

YBCO 초전도체 Bulk 소재에 대한 자기적 특성

이상헌 

선문대학교 전자공학과

Magnetic Properties of YBCO Superconductor Bulk Materials

Sang-Heon Lee

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

(Received October 30, 2019; Revised November 27, 2019; Accepted December 17, 2019)

Abstract: Relatively pure YBCO was first synthesized by heating a mixture of metal carbonates at temperatures between 1,000 and 1,300 K, resulting in the reaction: $4\text{BaCO}_3 + \text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 + 6\text{CuCO}_3 + (1/2-x)\text{O}_2 \rightarrow 2\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x} + 1/3\text{CO}_2$. Modern syntheses of YBCO use the corresponding oxides and nitrates. The superconducting properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ are sensitive to the value of x , i.e., its oxygen content. Only those materials with $0 \leq x \leq 0.65$ are superconducting below T_c , and when $x \sim 0.07$, the material superconducts at the highest temperature, i.e., 95 K, or in the highest magnetic fields, i.e., 120 T and 250 T when B is perpendicular and parallel to the CuO_2 planes, respectively. In addition to being sensitive to the stoichiometry of oxygen, the properties of YBCO are influenced by the crystallization methods applied. YBCO is a crystalline material, and the best superconductive properties are obtained when crystal grain boundaries are aligned by careful control of annealing and quenching temperature rates. However, these alternative methods still require careful sintering to produce a quality product. New possibilities have arisen since the discovery of trifluoroacetic acid, a source of fluorine that prevents the formation of undesired barium carbonate (BaCO_3). This route lowers the temperature necessary to obtain the correct phase at around 700°C . This, together with the lack of dependence on vacuum, makes this method a very promising way to achieve a scalable YBCO bulk.

Keywords: Superconductor, YBCO, Levitation, Field mapping

1. 서론

초전도체는 초전도가 갖는 우수한 특성에도 불구하고, 전류밀도, 자기장, 온도의 종속변수들이 서로 상호 작용하여 초전도 상태를 나타낸다. 초전도체는 우수한 자기적 특성 이외에도 전기에너지원의 확보라는 차원에서 친환경 에너지 소재로서 부각되는 미래 에너지원으로 주목받는 물질이다. 또한 초전도체는 친환경 에너

지원이 외에도 초전도 차단기와 같은 초전도 자석의 설계가 쉬워지고, 온도마진이 커서 그 운용효율을 높일 수 있다 [1-3]. 초전도 온도 이하로 냉각된 초전도체를 영구자석 위에 올려놓으면 초전도체가 부상한다. 이는 초전도체가 외부자장을 배척하는 마이스너 효과 때문이다. 외부자장이 고온 초전도체의 1차 자력한계보다 작을 때에는 마이스너 효과에 의해 초전도체가 부상한다 [4,5]. 반면, 외부자장이 초전도체의 1차 자력한계와 2차 자력 한계 사이에 있으면 (영구자석은 자력은 대부분 이 구간에 속한다) 회부자력이 초전도체 안으로 침투하게 된다. 이때 초전도체 내에 이 자력선들은 속박하는 미세결함들이 존재하면 자력선을 초전도체 내에 포획할 수 있다. 용융법으로 제조한 초전도체와 같

✉ Sang-Heon Lee; shlee@sunmoon.ac.kr

Copyright ©2020 KIEEME. All rights reserved.
 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.

이 임계전류밀도가 높고 자력 속박성이 우수한 초전도체는 외부자장을 쉽게 포획한다. 이 경우 초전도체의 부상력은 마이스너 효과에 의한 것이 아니라 초전도체 내에 포획된 자장에 기인한다. 플럭스 피닝에 의한 부상력은 마이스너 효과에 의한 부상력보다 상대적으로 크다. 또한 초전도체의 부상력은 포획된 자장의 크기와 외부자장, 즉 영구자석의 자력에 비례한다. 마이스너 효과에 의한 부상력은 물체를 밀쳐내는 단순한 반발력인 반면, 플럭스 피닝에 의한 부상력은 반발력과 인력의 두 성분을 갖는다. 초전도체는 플럭스 피닝에 의해 외부자력을 속박할 수 있다.

