

PLD법을 이용한 $TmBa_2Cu_3O_{7-x}$ 초전도 선재 제작 및 전류전송특성 평가

논 문
58-11-19

Fabrication and Current Transport Properties of $TmBa_2Cu_3O_{7-x}$ Coated Conductor by PLD Process

권 오 정* · 고 락 길*** · 구 현** · 배 성 환** · 정 명 진* · 오 상 수*** · 박 찬†
(O-Jong Kwon · Rock-Kil Ko · Hyun Koo · Sung-Hwan Bae · Myung-Jin Jung · Sang-Soo Oh · Chan Park)

Abstract - $REBa_2Cu_3O_{7-d}$ (REBCO) coated conductors(REBCO CCs) have been studied for electric power applications which require high current density wires. As long as the critical transition temperature(T_c) is concerned, REBCO CCs with large RE^{3+} ions have been expected to have better current transport properties than those with smaller RE^{3+} ions. For this reason, REBCO's with large RE^{3+} ions which include GdBCO, NdBCO and SmBCO have been mainly considered as the superconducting layer of CCs. On the other hand, REBCO's with smaller RE^{3+} ions are expected to have advantages in the fabrication process of CCs because of the lower melting temperature. But it has not yet been made clear which REBCO is the most suitable for the superconducting layer of CCs. In this study, we investigated the current transport properties of REBCO CCs with small RE^{3+} ion and advantages of using that in the CC fabrication process. Thin films of TmBCO, which has smaller RE^{3+} ion than most other RE^{3+} ions, were fabricated on buffered metal substrate as the superconducting layer of CC by PLD process. TmBCO CC shows critical current density (J_c (77 K, sf) = 2.3 MA/cm²) high enough to be utilized for application in electric power devices. Compared with previous experiments using the same PLD system, deposition temperature was approximately 20 °C lower than NdBCO thin films on buffered metal substrates.

Key Words : TmBCO, REBCO, Coated Conductor, Current density, Superconductor

1. 서 론

고온 초전도체 (high temperature superconductor : HTS) 인 $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ (RE=rare earth, REBCO) 재료들은 액체 질소(77K) 온도 이상에서도 초전도 특성을 나타내며, 구리와 같은 금속도체보다 훨씬 높은 전류 밀도(current density)를 가지고 있다. 그래서 전력케이블, 모터등과 같은 대용량 전류가 요구되는 전력기기들에서 기존의 금속 도체를 HTS REBCO선재로 대체하기 위해 HTS REBCO를 선재(tape/wire) 형태로 제조하기 위한 많은 연구가 진행되어 왔다. REBCO는 금속 도체와 달리 연성이 낮기 때문에 wire의 형태로 직접 가공하기 어렵다. 그래서 REBCO 선재는 일반적으로 금속 테이프 위에 박막 형태로 제작되며 금속 테이프와 REBCO 박막 사이에 texture(배향성) 전달, 확산방지 등의 역할을 하는 다층 세라믹 박막을 증착하여 제조한다. 이러한 세라믹 다층 박막은 통칭해서 완충층(buffer layer)이라고 하며, 금속테이프/완충층/REBCO층 구조의 초전도 선재를 HTS coated conductor (HTS CC)라고 한다.

HTS CC에서 REBCO 층의 texture를 제어하기 위해서 texture된 금속 테이프를 사용하는 RABiTS(rolling-assisted biaxially textured substrate) 방법과 다결정금속 기판위에 IBAD(ionized beam assistant deposition) 공정으로 texture된 완충층을 제조하여 REBCO층의 texture를 제어하는 방법이 주로 연구되고 있으며, 완충층과 REBCO 박막을 제조하는 공정으로는 PLD(pulsed laser deposition), MOCVD, MOD, evaporation과 같은 다양한 박막 증착 방법들이 사용되고 있다.

