의 변화를 나타낸 것이다.

중성자 조사는 T_c 뿐만 아니라, 재료내부에 결함을 형성하여 새로운 pinning centers 형성한다. 이러한 pinning centers는 pinning force를 증가시키며, 결과적으로 J_c 값이 증가하게 된다. 그러므로 특히 low-energy neutron irradiation은 전류밀도 값을 증가시키는 효과적인 방법이다.

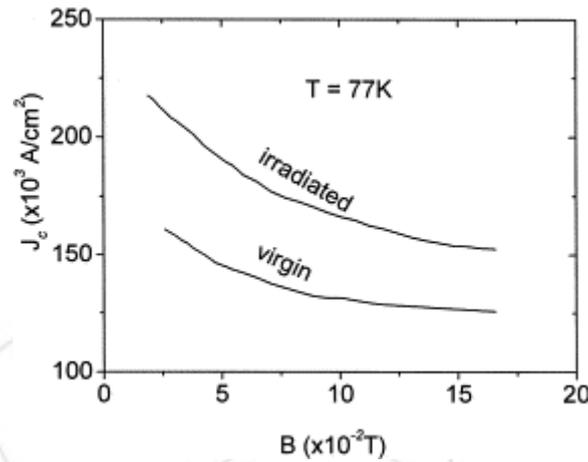


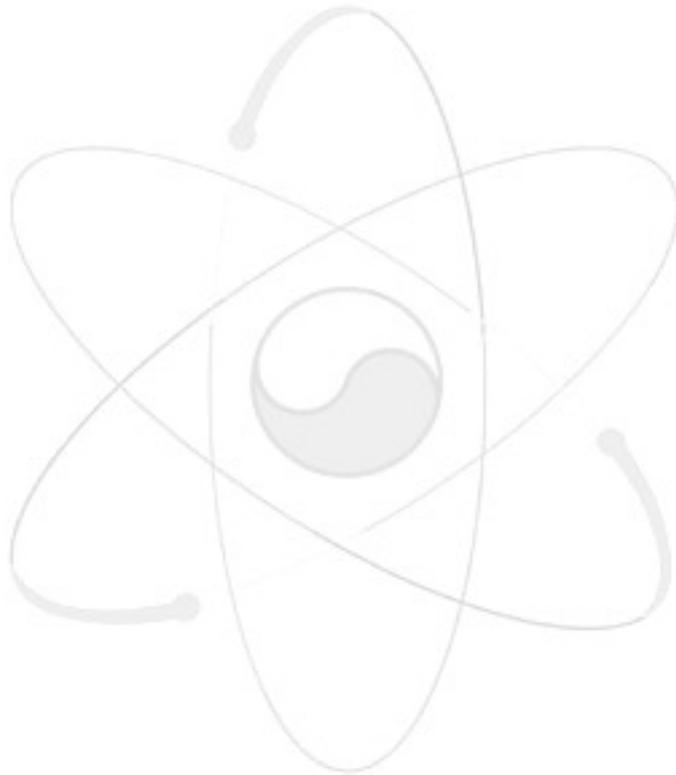
그림 25. J_c calculated using the Bean model, as a function of magnetic intensity. J_c is increased by 30% for the irradiated $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ sample, compared to the virgin sample.

3. 조사에 따른 저항의 감소현상

다결정체의 기저상태 저항은 재료자체의 intrinsic resistivity와 intergranular conjunctions에 의하여 결정된다. Conjunction은 입계로 분리된 입자간의 weak links 형태이며 매우 불안정하다. 조사가 진행되는 동안 이러한 weak links는 입자(grain) 보다 쉽게 손상을 받게 되며, 이는 초전도체의 저항의 감소를 초래하게 된다. Low-energy neutron irradiation은 Bi-초전도체의 기저상태 전류이동을 개선하여 준다.

Low-energy irradiation에서 입사되는 중성자의 에너지는 초전도체의 모든 원자종에 대한 inelastic scattering 에너지한계를 초과하지는 못한다. 이러한 inelastic scattering은 대부분 radioactive byproduct를 형성하며, low-energy irradiation은 이러한 inelastic scattering을 피할 수 있고, 재료의 장시간 조사로 인한 손상을 막을 수 있는 방법이다. 고속(고에너지) 중성자와 저속(저에너지) 중성자에 의한 초전도현상의 변화는 서로 다른 기구

(mechanisms)로 표현되며, 고속중성자의 경우는 inelastic interaction에 의한 에너지 전달이고, 저속중성자의 경우는 neutron capture reaction에 의한 에너지 전달으로 표현 된다. 결론적으로 Bi-초전도체에서 low-energy neutron irradiation은 T_c 와 J_c 값을 증가시키고, 기저상태의 resistivity를 감소한다.



