

열 확산 프로세스에 의한 초전도 벌크 합성

이상헌 

선문대학교 전자공학과

Fabrication of the Bulk Superconductor by Thermal Diffusion Process

Sang Heon Lee

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

(Received August 25, 2021; Revised September 2, 2021; Accepted September 6, 2021)

Abstract: A diffusion heat treatment process for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ bulk superconductor in a Gd_2O_3 powder was attempted. As a result of measuring the critical temperature of the superconducting bulk, there was no change in the superconducting transition temperature as the Gd particles diffused into the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ lattice, resulting in dense microstructure. As a result of measuring the critical current, the critical current density (J_c) of the superconducting bulk having treated by the Gd thermal diffusion treatment at 0 T increased to $3 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ at 0 T, which was higher than that of the superconducting bulk without thermal diffusion treatment. The surface magnetic force of the superconducting bulk with Gd thermal diffusion treatment was observed at the center of the superconducting bulk with the maximum trapped magnetic force (H_{max}) of 1.51 kG. This result means that the Gd thermal diffusion treatment contributes to improving the critical current density J_c of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$, and it is believed that Gd particles migrating into the superconducting bulk through thermal diffusion either fill the surface pores of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ superconductors or act as a flux pinning center.

Keywords: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$, Bulk, Flux pinning, Diffusion

1. 서 론

고온 초전도체를 이용하여 상업화할 수 있는 제품을 제조하기 위해서는 높은 임계전류밀도를 가진 초전도체를 부품 소재의 특성에 맞게 적합한 형태로 만들어야 한다. 고자장하에서 발생하는 lorentz force를 극복하여야 하므로 적당한 기계적 강도의 유지 또한 필수적이다. 현재까지 초전도체 제조 관련 연구들이 임계전류밀도 향상과 가공기술 개발에 집중되어 왔으나 아직까지 고온 초전도 벌크를 액

체질소온도(77 K)에서 대용량 응용분야에 적용하기에는 미흡한 실정이다. 그러나 최근 bulk형 Y-Ba-Cu-O 초전도체를 제조하는 새로운 공정들이 개발되었으며, 이 공정으로 제조된 초전도체는 초전도 특성이 우수하여 몇몇 분야에 있어서 bulk형 초전도체의 중, 소규모 응용을 가능케 하였다 [1-5]. Vortex pinning은 초전도 특성을 결정하는 중요한 제작변수이며, pinning center와 초전도체의 열역학적인 상호 작용과 미세 구조에 의해서 영향을 받는다. Pinning center는 첨가제의 doping에 의해서 만들어지며, 첨가제의 양과 분포 상태에 따라 초전도 특성도 향상될 수도 있고 적정상태에서 벗어나면 악화될 수도 있다. 따라서 초전도 벌크를 초전도 자석으로 사용할 경우, 초전도체를 복잡하고 고가의 제작공정을 적용하여 선재로 제작할 필요가 없으므로 가공이 단순하다는 이점이 있다 [6,7]. 초

✉ Sang Heon Lee; shlee@sunmoon.ac.kr

Copyright ©2021 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.

전도 벌크 자석은 비자성체나 약자성체에 균일한 자력을 공급하여 반응 자장을 측정하는 MRI (magnetic resonance image)와 같은 장비에도 적용될 수 있을 것이다. 본 연구에서는 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 초전도체를 간편한 열확산 프로세스에 적용하여 임계전류밀도의 향상을 시도하였다. 또한 전이 온도의 변화, 자화 특성 및 미세 구조의 연구도 병행하여 실용성 있는 초전도 벌크 개발을 위한 기초 자료를 획득할 것이다. 본 연구에서는 Gd_2O_3 초전도 분말 분위기에서 열처리가 가능한 열확산 프로세스를 고안하여, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 초전도체를 Gd_2O_3 분말 중에 위치시킴으로써, Gd 입자가 flux pinning center로서 초전도 내부로 열확산되는 프로세스를 시도하였다.

