J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng. Vol. 34, No. 5, pp. 333-336 September 2021 DOI: https://doi.org/10.4313/JKEM.2021.34.5.333 ISSN 1226-7945(Print), 2288-3258(Online)

벌크형 고온 초전도 합성

이상헌

선문대학교 전자공학과

Fabrication of Bulk High-Tc Superconductor

Sang Heon Lee

Department of Electronic Engineering, Sunmoon University, Asan 31460, Korea

(Received June 10, 2021; Revised July 14, 2021; Accepted July 14, 2021)

Abstract: Oxide YBCO bulk superconductors are manufactured using the melt process. Because seed crystal growth method utilizes a slow-spreading layer-by-layer reaction, a long-term heat treatment is required to manufacture a single-crystal specimen of several cm. In this study, the melt process method was applied to compensate for the shortcomings of the seed crystal growth method. The thickness of the upper and lower pellets of the YBCO bulk was molded to 40 mm, and YBCO superconductor was produced by heat treatment. The measurement results of capture magnetism was in line with the literature. This results in a relationship that the higher the growth of Y211 particle in the YBCO, the higher the superconducting properties. We analyzed the YBCO superconductor, focusing on the Y2BaCuO5 particle distribution.

Keywords: YBa2Cu3O7-y(YBCO), Bulk, Magnetic property, Melt process, Heat treatment

1. 서 론

YBa₂Cu₃O_{7-v}(YBCO) 일방향 성장 초전도 벌크는 높은 임계 온도를 바탕으로 액체 헬륨 비등점 4.2 K보다 높은 액 체 질소 비등점 77 K 이상에서도 초전도성을 나타내었고, 이는 경제적 기능성의 증대를 가져옴으로써 초전도 연구 발전의 시발점이 되었다 [1]. 초전도 전력응용으로는 초전 도 모터, 초전도 에너지 저장, 자기부상장치, 자기 분리, 입 자가속기, 핵융합 발전, 자기공명 이미지 진단 시스템(MRI) 융 프로세스는 초전도 결합력을 증강할 수는 있으므로 초 등이 있다 [2]. 고온 산화물 초전도체를 전력 에너지 분야 로 활용하기 위하여는 초전도 선재 및 성형체 벌크의 임계

☑ Sang Heon Lee; shlee@sunmoon.ac.kr

Copyright ©2021 KIEEME. All rights reserved.

전류 밀도의 개선이 중요한 과제이다. 초전도 임계전류는 초전도 물질을 구성하고 있는 페로브스카이트 층상구조에 의한 이방성에 의하여 좌우되며, 초전도 결정 간의 약결합 (weak link)로 인한 전류 밀도의 감소가 초전도체의 공학 적 응용을 저해하는 요인으로 여겨지고 있다. 초전도 약결 합(weak link)의 약점을 해소하기 위한 대안으로 느린 포 정 반응을 이용하여 대면적 단결정형 초전도 제작을 위한 용융 프로세스가 제안되고 있다 [3-7]. 그러나 이러한 용 전도 약결합(weak link)으로 인한 영향을 해소할 수는 있 으나, 초전도 시편의 열처리 과정이 수백 시간 필요하며, 단결정이 시편 전체에 골고루 성장하지 못하는 구조적 결 함이 발생할 수 있다. 이를 보완하기 위하여 본 연구에서 제안하는 초전도 결정 성장은 두 개의 시편 내부에 공기가 통과하는 공간을 설치하여 seed를 놓음으로써 상부 펠렛 과 하부 펠렛에 결정이 동시에 성장할 수 있는 제작 조건을

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

확보할 수 있다. 본 초전도 제작 조건은 초전도 시편의 제 작 시간을 절반으로 축소할 수 있으며, 두 개의 초전도 시 편을 한번에 성장시킬 수 있다. 따라서 본 공정이 효과적으 로 개발된다면 전체적으로 균일한 초전도 물성을 확보할 수 있는 경제적인 공정으로 제안될 수 있다.

본 연구에서 제작하는 단결정 YBa₂Cu₃O_{7-y}(YBCO) 벌 크형 초전도체는 높은 자기부상력과 포획 자력을 나타내 며, 이 특성으로 초전도 플라이 휠 에너지 저장과 수(kG) 이상의 자력을 포획할 수 있는 초전도 자석으로 활용할 수 있다.

2. 실험 방법

일반적으로 용융 프로세스의 한계는 거대 단결정을 제 작하는 데 매우 오랜 열처리 시간이 소요된다는 것이다. 이 를 보완하기 위하여 고안된 본 열처리 공법은, 기존의 용융 프로세스를 개선하여 초전도체를 제작하는 방법으로서 두 개의 시편을 쌓은 뒤, 그 내부에 종자를 위치시킬 공간을 제작하여 두 개의 시편 사이에 종자를 놓고 초전도 벌크를 성장시킨다. 이때 상부와 하부 펠렛에 종자를 맞닿게 배치 하여야 초전도체가 같은 성장 속도로 내부 결정 성장으로 제작된다.