제 3 장. 중성자 조사에 의한 REBa₂Cu₃O_x 초전도체의 방사화 평가

제 1 절. 배경

고온 초전도 재료의 critical current density를 향상시키는데 가장 유리한 방법은 magnetic flux line에 pinning center를 도입하는 것이다. 다양한 방사선(예, 양성자, 전자, 중성자, 이온 등)을 초전도 재료에 조사하여 pinning center를 형성하는데, 그 중 중성자 조사가 다른 방사선 조사보다 결함 생성에 유리하다. 특히, 중성자 조사에 의하여 생성된 점결함의 분포가 상대적으로 homogeneous하다. 그러나 초전도 재료뿐 만이 아니라 대부분의 재료가 중성자에 조사되면 방사화 (activation)되어 다양한 종류의 방사선을 방출하기에 이를 정량적으로 평가하는 단계가 필요하다.

제 2 절. 계산 방법

중성자 방사화 분석코드 NAC (Neutron Activation Analysis and Product Isotope Inventory Code System)를 입수하여 평가에 사용하였다.[16] NAC 코드는 중성자에 조사된 다양한 재료에서 방출되는 감마선 activity를 계산한다. 유도 방사능 세기 (radioactivity)는 중성자 스펙트럼, 조사 시간 및 조사 후 경과 시간의 함수로 결정이 된다. 이를 코드 계산시 입력 인자로 지정해 주어야 한다. 출력자료로 조사재 구성원소와 중성자간의 반응에서 생성된 동위원소 종류 및 그 방사능 세기 그리고 조사 시간 경과 후 방사선 세기의 변화를 제공한다.

제 3 절. 계산 결과

1. 중성자 조사 조건

본 계산의 입력자료로 연구용 원자로인 '하나로'의 조사공 시설 중 IR hole내 중성자속을 이용한다. 코드계산에 이용한 중성자 스펙트럼이 그림 26에 나타나 있다. 실제로 NAC 코드에는 중성자 에너지를 4 group (0 eV~1.1 eV, 1.1 eV~ 5.5 keV, 5.5 keV~0.82 MeV, 0.82 MeV~10 MeV)으로 구분하여 지정해야 한다. 따라서 그림 26의 스펙트럼을 주어진 group에 맞도록 근사하여 입력하였다.

IR 조사공 내에서 1 주일 (168 시간) 동안 중성자에 조사된 초전도 재료의 방사화 정도를 계산한다. 대상 재료로는 5종의 초전도 재료로서 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 와 base 금속 기관으로 단일 재료인 Ni, Cr, Cu, W의 4 종을 평가한다.

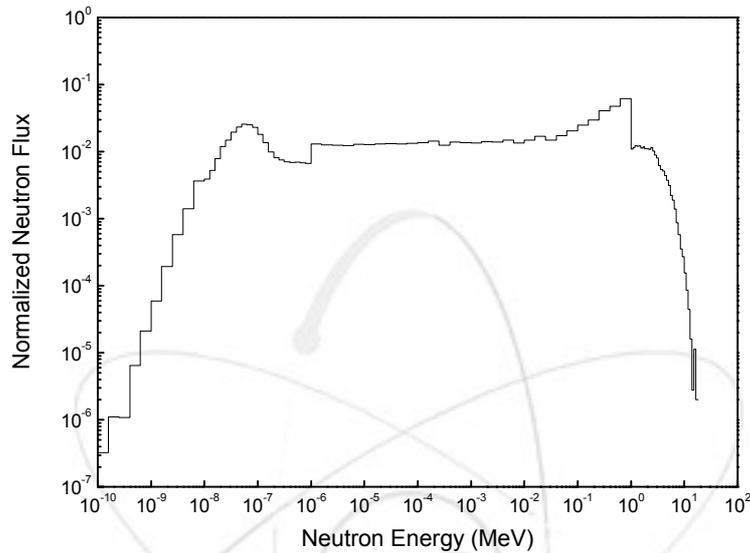


그림 26. 연구용 원자로 하나로 조사공 IR 부근의 중성자 스펙트럼
(total neutron flux = 3.93×10^{14} n/cm² s)

2. 초전도 재료 방사화

방사화된 동위원소로부터 다양한 종류의 방사선이 방출된다. 방사화된 초전도 재료로부터 유도된 동위원소의 종류, 방사능 세기 및 선량률을 표에 정리해 놓았는데, 중성자 조사 후 100일이 경과된 시점을 기준으로 하였다. 그리고 시간에 따른 dose rate 변화를 그림에 표시했다. 여기서 dose rate는 방사화된 1 gram의 초전도 소재로부터 1 m 떨어진 곳에서 계산된 값이다.