HTS CC의 초전도 층으로서는 REBCO중 YBCO가 가장 먼저 연구가 시작되었으며 최근에는 RE^{3+} ion 사이즈가 큰 REBCO(NdBCO, SmBCO, GdBCO, etc)을 이용한 HTS CC가 활발히 연구되고 있다[1]. 반면 크기가 작은 RE^{3+} ion을 사용한 REBCO 재료들은 비교적 낮은 초전도 전이 온도(T_c) 때문에 많은 관심을 받지 않고 있다. REBCO의 T_c 는 RE^{3+} ion의 크기가 증가할수록 높아진다고 알려져 있다 [2][3]. 반면 RE^{3+} ion의 크기가 작을수록 REBCO재료의 녹는점이 낮기 때문에 REBCO 박막 증착 공정에서 낮은 기판 온도에서 박막 증착이 가능하다는 공정상의 이점이 있다 [1][4]. 본 연구 그룹에서는 SrTiO₃ 단결정 위에 성장된 TmBCO 박막이 88K의 낮은 T_c 값을 가지지만 77 K, self-field 하에서 높은 전류 밀도 ($J_c=4.6$ MA/cm² at 62 nm)를 보임으로써 TmBCO 박막이 HTS CC의 초전도 층으로 사용될 수 있는 충분한 특성을 가짐을 보고하였다[1]. Tm의 이온 반경은 대부분의 rare earth 원소 중에서 가장

* 준 회원 : 서울대학교 재료공학부 석박사통합과정

** 정 회원 : 서울대학교 재료공학부 박사과정

*** 정 회원 : 한국전기연구원

† 교신저자, 정회원 : 서울대학교 재료공학부 부교수, 신소재공동연구소

E-mail : pchan@snu.ac.kr

접수일자 : 2009년 7월 29일

최종완료 : 2009년 8월 19일

작으며, 벌크 TmBCO의 초전도 전이 온도는 약 91 K로 여타 REBCO보다 낮고 YBCO와 비슷하다[2][5].

본 연구에서는 TmBCO박막을 사용한 HTS CC의 제조 및 활용 가능성을 조사하기 위해서 PLD 공정을 사용하여 RABiTS 금속 기판 위에 TmBCO 박막을 증착하여 coated conductor를 제조하였다. PLD 공정에서 증착 온도에 따른 TmBCO CC의 초전도 특성 및 texture, 미세구조 등의 영향을 확인하고, 낮은 기판온도에서도 높은 Jc(critical current density)를 가지는 TmBCO coated conductor를 제조할 수 있는 최적의 조건을 탐색하였다.

2. 실험방법

TmBCO CC 제조를 위해 NiW(Evico, Germany)/CeO₂/YSZ/CeO₂ 구조의 RABiTS 기판을 사용하였다. CeO₂ cap layer의 in-plane texture는 약 FWHM=5°의 값을 가진다. 그 외에 초전도 박막 특성에 영향을 미칠 수 있는 CeO₂의 표면 roughness값은 별도로 확인하지 않았다. 기판들은 4 mm X 10 mm 크기로 잘라서 준비하였다. TmBCO 박막은 3.6 J/cm²의 에너지 밀도의 레이저(KrF 248 nm)를 TmBa₂Cu₃O_{7-x} 타겟에 조사하여 제조하였다. 기판은 silver-paste를 사용하여 히터 표면에 직접 부착하였으며, 기판온도는 히터 내부에 삽입된 k-type thermocouple을 통해 측정하였다. 기판과 타겟 사이의 거리는 65 mm이었다. 진공 챔버 내부의 압력은 5x10⁻⁶ Torr 이하로 떨어뜨린 후에 Mass Flow Controller를 통해 O₂ gas를 흘려주며 600 mTorrO₂의 일정한 값을 유지시켰다. 기판은 50 °C/min의 속도로 승온 하였으며, TmBCO 박막 증착 중에는 705 °C ~785 °C의 온도에서 일정하게 유지시켰다. 증착 과정이 끝난 후에는 -20 °C/min의 속도로 450 °C까지 서냉하였다. TmBCO 박막의 산화 공정을 위해 챔버 안을 산소 550 Torr의 압력으로 바꾸고 450 °C, 30 min 동안 in-situ annealing 하였다. 산화 공정이 끝난 후에는 300 °C까지 -10 °C/min의 속도로 온도를 낮추고, 300 °C에서 24 °C까지 별도의 온도 제어 없이 자연 냉각시켰다. TmBCO 박막의 Jc와 Tc 측정을 위한 Ag 전극은 별도의 패턴 없이 RF sputter를 사용하여 박막 전 면적에 약 1 μm 두께로 증착하였다. 그리고 550 °C와 1기압의 O₂ 산화 분위기에서 2 hr 동안 annealing을 실시하여 Ag 전극의 접촉저항을 낮추었다. Ic(critical current) 측정은 액체질소를 사용하여 77 K의 온도와 외부자장이 가해지지 않은 조건에서 측정하였다. 시편의 Jc 값을 계산하기 위해서 앞서 측정된 Ic(A)값에 시편의 폭(cm)과 박막 두께(cm)를 나누어 주었다. 각 시편의 Tc값은 크라이오제닉 쿨러를 사용하여 온도를 제어하며 측정하였다. TmBCO 박막의 phase 분석과 in-plane texture를 측정하기 위하여 Bruker XRD를 사용하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 TmBCO 박막의 phase 및 texture

Step-profilometer를 통해 확인된 TmBCO 박막의 두께는 250 nm이었다. 기판온도 변화에 따른 TmBCO 박막의

두께 변화는 확인 되지 않았다.

