



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년06월02일
(11) 등록번호 10-2404607
(24) 등록일자 2022년05월27일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 49/00 (2006.01) C01B 17/20 (2006.01)
H01F 1/047 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C01G 49/009 (2013.01)
C01B 17/20 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-0092373
(22) 출원일자 2020년07월24일
심사청구일자 2020년07월24일
- (65) 공개번호 10-2021-0062550
(43) 공개일자 2021년05월31일
- (30) 우선권주장
1020190150870 2019년11월21일 대한민국(KR)
- (56) 선행기술조사문헌
JOURNAL OF NON-OXIDE GLASSES VOL.9 NO.2 2017
P.55-63
Results in Physics 8 (2018) 903-907
Materials Letters 167 (2016) 128-130
- (73) 특허권자
주식회사 퀀텀에너지연구소
서울특별시 성동구 아차산로11길 27, 701호 (성수동2가, 윈스타워)
- (72) 발명자
이석배
서울특별시 송파구 송이로23길 46-24, 202호 (가락동)
김지훈
서울특별시 도봉구 노해로66길 21, 108동 1803호 (창동, 삼성아파트)
- (74) 대리인
지정훈

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 강민구

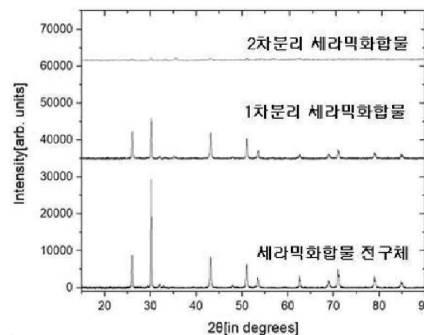
(54) 발명의 명칭 초전도체를 포함하는 저저항 세라믹화합물의 제조방법 및 그 화합물

(57) 요약

본 발명은 초전도체를 포함하는 저저항 세라믹화합물의 제조방법 및 그 화합물을 개시한다.

본 발명에 따르는 초전도체를 포함하는 저저항 세라믹화합물의 제조방법 및 그 화합물은 아래 화학식 1에 의한 원소들을 진공상태로 밀봉하여 가열하여 세라믹전구체를 합성하는 단계(S1)와, 상기 세라믹전구체의 결정질 부분을 제거하여 세라믹화합물을 수득하는 단계(S2)를 포함하는 것을 특징으로 하는데(<화학식 1> $M_a(Cu_{1-x}Fe_x)_{1-a}(Ch)_b(D)_c$ (M: 전이금속(Mn, Cr, V, 또는 Fe), 전형원소(Pb, Sn, Hg), 란타넘(Y, 또는 La), 또는 이들의 조합이고, Ch(chalcogen, 칼코젠 원소) : O, S, Se, Te, Po, 또는 이들의 조합이며, D : P, As, Sb, Bi 또는 이들의 조합이며, a : 0.1~0.9 이고, x : 0~0.4 이며, b : 1~3 이고, c : 0~0.5 임)), 이에 의할 때 초전도체를 포함하여 기존 비저항보다 훨씬 더 낮은 비저항 특성을 발휘할 수 있는 효과가 있다.

대표도



(52) CPC특허분류

H01F 1/047 (2013.01)

C01P 2002/04 (2013.01)

명세서

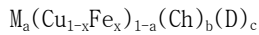
청구범위

청구항 1

아래 화학식 1에 의한 원소들을 진공상태로 밀봉하여 가열하여 세라믹전구체를 합성하는 단계(S1);

상기 세라믹전구체의 결정질 부분을 제거하여 세라믹화합물을 수득하는 단계(S2);를 포함하는 것을 특징으로 하는 초전도체를 포함하는 저저항 세라믹화합물의 제조방법:

<화학식 1>



(M: 전이금속(Mn, Cr, V, 또는 Fe), 전형원소(Pb, Sn, Hg), 란탄계(Y, 또는 La), 또는 이들의 조합이고,

Ch(chalcogen, 칼코젠 원소) : O, S, Se, Te, Po, 또는 이들의 조합이며,

D : P, As, Sb, Bi 또는 이들의 조합이며,

a : 0.1~0.9 이고,

x : 0~0.4 이며,

b : 1~3 이고,

c : 0~0.5 임)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 세라믹전구체는 결정질과 비정질을 포함하는 것을 특징으로 하는 초전도체를 포함하는 저저항 세라믹화합물의 제조방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 결정질은 반자성이나 약 상자성(diamagnetic or weak paramagnetic)을 띠는 것을 특징으로 하는 초전도체를 포함하는 저저항 세라믹화합물의 제조방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 결정질은 징크-블랜드 구조 또는 암염 구조에 징크-블랜드구조가 겹쳐진 하프-호이슬러 또는 호이슬러 구조인 것을 특징으로 하는 초전도체를 포함하는 저저항 세라믹화합물의 제조방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 징크-블랜드, 하프-호이슬러 또는 호이슬러 구조의 중심원소는 화학식 1에서 M 또는 D인 것을 특징으로 하는 초전도체를 포함하는 저저항 세라믹화합물의 제조방법.

청구항 6

제 2 항에 있어서

상기 비정질은 강자성 특성(ferromagnetic)을 갖는 것을 특징으로 하는 초전도체를 포함하는 저저항 세라믹화합물의 제조방법.

청구항 7

제 2 항에 있어서,

상기 비정질의 함량은 자력으로 분리한 상태에서 20 내지 100 wt%인 것을 특징으로 하는 초전도체를 포함하는 저저항 세라믹화합물의 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 S2단계에서 비정질 물질을 자력으로 분리하는 것을 특징으로 하는 초전도체를 포함하는 저저항 세라믹화합물의 제조방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 분리는 전구체를 분쇄하여 분말도를 높여가며 복수회 수행하는 것을 특징으로 하는 초전도체를 포함하는 저저항 세라믹화합물의 제조방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 S1단계의 가열 온도는 550 내지 1100℃인 것을 특징으로 하는 초전도체를 포함하는 저저항 세라믹화합물의 제조방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 S1단계의 가열 시간은 10 내지 100시간인 것을 특징으로 하는 초전도체를 포함하는 저저항 세라믹화합물의 제조방법.

청구항 12

제 1 내지 11 항 중 어느 한 항의 제조방법에 의하여 제조되는 것을 특징으로 하는 초전도체를 포함하는 저저항 세라믹화합물.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 초전도체를 포함하는 저저항 세라믹화합물의 제조방법 및 그 화합물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 초전도체를 포함하여 기존 비저항보다 훨씬 더 낮은 비저항 특성을 발휘할 수 있는 초전도체를 포함하는 저저항 세라믹화합물의 제조방법 및 그 화합물에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 현대는 전기, 전자의 시대로 불리울 만큼 전자를 다루는 기술에 있어서는 엄청난 진보를 거듭해 왔다. 그 근원적인 측면은 물론 발전, 송전, 배전에 기반한 전력의 충분한 전력의 공급에 있으며, 전력을 저장 할 수 있는 매체인 일차전지, 이차전지 및 무선 전력 송수신의 기술에 까지 발전 하여 현대의 엄청난 발전을 이루어내는 원동력이 되었다.

[0004] 그러나 최근 대두된 환경, 에너지의 문제들에 대한 대안 마련과 반도체의 고집적화/ 고밀도화의 문제로 나타나는 효율저하의 문제 등을 해결하는 문제들은 근원적으로 기존의 구리, 금과 같은 저저항 물질의 사용으로 해결해 오던 방식을 새로이 대체/해결 할 물질을 찾아내어야 한다는 데에까지 이르렀다.

