

동시 열증발법으로 제조한 SmBCO 고온 초전도에서 박막 조성비가 표면형상 및 초전도 특성에 미치는 영향

The effect of composition ratio on the surface morphology and superconducting properties of SmBCO films prepared by thermal co-evaporation method

이남진¹, 오상수^{1,*}, 김호섭¹, 하홍수¹, 고락길¹, 송규정¹, 하동우¹, 양주생¹, 김태형², 정예현³, 염도준⁴, 문승현⁵, 박찬⁶, 유상임⁶

N. J. Lee¹, S. S. Oh^{1,*}, H. S. Kim¹, H. S. Ha¹, R. K. Ko¹, K. J. Song¹, D. W. Ha¹, J. S. Yang¹, T. H. Kim², Y. H. Jeong³, D. J. Youm⁴, S. H. Moon⁵, C. Park⁶ and S. I. Yoo⁶

Abstract: We have investigated the superconducting properties and surface morphology of $\text{Sm}_x\text{Ba}_y\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$ thin films deposited on LMO/IBAD-MgO/Hastelloy which prepared with different composition ratio by co-evaporation method (EDDC, Evaporation using Drum in Dual Chambers). We observed the composition ratio of SmBCO thin films by EDS analysis. We fabricated SmBCO thin film with critical current density of $1.5 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ at composition ratio of $\text{Sm} : \text{Ba} : \text{Cu} = 1.10 : 2.01 : 3$ (at 77 K self-field). And, we confirmed that substitution of Sm-Ba did not occur at Cu rich phase by EDS analysis.

Key Words: superconductor, SmBCO, thermal co-evaporation, coated conductor.

1. 서 론

RBCO (R=rare earth, Y, Sm, Nd) 고온 초전도체는 1989년에 발견된 이후, 세계 여러 연구자들이 높은 임계 전류밀도(J_c)와 임계전류(I_c)를 얻기 위해 활발히 연구가 진행되고 있다. 현재 주로 연구되어 지고 있는 초전도 선재로는 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (임계온도 = 92 K, 비가역자장 (B_{irr} , 77 K) = 6.6 T), $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (임계온도 = 96 K, 비가역자장 (B_{irr} , 77 K) = 8.03 T), $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (임계온도 = 94 K, 비가역자장 (B_{irr} , 77 K) = 7 T, 이하 SmBCO 라고 함) 선재가 있다[1]. 이처럼 SmBCO 초전도체는 높은 임계온도(T_c)와 임계 전류밀도(J_c) 그리고 비가역 자장(B_{irr})을 가지고 있기 때문에 자장하에서의 특성이 YBCO 초전도체 보다 높으므로 실용화 될 가능성이 높다[2-4].

CC선재를 제조하기 위한 대표적 공정으로는 금속기판과 완충층을 포함한 템플릿 효과를 이용하는 IBAD (Ion Beam Assisted Deposition) [5], RABiTS (Rolling Assisted Biaxially Textured Substrate) [6], 초전도층 공정에는 PLD (Pulse Laser Deposition) [7], MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) [8], MOD (Metal Organic Deposition) [9], 동시 열증발법[10] 등이 주로 사용되고 있다. 이들 공정들은 10 cm 이하의 짧은 선재에서 모두 임계전류밀도 (J_c)가 1 MA/cm^2 이상의 결과를 내는 공정으로 검증되었으며, 현재는 고온 초전도 선재의 상용화를 위해 100 m급 이상의 초전도 선재의 개발이 활발히 진행 중이다. 따라서 저자들은 2세대 고온 초전도 선재를 실용화하기 위한 공정으로서, 회전하는 드럼에 감긴 템플릿 테이프 표면에 Sm, Ba, Cu를 동시에 증발시킨 후에 산화 반응을 일으키는 batch형 동시 열증발 (thermal co-evaporation)법을 선택하여 100 급 SmBCO 초전도 선재를 개발 중이다. 저자들은 이를 EDDC (Evaporation using Drum in Dual Chambers)라고 명명하였다[11].

현재 SmBCO 고온 초전도체는 동시 열증발법을 이용하는 염도준 그룹과 PLD법을 이용한 요시다 그룹이 SmBCO 고온초전도체의 실용화 가능성을 보여준 상태이다[2-3]. 특히, 요시다 그룹은 $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 초전도 체에서 x 값이 0.04에서 0.08에서 높은 자장하에서의 J_c 특성이 높다고 보고하였다[4]. 하지만 동시 열증발법에서 Sm : Ba : Cu의 조성비가 초전도 특성에 미치는 영향에 대한 연구는 거의 없는 실정이다.