705 °C와 785 °C 사이의 온도에서 NiW/CeO₂/YSZ/CeO₂ 기판 위에 증착된 TmBCO 박막의 phase 및 성장 방향을 확인하기 위하여 XRD θ-2θ scan을 실시하였다(그림 1).

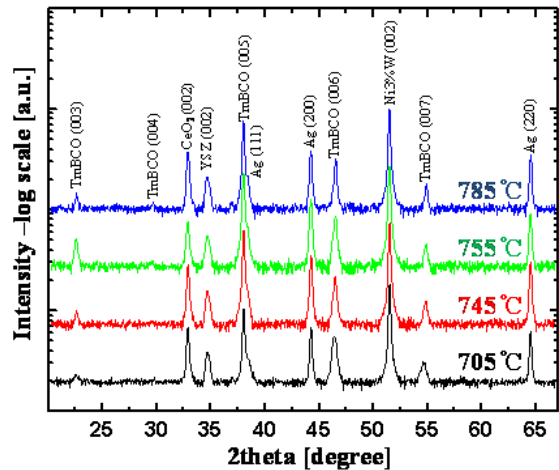


그림 1 다양한 기판온도에서 증착된 TmBCO 박막의 XRD 패턴

Fig. 1 XRD theta-2theta patterns for TmBCO films deposited on NiW /CeO₂/YSZ/CeO₂ buffered metal substrate at various substrate temperature.

기판 온도와 상관없이 모든 샘플에서 TmBCO의 날카로운 (001) 피크들만 확인되었으며, 그 외 TmBCO의 다른 방향의 면에 대한 피크는 전혀 관찰 되지 않았다. 모든 TmBCO 박막들은 c-axis orientation을 가지며 성장하였다. TmBCO (001) 피크 외에는 기판으로 사용된 CeO₂, YSZ, NiW phase들의 (001) 방향 피크들이 확인 되었으며 고온 산화분위기 공정에서 생성될 수 있는 NiO[6]와 같은 이차상은 확인되지 않았다. 기판 온도에 따른 TmBCO (001) 피크들의 shape, FWHM(full width half maximum), intensity, position 등의 특성에서 큰 차이가 없으므로 705 °C와 785 °C 사이의 기판 온도에서는 증착된 TmBCO 박막들의 phase 형성 및 out-of-plane texture정도는 비슷하다고 할 수 있다.

NiW/CeO₂/YSZ/CeO₂ 기판 위에 증착된 TmBCO 박막들의 in-plane texture 정도를 확인하기 위해 TmBCO 박막의 (103) XRD φ-scan을 실시하였으며 그 결과를 CeO₂ buffer layer의 (111) 면에 대한 FWHM값과 함께 그림 2에 나타내었다. 705 °C의 기판 온도에서 증착된 TmBCO 박막의 경우에는 TmBCO (103) peak의 FWHM값이 약 6°의 값을 나타내었으며, 더 높은 기판 온도에서 증착된 TmBCO 박막들의 (103) peak들은 약 5°의 비슷한 FWHM값을 나타내었다. TmBCO (103)면의 phi-scan 피크의 FWHM 값을 비교해 볼 때 705 °C의 기판 온도에서 증착된 TmBCO 박막은 더 높은 온도에서 증착된 TmBCO 박막에 비해 in-plane texture 정도가 약 1° 정도 낮아 보인다. 하지만 705 °C와 785°C 사이에서 증착된 모든 TmBCO 박막들은 (103)면에 대한 phi-scan peak의 FWHM이 6° 이내의 값을 보이는

in-plane texture를 가지고 성장하였음이 확인되었다. 초전도 박막의 J_c 특성은 박막의 texture된 정도에 영향을 크게 받으며, 단결정에 가까운 texture 정도를 가질수록 더 많은 전류를 흘릴 수 있는 것으로 알려져 있다[7]. TmBCO 박막의 θ - 2θ diffraction pattern 과 TmBCO (103)면에 대한 ϕ -scan pattern들의 분석 결과에 따르면 705 $^{\circ}\text{C}$ ~785 $^{\circ}\text{C}$ 사이의 온도 영역에서 NiW/CeO₂/YSZ/CeO₂ 기판 위에 증착된 TmBCO 박막들은 높은 수준의 in-plane 및 out-of-plane texture를 가지고 성장되었음이 확인 되었다.