[0005] 그에 대한 접근으로 관심을 끌었던 분야가 고온 초전도 분야 이며, 이는 1986년, 베드노르츠(Bednorz) 및 물러(Muller)는, 이전에 달성된 것들에 비해 현저히 더 높은 임계 온도 (T_c)를 갖는 초전도성 물질의 새로운 부류를 발표하면서 고체 물리학 커뮤니티를 놀라게 하였다 [Bednorz, et al, ZPhys B 64, 189 (1986)] 이들 물질은 완충제 양이온에 의해 분리된 산화구리 층으로 이루어진 세라믹이다. 베드노르츠 및 물러의 원래의 화합물 (LBCO)에서, 완충제 양이온은 란타넘 및 바륨이다 이들의 작업에 의해 고무받고 압력 하에 그 자체의 임계 온도 측정을 동기화 하여, 폴 추(Paul Chu)는, 완충 이온이 이트륨 및 바륨인 유사한 물질을 합성하였다 이 물질은 YBCO이며, 액체 질소의 비점 (77K) 초과의 T_c 를 갖는 최초의 초전도체이다 [Wu, et al, Phys Rev Lett 58, 908

(1987)]

- [0006] 그와 더불어 지금까지 보고된 최고의 임계 온도는, 155GPa의 압력에서 황화수소가 나타내는 203.5K으로 [Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system. Nature 525, 73 (2015).] 세라믹의 한계인 깨짐성이나 부서짐등과 같은 한계를 극복하고 저저항의 특성을 상용화하여 사용하기에는 아직 기술 개발의 여지가 많다.
- [0007] 한편 태양광 소자등과 같은 물질에 들어가는 원재료들은 UV 투과성과 함께 저저항의 특성을 함께 갖고 있어야 하는 특성이 있어 다종의 세라믹 재질 중 여러 조합의 원소들을 확인 해오고 있다. 이러한 소자들 역시 저저항의 특성이 에너지 효율을 증대 시키는데 매우 중요한 역할을 하게되며, 재료의 저저항성은 매우 중요한 테마 중의 하나이다.
- [0008] 특히, 칼코젠 원소와 금속으로 이루어진 물질 중, 많은 물질들이 음이온과 양이온이 8면체를 이루도록 규칙적으로 배열된 암염(rock-salt) 구조를 형성하는데, 이들 중 대부분이 전형적인 좁은 밴드갭을 가진 반도체 물질(narrow band gap semiconductor)로서, 광전자학(optoelectronics) 분야에서 많이 연구되고 있다.
- [0009] 여기서 이 물질들의 비저항(resistivity)은 중요한 요소이며, 여러 가지 구성원소(substituent)나 첨가물(dopant)을 사용하여 비저항을 낮추기 위한 연구가 많이 진행되었으나 한계가 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명이 해결하고자 하는 첫번째 기술적 과제는 초전도체를 포함하여 기존 비저항보다 훨씬 더 낮은 비저항 특성을 발휘할 수 있는 저저항 세라믹화합물의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0012] 또한 본 발명이 해결하고자 하는 두번째 기술적 과제는 초전도체를 포함하여 기존 비저항보다 훨씬 더 낮은 비저항 특성을 발휘할 수 있는 저저항 세라믹화합물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명은 상술한 첫번째 기술적 과제를 해결하기 위하여, 아래 화학식 1에 의한 원소들을 진공상태로 밀봉하여 가열하여 세라믹전구체를 합성하는 단계(S1)와, 상기 세라믹전구체의 결정질 부분을 제거하여 세라믹화합물을 수득하는 단계(S2)를 포함하는 것을 특징으로 하는 초전도체를 포함하는 저저항 세라믹화합물의 제조방법을 제공한다.
- [0015] <화학식 1>
- [0016] $M_a(Cu_{1-x}Fe_x)_{1-a}(Ch)_b(D)_c$
- [0017] (M: 전이금속(Mn, Cr, V, 또는 Fe), 전형원소(Pb, Sn, Hg), 란타게(Y, 또는 La), 또는 이들의 조합이고,
- [0018] Ch(chalcogen, 칼코젠 원소) : O, S, Se, Te, Po, 또는 이들의 조합이며,
- [0019] D : P, As, Sb, Bi 또는 이들의 조합이며,
- [0020] a : 0.1~0.9 이고,
- [0021] x : 0~0.4 이며,
- [0022] b : 1~3 이고,
- [0023] c : 0~0.5 임)
- [0024] 본 발명의 실시예에 의하면, 상기 세라믹전구체는 결정질과 비정질을 포함하는 것일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 결정질은 반자성이나 약 상자성(diamagnetic or weak paramagnetic)을 띠는 것일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 결정질은 징크-블랜드(Zinc-Blende, ZB) 구조 또는 암염(Rock-salt, R S)구조에 징크-블랜드 구조가 겹쳐진 하프-호이스러(Half-Heusler, HH) 또는 호이스러(Heusler, HR) 구조인 것일 수 있다.

- [0027] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 징크-블랜드 또는 하프-호이슬러 또는 호이슬러 구조의 중심원소는 화학식 1에서 M 또는 D인 것일 수 있다.
- [0028] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 비정질은 강자성 특성(ferromagnetic)을 갖는 것일 수 있다.
- [0029] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 비정질의 함량은 자력으로 분리 한 특성에 의해 20 ~ 100wt%인 것일 수 있다.
- [0030] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 S2단계에서 비정질 물질의 함량을 20 내지 100 중량%인 것을 자력으로 분리하는 것일 수 있다.
- [0031] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 분리는 전구체를 분쇄하여 분말도를 높여가며 복수회 수행하는 것일 수 있다.
- [0032] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 S1단계의 가열 온도는 550 내지 1100℃인 것일 수 있다.
- [0033] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 S1단계의 가열 시간은 10 내지 100시간인 것일 수 있다.
- [0034] 한편, 본 발명은 상술한 제조방법에 의하여 제조되는 것을 특징으로 하는 저저항 세라믹화합물을 제공한다.
- [0035] 또 한편, 본 발명은 하기 화학식 1에 의한 조성을 갖는 초전도체를 포함하는 저저항 세라믹화합물을 제공한다.
- [0036] <화학식 1>
- [0037] $M_a(Cu_{1-x}Fe_x)_{1-a}(Ch)_b(D)_c$
- [0038] (M: 전이금속(Mn, Cr, V, 또는 Fe), 전형원소(Pb, Sn, Hg), 란탄계(Y, 또는 La), 또는 이들의 조합이고,
- [0039] Ch(chalcogen, 칼코젠 원소) : O, S, Se, Te, Po, 또는 이들의 조합이며,
- [0040] D : P, As, Sb, Bi 또는 이들의 조합이며,
- [0041] a : 0.1~0.9 이고,
- [0042] x : 0~0.4 이며,
- [0043] b : 1~3 이고,
- [0044] c : 0~0.5 임)
- [0045] 본 발명의 실시예에 의하면, 상기 세라믹전구체는 결정질과 비정질을 포함하는 것일 수 있다.
- [0046] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 결정질은 반자성이나 약 상자성(diamagnetic or weak paramagnetic)을 띠는 것일 수 있다.
- [0047] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 결정질은 징크-블랜드 구조 또는 암염 구조에 징크-블랜드 구조가 겹쳐진 하프-호이슬러(Half-Heusler, HH) 또는 호이슬러(Heusler, HR) 구조인 것일 수 있다.
- [0048] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 징크-블랜드, 하프-호이슬러 또는 호이슬러 구조의 중심원소는 화학식 1에서 M 또는 D인 것일 수 있다.
- [0049] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 비정질은 강자성 특성(ferromagnetic)을 갖는 것일 수 있다.
- [0050] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 비정질의 함량은 자력으로 분리 한 특성에 의해 20 ~ 100 wt%인 것일 수 있다.
- [0051] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 비정질을 자력으로 분리한 것일 수 있다.
- [0052] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 분리는 세라믹화합물의 분말도를 높여가며 복수회 수행한 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0054] 본 발명에 따르는 세라믹화합물에 의하면, 초전도체를 포함하므로 기존 비저항보다 훨씬 더 낮은 비저항 특성을 발휘할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0056]