본 논문에서는 100 m급 고온 초전도 선재 개발을 위한 예비 연구로서, 배향 되지 않은 Hastelloy 기판위에 IBAD 법으로 MgO층 배향시킨 다음 그 위에 PLD 법으로 완충층을 입히고, EDDC 장치를 이용하여 Sm : Ba : Cu의 조성이 SmBCO 박막의 표면 형상과 초전도 특성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

2. 실험 및 방법

Hastelloy를 금속 기판으로 사용하여 IBAD법으로 2축 배향 시킨 MgO 위에 PLD법으로 LaMnO_3 (이하 LMO라 표기함) 완충층을 2축 배향시켰다. LMO는 증착온도가 780°C, 산소분압은 30 mTorr, 레이저 에너지는 110 mJ/pulse로 하여 증착하였다.

¹정 회 원 : 한국전기연구원 초전도재료연구그룹

²정 회 원 : 경북대 대학원 금속공학과

³학생회원 : 한국과학기술원 대학원 물리학과

⁴정 회 원 : 한국과학기술원 물리학과

⁵정 회 원 : 주식회사 서남

⁶정 회 원 : 서울대 재료공학부

*교신저자 : ssoh@keri.re.kr

원고접수 : 2007년 1월 8일

심사완료 : 2007년 3월 8일

SmBCO 박막의 증착은 예전에 보고 하였던 동시 열 증발법인 EDDC (Evaporation using Drum in Dual Chambers) 시스템을 이용하였다[11]. 증착 조건은 증착온도를 700℃, 산소 분압은 5×10^{-3} Torr, 드럼 회전 속도는 30 rpm, 증착 중 증착 챔버의 진공도는 3×10^{-5} Torr로 하였다. 증착시간은 30분으로 하였다. 증착이 종료된 후 반응챔버를 산소로 채우고 자연 냉각하였다. 그리고 rf 스퍼터링을 이용하여 Ag 보호층을 증착하였다. 산소 열처리는 500℃에서 1시간 행하였다.

SmBCO 박막의 결정 배향 특성은 Bruker 사의 GADDS (General Area Detector Diffraction System) 를 이용하였으며, 미세조직은 히타치 사의 FESEM S-4800으로 평가하였다. SmBCO의 조성비는 S-4800에 부착되어 있는 EDS로 분석하였다. 임계전류 (I_c)는 액체 질소의 비점인 77K에서 4단자 법으로 $1 \mu\text{V}/\text{cm}$ 전압 기준으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

동시 열증발법으로 Cu의 조성을 3으로 하여 Sm : Ba : Cu의 조성비가 (a) 1.35 : 2.15 : 3, (b) 1.34 : 2.08 : 3, (c) 1.10 : 2.01 : 3, (d) 0.82 : 1.74 : 3인 SmBCO 박막을 제조하였다. 이때 조성비는 x10000배에서 면분석한 값이다. 제 2세대 초전도체가 높은 전류를 흘리기 위해서는 초전도 물질의 결정성이 좋아야 하며 2축으로 배향하여야 한다. 따라서 Fig. 1에는 초전도 박막의 결정성 및 이축 배향성을 확인하기 위해 박막의 조성 변화에 따른 X-선 회절 변화를 관찰한 결과를 나타내었다. SmBCO (103) 면은 LMO (110) 면과 겹쳐있어 판단하기 어려우나, LMO 완충층 만의 X-선 회절 분석 결과에서 LMO는 완전히 이축 배향하고 있었으므로 본 실험에서는 SmBCO (103) 면과 LMO (100) 면의 2θ에서 보이는 회절면은 SmBCO (103) 면이라 판단하였다.