2. 실험 방법

YBCO 벌크 초전도체는 종자결정성장프로세스에 의하여 제작하였다. 본 결정 성장은 분말 성형체 상부에 성장시키고자 하는 초전도 결정과 결정구조가 같고 용점이 높은 종자를 올려놓은 다음 시편을 포징온도(T_p) 이상으로 가열한다. 그 온도에서 적당히 유지시킨 후 포징온도 바로 아래 온도로 서서히 냉각시키면서 결정을 성장시키는 방법이다. 종자결정성장법을 이용해 열처리하기 위해 알루미늄 내화재 위에 YBaCuO의 성형체가 내화재로 흡수되어 버리는 것을 막기 위해 MgO 판 단결정을 깔아준다. MgO는 초전도 분말이 녹을 때 만들어지는 액상과 wetting이 없기 때문에 초전도체와 기판 간의 반응을 억제해 주면 액상손실을 막아 주는 역할도 한다. 그 위에 Yb_2O_3 를 밀면에 바른 YBCuO 성형체를 올린다. 이때 Yb_2O_3 는 YBCO 밑에 있는 MgO 판에서 단결정이 자라는 것을 방지해주고, Yb_2O_3 로 인하여 YBCO 성형체가 MgO 판에 녹아 붙어버리지 않게 도와준다. 이 상태로 용융열처리를 하여 단결정으로 만드는데, 1,020 (T_p)에서 980°C까지의 냉각 속도(3°C/h)를 다르게 하여 단결정의 핵생성과 성장 속도를 컨트롤 하였다. 본 공정에서는 초전도 시편 중심부 공간에 종자를 위치시켰을 때, 상부와 하부에 종자가 완벽하게 접촉하도록 제작하여야만 같은 속도를 가지고 단결정이 성장되기 때문에, 이를 조작하는 것이 매우 중요하게 요구된다. 그림 1과 같이 본 실험에서는 연구목적에 부합하는 초전도 벌크 자석을 완성할 수 있게 된다. 상온에서 영구자석 위에 초전도체를 올려놓으면 초전도체가 비초전도상태에 놓이게 되므로 영구자석의 자력이 초전도체 내로 침투한다. 이 상태에서 초전도상태가 되도록 액체질소온도로 초전도체를 냉각하면 침

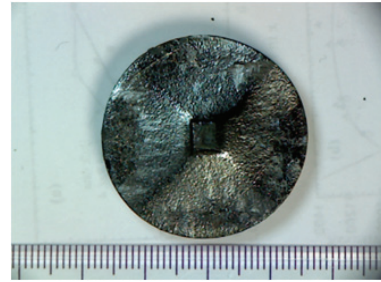


Fig. 1. Superconducting bulk magnets.

투한 자력이 초전도체 내로 속박된다. 이 냉각 방법을 자력냉각이라고 한다. 초전도체 내에 자력이 속박되므로 초전도체는 자력을 갖게 된다. 초전도체의 임계전류밀도가 높으면 많은 자력을 속박할 수 있다. 용융공정으로 제조한 시편의 경우, 초전도체를 표면자력 0.4테스라의 자석 위에 올려놓고 77 K까지 냉각시킬 경우 초전도체의 중심부분에서는 0.4테스라의 자력이 속박되며 중심에서 외부로 갈수록 속박되는 자력의 양이 점진적으로 감소한다. 초전도 벌크를 초전도 자석으로 사용하게 되면 초전도체의 가공공정이 단순해진다. 용융법으로 제조된 초전도체를 자석으로 이용한 경우 77 K에서 1테스라 이상의 자력을 속박할 수 있다. 77 K보다 더 낮은 온도에서 작동할 경우에는 초전도체의 임계전류밀도가 상대적으로 높아지므로 많은 자장을 발생시킬 수 있다.

3. 결과 및 고찰

Top seed melting growth (TSMG) 공법은 한 개의 YBCO 성형체에 상부 seed를 올려 성장시키는 방법으로 한 개의 bulk를 성장시키는 방법이다. YBCO 벌크 초전도체는 종자결정성장법으로 제조하였다. 종자결정성장법은 분말 성형체 상부에 성장시키고자 하는 초전도 결정과 결정구조가 같고 용점이 높은 종자를 올려놓은 다음 시편을 포징온도(T_p) 이상으로 가열한다. 그 온도에서 적당히 유지시킨 후 T_p 바로 아래 온도로 서서히 냉각시키면서 결정을 성장시키는 방법이다. 시편 위에 종자를 올려놓고 결정을 성장시키면 종자 아래에서 큰 결정이 성장하기 때문에 결정 성장 속도를 이해하는 데 도움이 되지만 균일한 결정입계밀도를 갖는 시편을 제조하기는 어렵다. 따라서 결정입계를 조절하기 위한 실험에서는 시편을 종자 없이 용융 열처리하여 시편 내부에 균등한 결정입계를 갖게 하였다.