가. $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

표 2. 중성자조사 100일 경과 후 방사화된 NdBaCuO (1g)의 방사능 분석표

Isotope	activity (mCi)	dose rate (mrem/hr)
BA133M	3.97E+00	5.44E-01
BA133	3.97E+00	7.51E-01
CS132	1.71E-05	5.53E-06
BA135M	4.11E-21	5.23E-22
CS136	8.01E-05	8.85E-05
CU 64	9.92E-51	9.47E-52
CO 60	8.04E-01	9.56E-01
ND147	4.04E+01	3.50E+00
PM147	2.87E+02	1.65E-02
PM149	1.34E-09	7.29E-12
PM151	2.68E-22	5.52E-23

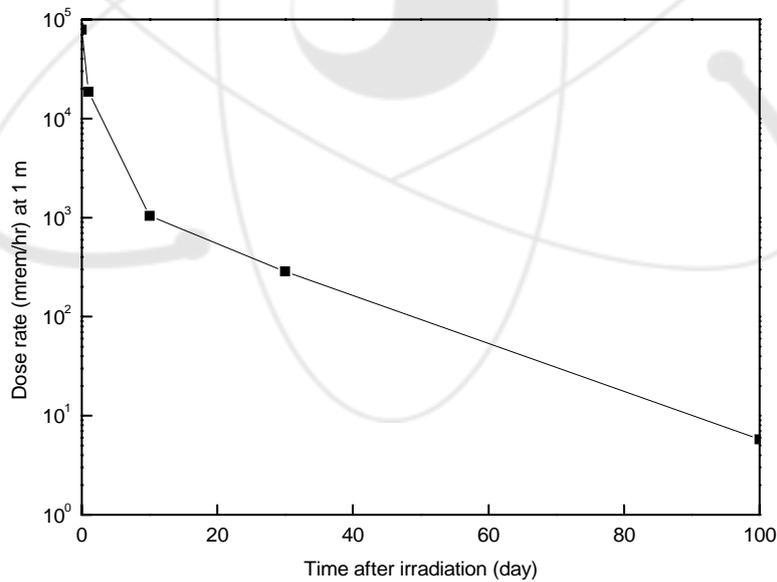


그림 27. 시간에 따른 방사선 선량률 변화 (대상재료: $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$)

나. $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

표 3. 중성자조사 100일 경과 후 방사화된 SmBaCuO (1g)의 방사능 분석표

Isotope	activity (mCi)	dose rate (mrem/hr)
BA133M	3.94E+00	5.39E-01
BA133	3.94E+00	7.44E-01
CS132	1.70E-05	5.49E-06
BA135M	4.07E-21	5.19E-22
CS136	7.94E-05	8.78E-05
CU 64	9.83E-51	9.39E-52
CO 60	7.98E-01	9.48E-01
SM153	2.96E-09	1.51E-10

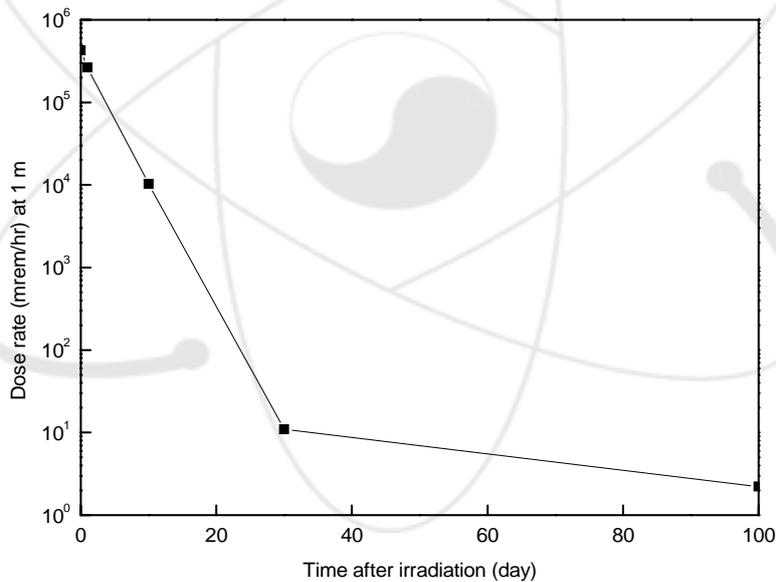


그림 28. 시간에 따른 방사선 선량률 변화 (대상재료: $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$)