SmBCO (00n)면의 배향정도를 알기 위해 XRD 회절 분석에서 SmBCO (103) 면과 SmBCO (005) 면의 강도비로부터 SmBCO (005)면의 분율을 계산하였다($\text{SmBCO (005)면의 분율}(\%) = I_{(200)} / [I_{(200)} + I_{(005)}]$). 조성 변화에 관계없이 SmBCO (00n)면이 발달하고 있으며, 시편 (a), (b), (d)의 SmBCO (005)면의 분율은 각각 82.4%, 66.2%, 70.3%로 완전한 일축 배향을 하지 않았으나, Sm : Ba : Cu의 조성비가 1 : 2 : 3에 근접한 (c)의 경우는 SmBCO (005) 면의 분율이 97.5%로 거의 완전한 일축 배향을 하고 있음을 알 수 있다. 그리고 시편 (a)와 (b)는 SmBCO (003) 면의 반가폭 (FWHM)이 각각 0.38° , 0.47° 이었고, SmBCO (006) 면의 반가폭은 0.61° , 0.77° 이었다. 시편 (c)와 (d)는 SmBCO (003) 면의 반가폭이 각각 0.28° , 0.27° 이었고, SmBCO (006) 면의 반가폭은 0.28° , 0.25° 로 Sm, Ba rich의 시편 보다 2~3배 정도 적었다. 이처럼 시편 (a)와 (b)의 반가폭이 큰 이유는 X-선 회절 패턴에서 SmBCO (003) 면의 2θ 위치에 SmBCO (010) 면, SmBCO (100), LMO (001) 면이 인접하고, SmBCO (006) 면의 2θ 위치에 SmBCO (020) 면, SmBCO (200) 면, LMO (002) 면이 인접하여 겹쳐 있기 때문이다. 따라서 Sm, Ba 과다의 경우는 SmBCO (00n) 면, SmBCO (0n0) 면, SmBCO (n00) 면이 혼재하고 있다고 사료된다. 즉 SmBCO 박막의 결정이 a축, b축 및 c축으로 혼재하여 성장하고 있음을 알 수 있다.

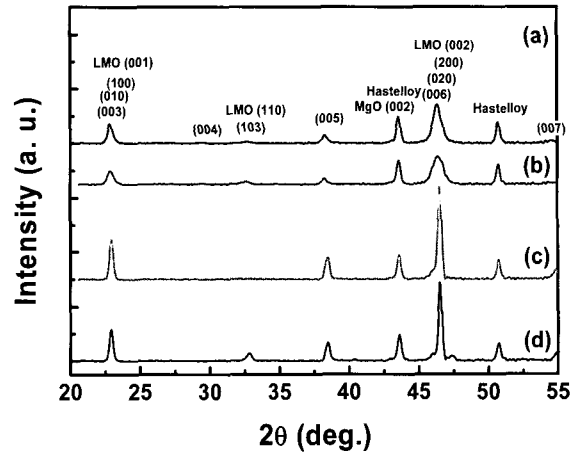


Fig. 1. X-ray diffraction results from different composition of SmBCO thin films.

(a) 1.35 : 2.15 : 3, (b) 1.34 : 2.08 : 3
(c) 1.10 : 2.01 : 3, (d) 0.82 : 1.74 : 3

Fig. 2. 에는 초전도 박막의 조성비 변화에 따른 표면 조직사진을 나타내었다. 대체로 Sm : Ba : Cu의 조성비가 1 : 2 : 3의 조성에서 벗어날수록 2 차상의 비율이 증가하였다. 시편 (a), (b), (c)의 박막의 형상은 판상의 입자 위에 입자 크기가 100 nm 정도의 하얀 알갱이들이 보였으며, 2 차상은 입자의 길이가 약 800 nm 정도의 막대 모양을 하고 있었다. 시편 (d)는 박막의 형상은 입자 크기가 약 300 nm 정도의 달걀 형태이며, 2 차상은 입자 크기가 약 500 nm 정도로 박막의 크기보다 크게 성장하였다. 따라서 박막과 2 차상의 조성을 알기 위해 EDS를 이용하여 점 분석을 하였다. 시편 (a)와 (b)는 박막의 조성비가 각각 1.24 : 1.88 : 3, 1.18 : 1.85 : 3 이었으며, 2 차상의 조성은 1.47 : 2.17 : 3, 1.41 : 2.11 : 3 이었다. 시편 (c)의 조성비는 EDS를