도 1은 본 발명에 따르는 세라믹화합물의 결정구조를 입체적으로 보여주는 그림이고,

도 2는 본 발명에 따르는 세라믹화합물 전구체의 XRD그래프(a)와 암염(RS) 구조의 납설파이드의 금속 치환된 재료의 시뮬레이션 XRD(metal-substituted PbS의 XRD simulation) 그래프(b)와 비교하기 위하여 하나의 그래프에 표시한 것(c)이며,

도 3은 본 발명에 따르는 세라믹화합물 전구체에서 결정질 부분을 순차적으로 제거하며 측정한 XRD그래프로서 (a) 세라믹화합물전구체, (b) 실시예에 의해 1차분리한 세라믹화합물, (c) 실시예에 의해 2차분리한 세라믹화합물의 그래프이고,

도 4는 본 발명에 따르는 PbS에 대한 XRD 시뮬레이션 결과 그래프로서, (a) 납설파이드(PbS)의 완전 결정체 구조이고, (b) 황 - 결함(S - defect)이며, (c)PbS_{0.5}인 경우의 그래프이며,

도 5는 본 발명의 주된 피크 3개에 대한 2 θ 와 밀러 인덱스(Miller Index)값이고,

도 6은 본 발명에 따르는 세라믹화합물의 결정질 구조로서 4a: S, 4b: Pb, 4c: Cu이 치환된 구조이며, (a) 암염(RS) 구조, (b) 징크-블랜드(ZB) 구조, (c) 하프-호이스러 구조(HH)를 보여주는 도면이며,

도 7은 본 발명의 실시예에 따르는 시료의 I-V 그래프인데, 일반적인 초전도체는 I-V 그래프에서 평편한 구간(전류 증감에 따른 일정한 전압 구간)이 존재하는, 초전도체와 비초전도체와의 혼합물에서 초전도체의 함량이 적으면 평편한 구간이 관찰되지 아니한 경우를 나타내고(감지할 수 있는 초전도체의 함유량 한계치(limit) : MAMMA는 $>10^{-9}$ V%, 자화율은 $>10^{-2}$ V%, I-V는 drop(전압)만 관찰시 >20 V%, zero 저항 관찰시 >40 V% 부피%의 한계치는 다음 논문을 참고함, Search for Superconductivity in Micrometeorites, Nature(Sci. Rep.) 4, 7333 (2014), Electrical Transport and Lowered Percolation Threshold in YBa₂Cu₃O_{7- δ} -Nano-YBa₂ZrO_{5.5} Composites, Inter. J. Supercond., 768714 (2014), SmBa₂NbO₆ Nanopowders, an Effective Percolation Network Medium for YBCO Superconductors, ADV MATER SCI ENG, 578434 (2013), Electrical transport and superconductivity in Au-YBa₂Cu₃O₇ percolation system, Phys. Rev. B38, 776(1988)),

도 8은 본 발명의 실시예에 따르는 시료의 초전도체를 나타내는 자화율 데이터 패턴을 보여주며,

도 9는 통상적인 초전도체가 가지는 MAMMA의 패턴을 보여주는 그래프로서, 시료의 MAMMA 데이터로서, 증가후 감소(a), 증가->감소->증가->감소(b), 감소 후 증가(c), 감소(d)이고,

도 10은 본 발명의 실시예에 따르는 시료의 상온 부근에서 MAMMA 데이터를 표준화 한 그래프로서, peak로 표시된 점이 실제 데이터이며, 일반적으로 분광학에서 peak 모양의 데이터 값을 얻게 되면, 그것의 정확한 그래프 모양(profile)을 보기 위하여 적절하게 프로파일화(fitting)하는데, 이때 사용하는 프로파일화 기능(fitting function)이 가우시안(gaussian)과 로렌츠(lorentzian)가 있으며, 가우시안은 좌우대칭의 peak 모양에 사용하며, 로렌츠는 비대칭 모양에 사용하게 되는데, 일반적으로, 분광학에서는 여러 가지 이유로 인해 peak이 대칭보다는 약간이라도 비대칭으로 나오게 되므로, lorentzian function하여 프로파일링한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0057]

이하 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0058]

다만, 본 발명에서 사용되는 기술적 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아님을 유의해야 한다.

[0059]

또한, 본 발명에서 사용되는 기술적 용어는 본 발명에서 특별히 다른 의미로 정의되지 않는 한, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 의미로 해석되어야 하며, 과도하게 포괄적인 의미로 해석되거나, 과도하게 축소된 의미로 해석되지 않아야 하며, 본 발명에서 사용되는 기술적인 용어가 본 발명의 사상을 정확하게 표현하지 못하는 잘못된 기술적 용어일 때에는, 당업자가 올바르게 이해할 수 있는 기술적 용어로 대체되어 이해되어야 할 것이며, 본 발명에서 사용되는 일반적인 용어는 사전에 정의되어 있는 바에 따라, 또는 전후 문맥상에 따라 해석되어야 하며, 과도하게 축소된 의미로 해석되지 않아야 하고, 본 발명에서 사용되는 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한 복수의 표현을 포함하며, 본 발명에서, "구성된다" 또는 "포함한다" 등의 용어는 발명에 기재된 여러 구성 요소들, 또는 여러 단계를 반드시 모두 포함하는 것으로 해석되지 않아야 하고, 그 중 일부 구성 요소들 또는 일부 단계들은 포함되지 않을 수도 있고, 또는 추가적인 구성 요소 또는 단계들을 더 포함할 수 있는 것으로 해석되어야 하며, 본 발명을 설명함에 있어

서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0060] 도 1은 본 발명에 따르는 세라믹화합물의 결정구조를 입체적으로 보여주는 그림이고, 도 2는 본 발명에 따르는 세라믹화합물 전구체의 XRD그래프(a)와 암염(RS) 구조의 납설파이드의 금속 치환된 재료의 시뮬레이션 XRD(metal-substituted PbS의 XRD simulation) 그래프(b)와 비교하기 위하여 하나의 그래프에 표시한 것(c)이며, 도 3은 본 발명에 따르는 세라믹화합물 전구체에서 결정질 부분을 순차적으로 제거하며 측정한 XRD그래프로서 (a) 세라믹화합물전구체, (b) 실시예에 의해 1차분리한 세라믹화합물, (c) 실시예에 의해 2차분리한 세라믹화합물의 그래프이고, 도 4는 본 발명에 따르는 PbS에 대한 XRD 시뮬레이션 결과 그래프로서, (a) 납설파이드(PbS)의 완전 결정체 구조이고, (b) 황 - 결함(S - defect)이며, (c)PbS_{0.5}인 경우의 그래프이며, 도 5는 본 발명의 주된 피크 3개에 대한 2θ와 밀러 인덱스(Miller Index)값이고, 도 6은 본 발명에 따르는 세라믹화합물의 결정질 구조로서 4a: S, 4b: Pb, 4c: Cu이 치환된 구조이며, (a) 암염(RS) 구조, (b) 징크-블랜드(ZB) 구조, (c) 하프-호이슬러 구조(HH)를 보여주는 도면이며, 도 7은 본 발명의 실시예에 따르는 시료의 I-V 그래프이고, 도 8은 본 발명의 실시예에 따르는 시료의 초전도체를 나타내는 자화율 데이터 패턴을 보여주며, 도 9는 통상적인 초전도체가 가지는 MAMMA의 패턴을 보여주는 그래프로서, 시료의 MAMMA 데이터로서, 증가후 감소(a), 증가->감소->증가->감소(b), 감소 후 증가(c), 감소(d)이고, 도 10은 본 발명의 실시예에 따르는 시료의 상온 부근에서 MAMMA 데이터를 표준화 한 그래프인데, 이를 참고한다.