2. 실험 방법

Y_2O_3 , BaCO_3 , CuO 분말을 화학양론 조성비로 혼합하여 고상반응법으로 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 소결체를 제작하였다. 제작된 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 초전도 소결체를 알루미늄 내화재 위에 놓고 열처리를 시도하면 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 초전도 성형체 내부로 내화재가 흡수되어 버리는 현상이 발생하므로, 성형체를 보호하기 위하여 초전도 벌크를 MgO 단결정 위에 놓는다. MgO는 초전도 분말이 녹을 때 만들어지는 액상과 wetting이 없기 때문에 초전도체와 기판 간의 반응을 억제해 주면 액상 손실을 막아 주는 역할도 한다. 그 위에 Yb_2O_3 를 밑면에 바른 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 성형체를 올린다. 이때 Yb_2O_3 는 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 밑에 있는 MgO 판에서 단결정이 자라는 것을 방지해 주고, Yb_2O_3 로 인하여 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 성형체가 MgO 판에 녹아 붙어버리지 않게 도와준다. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 보다 더 높은 $1,060^\circ\text{C}$ 의 포정온도를 갖는 단결정 Sm 종자를 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 성형체의 정 가운데에 올려둔다. 이 상태로 용융열처리를 하여 단결정으로 만드는데, $1,050^\circ\text{C}$ 에서 950°C 까지 서냉하여 단결정의 핵 생성과 성장속도를 제어하였다. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 의 포정온도보다는 높고 Sm 종자의 포정온도보다는 낮은 온도 $1,020^\circ\text{C}$ 에서 Sm 종자와 동일한 방향성을 가지고 단결정이 자라게 된다. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 벌크의 전자기 특성은 초전도 결정 내부에 존재하는 결함의 종류와 형태에 따라 변화한다. 초전도 특성의 향상을 위하여 종자 결정 성장법으로 제조한 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 단결정 벌크를 Gd_2O_3 의 분말로 채운 도가니에 넣어 950°C 에서 5시간 열처리하여 pinning center로서 Gd의 초전도 벌크 표면 내부로 확산되는 열처리 프로세스를 시도하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

종자결정으로 성장한 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 초전도체를 Gd_2O_3 분말 분위기에서 950°C , 10시간의 열처리를 수행함으로써 Gd의 열확산 효과를 실험하였다. 그림 1에서 직경 32 mm의 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 초전도 벌크를 Gd_2O_3 분말 위에 올려놓은 후, 열처리를 수행하여 Gd의 열확산을 통해 인위적인 flux pinning의 도입을 수행하였다. 그림 1은 확산 열처리를 수행한 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 초전도 벌크이며, Gd_2O_3 분말을 이용하여 열처리를 수행한 결과이다. 그림에서 열확산 처리 후에서 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 초전도 벌크가, Gd_2O_3 분말과 반응한 상태를 나타낸다.

초전도체의 전이온도를 확인하기 위해 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 초전도 벌크를 직육면체 형태로 만들어 MPMS (magnetic property measurement system)를 사용하여 80~96 K 범위 내에서 초전도 벌크의 자화율을 측정하였고, 온도를 77 K으로 고정한 상태에서 0~5 T까지의 자기장(H)을 서서히 인가하면서 초전도 벌크의 전류밀도를 측정하였다. 열처리 중 종자 부근에 Gd의 확산이 있을 수 있기 때문에, MPMS 측정용 초전도 벌크는 종자와 초전도 벌크의 가장자리 사이에서 표면에서 1 mm 떨어진 부근에서 초전도 벌크를 채워하여 측정하였다.

그림 2는 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 초전도 벌크의 전이온도 측정 결과이다. 그림에서 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 초전도 벌크의 임계온도 (T_c , onset)는 91 K이었고, Gd 분말로 열확산 처리를 수행한 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 초전도 벌크의 임계온도(T_c , onset)는 약 91.5 K 부근으로 전 시편의 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 초전도 벌크와 유사한 결과를 나타냈다. 본 결과는 열확산을 실시함으로써 Gd 입자들이 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 격자 내부로 확산되고 미세조직이 치밀해져서 산소원자가 초전도 결정 내부로 유입되기 어렵게 되어 초전도 전이온도의 변화는 나타나지 않은 것으로 판단된다.



Fig. 1. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ superconducting bulk with Gd_2O_3 powder heat diffusion.

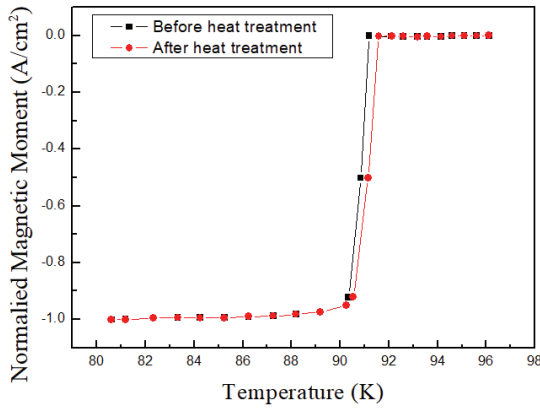


Fig. 2. Temperature curves of YBa₂Cu₃O_{7-y} superconducting bulk before and after thermal diffusion treatment.