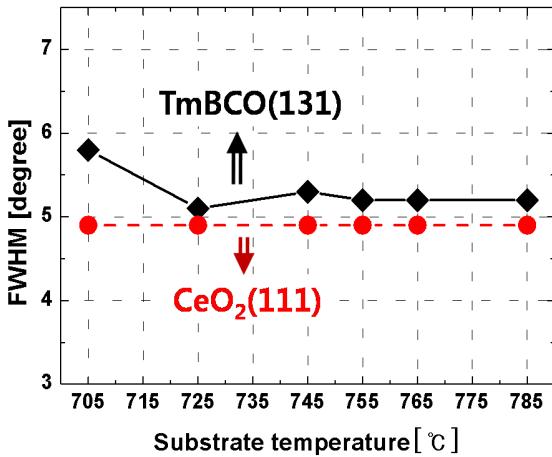


그림 2 기판온도에 따른 TmBCO 박막의 in-plane texture 값.
Fig. 2 FWHM values of peaks for ϕ -scan of TmBCO (131) and CeO₂(111). FWHM values show in-plane texture for TmBCO films and CeO₂ films. (inset) the structure of NiW/CeO₂/YSZ/CeO₂/TmBCO/Ag coated conductor

3.2 TmBCO CCs 초전도 특성

TmBCO 박막 증착시 사용된 기판 온도와 NiW/CeO₂/YSZ/CeO₂/TmBCO coated conductor (CYC/TmBCO)의 onset Tc 값의 변화를 그림 3에 나타내었다. 705 $^{\circ}\text{C}$ ~755 $^{\circ}\text{C}$ 의 기판온도 영역에서는 제조된 CYC/TmBCO는 기판온도가 높아질수록 TmBCO 박막의 Tc값이 선형적으로 증가하였으며, 최종적으로 755 $^{\circ}\text{C}$ 의 기판온도에서 제조된 CYC/TmBCO는 문헌상의 TmBCO의 Tc 값보다 약 3 K정도 낮은 88 K을 나타내었다. 755 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 기판온도에서 제조된 CYC/TmBCO의 Tc 값은 약 88 K으로 일정한 Tc값을 유지하였다.

755 $^{\circ}\text{C}$ 의 기판온도에서 제조된 CYC/TmBCO의 I-V 특성을 그림 4에 표시하였다. 705 $^{\circ}\text{C}$ ~755 $^{\circ}\text{C}$ 사이의 기판온도에서 제조된 CYC/TmBCO의 경우에는 Ic(77 K, self field) 값이 선형적으로 증가하며 onset Tc(그림 3) 결과와 비슷한 경향성을 나타내었다. 특히 755 $^{\circ}\text{C}$ 의 기판온도에서 제조된 CYC/TmBCO는 Ic=58.7 A/cm_width, Jc=2.3 MA/cm²의 높은 전류전송 특성을 나타내었다. 같은 PLD system에서 buffered metal substrate에 증착된 NdBCO 박막의 최적 증착 조건과 비교해보면 CYC/TmBCO의 기판온도가 약 20 $^{\circ}\text{C}$ 정도 낮다[8].

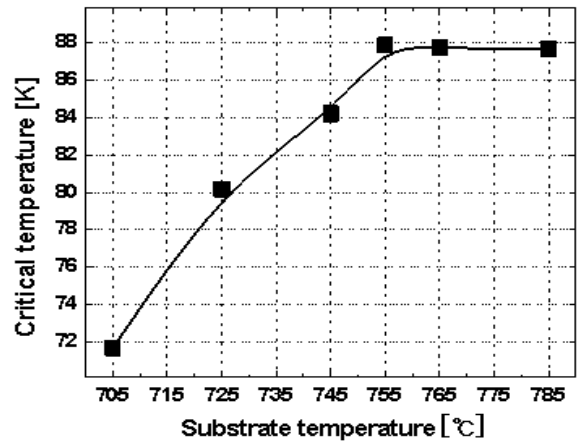


그림 3 기판온도에 따른 TmBCO 박막의 onset Tc값 변화.
Fig. 3 Critical temperature, Tc, versus substrate temperature for the TmBCO films on NiW/CeO₂/YSZ/CeO₂ buffered metal substrate.