[0061] 본 발명에 따르는 저저항 세라믹화합물의 제조방법은 아래 화학식 1에 의한 원소들을 진공상태로 밀봉하여 가열하여 세라믹전구체를 합성하는 단계(S1)와, 상기 세라믹전구체의 비정질을 제거하여 세라믹화합물을 수득하는 단계(S2)를 포함하는 특징이 있다.

[0062] <화학식 1>

[0063] $M_a(Cu_{1-x}Fe_x)_{1-a}(Ch)_b(D)_c$

[0064] (M: 전이금속(Mn, Cr, V, 또는 Fe), 전형원소(Pb, Sn, Hg), 란탄계(Y, 또는 La), 또는 이들의 조합이고, Ch(chalcogen, 칼코젠 원소) : O, S, Se, Te, Po, 또는 이들의 조합이며, D : P, As, Sb, Bi 또는 이들의 조합이며, a : 0.1~0.9 이고, x : 0~0.4 이며, b : 1~3 이고, c : 0~0.5 임)

[0065] 여기서, 상술한 x : 0~0.4 이며, b : 1~3 이고, c : 0~0.5의 기재에서 수치 '0'의 의미는 극소량(예 : 10⁻¹⁰ ~)으로나마 존재할 수 있다는 의미뿐만 아니라, '없다'라는 의미도 포함하는 것으로 이해할 수 있다.

[0066] 즉, $M_a(Cu_{1-x}Fe_x)_{1-a}(Ch)_b(D)_c$ 에서 x=0, c=0인 경우, $M_a(Cu)_{1-a}(Ch)_b$ 로 되어 화학식 4로 나타낼 수 있는데, 본 출원인의 실험은 화학식 4에서 시작하여 Dopant (D)의 비율을 조절해 가며, 즉 x=0, c≠0인 경우를 실험하여 초전도체 특성을 발현시키고 있는 단계 $M_a(Cu)_{1-a}(Ch)_b(D)_c$ 로 화학식 3을 나타낼 수 있음은 물론, 주요 역할을 할 것으로 예측되는 전이 금속인 Cu에 변화를 주기위해 Fe의 함량을 조절하는 기반인 단계 $M_a(Cu_{1-x}Fe_x)_{1-a}(Ch)_b$, 즉, x≠0, c=0 상태에 대응하는 화학식 2에서부터 위에 상술한 방법과 같은 방식으로 Dopant (D)의 비율을 조절해 가며, 즉 x≠0, c≠0인 경우에서도 초전도체 특성을 변화 내지는 확장하고 있기 때문이다.

[0067] <화학식 2>

[0068] $M_a(Cu_{1-x}Fe_x)_{1-a}(Ch)_b$

[0069] <화학식 3>

[0070] $M_a(Cu)_{1-a}(Ch)_b(D)_c$

[0071] <화학식 4>

[0072] $M_a(Cu)_{1-a}(Ch)_b$

[0073] 한편, 통상 페로브스카이트는 저저항 특성을 나타내는 물질의 전형적인 구조인데, Cu를 중심금속으로 하여 주변에 산소(oxygen) 원자가 6개가 결합하여 만드는 팔면체 구조를 이루게 되서 고온초전도체들은 Cu와 O를 모두 가지게 되나, 칼코젠원소로서 황(S), 셀레늄(Se), 텔루륨(Te)은 원자 자체의 크기가 커지면 페로브스카이트 처럼 6개 원소가 Cu 주위에 배열을 못하고, 4개 정도가 배열될 수 있다.

- [0074] 상기 화학식 1의 조성으로 혼합하여 가열하게 되면, 화학반응이 일어나며 일정시간 반응후에 냉각을 거치며 생성되는 물질은 세라믹전구체로서 결정질(crystal domain)과 비결정질(비결정질, amorphous domain)을 포함하는 재료가 된다.
- [0075] 여기서 상기 결정질은 반자성이나 약한 상자성(diamagnetic or weak paramagnetic)을 나타내며, 또한 상기 결정질은 암염 구조를 갖는데, 도 1에서 볼 수 있듯이, 통상적으로 PbS의 구조는 α , β , γ 의 3가지가 있는데, 이 중에서 α 형태(α -type)가 암염(RS) 구조를 갖는데, 본 발명에 따르는 세라믹화합물 전구체의 결정성은 암염구조에서 중심원소가 화학식 1에서 Cu, Fe, Bi 또는 As로 치환되어 배열될 수 있는데, 예를 들어 양이온으로는 M(Pb), Cu, Fe 등이고 음이온으로는 Ch(S), D(P)등일 수 있다.
- [0076] 또한, 도 2를 보면, 도 2a는 본 발명의 제조예에 의한 세라믹화합물 전구체의 XRD그래프로서, 자성을 띠지 않는 부분(결정성 부분)에 대한 XRD 결과를 암염(RS) 구조의 납설파이드의 금속 치환된 재료의 시뮬레이션 XRD(metal-substituted PbS의 XRD simulation) 그래프(b)와 비교하여 보면(c), 두개의 그래프가 매우 정확하게 일치한다(여기서, $30^\circ \sim 50^\circ$ 사이의 작은 피크들은 부반응물인 CuS로 판단됨).
- [0077] 아울러, 본 발명은 결정질과 비결정질 물질에서 하여 비결정질 부분을 분리할 필요가 있으므로 다양한 분말도로 분쇄하여 분리되되, 비결정질은 강자성 특성(ferromagnetic)을 가지므로 자력을 이용하여 비결정질을 분리할 수 있고, 자력중 자석의 인력으로 비결정질 분말들을 흡착시켜 분리할 수 있다.
- [0078] 또한, 이러한 비결정질의 함량은 결정질에 대하여 중량비를 나타낼 수 있는데, 이는 실험적으로 얻어질 수 있는 경계값으로서 상대적이며, 비결정질은 황의 결합으로 구조가 깨지게 되는 것이므로 결정성 시료에 비하면 약간 불안정한 상태이어서 합성물 전체적으로 일어날 수 있는 상황이 아니고, 합성조건이 황이 부족해지는 상황이더라도 반응물 중 대부분은 충분한 황을 취해 안정한 구조를 가질 것으로 판단되며, 결합된 황을 포함한 구조의 일부 반응물이 황이 부족하여 비결정질화되는 것으로 이해된다.
- [0079] 이런 측면에서 실험적으로 공통된 질량비의 특성을 유추하면, 비결정질 성질을 강화하거나 약화시킬 수 있음은 물론이나, 결정질에서 비결정질로 변환되는 것이 자성에 의해 분리된 세라믹화합물의 20 ~ 100% 정도의 중량비라고 정의할 수 있으며, 이때 결정질은 0 ~ 80 중량%에 상당할 것이다.
- [0080] 다시 말하면, 상술한 결정질과 비결정질에서 비결정질 특성이 현저하게 나타내는 비결정질 함량이 상대적으로 높은 부분(20 ~ 100wt%)을 분리할 필요가 있으므로 다양한 분말도로 분쇄하여 이 분말을 비결정질이 강자성 특성(ferromagnetic)을 갖는 것을 이용하여 자력을 이용하여 비결정질 함량이 상대적으로 높은 부분(20 ~ 100wt%)을 자석의 인력으로 결정질 및 비결정질 물질에서 비결정질의 함량이 상대적으로 높은 (20 ~ 100 wt%) 분말들을 흡착시켜 분리할 수 있다.
- [0081] 또한, 이렇게 분리된 비결정질의 함량이 높은 부분(20 ~ 100 wt%)의 분말들은 분리되고 남은 결정질 혹은 비결정질의 함량이 낮은(20%이하) 분말들에 대하여 소량으로 10wt% 이하, 즉, 9:1의 중량비로 얻어지는 것이 보통이다.
- [0082] 또한, 비결정질 부분의 순도를 향상시키기 위하여 필요한 경우에, 분말도가 작은 상태 즉 상대적으로 굵은 분말 상태에서 자력으로 분리하고, 이를 다시 분쇄하고 분리하는 등의 반복된 방법으로, 분말도를 높여가며 비결정질의 순도를 높이며 분리할 수 있으며 이를 도 3을 통하여 확인할 수 있다.
- [0083] 즉, 세라믹화합물에서 결정질 부분이 제거됨에 따라 비결정질의 순도가 향상됨을 알 수 있다.
- [0084] 아울러, 본 발명에 따르는 제조방법은 세라믹화합물의 반응 물질들의 순도를 향상시키기 위하여, 가열 온도는 550 내지 1100℃인 것일 수 있는데, 만일 550℃미만이면, 원소들이 충분히 액화되지 못해 균일하게 섞여서 반응하지 못하는 영역(domain)이 생길 수 있고, 반대로 1100℃를 초과하면, 압력 증가로 반응 중에 반응로, 주로 쿼츠관에 손상이나 파손이 발생할 수 있고, 반응이 균일하지 못한 상황이 생길 수 있는데, 이는 저온에서는 액화가 안되어 미반응물이 나오는 것과는 달리, 상한치 이상의 고온으로 환경이 조성되면, 기화 현상으로 인하여 원소의 손실로 제대로 반응이 일어나기 어려울 수 있다.
- [0085] 또한, 상기 가열 시간은 10 내지 100시간이 필요하면 만일 10시간 미만이면 충분한 액화나 균일한 혼합이 어려울 수 있고, 반대로 100시간을 초과하면 에너지 낭비적이고 반응기구에 손상이 발생할 수 있다.
- [0086] 또 한편, 본 발명은 하기 화학식 1에 의한 조성을 갖는 초전도체를 포함하는 저저항 세라믹화합물을 제공한다.
- [0087] <화학식 1>