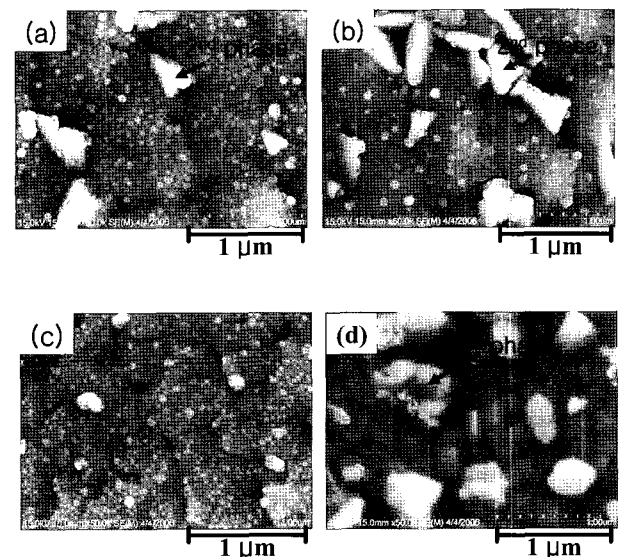


Fig. 2. Surface morphology of SmBCO films as different composition ratio.

(a) 1.35 : 2.15 : 3, (b) 1.34 : 2.08 : 3
(c) 1.10 : 2.01 : 3, (d) 0.82 : 1.74 : 3

이용한 면 분석 결과와 비슷하였으며, 시편 (d)는 Sm : Ba : Cu의 비가 0.96 : 2.03 : 3 이었으며 2 차상의 조성 비는 0.62 : 1.21 : 3이었다. 따라서 (a)와 (b) 시편의 박막은 Sm 과다, Ba 부족, 2 차상은 Sm, Ba 과다한 상이며, (d) 시편의 박막은 1 : 2 : 3의 조성에 근접하며, 2차상은 Cu 과다 상임을 알 수 있다.

Fig. 3에는 액체 질소 비점인 77 K에서 측정된 I_c 값을 나타내었다. 박막의 조성이 Sm 과다, Ba 부족한 시편 (a)와 (b)의 경우는 4 단자법을 이용한 전류-전압 측정에서 초전도 특성을 나타내지 않았으며, Sm : Ba : Cu의 조성이 1.1 : 2.01 : 3인 시편 (c)에서는 임계전류 (I_c)는 67.2 A, 임계전류 밀도 (J_c)는 1.5×10^6 A/cm²의 값을, 2 차상이 Cu 과다인 시편 (d)는 I_c 가 22.7 A, J_c 가 5×10^5 A/cm² 이었다. 시편 (a)와 시편 (b)의 시편에 전류가 흐르지 않은 이유는 박막의 조성비 변화에 따른 Fig. 1의 X-선 회절 분석 결과와 Fig. 2의 박막의 표면형상 변화의 결과로부터 알 수 있듯이, 박막의 입자들이 a축 성장과 c축 성장이 혼재하여 결정의 배향이 완전히 정렬되지 않았으며, 그리고 Sm 과다로 Sm과 Ba의 비가 1 : 2에서 벗어나 SmBa₂Cu₃O_{7-δ}의 고온 초전도상이 형성되지 않은 것으로 사료된다. 시편 (d)의 경우는 조성비가 1 : 2 : 3에 근접한 시편 (c)보다 임계전류밀도 값이 약간 감소하였다. 이러한 원인은 첫째, EDS를 이용한 점 분석 결과에서 박막의 조성비가 1 : 2 : 3에 근접하였지만, XRD 분석 결과에서 약간의 SmBCO (103) 면의 회절 강도 값이 보이는 것, 둘째, Fig. 2의 표면 형상 변화의 사진에서 알 수 있듯이, 조성비 변화에 따른 결정 성장 모드의 변화로 SmBCO 결정립 간의 연결성이 좋지 않은 것으로 사료된다.

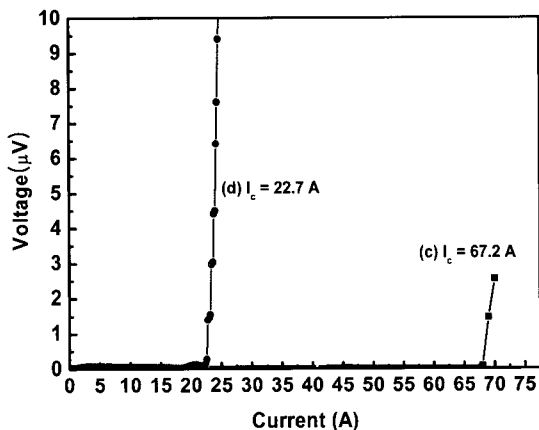


Fig. 3. Measurement of critical current of SmBCO film as different composition ratio. (c) 1.10 : 2.01 : 3, (d) 0.82 : 1.74 : 3

4. 결 론

본 연구에서는 EDDC법 (동시 증발법)을 이용하여 100 급 SmBCO 고온 초전도 선재를 제조하기 위한 기본 연구로서 SmBCO의 조성비를 변화하여 박막의 표면 형상과 전기적 특성을 평가하였다.