다. $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

표 4. 중성자조사 100일 경과 후 방사화된 LaBaCuO (1g)의 방사능 분석표

Isotope	activity (mCi)	dose rate (mrem/hr)
BA133M	4.00E+00	5.48E-01
BA133	4.00E+00	7.56E-01
CS132	1.72E-05	5.57E-06
BA135M	4.14E-21	5.27E-22
CS136	8.07E-05	8.92E-05
CU 64	9.99E-51	9.54E-52
CO 60	8.10E-01	9.63E-01
LA140	2.00E-12	2.32E-12

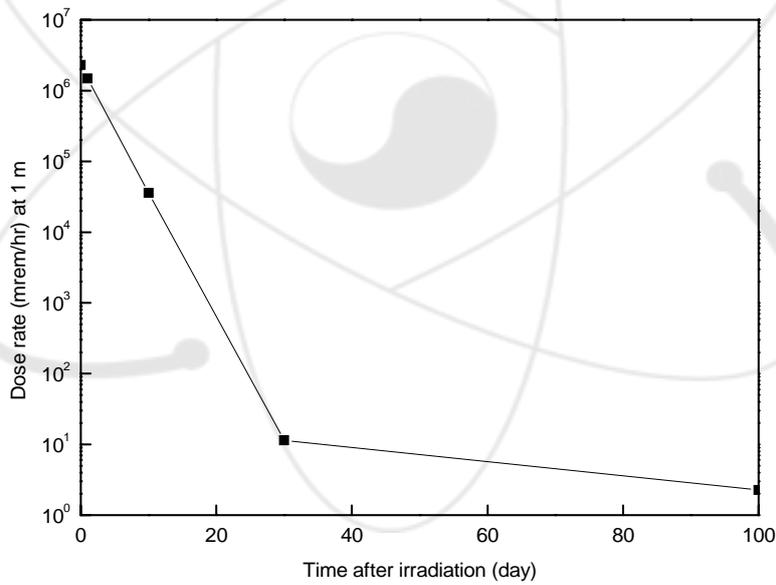


그림 29. 시간에 따른 방사선 선량을 변화 (대상재료: $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$)

라. $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

표 5. 중성자조사 100일 경과 후 방사화된 HoBaCuO (1g)의 방사능 분석표

Isotope	activity (mCi)	dose rate (mrem/hr)
BA133M	3.86E+00	5.29E-01
BA133	3.86E+00	7.30E-01
CS132	1.66E-05	5.38E-06
BA135M	3.99E-21	5.09E-22
CS136	7.79E-05	8.61E-05
CU 64	9.64E-51	9.21E-52
CO 60	7.82E-01	9.30E-01
HO166M	1.37E+05	9.40E+04

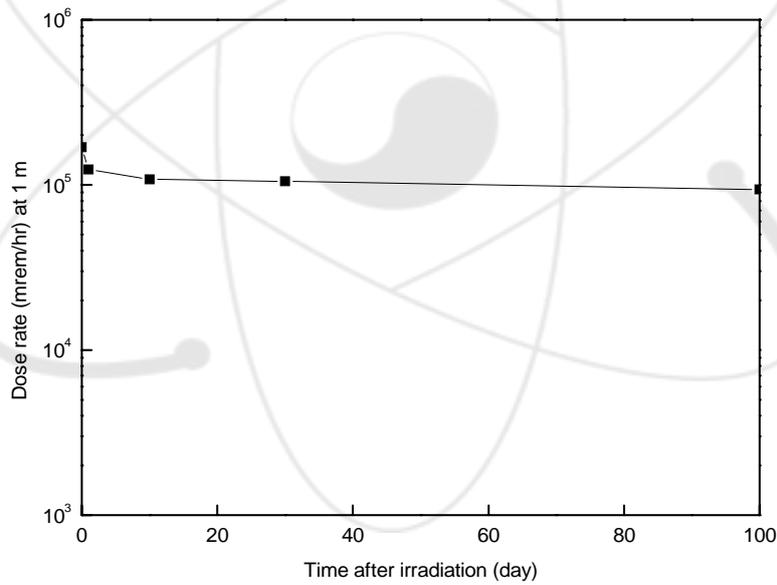


그림 30. 시간에 따른 방사선 선량률 변화 (대상재료: $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$)

마. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

Yttrium 원소의 핵적 특성이 NAC 코드에 포함되어 있지 않아서 YBaCuO 의 방사화 분석을 하는데 제한적이다. 따라서 Y의 핵적 특성을 자료를 통하여 입수하여 Y의 방사화 농도를 계략적으로 계산하였다. 자연계 존재하는 Y은 대부분 Y-89 동위원소로 이루어져 있으며, Y-89는 (n,γ) 반응에 의하여 Y-90으로 방사화 된다. 불안정한 Y-90은 isomeric transition (IT)에 의하여 β 입자와 동시에 γ 를 방출하는데 방출 γ 의 에너지는 682 keV이고 반감기는 3.19 hr이다. Y-89의 중성자 단면적은 에너지의 함수인데 본 계산에서는 epithermal 에너지에 해당하는 0.868 b 값을 사용하여 방사능을 계산하였다. 아래 표는 Y-89의 방사화량을 계산하는데 이용한 수치이다.