- [0088] $M_a(Cu_{1-x}Fe_x)_{1-a}(Ch)_b(D)_c$
- [0089] <화학식 2>
- [0090] $M_a(Cu_{1-x}Fe_x)_{1-a}(Ch)_b$
- [0091] <화학식 3>
- [0092] $M_a(Cu)_{1-a}(Ch)_b(D)_c$
- [0093] <화학식 4>
- [0094] $Ma(Cu)_{1-a}(Ch)_b$
- [0095] (M: 전이금속(Mn, Cr, V, 또는 Fe), 전형원소(Pb, Sn, Hg), 란탄계(Y, 또는 La), 또는 이들의 조합이고,
- [0096] Ch(chalcogen, 칼코젠 원소) : O, S, Se, Te, Po, 또는 이들의 조합이며,
- [0097] D : P, As, Sb, Bi 또는 이들의 조합이며,
- [0098] a : 0.1~0.9 이고,
- [0099] x : 0~0.4 이며,
- [0100] b : 1~3 이고,
- [0101] c : 0~0.5 임)
- [0102] 여기서, 상기 세라믹화합물은 결정질의 분량(partial weight)에 따라서 저항특성의 변화를 관찰할 수 있는데, 황 디펙트(S defect)가 발생되면 더 이상 압연(RS) 구조가 유지되기 어려워 그 구조가 변형될 수 있으며, 그 변형 형태는 두 가지로 하나는 RS 구조가 아닌 XRD intensity 비율의 결정 구조이고, 다른 하나는 비정질 형태인데, 도 4, 5, 6을 참조하면, 황-결함 PbS인 경우는 (b)그래프로 (111)과 (220)의 세기(intensity)가 큰 패턴인데 이런 형태는 RS 구조에서는 얻기 어려운 구조이다.
- [0103] 이러한 점은, 결정 구조는 징크-블랜드(ZB) 구조나 하프-호이슬러(HH) 구조와 호이슬러(HR) 구조와 관련될 수 있으며, 하프-호이슬러 구조는 압연(RS)와 징크-블랜드(ZB) 구조가 합쳐진 구조이다.
- [0104] 즉, 금속 원소에 대한 황(S) 배위수는 압연(RS)이 6이고 징크-블랜드(ZB)가 4이며 황 결함(S defect)이 생기면 S 배위수가 적은 징크-블랜드 구조가 예상될 수 있으나 황 결함이 심해지면 징크-블랜드 구조도 유지되기 어려워, 이 경우 금속들은 한 공간으로 모여 같은 S를 공유하게 되는데, 이 구조가 호이슬러 구조이므로, 황 결함이 심화될 때 결정구조가 비정질화 된다는 점에서 본 발명에 따르는 비정질 구조는 하프-호이슬러 또는 호이슬러 구조에 더 가까울 수 있음을 알 수 있다.
- [0105] 한편, 상기 화학식 1의 조성으로 혼합하여 가열하게 되면, 화학반응이 일어나며 일정시간 반응후에 냉각을 거치며 생성되는 물질은 세라믹전구체로서 결정질(crystal domain)과 비정질(비결정질, amorphous domain)을 포함하는 재료가 된다.
- [0106] 여기서 상기 결정질은 반자성이나 약한 상자성(diamagnetic or weak paramagnetic)을 나타내며, 또한 상기 결정질은 압연 구조를 갖을 수 있는데, 더 자세한 설명은 앞서 제조방법에서 설명한 내용으로 대체하기로 한다.
- [0107] 또한, 본 발명은 결정질과 비정질 물질에서 하여 비정질 부분을 분리할 필요가 있고, 이에 대한 설명 역시 앞서 제조방법에서 설명한 내용으로 대체하기로 한다.
- [0108] **실시예**
- [0109] 화학식 1~4에서 M으로 Pb, Ch는 S, D는 P를 사용하여 a는 0.1~0.9, x는 0~0.4, b는 1~3, c는 0~0.5인 범위에서 몰비에 따라 총 중량 3g을 적량하여 퀴즈튜브에 넣고 진공펌프로 10^{-5} Torr의 진공상태를 만든 후, 20분간 유지후 튜브의 전체 길이가 15cm가 되도록 하여 토치를 이용해 밀폐하고, 퀴즈튜브를 가열로(furnace) 챔버에 넣고 반응온도 550℃~1100℃, 반응시간 10~100시간 동안 반응시켜 세라믹전구체를 합성하였다. 다음으로 제조한 세라믹전구체를 막사발을 이용하여 분쇄한 후 네오디뮴 자석의 자력으로 분리한 시료를 모아 세라믹화합물을 수득하였으며, 추가적으로 수득한 세라믹화합물을 더 분쇄하여 네오디뮴 자석으로 2차 분리한 시료를 모아 세라믹화합물

을 획득하였다.

[0110] 실험예1 성분분석(ICP-AES)

[0111] 성분분석 장비(장비명: 유도결합 플라즈마 원자 방출분광기(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrophotometer))를 이용하여 실시예들의 성분을 분석하였다.

[0112] 실시예에 의하여 분리한 시료의 성분은 질량비로 Pb:Cu:S:P = 0.40 : 0.60 : 0.55 : 0.06이었으며, 이때 비자성체로 남은 시료의 성분은 질량비로 Pb:Cu:S:P = 0.40 : 0.60 : 0.90 : 0.05 이었다(위 질량비는 ICP 분석결과가 원소 비율만 알려주는 것, 즉 원 데이터는 ppm 단위로 나오며, 이를 분자량을 이용해 원소비(몰비)로 환산한 값임).

[0113] 실험예2 XRD 분석

[0114] XRD실험장비(장비명: 다목적 X-선 회절분석기(Multi-Purpose X-ray Diffractometer))를 이용하여 실시예들을 분석하였다.

[0115] 도 3을 참조하면, 맨 아래 그래프는 제조예에 의하여 합성한 세라믹전구체에 대한 그래프이고, 두번째 그래프는 실시예에 의해 1차분리한 세라믹화합물에 대한 그래프이며, 맨 위 그래프는 실시예에 의한 2차분리한 세라믹화합물에 대한 그래프인데 이를 통해 알 수 있듯이, 피크의 강도가 매우 낮은 비정질(amorphous)임을 알 수 있다.