755 $^{\circ}\text{C}$ 미만의 기판 온도에서 제조된 CYC/TmBCO의 낮은 Ic값은 Tc값 결과와 같이 설명될 수 있다. Tc값이 높아질수록 Jc값 역시 향상되었으며, 755 $^{\circ}\text{C}$ 의 기판온도에서는 Tc, Ic 모두 가장 높은 값을 나타내었다. 하지만 765 $^{\circ}\text{C}$ ~785 $^{\circ}\text{C}$ 의 기판온도에서 제조된 CYC/TmBCO들은 이차상이 없는 TmBCO phase(그림 1)와 높은 수준의 texture(그림 2)를 가짐에도 불구하고 TmBCO 박막 증착에 사용된 기판 온도가 높아질수록 Ic값이 점차 감소하여 785 $^{\circ}\text{C}$ 의 기판 온도에서 0 A/cm_width 까지 낮아진다. 765 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 기판 온도에서 제조된 CYC/TmBCO의 Ic값 저하의 원인을 규명하기 위해서는 이 부분에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 보인다.

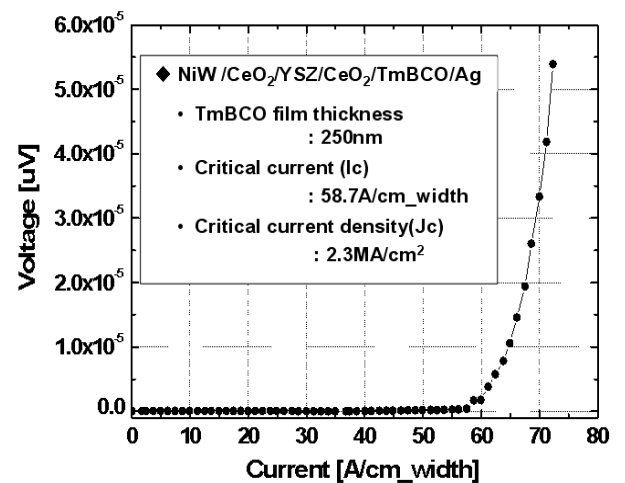


그림 4 TmBCO 선재의 임계전류값(Ic)
Fig. 4 Critical current of NiW/CeO₂/YSZ/CeO₂/TmBCO/Ag coated conductor.

4. 결 론

PLD 박막 증착 공정을 사용하여 NiW/CeO₂/YSZ/CeO₂ 구조의 buffered metal substrate 위에 TmBCO 박막을 성공적으로 증착하였다. TmBCO 박막의 최적 증착 조건을 탐색하기 위해서 기판온도를 변수로서 사용하였으며, 705 °C~785 °C의 모든 기판온도 조건에서 우수한 texture와 phase를 가지는 TmBCO 박막을 제조하였다. TmBCO CC의 onset Tc 값은 705 °C~755 °C의 기판온도에서는 선형적으로 증가하며, 755 °C~785 °C의 기판온도에서는 약 88K의 일정한 Tc 값을 나타내었다. TmBCO CC의 Ic 값은 755 °C의 기판온도에서 TmBCO 박막을 증착할 때 가장 높게 나타났으며 이는 같은 PLD system에서 증착된 NdBCO CC의 기판 온도 보다 약 20°C 정도 낮다[8]. 특히 NiW/CeO₂/YSZ/CeO₂ buffered metal substrate를 사용하여 755 °C의 기판온도에서 제조된 TmBCO CC는 비교적 낮은 onset Tc 값(=88 K)을 가짐에도 불구하고 58.7 A/cm_{width}의 높은 Ic(77 K, self field) 값을 보였으며, Jc(77 K, self field) 값은 2.3 MA/cm²을 나타내었다. 이는 지금까지 알려진 TmBCO CC의 전류전송 특성값(Ic=19.7 A/cm_{width}, Jc=1.0 MA/cm² at 77K, self field)[1]과 비교하면 약 2배 정도 향상된 값이다. 본 연구를 통해서 TmBCO CC가 기존의 HTS CCs를 대체하기에 충분한 전류전송특성을 가진다는 것을 확인하였다. 또한 TmBCO는 RE³⁺ 이온 크기가 더 큰 NdBCO 보다 낮은 기판 온도에서 박막 증착이 가능하다는 공정상의 이점을 확인하였다. 그리고 TmBCO 박막 제조에 대한 추가적인 연구를 통해서 더 낮은 기판온도에서도 안정적으로 높은 Jc 값을 가지는 TmBCO CC를 제조할 수 있는 공정을 확립 할 수 있을 것으로 기대한다.