ϕ_n (/cm ² s)	$\sigma_{n,\gamma}$ (barn)	$T_{1/2}$ (hr)	M	ρ (g/cm ³)
3.927E+14	0.868	3.19	88.906	5.51

1 gram의 Y이 1 주일간(t_{irr}) 중성자 조사된 후 t_{cool} 시간 경과 후 그 방사능 농도의 변화는 다음과 같이 표현할 수 있다.[17]

$$R = \phi_n \sigma_{n,\gamma} \frac{\rho}{M} (1 - e^{-\lambda t_{\text{irr}}}) e^{-\lambda t_{\text{cool}}}$$

방사화된 Y-90의 방사능 세기를 근사적으로 평가해 보았는데, 반감기가 짧기 때문에 단기간에 소멸된다. 그림 31은 Y-90의 activity 변화를 시간의 함수로 보여준다.

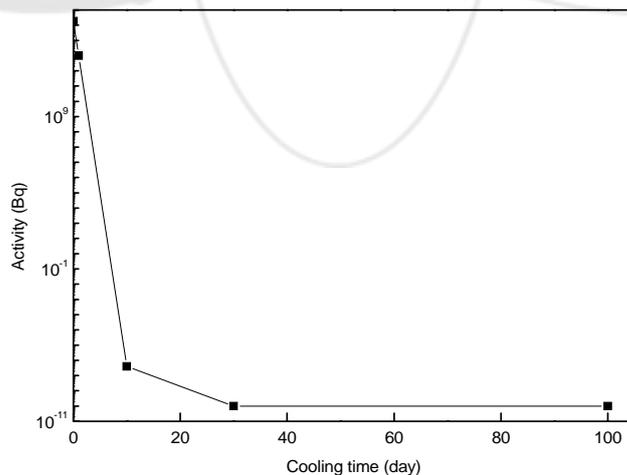


그림 31. Y-90의 방사능 세기 변화

초전도재료 $YBa_2Cu_3O_x$ 의 방사능 분석표 및 세기변화는 Yttrium 성분을 제외하고 코드계산을 실시하였다. 그 계산 결과는 표 6과 그림 32에 나타나 있다.

표 6. 중성자조사 100일 경과 후 방사화된 $YBaCuO$ (1g)의 방사능 분석표

Isotope	activity (mCi)	dose rate (mrem/hr)
BA133M	4.28E+00	5.86E-01
BA133	4.28E+00	8.09E-01
CS132	1.84E-05	5.96E-06
BA135M	4.42E-21	5.64E-22
CS136	8.63E-05	9.54E-05
CU 64	1.09E-50	1.04E-51
CO 60	8.83E-01	1.05E+00

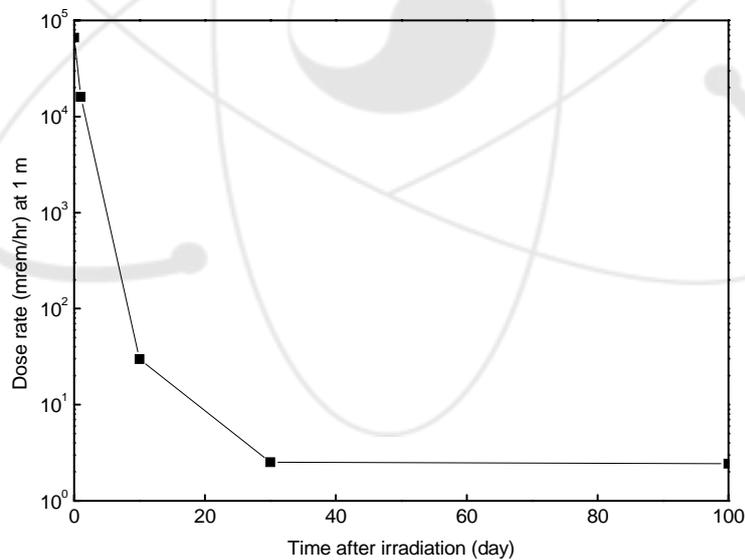


그림 32. 시간에 따른 방사선 선량률 변화 (대상재료: $YBa_2Cu_3O_x$)

3. 금속 기판 (metal substrate) 방사화

초전도는 벌크체 뿐만 아니라 선재 (wire)로의 응용 연구가 세계적으로 활발히 진행중에 있다. 선재 응용에 있어서 금속 기판 재료로서 Ni 합금 (Ni-W, Ni-Cu-W 등)이 일반적으로 알려져 있다. 동일한 중성자 조사 조건하에서 4 종류의 금속 기판들 (Ni, Cr, Cu, W)에 대한 방사화 정도를 NAC 코드를 이용하여 평가해 보았다.