[0116] 실험예3 전기저항측정(4-probe resistivity measurement)

[0117] 실시예에 의한 시료의 전기저항을 측정하기 위하여 PPMS(Physical Property Measurement System, 물리적 특성 분석장치)를 이용하였다.

[0118] 도 7에서 볼 수 있듯이, 실시예에 의해 2차분리한 세라믹화합물에 대하여 상온에서 측정한 값은 0.0302Ω으로 이를 비저항으로 환산하면(식 : 시료 펠렛의 단면적이 A, 길이가 L이고, 저항이 R일 때, 비저항 $\rho = R \cdot A/L$), 약 0.0015(~ 0.0015)Ωcm의 비저항이 얻어졌다.

[0119] 지금까지 알려진 Cu-doped PbS의 최소 비저항은 0.13Ω·cm이며, doping양이 5wt%가 넘으면 비저항 값은 더 이상 감소하지 않고 일정해진다. 따라서 기존보다 100배 더 낮은 비저항 값을 알 수 있다(https://www.researchgate.net/publication/322406660_Deposition_of_Cu_doped_PbS_thin_films_with_low_resistivity_using_DC_sputtering 참조)

[0120] 이를 통하여, 실시예에 의한 세라믹화합물(비정질 부분)의 비저항값은 분말 펠렛에서 얻어질 수 있는 매우 낮은 값으로 구리와 거의 비슷한 수준임을 알 수 있다.(구리의 경우, 분말 펠렛을 만들어 비저항을 측정하면, 분말들 간 접촉저항값의 증가로 인하여 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ Ωcm임)

[0121] 대부분의 강자성(ferromagnetic) 물질들은 절연체(insulator), 반도체(semiconductor)로 사용되고 있음을 볼 때, 본 발명에 따르는 세라믹화합물은 비정질 부분으로 인하여 기존에 알려진 RS 구조의 물질보다 훨씬 낮은 저항을 보임으로써 다른 구조 및 물성을 갖는다는 것을 알 수 있다.

[0122] 또한 본 발명에 따르는 세라믹화합물은 비정질 특성으로 인해, 장크-블랜드 배열, 하프-호이슬러 또는 호이슬러 구조와 비슷한 short range order를 가질 것으로 판단되고, 이 구조는 본 발명이 보여주는 metallic ferromagnetism으로 인해 낮은 저항을 갖는 것으로 설명할 수도 있다.

[0123] 실험예4 자화율 측정 (Magnetization measurement)

[0124] 실시예에 의한 시료의 자화율을 측정하기 위하여 측정장비(MPMS3-Evercool(Quantum Design Inc.))를 이용하였다.

[0125] 이때 장비의 측정자기장은 0.120e 를 적용하였다.

[0126] 상기 자기장 단위인 '0e'는 'gauss'와 혼용되어 사용하나, 엄밀하게는 0e는 자기장의 세기를 나타내는 것이며, gauss는 전자가 도선에 흘러 유도된 자기장의 세기를 나타낸다.

[0127] 본 실험에서는 외부에서 인가해준 외부 자기장(H로 표기))의 세기를 나타내기에 0e를 사용한다(참고적으로 지자기는 0.2~0.30e 정도 됨, <https://ko.wikipedia.org/wiki/%EC%97%90%EB%A5%B4%EC%8A%A4%ED%85%9F>).

[0128] 본 발명의 따르는 시료는 초전도성과 강자성을 동시에 갖는 관계로 강자성과의 경쟁 속에서 초전도체의 특징인

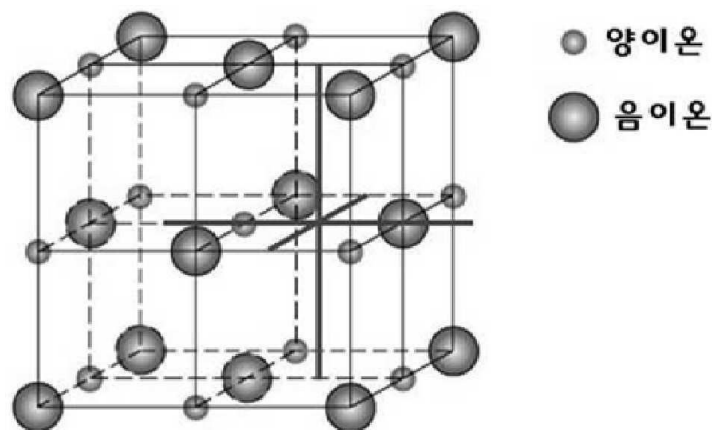
반자성 전이(Diamagnetic transition)를 검출하기 위해서는 매우 작은 자기장을 걸어주어야 하며, 이 때 반자성 전이는 대략 50℃ 전후로 발생한다.

- [0129] -50℃ 아래에서 두 번째 2차 전이가 나타나는데 이것은 1차 전이가 초전도체 내에 생성된 vortex에 의해 약화되었다가 회복되면서 나타나는 것으로, 즉 vortex 상태와 반자성 상태의 경쟁 영역(-50℃~50℃)을 거쳐 vortex가 약화될 때 원래의 반자성 상태로 돌아가기 때문에 보이는 현상이다.
- [0130] (이러한 2차 전이는 기존 초전도체에서 이미 보고된 바 있으며, Bi2212 초전도체에 대한 2차전이 : http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392017000501406)
- [0131] 자화율 측정에서는 반자성 전이가 관찰되었음에도, 저항 전이가 관찰되지 않는 것은 percolation(입자간 연결)의 문제로 보이며, 이 경우 microwave를 이용하여 시료내에 초전도상이 존재하는지 여부를 더 정밀하게 확인할 수 있다.
- [0132] 도 8을 참조하면, 처음에 자기장이 없는 상태에서 상온부터 200K(-73℃)까지 냉각시킨 후, 0.120e의 자기장을 가하고 400K(127℃)까지 가열하면서 자기모멘트를 측정하게 되는데, 이를 ZFC라 한다.
- [0133] 그 다음에, 0.120e의 자기장을 그대로 유지한 채 다시 200K(-73℃)까지 냉각시키면서 자기모멘트를 측정하게 되는데 이를 FC라 한다.
- [0134] 초전도체의 경우에는, ZFC의 경우 냉각 후 자기장을 가하는 것이므로 마이스너 효과에 의해 자기장이 이론적으로는 100% 차폐된다.
- [0135] 이는 초전도체 내부에서 외부 자기장에 반대되는 자기장을 생성하는 것으로 가능한 것으로 이것을 반자기성(diamagnetism)이라고도 하며 자기모멘트에서 음의 부호로 증가된 값을 가진다.
- [0136] 또한, FC의 경우 임계온도 이상에서 즉, 초전도가 아닌 상태에서 외부자기장을 가하므로 자기장이 차폐되지 못하고 시료내로 침투하게 되므로, 그 상태에서 온도를 낮춰 초전도 상태가 되면 자기장을 일부는 포함하고 일부는 차폐하는 상태가 되어 반자기성이 약화되므로 ZFC보다는 작은 음의 자기모멘트를 나타내며, 또는 초전도 물질의 특성에 따라 FC에서는 반자기성이 관찰되지 아니한 채 상자기성(paramagnetism, 양의 자기모멘트)을 보이는 경우도 있다.
- [0137] **실험예5 MAMMA(Magnetically Modulated Microwave Absorption) 측정**
- [0138] 실시예에 의한 시료의 MAMMA를 측정하기 위하여 측정장비(ESR(electron spin resonance, JES-FA200))를 이용하였다.
- [0139] 비초전도체 매트릭스(non-superconducting matrix)안에 초전도체(superconducting) 물질이 포함되어 있을 때, 초전도체(superconductor)를 확인하는 민감도(sensitivity)가 가장 좋은 측정방법은 마이크로파(microwave)를 이용하는 것이다.
- [0140] 특히, 온도 변화에 따라 마이크로파 흡수율(microwave absorption)을 측정할 경우, 여러 자기적 전이(magnetic transition)뿐만 아니라 초전도 전이에 의한 임계온도까지 검출할 수 있다.
- [0141] 이것은 각각의 물질마다 그 전이(transition)가 일어나는 온도에서의 microwave absorption 패턴이 다르기 때문이다.
- [0142] 이러한 측정방법을 MAMMA(S) 또는 MFMS라고 부른다. 이 두 가지 방법은 용어의 차이일 뿐 기본적으로 동일한 방법이다.
- [0143] (참고 : MAMMAS(Magnetically Modulated Microwave Absorption Spectroscopy)
- [0144] US4851762(Novel technique using magnetic field dependent phase detection for detection of superconductivity, 1989)
- [0145] US4904929(Method for detection of weak links in the current path of electrically continuous superconductors, 1990)
- [0146] US5039944(Magnetometer based on the magnetically modulated resistance of a superconductor, 1991)
- [0147] US5059891(Microwave method for detection of weak links in superconductors, 1991)