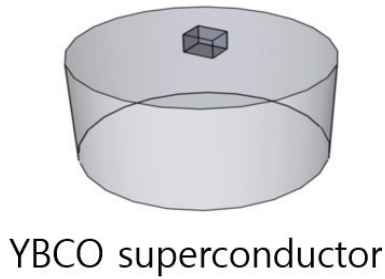


Fig. 2. YBCO superconducting single crystal by grown seed growth method.

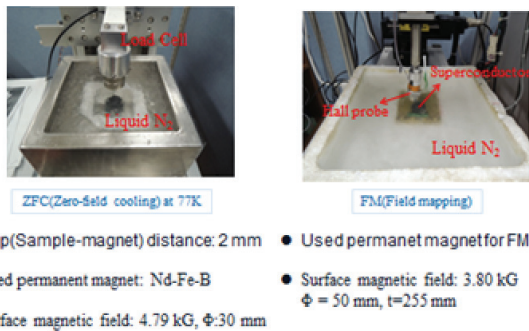


Fig. 3. YBCO magnetic levitation and capture magnetic force measurement (ZFC, FM).

성장한 시편의 물성을 측정하기 위하여 magnetic levitation force를 측정한다. 이때, 온도가 약 77 K인 액체질소 하에서 측정 실험을 진행한다. 이는 YBCO 초전도체의 임계온도가 92 K로 높아서 액체 헬륨보다 저렴한 액체질소로 실험 진행이 가능한 이유이다.

그림 3의 왼쪽 사진은 자기 부상력 측정(ZFC)-zero field cooling이며, 약 77 K의 액체질소 하에서, Nd-Fe-B 조성의 3.80 kG의 영구자석으로 시편과 1 mm의 간격을 두고 측정하였으며, 오른쪽 사진의 경우에는 포획 자력 측정(FM)-field mapping이며, 약 77 K의 동일한 액체질소 하에서, 3.80 kG의 영구자석을 이용하여, 시편의 크기인 40×40 mm 범위를 지정하여 측정하였다. 그림 4는 초전도 시편에 대해 무자력냉각법으로 액체질소 온도까지 냉각시킨 다음 표면자력이 3.80 kG의 영구자석을 이용해 측정한 실험 결과이다.

그림 4에서 무자력 냉각법의 경우 마이스너 효과에 의해 초전도체가 영구자석을 밀어내는 최대 반발력 ($F_{attr.}$)을 구하였다. 액체질소 온도로 냉각된 YBCO 초전도체에 영구자석이 접근하면 초전도체에 유도된 차폐전류에 의해 생성된 유도자기장이 영구자석을 밀쳐

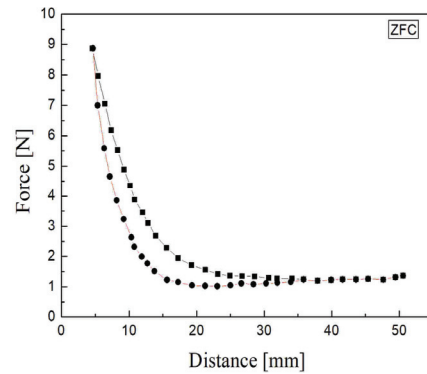


Fig. 4. Distance-force measurement curve of superconducting single crystal specimens (ZFC).

내며 이 힘은 거리가 가까워질수록 증가한다. 초전도체와 영구자석의 거리가 최소일 때 반발력은 최대가 되며, 다시 영구자석을 초전도체로부터 멀리 이동하면 반발력은 감소한다. 영구자석이 초전도체에 근접하면 제 2종 초전도체의 임계자기한계(H_{c1})을 넘게 되므로 영구자석의 자기장 일부가 초전도체에 들어가 포획되며 이로 인한 에너지 손실로 인해 전체적인 F-d 곡선은 히스테리시스 형태가 된다. 초전도 시편에 대해 자력냉각법으로 초전도체 위에 표면자력이 3.80 kG의 Nd-B-Fe 영구자석을 올려놓고 자력을 통과시킨 상태에서 액체질소 온도까지 냉각시킨 다음 표면자력이 3.80 kG의 영구자석을 이용해 측정한 자기력 측정 결과이다. 곡선이다. 초전도체에 외부 자기장을 인가한 상태에서 자기장을 벌크시료로부터 거리를 두기 때문에 초전도체에 트랩된 자기인력과 외부자기장이 서로 잡아당기고 있는 상태에서 힘을 측정하게 된다. 따라서 측정된 자기부상힘은 초전도체를 끌어당기는 힘으로 작용하며, 간극이 약 5 mm에서 최대 인력값이 나타난다. 무자력 냉각 시와 자력 냉각 시의 반발력을 비교하면 무자력 냉각 시의 반발력이 자력 냉각 시의 반발력보다 상대적으로 큰데, 이는 무자력 냉각 시에는 마이스너 반발력만이 존재하지만 자력 냉각 시에는 (+) 부호의 마이스너 반발력과 (-) 부호의 포획자력이 동시에 존재하기 때문이다.