표 7. 중성자조사 100일 경과 후 방사화된 금속 (1g)의 방사능 분석표

base metal	Isotope	activity (mCi)	dose rate (mrem/hr)	total dose rate (mrem/hr)
Cr	CR 51	3.25E+04	5.97E+02	5.97E+02
Ni	CO 58M	1.20E-76	1.43E-78	2.67E+03
	CO 58	6.63E+03	2.59E+03	
	CO 57	1.09E+03	7.09E+01	
	NI 57	7.29E-19	5.07E-19	
	CO 60	8.66E+00	1.03E+01	
	FE 59	3.06E-01	1.73E-01	
Cu	CU 64	3.75E-50	3.59E-51	3.62E+00
	CO 60	3.04E+00	3.62E+00	
W	W 185	2.06E+04	1.32E+02	1.32E+02
	W 187	5.99E-24	1.20E-24	

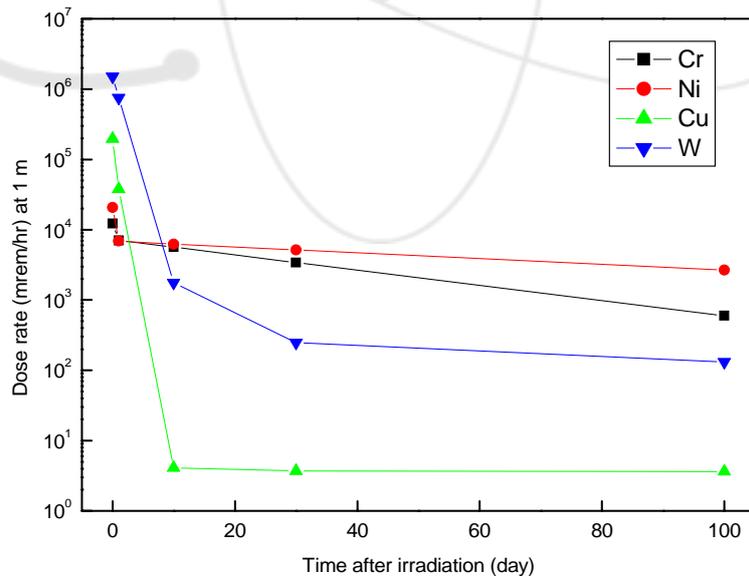


그림 33. 시간에 따른 방사선 선량률 변화 (base metal)

제 4 절. 결론

5 종의 초전도 재료에 대한 중성자 방사화 평가를 실시하였다. 초전도 재료 내에 균일한 분포의 pinning center를 형성하기 위하여 중성자 조사를 할 경우 수반되는 유도 방사선 양을 정량화 하였다. 그림 34에 보는 바와 같이 Holmium을 포함하는 초전도 재료는 방사화된 Ho-166M가 오랜 시간 동안 방사화 상태를 유지하므로 응용하기에 적합하지 않을 것으로 예상되며 그 외의 초전도체는 상대적으로 낮은 방사화 상태를 보여주어 실제 응용이 가능하리라 예측된다.

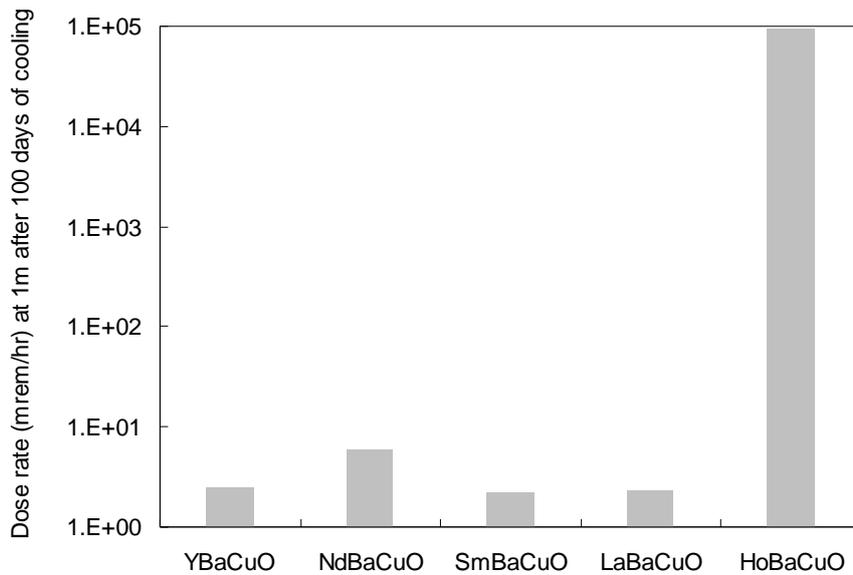


그림 34. 5종의 초전도재료에서 방출되는 방사선량률
(조사시간 = 1 주일, 냉각시간 = 100 일)