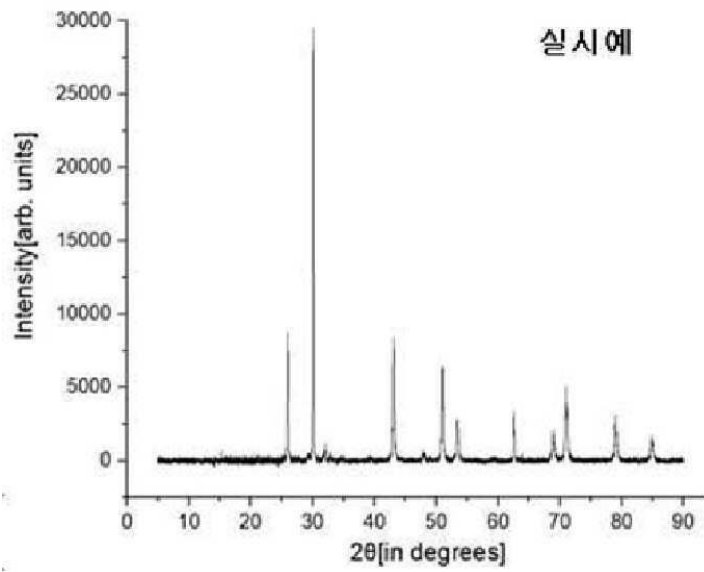
- [0148] Magnetically Modulated Microwave Absorption Behavior in the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O/CdS Composite, J. Supercond. Nov. Magn. 28, 1495 (2015)
- [0149] MFMMS(magnetic field modulated microwave spectroscopy)
- [0150] Magnetic field modulated microwave spectroscopy across phase transitions and the search for new superconductors, Rep. Prog. Phys. 77, 093902 (2014)
- [0151] Search for Superconductivity in Micrometeorites, Nature(Sci. Rep.) 4, 7333 (2014))
- [0152] 도 9는 통상적인 초전도체가 가지는 MAMMA의 패턴을 보여는데, 저온에서 고온방향으로(가로축, 오른쪽에서 왼쪽으로 향하는 방향) 증가후 감소(a), 증가->감소->증가->감소(b), 감소 후 증가(c), 감소(d)인 형태이다.
- [0153] 일반적으로 초전도체는 MAMMA 측정에서 몇가지 고유의 시그널 형태를 보이는데, 공통적인 현상은 온도축인 가로축에서 고온에서 저온으로 내려갈 때(왼쪽에서 오른쪽으로 향하는 방향) 임계온도(T_c)에서 위로 흡수(absorption)가 갑자기 증가하는 시그널을 보이는 특징이 있으며 이를 고려하면, 시그널이 증가한 이후의 형태는 초전도 내부 상태에 따라 다른데 다음의 세 가지 종류로 나눌 수 있다.
- [0154] ①Peak 타입(Fig. (a),(b)) : 증가 이후 감소
- [0155] ②Undulatory 타입(Fig. (c)) : 증가 이후 약간 감소 후 다시 증가
- [0156] ③Monotonous 타입(Fig. (d)) : 감소 없이 계속 증가
- [0157] 따라서, 어떤 시료를 측정했을 때 도 9에 나오는 패턴 중 하나와 일치하면 그 시료내에 초전도상이 존재하는 것을 알 수 있게 된다(참고 : Non Resonant Microwave Absorption (NRMA) Anomalies in High Temperature Superconductors (HTS) Relevance of Electromagnetic Interactions (EMI) and Energy Stabilized Josephson (ESJ) Fluxons, G. K. Padam (2012))
- [0158] 도 10은 본 시료에 대한 MAMMA 데이터로 그 형태는 peak 타입으로서, 임계온도가 약 40°C 정도인 초전도상이 존재한다는 것을 알 수 있다.
- [0159] 이것은 앞서 자화율 측정에서 얻어진 약 50°C 전이와 거의 일치하는 온도임을 알 수 있다.