본 연구에서는 내부 결정 성장을 이용하여 두 개의 초전 도 시편을 동시에 성장시킴으로써 같은 시간에 기존보다 2 배의 생산량을 얻게 되어 결국 초전도체를 제작하는 데 소 요되는 시간을 감축할 수 있는 효과를 얻을 수 있다. 또한 본 연구에서는 YBCO 일방향 성장 벌크를 제조하고자 YBCO 성형체 내부에 NdBa₂Cu₃O_{7-y}(Nd123) 종자를 심어 서 내부 결정 성장으로 직경 35 mm, 높이 15 mm 무게 55 g 의 초전도 벌크를 제작하였다.

그림 1은 열처리 중공기의 효과적 순환을 위하여 설치된 터 널을 설치한 초전도 벌크이다. 그림 1(a)는 seed로 사용되 는 종자에 산소를 원활하게 공급하기 위하여 설치한 channel을 나타내며, 그림 1(b)는 내부 결정 성장에 의한 초전도 벌크 제작 모식도이다. 본 공정은 기존의 용융 공정 과 비교하여 다음과 같은 이점이 있다. YBCO계 초전도체 를 seed로부터 상부와 하부 면으로 동시 성장이 가능하도 록 배치하였고, 동일한 열처리 시간에 2종류의 펠렛을 제 조할 수 있는 장점이 있다. 초전도 펠렛 상부에는 공기 channel에 접속된 개방된 공간을 만들고 상부의 개방된 공간에 seed를 배치하고, 상부 면에 또 다른 펠렛을 상부 면에 설치하였다.



Fig. 1. Tunnel installed for effective circulation of air during heat treatment. (a) YBCO superconducting bulk and (b) model of superconducting bulk using melting process.



Fig. 2. Heat treatment process using interior seed melt growth process.

그림 2는 내부 결정 성장에 의한 열처리 공정을 제시하며 초전도체는 그림 2의 열처리 공정에 의하여 대형 단결정 YBCO 초전도 벌크의 성장을 시도하였다. 그림 2에서 느 린 포정 반응을 이용하여 시편에 단결정을 고르게 성장시 켰으며, 외부와의 열을 차단하여 열처리하였다.

3. 실험 및 고찰

내부 결정 성장에 의한 대면적 초전도체의 특성을 평가 하기 위하여 Nd-Fe-B 영구 자석을 사용하여 자석과 YBCO 벌크 사이에서 발생하는 자기부상력 및 포획 자력 을 측정하였다. 자기부상력 측정 조건은 zero field cooling (ZFC)이며, 약 77 K의 액체질소 온도 하에서, Nd-Fe-B 조성의 3.86 kG의 영구자석을 이용하여 시편과 1 mm의 간격을 두고 측정하였다. 영구 자석이 시편과 50 mm 떨어진 높이에서, 2 mm/s의 속도로 시편과 가까워지면서 증가하는 초전도체의 부상력 세기를 측정하였으며, 1개의 시편당 30분 정도의 측정 시간이 소요되었다.

그림 3에서는 내부 결정 성장공법으로 성장시킨 YBCO 벌크 시편을 무자력 냉각(ZFC)법으로 액체질소 온도까지 냉각한 후 측정된 힘-거리 곡선이다. 영구 자석을 초전도 체에 가까이할 때 초전도체가 밀어내는 힘과 초전도체 내 부에 포획되는 자력이 자석을 잡아당기는 힘을 측정하였 다. 그림 3에서 표면 자력이 3.86 kG의 Nd-B-Fe계 영구 자석을 사용하여 측정하였을 때, 온도 77 K에서 초전도 벌 크의 자기부상력은 37.53 N의 부상력을 얻을 수 있었다.

다음으로, field cooling 조건으로 측정한 YBCO 벌크 초전도체의 포획 자력을 측정하였다. 포획 자력 실험은 YBCO 초전도 벌크의 field mapping (FM)을 측정하고 있 으며, 77 K의 액체질소 하에서, 3.80 kG의 Nd-B-Fe영구 자석을 이용하여, 시편 내부에 자기장을 착자시켰다. 그 후, 시편의 크기인 40x40 mm의 범위를 지정하고 hole probe 를 이용하여 시편에서 발생하는 자기장을 3D mapping을 이용하여 형상화하였다.

그림 4는 내부 결정 성장으로 제작한 YBCO 초전도 벌 크의 포획 자력을 측정한 결과이다. 그림 4에서 YBCO 초 전도 벌크의 포획 자력은 seed를 최고점으로 하여 동심형 으로 나타나고 있으며, YBCO 초전도 벌크 시편의 종자가 있었던 부분이 최대 자력을 나타내며, 내부 결정 성장에 의 한 초전도 단결정 성장을 확인할 수 있다. 피크 위치에서 YBCO 초전도 벌크 초전도체의 최대 포획 자력 측정값은 2.51 kG로 관측되었다.