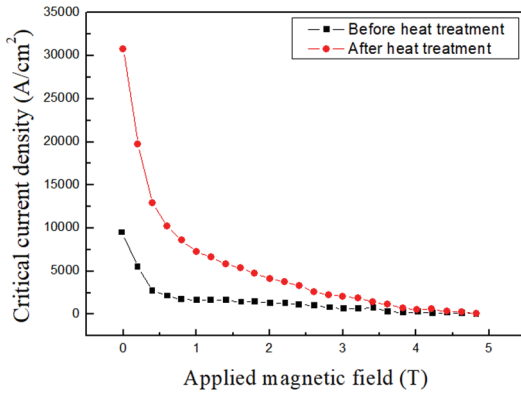


Fig. 3. J_c-B curves of YBa₂Cu₃O_{7-y} superconducting bulk.

Gd₂O₃ 열확산 처리 공정을 수행한 YBa₂Cu₃O_{7-y} 초전도 벌크로 MPMS를 통해 임계전류밀도를 측정하여 flux pinning 효과를 검토하였다. 그림 3은 열확산 처리 전후의 YBa₂Cu₃O_{7-y} 초전도 벌크의 임계전류 측정 결과이다. 그림에서 자장이 증가할수록 YBa₂Cu₃O_{7-y} 초전도 벌크의 임계전류밀도 J_c는 감소하는 결과를 나타낸다. 0 T에서 Gd 열확산 공정을 수행한 초전도 벌크의 임계전류밀도(J_c)는 열확산 처리를 수행하지 않은 초전도 벌크의 J_c에 비해 약 3배 정도 증가하였고, 0 ~ 4.0 T 사이의 자기장 영역에서의 YBa₂Cu₃O_{7-y} 초전도 벌크의 임계전류밀도 J_c도 열확산 처리를 수행하지 않은 초전도 벌크의 J_c에 비해 높게 나타났다. 이 결과는 Gd 열확산 효과가 YBa₂Cu₃O_{7-y} 초전도 벌크의 임계전류밀도 J_c를 향상하는 데 기여하고 있음을 의미하고 있으며, 열확산을 통하여 초전도 벌크 내부로 유입되는 Gd 입자가 YBa₂Cu₃O_{7-y} 초전도체의 표면 기공을 채우거나 자속고정점 역할을 수행하고 있는 것으로 판단된다.

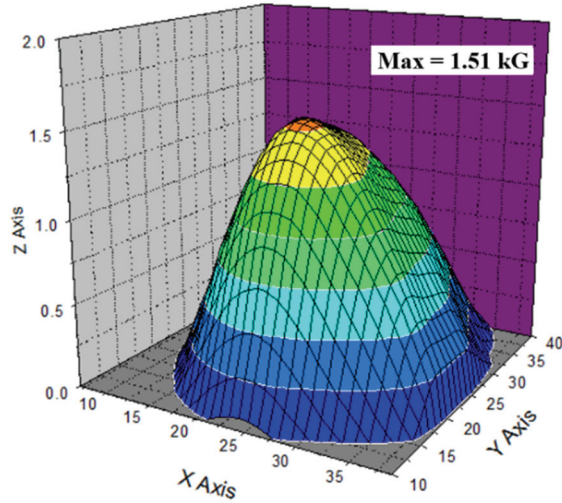


Fig. 4. Trapped magnetic force of YBa₂Cu₃O_{7-y} superconducting bulk using Gd thermal diffusion treatment.

YBa₂Cu₃O_{7-y} 초전도 결정 내부에 포획되는 자력의 세기를 측정하고자 표면 자력 3.80 kG의 Nd-B-Fe 영구자석을 이용하여 초전도 벌크를 자력냉각법으로 액체질소 온도까지 냉각시킨 다음 영구자석을 제거한 후 상부 표면을 hall probe로 초전도 벌크 내부에 포획된 자력을 측정하였다. MPMS를 통하여 전류밀도 3×10⁴ A/cm²으로 크게 관측되어, 유의미한 자기력측정실험을 위하여 초전도 벌크의 포획자력을 Gd 열확산 YBa₂Cu₃O_{7-y} 초전도 벌크로 측정하였다.