참고문헌

- [1] M. Haruta, T. Fujiyoshi, T. Sueyoshi, K. Miyahara, T. Ikegami, K. Ebihara, R. Miyagawa, N. Ishikawa, S. Awaji, k. Watanabe, "Influence of columnar defects on pinning parameters in high- T_c superconductors", *Physica C* vol. 412-414, pp. 511-514, 2004.
- [2] D. Behera, T. Mohanty, S.K. Dash, T. Banerjee, D. Kanjilal, N.C. Mishra, "Effect of secondary electrons from latent tracks created in YBCO by swift heavy ion irradiation", *Radiation measurement* vol. 36, pp. 125-129, 2003.
- [3] M. Terasawa, N. Takezawa, K. Fukusima, T. Mitamura, X. Fan, H. Tsubakino, T. Kohara, K. Ueda, Y. Awaya, T. Kambara, M. Matsuda, G. Tatara, "Flux pinning and flux creep in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ with splayed columnar defects", *Physica C* vol. 296, pp. 57-64, 1998.
- [4] J. Albrecht, S. Leonhardt, H.-U. Habermeier, S. Bruck, R. Spolenak, H. Kronmüller, "Enhanced flux line pinning by substrate induced defects in YBCO thin films", *Physica C* vol. 404, pp. 18-21, 2004.
- [5] H. Sato, N. Ishikawa, A. Iwase, Y. Chimi, T. Hashimoto, O. Michikami, "Structural change by high-energy ion irradiation and post-annealing in $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ", *Physica C* vol. 378-381, pp. 527-530, 2002.
- [6] A. Iwase, N. Ishikawa, Y. Chimi, K. Tsuru, H. Wakana, O. Michikami, T. Kambara, "High energy heavy ion irradiation damage in oxide superconductor $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* vol. 146, pp. 557-564, 1998.
- [7] M. K. Marhas, K. Balakrishnan, P. Saravanan, V. Ganesan, T. Srinivasan, D. Kanjilal, G.K. Mehta, "Radiation induced modifications on microstructure and related properties of high temperature superconductor YBCO", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* vol. 156, pp. 21-29, 1999.
- [8] R. Vlastou, E.N. Gazis, C.T. Papadopoulos, E. Liarocapis, D. Palles, N. Poulakis, S. Kossionides, M. Kokkoris, G. Kaliabakos, W. Assmann, P. Berbeich, "Radiation damage of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ superconductors", *Nucl. Instru. & Methods in Physics Res. B* 136-138, pp. 1286-1290, 1998.

- [9] Tamalika Banerjee, Ravi Kumar, D. Kanjilal and S. Ramasamy, "Fluctuation induced conductivity studies of 100 MeV oxygen ion irradiated Pb doped Bi-2223 superconductors", *Physica C: Superconductivity*, Vol 341-344, pp. 1185-1186, 2000.
- [10] S. Hishita, H. Haneda, S. S. Kim and J. H. Moon, "Recrystallization of ion-beam amorphized BSCCO thin films", *Nucl. Instru. & Methods in Physics Res. B* 206, pp. 171-174, 2003.
- [11] "Ch. 12. Flux pinning III in Melt processed high-temperature superconductors", Ed, by M. Murakami, 1992.
- [12] Ugur Topal, Lev Dorosinskii and Huseyin Sozeri, "Effect of neutron irradiation on pinning in SmBaCuO and YBaCuO superconductors", *Physica C: Superconductivity*, Vol 407, Issues 1-2, pp. 49-54, 2004.
- [13] T. Shitamichia, M. Nakanoa, T. Terai, M. Yamawakia and T. Hoshiya, "Activation of high-Tc superconductors due to neutron irradiation", *Physica C: Superconductivity*, Vol 392-396, part 1, pp. 254-258, 2003.
- [14] Ugur Topal, Lev Dorosinskiia, Husnu Ozkan and Hasbi Yavuz, "Effect of thermal neutron irradiation in boron-doped melt-textured YBCO superconductors", *Physica C: Superconductivity*, Vol 388-389, pp. 401-402, 2003.
- [15] Wu Ming Chena, S. S. Jiang, Y. C. Guo, J. R. Jin and S. X. Dou, "Effects of low-energy neutron irradiation on Bi-based superconductors", *Physica C: Superconductivity*, Vol 299, pp. 77-82, 1998.
- [16] NAC (Neutron Activation Analysis and Product Isotope Inventory Code System) Code Package CCC-164, Radiation Safety Information Computational Center, Oak Ridge, TN, USA.
- [17] G.R. Choppin, J. Rydberg, *Nuclear Chemistry Theory and Applications*, Pergamon Press, 1980.