초전도 자기력의 영향을 분석하기 위하여 편광 현미경 에 의한 YBCO 벌크 초전도체의 미세조직을 관찰하였다. 편광 광학 현미경 기기를 이용하여 해당 시편들을 절단하여 마운팅 한 뒤, 초전도 벌크에 미세하게 분산되어 있는 Y211 phase를 확인한 결과의 사진을 그림 5에 제시한다. 그림 에서 편광 광학현미경을 이용하여 관찰한 미세조직은 자 기력을 향상시키는 flux pinning 기능의 Y211 phase가 시료 전면에 균일하게 분산되어 있는 것을 알 수 있다.

본 결과는 Y211 입자의 제어가 초전도 벌크의 자기부상 력 및 포획 자력 분포와 밀접한 관련성이 있는 것으로 판단 된다. 또한 종자면에서부터 성장하면서 YBCO 벌크 초전 도체의 표면으로 갈수록 많은 기공을 형성하는 것을 확인 할 수 있다.

표면에 나타나는 a-c sector와 연관되어 미세조직에서 도 상단 부분에 상이한 계면을 형성하는 것을 확인할 수 있 다. 하부 펠렛의 하단 부분은 MgO 기판과 맞닿아 성장하 는 부분이기 때문에, 단결정의 초전도 성장이 이루어지지 않는 것을 확인할 수 있다.



Fig. 4. Field mapping of YBCO superconducting bulk.



Fig. 3. Magnetic levitation force of YBCO superconducting bulk using interior seed melting growth.



Fig. 5. Microstructure of YBCO superconducting bulk using polarization microscopy.

4. 결 론

초전도 임계전류밀도를 저해하는 요인인 초전도 입자 간 의 약결합(weak link)를 해소할 수 있는 용융 공정은 느린 포정 반응을 이용하기 때문에 수 cm의 단결정 시편을 제 조하려면 장시간의 열처리공정이 요구된다. 본 연구에서 는 용융 성장 공정의 제작 조건을 보완하며, 초전도 벌크 제작의 경제성을 확보하기 위하여 YBCO 벌크의 상부와 하부 펠렛의 시료를 이용하여 내부 결정 성장의 열처리 과 정을 거쳐 YBCO 초전도 벌크를 제작하였다. 내부 결정 성 장에 의한 초전도체의 자기부상력은 약 37.53 N의 높은 자 기부상력을 나타내었으며, 초전도 벌크의 포획 자력은 seed를 최고점으로 하여 동심형으로 대칭적으로 나타났다.

이는 내부 결정 성장에 의한 초전도체가 단결정으로 성 장하고 있음을 의미하고 있으며, 포획 자력의 피크 위치에 서 측정된 YBCO 벌크 초전도체의 포획 자력은 2.51 kG로 높게 관측되었다.

본 결과는 초전도 매트릭스 내부에 Y211 입자의 분포에 의존하며, Y211 입자들의 분포가 초전도 물성과 밀접한 관 련성이 있음을 시사하고 있다. 따라서 본 연구에 의한 내부 결정 성장은 초전도 물성을 개선하는 효과적인 기능의 초 전도 벌크 제작 프로세스로 제안될 수 있다.

ORCID

Sang Heon Lee

https://orcid.org/0000-0002-7400-9564

REFERENCES

- [1] A. Kujur and D. Behera, *Phys. C*, **483**, 45 (2012). [DOI: https://doi.org/10.1016/j.physc.2012.06.011]
- T. Terai, Y. Nagamoto, T. Kubo, N. Chikumoto, and K. Sawa, *Phys. C*, **460**, 293 (2007). [DOI: https://doi.org/10.1016/j.physc. 2007.03.136]
- R. Kita, N. Hosoya, N. Otawa, S. Kawabata, T. Nakamura, O. Miura, M. Mukaida, K. Yamada, A. Ichinose, K. Matsumoto, M. S. Horiif, and Y. Yoshida, *Phys. C*, 469, 1157 (2009). [DOI: https://doi.org/10.1016/j.physc.2009.01.020]
- [4] M. Miki, B. Felder, K. Tsuzuki, Y. Xu, Z. Deng, M. Izumi, H. Hayakawa, M. Morita, and H. Teshima, *Supercond. Sci. Technol.*, 23, 124001 (2010). [DOI: https://doi.org/10.1088/ 0953-2048/23/12/124001]
- [5] Y. Shi, A. R. Dennis, F. Hengstberger, N. H. Babu, D. A. Cardwell, and M. Strasik, *Supercond. Sci. Technol.*, 24, 075010 (2011). [DOI: https://doi.org/10.1088/0953-2048/24/7/075010]
- [6] M. D. Ainslie and H. Fujishiro, Supercond. Sci. Technol., 28, 053002 (2015). [DOI: https://doi.org/10.1088/0953-2048/28/5/ 053002]
- S.P.K. Naik, M. Muralidhar, and M. Murakami, *Proc. 30th International Symposium on Superconductivity (ISS2017)* (IOP Publishing Ltd, Tokyo, Japan, 2017) p. 012048 [DOI: https://doi.org/ 10.1088/1742-6596/1054/1/012048]