그림 4는 Gd 열확산 처리를 수행한 YBa₂Cu₃O_{7-y} 초전도 벌크를 자력냉각법으로 77 K에서 초전도 벌크의 표면에 대해 측정된 포획자력 분포이다. 그림 4의 측정 결과로부터 Gd 열확산 처리된 YBa₂Cu₃O_{7-y} 초전도 벌크의 결정 형태를 추정할 수 있다. 초전도 벌크에 대해 측정된 포획자력 곡선의 특징은 곡선의 중앙에서 최댓값을 가지며 동심형을 그리며 중앙에서 외곽으로 갈수록 포획자력 값이 감소하고 있다는 점이다. 이런 형태의 포획자력 곡선은 이 초전도 벌크들이 단결정 형태로 성장되었음을 의미한다. 포획자력 측정 결과, 열확산을 수행한 초전도 벌크의 포획자력 최댓값(H_{max})은 초전도 벌크의 중앙에서 1.51 kG로 비교적 높게 측정되어 YBa₂Cu₃O_{7-y} 초전도 벌크는 Gd 열확산을 시도하여 초전도 벌크 내부에 39.73%의 자력을 trap하고 있는 것으로 판단된다. 또한 열확산 프로세스를 적용하면 초전도 물성이 매우 향상되는 결과를 얻을 수 있다. 본 연구 결과는 고자장의 초전도 벌크 자석을 제작하기 전에 초전도 특성 향상을 기획하는 중요한 프로세스의 일환으로도 제안될 수 있다.

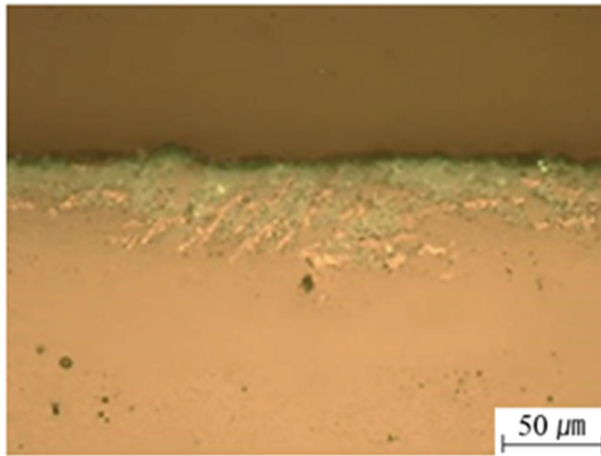


Fig. 5. Optical microscope measurement results of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ superconducting bulk after Gd thermal diffusion treatment.