도면

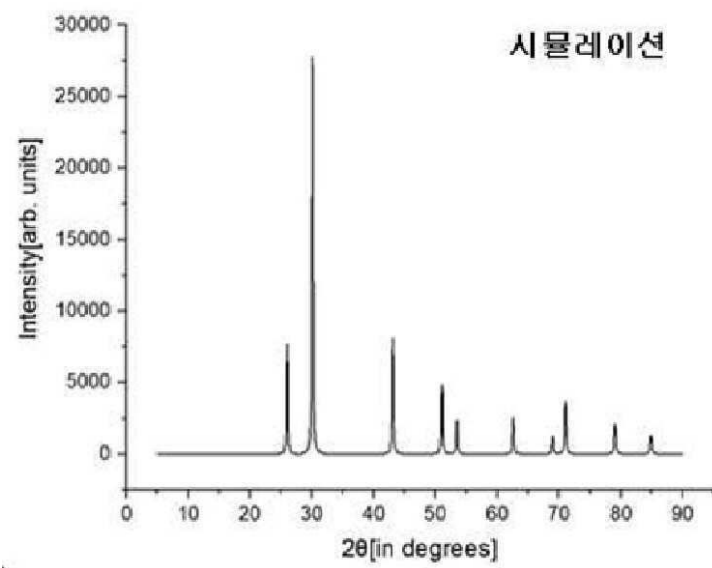
도면1



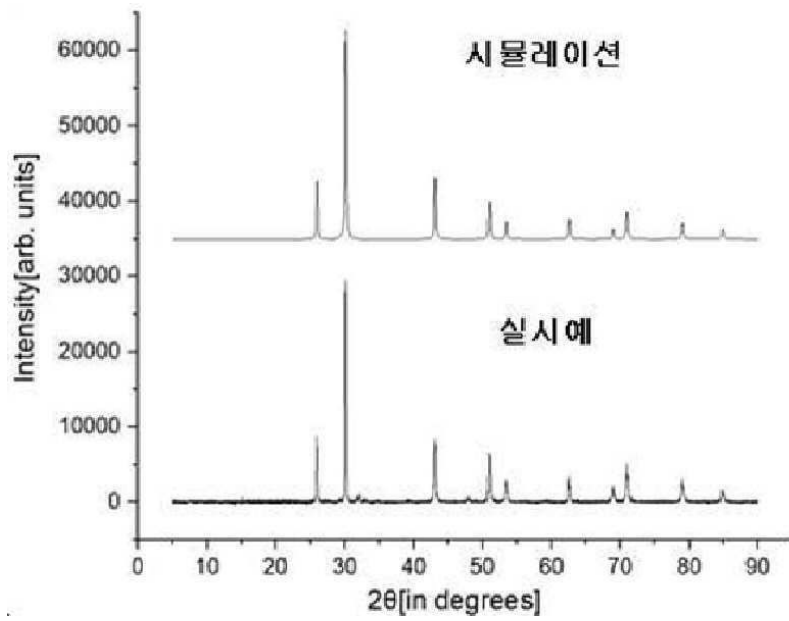
도면2a



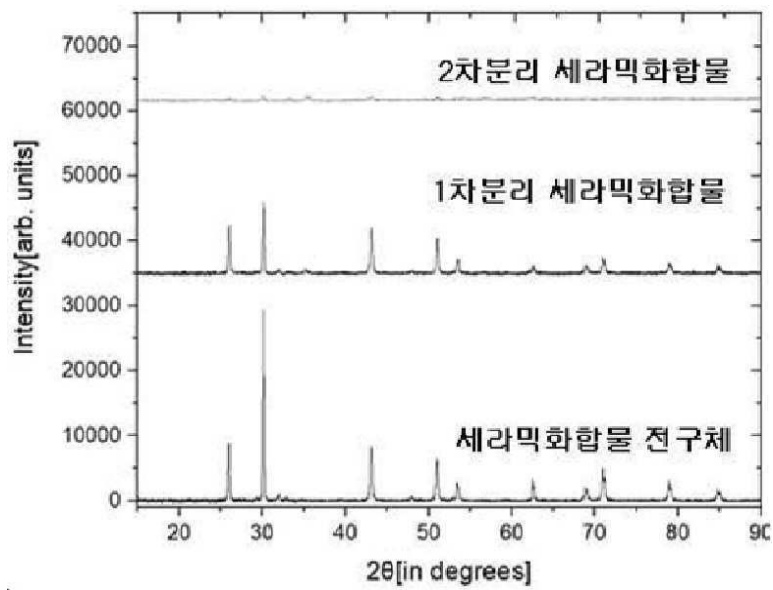
도면2b



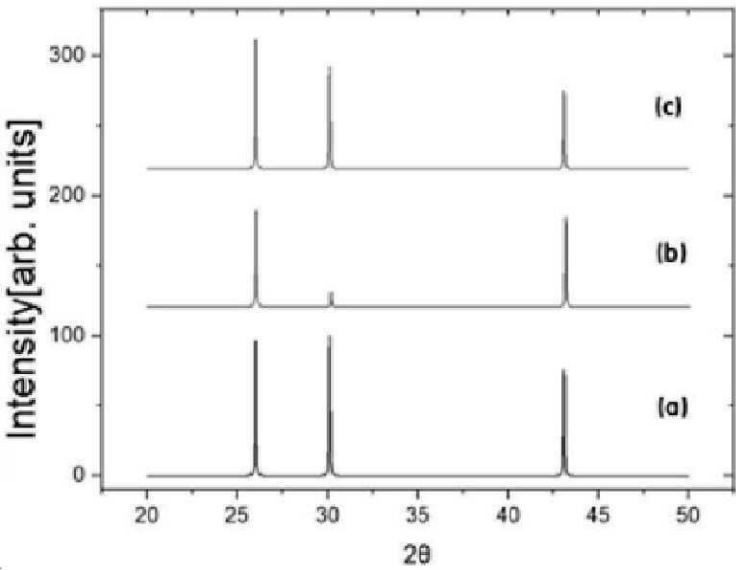
도면2c



도면3



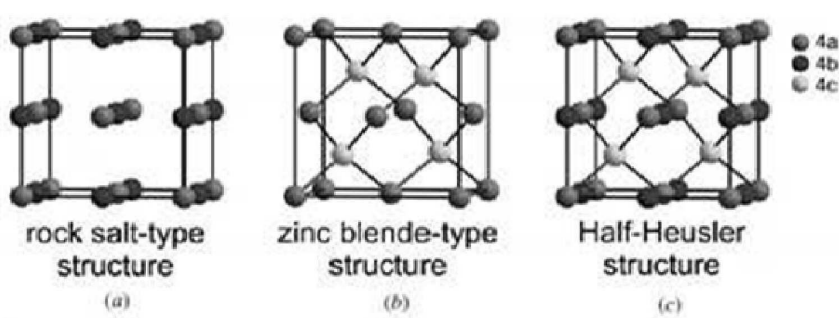
도면4



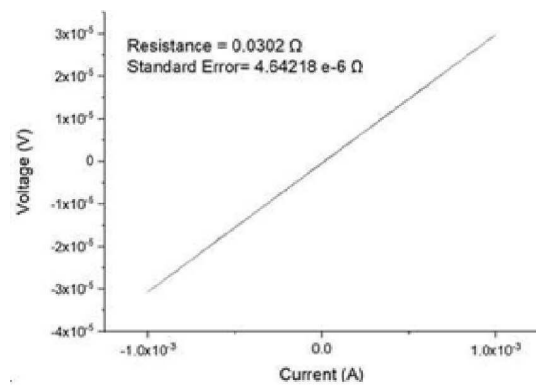
도면5

Peak	(hkl)	2θ
1 st	(111)	26°
2 nd	(200)	30°
3 rd	(220)	43°

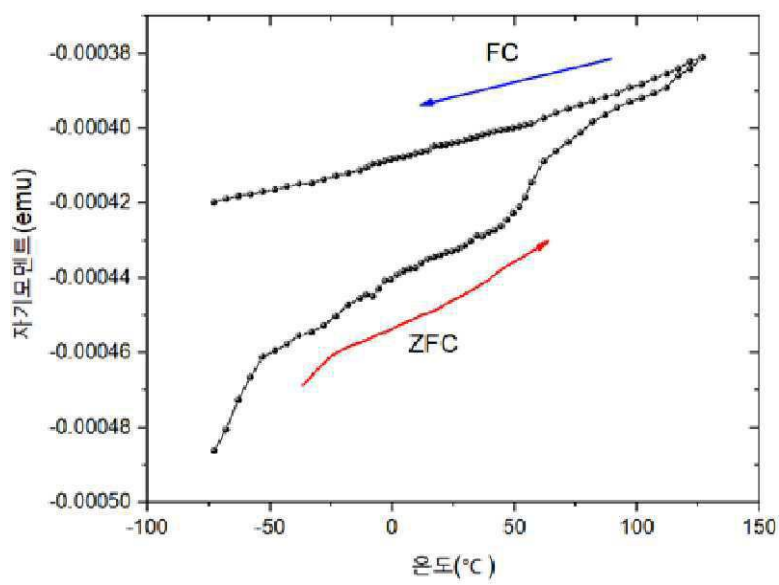
도면6



도면7



도면8



도면9

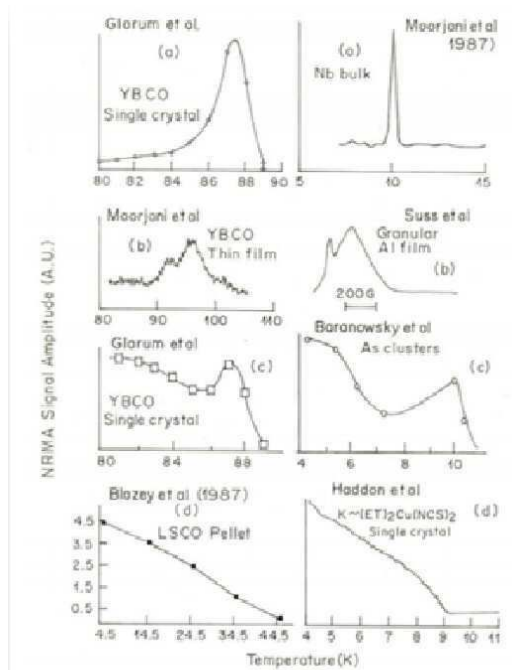


Fig. 5. Temperature dependence of NRMA signal amplitude showing different behavior irrespective of class of granular superconductor (data from literature).

도면10