감사의 글

본 연구는 21세기 프론티어 연구개발사업인 차세대 초전도 응용기술개발 사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.(RIAM)

참 고 문 헌

[1] Rock-kil Ko, O-Jong Kwon, Kyu-Jeong Song, Dawood Ahmad, Chan Park, Joon-Ho Lee, Seung-Su An, Nam-Jin Lee, Sang-Soo Oh and young-Cheol Kim, "TmBa₂Cu₃O_{7-x} Superconducting Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition," IEEE Trans. Appl. Supercond., vol. 17, no.2, pp.3545-3548, 2007.
 [2] J.G. Lin, C.Y. Huang, Y. Y. Xue, C. W. Chu, X. W. Cao and J. C. Ho, "Origin of the R-ion effect on Tc in RBa₂Cu₃O₇," Phys. Rev. B, vol. 51, no. 18, pp.12900-12903, 1995.
 [3] G. V. M. Williams and J. L. Tallon, "Ion size effects on T and interplanar coupling in RBa₂Cu₃O_{7-δ}," Physica C, vol. 258, pp. 41 - 46, 1996.

[4] D. A. Cardwell and N. Hari Babu, "Processing and properties of single grain (RE)-Ba-Cu-O bulk superconductors," Physica C, vol. 445-448, pp.1-7, 2006.
 [5] C. Sulkowski, D. Wlosewicz, M. Matusiak, T. Plackowski, A. Sikora and R. Horyn, "Superconducting and transport properties of TmBa₂Cu₃O_{7-δ} and comparison to YBa₂Cu₃O_{7-δ}," Physica C, vol. 387, pp. 187 - 190, 2003.
 [6] C. Park, D. P. Norton, D. T. Verebelyi, D. K. Christen, J. D. Budai, D. F. Lee and A. Goyal, "Nucleation of epitaxial yttria-stabilized zirconia on biaxially textured (001) Ni for deposited conductors," Appl. Phys. Lett., vol. 76, no. 17, pp.2427-2429, 2000.
 [7] D. Dimons, P. Chaudghari, J. Mannhart, and F. K. LeGoues, "Orientation Dependence of Grain-Boundary Critical Currents in YBa₂Cu₃O_{7-δ} Bicrystals," Phys. Rev. Lett., vol. 61, no. 2, pp.219-222, 1988.
 [8] S. H. Wee, S. H. Moon, C. Park, and S. I. Yoo, "High-Jc NdBa₂Cu₃O_{7-δ} coated conductors on IBAD-YSZ templates by PLD process," Physica C, vol.426-431, pp.990-995, 2005.

저 자 소 개



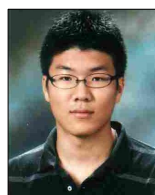
권 오 정 (權 五 貞)

1979년 3월 11일생, 2005년 홍익대 신소재공학과 졸업, 2005년 서울대 공과대학원 재료공학부 입학, 현재 동대학원 재료공학부 석박사통합과정.



고 락 길 (高 樂 吉)

1972년 5월 1일생, 1995년 배재대 물리학과 졸업, 1997년 동 대학원 졸업(이학석사), 현재 한국전기연구원 선임연구원.



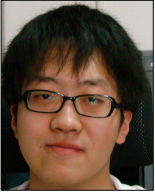
구 현 (具 賢)

1980년 1월 26일생, 2005년 서울대 재료공학부 졸업, 2006년 Michigan State University 졸업(공학석사), 현재 서울대 재료공학부 박사과정



배 성 환 (裴 晟 桓)

1982년 3월 15일생, 2006년 서울대 재료공학과 졸업, 2006년 서울대 공과대학원 재료공학부 입학, 현재 동대학원 재료공학부 석박사통합과정.



정 명 진 (鄭 明 珍)

1985년 10월 5일생, 2008년 서울대 재료공학부 졸업, 2008년 서울대학교 재료공학부 대학원 입학. 현재 동 대학원 석사과정.



오 상 수 (吳 詳 秀)

1959년 11월 1일생, 1983년 경북대 금속공학과 졸업, 1992년 Kyoto대 대학원졸업(공학박사), 현재 한국전기연구원 초전도재료연구그룹 책임연구원.



박 찬 (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.