SmBCO 박막은 조성비 변화에 따라 박막의 표면형상이 변화하였다. Sm, Ba 과다, 그리고 Sm 과다인 경우 77K의 액체질소 온도에서 초전도 특성을 나타내지

않았다. Sm : Ba : Cu의 조성비가 1.1 : 2.01 : 3인 SmBCO 박막에서 1.5×10^6 A/cm²의 J_c 값을 얻었다. Sm : Ba : Cu의 조성비가 0.82 : 1.74 : 3인 Cu 과다인 시편은 박막의 조성비가 0.96 : 2.03 : 3이며 2 차상의 조성비가 0.62 : 1.21 : 3인 시편에서 5×10^5 A/cm²의 J_c 를 얻었다. 이상으로 부터 높은 초전도 특성을 가진 SmBCO 초전도체를 제조하기 위해서는 조성비가 1 : 2 : 3에 근접하여야 한다는 것을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 21세기 프론티어 연구개발 사업인 차세대초전도응용기술개발 사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- [1] J.L. MacManus-Driscoll, "Recent developments in conductor processing of high irreversibility field superconductors," Annu. Rev. Mater. Sci. 28, pp. 421, 1998.
- [2] K.C. Chung, S.C. Choi, H.S. Kim, B.S. Lee, S.M. Ihm, D. Youm, "Growth properties and critical current measurements of Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-δ} films on biaxially textured Ni tapes," Physica C 384, pp. 291, 2003.
- [3] B.S. Lee, K.C. Chung, S.M. Lim, H.J. Kim, D. Youm and C. Park, "Fabrication of Sm₁Ba₂Cu₃O₇ coated conductors using the co-evaporation method," Supercond. Sci. Technol. 17, pp. 580, 2004.
- [4] Y. Yoshida et. al., "Jc Characteristics in high magnetic field and microstructure of RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_{6+y} films," Physica C 426, 431, pp. 1043, 2005.
- [5] Y. Iijima, N. Tanabe, N. Kohno, Y. Ikeno, "In-plane aligned YBa₂Cu₃O_{7-x} thin films deposited on polycrystalline metallic substrate," Appl. Phys. Lett. Vol. 60, pp. 769, 1992.
- [6] John E. Mathis, Amit Goyal, Dominic F. Lee, Fred A. List, M. Paranthaman, David K. Christen, Eliot D. Specht, Donald M. Kroeger and Patrick M. Martin, "Biaxially Textured YBa₂Cu₃O_{7-δ} Conductors on Rolling Assisted Biaxially Textured Substrates with Critical Current Densities of 2-3 mA/cm²," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 37, pp. L1379, 1998.
- [7] T. Venkatesan, Xindi Wu, Arun Inam, Chuan C. Chang, Manjanain S. Hegde, and Barundeb Dutta, "Laser Processing of High-Tc Superconducting Thin Films," IEEE J. Quant. Elec., Vol. 25, pp. 2388, 1989.
- [8] Toshio Hirai and Hisanori Yamane, "MOCVD superconducting oxide films," J. Cryst. Growth, 107, pp. 683, 1991.
- [9] K. Nakaoka, Y. Tokunaga, J.S. Matsuda, H. Fuji, S. Koyama, R. Teranishi, T. Izumi, Y. Shiohara, T. Watanabe, Y. Yamada, T. Goto, A.

Yoshinaka, A. Yajima, "Fabrication of YBCO coated conductors using advanced TFA-MOD process," Physica C, Vol. 426-431, pp. 954, 2005.

[10] L. Gianni, A. Baldini, M. Bindi, A. Gauzzi, S. Rampino and S. Zannella, "High Jc coated conductors with a simple buffer layer architecture," Physica C, Vol. 426-431 pp. 872, 2005.