그림 5은 그림 4의 그림에서 보인 초전도 시편을 표면자력 3.80 kG의 영구자석을 사용하여 자력냉각법으로 77 K에서 각 시편의 표면에 대해 측정한 포획자력 분포곡선이다. 포획자력 곡선의 형태로부터 제조된 YBCO 초전도체의 결정형태를 추정할 수 있다. 본 연구에서는 YBCO 초전도체를 TSMG 공정으로 제조하였

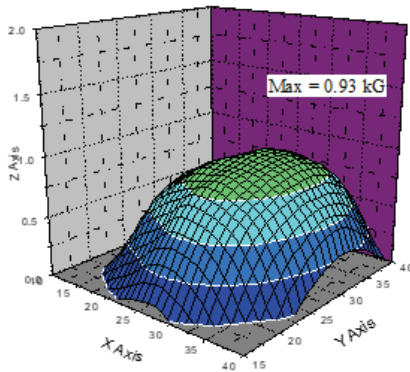


Fig. 5. Capture magnet distribution curve of superconducting specimens by magnetic cooling method.

기 때문에 제조된 시편들이 단결정으로 성장되었을 것으로 예측할 수 있다. 각 시편에 대해 측정된 포획자력 곡선의 특징은 곡선의 중앙에서 최댓값을 가지며 동심형을 그리며 중앙에서 외각 쪽으로 갈수록 포획자력 값이 감소하고 있다는 점이다. 이런 형태의 포획자력 곡선은 이 시편들이 단결정 형태로 성장되었음을 의미한다. 만약 초전도 결정 내부에 유발하는 균열이나 결정입계가 존재하며 이들 부위에서 자기력선의 불연속선이 나타나거나 여러 개의 동심원 자기력 분포가 나타날 것이다. 이 결과는 자기부상력 측정 결과와 동일한 특성을 나타낸다.

4. 결론

본 공정에서는 초전도 시편 중심부 공간에 종자를 위치시켰을 때, 상부와 하부에 종자가 완벽하게 접촉하도록 제작하여야만 같은 속도를 가지고 단결정이 성장되기 때문에, 이를 조작하는 것이 매우 중요하게 요구된다. 본 연구팀의 지속적인 실험을 통하여 YBaCuO

계열의 희토류 초전도 벌크자석을 열처리하기 위한 최적 공정을 도출하였으며, 초전도 특성의 향상을 위하여 종자 결정성장법으로 제조한 YBaCuO 단결정 벌크를 900~1,000°C에서 열처리하여 초전도 벌크 내부로의 확산을 유도하였다. 용융 열처리가 끝난 후 초전도 단결정 내부로의 표면 확산 열처리를 시도하여 초전도 자기력 측정 결과를 분석하였고, 그 결과를 인위적(화학) 플렉스 피닝공정의 기초자료로 활용하였다.

ORCID

Sang-Heon Lee

<https://orcid.org/0000-0002-6547-2784>

감사의 글

이 논문은 한국전력공사의 재원으로 지원받아 수행된 것임(과제번호: R16XA01).

REFERENCES

- [1] J. H. Durrell, M. D. Ainslie, D. Zhou, P. Vanderbemden, T. Bradshaw, S. Speller, M. Filipenko, and D. A. Cardwell, *Supercond. Sci. Technol.*, **31**, 103501 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-6668/aad7ce>]
- [2] J. R. Hull, *Rep. Prog. Phys.*, **66**, 1865 (2003). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0034-4885/66/11/r01>]
- [3] F. Tafuri and J. R. Kirtley, *Rep. Prog. Phys.*, **68**, 2573 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0034-4885/68/11/r03>]
- [4] S. Jin, *Processing and Properties of High- T_c Superconductors, Chapter 11* (World Scientific Publishing Co., 1993).
- [5] J. R. Hull, T. M. Mulcah, K. L. Uherka, R. A. Erck, and R. G. Abboud, *Appl. Supercond.*, **2**, 449 (1994). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0964-1807\(94\)90035-3](https://doi.org/10.1016/0964-1807(94)90035-3)]