그림 5는 직경 32 mm인 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 벌크를 Gd_2O_3 분말 위에 초전도 벌크를 올려 놓고 Gd_2O_3 분말로 덮은 후 950°C 에서 5시간 열처리를 수행한 초전도 벌크의 미세구조를 측정된 결과를 나타낸다. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 초전도 벌크 시편의 미세조직은 광학현미경으로 분석하였다. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 초전도 벌크 시편의 미세조직을 관찰하고자 초전도 벌크를 다이아몬드 커터로 절단하였다. 이때 단면은 초전도 벌크의 a-b면에 수직이고 c 축과 평행이 되도록 하였다. 절단한 초전도 벌크는 경화제가 첨가된 에폭시로 마운팅하였다. 24시간 건조시킨 후 마운팅한 초전도 벌크를 꺼내어 #600~800까지 사포연마 후 알루미늄 분말을 사용하여 경면이 되게 하였다. 경면작업 후 초전도 벌크는 초음파 세척기를 이용해 불순물을 제거하여 광학현미경을 통해 초전도 벌크의 Gd 열확산 정도를 관찰하였다. Gd 열확산 처리 후의 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 초전도 벌크의 표면은 초록색으로 변화하였다. 또한 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 초전도 벌크 표면의 초록색으로 변한 부분에 초전도 판고정점인 Y_2BaCuO_5 (Y211)이 생성되었다고 판단된다. 초전도 벌크 표면으로부터 벌크 내부로 발생한 초록색 영역은 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 초전도 벌크의 내부로 Gd_2O_3 분말이 확산되어 나타난 것으로 판단되며 초전도 벌크의 표면으로부터 확산된 정도는 약 70 μm 에 해당된다. 그림에서 Gd 열확산 처리 공정으로 인하여 Gd_2O_3 분말이 확산된 초전도 벌크의 내부에서 생성된 상이 균질하게 성장하고 있음을 알 수 있다. 그림 5의 미세조직 결과를 고찰하면 초전도 벌크 표면으로부터 내부의 입자의 흐름을 볼 수 있는데, 이것이 초전도 벌크의 내부로 Gd_2O_3 분말이 확산되어 반응된 것으로 판단할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 Gd_2O_3 분말 분위기에서 수행한 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 벌크형 초전도체의 확산 열처리 공정을 시도하였다. 제조된 시편으로 초전도 전이 온도, 초전도특성 및 미세구조 특성을 분석하였으며, Gd_2O_3 분말 열처리로 인하여 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 초전도 벌크 내부로 유입되는 Gd 입자들의 확산 열처리 효과에 대해서 알아보았다. 초전도 벌크의 전이온도 변화를 살펴본 결과, 열확산을 실시함으로써 Gd 입자들이 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 격자 내부로 확산되어 미세조직이 치밀해져서 산소원자가 초전도 결정내부로 유입되기 어렵게 되어 초전도 전이온도의 변화는 나타나지 않은 것으로 판단된다. 임계전류 측정 결과, 0 T에서 Gd 열확산 처리를 수행한 초전도 벌크의 임계전류밀도(J_c)는 열확산 처리를 수행하지 않은 초전도 벌크의 J_c 에 비해 약 3배 이상 증가하였고, 0~4.0 T 사이의 자기장 영역에서의 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 초전도 벌크의 전류밀도 J_c 도 열확산 처리를 수행하지 않은 초전도 벌크의 J_c 에 비해 높게 나타났다. 이 결과는 Gd 열확산 효과가 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 의 임계전류밀도 J_c 를 향상하는 데 기여하고 있음을 의미하고 있으며, 열확산을 통하여 초전도 벌크 내부로 유입되는 Gd 입자가 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 초전도체의 표면 기공을 채우거나 자속고정점 역할을 수행하고 있는 것으로 판단된다. Gd 열확산 처리를 수행한 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 초전도 벌크를 자력냉각법으로 77 K에서 초전도 벌크의 표면에 대해 측정된 결과, 초전도 벌크의 포획자력 최댓값(H_{max})은 초전도 벌크의 중앙에서 1.51 kG로 비교적 높게 측정되었다. 초전도 벌크 시편 제작과정 중의 열확산 프로세스를 적용하면 초전도 물성이 매우 향상되는 결과를 얻을 수 있었다. 본 연구 결과는 초전도체의 내자장성을 향상시킬 수 있는 적절한 제조 방안이 검토되며, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 초전도체의 미세조직을 체계적으로 제어할 수 있으며, 고자장에서 우수한 자기적 특성을 제시하는 초전도 자석 연구의 기초적인 자료로 충분히 활용될 수 있다.

ORCID

Sang Heon Lee

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

REFERENCES

- [1] T. Nakamura, D. Tamada, Y. Yanagi, Y. Itoh, T. Nemoto, H. Utumi, and K. Kose, *J. Magn. Reson.*, **259**, 68 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2015.07.012>]

- [2] M. Hirakawa, S. Inadama, K. Kikukawa, E. Suzuki, and H. Nakasima, *Phys. C*, **392**, 773 (2003). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0921-4534\(03\)01213-9](https://doi.org/10.1016/S0921-4534(03)01213-9)]
- [3] X. Wei, R. S. Nagarajan, E. Peng, J. Xue, J. Wang, and J. Ding, *Ceram. Int.*, **42**, 15836 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.052>]
- [4] D. Volochová, P. Diko, V. Antal, M. Radušovská, and S. Piovarči, *J. Cryst. Growth*, **356**, 75 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysro.2012.07.021>]
- [5] D. K. Namburi, Y. Shi, K. G. Palmer, A. R. Dennis, J. H. Durrell, and D. A. Cardwell, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **36**, 615 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.09.036>]
- [6] R. Terzioglu, G. Aydin, N. S. Koc, and C. Terzioglu, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **30**, 2265 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-018-0497-8>]
- [7] A. Morandi, M. Fabbri, P. L. Ribani, A. Dennis, J. Durrell, Y. Shi, and D. Cardwell, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **28** (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1109/TASC.2018.2822721>]