[11] S.S. Oh, H.S. Kim, H.S. Ha, R.K. Ko, K.J. Song, D.W. Ha, N.J. Lee, J.S. Yang, T.H. Kim, Y.H. Jeong, D.Youm, "SmBCO superconducting tape fabricated using co-evaporation method on Ni-W substrate," J. Korea Ins. Appl. Supercon. and Cryo., Vol. 8, pp. 9, 2006.

저 자 소 개



이남진 (李南振)
1970년 6월 20일생, 1996년 경상대 공대 무기재료공학과 졸업, 1998년 동 대학원 무기재료공학과 졸업(석사), 2006년 일본 가고시마대학 이공학연구과 졸업(공학박사), 2006년 9월~현재 한국전기연구원 초전도재료그룹 연구원.



오상수 (吳詳秀)
1959년 11월 1일생. 1983년 경북대 금속공학과 졸업, 1992년 Kyoto대 대학원 졸업(공학박사), 현재 한국전기연구원 초전도재료연구그룹 그룹장.



김호섭 (金昊燮)
1972년 3월 4일생 1995년 연세대 물리학과 졸업, 2003년 한국과학기술원 물리학과 졸업(이학박사), 현재 한국전기연구원 초전도재료연구그룹 선임연구원.



하홍수 (河洪秀)
1969년 5월 21일생, 1995년 성균관대 공대 금속공학과 졸업, 1997년 동 대학원 금속공학과 졸업(공학석사), 현재 한국전기연구원 초전도재료연구그룹 선임연구원.



고락길 (高樂吉)
1972년 5월 1일생, 1995년 배재대 물리학과 졸업, 1997년 동 대학원 졸업 (이학석사), 현재 한국전기연구원 초전도재료연구그룹 선임 연구원.



송규정 (宋奎丁)
1963년 4월 14일생, 1986년 고려대학교 물리학과 졸업, 1988년 동대학원 졸업(이학석사), 1999년 미국 테네시주립대 대학원 졸업(이학박사), 현재 한국전기연구원 초전도재료연구그룹 선임연구원.



하동우 (河東雨)
1962년 7월 12일생, 1985년 경북대 금속공학과 졸업, 동 대학원 졸업(공학석사), 2001년 연세대 대학원 금속공학과 졸업(공학박사), 현재 한국전기연구원 초전도재료그룹 책임연구원.



양주생 (梁周生)
1975년 5월 26생. 2001년 경성대학교 재료공학과 졸업, 2005년 창원대 세라믹공학과 졸업(공학석사). 현재 한국전기연구원 초전도재료연구그룹 연구원.



김태형 (金泰亨)
1969년 4월 20일생, 1993년 경북대학교 금속공학과 졸업, 1996년 경북대학교 금속공학과 대학원 졸업(공학석사), 2001년 동 대학원 금속공학과 박사수료. 현재 한국전기연구원 초전도재료연구그룹 연구원.



정예현 (鄭禮鉉)
2004년 한양대학교 이과대 물리학과 졸업, 2006년 KAIST 물리학과(이학석사), 2006년~ KAIST 물리학과 박사재학, 한국전기연구원 초전도재료그룹 연구원.



엄도준 (廉道俊)
1952년 2월 15일생, 1974년 서울대학교 물리학과 졸업, 1979년 동 대학원 물리학과 졸업 (이학석사), 1986년 캘리포니아주립대학, 샌디에고 이학박사 (물리학), 현재 KAIST 물리학과 교수.



문승현 (文勝鉉)
1964년 9월 23일생, 1987년 서울대학교 (이학박사), 1994~2002년 LG전자 기술원 선임연구원, 책임연구원, 2002~현재 서울대학교 재료공학부 BK 계약 조교수, 2005~현재 (주)서남 대표이사.



박찬 (朴燦)
1964년 4월 30일생, 1986년 서울대 대학원 무기재료공학과 졸업 (공학석사), 1996년 New York State College of Ceramics at Alfred University 졸업 (공학박사), 현재 서울대 재료공학부 부교수.



유상임 (劉相任)
1959년 10월 10일생, 1982년 서울대 대학원 무기재료공과 졸업, 1984년 동 대학원 무기재료공학과 졸업 (공학석사), 1992년 Iowa State University 졸업 (공학박사), 현재 서울대 재료공학부 부교수.