서 지 정 보 양 식

서 지 정 보 양 식							
수행기관보고서번호		위탁기관보고서번호		표준보고서번호		INIS 주제코드	
KAERI/AR-744/2006							
제목 / 부제		중성자 및 이온 조사에 의한 초전도 재료의 물성 향상					
연구책임자 및 부서명 (AR,TR 등의 경우 주저자)		김 찬 중, 원자력나노소재응용Lab.					
연구자 및 부서명		전 병 혁, 원자력나노소재응용Lab. 정 충 환, 원자력재료기술개발부 권 준 현, 원자력재료기술개발부					
출 판 지	대전	발행기관	한국원자력연구소	발행년	2006. 03.		
페 이 지	37 p.	도 표	있음(○), 없음()	크 기	21×29 Cm.		
참고사항							
공개여부	공개(○), 비공개()			보고서종류	기술현황분석보고서		
비밀여부	대외비(), — 급비밀						
연구위탁기관				계약번호			
초록 (15-20줄내외)		<p>1986년 산화물 고온 초전도체가 발견된 이후 벌크체에 대한 많은 연구가 이루어져 왔으며 현재는 그 응용 분야를 모색하는데 많은 노력이 수행되고 있다. 그러한 응용을 위해서는 초전도 재료의 기계적 성질 뿐만 아니라 전기적 임계특성의 향상이 무엇보다 중요하다. 임계특성의 향상을 위해서는 초전도의 특성상 플럭스 피닝 센터를 내부에 형성시키는 것이 필요하며 이를 위해서는 나노크기의 결함을 생성시켜야만 한다. 이러한 결함 생성은 조사 (irradiation)를 통하여 효과적으로 이를 수 있으며 원자력 연구소가 보유하고 있는 연구용 원자로 하나로의 중성자를 이용하면 그 효과를 극대화 할 수 있다. 대부분의 재료는 조사빔을 맞으면 모든 물성이 나빠지지만 특이하게도 초전도체에 있어서는 오히려 임계특성이 크게 향상되는 효과가 있다. 본 보고서에서는 이러한 중성자 및 (중)이온 조사에 의한 특성 향상에 대한 기존 문헌 조사를 통하여 결과를 정리하였으며 실제 하나로 중성자속 내에서의 초전도체의 방사화 특성을 평가하였다.</p>					
주제명키워드 (10단어내외)		초전도체, 중성자 조사, (중)이온 조사, YBCO, 임계전류밀도, 나노크기 결함, 플럭스 피닝 센터, 선재					

BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET

Performing Org. Report No.		Sponsoring Org. Report No.		Standard Report No.	INIS Subject Code
KAERI/AR-744/2006					
Title / Subtitle		Property improvement of superconductor materials by neutron and ion irradiation			
Project Manager and Department (or Main Author)		Chan-Joong Kim, Nuclear nanomaterials development lab.			
Researcher and Department		Byung-Hyuk Jun, Nuclear nanomaterials development lab. Choong-Hwan Jung, Nuclear materials development dept. Jun Hyun Kwon, Nuclear materials development dept.			
Publication Place	Deajeon	Publisher	KAERI	Publication Date	2006. 03.
Page	37 p.	Ill. & Tab.	Yes(○), No ()	Size	21×29 Cm.
Note					
Open	Open(○), Closed()		Report Type	State of the Art Report	
Classified	Restricted(), ___ Class Document				
Sponsoring Org.			Contract No.		
Abstract (15-20 Lines)		<p>Since the high-temperature superconductor of oxide type was founded in 1986, many researches and efforts have been performed for finding its application field. First of all, 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. The nano-size defect can be effectively formed by using neutron irradiation of HANARO in KAERI. All properties of most of materials after irradiation become bad. On the contrary, the critical current property of the superconductor is largely improved after irradiation. In this report, the literature survey on the neutron and (heavy) ion irradiation of the superconductor was summarized, and the emission property of superconductor was evaluated using neutron flux in HANARO.</p>			
Subject Keywords (About 10 words)		<p>Superconductor, neutron irradiation, (heavy) ion irradiation, YBCO, critical current density, nano-size defect, flux pinning center, coated conductor</p>			